

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи



БАРАБОШКИН НИКИТА МИХАЙЛОВИЧ

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ
ЭНЕРГОЕМКИХ ПОЛИАЗОТНЫХ СОКРИСТАЛЛОВ**

1.4.4 – физическая химия

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Пивина Т.С.

Научный консультант – к.х.н. Дзябченко А.В.

Москва-2022

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	3
Введение.....	5
ГЛАВА 1. Теоретические методы моделирования кристаллического строения	12
1.1 Метод Атом-Атомных потенциалов.....	14
1.2 Квантово-химические методы	20
1.3 Основы моделирования кристаллического строения	23
1.3.1 Расчеты молекулярной структуры, потенциалы и электростатические модели молекул.....	24
1.3.2 Алгоритмы генерации стартовых моделей кристаллических упаковок	29
1.3.3 Размер области поиска оптимальных упаковок на ППЭ	31
1.3.4 Поиск глобального минимума ППЭ и расчет энергии кристаллической структуры	33
1.3.5 Моделирование строения кристаллов и сокристаллов энергоемких соединений	40
1.4 Методы расчета энтальпии образования органических соединений	46
1.4.1 Энтальпии образования соединений в газовой фазе.....	46
1.4.2 Энтальпии сублимации и образования кристаллических структур	50
ГЛАВА 2. Оптимизация метода ААП для прогнозирования строения полиазотных кристаллов и сокристаллов.....	54
2.1 Оптимизация параметров атом-атомных потенциалов для моделирования строения полиазотных соединений.....	54
2.2 Оптимальные модели эффективных зарядов на атомах в молекулах и МЭП.....	61
2.3 Конструирование стартовых моделей кристаллической решетки, их оптимизация и расчеты энтальпии сублимации и образования	63
ГЛАВА 3. Моделирование строения сокристаллов полиазотных соединений и оценка их физико-химических характеристик.....	67
3.1 Монокристаллы изомеров БТФ	68
3.2 Монокристаллы изомерных фуросанотетразинтриоксидов.....	72
3.3 Кристаллическая структура бензольного сольвата ФТДО и моделирование кристаллической упаковки ФТДО.....	74
3.4 Сокристаллы ФТДО и БТФ.....	78
3.5 Сокристаллы ФТДО с нитрозамещенными бензолами	85
3.6 Сокристаллы БТФ с нитрозамещенными бензолами с различным соотношением компонентов	87
Основные результаты и выводы	101
Список литературы	102

Список сокращений и условных обозначений

э.я. – элементарная ячейка кристалла

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

ААП – Атом-Атомные потенциалы

МЭП – молекулярный электростатический потенциал

РСА – рентгеноструктурный анализ

CSD - Кэмбриджская база кристаллических структур (Cambridge structure database)

CSP – предсказание кристаллической структуры

DFT – теория функционала плотности

GGA – обобщенное градиентное приближение в теории функционала плотности

LDA – приближение локальной плотности в теории функционала плотности

PBE - функционал Perdew — Burke — Ernzerhof в теории функционала плотности

B3LYP/6-311G(d,p) - трехпараметровый функционал Becke-Lee-Yang-Parr с базисным набором Попла

PW91 - функционал Perdew-Wang в теории функционала плотности

DFT -D3 – теория функционала плотности с набором дисперсионных поправок D3

X23 и POLY59 – название наборов эталонов для предсказания кристаллических структур

ChelpG – схема Бренемана и Вайберга расчета зарядов на атомах в молекулах

RESP – схема Бейли, Чеплака, Корнелла и Коллмана расчета зарядов на атомах в молекулах

HLY – схема Ху, Лу и Яна расчета зарядов на атомах в молекулах

FIT – силовое поле, параметризованное для кристаллических структур H,C,N,O-содержащих органических соединений, с моделью распределенных мультиполей

ЕСЕРР - силовое поле, параметризованное для кристаллических структур H,C,N,O-содержащих органических соединений, с моделью частичных атомных зарядов RESP

Wil01 - силовое поле, параметризованное для кристаллических структур H,C,N,O-содержащих органических соединений, с моделью частичных атомных и сателлитных зарядов

W84/W99 - силовое поле, параметризованное для кристаллических структур H,C,N,O-содержащих органических соединений, с моделью частичных атомных зарядов, полученных методом MNDO

BFFO - бифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]оксациклогетпатриен

БТФ/ВТФ – бензотрифуроксан: бензо[1,2-с:3,4-с':5,6-с'']трис[1,2,5]оксадиазол, 1,4,7-триоксид

DNP – 3,4-динитропиразол

FOX-7 - 2,2-динитроэтен-1,1-диамин

ФТДО/FTDO – [1,2,5]оксадиазоло[3,4-е][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид

HMX - 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазадиазоциклооктан

HNIW (CL-20) - 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан

LLM-105 - 2,6-диамино-3,5-динитропиразин-1-оксид

MDNI – метилдинитроимидазолы

NTO - 5-нитро-1,2-дигидро-3Н-1,2,4-триазин-3-он

TACOT – тетранитро-2,3,5,6-дибензо-1,3а,4,6а-тетраазапентален

TATB – 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол

ТТТО - [1,2,3,4]тетразино[5,6-е][1,2,3,4]тетразин-1,3,6,8-тетраоксид

RDX - 1,3,5-тринитропергидро-1,3,5-триазин

Введение

Актуальность темы.

Интерес к полиазотным гетероциклическим соединениям обусловлен их высокой практической значимостью в качестве высокоэнергоемких соединений, красителей, лекарственных препаратов, нелинейнооптических материалов и др. Настоящая работа посвящена задачам и их решению в области энергоемких материалов (ЭМ) с использованием полиазотных структур.

Хорошо известно, что традиционные способы повышения мощности ЭМ состоят в увеличении энтальпии образования их компонентов. Однако, как правило, рост энергосодержания ведет к повышению чувствительности веществ и понижению их термостабильности. Поскольку современные энергоемкие композиции должны обладать высокой степенью безопасности (как технологической, так и эксплуатационной), современная концепция развития этой области науки состоит в поиске малочувствительных компонентов с высокой мощностью. Кроме того, индивидуальные соединения, как компоненты составов, должны обладать высокой плотностью молекулярных кристаллов, поскольку плотность, энтальпия образования и химический состав – основные характеристики оценки эффективности энергоемких соединений при расчетах их физико-химических свойств.

В настоящее время одним из возможных подходов к решению проблемы получения ЭМ с приемлемой чувствительностью к механическим воздействиям является сокристаллизация - процесс, при котором два или более компонентов составляют единую кристаллическую решетку путем образования сокристаллов или молекулярных комплексов. Отмечено, что сокристаллизация между двумя энергоемкими соединениями, где один из компонентов обладает меньшей по сравнению со вторым чувствительностью, позволяет снизить чувствительность одного из компонентов в сокристалле. Сокристаллизация также способна повысить порог термической нестабильности по сравнению с наименее стабильным компонентом. Кроме того, нековалентное связывание способно обеспечить более плотную упаковку и увеличить кинетическую стабильность. Это направление имеет определенную экспериментальную базу, однако теоретические разработки (моделирование строения, оценка возможности сокристаллизации и расчеты свойств такого рода композиций), практически, отсутствуют.

Действительно, несмотря на определенные эмпирические успехи в создании высокоэнергетических сокристаллов, в настоящее время каких-либо явных закономерностей между строением индивидуальных соединений и особенностями их

кристаллической упаковки в композициях на их основе не установлено. Кроме того, не выявлено четких взаимосвязей между структурой и способностью компонентов к сокристаллизации. В связи с этим **актуальной** является задача моделирования строения полиазотных сокристаллов с целью выявления взаимосвязей между способностью соединений образовывать сокристаллы в тех или иных соотношениях в зависимости от структуры исходных соединений.

Следует отметить, что развитие вычислительных ресурсов открыло новые возможности для применения расчетных методов моделирования строения и оценки физико-химических характеристик сложных, в том числе, и полиазотных кристаллических структур. Компьютерный дизайн позволяет моделировать строение соединений и проводить теоретическую оценку их свойств в качестве предварительной стадии перед синтезом и экспериментальным скринингом свойств. Для выполнения теоретических исследований критически важен выбор корректных методов моделирования строения соединений и расчетов их физико-химических характеристик. Основная сложность для многокомпонентных кристаллических структур заключается в колоссальном множестве локальных минимумов поверхности потенциальной энергии (ППЭ) соединений и потенциальной возможности существования тех или иных сокристаллических структур и их полиморфных модификаций. По этой причине разработка эффективных методов поиска и выбора оптимальных упаковок при моделировании строения сокристаллов и оценка возможностей их сокристаллизации несомненно является **актуальной** задачей.

Научная проблема.

В настоящее время существует несколько основных методов предсказания структур молекулярных кристаллов. Наиболее развиты методы моделирования строения кристаллов, содержащих одну независимую молекулу в элементарной ячейке (э.я.), а часто используемыми методами моделирования кристаллических упаковок являются квантово-химические методы теории функционала плотности с периодическими граничными условиями и молекулярно-механический метод Атом-Атомных потенциалов (ААП).

В рамках квантово-химического подхода моделирование кристаллической упаковки представляет собой нахождение волновой функции для решения уравнения Шредингера в отношении э.я. кристалла. Решение этой задачи, как и расчеты такого рода на персональном компьютере, практически невозможны по причине гигантского количества локальных минимумов ППЭ кристалла. Количество шагов, выполняемых при таком поиске, также зависит от алгоритмов, которые используются при сканировании

ППЭ и, в силу чрезвычайно большого количества возможностей реализации упаковок молекул в (со)кристалле, для решения этой проблемы даже привлечение суперкомпьютеров ресурсозатратно. Вот почему для решения подобных задач используются альтернативные методы, одним из которых и является метод ААП.

В этом методе при расчете энергии кристаллических систем учитываются только кулоновские силы и межатомные ван-дер-ваальсовы взаимодействия, которые, как следует из теоретических оценок вкладов компонентов энергии в общую, потенциальную энергию кристаллической решетки, являются основополагающими. Однако использование метода сталкивается с необходимостью решения ряда задач. Так, в «стандартном методе» ААП сила кулоновских взаимодействий представляется как взаимодействие между точечными зарядами атомов в молекулах. Возможности выбора зарядовых моделей в виде точечных зарядов очень широкие: это могут быть Малликеновские заряды, натуральные заряды или заряды, имитирующие молекулярно-электростатический потенциал (МЭП). В отличие от параметров атом-атомных взаимодействий, которые обладают свойством переносимости от одних соединений к другим, электростатические взаимодействия молекул уникальны и полностью зависят от индивидуального строения молекулы, и потому корректный учет электростатических взаимодействий каждого из компонентов сокристалла определяет качество стартовых моделей кристалла для их последующей оптимизации. Наиболее эффективные модели распределения точечных зарядов в молекулах основаны на модели молекулярно-электростатического потенциала, поскольку МЭП – физически наблюдаемая величина, фундаментальное понятие квантовой химии, - это потенциальная энергия единичного заряда, заданная в объеме в каждой точке. Понятно, что количество этих точек десятки и сотни тысяч и потому нельзя рассчитать МЭП в произвольной точке, эти точки для расчетов надо задать. Поэтому нахождение оптимальных моделей, адекватно описывающих зарядовое распределение молекул в кристалле, представляло **научную проблему**.

Кроме того, представлялись неочевидными эффективность и качество имеющихся Н,С,N,O-потенциалов для моделирования строения полиазотных сокристаллических систем. За последние десятилетия на основе экспериментальных данных было разработано множество разных наборов атом-атомных потенциалов для воспроизведения строения и оценки различных свойств веществ, таких как плотность, энергия сублимации, колебательные спектры и др. Однако попытки использования существующих моделей межмолекулярных взаимодействий для моделирования сложных кристаллических систем, таких как многокомпонентные гетеромолекулярные кристаллы, свидетельствовало об их

неэффективности и необходимости модификации стандартных моделей. Таким образом, оптимизация наборов атом-атомных потенциалов, как и разработка эффективных моделей МЭП, к началу данного исследования также представляли собой нерешенную **научную проблему** при моделировании молекулярных упаковок полиазотных сокристаллов (ПС), а также для предсказания возможности сокристаллизации компонентов и для оценки их физико-химических характеристик.

Цели работы.

Разработка эффективного метода моделирования кристаллического строения Н,С,N,О-содержащих соединений и оценка возможности их сокристаллизации для направленного синтеза энергоемких полиазотных сокристаллов (ПС). Расширение области применения метода Атом-Атомных Потенциалов для моделирования строения и прогнозирования структуры ПС. Определение критериев образования сокристаллических форм. Осуществление компьютерного дизайна ряда потенциально перспективных сокристаллов с последующим подтверждением результатов прогнозирования их экспериментальным получением и исследованием методами РСА.

В соответствии с целями работы **задачами исследования являлись:**

1. Разработка основ моделирования строения полиазотных сокристаллов в рамках метода ААП: оптимизация моделей электростатического потенциала и наборов атом-атомных потенциалов для индивидуальных полиазотных соединений и их композиций.
2. Оценка качества разработанного метода на примере соединений с экспериментально установленной методом РСА структурой.
3. Моделирование строения и оценка возможностей сокристаллизации потенциально перспективных энергоемких соединений.
4. Получение спрогнозированных сокристаллических форм с различным соотношением компонентов и экспериментальное исследование их строения.
5. Оценка физико-химических характеристик потенциально перспективных сокристаллов.

Предмет исследований.

Структура кристаллов энергоемких полиазотных соединений и их сокристаллических форм. Метод Атом-Атомных потенциалов в моделировании строения полиазотных сокристаллических форм. Сокристаллизация энергоемких соединений.

Энтальпии сублимации и образования соединений и сокристаллов на их основе. Физико-химические характеристики смоделированных структур.

Объекты исследования:

- нитроимидазолы, нитротриазолы, нитропиразолы, нитротриазины;
- [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид (фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид, ФТДО) и его сольват с бензолом;
- сокристаллы бензотрифуроксана (БТФ) и ФТДО с различным соотношением компонентов;
- сокристаллы БТФ и нитроаренов (нитробензол, *пара*-, *мета*-, *орто*-динитробензолы, тринитробензол, гексанитробензол) в различных соотношениях компонентов: (1:1), (1:2), (1:3) и (2:1), (3:1);
- сокристаллы ФТДО и нитроароматических соединений (нитробензол, *пара*-, *мета*-, *орто*-динитробензолы, тринитробензол и гексанитробензол).

Методы исследований.

Использовались методы квантовой химии для расчетов пространственного и электронного строения молекул и моделирования их молекулярно-электростатического потенциала. Стартовые модели кристаллической решетки строились в статистически наиболее распространенных пространственных группах симметрии. Метод Атом-Атомных потенциалов с оптимизацией компонентов ван-дер-ваальсовых взаимодействий (в виде потенциала Букингема 6-*exp*) и метод Эвальда для расчета мультипольных взаимодействий, систематический сеточный алгоритм сканирования ППЭ кристаллических структур и алгоритм оптимизации Ньютона-Рафсона для многопараметрических функций. Разработанные экспериментальные методики сокристаллизации соединений из различных растворителей. Методы PCA для подтверждения результатов моделирования строения сокристаллов. Используемое в данной работе программное обеспечение для моделирования кристаллического состояния: **PMС** (Dzyabchenko A. V. From molecule to solid: The prediction of organic crystal structures // Russ. J. Phys. Chem. A – . 2008 – . Vol. 82, № 10. – P. 1663–1671.), **FitMEP** (Dzyabchenko A. V. A multipole approximation of the electrostatic potential of molecules // Russ. J. Phys. Chem. A – . 2008 – . Vol. 82, № 5. – P. 758–766.), **CRYCOM** (Dzyabchenko A. V. Method of crystal- structure similarity searching // Acta Crystallogr. Sect. B – . 1994 – . Vol. 50, № 4. – P. 414–425.) было разработано А.В. Дзябченко.

Основные научные результаты, выносимые на защиту.

1. Оптимизированный эмпирический метод Атом-Атомных потенциалов (ААП) для моделирования структуры H,C,N,O-содержащих молекулярных однокомпонентных и многокомпонентных (сокристаллических) структур.
2. Смоделированные оптимальные наборы атом-атомных взаимодействий и модели молекулярно-электростатического потенциала молекул.
3. Структуры высокоэнергетических индивидуальных соединений из ряда азолов: нитроимидазолов, нитропиразолов, нитропиразолтетразолов, нитротриазинов, эффективность моделирования которых подтверждена результатами РСА.
4. Результаты моделирования кристаллического строения индивидуальных энергетических материалов и их сокристаллов: фуразанотетразиндиоксида (ФТДО) и его сольвата с бензолом; бензотрифуроксана (БТФ) с ФТДО с различным соотношением компонентов; ряда нитрозамещённых бензолов; сокристаллов БТФ с нитроаренами (нитробензол, *пара*-, *мета*-, *орто*-динитробензолы, 1,3,5-тринитробензол, гексанитробензол) при различном соотношении компонентов: (1:1), (1:2), (1:3) и (2:1), (3:1); ФТДО с нитроаренами в соотношении компонентов (1:1).
5. Теоретическая оценка энтальпии сублимации, образования и энергии сокристаллизации, частично подтвержденные экспериментальными исследованиями.
6. Полученные сокристаллические соединения, предсказанные моделированием: ФТДО–бензол (1:1), БТФ–ФТДО (1:3), БТФ–нитробензол (1:1), БТФ–1,3-динитробензол (1:1), БТФ–1,4-динитробензол (3:1), исследованные РСА.
7. Результаты расчетов физико-химических характеристик, спрогнозированных сокристаллических форм.

Значение для теории.

На основе метода Атом-Атомных потенциалов разработан подход, позволяющий моделировать структуру и оценивать физико-химические характеристики полиазотных энергетических молекулярных кристаллов и их сокристаллических форм. Определены оптимальные параметры ван-дер-ваальсовых взаимодействий для моделирования структуры полиазотных соединений. На основе методов квантовой химии рекомендованы модели молекулярно-электростатического потенциала, оптимизированные для использования в качестве анизотропных моделей зарядов молекул.

Разработана методика прогнозирования сокристаллизации. Представлены критерии образования полиазотных сокристаллов, определяющие соотношения компонентов на основе данных об их составе и характере межатомных взаимодействий.

Значение для практики.

Предложенные модели, алгоритмы и программные комплексы могут быть использованы для предсказания структуры и расчетов физико-химических характеристик полиазотных соединений и их сокристаллов, позволяющие оценить их перспективность для практического использования.

Сформулированные критерии образования сокристаллических форм позволяют предсказать возможность получения сокристаллов и соотношение компонентов до стадии их синтеза.

Полученные результаты дают теоретическую основу для направленного синтеза многокомпонентных молекулярных сокристаллов сложной структуры для практических приложений в области энергоемких материалов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием в качестве базовой основы методов квантовой химии и хорошо зарекомендовавшей себя теории Атом-Атомных потенциалов. Применяемые программные комплексы эффективно использовались в слепых тестах предсказания строения соединений различных химических классов, организуемых международной Кембриджской базой данных кристаллических структур. Полученные в результате моделирования структуры хорошо согласуются с экспериментальными данными монокристаллической рентгеновской дифракции (РСА). Оценка энтальпии сублимации и образования полиазотных соединений находится в соответствии с термодимическими, калориметрическими данными. Некоторые из предсказанных сокристаллических форм получены и исследованы экспериментально.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены и обсуждались на XXXV Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике, 12-15 марта 2018 (Московская область, Клязьма); на IX Национальной кристаллохимической конференции, 4-8 июня 2018 (Суздаль); на VIII Молодежной Конференции ИОХ РАН, 22-23 мая 2018 (Москва); The 23-th International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials", NTREM-2020, April 1-3, 2020 (Pardubice, Czech Republic); на Ежегодной научной конференции

Отдела горения и взрыва ИХФ РАН-2021/2022, 10-12 февраля 2021 и 9-11 февраля 2022 (Москва); на XVII Международном симпозиуме по фундаментальным и прикладным проблемам науки, посвященном 50-летию Уральской школы науки и технологий, 6-8 сентября 2022, (Миасс, Россия).

Личный вклад соискателя.

Диссертант лично выполнял описанное в работе моделирование строения кристаллов и сокристаллов энергоемких соединений. Принимал участие в интерпретации и обработке экспериментальных данных РСА и подготовке публикаций.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 8 статей (в журналах из перечня ВАК) и 7 тезисов и материалов докладов конференция.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы из 269 наименований. Материал изложен на 127 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 26 рисунков и 19 математических уравнений.

ГЛАВА 1. Теоретические методы моделирования кристаллического строения

Предсказание кристаллического строения в настоящее время является весьма не тривиальной по сложности задачей и разработка новых, эффективных подходов к ее решению актуальна и обусловлена как научными, так и прикладными интересами. Кристаллическое строение является отправной точкой для оценки физико-химических свойств веществ различного назначения: биологически активных и энергоемких соединений, веществ, обладающих полупроводниковыми и оптическими свойствами и т.д. Значимость решения этой задачи состоит в том, что такие расчеты выполняются до синтеза целевого соединения, что обеспечивает определение наиболее эффективных соединений и сужает область поиска и затрат на их синтез и экспериментальные исследования для наиболее многообещающих кандидатов.

В целом, цель компьютерного прогнозирования кристаллической структуры (CSP, crystal structure prediction) состоит в том, чтобы получить геометрию кристаллической

структуры, исходя лишь из 2D структуры соединений, т.е. не имея никакой другой информации, кроме структурной формулы. В настоящее время разработано несколько концепций для прогнозирования кристаллической упаковки органических соединений, наиболее известные из которых - методы молекулярной механики и квантовой химии [1]. Следует отметить, что к 1996 г. эти методы все еще находились в зачаточном состоянии [2], - тем не менее, Леусен [3] уже тогда оптимистично заключил, что «в ближайшем будущем развитие мощности компьютеров и оптимизация силовых полей позволят предсказывать строение полиморфов любого молекулярного кристалла». Примерно в это же время компания Molecular Simulations Ltd. представила первый коммерческий продукт для предсказания кристаллических структур - модуль POLYMORPH PREDICTOR, который был реализован в программном комплексе CERIUS2 с использованием алгоритма поиска наиболее оптимальных упаковок методом Монте-Карло с минимизацией энергии решеток сгенерированных структур [4]. Этот модуль позволял оценить потенциальные перспективы тех или иных веществ с учетом полиморфизма, что было принципиально важно для фармацевтической промышленности и области энергоемких материалов, поскольку проблема полиморфизма весьма остро стояла перед разработчиками этих соединений в силу того, что полиморфы нередко обладают различными свойствами и по-разному эффективны в использовании. За два последовавших десятилетия исследователи достигли значительных успехов в предсказании кристаллической структуры органических соединений различных химических классов, что подтверждается серией «слепых тестов» (Blind test), организованных Кэмбриджским банком кристаллических структур, первый из которых состоялся в 1999 г., а последний на сегодняшний день (шестой тест) - в 2016 г. [5,6]. Результаты четвертого и пятого «слепых тестов» [7,8], а также некоторые другие весьма успешные исследования по прогнозированию кристаллических упаковок органических соединений, например, ROY (5-метил-2-[(2-нитрофенил)амино]-3-тиофенкарбонитрил) [9,10], AZD8329 (4-[4-(2-адамантилкарбамоил)-5-трет-бутилпиразол-1-ил]бензойная кислота) [11] и кумарина [12], свидетельствуют о том, что кристаллические структуры сложных органических молекул могут быть предсказаны.

В последствии были предложены тестовые наборы кристаллических структур ароматических, алифатических и гетероциклических соединений, состоящих из атомов водорода, углерода, азота и кислорода, для которых имелись как низкотемпературные, высококачественные РСА данные, так и высокоточные термохимические данные (энтальпии образования в твердой фазе и энтальпии сублимации). Предложенные наборы стали стандартом для проверки эффективности разработанных методов предсказания кристаллической структуры и расчета энергии кристаллической решетки. Наиболее

известные наборы, такие как X23 и POLY59 [13,14], широко используются и в настоящее время для апробации методов предсказания кристаллической структуры на основе молекулярной механики или квантовой химии [15]. Сравнение предсказанных кристаллических упаковок и соответствующих им энергий с экспериментальными данными из такого набора позволяет достаточно объективно сравнивать точность разработанных методов моделирования. Однако остается ряд принципиальных вопросов, например, каковы критерии окончания процесса сканирования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) кристалла? Как можно повысить надежность предсказания структуры кристаллической упаковки, ведь используемые в настоящее время функции минимизации энергии кристаллических упаковок имеют стандартные ошибки в 5–10 ккал·моль⁻¹, что превышает типичные различия энергии полиморфов [16]? Почему в результате моделирования обнаруживается намного больше минимумов на ППЭ, чем число экспериментально наблюдаемых полиморфов [17]? Для решения этих задач к настоящему времени разработано несколько базовых подходов к моделированию строения органических кристаллов, наиболее эффективные из которых представлены в данной работе.

1.1 Метод Атом-Атомных потенциалов

Исторически первым проблему предсказания кристаллических упаковок сформулировал А. И. Китайгородский [18], который пытался предсказать наиболее оптимальные упаковки молекулярных кристаллов ещё в 1960-х годах прошлого века. Он опирался на наблюдение Б. П. Орелкина [18] о том, что молекулы имеют тенденцию упаковываться «таким образом, чтобы «выступы», образованные атомами одной молекулы, заполняли «пустоты» между атомами соседних молекул для образования структуры с наиболее плотной упаковкой». В 1950-х годах Китайгородский применил принцип «выступ к впадине» для разработки своей теории плотной упаковки [18], которую он и использовал для предсказания строения органических кристаллов. Для наглядного представления своей теории он разработал механическое устройство, так называемый, «структуро-искатель», который позволял «строить» элементарные ячейки (э.я.) органических кристаллов, и впервые теоретически исследовал кристаллическую упаковку йодоформа [19], где, согласно принципу плотной упаковки, каждый атом йода одной молекулы должен находиться в контакте с четырьмя атомами йода трех соседних молекул, а не с двумя атомами йода двух соседних молекул, как наблюдалось в реальной структуре, в которой не реализуется плотно упакованная система. Различия между реальной кристаллической и теоретической упаковкой выявили важную роль

направленных межмолекулярных взаимодействий, свидетельствуя о том, что только принципа упаковки молекул в твердом теле для предсказания кристаллической структуры недостаточно. Позднее Китайгородским [20] и Д. Уильямсом [21], независимо друг от друга, была предложена концепция метода Атомно-Атомных потенциалов (ААП), которая позволила более точно моделировать структуру кристалла с учетом межмолекулярных взаимодействий. Предложенные Китайгородским параметры Атом-Атомных потенциалов получили дальнейшее развитие в работах Мирской [22]. В этих работах на основе низкотемпературных данных РСА для кристаллов метана, бензола, нафталина, антрацена, CO₂, NO₂ были определены потенциалы для атомов H,C,N,O.

Согласно методу ААП, потенциальная энергия (U_{ij}) несвязанной пары атомов i и j , разделенных расстоянием r_{ij} , представляется изотропными парными потенциалами, поскольку полагается, что взаимодействия между парами атомов сферически симметричны. Кроме того, предполагалось, что потенциальная энергия U_{MN} (1) для системы взаимодействующих молекул является попарно аддитивной:

$$U_{MN} = \sum_{i \in M, j \in N} U_{ij}, \quad (1)$$

где энергия суммируется по всем парам атомов i молекулы M и j молекулы N .

Китайгородский использовал равновесные межмолекулярные расстояния, полученные из рентгеноструктурного анализа (РСА) кристаллов, для разработки «универсальных» потенциалов, переносимых от одного соединения к другому (принцип трансферабельности) при моделировании кристаллического строения соединений различных химических классов. Он показал [23], что экспериментальную кристаллическую структуру можно воспроизвести с помощью вычислений, выполнив минимизацию энергии решетки с использованием метода ААП, основы которого и были им разработаны. В то же время, Уильямс предположил, что оптимизация геометрии кристаллической решетки путем минимизации ее энергии позволяет предсказать кристаллические структуры, которые можно использовать в качестве стартовых моделей для уточнения экспериментальных результатов дифракции рентгеновских лучей [21,24,25]. В 1972 г. он представил перспективы подобного вычислительного предсказания кристаллических структур [26].

В 1974 г. А. Варшел и Ш. Лифсон обозначили [27] некоторые трудности, свидетельствующие о том, что моделирование структуры молекулярных кристаллов является весьма сложной задачей и пришли к выводу, что анизотропия межмолекулярных взаимодействий [28], неудовлетворительные характеристики традиционных силовых

полей, колебательные вклады в энергию кристалла [29] и тепловое расширение [30] являются основными проблемами, которые вносят наибольшие ошибки в оценку энергетической предпочтительности той или иной структуры при поиске глобального минимума поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

В 1984 г. А. Дзябченко провел вычислительное исследование гипотетических кристаллических структур бензола. Это исследование [31] явилось первым примером предсказания кристаллической структуры в том виде, в котором сейчас используется этот термин. Дзябченко выполнил поиск глобального минимума ППЭ с использованием случайно сгенерированных кристаллических решеток бензола в четырех пространственных группах симметрии, используя для расчета энергий решетки силовое поле, разработанное Вильямсом. Примечательно, что глобальный минимум энергии соответствовал экспериментально известной стабильной кристаллической структуре [31]. Кроме того автором были успешно предсказаны полиморфные кристаллические упаковки бензола под высоким давлением.

Несмотря на этот успех, к 1988 г. априорное предсказание кристаллической упаковки все еще считалось невозможным. Так, Дж. Мэддокс, редактор журнала Nature, в то время, писал: «Один из продолжающихся скандалов в физических науках состоит в том, что, в целом, по-прежнему невозможно предсказать структуру даже простейших кристаллических твердых тел, зная лишь их химический состав» [32].

Однако, в 1991 г. А. Гавеззотти и Д. Филиппини успешно выполнили предсказание структуры кристаллов политиенила [33], используя два разных силовых поля, в одном из которых присутствовал член, описывающий электростатические силы. В качестве генератора пробных кристаллических структур был задействован программный комплекс Уильямса РСК83. В результате расчета они определили, что экспериментально полученная структура соответствует минимуму потенциальной энергии и показали, что пренебрежение электростатическим взаимодействием может привести к значительным ошибкам.

Р. Гданицем, Г. Карфункелем и Ф. Лойзенем для развития и улучшения качества моделирования и оптимизации поиска минимумов ППЭ развивались вычислительные методы на основе алгоритма Монте-Карло, в котором использовалась генерация пробных кристаллических структур, и успешно выполнили моделирование кристаллической структуры гексаметилбензола и этилена [34]. Основываясь на успехе их подхода, далее впервые были выполнены, так называемые, «слепые» предсказания ранее неизвестных кристаллических структур [35], когда осуществляется поиск структуры, исходя лишь из структурной формулы соединения.

Дж. Холден и Г. Аммон представили обзор [36] существующих алгоритмов для предсказания кристаллических структур органических соединений, содержащих Н,С,Н,О атомы, некоторые из которых были далее использованы в программных комплексах. Так, были предсказаны структуры моносахаридов Б. ван Эйком и пирасетама А. Дзябченко [37,38].

Примерно в то же время, программный комплекс ICE9 А. Чака, Р. Заневски и Ж. Клопмана был использован для предсказания кристаллической структуры небольших органических соединений с потенциальными функциями, описывающими взаимодействия атомов углерода, кислорода и водорода, где впервые был применен метод генерации пробных упаковок, ориентированный на априорное задание пространственной группы симметрии кристалла [39].

В 1994 г. А. Гавезотти и Д. Филиппини обсудили [40] ряд принципиальных трудностей в методологии предсказания кристаллических структур. Они же выполнили исследование по оценке тепловых вкладов [41] в энергию различных полиморфных форм. Тогда же Гавезотти организовал Семинар по супрамолекулярной химии (Сестри-Леванте, Италия), который явился первой попыткой научного форума исследователей, занимающихся проблемой расчетного предсказания кристаллических структур.

Атом-атомное приближение было успешно использовано Г. Дзем, С. Прайс и К. Пантелидой [28,42,43] в комбинации с электростатическими моделями распределенных мультиполей. Однако применение моделей распределенных мультиполей по сравнению с моделями точечных зарядов значительно усложняет функцию энергии, что приводит к увеличению времени расчета и выдвигает более высокие требования к расчетным ресурсам.

В работе Полтева [44] был разработан собственный набор параметров потенциалов, который был параметризован на основе экспериментальных данных по энтальпии сублимации Н,С,Н,О содержащих соединений и использованный им для изучения взаимодействий в нуклеиновых кислотах.

Особо следует отметить работы по моделированию кристаллического строения энергоемких соединений, выполняемых в течении многих лет в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Так, Арнаутова с сотр. [45] выполнили анализ межмолекулярных взаимодействий широкого ряда нитросоединений и определили границы этих контактов. В работе [45] был представлен анализ эффективности разработанных к тому времени потенциалов и оценена их применимость в расчетах кристаллических упаковок энергоемких полиазотных соединений. Было отмечено, что наиболее точный расчет кристаллического строения этих классов соединений требует

уточненных параметров потенциалов. Данная проблема была решена в работе [46], где потенциалы параметризовались под воспроизведение энтальпии сублимации и параметров решетки, что позволило уменьшить ошибку в расчетах с 17% до 6% при моделировании кристаллической упаковки полиазотных соединений.

Дзябченко с сотр. [47] представили подход к *ab initio* предсказанию кристаллической структуры органических нитроаминов путем оптимизации упаковки в рамках метода ААП. Принципиальными особенностями поиска при этом явились: использование статистических данных о структурных классах органических кристаллов для выбора характерных пространственных групп и узловых симметрий для дальнейшего поиска; учет симметрии энергии и гиперповерхности для определения уникальной области поиска; использование автоматизированной процедуры поиска для распознавания неуникальной области поиска. Моделирование вначале было выполнено для известной кристаллической структуры трех полиморфных модификаций октогена (НМХ). Было обнаружено, что предсказанные упаковки достаточно хорошо согласуются с РСА-данными, в то время как вычисленная энергия решетки не была достаточно точной, чтобы предсказать наблюдаемые теплоты сублимации и стабильность полиморфов. Затем этот метод был использован для предсказания возможной кристаллической структуры восьми изомерных азанитропроизводных адамантана и вюрцитана. В результате для возможных полиморфных модификаций кристаллов были рассчитаны плотности МК, оказавшиеся весьма высокими (до 2.04 и 2.08 г/см³),

В исследовании [48] с использованием метода ААП были представлены результаты моделирования кристаллического строения безводородных гетероциклов тетраазапенталенового ряда и вычислены их физико-химические характеристики.

В работе [49] была сформулирована принципиально новая стратегия компьютерного поиска соединений с заданными физико-химическими свойствами, которая включала три этапа: (1) выбор оптимальных составов молекулярных формул и формулировка структурных требований, способных обеспечить необходимые свойства целевых соединений; (2) компьютерная генерация структур молекул, соответствующих набору структурных ограничений, сформулированных на первом этапе; (3) моделирование геометрического и электронного строения молекул и кристаллического строения с использованием метода ААП и далее расчеты физико-химических характеристик полученных соединений, выбор наиболее перспективных структур, которые могли бы быть объектами последующего синтетического поиска. Эта стратегия была успешно применена для поиска высокоплотных энергетических соединений среди азотсодержащих безводородных ароматических гетероциклов, структурно близких к

высокостабильному энергетическому соединению, известному как ТАСОТ. Предсказан ряд гипотетических веществ с расчетной энергоемкостью и плотностью выше, чем у ТАСОТ, и среди них выявлены определенные качественные взаимосвязи структура-свойство, которые могут быть эффективными в поиске структуры соединений со сходными свойствами и в других химических классах.

В [50] методами квантовой химии смоделировано строение и вычислены теплоты образования аммониевых солей замещенных тетразолфуразанов и тетразолфуроксанов в газе и далее, с использованием метода ААП, построены стартовые модели кристаллических решеток и осуществлена их последующая оптимизация. Оценены молекулярные объемы, энтальпии сублимации и плотности молекулярных кристаллов этих соединений.

Хакимов с сотр. [51] аппроксимацией *ab initio* молекулярного электростатического потенциала получили модели эффективных зарядов для молекул изомеров тетразинотетразинтетраоксида (ТТТО) симметрии C_{2h} (I) и C_{2v} (II). На основе этой модели в работе выполнен поиск оптимальных упаковок в различных пространственных группах для бензольного сольвата II, которые свидетельствовали об отличном согласии расчетной структуры в глобальном минимуме поверхности потенциальной энергии с экспериментально установленной структурой.

В исследовании [52] с использованием квантово-химических методов и оригинальной методики, основанной на методе Атомно-Атомных потенциалов, проведено моделирование молекулярной и кристаллической структуры всех возможных структурных форм нитродиазиридинов. Выделены наиболее устойчивые формы. По мнению авторов, полученные результаты открывают огромный потенциал соединений на основе нитродиазиридинов как высокоэнергетических материалов для их различных приложений.

Хакимовым с сотр. [53] выполнено компьютерное моделирование кристаллического строения ди- и триоксидов триазолотетразина. Авторы отмечали, что использованный в работе метод ААП позволяет с высокой точностью предсказывать кристаллическую структуру новых, еще не синтезированных соединений, что продемонстрировано в работе, где были изучены 12 изомерных 1,2,3-триазолотетразиноксидов и впервые предсказаны параметры кристаллической решетки, а также рассчитаны некоторые физико-химические свойства этих соединений. Соответствие расчётных и экспериментальных РСА данных для трёх тетразиноксидов с известной структурой указывает на высокую прогностическую точность использованного метода. Показано, что положение протона у незамещённых 1,2,3- триазолотетразиноксидов может кардинально менять структурные и энергетические характеристики изомеров за счёт

водородных связей и особенностей кристаллической упаковки.

Таким образом, с начала 1960-ых годов на основе методов моделирования кристаллической структуры с использованием метода Атом-Атомных потенциалов были достигнуты значительные успехи в *ab initio* моделировании (от структурной формулы соединения до ее кристаллической упаковки). В настоящее время продолжаются исследования в рамках метода ААП по подбору наиболее эффективных алгоритмов сканирования ППЭ и глобальной минимизации; моделирование межмолекулярных модельных потенциалов и силовых полей для учета гибкости молекул; разработка новых моделей зарядовых распределений молекул и др. Предсказание кристаллических структур интенсивно развивается и современные методы успешно оспаривают утверждение Дж. Мэддокса о невозможности *ab initio* предсказания кристаллической структуры органических соединений.

1.2 Квантово-химические методы

Использование методов квантовой химии для моделирования кристаллических упаковок стало возможным с развитием теории функционала плотности (Density Functional Theory (DFT)), ранее используемой лишь для расчетов геометрии и электронного строения молекул [54].

Электронно-ядерная энергия молекул может быть представлена как:

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho], (2)$$

где электронная плотность ρ является функцией пространственных координат и представлена в виде суперпозиции базисных функций, $V_{ne}[\rho]$ - потенциальная энергия электростатического взаимодействия электронной плотности с ядрами, $T[\rho]$ - кинетическая энергия, $V_{ee}[\rho]$ - потенциальная энергия взаимодействия электрон-электрон.

Электронно-ядерное взаимодействие рассчитать, сравнительно, несложно, однако для выражения кинетической энергии и энергии электрон-электронных взаимодействий точные функционалы неизвестны. Ясно, что они зависят от многочастичных взаимодействий между электронами. Приближенное решение этого уравнения было предложено Коном и Шэмом в 1965 г. [55].

Чтобы вычислить электронно-ядерную энергию, согласно уравнению (2), необходимо выполнить итерационные вычисления с помощью метода самосогласованного поля (SCF, self-consistent field). Это связано с тем, что для вычисления энергии необходимо знать электронную плотность и потому вычисления выполняют с начального предположения об электронной плотности на основе орбиталей Кона-Шэма для некоторой начальной конфигурации системы (3):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3)$$

Тогда кинетическая энергия не взаимодействующих электронов, занимающих Кон-Шэмовские орбитали, выражается как (4):

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (4)$$

Затем строится некий эффективный потенциал, состоящий из суммы внешнего, кулоновского и обменно-корреляционного потенциалов (5), и далее решаются уравнения Кона-Шэма для нахождения орбиталей, соответствующих структуре с минимальной энергией $\varphi_i(\mathbf{r})$:

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (5)$$

После решения этого уравнения «улучшенная» электронная плотность соответствует размещению (N) электронов на этих (Кон-Шэмовских) невзаимодействующих орбиталях, и весь процесс (с использованием полученной новой плотности для определения потенциала) повторяется до тех пор, пока не будет достигнута сходимость полной энергии. Один из основных недостатков и источников ошибок в рамках DFT заключается в том, что точная форма члена $E_{xc}[\rho]$ в уравнении (5) неизвестна и должна быть аппроксимирована, т.е. если бы этот последний член был известен, полученная электронная энергия была бы точной. Обычно предполагается, что обмен и корреляция электронов также аддитивны, т.е. $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$, и эти функционалы могут быть определены отдельно. Типичные приближения, используемые для $E_{xc}[\rho]$, включают приближение локальной плотности (LDA, local density approximations) и являются функциями только локальной скалярной плотности заряда. Однако приближения локальной плотности недостаточно точны. Вместо этого обменный и корреляционный функционалы аппроксимируются функциями, соответствующими как локальной плотности заряда, так и его локального градиента (GGA, generalized-gradient approximations). Существуют и гибридные функционалы GGA, которые сочетаются с фиксированной долей обмена из метода Хартри-Фока.

Кроме того, функционалы DFT страдают от ошибок делокализации или ошибок переноса заряда [56], что приводит к неадекватному учету дальнедействующих дисперсионных взаимодействий. Расчет энергии кристаллической решетки органических соединений без каких-либо способов включения дисперсионных взаимодействий в рамках DFT приводит к завышению энергии. При использовании GGA функционала Пердью-Берка-Эрнзергофа (PBE) наблюдаются средние ошибки в 50% от полной энергии

взаимодействия, если пренебречь дисперсионными поправками [57]. Простой способ исправить неадекватный учет дисперсии в DFT состоит в том, чтобы добавить к энергии член, соответствующий дисперсии, из эмпирического силового поля. Парный потенциал атом-атомного взаимодействия (типа C_6r^{-6}) добавляется к функционалу плотности, что положило начало развитию методов «DFT-D». Эти методы стали популярным с тех пор, как С. Grimme опубликовал подходящие параметры для использования их в GGA функционалах плотности в 2006 г. [58]. С тех пор Grimme улучшил модель учета дисперсии, которые обозначаются как «D2» и «D3» [59]. Модель дисперсии D3 уже не является эмпирической и параметры дисперсии рассчитываются прямо в процессе расчета энергии из поляризуемости атомов с использованием распределения электронной плотности между ними. Существуют и иные схемы учета дисперсионных взаимодействий [60–62], точность и применимость которых к моделированию кристаллической решетки органических соединений различных классов рассмотрены в работах [63,64].

В последние годы квантово-химические расчеты все чаще применяются для моделирования систем, состоящих из десятков тысяч атомов. Развитие многопоточных процессоров и алгоритмов вычислений [65] позволило проводить квантово-химические расчеты энергии и оптимизацию кристаллической структуры органических соединений различных химических классов. Для точного и вычислительно осуществимого расчета энергии кристаллической упаковки часто применяют метод периодически граничных условий. В этом методе в структуре кристалла выделяется элементарная ячейка, которая размножается на заданное количество симметричных реплик, что позволяет рассчитывать энергию взаимодействия атомов в э.я. не только друг с другом, но и с ближайшим окружением элементарной ячейки, а также нивелировать влияние «поверхностных атомов», т.е. атомов, расположенных на границе фаз, энергия взаимодействия которых будет существенно отличаться от атомов, расположенных в объеме.

Кроме того, основное преимущество наложения периодически граничных условий связано с теоремой Блоха, которая утверждает, что в периодической системе, потенциал $V(\mathbf{r})$, соответствующий электронам в любой точке \mathbf{r} элементарной ячейки, будет иметь одинаковую величину, если рассматривать любые смещения от этой точки на некоторый вектор \mathbf{R} . Тогда собственные состояния $\varphi_i(\mathbf{r})$ могут быть выражены с использованием базисного набора, состоящего из дискретного набора плоских волн, волновые векторы которых являются векторами обратной решетки кристалла. Поэтому наиболее часто для представления электронных волновых функций в качестве модельных используются плоские волны (PW, plane wave) [66]. Существуют и иные модели, например, орбитали Гауссова типа (GTO, gauss type orbitals) [67] или естественные атомные орбитали (NAO,

natural atomic orbitals) [68]. Однако, использование моделей PW,GTO,NAO может быть не эффективным в расчетах строения кристаллов. Это связано с быстро осциллирующим поведением волновой функции вблизи ядер, в отличие от медленно меняющегося поведения функции между ними. Как следствие, - для достижения сходимости и правильного учета того факта, что валентные орбитали должны быть ортогональны остовным орбиталиям, потребовалась разработка псевдопотенциального приближения [69]. Идея, лежащая в его основе, заключается в том, что, поскольку остовные электроны имеют тенденцию быть инертными, становится выгодным представлять их, так называемым, псевдопотенциалом, т.е. функцией, описывающей поведение остовных электронов независимо от валентных.

В совокупности разработанные модели и приближения позволили разработать методы расчета энергии кристаллических решеток как неорганических, так и органических веществ. Количество исследовательских групп, использующих периодические DFT расчеты в «слепых тестах», проводимых Кембриджской базой данных кристаллических структур, увеличилось с 2 в 2011 г. до 12 в 2016 г. [6], что свидетельствует о растущей популярности этих методов. К настоящему времени существует несколько программных комплексов для DFT расчетов, различающихся, в основном, функционалами и дисперсионными поправками, используемых для представления электронной плотности молекул в кристаллах. Однако даже современное развитие вычислительных технологий не позволяет использовать DFT для исследования всей ППЭ кристалла. Основное применение квантово-химических расчетов осуществляется на стадии финального ранжирования при перерасчете энергии и переоптимизации локальных минимумов для соответствующих им структур, полученных в ходе скрининга ППЭ с использованием метода Атом-Атомных потенциалов. Поэтому крайне актуальной задачей становится развитие этих методов, которые будут использованы при первичной генерации упаковок и для скрининга ППЭ. Как правило, методами теории функционала плотности переоптимизируется от 10 до 100 наиболее глубоких энергетических минимумов и соответствующих им кристаллических упаковок, полученных в результате их первичной генерации. Увеличение числа локальных минимумов соответствующих упаковкам, которые находятся в окрестностях глобального минимума, в решающей степени определяет успешность проведенного моделирования кристаллического строения.

1.3 Основы моделирования кристаллического строения

Разработка и реализация алгоритмов моделирования кристаллических упаковок молекул в России начались в середине 80-х годов прошлого века, когда Дзябченко [31]

осуществил компьютерный поиск оптимальных кристаллических структур бензола. Начиная с 1990-х годов, к проблеме предсказания структуры кристаллов было развито несколько подходов [34,36,70]. В нашей работе для моделирования кристаллических упаковок использовался метод Атом-Атомных потенциалов (ААП) [42,71,72].

1.3.1 Расчеты молекулярной структуры, потенциалы и электростатические модели молекул

При *ab initio* моделировании строения кристаллов (т.е. от структурной формулы до кристаллической решетки) вначале определяется геометрия молекулы, соответствующая структурной формуле соединения, для чего оптимизируется геометрия молекулы в газовой фазе. Для этой цели, как правило, используются методы квантовой химии, среди которых наиболее часто применяется метод теории функционала плотности (DFT) [55].

Следует иметь в виду, что весьма значимо на этапе вычислений геометрического и электронного строения молекулы учитывать возможность наличия нескольких ее конформационных форм и далее осуществлять моделирование кристаллической решетки, либо для всех стабильных конформаций молекулы, либо применять дополнительные потенциалы, которые будут учитывать влияние кристаллической упаковки на конформацию молекул [42,71,72].

Энергию решетки кристаллической структуры условно можно разделить на энергию взаимодействия между молекулами и внутримолекулярную энергию молекул. Если для молекулы используется модель «жесткого тела», то внутримолекулярная энергия, зависящая от конформационного состояния молекулы, считается постоянной и не оптимизируется. В методе ААП взаимодействие между молекулами M и N определяется как сумма парных атом-атомных взаимодействий. Каждой паре атомов присваивается некоторый эффективный потенциал, функциональная форма которого, обычно, изотропна (т. е. сферически симметрична) и состоит из двух частей, одна из которых соответствует ван-дер-ваальсовым взаимодействиям (т.е. отталкиванию и дисперсии атомов), а другая - соответствует электростатическим взаимодействиям между точечными зарядами атомов. Наиболее широко используются две модели для описания отталкивания и дисперсии: n-6 (модель Леннарда-Джонса) (6):

$$U_{ij} = A_{ij}R_{ij}^{-n} - B_{ij}R_{ij}^{-6} \quad (6)$$

и модель exp-6 (модель Букингема) (7):

$$U_{ij} = A_{ij}\exp(-B_{ij}R_{ij}) - C_{ij}R_{ij}^{-6}, \quad (7)$$

где R_{ij} - это расстояние между атомами i и j в молекулах M и N , параметры A , B и C соответствуют взаимодействиям между каждым типом пар атомов. Эти типы выбираются в соответствии с атомными номерами, а иногда дополнительно классифицируются по гибридизации атомов. Преимущество модели $n-6$ заключается в скорости вычислений, тогда как экспоненциальная форма в случае отталкивания при малых контактных расстояниях теоретически лучше обоснована. Тем не менее, этот потенциал может иметь ложный экстремум при слишком малых расстояниях. Следует отметить, что успех таких моделей описания энергии межмолекулярных взаимодействий больше зависит от параметризации модели, чем от точной функциональной формы [73]. Для наиболее распространенных элементов (C,N,O,H) существует множество наборов параметров, различающихся способом получения параметров A , B и C . Эти параметры обычно рассчитываются, исходя из эмпирических данных, с тем, чтобы при их использовании обеспечить наилучшее соответствие результатов моделирования с известными из РСА данными, а также с экспериментальными физико-химическими характеристиками. Поэтому процедура оптимизации атом-атомных потенциалов обычно включает одновременное изменение параметров для воспроизведения структуры и свойств (например, энтальпии сублимации, фононных частот и др.) известных кристаллов.

Основные современные положения метода ААП и его применения к моделированию твердого состояния веществ представлены Перциным и Китайгородским [74]. Первые потенциалы были опубликованы Китайгородским в 1961 г. [20] и Вильямсом в 1966 г. [21]. С тех пор, усовершенствованные потенциалы были опубликованы во многих работах [75–83]. Параметры, предложенные Вильямсом и Китайгородским, описывают вклады ван-дер-ваальсовых взаимодействий в суммарную энергию кристаллической решетки. Эти потенциалы выдержали испытание временем и успешно использовались для многих расчетных исследований H,C,N,O-содержащих молекулярных кристаллических структур [84,85]. В последнее время процедура оптимизации атом-атомных потенциалов включается в процесс моделирования упаковки и параметры уточняются с тем, чтобы при структурном поиске обеспечивалось как можно лучшее соответствие расчетной кристаллической структуры в глобальном минимуме ППЭ и экспериментальной [84,85].

Так, Вильямс параметризовал потенциалы W84 и W99 [21] в соответствии с экспериментальными РСА данными и энтальпиями сублимации H,C,N,O-содержащих органических соединений.

Следует иметь в виду, что при подборе параметров потенциалов могут возникать ошибки потому, связанные с тем, что энтальпия сублимации $\Delta_{суб}H$ (8) часто используется

вместо энергии решетки, а эти величины различаются из-за энергии тепловых колебаний:

$$\Delta H_{\text{суб}} \simeq U_{\text{реш}} - 2RT, \quad (8)$$

где R - универсальная газовая постоянная.

Эти ошибки, в принципе, устранимы: если экспериментальные структуры оптимизируются с помощью DFT расчета перед подбором параметров потенциалов, то силовое поле соответствует структурам при 0° K и температурная поправка не нужна. Однако, поскольку для оптимизации параметров модели необходимы данные по большому количеству кристаллических структур, вычислительные затраты для выполнения такой работы колоссальны. Поэтому для предсказания кристаллических структур эмпирические параметры ААП оказались более экономичными в использовании вычислительных ресурсов и достаточно эффективными для моделирования кристаллического строения, по сравнению с методами квантовой химии, при их использовании в сочетании с моделями электростатических мультиполей молекул. Эта модель молекулярных взаимодействий часто воспроизводит экспериментальные кристаллические структуры с ошибками в параметрах решетки в несколько процентов или даже меньше по сравнению с экспериментом. Приемлемой альтернативой решения проблемы является замена параметров силового поля функциями температуры [86].

Хотя такие эмпирически полученные модели атом-атомных взаимодействия очень широко применяются и, действительно, приводят к успешным результатам прогнозирования, существует несколько ограничений их использования. Это связано с тем, что для выявления оптимальных наборов атом-атомных потенциалов для разных типов атомов требуется большой набор известных кристаллических структур различных химических классов и потому часто бывает недостаточно экспериментальных данных, особенно, в случае предсказания кристаллической структуры новых, малоизученных соединений. Также рентгеноструктурные данные, используемые для эмпирической параметризации, часто определяются в диапазоне температур от 100° K и выше и поэтому, «в идеале» при оптимизации потенциалов для моделирования строения кристаллов следует использовать только низкотемпературные РСА данные. Однако из-за отсутствия этих данных часто основой являются данные, полученные при различных значениях температур, что представляет серьезную проблему при использовании атом-атомного подхода, особенно, для случая предсказания кристаллической структуры полиморфов.

Определенную проблему представляет и необходимость использования потенциалов для описания водородных связей. В этой связи, силовое поле Williams99 [15,81,82] было оптимизировано с тем, чтобы учесть и повысить точность описания прочности и направленности водородной связи. Типы атомов, которые участвуют в

образовании водородных связей, были параметризованы с использованием специально подобранного набора высококачественных, низкотемпературных РСА данных кристаллических структур.

Помимо потенциалов, описывающих отталкивание и дисперсию, почти всегда эти взаимодействия дополняются электростатическими взаимодействиями между молекулами кристалла. Простейшая модель этого взаимодействия описывается законом Кулона и основана на том, что на каждом атоме имеется заряд. Точечные заряды на атомах являются первым приближением при моделировании зарядового распределения молекул и используются в нескольких методах прогнозирования кристаллических упаковок. Наиболее физически обоснованные схемы распределения атомных зарядов представляют собой молекулярно-электростатический потенциал (МЭП) молекулы [87]. Атомно-центрированные точечные заряды могут быть получены путем «подгонки» к МЭП из расчетов DFT-D или из оценки электронной плотности изолированной молекулы. Именно взаимодействие таких точечных зарядов атомов в молекулах кристалла и описываются посредством классического кулоновского потенциала. Хотя в литературе имеется множество схем получения зарядов из расчетов электронной плотности [88] или, непосредственно, из волновой функции [89], на практике часто используются более простые схемы эмпирической «подгонки» зарядов к МЭП, такие как ChelpG [90], схема Мерца-Коллмана [91], RESP [92] или HLY [93]. Набор точечных зарядов на атомах может дать разумное приближение к молекулярному МЭП, однако известно, что распределение электронов вокруг атомов в молекулах не является сферически симметричным — перегруппировка валентных электронов при образовании связи приводит к делокализации неподелённых электронных пар, что не может быть адекватно описано при изотропной модели атома. Поэтому было предпринято несколько попыток улучшения моделей зарядов на атомах. Самое простое усовершенствование состояло в том, чтобы учесть расположение заряженных областей вне ядра, в центрах связи или в некоторых других областях [94], которые определялись для обеспечения наилучшего соответствия молекулярному МЭП [95]. Другой подход состоял в том, что учитывались еще и электростатические члены водородной связи, например, как в силовом поле DREDING [96] и TMFF [97]. Кроме того, МЭП, полученный из расчета изолированной молекулы, зависит от того, выполняются ли расчеты в вакууме или в электрическом поле (т.е. с использованием континуальных моделей для представления влияния кристаллической среды на электростатический потенциал отдельных молекул [98]). В последнем случае на электростатический потенциал, приписываемый каждой молекуле, влияет индуцированная поляризация в результате действия однородного электрического поля,

обусловленного диэлектрической проницаемостью среды. Еще более сложное представление модели описания атомных зарядов состоит в разбиении точечных зарядов на наборы мультиполей (т.е. заряд-диполь-квадруполь и т.д.), которые центрируются на каждом атоме. Эти мультиполи могут быть получены непосредственно из расчетов молекулярной волновой функции [99,100] или подогнаны к МЭП, как точечные заряды. Модель атомных мультиполей значительно улучшает воспроизведение молекулярного МЭП, — добавление только диполей и квадруполей к атомным зарядам обычно в десятки раз уменьшает среднеквадратичные ошибки в воспроизведении МЭП органических молекул [101,102]. В отличие от моделей точечных зарядов, такие распределенные мультипольные модели оказались чрезвычайно эффективными в применении к предсказанию геометрии кристаллов с водородными связями и в молекулярных комплексах малых размеров [103]. Модель распределенных мультиполей также хорошо зарекомендовала себя и при воспроизведении строения сложных кристаллических структур [101], фононных частот [104] и некоторых физико-химических свойств [105] молекулярных кристаллов. Следует отметить, что использование анизотропных электростатических моделей в настоящее время ограничивается лишь несколькими специализированными пакетами моделирования, такими как DMAREL [106] и его усовершенствованной версии DMACRYS [107], а также программой FitMEP [102]. На сегодняшний день ценность и необходимость использования более точных моделей межмолекулярных электростатических взаимодействий, чем изотропная модель атом-атом, достаточно очевидна.

Одной из проблем при разработке моделей суммарной энергии является объединение межмолекулярных моделей с высокоточными описаниями внутримолекулярной энергии. Так, модели гибких молекул требуют дополнительных функций для описания растяжения связей, изгиба и вращения вокруг связей. Самый простой подход в этом случае состоит в том, что в модельный потенциал включаются внутримолекулярные члены, полученные с помощью стандартных молекулярно-механических функций. В самом простом случае внутримолекулярный потенциал будет иметь вид (9):

$$U_{\text{связи}} = \sum_{\text{связи}} \left[\frac{1}{2} K_b (b - b_0)^2 \right] + \sum_{\text{углы}} \left[\frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \right] + \sum \sum [K_{\varphi n} \cos(n\varphi)], \quad (9)$$

где три компонента энергии описывают растяжение связей, изменение углов между ними и вращения вокруг связей (торсионные углы); b_0 и θ_0 представляют собой равновесные длины связей и валентные углы, а силовые константы K подбираются из квантово-механических расчетов изолированных молекул.

Использование электростатической модели молекул на основе точечных зарядов и атомных мультиполей затруднено для гибких молекул, что связано с зависимостью МЭП и, соответственно, зарядового распределения от конкретной конформации молекулы, которая используется при моделировании кристаллической упаковки. Преодоление такой зависимости в электростатической модели достигается применением итеративной процедуры перерасчета зарядов атомов и мультиполей для каждой новой геометрии молекулы, которая получена в процессе минимизации кристаллической упаковки [108]. Из многих исследований следует, что молекулярно-механическое описание внутримолекулярных энергий для гибких молекул недостаточно для окончательного энергетического ранжирования кристаллических структур по энергиям в случае, когда конформации могут различаться в возможных кристаллических структурах. Один из подходов к достижению более точных (меж- и внутримолекулярных) энергий при упаковке гибких молекул заключается в сочетании атом-атомного подхода к описанию межмолекулярных взаимодействий с расчетами внутримолекулярной энергии квантово-химическими методами для окончательной оценки энергии кристаллической решетки [42,109]. Хотя этот подход оказался успешным, для расчетов обычно требуется, по крайней мере, один расчет квантово-химической молекулярной энергии для каждой кристаллической структуры. Таким образом, вычислительная стоимость таких расчетов намного выше, чем при расчете в приближении жестких молекул, и растет с увеличением числа атомов в молекуле, что является проблемой при использовании такого подхода для расчетов структуры больших, гибких молекул.

1.3.2 Алгоритмы генерации стартовых моделей кристаллических упаковок

Программный комплекс (РМС) Дзябченко [110] позволяет осуществлять генерацию стартовых моделей кристалла на основе заданного структурного класса и определяет границы фундаментальной области параметрического пространства э.я., а затем, в рамках заданных условий, с определенным шагом строится сетка начальных приближений, где каждой точке на сетке соответствует пробная кристаллическая упаковка, для которой далее выполняется спуск в локальный минимум ППЭ. В англоязычной литературе подобные методы называются grid-search.

Наиболее простые методы позволяют генерировать огромное количество кристаллических структур на сетке многомерного пространства ППЭ со случайными значениями параметров (длин связей и углов молекул, параметров э.я., позиций и ориентаций молекул). Для такого рода моделирования разработаны такие программные

комплексы, как CRYstal Structure CALculation (CRYSCA) [111,112], в котором модели кристаллической упаковки генерируются случайным образом с последующей минимизацией. Программа (MPA) [2] также позволяет осуществлять аналогичную генерацию.

В программном комплексе UPACK [113,114] генерация стартовых моделей выполняется как по сеточному методу, так и с помощью алгоритмов случайной генерации параметров упаковки.

Следует отметить, что размер конфигурационного пространства кристалла с увеличением степеней свободы молекул (например, когда асимметрическая часть э.я. содержит гибкие молекулы) будет содержать колоссальное количество возможных структур. В этом случае случайная генерация будет наиболее предпочтительной. Одним из преимуществ такого подхода является то, что, в отличие от поиска по сетке, окончательное количество пробных структур не генерируется до начала поиска, что позволяет более полно использовать вычислительные мощности. Однако для сложных систем случайная генерация также ненадежна ввиду возможного пропуска минимумов на ППЭ, которые могли бы соответствовать наблюдаемым структурам. Поэтому разработано несколько модификаций этого подхода, которые используют преимущества параллельных вычислений, где каждое ядро многоядерного процессора способно параллельно проводить генерацию и минимизацию пробных кристаллических упаковок, что увеличивает количество сгенерированных пробных структур и, соответственно, более полный охват ППЭ. Например, одна из модификаций генератора случайных чисел [115] создает квази-случайные последовательности чисел, которые избегают кластеризации и промежуточные точки на ППЭ для соответствующих структур, что часто наблюдаются при обычной случайной генерации. Это обеспечивает более равномерный и, следовательно, эффективный охват ППЭ [116,117].

Одна из первых программ, используемых для предсказания кристаллической упаковки, - программа Гавезотти PROMET [70]. В ней небольшие кластеры строятся, исходя из молекулярной структуры с использованием наиболее распространенных операторов симметрии в органических кристаллах: центра инверсии, трансляции, винтовой оси 2_1 и плоскости скольжения. Трансляционная симметрия затем накладывается в одном направлении, создавая цепочку молекул. Если цепочка стабильна, трансляционная симметрия накладывается во втором направлении для формирования слоя, затем структура расширяется в трехмерный кристалл. Многие пробные кристаллические структуры обычно генерируются из каждого кластера путем систематического изменения трех векторов трансляции.

Аналогичный подход используется для генерации структуры кристаллов в программе Хофмана FlexCryst [118,119]. Однако в отличие от Атом-Атомных потенциалов, которые используются для оценки энергии и устойчивости кластеров в PROMET, в FlexCryst для расчета энергии применяются определенные групповые взаимодействия (например, фенильное кольцо-фенильное кольцо или водородные связи) при первоначальном формировании кластеров. Потенциалы, подобранные на основе методов машинного анализа данных, применяются для уточнения и оценки энергии конечных кристаллов. Уникальной особенностью FlexCryst является то, что все сайты взаимодействия перемещаются в точку на сетке, позволяя вычислить общую оценочную функцию, которая подстраивается под конкретную структуру. Такой подход приводит к значительно более быстрым вычислениям, чем в методах, требующих оценки потенциальных функций для всех атом-атомных пар. Однако в этом подходе приходится жертвовать точностью при поиске конечных расчетных структур.

1.3.3 Размер области поиска оптимальных упаковок на ППЭ

Генерация всех возможных плотноупакованных кристаллических структур означает поиск всех минимумов на многомерной поверхности потенциальной энергии (ППЭ), которые определяются степенями свободы, соответствующими геометрии молекулы, базисными параметрами элементарной ячейки (э.я.) кристаллической структуры и положением молекул в э.я. В принципе, ППЭ может быть сканирована с использованием очень простого подхода пошаговой генерации структур на сетке M -значений каждой переменной, которая выбирается с определенным шагом. Значения M для каждой переменной сочетаются со значениями M для каждой другой переменной с тем, чтобы было сгенерировано M^N структур, где N – количество степеней свободы, при этом сложность и размер ППЭ очень быстро растут с увеличением размерности. Таким образом, поиск всех возможных кристаллических структур упаковок молекулы является сложной задачей из-за большого количества степеней свободы.

Для описания строения молекулярного кристалла в случае представления молекул как жестких тел требуется шесть степеней свободы, соответствующих размерам э.я. (три для длины ячейки (a, b, c) и три для ее углов (α, β, γ)) (10):

$$U = U_{lattice}(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma). \quad (10)$$

Еще шесть степеней свободы для каждой независимой молекулы в э.я. описывают позиционные и ориентационные координаты молекул.

При возможности вращения функциональных групп вокруг одинарных связей на упаковку могут сильно влиять искажения молекулярной структуры, что требует

ослабления ограничений в модели жесткой молекулы. Конформационная гибкость таких молекул может рассматриваться путем включения нескольких переменных для описания торсионных углов, которые можно изменять вместе с параметрами э.я. и положения молекул [120]. Таким образом, даже с учетом ограничения описания геометрии молекул как твердого тела, пространство поиска огромно. Кроме того, *ab initio* предсказание структуры кристалла осложняется еще и тем, что оптимальная кристаллическая упаковка, в принципе, возможна в 230 пространственных группах симметрии. Однако задача может быть несколько упрощена тем, что большинство органических молекул кристаллизуются в ограниченном наборе пространственных групп [121–123]. Так, например, 80% гомомолекулярных органических кристаллических структур, содержащих одну молекулу в э.я. ($Z=1$), реализуется в одной из шести пространственных групп: $P2_1/c$; $\bar{P}1$; $P2_12_12_1$; $P2_1$; $C2/c$ и $Pbca$ [121–123]. Кроме того, следует иметь в виду, что молекулы с собственной симметрией могут занимать особые положения в э.я. кристаллических структур, т.е. находиться в частной позиции. Например, при моделировании в стартовой модели кристалла можно центросимметричную молекулу поместить в кристаллографический центр инверсии. Выбор стартовых моделей для каждой выбранной пространственной группы довольно не сложная задача, поскольку ограничивается учетом лишь положения и ориентацией молекулы в асимметрической части э.я., а кристаллическая упаковка достраивается автоматически, исходя из симметрических преобразований каждой пространственной группы. Форма же элементарной ячейки также ограничивается характеристиками пространственной группы. Так, положение и ориентация только одной из четырех молекул в э.я. в $P2_1/c$, $Z=1$ изменяются независимо, а два угла, определяющих э.я., фиксируются как 90^0 и, таким образом, вместо 30 степеней свободы рассматриваются только 10. Использование симметрии пространственной группы, естественно, облегчает сканирование ППЭ и поиск оптимальных упаковок, но не исключает риска упустить оптимальную структуру кристалла в менее распространенных пространственных группах. Кроме того, количество молекул в независимой части э.я. фиксируется при априорном задании пространственной группы кристаллической структуры и, в то время как большинство молекул кристаллизуются с $Z=1$, около 10% гомомолекулярных органических кристаллов имеют более одной молекулы в асимметрической части э.я. ($Z \geq 2$). По этой причине некоторые подходы к генерации стартовых моделей кристаллических структур не используют данные симметрии для конкретной пространственной группы и тем не ограничивают размер области поиска. В этом случае структурный поиск осуществляется с фиксированным общим числом молекул (Z) в э.я. Для генерации пробных структур в этом случае требуется использование специальных,

высокоэффективных алгоритмов (и большие вычислительные мощности) для сканирования ППЭ с несколькими десятками переменных. Пространственная группа каждой предсказанной структуры затем идентифицируется. В целом, трудность определения оптимальных упаковок кристаллических структур возрастает в следующих случаях:

- уменьшение симметрии э.я. и увеличении количества молекул в ней ($Z > 1$);
- повышение гибкости молекул в э.я.

Следует отметить, что к настоящему времени разработано несколько программных комплексов для определения симметрии пространственных групп в кристаллах, например, PLATON [124], Cerius2 [4] и CRYCOM [125].

1.3.4 Поиск глобального минимума ППЭ и расчет энергии кристаллической структуры

Даже при ограничениях по симметрии и использовании модели жесткой молекулы глобальное сканирование ППЭ является весьма сложной задачей и к ее решению разработано несколько подходов, эффективность которых оценивается в упомянутых выше «слепых тестах» CSD [6]. При проведении теста исследователям предлагается предсказать неизвестную кристаллическую упаковку по структурной формуле различных молекул. Критерием точности метода служит сравнение предсказанных структур с экспериментальными. Разумеется, для этих тестов группы исследователей различных стран используют разные подходы к *ab initio* моделированию кристаллических упаковок и соответствующие им программные комплексы. Так, в поиске по сетке приближений или в случайном поиске могут генерироваться кристаллические структуры с большим межмолекулярным расстоянием, которые имеют малую молекулярно-кристаллическую плотность, не соответствующую принципу плотной упаковки. Подобные структуры (с большими пустотами между молекулами) или перекрывающимися молекулами (нереалистичными структурами с высокой энергией), естественно, в финальном ранжировании и выборе оптимальных упаковок не учитываются.

Для задач поиска минимума ППЭ в рамках модели молекулы как жесткого тела, поиск по сетке пробных структур будет несколько более эффективным, чем случайный поиск, поскольку в рамках приближения модели жесткой молекулы количество степеней свободы будет существенно меньше, чем для конформационно свободной. Такой способ генерации позволяет более полно охватить ППЭ и не пропустить возможные минимумы энергии.

Модификацией процедуры случайного поиска является поиск методом Монте-Карло, где случайные перемещения по ППЭ принимаются или отклоняются на основе вероятности изменения энергии кристаллической структуры, связанной с этими перемещениями. Одним из применений поиска в методе Монте-Карло является алгоритм «имитации отжига», реализованный в модулях Polymorph Predictor коммерческих программ Cerius2 и Materials Studio. Этот алгоритм представлен в ранних работах Гданица и коллег [35,126] и основывается на имитации физического процесса, который происходит при кристаллизации вещества, в том числе, при отжиге металлов. Предполагается, что атомы уже «выстроились» в кристаллической решетке, но ещё допустимы переходы отдельных атомов из одной элементарной ячейки в другую. Исходя из того, что процесс протекает при постепенно понижающейся температуре, переход атомов из одной ячейки в другую происходит с некоторой вероятностью, причём вероятность уменьшается с понижением температуры. Устойчивая кристаллическая решётка соответствует минимуму энергии и поэтому атом или молекула либо переходит в состояние с меньшим уровнем энергии, либо остаётся на месте. Каждый шаг «прогона» через цикл нагревания и охлаждения сохраняется как пробная структура, которая впоследствии уточняется минимизацией энергии решетки. В Polymorph Predictor используется симметрия кристаллической упаковки при поиске оптимальной и поэтому решения ищутся отдельно для каждой пространственной группы. Из-за стохастической природы процесса «формирования» структуры кристалла необходимо выполнить несколько прогонов алгоритма с тем, чтобы обеспечить наиболее полный охват ППЭ. В отличие от алгоритмов случайного и систематического поисков, набор пробных структур, возникающих в результате имитации отжига, зависит от качества расчета энергии кристалла, в тот время как в других методах расчета энергии не требуется, пока промежуточные структуры не будут уточнены при минимизации энергии. Эта зависимость от энергии с самого начала позволяет сканировать пространство низкой энергии, избегая затрат времени на неблагоприятные, высокоэнергетические пробные структуры. Таким образом, имитация отжига успешно применяется к некоторым сложным системам со многими степенями свободы, такими как молекулярные соли [127] и структуры с несколькими независимыми молекулами в э.я. [128].

Более поздняя версия метода Монте-Карло (схема конформационного семейства Монте-Карло) была первоначально разработана для поиска конформационного пространства белков [129] и далее ее применение расширено на молекулярные кристаллы в программе CRYSTALG [130]. Эта версия метода Монте-Карло отличается от классического тем, что делаются шаги между семействами структур, а не между

отдельными структурами. Здесь семейство представляет собой множество различных представлений одной упаковки, т.е. идентичные структуры с разными установками (например, идентичные кристаллические структуры $P2_1/c$ и $P2_1/n$). Генерация таких семейств идентичных структур приводит к более широкому охвату пространства поиска на ППЭ, и этот алгоритм достаточно эффективен даже для работы без использования пространственной группы симметрии. В остальном алгоритм поиска похож на имитацию отжига в Polymorph Predictor и CRYSTALG, обеспечивая эффективную генерацию структур во всех низкоэнергетических частях ППЭ посредством специальных методов управления случайных шагов между структурами.

Альтернативой систематическому, случайному поиску и алгоритму Монте-Карло является методология глобальной минимизации, основанная на идеях эволюции расположения молекулы и её конформаций в ходе сканирования ППЭ, называемая генетическим алгоритмом. В этом подходе генерируется пробная «популяция» кристаллических структур, которая развивается в направлении определения низкоэнергетической структуры, путем скрещивания, мутации и селекции параметров кристаллической структуры (размеров решетки и положения молекул в э.я.). Модифицированный генетический алгоритм для моделирования кристаллической структуры (MGAC [131–135], USPEX [136–138]) используется для определения наиболее низкоэнергетических кристаллических структур на ППЭ. Полученные пробные кристаллические структуры ранжируются по значениям энергии, а генетический алгоритм применяется к этим локально минимизированным структурам. Привлекательной особенностью генетического алгоритма является гибкость в выборе пробных структур за счет функций оценки энергии и, так называемых, функций штрафа (обе контролируют выбор структуры, которая в дальнейшем подвергается итерации мутации и скрещивания).

Если в MGAC выполняется минимизация энергии решетки, то подход, разработанный Мазервеллом [139] и реализованный в программе RANCEL, позволяет избежать использования энергии структуры в качестве целевого параметра предсказания кристаллической структуры. В этом подходе используется функция оценки, полученная из структурной информации в Кэмбриджской базе кристаллических структур (CSD): кристаллические структуры соединений, которые являются похожими (по молекулярной формуле и функциональным группам) на искомую молекулу, извлекаются из (CSD), а для каждой пары атомов строятся потенциалы взаимодействия. Затем генетический алгоритм ищет кристаллические структуры, для которых расстояние атом-атом соответствует минимуму потенциала взаимодействия. Функции штрафа могут использоваться для структур без определенных структурных особенностей, например, связующих

водородных связей, хотя полагаться на правильное ранжирование при учете только одного типа взаимодействий в кристалле не представляется резонным.

Программное обеспечение MOLPAK [36] описывает кристаллические структуры с помощью координационной сферы, то есть размещением молекулы в центр ортогональной системы координат и построение окружения вокруг центральной молекулы из соседних, поскольку они будут связаны с центральной молекулой операциями симметрии. Координационная сфера будет состоять из окружения, имеющего короткие контакты с центральной молекулой в пределах ван-дер-ваальсового радиуса атомов. Затем производится поиск наиболее плотной упаковки, при этом с определенным шагом меняется ориентация центральной молекулы. Наиболее плотные упаковки, полученные в результате поиска, затем уточняются на основе минимизации энергии. Однако такой алгоритм пригоден только для упаковок с одной независимой молекулой в элементарной ячейке.

Для моделирования кристаллического строения также используются методы молекулярной динамики (МД). Однако эти методы, в которых рассматривается эволюция системы во времени, согласно уравнениям движения Ньютона, обычно неэффективны при поиске всех возможных минимумов на ППЭ по причине наличия высокоэнергетических барьеров между минимумами и соответствующими им упаковками, что приводит к расчету энергии лишь в окрестностях стартового минимума. Модифицированный метод МД, который был назван метадиноймикой [140], представляет более качественный поиск структуры за счет добавления потенциала смещения, что позволяет преодолевать высокоэнергетические барьеры на ППЭ и смещает поиск от уже обнаруженных минимумов к новым.

Из-за того, что метадинамика основана на МД, выполняется расчет энтропии системы, а само сканирование ведется на поверхности свободной энергии (ПСЭ). Следует отметить, что ПСЭ имеет тенденцию быть более гладкой, чем ППЭ решетки, полученная другими методами (Монте-Карло, генетический алгоритм, случайный поиск), основанными на дискретном сканировании ППЭ и не учитывающими непрерывное движение молекул в элементарной ячейке. Такое сглаживание связано с движением системы в процессе моделирования в каждый момент времени, поэтому низкоэнергетические барьеры между близко расположенными минимумами сглаживаются. Любой минимум на ППЭ решетки, потенциальная яма которого, меньше $k_B T$, не будет соответствовать стабильной структуре при заданной температуре, так что поиск на ПСЭ не обнаружит их и ведет к меньшему числу сгенерированных структур по сравнению с методами, основанными на расчете только потенциальной энергии. Так,

например, для бензола все известные полиморфы соответствуют минимумам свободной энергии и в процессе моделирования не возникает ненаблюдаемых в эксперименте кристаллических структур [141]. Это контрастирует со сканированием ППЭ решетки, для которой обнаруживается множество возможных минимумов и соответствующих им кристаллических упаковок бензола [142]. Однако, в целом, эти расчеты достаточно многообещающие и свидетельствуют о том, что моделирование методами метадинамики является достаточно эффективным методом устранения минимумов, возникающих в результате сканирования ППЭ решетки и соответствующих ненаблюдаемым в экспериментах структурам. Тем не менее, такое «сглаживание» поверхности менее эффективно для систем, имеющих сильные водородные связи и высокие энергетические барьеры между соседними минимумами на ППЭ. Так, для фторурацила большинство кристаллических структур, соответствующих результатам поиска по ППЭ, устойчивы при моделировании метадинамикой при стандартной температуре и только около 25% многих минимумов устраняются за счет перехода к поверхности свободной энергии [143]. В целом, метод метадинамики может быть полезен для изучения устойчивости различных структур и фазовых переходов между соседними минимумами и соответствующими им структурами, но не представляется эффективным подходом к получению всех возможных кристаллических структур, содержащих молекулы с сильными межмолекулярными взаимодействиями.

Все вышеперечисленные методы предполагают трехмерную симметрию кристалла и, исходя из этого, в процессе сканирования ППЭ одновременно меняются и размеры элементарной ячейки, и позиции молекул в них.

В другом классе методов моделирование структуры кристаллов начинается с поиска устойчивых кластеров молекул и далее трансляционная симметрия применяется к наиболее вероятным из всех совокупностей для построения пробных кристаллических структур. Обоснованием этих методов является то, что некоторые сильные взаимодействия имеют решающее значение для конфигурации кристалла и могут быть определены в небольших группах молекул.

В целом, методы, в которых содержится информация о пространственной группе, могут сэкономить время вычислений, сосредоточив поиск на сканировании перспективных областей энергетического ландшафта. Однако их эффективность в решающей степени зависит от выбора параметров, определяющих пути поиска в пределах ППЭ. Выбор подходящего набора значений этих параметров для любой конкретной системы, рассматриваемой в исследовании по предсказанию упаковки, является нетривиальной задачей. Напротив, стохастические методы, не требующие указания

входных параметров, могут значительную часть своих вычислений сосредоточить на области энергетического ландшафта, которые, однако, в конечном итоге, могут оказаться и не содержащими каких-либо низкоэнергетических кристаллических структур. Тем не менее, в некоторых случаях, они могут оказаться более надежными и универсальными, поскольку не содержат произвольных параметров.

Как следует из вышесказанного, важнейшим этапом моделирования кристаллической структуры является оценка энергии при сканировании ППЭ сгенерированных структур. При генерации стартовых моделей кристаллических решеток методом Монте-Карло уточнение положений молекулы в пробных структурах осуществляется путем минимизации энергии и, как правило, до окончательного ранжирования возможных структур. После окончания процесса минимизации энергии результаты такого поиска часто обобщаются в виде графика зависимости энергии решетки от некоторого свойства кристаллической структуры (часто от молекулярно-кристаллической плотности, от объема, приходящегося на молекулу, или от коэффициента упаковки). Набор структур и их энергий на ППЭ называют энергетическим ландшафтом кристаллической упаковки молекул. В простейшем случае одна кристаллическая структура является термодинамически предпочтительной и отделена от остальных возможных структур достаточно большой энергетической щелью (в несколько ккал·моль⁻¹). При структурном поиске конечным результатом может явиться одна, термодинамически наиболее устойчивая структура. Однако такие случаи не являются типичными при сканировании ППЭ. Кинетическое влияние во время зарождения и роста кристалла должно быть очень сильным с тем, чтобы создать лишь одну структуру, и наиболее часто многие гипотетические структуры располагаются в небольшой энергетической области с различными энергиями, отличающимися от глобального минимума лишь в десятые доли ккал·моль⁻¹. Таким образом, энергетический ландшафт при поиске оптимальной упаковки представляет собой множество минимумов, соответствующих почти равным энергетическим возможностям упаковки данной молекулы в кристалл. Например, при поиске глобального минимума можно обнаружить более сотни различных кристаллических структур в его окрестностях с энергиями, отличающимися друг от друга, примерно, 1-1.5 ккал·моль⁻¹. Наличие нескольких низкоэнергетических минимумов является постоянной проблемой в методах предсказания кристаллических структур, где в разумном диапазоне энергий обнаруживается гораздо больше структур, чем реально существующих полиморфов. Поскольку энергетические различия между возможными структурами очень малы, то даже незначительные изменения в способе расчета энергии могут привести к существенному изменению

порядка ранжирования энергий гипотетических упаковок. Эти результаты свидетельствуют о значительном влиянии кинетические факторов при формировании ландшафта ППЭ кристалла и наличии метастабильных форм.

К настоящему времени разработаны многие варианты расчета энергии решетки молекулярных органических кристаллов [144]. Выбор расчетного метода – это всегда компромисс между точностью и затратами вычислительных ресурсов. Как правило, тысячи структур должны быть минимизированы по энергии в ходе генерации пробных структур и построения энергетического ландшафта кристалла и требуемая точность относительных энергий должна быть достаточно высокой. Фактически, основой разработки качественных моделей межмолекулярных взаимодействий в методах ААП явилась необходимость решения проблемы моделирования/предсказания кристаллических структур.

В последнее время многими исследователями для расчета энергии кристаллических упаковок используются стандартные силовые поля, такие, как GAFF [145], COMPASS [146], CVFF [147], UFF [148], DREDING [96], CHARMM [149], OPLS [150], MMFF [151]. Зачастую подобные силовые поля применяются вместе с методами генерации пробных структур при молекулярно-динамическом моделировании. Однако такой подход имеет и существенные минусы. Так, в некоторых силовых полях частичные заряды на атомах рассчитываются путем подгонки к молекулярному электростатическому потенциалу (МЭП) обширного ряда органических соединений и включены в силовое поле в качестве постоянных параметров, вне зависимости от структуры молекулы, а зависящими только от валентности и типа атомов, содержащихся в молекуле. Такой подход не учитывает уникальность МЭП в формировании зарядового распределения каждой, отдельно взятой молекулы. Кроме того, для универсальности параметры потенциалов атом-атомных взаимодействий в такого рода силовых полях подбирались для воспроизведения не только кристаллической упаковки и энергии решетки органических молекул, но и для воспроизведения свойств жидкого и газового агрегатного состояний. Как результат, - данные параметры, хотя и воспроизводят энергии решетки в кристаллическом состоянии, но с достаточно большими ошибками (порядка нескольких ккал·моль⁻¹), что неприемлемо при прогнозировании кристаллических упаковок из-за крайне небольшого энергетического зазора между структурой, соответствующей глобальному минимуму энергии, и структурами в его окрестности, полученными в результате сканирования ППЭ.

При моделировании строения органических кристаллов используются и силовые поля ESEPP [152], подобранные под воспроизведение кристаллических структур биомакромолекул, а также малых органических молекул. Наиболее широко данный

подход представлен в работах Шераги с соавторами [152], в которых силовое поле рассчитывается путем подгонки к МЭП методом RESP [152]. Однако центрирование атомных зарядов в положениях атомов, используемых в данном силовом поле, не позволяет с высокой точностью рассчитать энергии кристаллических решеток, а также наиболее точно воспроизвести параметры элементарной ячейки. При сравнении подобного подхода с моделью распределенных мультиполей было показано, что его использование уступает последнему в точности [153].

В 1998 г. было разработано силовое поле вида 6-ехр специально для моделирования кристаллических структур нитроаминов [154]. В дальнейшем данное силовое поле применялось для моделирования энергоемких соединений иных классов [155]. Для построения зарядовых распределений молекул авторы использовали модель ChelpG [90] из расчетов методами MP2, B3LYP и HF с корректирующим множителем 0.9. Авторами было показано, что чрезвычайную роль в успешном предсказании кристаллической структуры соединений, насыщенных нитрогруппами, является правильный учет электростатических сил. Хотя использование в расчетах одного и того же соединения различных квантово-химических методов построения МЭП давало схожие по структурным параметрам кристаллические упаковки, тем не менее, расчеты энергии для полученных кристаллических решеток имели расхождения в 10-15 ккал/моль по сравнению с экспериментальными значениями.

Наиболее проверенными и эффективными наборами ААП для моделирования кристаллических упаковок в настоящее время являются силовые поля FIT и Wil01 [76,82], для которых параметры атом-атомных взаимодействий были подобраны и для воспроизведения энтальпии сублимации, и для воспроизведения молекулярно-кристаллической плотности. В качестве зарядовых моделей молекул использовались высокоточные мультипольные зарядовые модели, а также зарядовые модели, полученные приближением к МЭП из квантово-химических *ab initio* расчетов с добавлением сателлитных зарядов в различных сайтах молекул, что позволило более точно воспроизвести квантово-механический МЭП. В нашей работе используются именно эти наборы параметров атом-атомных потенциалов, как наиболее точные при расчетах кристаллической структуры соединений рассмотренных химических классов.

1.3.5 Моделирование строения кристаллов и сокристаллов энергоемких соединений

Исследование кристаллических структур H,C,N,O-содержащих энергоемких соединений методами компьютерного моделирования позволяет установить строение и

важнейшие физико-химические свойства этих веществ, таких как энтальпия образования и молекулярно-кристаллическая плотность [156,157]. Таким образом, моделирование кристаллического строения является мощным прогностическим инструментом, который позволяет дать оценку характеристик целевого соединения, его изомеров или структурных аналогов еще до стадии химического синтеза.

В 1985 г. На основе статистического анализа РСА данных, было показано [158], что органические полиазотные кристаллы, как правило, образуются в 5 пространственных группах ($P2_1/c$, $P2_12_12_1$, $\bar{P}1$, $Pbca$, $Pna2_1$). Основываясь на этих данных, в начале 1990-х годов было выполнено моделирование и, на этой основе, предсказание структуры эффективных, каркасных энергоемких соединений и осуществлена оценка их перспективности. Так, авторы [159] на основе предварительно оптимизированных брутто-формул высокоэнергоемких соединений, выполнили генерацию молекулярных графов с последующей их конверсией в 3D структуры и, используя обеспечение MOLGEO, получили ряд структурных изомеров вюрцитана и адамантана. Затем, на основе положения о том, что молекулы с более высокой собственной симметрией образуют более плотные упаковки, в каркасы соединений были введены по шести нитро- или нитраминных групп в положения, которые обеспечивали сохранение симметрии. Далее, на основе методов квантовой химии и ААП, было выполнено моделирование кристаллического строения полученных гексанитро- и гексаазанитропроизводных структурных аналогов адамантана и вюрцитана, для чего использовалось силовое поле ЕСЕРР [152] и программа РМС [110]. Для каждого каркасного соединения осуществлялось сканирование ППЭ и рассчитывалась энергия кристаллической решетки, а также плотность кристаллов в наиболее глубоком минимуме ППЭ [47]. Полученные данные свидетельствовали о том, что все структуры имеют перспективы их использования в качестве энергоемких соединений с энтальпией образования от 81.3 до 169.9 ккал·моль⁻¹ и молекулярно-кристаллической плотностью от 1.83 до 2.06 г·см⁻³. Расчеты детонационных характеристик свидетельствовали о том, что гексаазагексанитровюрцитан (HNW) имеет преимущества перед его известным структурным аналогом гексаазагексанитроизовюрцитаном (HNIW/CL-20): так, расчетная скорость детонации (D) для HNW составляет 9123 м·сек⁻¹ (TIGER Code) и 9680 м·сек⁻¹ (ИХФ РАН), а для HNIW 8944 и 9400 м·сек⁻¹, соответственно.

Используя разработанный метод и соответствующее программное обеспечение генерации структурных формул и методологию поиска структуры эффективных энергоемких соединений [159], эти же авторы продолжили исследования по определению перспективных ЭС и рассмотрели серию безводородных, полигетероциклических

соединений - аналогов ТАСОТ [49], поскольку это соединение известно своей стабильностью и малой чувствительностью к механическим воздействиям. Используя генератор структурных формул SMOG [160], из сгенерированных структур к рассмотрению были выбраны тетраазапроизводные - 18 соединений с нафталиновым центром и 18 с пенталеновым. Для этих соединений была смоделирована кристаллическая структура, оценены энтальпии образования ($\Delta H_{f(298)}^o$ (кр)) и плотности кристаллической упаковки (d), которые оказались довольно высокими ($\Delta H_{f(298)}^o$ (кр): 22.4-41.8 ккал·моль⁻¹ и d : 1.84-2.11 г·см⁻³). По результатам расчета детонационных характеристик наиболее перспективными оказались соединения серии тетраазапенталена.

В 1999 г. в работе [161] квантово-химическими методами была рассчитана структура высокоэнергоемкого соединения тетразинотетразинтетраоксида (ТТТО). Согласно расчетам, данное соединение обладало энтальпией образования порядка 200 ккал·моль⁻¹. Позднее Шехтером [162], с использованием аддитивной схемы, было предположено, что данное соединение будет обладать плотностью порядка 2.4 г·см⁻³ и будет являться наиболее высокоэнергоемким и высокоплотным органическим соединением среди известных. В 2015 г. Мендозой-Кортес и др. [163] было выполнено предсказание кристаллической структуры двух изомеров ТТТО. Первоначально авторы, использовали метод ААП с генерацией пробных структур методом Монте-Карло. Сгенерированные кристаллические упаковки затем реоптимизировались методом DFT-D. Кристаллические структуры, соответствующие наиболее глубокому энергетическому минимуму, имели плотность в 1.96 и 1.98 г·см⁻³, что значительно меньше полученного Шехтером значения. В этом же году структура одного из изомеров была синтезирована [164], но из-за разупорядочения в кристалле, кристаллическую структуру индивидуального ТТТО не удалось установить. Однако методом РСА была определена кристаллическая структура сольвата ТТТО-бензол в соотношении компонентов 1:1. Опираясь на эти данные, Хакимовым и др. [51] было проведено предсказание кристаллической упаковки индивидуального ТТТО. Главной особенностью исследования, стала валидация метода ААП на уже известной РСА структуре сольвата ТТТО и учет возможности нахождения двух независимых молекул в элементарной ячейке, что явилось основой предсказания кристаллического строения ТТТО. Отмечалось, что молекулярно-кристаллическая плотность (МКП) ТТТО равна 1.96 г·см⁻³ и потому меньше ранее предсказанной 2.4 г·см⁻³ [162].

В работе [165] была предсказана кристаллическая структура бифуразанофуросан оксоциклопентатриена (BFFO), кристаллическая структура которого, была ранее

определена лишь для его моногидрата, в то время как для индивидуального ВФФО, представляющего наибольший интерес, она оставалась неизвестной. Характерной особенностью ППЭ исследуемого соединения являлось то, что энергии самых глубоких минимумов различалась на очень малую величину - порядка одной десятой ккал·моль⁻¹. Наиболее энергетически предпочтительными оказались структуры в пространственной группе $Pbca$, $Z=8$ и $P2_1/c$, $Z=4$. Общей чертой предсказанных структур является наличие паркетного мотива упаковки. Плотность кристаллов ($1.81-1.90 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) оказалась сравнима с плотностью соответствующего гидрата $1.87 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Осуществлялись и предсказания кристаллических упаковок органических солей, например, аммониевой соли азидотетразолфуроксана [50], для чего был разработан эффективный набор параметров атом-атомных взаимодействий, и что явилось свидетельством принципиальной возможности предсказания кристаллической структуры и ионных соединений. Было отмечено, что использование метода ААП для оценки молекулярно-кристаллической плотности (МКП), позволяет получать более достоверные результаты по сравнению со всеми другими известными методами расчета этой характеристики.

Совсем недавно расчетными методами были предсказаны кристаллические упаковки для серии нитрозамещенных азиридинов [52]. В исследовании авторы сравнивали МКП соединений с одинаковым количеством нитрогрупп, и отмечали, что наличие С-нитрогруппы является более предпочтительным для увеличения плотности, чем присутствие N-нитрогруппы. Однако N-нитрогруппы вносят больший вклад в энтальпию образования, чем С-нитрогруппы. В то же время энергия решетки и, соответственно, энтальпия сублимации имеют обратную тенденцию и их значения выше для С-нитродиазиридинов.

Были предсказаны кристаллические упаковки серии ди- и три- оксидо- триазолотетразинов, а также оценено влияние различных заместителей на плотность молекулярных кристаллов [53]. Установлено, что положение заместителя в кольце 1,2,3- триазола существенно изменяет МКП. Введение атома кислорода в триазольный цикл увеличивает плотность изомерных соединений, а введение алкильного или фенильного заместителя вместо MeO-заместителя в 1-положение 1,2,3-триазольный цикл резко снижает МКП. Показано, что специфичность межмолекулярных контактов N...H, N...O, H...O и C...O оказывает существенное влияние на плотность молекулярных кристаллов изомеров схожей структуры.

Что касается моделирования сокристаллических упаковок энергоемких соединений, то, на сегодняшний день, в литературе они представлены довольно скудно. В

первую очередь, это связано с ограниченным количеством специализированных программных комплексов, способных выполнять сканирование ППЭ для нескольких независимых молекул в элементарной ячейке. Поэтому, в основном, такие исследования выполнялись на основе методов молекулярной динамики. Для оценки энергии межмолекулярных взаимодействий в них использовались различные силовые поля. Так, в 2011 г. Вей с соавторами [166] сообщил о расчетах методами Монте-Карло и об оптимизации энергии (DFT/PW91) сгенерированных кристаллических упаковок сокристалла НМХ/ТАТБ в наиболее распространенных пространственных группах симметрий, а также о моделировании строения сокристалла НМХ/LLM-105 [167]. Авторы показали, что наиболее выгодная кристаллическая упаковка образуется в пространственной группе $C2/c$. Годом позже Жангом с соавторами [168] было опубликовано экспериментальное получение ряда сокристаллов: LLM-105/HNIW, LLM-105/RDX, LLM-105/HMX. Однако, позже [169] было показано, что опубликованные результаты либо не воспроизводимы, либо полученные вещества не являются сокристаллами, а представляют собой механическую смесь отдельных компонентов.

В 2016 г. Вей с соавторами [170] выполнили моделирование сокристаллической упаковки НМХ/FOX-7 с различным соотношением компонентов (от 1:1 до 1:10). Было определено, что соотношение 1:1 является наиболее энергетически выгодным при образовании сокристаллической упаковки. Хан и соавторы [171] выполнили моделирование сокристаллической упаковки НМХ/MDNI. Согласно результатам расчетов, наиболее выгодное соотношение компонентов в сокристалле 1:1.

В [172] выполнено моделирование строения сокристалла CL-20/HMX, который ранее был уже известен (получен экспериментально Мацгером [173] в соотношении компонентов 2:1). В расчётном исследовании авторы оценили энергетическую предпочтительность строения сокристалла с различным соотношением компонентов. Моделирование свидетельствовало о том, что наиболее устойчивая структура образуется в соотношении компонентов 1:1. Этими же авторами смоделировано строение и некоторых других сокристаллов (например, CL-20/RDX, CL-20/NTO) [172].

Жанг с соавторами [174] сгенерировали кристаллические упаковки DNP/CL-20 методами Монте-Карло в семи статистически наиболее распространённых пространственных группах симметрии молекулярных кристаллов, а затем выполнили минимизацию энергии упаковок методами молекулярной динамики. Была предсказана энергетическая предпочтительность формирования сокристалла в пространственной группе $P2_1/c$ с соотношением компонентов 1:1.

К настоящему времени опубликованы и некоторые другие работы по моделированию строения энергоемких сокристаллов методами молекулярной динамики. Однако данные, полученные в рамках этого подхода, как правило, экспериментально не подтверждались. Кроме того, результаты этих работ не позволяют оценить энтальпии сублимации сокристаллов, - характеристики, без которой не возможно определить энтальпию образования сокристалла в твердой фазе, являющейся базовой характеристикой при расчетах основных физико-химических характеристик ЭС и оценке перспективности их использования. Как правило, слабое экспериментальное подтверждение расчетных результатов связано с ошибками в расчетах из-за недостатков самого метода молекулярной динамики, как способа сканирования энергетического ландшафта ППЭ сокристаллов. Кроме того, использование стандартных силовых полей при моделировании методами молекулярной динамики и атомно-центрированных зарядовых моделей молекул (типа ChelpG, RESP), а также некоторых других методов получения частичных зарядов, сопряжено с низкой точностью в оценке энергии межмолекулярного взаимодействия в кристаллах по сравнению со специализированными подходами, в которых параметры потенциала специально подбирались для воспроизведения кристаллического строения соединений этих химических классов.

Однако метод молекулярной динамики может достаточно эффективно использоваться для оптимизации кристаллического строения при генерации кристаллических упаковок с помощью более подходящих для этих задач алгоритмов, таких как Монте-Карло, генетический алгоритм, алгоритм квази-случайного поиска (Соболь [173]) и др. Так, следует отметить, что достаточно эффективный подход к использованию методов молекулярной динамики представлен в работе Пахновой и др. [175], где сначала с помощью генетического алгоритма, имплементированного в программу USPEX [137] для уже известных сокристаллических структур энергоемких соединений, выполнялся поиск наиболее энергетически выгодных упаковок, а затем, авторы, убедившись в надежности использованного подхода, выполняли сканирование ППЭ и для других, экспериментально неизвестных сокристаллов. После генерации, пробные структуры минимизировались с помощью методов молекулярной динамики с силовым полем ReaxFF [176]. Данное силовое поле представляет собой следующее поколение стандартных силовых полей и включает в себя члены, описывающие и индукционные взаимодействия между молекулами, что значительно улучшает точность при расчете энергии электростатических взаимодействий в кристаллах. После начальной оптимизации для достижения наибольшей точности в оценке энергий решеток оптимизированные структуры повторно реоптимизировались с использованием

программного пакета VASP [66] методами DFT с учетом дисперсионных поправок в плосковолновом базисе. Такой расчет позволяет наиболее точно выявлять наличие или отсутствие энергетической предпочтительности той или иной упаковки при образовании сокристаллов.

В целом, предсказание строения сокристаллических упаковок является ещё более сложной задачей, по сравнению с моделированием строения индивидуальных кристаллов, ввиду наличия нескольких независимых молекул в э.я. и требует развития более точных и быстрых расчетных методов. В нашей работе мы использовали оригинальные методы для построения зарядовых моделей молекул, которые комбинировали с силовыми полями, специально ориентированными на зарядовые модели на основе атомных мультиполей. При сопоставимой точности, разработанные нами методики позволяют за меньшие временные промежутки рассчитывать энергию сокристаллов и выполнять *ab initio* оптимизацию упаковок, т.е. «слепой поиск» от структурной формулы соединения до предсказания сокристаллической структуры.

1.4 Методы расчета энтальпии образования органических соединений

В настоящее время разработано сравнительно много расчетных методов оценки энтальпий образования органических соединений в твердой фазе – это аддитивные схемы (см., например, [177,178]), методы взаимосвязей «структура-свойство» [179], корреляционные подходы [180], методы на основе ААП [181].

Энтальпия образования органических соединений в твердой фазе ($\Delta H_{f(298)}^o(\text{кр})$) определяется как разность энтальпии образования в газовой фазе ($\Delta H_{f(298)}^o(\text{г})$) и энтальпии сублимации ($\Delta_{\text{суб}}H^o$) кристалла (11):

$$\Delta H_{f(298)}^o(\text{кр}) \approx \Delta H_{f(298)}^o(\text{г}) - \Delta_{\text{суб}}H^o. \quad (11)$$

Сублимация – это фазовый переход первого рода, представляющий собой перевод вещества из твёрдого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу. Энтальпия сублимации $\Delta_{\text{суб}}H^o$ кристалла в методе Атом-Атомных потенциалов оценивается как энергия решетки кристалла, взятая с противоположным знаком, с учетом энергии тепловых колебаний (8). Рассмотрим методы расчета энтальпий образования соединений в газовой фазе.

1.4.1 Энтальпии образования соединений в газовой фазе

Для расчёта энтальпии образования органических соединений в газовой фазе в настоящее время наиболее широко применяются методы квантовой химии. Первым

неэмпирическим методом такого расчета явился метод Хартри-Фока, разработка которого в 1930-е годы прошлого столетия дала существенный толчок в развитии теоретической химии. Однако широкое применение этого метода стало возможным только с разработкой парка ЭВМ. На ранних этапах развития этого метода, ввиду несовершенств компьютеров, предпринимались попытки ввести приближения и упрощения в расчетный метод. Как правило, эти упрощения были связаны с валентным приближением, т.е. основаны на описании лишь валентных электронов, а также с пренебрежением определенными классами молекулярных интегралов в рамках метода Хартри-Фока. Другие молекулярные интегралы (или их линейные комбинации) заменялись эмпирическими параметрами, значения которых определялись из соответствия расчетных и экспериментальных характеристик для определенных реперных молекул. Использование экспериментальных данных для калибровки эмпирических параметров позволяло устранить ошибки, обусловленные упрощениями, однако лишь для тех классов соединений, представители которых являлись реперными, и лишь для тех свойств, по которым эти параметры определялись. В настоящее время разработано несколько сотен различных вариантов полуэмпирических методов, основными из которых являются методы функционала плотности (DFT-методы). Однако при схожести разных вариантов таких методов, каждый из них можно применять для расчета лишь тех свойств, по которым проведена калибровка эмпирических параметров данного, конкретного метода.

Дальнейшее развитие ЭВМ позволило проводить *ab initio* расчеты строения молекул и молекулярных кристаллов, что не требовало специальной параметризации и ограничений для исследуемых классов соединений. При расчетах трехмерной структуры молекулы, частот колебаний, механизмов химических реакций и сегодня широко используют как метод Хартри-Фока, так и методы DFT. Точность последних в определении энергии молекул значительно выше методов, разработанных в начале, однако она не достаточна для расчета термодимических свойств молекул и энергии разрыва связей, из-за пренебрежения влиянием электронной корреляции.

Позже на основе методов Хартри-Фока были разработаны и другие, более высокоуровневые методы, такие как MP (теория Мёллера-Плессе), основанные на решении уравнения Шредингера в рамках теории возмущений Рэлея-Шредингера [177,178]. В числе этих методов следует выделить метод связанных кластеров (CCSD), который позволяет получить еще более точные результаты расчетов. Эти подходы значительно более точные при определении энергии молекулы по сравнению с первоначальными методами Хартри-Фока и DFT. Однако данные методы крайне требовательны к вычислительным ресурсам, поэтому за последнее несколько десятилетий

химиками-теоретиками были разработаны специальные методы для расчета термодинамических свойств. Наиболее широкое распространение среди них получили следующие классы методов: Gaussian-n (Gn), CBS (Complete Basis Set), Weizmann-n (Wn), HEAT (High-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry) и ccCA (correlation consistent composite approach).

Методы семейства Gaussian-n начинают свою историю с 1989 г., когда Джон Попл и его коллеги [182] представили процедуру, названную «Gaussian-1» (G1), которая предназначалась для расчета свойств, зависящих от разницы энергий, таких как полные энергии атомизации, потенциалы ионизации, а также сродство к протону и электрону. В G1 предпринималась попытка аппроксимировать трудоемкий высокоуровневый расчет [QCISD(T)/6-311+G(2df,p)] для значительного снижения вычислительных затрат. По результатам расчетов средние погрешности для семи реперных молекул составили ~ 2 ккал·моль⁻¹ при максимальной погрешности 1.0 ккал·моль⁻¹. Последующее расширение метода дало точность вычислений в ± 0.8 ккал·моль⁻¹ [183].

Стремление к повышению точности расчетов термодинамических характеристик привело Попла и его сотрудников в 1991 г. к разработке методов Gaussian -2 (G2) [184]. Расчеты начинались с расчета энергии методом G1 и далее добавлялась поправка, рассчитываемая методом MP2, состоящая из двух частей и предназначенная для коррекции ошибок G1, а также поправка базисного набора в *d*-функцию для неводородных атомов и дополнительный набор *p*-функций для атомов водорода. Вводилась и эмпирическая «коррекция высокого уровня» (HLC, High-level correction), определенная для наилучшего соответствия экспериментальным энергиям атомизации на основе 55 базовых молекул, для которых были надежно установлены экспериментальные значения. Принципиальным положением при разработке метода G2 явилось то, что использовались экспериментальные данные по энтальпиям образования, определенные с точностью ± 0.25 ккал·моль⁻¹.

Следующая модификация (теория Gaussian-3 (G3) [185]) появилась в 1998 г. Она заменила несколько шагов в процедуре G2 и включала поправку более высокого уровня (все еще эмпирическую). Добавились и поправки на спин-орбитальные эффекты в атомах. Для тестовой серии из 148 соединений с экспериментальными значениями энтальпий образования расчеты методом G3 позволили снизить среднюю ошибку вычислений с 0.35 (методом G2) до 0.15 ккал·моль⁻¹.

В 2007 г. Кертис сообщил [186] о разработке процедуры Gaussian-4 (G4). Она включала в себя пять модификаций G3: (1) расчет методом Хартри-Фока (HF), который был экстраполирован до предела полного базисного набора, (2) к базисному набору был

добавлен дополнительный набор *d*-функций, (3) метод CCSD(T) заменил QCISD(T), (4) B3LYP функционал использовался для определения геометрии молекул и энергий нулевых колебаний, (5) две новые эмпирические поправки более высокого уровня заменили прежние. На тестовом наборе из 454 соединений метод G4 показал ошибку в 0.1 ккал·моль⁻¹ по сравнению с 0.25 ккал·моль⁻¹ для G3. В том же году сообщалось о вариантах G4, в которых расчет CCSD(T) был заменен на расчет MP2, чьи характеристики на том же тестовом наборе были лишь немного хуже, чем оригинальный G4, и составили 0.25 ккал·моль⁻¹[187]. Таким образом, исходная процедура G1 в конечном итоге породила семейство методов, которые на данный момент широко имплементированы во множество квантово-химических программ и успешно используются.

Петерссон и его коллеги [188] выполнили работу, посвященную процедуре оценки энергии корреляции в пределах полного базисного набора, поскольку наибольшую ошибку в расчеты вносит именно неполнота базисного набора. После разработки Gaussian-2, дальнейшие уточнения подхода, выполненные Петерссоном и его сотрудниками, привели к методу CBS-QCI/APNO [189], апробация которого на расчетах энергий связей 20 углеводородов показали среднеквадратичную ошибку 0.25 ккал·моль⁻¹, против 0.45 ккал·моль⁻¹ как для G2, и максимальную погрешность в 0.5 ккал·моль⁻¹. Годом позже были разработаны три новых метода (CBS-4, CBS-q и CBS-Q) в попытке увеличить размеры молекул, с которыми можно было бы работать, до шести неводородных атомов при значительном снижении вычислительных затрат [190]. Средние отклонения, по отношению к набору тестов G2, из 125 соединений составили 0.55, 0.31 и 0.25 ккал·моль⁻¹ соответственно для трех методов. Максимальные ошибки 1.32, 1.14 и 0.62 ккал·моль⁻¹ отмечались для энергий атомизации. Все методы CBS используют асимптотическую сходимость парных энергий Меллера-Плессета (MP2) второго порядка. Позднее CBS-Q был модифицирован для расчетов геометрии и частот в рамках DFT/B3LYP, что привело к появлению метода CBS-QB3 [191]. Основным преимуществом методов серии CBS является скорость расчета, а также возможность достаточно точно рассчитывать энтальпию образования больших молекул (более с чем 20-ю неводородными атомами) даже на стандартном персональном компьютере, что и стало основной предпосылкой для использования этих методов в большом количестве исследований.

Наиболее современные методы расчета приблизились к расчету энергии молекул в пределах термохимической (ошибка 0.2 ккал·моль⁻¹) и субтермохимической (0.02 ккал·моль⁻¹) точности. Спустя десятилетие после появления метода Gaussian-1, Мартин и его коллеги [192] представили химические методы серии W-n (теория Weizmann) для вычисления термохимических характеристик с точностью более 0.2 ккал·моль⁻¹, где

используется экстраполяция к полному базисному набору, а также расчеты высокого уровня, включающие релятивистские поправки и не содержащие эмпирических поправок. Все этапы расчета методами W-n выполняются на более высоком уровне теории, чем в Gaussian-n и CBS-n, что приводит к значительному увеличению требований к компьютерным ресурсам.

В 2004 г. Татжи и др. [193] представили высокоточный экстраполированный термодинамический метод *ab initio* (HEAT), который предназначался для расчетов энтальпий образования малых молекул с высокой точностью, не прибегая к эмпирическим поправкам. Также как и методы Weizmann, в серию расчетов включаются методы связанных кластеров и достигается точность более $0.02 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Главным недостатком, как и в случае методов W-n, является их экстраординарная требовательность к вычислительным ресурсам, что делает возможным расчет только для молекул, содержащих не более 2-3 неводородных атомов. Методы семейства ccSA разрабатывались авторами как альтернатива методам Gaussian-n [194] с целью достижения термодинамической, экспериментальной точности в расчете энергетических характеристик. Основные стадии расчета аналогичны этапам при расчетах методами Gn, а главным отличием при этом является исключение эмпирических поправок, что приводит к увеличению точности в расчете термодинамических характеристик при сопутствующем увеличении вычислительных затрат.

1.4.2 Энтальпии сублимации и образования кристаллических структур

Среди термодинамических характеристик энтальпия сублимации ($\Delta_{\text{суб}}H^{\circ}$) занимает особое место, так как позволяет оценивать термодинамические свойства твердых веществ и связывать термодинамические свойства с кинетическими константами, а также сопоставлять энергию связей и изменения энергетических характеристик со структурой вещества. Между тем, измерение энтальпии сублимации является сложной задачей и одним из наименее разработанных разделов экспериментальной термодинамики. Безусловным лидером в разработке экспериментальных термодинамических приборов и, далее, исследований соединений различных химических классов на их основе, является коллектив Лаборатории термодинамики Института Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН [195–200].

Что касается теоретических расчетов энтальпии сублимации и последующей оценке энтальпии образования органических соединений в твердой фазе, то к настоящему времени разработан ряд теоретических подходов.

Так, первоначально для оценки $\Delta_{\text{суб}}H_{298}^{\circ}$ использовались корреляционные схемы, среди которых наиболее известны расчеты по правилу Трутона [201]. Метод (или правило) Трутона основан на эмпирическом наблюдении, что энтропия испарения одинакова для многих жидкостей при нормальной температуре кипения, и во многих исследованиях аналогичная эмпирическая зависимость используется и для расчетов энтальпии сублимации кристаллов, когда энтальпия испарения (сублимация) предполагается пропорциональной температуре плавления соединения (12):

$$\Delta_{\text{суб}}H_{298}^{\circ} \approx 188 \times T_m, \quad (12)$$

где T_m – температура плавления вещества.

Использование этого правила позволяет достаточно быстро оценить энтальпии сублимации, однако точность таких оценок крайне низка. Несмотря на очевидно низкую точность, это правило широко применяется и в настоящее время, например, в работах Клапотке [202,203].

Более точные оценки $\Delta_{\text{суб}}H_{298}^{\circ}$ основаны на аддитивных схемах, в основе которых лежит предположение о том, что значение физико-химической величины X представляется в виде суммы парциальных вкладов (13) отдельных фрагментов молекулы:

$$X = \sum n_i Y_i, \quad (13)$$

где n_i – число фрагментов i -того вида в молекуле; Y_i – вклад i -того фрагмента.

Парциальные вклады получают на основе экспериментальных данных.

Бенсоном [177,178] были разработаны эмпирические схемы расчета на основе положения об аддитивности и трансферабельности фрагментов молекул. Были рассмотрены различные приближения, которые использовались при построении подобных схем. В первом приближении отдельные типы атомов рассматривались без учета их окружения в молекулярных фрагментах. Однако такое пренебрежение не позволяло обеспечить высокую точность в оценке термодинамических характеристик и поэтому далее разрабатывались схемы на основе фрагментов с учетом их ближайшего окружения. В целом, приближение аддитивности вкладов атомов позволяет достаточно хорошо оценивать плотность, молярный объем, теплоемкость, однако эти подходы не столь эффективны для оценки энтальпий сублимации. В этом случае используют предположение об аддитивности групповых вкладов, где в качестве фрагментов рассматриваются вклады отдельных функциональных групп, таких как нитрогруппа, аминогруппа, кетогруппа, карбоксильная группа и др. Наиболее подробно использование таких схем для оценки энтальпии сублимации были рассмотрены в работах Бонди [204], Стайна [205] и Бурассо [206].

В целом, использование аддитивных схем ограничено определенными классами соединений, для которых известны экспериментальные данные по энтальпиям сублимации и образования. Кроме того, аддитивность термодимических характеристик нарушается эффектами упаковки молекул в кристаллах и различиями взаимодействий в упаковке.

Количественная зависимость «структура-свойство» представляет собой альтернативный аддитивному подход к оценке свойств химических соединений [207]. Важную роль в этой области играют методы машинного обучения, основанных на подходе QSPR-подход (Quantative Structure-Property Relationship) [208]. Имеется несколько публикаций, в которых методы QSPR с применением аппарата регрессии используются для оценки энтальпий образования небольших наборов неароматических полинитро- [209,210] и некоторых других нитросоединений [181]. В [181] использован целый ряд современных методов машинного обучения, включающий частичный метод наименьших квадратов (PLS), регрессию опорных векторов (SVR), быструю пошаговую линейную регрессию (FSMLR), гребенчатую регрессию (RR) и расширенный тип искусственных нейронных сетей (ИНС), последний из которых был применен для изучения способности этих методов прогнозировать энтальпию образования нитросоединений [181]. Этот метод позволяет выполнять распознавание образов на молекулярных графах и решать различные задачи классификации и регрессии.

Процедура построения моделей в QSPR заключается в следующем:

- (1) выбирается набор соединений и для каждого из них значение некоторого свойства (обычно из эксперимента);
- (2) полученное множество разбивается на обучающую и контрольную выборки;
- (3) для каждого соединения рассчитываются дескрипторы химической структуры (конкретные значения или параметры, характеризующие химическую структуру);
- (4) далее применяются статистические методы для нахождения корреляции между свойствами и значениями дескрипторов структур, принадлежащих обучающей выборке;
- (5) прогностическая способность проверяется с помощью контрольной выборки.

Полученную QSPR-модель можно использовать для предсказания этого свойства для соединений, не входящих в исходные наборы структур. Один из самых мощных способов представления химических структур в рамках подхода QSPR основан на использовании фрагментарных дескрипторов [211], на основе которых строятся линейные корреляционные функции вида (14):

$$P = K_0 + \sum K_i D_i + \varepsilon \quad (14)$$

для заданной группы соединений с известными экспериментальными значениями данного свойства. В уравнении (14) P является функцией целевого свойства, известная для всех соединений из обучающей выборки, при этом корреляция «структура-свойство» не устанавливается напрямую, а выражается как зависимость между целевыми свойствами и функциями D_i , которые и представляют собой структурные дескрипторы и определяются на основе структур уже исследованных соединений. После выбора наиболее коррелирующих с целевым свойством дескрипторов на основе метода наименьших квадратов строятся линейные регрессионные уравнения. В качестве критерия отбора используются коэффициент корреляции R , критерий Фишера F и другие параметры оценки статистических моделей.

Достаточно широко, особенно в области энергоемких соединений, используется схема Политцера, Мюррей и др. [212], которая может рассматриваться как разновидность QSPR моделей, где в качестве молекулярных дескрипторов используются параметры, отражающие распределение электростатического потенциала молекулярной поверхности. Авторы показали, что распределение электростатического потенциала может быть использовано не только как мощный инструмент интерпретации и предсказания реакционной способности, но также для определения свойств соединений с невалентными взаимодействиями со значительным переносом заряда или поляризацией, в том числе, и для расчетов их энтальпий сублимации.

Для расчета $\Delta_{\text{суб}}H_{298}^{\circ}$ авторами было предложено следующее уравнение:

$$\Delta_{\text{суб}}H_{298}^{\circ} = \alpha(SA)^2 + b\sqrt{\sigma_{\text{tot}}^2\vartheta} + c, \quad (15)$$

где коэффициенты α , b , c определяются путем минимизации отклонения расчетных и экспериментальных значений энтальпии сублимации, σ_{tot}^2 - степень изменчивости потенциала на молекулярной поверхности, ϑ - мера баланса между положительными и отрицательными экстремумами, SA - площадь молекулярной поверхности. Политцер и др. [194] опробовали данное уравнение в расчете энтальпии сублимации 34 органических молекул различных классов, в том числе, и для предсказания энтальпий сублимации энергоемких соединений [213,214]. Позднее данный метод был модифицирован в работе [215].

Точность расчета $\Delta_{\text{суб}}H_{298}^{\circ}$ всех представленных выше методов сильно зависит от использования при их разработке надежных экспериментальных данных по энтальпиям сублимации соединений и ограничены классами соединений, в них представленных. Поэтому для моделирования кристаллического и сокристаллического строения

органических веществ и расчета их энтальпии сублимации и далее энтальпий образования соединений в твердой фазе предпочтителен метод Атом-Атомных потенциалов (ААП), поскольку он практически независим от наличия экспериментальных данных и основан на реальной физической модели кристаллической упаковки. Метод позволяет учитывать специфические взаимодействия между молекулами в кристаллической решетке и рассчитывать энтальпию сублимации наиболее точно, при небольших вычислительных ресурсах, что продемонстрировано в работе [216], где для серии нитрозамещенных азолов были выполнены расчеты энтальпии сублимации, которые затем экспериментально подтвердились в работе [217]. В работе [53] помимо расчетов плотности и установления специфических контактов, также были рассчитаны энтальпии сублимации для серии ди- и триоксидов триазолотетразинов.

ГЛАВА 2. Оптимизация метода ААП для прогнозирования строения полиазотных кристаллов и сокристаллов

Учитывая достоинства и недостатки методов моделирования кристаллического строения органических веществ, представленные в Главе 1, базовой основой прогнозирования строения кристаллов и сокристаллов в наших исследованиях был избран метод Атом-Атомных потенциалов (ААП). Задачей работы явилась разработка *ab initio* предсказания структуры полиазотных кристаллов и сокристаллов от структурной формулы молекулы до кристаллической упаковки и последующие расчеты их физико-химических характеристик для оценки перспектив их использования в качестве энергоемких материалов.

2.1 Оптимизация параметров атом-атомных потенциалов для моделирования строения полиазотных соединений

В методе Атом-Атомных потенциалов (ААП) энергия кристаллической решетки ($U_{\text{решетки}}$) представляется в виде суммы Ван-дер-Вальсовых ($U_{\text{ВдВ}}$) и электростатических взаимодействий ($U_{\text{Кул}}$) (16):

$$U_{\text{решетки}} = U_{\text{ВдВ}} + U_{\text{Кул}}. \quad (16)$$

В стартовых моделях кристаллов оптимизируется энергия кристаллической решетки, т.е. параметры, описывающие строение элементарной ячейки (э.я.) кристалла, а также положение молекул в ней (17):

$$U = U_{\text{решетки}}(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, x_{i\dots N}, y_{i\dots N}, z_{i\dots N}, \varphi_{i\dots N}, \theta_{i\dots N}, \psi_{i\dots N}), \quad (17)$$

где $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ - параметры э.я., $x_{i...N}, y_{i...N}, z_{i...N}$ - координаты центра масс молекул, $\varphi_{i...N}, \theta_{i...N}, \psi_{i...N}$ - Эйлеровы углы молекул.

Варьируемые параметры кристаллической решетки (17) с $(6 + 6N)$ переменными включают шесть параметров э.я., $6N$ параметров молекул, представляемых в виде «жесткого тела» (N – количество независимых молекул/фрагментов в элементарной ячейке). Для расчета энергии ван-дер-вальсовых взаимодействий ($U_{ВДВ}$) нами использовались эмпирически подобранные параметры, описываемые либо потенциалом Леннард-Джонса «6-12» (6), либо потенциалом Бакингема «6-exp» (7):

$$U_{ij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (6)$$

$$U_{ij} = A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (7)$$

где r_{ij} - это расстояние между атомами i и j , A, B и C - параметры атом-атомных взаимодействий.

Выбор параметров A, B, C осуществлялся нами по результатам расчетов строения известных полиазотных соединений, изученных экспериментально (РСА). В качестве основных наборов атом-атомных потенциалов были выбраны ранее известные ЕСЕРР [152] (6-12) и FIT [76] (6-exp), хорошо зарекомендовавшие себя наборы в моделировании кристаллического строения H,C,N,O-содержащих соединений (Таблица 1).

Таблица 1. Параметры потенциалов FIT (6-exp) и ЕСЕРР (6-12)

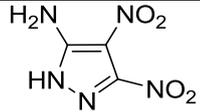
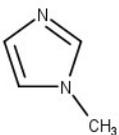
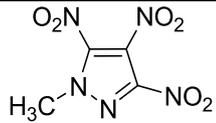
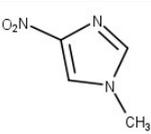
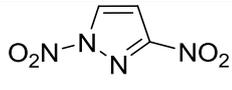
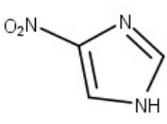
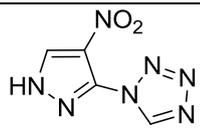
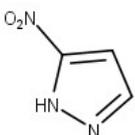
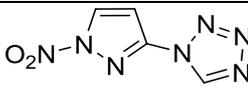
Взаимодействующие атомы		6-exp			6-12	
		A (ккал·моль ⁻¹)	C (ккал·моль ⁻¹ Å)	B (ккал·моль ⁻¹)	A (ккал·моль ⁻¹)	C (ккал·моль ⁻¹ Å ⁶)
H	H	32.6	2861	3.74	45.4	14371
H	C	137.8	15887	3.67	125.8	83479
H	N	104.4	13190	3.76	122.5	105094
H	O	93.5	12530	3.85	121.8	46673
H	H*	12.9	1852	4.20	45.5	11079
C	C	582.2	88231	3.60	370.5	475289
C	N	441.3	73306	3.69	366.4	592023
C	O	395.7	69709	3.78	367.9	289226
C	H*	54.7	10307	4.13	125.8	66292

N	N	334.1	60829	3.78	363.1	732634
N	O	299.5	57820	3.87	365.8	369150
N	H*	41.4	8549	4.22	122.5	84238
O	O	268.5	54982	3.96	369.2	170255
O	H*	37.1	8127	4.31	104.4	2456
H*	H*	5.1	1205	3.74	45.5	8429

H* - соответствует атому водорода, участвующему в образовании водородной связи.

Для подтверждения эффективности использования этих наборов в моделировании строения кристаллов энергоемких соединений (ЭС) было выполнено моделирование кристаллических упаковок ряда азолов, нитробензолов, фуруксанов **1–28** (Таблица 2), для которых были известны данные РСА, для чего для этих соединений был выполнен поиск в Кембриджской базе рентгеноструктурных данных. В большинстве рассматриваемых кристаллических структур в упаковке имеется одна симметрически независимая молекула, которая находится в общей позиции.

Таблица 2. Соединения исследованных азолов, нитробензолов и фуруксанов

№	Структурная формула	Название соединения	№	Структурная формула	Название соединения
1		1H-пиразол	15		3,4-динитро-1H-пиразол-5-амин
2		1-метил-1H-имидазол	16		1-метил-3,4,5-тринитро-1H-пиразол
3		1-метил-4-нитро-1H-имидазол	17		1,3-динитро-1H-пиразол
4		4-нитро-1H-имидазол	18		1-(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол
5		5-нитро-1H-пиразол	19		1-(1-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол

6		5-нитро-1Н- 1,2,4-триазол	20		2-фенилфуросан
7		4-нитро-1Н- 1,2,3-триазол	21		4,6- динитробензофур оксан
8		1-нитро-1Н- пиразол	22		БТФ
9		1-метил-4- нитро-1Н- имидазол	23		Нитробензол
10		2,4-динитро- 1Н-имидазол	24		1,2- динитробензол
11		3,4-динитро- 1Н-пиразол	25		1,3- динитробензол
12		3,5-динитро- 1Н-пиразол	26		1,4- динитробензол
13		3,4,5- тринитро-1Н- пиразол	27		1,3,5- тринитробензол
14		3,5-динитро- 1Н-пиразол-4- амин	28		1,2,3,4,5,6- гексанитробензол

В Таблице 3 представлены экспериментальные и расчетные параметры строения кристаллических соединений, которые были выбраны для апробации параметров силового поля при расчетах их строения. Первоначально для соединений **1-28** выполнялось преобразование данных из формата cif (crystallographic information file) в формат текстового файла, содержащего параметры элементарной ячейки и параметры жесткого тела, для чего для каждой независимой молекулы находили центр масс и его положение в рамках фракционных координат э.я., а также Эйлера углы. Затем геометрия каждой симметрически независимой молекулы рассматривалась отдельно. Для каждой геометрии молекул строилась модель зарядового распределения. После построения зарядовых моделей, молекулы располагались в э.я., согласно экспериментальным параметрам, полученным при преобразовании cif файла, и выполнялась минимизация ППЭ до получения ближайшего минимума. По результатам расчетов сравнивались кристаллические упаковки, соответствующие полученному минимуму и экспериментальным данным.

Таблица 3. Экспериментальные* и расчетные (в скобках) параметры э.я., плотность молекулярных кристаллов (ρ) и энергии кристаллических упаковок соединений **1-28**

№	a/Å	b/Å	c/Å	α /град	β /град	γ /град	ρ / г·см ⁻³	$\Delta_{\text{суб}}\text{H}^{\circ}(-U_{\text{решетки}})/$ ккал·моль ⁻¹
1	7.05	12.84	8.23	90	90	90	1.21	15.0 ^a
	(7.22)	(13.35)	(7.81)	(90)	(90)	(90)	(1.20)	(15.3)
2	5.99	8.15	9.70	90	90	90	1.14	11.3 ^b
	(5.99)	(8.45)	(9.86)	(90)	(90)	(90)	(1.09)	(17.2)
3	5.82	14.88	6.58	90	95	90	1.48	23.0 ^b
	(5.82)	(14.88)	(6.59)	(90)	(95)	(90)	(1.48)	(22.6)
4	6.95	9.91	7.30	90	119	90	1.71	26.4 ^b
	(7.06)	(9.90)	(7.50)	(90)	(122)	(90)	(1.68)	(26.0)
5	10.18	12.50	13.12	100	104	111	1.56	24.9 ^b
	(9.66)	(12.19)	(12.96)	(103)	(97)	(106)	(1.62)	(23.3)
6	8.78	10.07	9.97	90	107	90	1.79	24.4 ^b
	(8.99)	(10.18)	(10.09)	(90)	(109)	(90)	(1.74)	(24.6)
7	7.71	5.85	10.12	90	101	90	1.69	24.0 ^b
	(7.27)	(6.12)	(9.93)	(90)	(101)	(90)	(1.75)	(23.3)
8	7.33	10.03	7.20	90	116	90	1.58	15.1 ^b
	(7.33)	(10.14)	(7.03)	(90)	(114)	(90)	(1.57)	(16.0)

9	5.85	9.59	10.39	90	90	90	1.79	29.0 ^b
	(5.80)	(9.98)	(10.31)	(90)	(90)	(90)	(1.76)	(21.4)
10	10.12	18.49	6.33	90	90	90	1.77	26.8 ^b
	(9.95)	(18.13)	(6.59)	(90)	(90)	(90)	(1.77)	(27.4)
11	9.83	12.06	9.72	90	94	90	1.83	26.9 ^b
	(10.03)	(11.93)	(9.40)	(90)	(92)	(90)	(1.87)	(26.5)
12	10.61	10.37	10.49	90	90	90	1.82	25.6 ^c
	(10.63)	(10.30)	(10.41)	(90)	(90)	(90)	(1.84)	(24.2)
13	15.01	8.17	17.11	90	92	90	1.92	28.9 ^c
	(15.07)	(8.24)	(17.11)	(90)	(92)	(90)	(1.90)	(26.9)
14	4.73	4.73	27.06	90	90	90	1.90	-
	(4.90)	(4.55)	(27.12)	(90)	(90)	(90)	(1.90)	(24.4)
15	7.21	12.43	7.16	90	106	90	1.87	28.9 ^c
	(7.38)	(12.48)	(6.96)	(90)	(106)	(90)	(1.87)	(29.3)
16	11.92	8.34	8.48	90	90	90	1.71	24.9
	(11.69)	(8.23)	(8.52)	(90)	(90)	(90)	(1.76)	(25.3)
17(1)*	5.71	9.27	11.36	90	103	90	1.80	-
	(5.83)	(9.31)	(10.74)	(90)	(103)	(90)	(1.85)	(22.1)
17(2)*	5.71	9.27	11.36	90	103	90	1.80	-
	(5.80)	(8.93)	(11.28)	(90)	(104)	(90)	(1.85)	(22.3)
18	8.85	9.55	8.80	90	116	90	1.81	-
	(8.71)	(9.63)	(8.82)	(90)	(116)	(90)	(1.82)	(32.4)
19	5.10	7.35	18.61	90	90	90	1.72	-
	(5.00)	(7.53)	(18.93)	(90)	(90)	(90)	(1.69)	(24.6)
20	6.49	6.54	9.12	78	72	85	1.49	-
	(6.44)	(7.02)	(9.15)	(75)	(72)	(83)	(1.42)	-
21	6.92	6.41	9.52	90	100	90	1.81	-
	(7.41)	(6.19)	(9.79)	(90)	(108)	(90)	(1.76)	-
22	6.96	20.2	6.34	90	90	90	1.90	25.8 ^c ; 40.1 ^d
	(6.92)	(19.5)	(6.52)	(90)	(90)	(90)	(1.90)	(25.6)
23	3.80	11.62	12.98	90	95	90	1.43	15.9
	(3.86)	(11.87)	(12.95)	(90)	(93)	(90)	(1.38)	(15.6)
24	7.95	12.98	7.42	90	112	90	1.64	22.8
	(7.96)	(13.03)	(7.11)	(90)	(111)	(90)	(1.62)	(22.71)

25	14.08	13.29	3.80	90	90	90	1.62	20.8
	(14.24)	(13.52)	(3.69)	(90)	(90)	(90)	(1.58)	(22.76)
26	5.66	5.37	10.91	90	92	90	1.68	22.5
	(5.66)	(5.37)	(10.81)	(90)	(92)	(90)	(1.67)	(22.64)
27	12.9	5.72	11.29	90	98	90	1.72	25.6
	(12.78)	(6.03)	(11.16)	(90)	(102)	(90)	(1.68)	(23.51)
28	13.22	9.13	9.68	90	95	90	1.98	–
	(13.20)	(8.95)	(9.79)	(90)	(96)	(90)	(2.09)	(30.55)

* Молекула **17** в кристалле разупорядочена по двум положениям с равной заселенностью.

^a Экспериментальные данные [218].

^b Экспериментальные данные [219].

^c Экспериментальные данные [217].

^d Экспериментальные данные [220]

Как следует из результатов, параметры оптимизированных кристаллических структур хорошо согласуются с данными РСА. Для рассчитанных энтальпий сублимации наибольшие расхождения наблюдаются для соединений **2,9,22**. Следует отметить, что для соединения **2** относительная масса молекулы больше, чем для соединения **1**, однако, как правило, чем больше масса молекулы и количество атомов в ней, тем возможно большее количество взаимодействий существует между атомами и, соответственно, тем больше энергия кристаллической решетки (энтальпия сублимации). Поэтому значение в $11.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ [219] нам представляется несколько заниженным.

Соединение **22** (БТФ) - известное энергоемкое соединение, для которого в 1999 г. была измерена энтальпия сублимации, которая составила $40.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ [220]. Согласно нашим расчетам, энтальпия сублимации должна равняться $25.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ и потому полученное в эксперименте значение представлялось нам чрезвычайно завышенным. Действительно, такие большие значения $\Delta_{\text{суб}}H^{\circ}$ характерны для веществ с большими молекулами, например, такими, как фуллерен, имеющий энтальпию сублимации в $\sim 40 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ [221], состоящий из 60 атомов. Рассчитанное нами значение позднее подтвердилось в работе Муравьева [217] и составило $25.8 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Кроме того в этой работе были подтверждены $\Delta_{\text{суб}}H^{\circ}$, рассчитанные нами для соединений **12,13,15**.

В целом, полученные значения энтальпии сублимации находятся в хорошем соответствии с имеющимися экспериментальными термодимическими данными для полиазотных соединений, что позволило сделать вывод об эффективности силовых полей, используемых нами для моделирования строения энергоемких соединений и оценке их $\Delta_{\text{суб}}H^{\circ}$.

2.2 Оптимальные модели эффективных зарядов на атомах в молекулах и МЭП

В отличие от наборов эмпирических атом-атомных потенциалов, описывающих ван-дер-ваальсовы взаимодействия и переносимых из молекулы в молекулу, при моделировании строения соединений распределение электронных зарядов (ЭЗ), необходимое для расчета кулоновских взаимодействий в кристаллах ($U_{\text{Кул}}$), такой переносимостью не обладает. Электростатические взаимодействия в законе Кулона представляются взаимодействием точечных зарядов и выбор зарядовых моделей, им соответствующий, широк: это могут быть Малликовские и натуральные заряды, заряды, имитирующие молекулярно-электростатический потенциал (МЭП). МЭП [222] - физически наблюдаемая величина, фундаментальное понятие в квантовой химии (это скалярное поле единичного заряда, заданного в объеме каждой точки). Методика получения МЭП, используемая нами, была разработана А. Дзябченко [102] и реализована в его программном комплексе FitMER [102]. Вокруг молекулы рассматривается некий объем, внутри которого строится сетка, в которой выбираются «узлы» из множества точек N (это десятки и сотни тысяч), равномерно распределенных внутри этого объема. МЭП рассчитывается в заданной точке объема, ограниченного областью, не меньшей ван-дер-ваальсовых радиусов, и не большей 9 \AA , поскольку межмолекулярные взаимодействия на большем расстоянии отсутствуют. МЭП рассчитывается только между этими контурами, т.е. для каждой точки из множества N находится скалярная величина МЭП именно в этой точке. Данные, соответствующие квантово-химическому МЭП (МЭП-КХ), записываются в специальный файл. Далее можно было бы использовать этот МЭП-КХ для расчета кристаллической упаковки, но, поскольку количество точек очень велико, то расчет одного простейшего соединения, даже для одной кристаллической пространственной группы симметрий, занял бы годы и потому в подходе, разработанным А. Дзябченко, эта сложность преодолевается следующим образом: берется число точек, соответствующее количеству атомов в молекуле, и далее моделируется некий модельный МЭП (МЭП-М), соответствующий конечному числу зарядов, который сравнивается с МЭП-КХ, основанном на расчете решения уравнения Шредингера и электронной плотности, т.е. электростатический потенциал единичного точечного заряда в точке r вычисляется из волновой функции, согласно уравнению (18):

$$V(r) = \sum_L Z_L |r - R_L|^{-1} - \sum_{mn} P_{mn} \int \varphi_m \varphi_n dr' |r - r'|^{-1}, \quad (18)$$

где коэффициенты P_{mn} - элементы матрицы плотности волновой функции молекулы; ϕ_m - функция атомного базиса. Первый член выражения представляет суммирование по всем ядрам, второй - суммирование по всем электронам.

Задача состоит в том, чтобы МЭП-КХ и МЭП-М были как можно ближе по значениям друг к другу, т.е. точечные заряды подбираются таким образом, чтобы разница |МЭП-КХ-МЭП-М| была минимальной. В принципе, для этих целей широко применяются модели распределенных мультиполей, которые позволяют получить высокую точность аппроксимации МЭП и электростатических зарядов, однако значительно усложняются формулы для расчета межмолекулярной энергии и повышаются требования ко времени расчета, что серьезно сдерживает применение моделей распределенных мультиполей к моделированию свойств и структур больших молекулярных систем. Повысить точность аппроксимации МЭП, не прибегая к моделям распределенных мультиполей, можно с помощью увеличения количества зарядовых центров (узлов сетки), а также учетом смещения зарядов в объеме молекулы. Модели такого типа также были предложены А. Дзябченко и реализованы в его программном комплексе FitMEP [102].

Для оценки качества аппроксимации полученной зарядовой модели молекул использовалось относительное среднеквадратическое отклонение ($R_{отк}$) потенциала точечных зарядов от молекулярного квантово-химического потенциала. Исходя из того факта, что наиболее точная аппроксимация МЭП критична для моделирования кристаллических упаковок, нами были разработаны модели смещенных зарядов (МСЗ). На примере соединений БТФ и ФТДО, для которых мы выполнили предсказание их кристаллической структуры, а также их сокристаллических упаковок, были выбраны модели МСЗ, которые сравнивались с моделью зарядов по Малликену (Рис. 1).

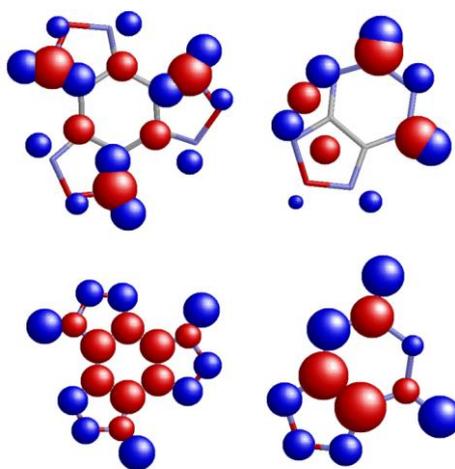


Рис. 1. Распределение зарядов в молекулах БТФ и ФТДО в моделях МСЗ (вверху) и зарядов по Малликену (внизу). Положительные заряды отмечены красным цветом, синим – отрицательные. Величина заряда пропорциональна объему сферы (визуализация выполнена с помощью программы RasMol [223]).

В модели МСЗ заряды уточнялись по их величине и положению, отличным от положения центра атома. Заряды по Малликену были рассчитаны для сравнения качества приближения МЭП к МСЗ. Как видно из результатов расчета (Таблица 4), в МСЗ положения зарядовых центров смещены в пространстве относительно центра атомов, что позволяет учесть наличие неподеленных электронных пар, а также некоторую специфику строения N-оксидных связей.

Таблица 4. Результаты аппроксимации МЭП для молекул БТФ и ФТДО (МЭП-КМ - расчеты B3LYP/6-31G (d, p); МСЗ - модели зарядов по Малликену)

Соединения	Тип модели	ДМ, μ	Q_{xx}^b	Q_{yy}^b	Q_{zz}^b	Q_{xy}^b	Q_{xz}^b	Q_{yz}^b	R^c (ккал·моль ⁻¹)	$R_{отн}^d$ %
БТФ	Малликен	0	-17.56	-17.56	35.11	0	0	0	6.98	157
	МСЗ	0	-7.35	-7.35	14.69	0	0	0	0.05	1.2
	КМ	0	1.72	-7.32	14.64	0	0	0	-	-
ФТДО	Малликен	2.06	-3.43	-7.75	11.18	0.90	0	0	3.457	58
	МСЗ	1.29	-4.08	-5.17	9.25	-0.23	0	0	0.045	1.3
	КМ	1.29	-4.08	-5.16	9.24	-0.23	0	0	-	-

^aДМ – дипольный момент (D).

^b Q_{xx} , Q_{yy} , Q_{zz} , Q_{xy} , Q_{xz} , Q_{yz} — компоненты молекулярного квадрупольного момента ($Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$).

^cR — среднеквадратичное отклонение модельного МЭП от рассчитанного квантово-химического.

^d $R_{отн}$ — относительная среднеквадратичная ошибка аппроксимации МЭП.

Разработанные нами модели точечных зарядов (МСЗ) позволили довольно точно воспроизводить соответствие точечных зарядов МЭП при относительной погрешности в аппроксимации порядка 1% (Таблица 4). Далее модель МСЗ применялась нами для описания зарядового распределения всех моделируемых объектов.

2.3 Конструирование стартовых моделей кристаллической решетки, их оптимизация и расчеты энтальпии сублимации и образования

Стартовой «строительной единицей» модели кристаллической решетки для последующей ее оптимизации являлись результаты расчетов геометрического строения молекул на основе их структурных формул. 3D-модели получали оптимизацией геометрии методами теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP/6-31G(d,p) с использованием программного комплекса Gaussian 09 [224]. Выбор данного функционала и базиса был обусловлен тем, что многочисленные расчеты

свидетельствовали о высокой точности этого метода при расчетах геометрии полиазотных соединений [224] при достаточно высокой скорости вычислений и тем, что параметры атом-атомных потенциалов были наиболее эффективны именно для этого метода и для данного базисного набора. Оптимизированная геометрия молекул в совокупности с их зарядовыми моделями (МСЗ) представлялась в кристалле как жесткое тело, в которой заряды описывались как псевдоатомы, положение которых оптимизировалось, согласно вышеописанной процедуре. Если в молекуле имелись торсионные углы, которые могли изменяться под действием кристаллического поля, то молекула рассматривалась как «гибкая система», построенная из жестких фрагментов, которые могли вращаться вокруг валентных связей.

Как выше указывалось, из 230 пространственных групп симметрии молекулярных кристаллов совсем небольшая часть характерна для органических кристаллов. Это дает возможность ограничить глобальный поиск оптимальных упаковок кристаллов статистически наиболее часто встречающимися группами. При прогнозировании кристаллического строения, генерация и минимизация стартовых кристаллических упаковок для последующего поиска глобального минимума осуществлялась в наиболее распространенных пространственных группах симметрии: $P2_1/c$, $P2_12_12_1$, $P-1$, $P2_1$, $Pbca$, $C2/c$, $Pna2_1$, $Pca2_1$, Cc , $C2$, $P1$, $Pbcn$, $Pccn$, которые по результатам статистической обработки Кембриджской базы данных покрывают более 85% всех экспериментально исследованных молекулярных кристаллов, содержащих одну или несколько независимых молекул в э.я. [121]. Именно в этих пространственных группах и выполнялась генерация стартовых моделей кристалла и сканирование ППЭ, путем перебора всех возможных положений молекул в элементарной ячейке.

Стартовые модели кристаллической упаковки формировались следующим образом: поочередно выбирали один из 8 векторов смещения молекулы относительно начала координат, компоненты которого имели значения ноль или четверть длины трансляции э.я. Этот вектор комбинировался с одной из 1080 матриц ориентаций, равномерно распределенных в пространстве трехмерных вращений «жесткого тела», как целого, причем в зависимости от собственной симметрии молекулы число независимых комбинаций снижалось многократно. Для заданных комбинаций векторов смещения и матриц ориентации молекул генерировались стартовые модели структуры кристаллов, не содержащие аномально коротких межмолекулярных контактов. Сгенерированную модель структуры кристаллической упаковки оптимизировали.

Для расчетов кристаллической упаковки по описанной выше процедуре использовалась программа PMC (Packing molecules in crystal) [110]. Принципиальные особенности этой программы заключаются в следующем:

(1) Вариант метода ускоренной сходимости (по Вильямсу [225]) применялся для обеспечения суммирования энергии электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, что обеспечивало десятикратное увеличение скорости вычислений. Расчет энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий для обратной решетки не проводился. Решеточные суммы электростатических сил рассчитывались методом Эвальда-Берто [225,226]. Энергией электростатических взаимодействий в обратной решетке (U_{coul}) при минимизации также пренебрегали, а рассчитывали лишь в экстремуме, внося поправку к электростатической энергии в прямом пространстве и, следовательно, в полную энергию кристалла оптимизированной структуры.

(2) Гибкие молекулы рассматривались как сочленение отдельных фрагментов, связанных потенциалом квадратичного вида. Энергия сопряженных ароматических фрагментов определялась как функция торсионного угла t вида $V_{\text{тор}}=V_0\sin(t)$ [227].

(3) Градиенты энергии рассчитывались аналитически, а их соответствующие выражения учитывали указанную выше ускоренную сходимость.

(4) В нижней части локального минимума ППЭ дальнейший поиск выполнялся по специальной процедуре [228] с учетом «белых шумов» (локальных минимумов, разделенных крайне маленьким энергетическим барьером). В этой процедуре для исходной модели выбирался список всех межатомных контактов, вносящих вклад в энергию решетки (т.е. имеющих расстояние, меньшее некоторого предельного расстояния). Этот список контактов не обновлялся при минимизации. Процедура минимизации выполнялась по квази-ньютоновскому алгоритму Флетчера-Пауэлла [229].) Таким образом, фиксированный список контактов обеспечивал идеальную гладкость оптимизируемой функции. Однако такая функция U' оказывается лишь приближением к реальной функции энергии U , так как новые контакты могут попасть в «правильную» область суммирования, а другие – могли выйти из нее в процессе минимизации. Поэтому следующим шагом явилось обновление списка контактов и уточнение U' путем последующей минимизации, начатой с предыдущего минимума. При необходимости выполнялось несколько таких шагов уточнения до достижения сходимости между последующими шагами.

(5) При проведении локальной минимизации при старте из произвольной точки ППЭ могут возникать физически нереалистичные короткие контакты и происходить сходимость процесса к нереальному, высокоэнергетическому минимуму. Избегать таких

минимумов можно, во-первых, обрезанием «вершины» межатомной потенциальной функции, т.е. приравниванием всех энергетических вкладов $U(r)$, у которых межатомное расстояние меньше некоторого критического значения к $U(r')$, и которое задается, согласно $U(r)=U(r')$, где $r < r'$, причем r' обычно устанавливается на 1 \AA короче, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов, и во-вторых, - величина изменения структурных параметров на начальном этапе каждой минимизации находится в некоторых пределах: обычно $0.5\text{—}1.0 \text{ \AA}$ для трансляционных параметров и $20\text{—}30^\circ$ для Эйлеровых углов и углов элементарной ячейки.

После выполнения сканирования ППЭ часто возникает проблема наличия нескольких эквивалентных описаний полученных структур, то есть несколько структур, различающихся по параметрам жесткого тела, могут соответствовать одному минимуму и не являться уникальными. Для решения этой проблемы в используемом нами программном комплексе CRYCOM (CRYstal COMparison), разработанным А. Дзябченко [125], предсказанные структуры сравнивались между собой, а дубликаты устранялись из дальнейшего рассмотрения. После удаления всех дубликатов выполнялось ранжирование полученных кристаллических структур по значениям соответствующих им энергий. Структуры, соответствующие десяти наиболее глубоким минимумам, сравнивались с экспериментальной структурой, если она известна, также с помощью программы CRYCOM.

Описанная методика использовалась и для моделирования строения сокристаллов. Для прогнозирования возможности сокристаллизации выполнялась оценка изменения энергии решетки в результате этого процесса (19):

$$\Delta U = U_{cc} - nU_{c1} - mU_{c2}, \quad (19)$$

где U_{cc} - энергия решетки сокристалла, U_{c1} , U_{c2} - энергии решетки компонентов, n и m - молярная доля компонентов.

Энтальпия образования в газовой фазе в $(\Delta H_{f(298)}^o(r))$ оценивали с помощью комплексных квантово-химических методов семейства Complete Basis Set (CBS) [188], описанных в литературном обзоре диссертации, и интегрированных в программный комплекс Gaussian 09. Энтальпия сублимации $\Delta_{суб}H^o$ принималась равной энергии кристаллической решетки, взятой с обратным знаком, а температурный фактор из-за малости этой величины не учитывался.

Энтальпия образования в твердой фазе рассчитывалась, согласно уравнению (11):

$$\Delta H_{f(298)}^o(\text{кр}) \approx \Delta H_{f(298)}^o(r) - \Delta_{суб}H^o, \quad (11)$$

Детонационные и некоторые другие характеристики веществ рассчитывались Д. Хакимовым (ИОХ РАН) по методу Камлета-Якобса [230] и с использованием авторских схем [180] А. Смирновым (ГосНИИмаш им. В.В. Бахирева, Дзержинск).

Все сокристаллические формы были получены к.х.н. В. Зеленовым (ИОХ РАН), а РСА исследования выполнены М. Миняевым (ИОХ РАН) и И. Федяниным (ИНЭОС РАН).

ГЛАВА 3. Моделирование строения сокристаллов полиазотных соединений и оценка их физико-химических характеристик.

Основными коформерами для моделирования структур сокристаллов и прогнозирования их свойств по ряду причин были выбраны два гетероциклических соединения, содержащих *N*-оксидные фрагменты, а именно [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид (фуразано-тетразиндиоксид, ФТДО) и бензотрифуроксан (БТФ). Во-первых, эти безводородные гетероциклические соединения имеют высокую положительную энтальпию образования и довольно высокую плотность монокристаллов. Во-вторых, они обладают отличной комплексообразующей способностью [231]. Вследствие значительного энергосодержания, рассматриваемые гетероциклы имеют ограниченное практическое применение, связанное с их повышенной чувствительностью к различного рода воздействиям, однако их сокристаллизация с соединениями других классов энергоёмких, но менее чувствительных веществ может оказаться продуктивным подходом к созданию композиций, обладающих меньшей чувствительностью при сопоставимой энергетической эффективности.

В настоящее время известен ряд успешных примеров получения энергоёмких сокристаллов, для которых удалось уменьшить чувствительность и немного повысить термостабильность относительно исходного, более чувствительного коформера [173,232–234]. Однако, ограниченная экспериментальная база не позволяла выявить какие-либо закономерности между строением коформеров и их способностью к сокристаллизации. Вот почему в настоящей работе на основе моделирования кристаллического строения исходных компонентов и их сокристаллов, выполнено расчётное прогнозирование самой возможности сокристаллизации. Часть из рассмотренных композиций была получена и исследована методом РСА, что позволило сопоставить расчётные характеристики с экспериментальными и сделать определённые выводы по формированию сокристаллической решётки и об основных мотивах упаковки.

Для моделирования строения и оценки физико-химических свойств сокристаллов полиазотных соединений были использованы методические разработки и программные комплексы, представленные во второй главе диссертации.

3.1 Монокристаллы изомеров БТФ

В 1996 г. Головиной с соавторами была опубликована работа [235] о кристаллической упаковке изомера **29** бензотрифуроксана (бензо-*трис*-(1,2,5-оксадиазолил)оксид) с молекулярной симметрией C_s (Рис. 2). Следует отметить, что в открытых источниках метод синтеза данного изомера отсутствует. Авторы изучали строение кристалла указанного соединения и кинетику его изомеризации в стабильную молекулярную форму **22**, кристаллическая структура которой была ранее опубликована Кэди, Ларсоном и Кромером [236]. При нагревании соединения **29** до 120–135 °С часть молекул кристалла переходит в стабильную молекулярную форму с симметрией C_{3h} . Изомер кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/a$ с двумя независимыми молекулами в элементарной ячейке с плотностью МК 1.911 г·см⁻³. В Кембриджской базе кристаллических структур (в cif-файле), ассоциированным со статьей, отсутствуют данные о расположении атомов в э.я.

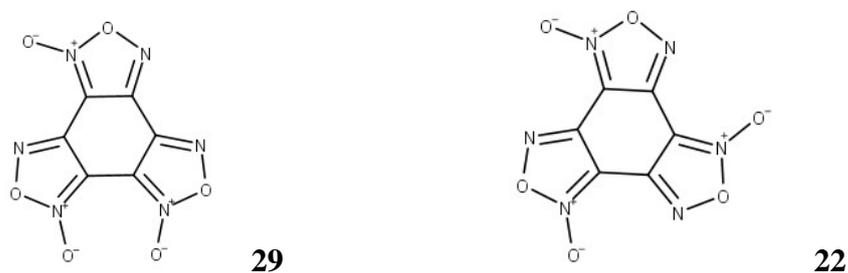


Рис. 2. Структуры изомерных молекул БТФ **22** и **29**.

Экспериментально измеренная энергия активации реакции изомеризации в кристалле составила 19.1 ккал·моль⁻¹. Важно отметить, что, химическая форма молекул БТФ, как и их кристаллическая структура, сильно зависят от температурных диапазонов их существования. Поскольку мы рассматривали БТФ как базовое соединение для предсказания строения его сокристаллов, то посчитали необходимым вначале смоделировать возможный процесс изомеризации БТФ и кристаллическое строение обоих его изомеров.

Ранее проведенные [237] квантово-химические расчеты (DFT/6-31G(d)) строения **22** и **29** в газовой фазе указывают на термодинамическую предпочтительность молекулы **22** по сравнению с молекулой **29** (разность энергий составляет 7.1 ккал·моль⁻¹), что, вероятно,

обусловлено взаимным отталкиванием отрицательно заряженных *N*-оксидных атомов кислорода в соседних соседних фуроксановых циклах.

Выполненное нами моделирование кристаллической упаковки соединения **22** согласуется с данными РСА. Энтальпия сублимации кристалла составила 25.63 ккал·моль⁻¹, что находится в согласии с недавно выполненным измерением (25.58 ккал·моль⁻¹) [217].

Сканирование ППЭ кристалла изомера **29** проводили в пространственной группе P2₁/a (Z'=2). По результатам поиска глобального минимума ППЭ определена упаковка, несколько отличающаяся от экспериментальной по параметрам элементарной ячейки (Табл. 4). Отсутствие данных по положению атомов в э.я. этого соединения в Кембриджском банке делает невозможным полное сравнение расчётных и экспериментальных данных кристаллического строения изомера **29**, но позволяет сравнить размеры э.я.

Таблица 4. Параметры расчетной и экспериментальной э.я. изомера БТФ **29**.

Изомер	a/Å	b/Å	c/Å	α/град	β/град	γ/град	ρ/г·см ⁻³	U _{решетки} /ккал·моль ⁻¹
29 (эксп.)	14.66	10.22	12.03	90	103.7	90	1.91	—
29 (расч.)	15.45	10.80	10.60	90	104.6	90	1.95	-54.0

Полученные нами размеры э.я. находятся в согласии с данными РСА, указанными в [235]. Визуальное сравнение рассчитанной и экспериментальной кристаллической структуры изомера **29** указывает на их схожесть (Рис. 3).

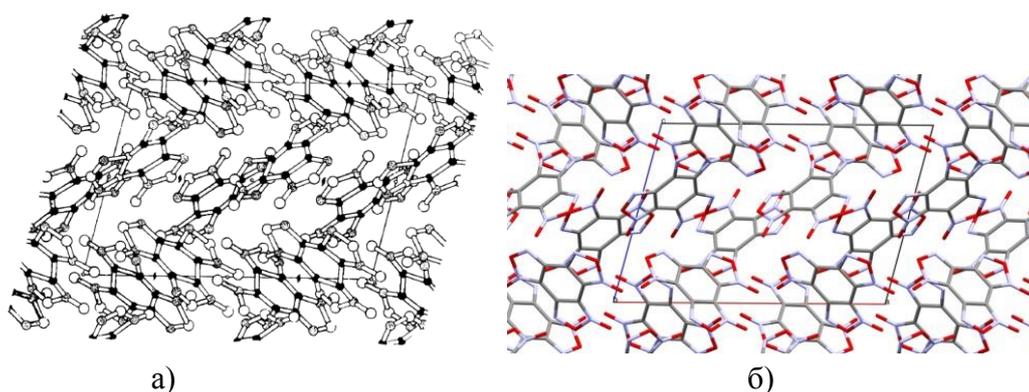


Рис. 3. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) кристаллические упаковки изомера **29** в проекции э.я. со стороны [101].

Для получения структурных и энергетических данных гибридной фазы, которая возникает в результате частичной изомеризации молекул соединения **29**, выполнялось

сканирование ППЭ этой фазы, в которой присутствуют молекулы изомерных форм **29** и **22** в пространственной группе $P2_1/a$. Наиболее глубокий минимум соответствует энергии решетки -52.4 ккал·моль $^{-1}$ (Табл. 4).

Таблица 4. Параметры расчетной и экспериментальной э.я. кристалла гибридной формы в кристалле после частичной изомеризации БТФ.

Изомер	a/Å	b/Å	c/Å	α /град	β /град	γ /град	ρ /г·см $^{-3}$	$U_{\text{решетки}}/\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
22+29 (эксп.)	15.08	10.17	11.74	90	102.2	90	1.90	—
22+29 (расч.)	15.65	11.16	10.11	90	102.5	90	1.94	-52.4

Моделирование позволило визуально сопоставить кристаллические упаковки (э.я.) до и после изомеризации (Рис. 4).

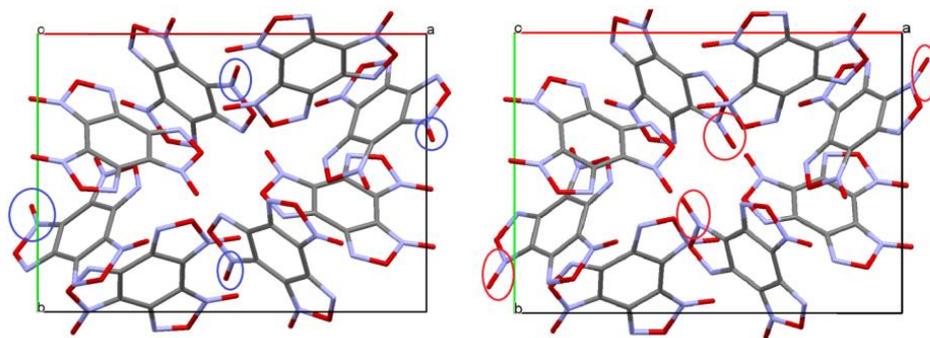
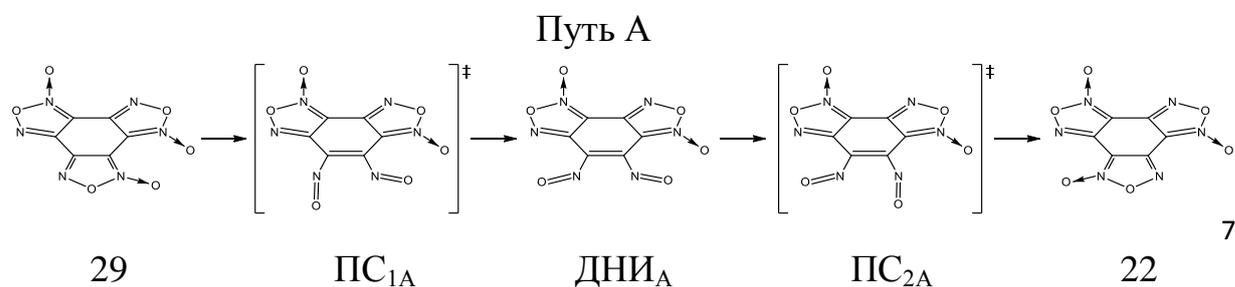


Рис. 4. Расчетные кристаллические упаковки: соединение **29** – слева, гибридная фаза – справа. Овалами выделены группы, претерпевающие изомеризацию. Проекция упаковок представлена со стороны э.я. [110].

Из расчётов следует, что кристаллическая упаковка соединения **22** на 1.6 ккал·моль $^{-1}$ более энергетически выгодна по сравнению с гибридной упаковкой, что увеличивает вероятность образования кристалла **22** при нагревании раствора, содержащего оба изомера. Для выяснения энергетических аспектов изомеризации, нами было проведено квантово-химическое моделирование процесса изомеризации. В качестве наиболее вероятных механизмов реакции изомеризации соединения **29** рассмотрено два возможных пути, исследованных ранее на примере бензофуросана[238].



реакции в газовой фазе наблюдается энергетическая предпочтительность пути А, однако малое численное её выражение ($0.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) не позволяет выделить этот путь в качестве преимущественного. Незначительное увеличение активационных барьеров с ростом полярности реакционной среды в ряду газ–ацетон–вода может объясняться последовательным уменьшением полярности молекул и переходных состояний в процессе изомеризации молекулы **29**, обладающей отличным от нуля дипольным моментом, в отличие от молекулы **22**, с нулевым дипольным моментом. Как и ожидалось, молекула БТФ **22** с C_{3h} симметрией термодинамически выгоднее изомера **29** с симметрией C_s , у которого экзоциклические атомы кислорода фуроксановых циклов пространственно сближены. Численное выражение энергетического преимущества соединения **22** в газовой фазе составляет $2.2 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($2.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ в растворе). Найденная величина потенциального барьера реакции ($\sim 30 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) ближе к энергии активации изомеризации ациклических фуроксанов ($\sim 25\text{--}30 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$), нежели к ее значению для бензофуроксанов ($5\text{--}15 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) [238,239].

Таким образом, смоделировано кристаллическое строение БТФ-изомеров (**22** и **29**) и их гибридной формы (**22+29**) и рассчитаны энергии их кристаллических решёток. Показано, что образование кристалла **29** на $1.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ энергетически выгоднее, чем образование гибридного кристалла, где молекулы **22** и **29** одновременно находятся в элементарной ячейке. Расчётные данные кристаллических упаковок до и после реакции изомеризации согласуются с экспериментальными параметрами. Определено, что кристаллизация изомера **29** в индивидуальном виде предпочтительна нежели кристаллизация гибридной фазы, а энергетический выигрыш от изомеризации **29** в кристалле гибридной фазы и перехода к стабильной **22** составляет $\sim 0.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3.2 Монокристаллы изомерных фуроксанотетразинтриоксидов

Фуроксановые аналоги ФТДО в настоящее время не синтезированы. Попытка получить фуроксанотетразинтриоксиды (ФТТО) **30** и **31** (Рис. 6) «классическим» методом нитрования-аннелирования из амино-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксанов сопровождалась восстановлением фуроксанового цикла с образованием ФТДО [240] и потому, в настоящее время, соединения **30** и **31** являются гипотетическими и их кристаллографические данные, естественно, отсутствуют. Между тем, предсказание кристаллических упаковок этих соединений помогло бы понять влияние экзоциклического атома кислорода фуроксанового фрагмента на изменение упаковки кристалла в сравнении с фуразановым аналогом (ФТДО).

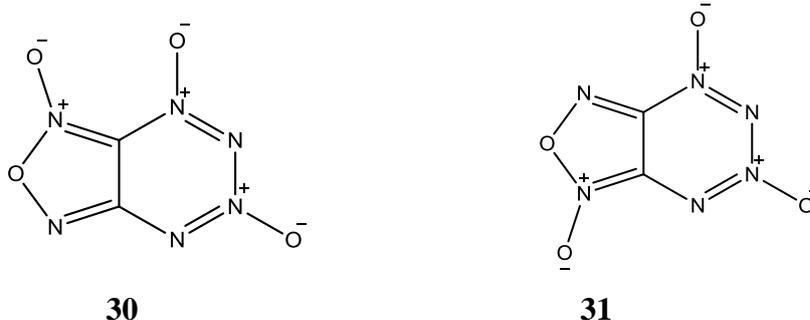


Рис. 6. Структуры молекул ФТТО **30** и его изомера **31**.

Физико-химические и энергетические параметры соединений **30** и **31** были ранее рассчитаны [241] с использованием методов QSPR, которые не имеют реальной физической модели кристаллической структуры соединений, что для гипотетических соединений, часто приводит к значительным ошибкам в оценке их свойств. Поэтому нами была смоделирована кристаллическая упаковка (методом ААП) и оценены энтальпии сублимации и плотность МК, позволившие более реалистично оценить физико-химические и термодинамические свойства изомеров **30** и **31**. Для моделирования использовали набор параметров атом-атомных потенциалов ЕСЕРР вида 6-12 [152] в комбинации с МСЗ. Результаты предсказания представлены в Таблице 6.

Таблица 6. Параметры элементарной ячейки, соответствующей глобальному минимуму кристаллов изомеров ФТТО.

ФТТО	ПГ	a/Å	b/Å	c/Å	α/град	β/град	γ/град	ρ/г·см ⁻³	U _{решетки} /ккал Моль ⁻¹
30	<i>P2₁2₁2₁</i>	10.64	7.14	7.74	90	90	90	1.945	-21.19
31	<i>Pbca</i>	17.22	8.01	8.42	90	90	90	1.967	-20.76

Наиболее глубокий минимум ППЭ для соединений **30** и **31** и соответствующие кристаллические упаковки были обнаружены в пространственных группах *P2₁2₁2₁* и *Pbca*, соответственно (Таблица 6). На основе предсказанных энергий кристаллических решеток и рассчитанных энтальпий образования в газовой фазе, мы оценили энтальпии образования в твёрдой фазе и плотности МК, что позволило выполнить некоторые расчёты детонационных характеристик, свидетельствующие о высоких значениях теплоты взрыва: 2020 кал·г⁻¹ (**30**) и 2018 кал·г⁻¹ (**31**) и, следовательно, эти соединения можно отнести к высокоэнергетическим. Для сравнения, фуразанотетразиндиоксид является одним из наиболее энергоёмких соединений и имеет теплоту взрыва 1935 кал·г⁻¹, однако, высокочувствителен и, как следствие, его область применения в виде индивидуального соединения крайне ограничена.

3.3 Кристаллическая структура бензольного сольвата ФТДО и моделирование кристаллической упаковки ФТДО

Успешное моделирование структуры кристаллов индивидуальных изомеров БТФ **22** и **29** явилось основой моделирования структуры и многокомпонентных кристаллов, для чего вначале было выполнено исследование двухкомпонентного сольвата ФТДО–бензол. Выбор [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида (фуразанотетразин-диоксида, ФТДО) в качестве объекта исследования был не случаен. ФТДО мы предполагали использовать в качестве базового соединения при прогнозировании возможности сокристаллизации с другими энергоёмкими компонентами. Хотя кристаллическая структура соединения была неизвестна, - имелись экспериментальные данные о кристаллическом строении ее сольвата. Мы выполнили прогнозирование структуры сольвата ФТДО–бензол и сравнили результаты моделирования с его экспериментальными кристаллографическими данными с тем, чтобы подтвердить эффективность силового поля и методики моделирования МЭП для такого рода объектов. Опираясь на успешные результаты моделирования сольвата, был выполнен прогноз структуры и «чистого» ФТДО.

Как следует из результатов РСА, сольват ФТДО–бензол (1:1) кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$, $Z=4$ с параметрами решетки $a=6.62$, $b=11.86$, $c=13.06$ Å, $\beta=101^\circ$ и плотностью МК 1.55 г·см⁻³, причем в сольвате наблюдается ориентационное разупорядочение молекул ФТДО с равными статистическими весами (Рис.7).

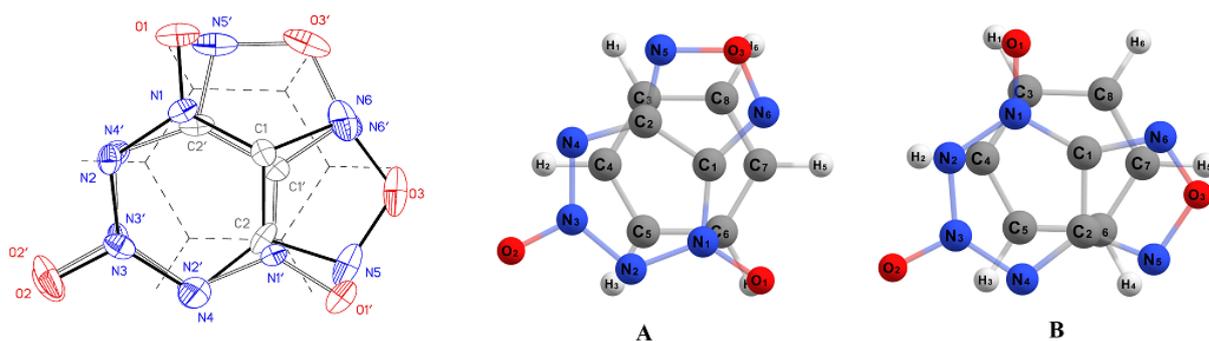


Рис 7. Различные ориентации молекулы ФТДО в сольвате ФТДО–бензол.

Можно предположить, что наблюдаемое разупорядочение связано с наложением монокристаллических доменов «идеальных» упаковок двух типов, отвечающих двум разным молекулярным комплексам (А и В), в которых молекула ФТДО повернута на 180° относительно плоскости, проходящей через атомы O2 и N6. В результате моделирования кристаллических упаковок в статистически наиболее реализуемых пространственных

группах симметрии было получено 10 наиболее глубоких минимумов ППЭ сольвата, соответствующие кристаллическим упаковкам, представленным в Таблице 7.

Таблица 7. Параметры э.я. десяти наиболее глубоких минимумов сольвата ФТДО–бензол (1:1) (выделена предсказанная кристаллическая структура, которая совпала с исследованной экспериментально).

Пространственная группа	a/Å	b/Å	c/Å	α/град	β/град	γ/град	ρ/ г·см ⁻³	U _{решетки} / ккал·моль ⁻¹
P2 ₁ /n, Z=4(A)	6.68	11.65	13.06	90	101	90	1.558	-33,42
P2 ₁ /n, Z=4	6.79	10.40	14.22	90	90	90	1.546	-33,25
P2 ₁ /n, Z=4	13.45	11.79	6.40	90	101	90	1.562	-33,21
$\overline{P1}$, Z=2	14.45	6.74	6.51	72.7	56	87.6	1.561	-33,21
$\overline{P1}$, Z=2	6.51	13.19	7.86	97.4	55	74.4	1.561	-33,21
$\overline{P1}$, Z=2	7.85	6.52	24.48	50.5	97	55.0	1.561	-33,21
$\overline{P1}$, Z=2	14.48	12.09	6.52	97.2	92	152.4	1.561	-33,21
P2 ₁ /n, Z=4(B)	6.66	11.92	12.89	90	101	90	1.549	-33,18
P2 ₁ /n, Z=4	6.71	23.89	13.21	90	151	90	1.552	-33,10
P2 ₁ /n, Z=4	12.87	23.89	6.49	90	30	90	1.552	-33,10

Среди минимумов ППЭ сольвата были обнаружены две наиболее энергетически выгодные конфигурации молекулярного комплекса. Согласно расчетам упаковка комплекса **A** является более предпочтительной, однако комплекс **B** может быть стабилен по кинетическим причинам из-за большого потенциального барьера фазового превращения. В отличие от предсказания наиболее энергетически выгодной структуры, предсказание плотности таких комплексов более успешно. Так, в работе [242] отмечено, что несколько наиболее глубоких минимумов, найденных при процедуре глобального поиска в нескольких статистически наиболее реализуемых пространственных группах, дают более достоверную оценку плотности кристаллов, даже если ни один из них не соответствует реальной структуре. Одна из возможных причин такого явления состоит в том, что различные плотноупакованные структуры одной и той же молекулы или комплекса часто представляют собой молекулярные блоки сходной формы и размеров,

которые существенно не различаются по эффективности реализации наиболее плотной упаковки. В случае исследуемых комплексов **A** и **B** принцип плотной упаковки нарушается, хотя в данном сольвате наблюдаются направленные π - π стейкинг взаимодействия, что обуславливает энергетическую выгоду именно наблюдаемой упаковки. Для подтверждения этих выводов предсказанные параметры э.я. и положения молекул в кристалле сольвата (помеченные в Табл. 7) сравнивали с данными РСА, для чего использовалась программа CRYCOM (Табл. 8).

Таблица 8. Сравнение экспериментальных и предсказанных параметров кристаллической структуры молекулярного комплекса ФТДО–бензол (1:1).

Структуры	Пространственная группа	a/Å	b/Å	c/Å	β /град	$S_{\text{cryst}}/\text{Å}$	θ /град	$\rho/\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$
A	$P2_1/n, Z=4$	6.68	11.65	13.06	101.2	0.093	1.87	1.558
B	$P2_1/n, Z=4$	6.66	11.92	12.89	101.7	0.054	0.89	1.549
РСА	$P2_1/n, Z=4$	6.62	11.86	13.06	101.8	—	—	1.548

Здесь и далее: S_{cryst} - среднеквадратичное отклонение в позициях центра масс, рассчитываемое как $S = (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2)^{1/2}$,

где $S_x = a \sin \beta [N^{-1} \sum (x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}})^2]^{1/2}$; $S_y = b [N^{-1} \sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})^2]^{1/2}$; $S_z = c [N^{-1} \sum (z_{\text{exp}} - z_{\text{cal}})^2]^{1/2}$,

θ – угол поворота, необходимый для совмещения молекул в экспериментальной и расчетной кристаллической структуре.

Как следует из представленных данных, комплексы **A** и **B** входят в десять наиболее энергетически выгодных минимумов ППЭ, а также близки по строению к структурам, полученным РСА, что подтверждает предположение о наложении ориентаций **A** и **B** в виде отдельных монокристаллических доменов в сокристалле.

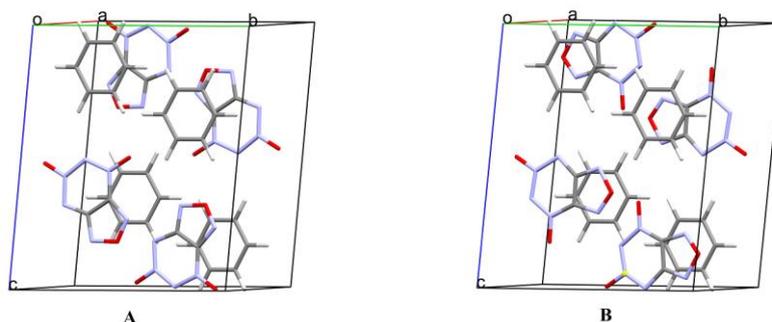


Рис. 8. Два монокристаллических домена сольвата ФТДО–бензол (1:1).

Далее был выполнен структурный поиск оптимальной упаковки индивидуального ФТДО, для чего выполнялось сканирование ППЭ в статистически наиболее распространенных пространственных группах симметрии молекулярных кристаллов (Табл. 9).

Таблица 9. Параметры э.я. наиболее глубоких минимумов ППЭ, соответствующих кристаллическим упаковкам ФТДО.

Пространственная группа	a/Å	b/Å	c/Å	β/град	ρ/г·см ⁻³	U _{решетки} /ккал·моль ⁻¹
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Z=4	10.22	5.79	9.44	90	1.851	-19.81
Pbca, Z=8	10.31	14.38	7.65	90	1.825	-19.47
Pbca, Z=8	15.05	9.17	8.20	90	1.830	-19.38
Pbca, Z=8	8.53	7.00	18.47	90	1.877	-19.31
P2 ₁ , Z=2	6.51	8.00	5.79	68	1.850	-19.28
P2 ₁ /c, Z=4	9.32	5.48	10.63	89	1.905	-19.14
Pbca, Z = 8	10.36	13.38	7.92	90	1.885	-19.10
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Z=4	6.72	8.26	9.81	90	1.900	-19.06
P2 ₁ /c, Z=4	8.19	6.46	10.52	87	1.862	-18.96
Pna2 ₁ , Z=4	7.91	12.40	5.51	90	1.913	-18.90

Согласно полученным данным, наиболее глубокий минимум ППЭ соответствует упаковке в P2₁2₁2₁, Z=4 с плотностью молекулярного кристалла 1.85 г·см⁻³ и имеет значение, близкое к литературным данным, полученным с использованием гелиевого пикнометра (1.84 г·см⁻³) [243].

Плотность сольвата ФТДО–бензол значительно ниже (ρ = 1.548 г·см⁻³) плотности индивидуального ФТДО, как следствие присутствия бензола в структуре комплекса. Действительно, плотность стабильной полиморфной модификации бензола (CSD BENZEN20, пр. гр. Pbca, Z'=1/2) при 100 К равна 1.092 г·см⁻³, а его молекулярный объем равен 118.8 Å³. Если вычесть это значение из объема независимой части элементарной ячейки сольвата ФТДО–бензол, оставшийся объем 132.4 Å³ соответствует плотности ФТДО, равной 1.957 г·см⁻³. Последнее значение значительно ближе к предсказанному и превышает приведенные литературные данные с учетом 3–5%-ой разницы в плотности при комнатной температуре и 100К, - поэтому расчётная плотность при комнатной температуре должна равняться 1.86–1.89 г·см⁻³. Такая оценка соответствует реальной, поскольку относительно рыхлая упаковка бензола и плотная упаковка ФТДО в их индивидуальных формах, в сольвате взаимно компенсируют друг друга.

3.4 Сокристаллы ФТДО и БТФ

В настоящее время известны сокристаллы БТФ с некоторыми высокоэнергетическими соединениями, например, с CL-20 (1:1) [244], 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазином (СТА) (1:1) [245] и некоторыми нитроаренами [246]. Поскольку БТФ обладает хорошей комплексобразующей способностью, выбор нами данного соединения в качестве основного объекта для получения сокристаллов был обусловлен этим обстоятельством. Что касается ФТДО, то известно, что это соединение является одним из наиболее высокоэнергетических веществ [247–249] и способно образовывать лабильные комплексы или сокристаллы, например, с некоторыми аренами [250] и с *N,N'*-метилен-бис-(*N*-метилнитрамидом) (ДНП) (1:1) [251,252]. По указанной причине мы рассмотрели ФТДО в качестве второго компонента сокристалла с целью изучения возможности формирования сокристаллической формы ФТДО–БТФ с различным соотношением коформеров и выявления влияния этого соотношения на их характеристики.

Сканирование ППЭ сокристаллов ФТДО и БТФ с молярным соотношением компонентов (1:1), (2:1) и (3:1) выполнялось с набором атом-атомных потенциалов FIT. Результаты сканирования и параметры кристаллических упаковок соответствующих минимумам ППЭ представлены в Таблицах 10, 11 и 12. Для рассмотрения были выбраны 10 наиболее глубоких минимумов для каждого соотношения компонентов.

Таблица 10. Параметры элементарной ячейки в самых глубоких минимумах ППЭ для сокристалла ФТДО–БТФ (1:1).

Пространственная группа	a/Å	b/Å	c/Å	α/град	β/град	γ/град	ρ, г·см ⁻³	U _{решетки} /ккал моль ⁻¹
P2 ₁ /c, Z=4	11.02	7.31	20.86	90	123	90	1.919	-45.04
P2 ₁ , Z=2	12.18	6.49	10.10	90	117	90	1.912	-44.28
P2 ₁ /c, Z=4	12.00	7.12	21.60	90	130	90	1.916	-44.10
P2 ₁ /c, Z=4	8.15	16.15	10.69	90	83	90	1.936	-43.98
P2 ₁ /c, Z=4	10.94	6.77	22.36	90	121	90	1.904	-43.64
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Z=4	6.25	22.61	10.15	90	90	90	1.887	-43.50
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Z=4	5.58	21.55	11.56	90	90	90	1.949	-43.39
Pca2 ₁ , Z=4	16.03	13.30	6.71	90	90	90	1.893	-43.22
Pbca, Z=8	8.93	19.81	16.07	90	90	90	1.905	-43.18

P2 ₁ /c, Z=4	8.92	16.86	9.65	90	82	90	1.874	-43.11
-------------------------	------	-------	------	----	----	----	-------	--------

Как видно из представленных данных, самый глубокий минимум ППЭ для сокристалла ФТДО–БТФ (1:1) обнаружен в centrosymmetric и наиболее статистически распространенной пространственной группе молекулярных кристаллов P2₁/c с молекулярно-кристаллической плотностью 1.919 г·см⁻³ и энергией решетки -45.04 ккал·моль⁻¹ (Табл. 10).

Самые короткие контакты, в структуре соответствующей глобальному минимуму (длиной 2.836 Å), обнаружены между экзоциклическими атомами кислорода ФТДО и атомами кислорода БТФ. Такая аномально короткая длина, по-видимому, связана с сильным электростатическим взаимодействием между атомами, что характерно для энергоемких соединений [253,254]. Молекулы БТФ в предсказанной структуре сокристалла образуют упаковку с p-π взаимодействием и межмолекулярным расстоянием в 3 Å. Обедненное электронной плотностью ядро бензотрифуроксана стягивает на себя электронную плотность с атома N-оксидного кислорода, что характеризуется наличием коротких контактов между N-оксидными атомами кислорода и атомами углерода в БТФ. Наиболее плотная упаковка найдена в пространственной группе P2₁2₁2₁ с молекулярно-кристаллической плотностью 1.949 г·см⁻³, однако она имеет энергию выше энергии структуры в глобальном минимуме более, чем на 1.5 ккал·моль⁻¹. Такое несоответствие с принципом плотной упаковки связано с наличием направленных взаимодействий в структуре в глобальном минимуме. Разница в энергиях между самым глубоким минимумом и близкими по энергии локальными минимумами колеблется от 0.76 ккал·моль⁻¹ для второго по энергии минимума до 1.93 ккал·моль⁻¹ для десятого по энергии минимума.

Таблица 11. Параметры элементарной ячейки в самых глубоких минимумах ППЭ сокристалла ФТДО–БТФ (2:1).

Пространственная группа	a/Å	b/Å	c/Å	α/град	β/град	γ/град	ρ, г·см ⁻³	U _{решетки} /ккал моль ⁻¹
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Z=4	30.23	6.36	10.03	90	90	90	1.941	-62.41
P2 ₁ /c, Z=4	9.11	14.51	15.04	90	77	90	1.936	-62.38
Pbca, Z=8	12.94	26.21	11.41	90	90	90	1.935	-62.31
P2 ₁ /c, Z=4	9.27	14.79	14.47	90	79	90	1.931	-62.28

P2 ₁ /c, Z=4	9.95	13.30	15.11	90	79	90	1.906	-61.98
P2 ₁ /c, Z=4	12.33	10.73	16.14	90	114	90	1.928	-61.69
P2 ₁ /c, Z=4	9.30	13.64	15.85	90	101	90	1.896	-61.40
Pna2 ₁ , Z=4	11.67	19.09	8.89	90	90	90	1.829	-61.37
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Z=4	29.18	9.82	6.87	90	90	90	1.902	-61.35
Cc, Z=4	16.77	13.03	12.54	90	133	90	1.887	-61.29

Как следует из Таблицы 11, для сокристалла ФТДО–БТФ с соотношением компонентов (2:1) наиболее глубокий минимум ППЭ с энергией решетки -62.41 ккал·моль⁻¹ получен в пространственной группе P2₁2₁2₁ с плотностью 1.941 г·см⁻³. Самые короткие контакты в этом сокристалле соответствуют контактам между экзоциклическим и эндоциклическими атомами кислорода молекул ФТДО. Длина наиболее короткого контакта равна 2.871 Å. Наиболее плотная структура характерна для упаковки в пространственной группе P2₁2₁2₁ с молекулярно-кристаллической плотностью 1.941 г·см⁻³ с наиболее глубоким минимумом энергии. Разница в энергиях между самым глубоким минимумом и близкими по энергии минимумами колеблется от 0.03 ккал·моль⁻¹ для второго по энергии минимума до 1.12 ккал·моль⁻¹ для десятого по энергии минимума. Первые четыре минимума характеризуются крайне малой разницей в энергии (0.11 ккал·моль⁻¹),

Таблица 12. Параметры элементарной ячейки в самых глубоких минимумах ППЭ сокристалла ФТДО–БТФ (3:1).

Пространственная группа	a/Å	b/Å	c/Å	α/град	β/град	γ/град	ρ, г·см ⁻³	U _{решетки} /ккал моль ⁻¹
C2/c, Z=8	21.48	12.43	19.90	90	107	90	1.888	-82.89
$\overline{P1}$, Z = 2	9.91	12.27	12.28	60	83	75	1.911	-82.52
$\overline{P1}$, Z = 2	10.08	12.11	12.18	61	89	74	1.917	-82.43
C2/c, Z=8	21.31	12.33	19.68	90	102	90	1.891	-82.36
$\overline{P1}$, Z = 2	10.07	12.34	12.34	60	89	74	1.890	-82.34
$\overline{P1}$, Z = 2	10.05	10.33	12.24	101	92	96	1.930	-81.96
$\overline{P1}$, Z = 2	9.03	9.77	14.74	102	97	98	1.922	-81.80
$\overline{P1}$, Z = 2	10.09	12.04	12.12	118	101	91	1.897	-81.21

$\overline{P1}, Z = 2$	10.06	12.14	12.17	61	75	89	1.900	-81.16
$\overline{P1}, Z = 2$	10.18	10.66	16.42	91	48	81	1.900	-81.11

Оптимальная упаковка сокристалла ФТДО–БТФ (3:1) обнаружена в пространственной группе $C2/c$ с энергией решетки -82.89 ккал·моль⁻¹ и плотностью сокристалла 1.888 г·см⁻³ (Таблица 12). Особенностью структуры, соответствующей глобальному минимуму ППЭ, является более высокий вклад электростатических сил в энергию упаковки, по сравнению со структурами ФТДО–БТФ (1:1) и (2:1). Так, в структуре ФТДО–БТФ (3:1) на электростатические взаимодействия приходится 32% от суммарной энергии, тогда как для структур (1:1) и (2:1) этот показатель составил 25% и 27% соответственно (см. Приложение, Табл. 1). Для данного сокристалла все десять наиболее глубоких минимумов соответствуют centrosymmetric группам $C2/c$ и $\overline{P1}$. Наличие в этом списке восьми минимумов в пространственной группе $\overline{P1}$ может указывать на сложность (энергетическую невыгодность) упаковки четырех независимых молекул в более высокосимметричных группах. Наиболее плотная структура соответствует упаковке в пространственной группе $\overline{P1}$ с молекулярно-кристаллической плотностью 1.930 г·см⁻³.

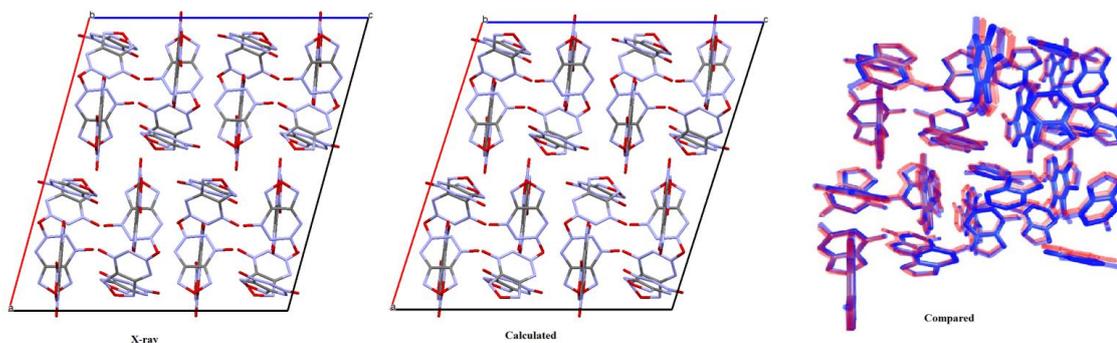


Рис. 9. Экспериментальная (слева) и расчётная (в центре) кристаллическая упаковка сокристалла ФТДО–БТФ (3:1) и их сравнение (справа).

Экспериментально удалось получить сокристалл ФТДО–БТФ в соотношении компонентов (3:1), который и был исследован РСА. Сравнение экспериментальной кристаллической структуры с расчётной показало, что наиболее глубокому минимуму соответствует структура, которая практически полностью совпадает с упаковкой РСА (Таблица 13).

Таблица 13. Экспериментальные и расчётные параметры э.я. сокристалла ФТДО–БТФ (3:1).

Параметры э.я.	a/Å	b/Å	c/Å	β /град	$S_{\text{cryst}}/\text{Å}$	θ /град	$\rho / \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$
Расчётные	21.48	12.43	19.90	107.6	0.12	1.89	1.888
Эксп.	21.63	12.46	19.74	105.3	—	—	1.865

На рисунке 9 представлено наложение экспериментальной структуры, полученной из РСА эксперимента (справа, синий цвет) на структуру, соответствующую наиболее глубокому минимуму ППЭ (справа, красный цвет), не выявляет критических различий в положениях молекул БТФ и ФТДО между экспериментальной и предсказанной упаковкой. Среднеквадратичное отклонение угла центра масс молекул ФТДО и БТФ не превышает 1.89° , а их положение отличается на 0.12 Å по сравнению с РСА экспериментом.

Следует отметить, что в структуре сокристалла ФТДО–БТФ (3:1) короткие контакты между молекулами БТФ отсутствуют, но каждая молекула БТФ имеет короткие контакты с 12 молекулами ФТДО (Рис. 10).

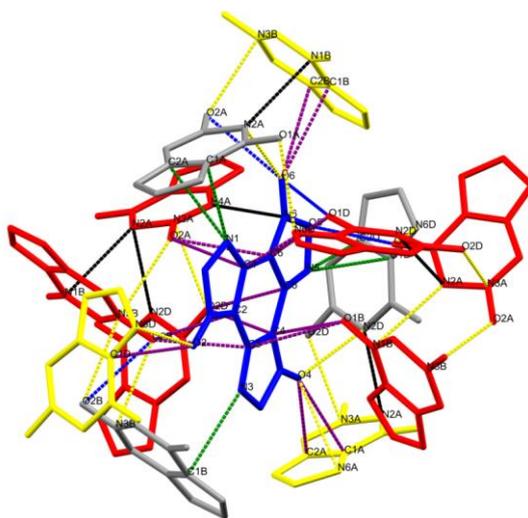


Рис. 10. Кратчайшие контакты в сокристалле ФТДО–БТФ (3:1). Молекула БТФ помечена синим цветом, молекулы ФТДО — красным, жёлтым и серым. Атомы симметрично независимой молекулы ФТДО обозначены буквами А, В и D. Короткие контакты $C...O$ — фиолетовые, $O...O$ — синие, $N...O$ — жёлтые, $N...N$ — черные, $C...N$ — зелёные

короткие контакты ($C...O$) соответствуют взаимодействию N -оксидной группы БТФ с соседней молекулой БТФ в Т-образном комплексе. Длина контактов составляет 2.796 Å и 2.809 Å, что меньше контакта $C...O$ между атомом кислорода N -оксида ФТДО и углеродным ядром БТФ (2.921 Å) в исследованном сокристалле. Кроме того, на примере сокристаллов БТФ с некоторыми нитроаренами и с TNAZ [246] было показано, что самые короткие контакты от 2.909 до 3.180 Å наличествуют в Т-образном комплексе БТФ–TNAZ (1:1). Кристаллы БТФ с нитроаренами также образуют Т-образные комплексы, но с более длинными контактами между нитрогруппой и БТФ, наименьшая длина которых в ряду нитроаренов равна 2.970 Å в сокристалле БТФ–ТНТ.

В сокристаллах БТФ для контактов $C...O$ наблюдается тенденция, при которой контакты между атомом кислорода в функциональной группе и атомом углерода в БТФ соответствует ряду N -оксид < алифатическая нитрогруппа < ароматическая нитрогруппа, что, скорее всего, связано с зарядом атома кислорода, который является наибольшим в N -оксиде.

Различия в контактах кристаллических упаковок сокристаллов ФТДО–БТФ в соотношении компонентов (1–3:1) оценены на основе анализа поверхностей Хиршфельда [255] и свидетельствуют о том, что структуры различны и индивидуальны для каждой упаковки. Наибольшее количество контактов приходится на контакты $N...O$ и $O...O$, которые покрывают около 60% поверхности. Для сокристалла ФТДО–БТФ (3:1) наблюдается уменьшение количества контактов $O...O$ и увеличение количества контактов $C...O$ (см. Приложение, Рис. 1), что может свидетельствовать о наличии π - π -стэкинга, стабилизирующего сокристалл именно в таком соотношении компонентов.

В результате оценки энергии сокристаллизации (ΔU) определено, что термодинамически наиболее устойчивой структурой является сокристалл ФТДО–БТФ (3:1) с $\Delta U = -1.66$ ккал·моль⁻¹. Для структур с соотношением компонентов (2:1) и (1:1) ΔU равняется 0.29 и -0.87 ккал·моль⁻¹. Эти значения соответствуют относительным энергиям сокристаллизации соединений при различных соотношениях коформеров (ФТДО и БТФ) и свидетельствуют о предпочтительном образовании сокристалла в соотношении (3:1) по сравнению с соотношениями (2:1) и (1:1), что получило экспериментальное подтверждение. Действительно, попытки медленной кристаллизации ФТДО–БТФ в соотношениях (1:1) или (2:1) (из ацетона, MeNO₂ или EtOAc) привели, по данным РСА, лишь к частичной кристаллизации индивидуального БТФ, а не к сокристаллам во взятых соотношениях компонентов. При молярном избытке ФТДО до 3–4.2 моль образовывались сокристаллы в соотношении (3:1), что подтвердило правильность теоретического

предсказания стабильности формы сокристалла именно с таким соотношением компонентов.

На основании данных по плотности молекулярных кристаллов и энтальпий образования в твердой фазе были рассчитаны значения скорости детонации (D) и давления детонации (P) в точке Чепмена-Жуге (Табл. 14).

Таблица 14. Характеристики ФТДО с БТФ и их сокристаллических форм.

Соединения	ρ , г·см ⁻³	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹	D, км·с ⁻¹	P, ГПа	
ФТДО	1.840	158.00	9.25	38.46	
БТФ	1.901	150.00	8.62	33.40	
Соотношения компонентов в сокристаллах	1:1	1.919	321.15	8.99	37.23
	2:1	1.941	485.26	9.23	39.49
	3:1	1.888	646.25	9.14	38.08
	3:1^a	1.865	646.25	9.06	37.16

^a Для расчётов D (км·с⁻¹) and P (ГПа) сокристалла (3:1) плотность взята из PCA и $\Delta H_f^0 = 643.88$ г·см⁻³

Известно, что кристаллы и ФТДО, и БТФ обладают достаточно высокой плотностью (1.84 и 1.90 г·см⁻³) и высокой положительной энтальпией образования в твердой фазе (158 и 150 ккал·моль⁻¹). Важно отметить, что прогнозируемое значение плотности (1.888 г·см⁻³) сокристалла ФТДО–БТФ (3:1) выше, чем среднее арифметическое значение (1.87 г·см⁻³) его компонентов указанного состава и близко к плотности индивидуального БТФ. Высокие детонационные параметры этого сокристалла достигаются за счёт энтальпийного вклада ФТДО в энергию сокристаллизации, однако эта «добавка» постепенно уменьшается из-за увеличения молекулярной массы с увеличением количества молекул ФТДО в сокристалле.

Сокристалл с участием БТФ, содержащий в элементарной ячейке сразу 4 молекулы коформеров (3 молекулы ФТДО и 1 молекулу БТФ), был получен впервые.

3.5 Сокристаллы ФТДО с нитрозамещенными бензолами

Впервые ФТДО получен с использованием NO₂BF₄ в 1995 г. [256]. Позднее были разработаны альтернативные методы синтеза без использования солей нитрония [257], что упростило получение целевого вещества. Несмотря на относительно высокую

чувствительность индивидуального ФТДО к механическим воздействиям [258], это соединение представляется достаточно привлекательным в качестве компонента высокоэнергоемких составов за счёт высокой энтальпии образования (ΔH_f^0), равной 158–176.5 ккал·моль⁻¹ [259], и относительно высокой плотности $\rho = 1.84\text{--}1.85$ г·см⁻³ [260]. Кроме того ФТДО обладает неплохой комплексообразующей способностью. Присутствие в молекуле сопряженных фуразанового и тетразиндиоксидного циклов, обладающих обеднённой электронной плотностью, во многом, определяет способность соединения образовывать сокристаллы. Так, ранее были получены комплексы ФТДО с динитразапентаном [261] и некоторыми аренами [261], а нами получены комплексы с бензолом [262] и с бензотрифуроксаном [263] (Рис. 16).

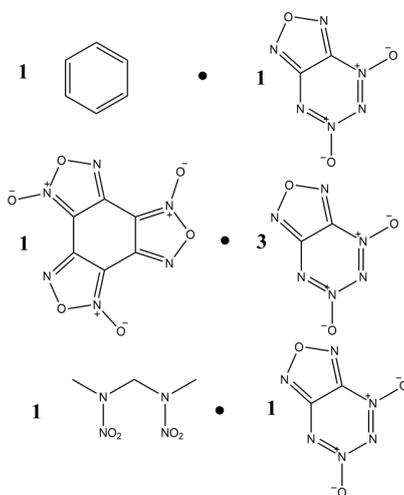


Рис. 16. Структуры некоторых из полученных молекулярных комплексов.

Оценивая способность комплексообразования ФТДО с различными субстратами, следует отметить образование Т-образных молекулярных комплексов, в которых нитрогруппы располагаются перпендикулярно плоскости колец молекулы ФТДО. Как и в случае с БТФ, такого рода мотивы упаковки обусловлены сильным электростатическим взаимодействием насыщенных электронной плотностью атомов кислорода нитрогрупп коформеров с акцепторными фрагментами гетероатомных циклов ФТДО. Для моделирования структуры сокристаллов ФТДО и оценки возможности комплексообразования в качестве партнёров была выбрана группа аренов, содержащих нитрогруппу(ы) в различных положениях ароматического ядра. Таким образом, объектами исследования явились сокристаллические формы ФТДО с нитробензолом (НБ), *o*-, *m*-, *p*-динитробензолами (1,2-ДНБ, 1,3-ДНБ, 1,4-ДНБ), 1,3,5-тринитробензолом (ТНБ) и гексанитробензолом (ГНБ).

По результатам сканирования ППЭ сокристаллических структур ФТДО с нитробензолами в соотношении (1:1) были определены наиболее глубокие минимумы

ППЭ и соответствующие им кристаллические упаковки. По полученным результатам были оценены энергии сокристаллизации (Табл. 15).

Таблица 15. Энергии кристаллических решёток коформеров, сокристаллов ФТДО–нитроарен (1:1) и энергии их сокристаллизации.

Название компонента	U_A , ккал·моль ⁻¹	* U_B , ккал·моль ⁻¹	U_{AB} , ккал·моль ⁻¹	$\Delta U_{\text{сокр.}}$, ккал·моль ⁻¹
Нитробензол	-15.62	-18.53	-36.40	-2.27
<i>o</i> -Динитробензол	-22.71		-40.40	0.84
<i>m</i> -Динитробензол	-22.76		-39.34	1.95
<i>n</i> -Динитробензол	-22.63		-41.31	-0.15
1,2,3-Тринитробензол	-23.51		-42.66	-0.62
Гексанитробензол	-30.51		-43.95	5.09

*Энергия кристаллической решетки ФТДО, рассчитанная в силовом поле FIT.

Как следует из полученных расчётных данных, энергетически выгодно образование сокристалла ФТДО только с нитробензолом (1:1), 1,4-динитробензолом (1:1) и тринитробензолом (1:1), что указывает на потенциальную перспективу их экспериментального получения. Образование сокристаллов с 1,2-динитробензолом, 1,3-динитробензолом и гексанитробензолом в соотношении компонентов (1:1) энергетически невыгодно.

3.6 Сокристаллы БТФ с нитрозамещёнными бензолами с различным соотношением компонентов

Первые сведения об образовании комплексов БТФ с аренами были опубликованы Бейли и Кейзом в 1958 г. [264]. Авторами было получено 7 комплексов с бензолом и его производными, 13 комплексов с нафталинами, а также комплексы с индолом и с 3-фенилбензо[*b*]тиофеном. Позднее ряд структур был дополнен сокристаллами БТФ с антраценом, пиреном, периленом и получены рентгеноструктурные данные по строению этих комплексов [265]. Относительно недавно были получены сокристаллы БТФ с коформерами, которые сами обладают электроноакцепторными свойствами: 2,4,6-тринитротолуолом (ТНТ) [246], 1,3,5-тринитробензолом (ТНБ) [211], тринитроазетидином (ТNAZ) [211], 2,4,6-тринитроанилином (ТНА) и с его *N*-метил-производным [211], с

гексанитроазаизовюрцитаном (HNIW, CL-20) [244] и циануртриазидом [245]. Нами опубликовано исследование, посвящённое получению сокристалла ФТДО–БТФ (3:1) [263]. Образование комплексов БТФ с партнёрами, не имеющими насыщенных электронной плотностью областей, позволяет предположить иной механизм комплексообразования, который было необходимо определить.

В полученных ранее сокристаллических структурах обращает на себя внимание образование Т-образных комплексов, что обусловлено сильными электростатическими взаимодействиями между насыщенными электронной плотностью нитрогруппами и обедненной ею структуры молекулы БТФ, в целом. В работе [246] были получены сокристаллы БТФ с ТНБ (1:1) и ТНТ (1:1) и отмечалось, что сокристаллизация сопровождается укорочением связи между *N*-оксидным атомом азота фуроксанового цикла и эндоциклическим атомом кислорода, что, во многом, может обусловить ключевое влияние на, практически, двукратное снижение чувствительности сокристаллов по сравнению с индивидуальным БТФ. Структуры сокристаллов БТФ–ТНБ (1:1) и БТФ–ТНТ (1:1) объединяет Т-образное строение молекулярного комплекса, который образован за счёт невалентных взаимодействий атомов кислорода нитрогрупп с атомами углерода БТФ.

В нашей работе мы выполнили сканирование поверхности потенциальной энергии сокристалла БТФ с различными нитрозамещенными бензолами для выявления наиболее энергетически выгодных композиций. В Кембриджской базе кристаллических данных отсутствуют данные о строении сокристаллов нитробензолов с БТФ (кроме сокристалла БТФ с ТНБ [233] (CCDC 882015)). Возможность сокристаллизации БТФ с бензолом и нитроаренами оценивалась нами по величине энергии сокристаллизации для различных соотношений компонентов сокристаллов БТФ-нитрозамещенный бензол. Результаты этой оценки представлены в Таблице 16.

Таблица 16. Энергии сокристаллизации ($\Delta U_{\text{cocryst}}$) для наиболее глубоких минимумов ППЭ сокристалла БТФ с нитрозамещенными бензолами с различным соотношением компонентов^d:

Сокристаллы	$\Delta U_{\text{cocryst}}$ (ккал·моль ⁻¹)				
	(1:1)	(1:2)	(1:3)	(2:1)	(3:1)
БТФ–бензол	-4.33	—	—	—	—
БТФ– нитробензол	-1.68	-2.18	-3.28	-2.03	0.29

БТФ–1,2-ДНБ	0.61	3.64	6.91	1.97	4.05
БТФ–1,3-ДНБ	0.79	3.37	8.75	1.43	2.84
БТФ–1,4-ДНБ	1.09	3.47	3.30	1.29	–0.91
БТФ–1,3,5-ТНБ	–1.31	0.16	0.52	—	—
БТФ–ГНБ	0.5	—	—	—	—

^a $\Delta U_{\text{сост.кrist}}$ – энергия сокристаллизации смоделированных молекулярных упаковок.

Вначале было выполнено моделирование структуры сокристалла БТФ с бензолом. В [266] были представлены результаты РСА исследования этого сокристалла, однако кристалл сольвата оказался двойником, в котором молекулы БТФ в э.я. были разупорядочены. Авторам не удалось получить структуру надлежащего качества, поэтому в экспериментальной структуре сольвата в Кембриджской базе данных (CCDC 1319292) координаты атомов в э.я. отсутствовали. Для выяснения кристаллического строения этого комплекса мы провели сканирование ППЭ в экспериментальной пространственной группе $P2_1/c$. Смоделированная кристаллическая упаковка свидетельствовала о хорошем соответствии в параметрах э.я. с результатами РСА (Табл. 17). Основное взаимодействие в кристаллической упаковке – это сильное π - π -стейкинг взаимодействие между молекулой БТФ и молекулой бензола, что, по-видимому, и обуславливает выигрыш в энергии сокристаллизации (-4.33 ккал·моль⁻¹).

Таблица 17. Сравнение параметров экспериментальной и смоделированной кристаллической упаковки сольвата БТФ–бензол.

Параметр	a/Å	b/Å	c/Å	α /град	β /град	γ /град	ρ / г·см ⁻³	$U_{\text{решетки}}$ / ккал·моль ⁻¹
Расчёт	13.81	7.36	14.80	90	115	90	1.61	–41.13
Эксп.	13.75	7.36	15.30	90	116	90	1.59	—

Для сравнения модельной упаковки (Рис. 17) с экспериментальной структурой был получен комплекс БТФ–бензол и затем выполнен РСА. Было подтверждено, что в экспериментальной структуре наблюдается разупорядочение молекул БТФ по двум положениям с равными статистическими весами.

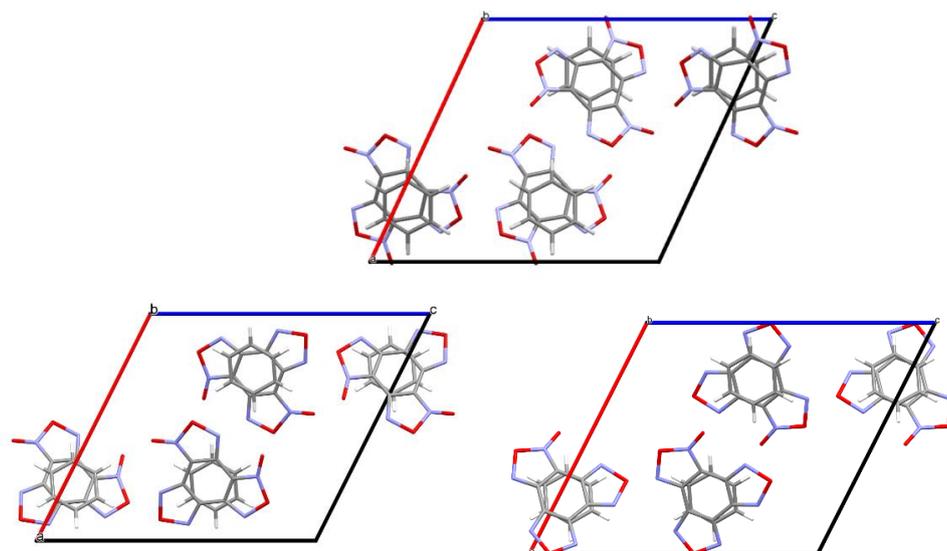


Рис. 17. Проекция элементарной ячейки со стороны *b* смоделированной (сверху) и экспериментальной (снизу) кристаллической упаковки сольвата БТФ–бензол.

В экспериментальном исследовании РСА мы попытались определить структуру сокристалла БТФ–бензол ($P2_1/c$; $a = 13,697(10)$, $b = 7,195(5)$, $c = 15,005(11)$ Å, $\beta = 116,55(2)^\circ$), однако из-за высокой степени разупорядоченности молекул БТФ, все компоненты которого расположены в одной плоскости, полученные рентгеновские данные не позволили однозначно определить положение всех атомов даже для наиболее заселенных ориентаций молекулы БТФ. Тем не менее, было обнаружено, что молекулы бензола располагаются параллельно плоскости БТФ с расстоянием между плоскостями 3,3 Å.

Далее был осуществлен структурный поиск молекулярной упаковки сокристалла БТФ с нитробензолом в соотношении компонентов (1:1) в 10 пространственных группах. При скрининге ППЭ была получена оптимальная структура в $P2_1/c$, $Z=4$ с энергией решетки -42.95 ккал·моль⁻¹ и с плотностью молекулярного кристалла 1.72 г·см⁻³. Именно такой сокристалл и был далее получен нами кристаллизацией из нитробензола и исследован РСА. Параметры э.я. расчетной упаковки оказались в хорошем соответствии с результатами выполненного РСА (Табл. 18).

Таблица 18. Сравнение параметров экспериментальной и смоделированной кристаллической упаковки сокристалла БТФ–нитробензол (1:1).

Параметр	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\alpha/\text{град}$	$\beta/\text{град}$	$\gamma/\text{град}$	$\rho/\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$U_{\text{решетки}}/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$
Расчёт	6.41	18.70	12.58	90	104	90	1.72	42.95
Эксп.	6.55	17.70	12.49	90	102	90	1.76	—

Как видно из проекции э.я., представленной на Рис. 18, расчётная структура совпадает с экспериментальной.

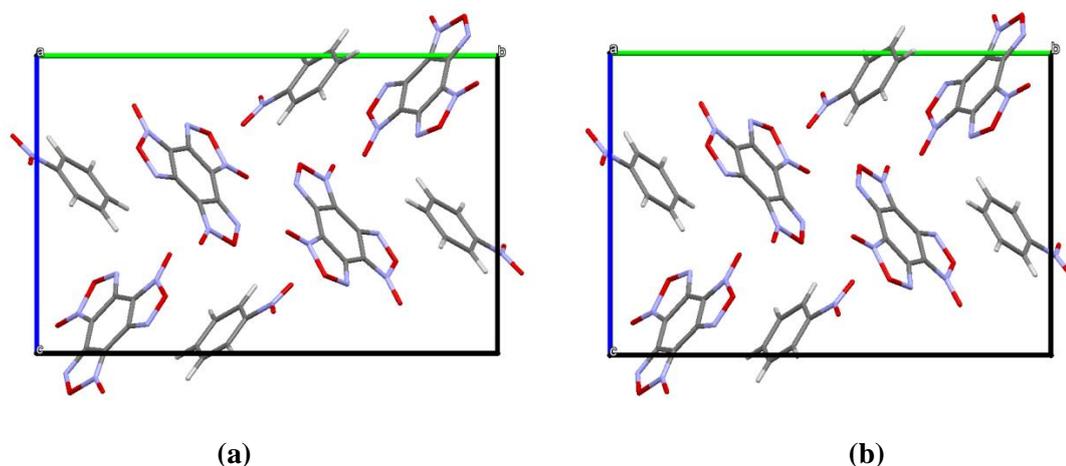


Рис. 18. Расчетная (а) и экспериментальная (б) упаковки сокристалла БТФ с нитробензолом (1:1). Проекция со стороны *a*.

В расчётной и в экспериментальной структурах основной мотив упаковки сокристалла образован Т-образными молекулярными комплексами между насыщенными электронной плотностью нитрогруппами и обеднённой электронной плотностью ядром БТФ. Такие Т-образные комплексы весьма характерны для сокристаллов БТФ с различными нитропроизводными, как с алициклическими соединениями (HNIW (C1-20) [244], TNAZ [246]), так и с ароматическими (ТНБ, ТНТ, ТНА и МТНА [246]). Ранее образование подобных комплексов было предсказано высокоуровневым квантово-химическим расчётом методом CCSD(T) [267]. Совокупность Т-образных комплексов, образованных взаимодействием $\text{NO}_2 \dots \text{C}(\text{БТФ})$ и плоскопараллельного комплекса между двумя соседними молекулами нитробензола, образованного за счёт дисперсионных взаимодействий, а также наличие π - π -стейкинга между фуросановым кольцом и нитробензолом, определяет общий мотив упаковки в сокристалле БТФ–нитробензол (1:1).

По результатам расчётов энергетически выгодно образование сокристаллов в соотношениях БТФ–нитробензол (1:1), (1:2), (1:3), (2:1), однако экспериментально нами был получен только сокристалл в соотношении компонентов (1:1).

Рентгеноструктурный эксперимент полученного сокристалла БТФ–НБ (1:1) показал, что молекулы БТФ в его структуре разупорядочены по двум основным (А и В) и двум второстепенным (С и D) положениям с коэффициентом разупорядочения 0,449(12):0,474(11):0,041(12):0,036(12) для А/В/С/Д соответственно (Рис. 19). Основные компоненты А и В были определены по картам разности электронной плотности.

Начальные координаты для компонента С (или D) были получены инверсией координат атома компонента А (или В) относительно центра C1A...C6A (или C1B...C6B).

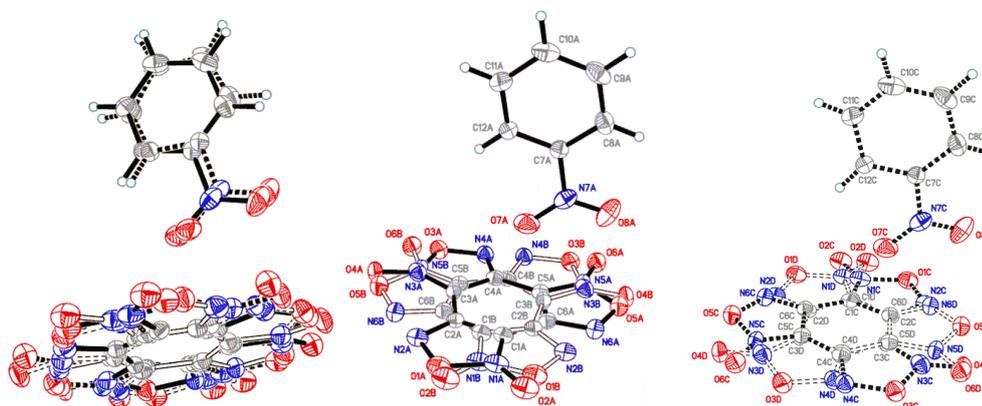


Рис. 19. ОРТЕР-диаграмма строения сокристалла БТФ–нитробензол (эллипсоиды с 50% вероятностью).

В структуре сокристалла наиболее короткие контакты образуются между атомами водорода молекулы нитробензола и атомами кислорода фуруксанового цикла. Длина этих контактов варьируется от 2.498 Å до 2.664 Å. Наиболее короткий контакт в Т-образном комплексе наблюдается для C6A (БТФ)...O7A(НБ). Его длина составляет 2.905 Å. Атом O7A(НБ) взаимодействует с атомами C5A и C1A(БТФ) с короткими контактами 3.023 Å и 3.047 Å, соответственно. Контакты O...O (2.993 Å) образуются между молекулами БТФ с участием экзоциклического и эндоциклического атомов кислорода фуруксанового кольца, а также между кислородом нитрогруппы и эндоциклическим кислородом фуруксанового фрагмента (2.930 Å). Наиболее длинные контакты характерны для π-π-стейкинг взаимодействий C2A...C9A и C1A...C10A с длинами 3.385 Å и 3.389 Å

Выполненное моделирование структуры сокристаллов БТФ–1,2-ДНБ не выявило энергетической возможности образования сокристаллической упаковки ни в одном из рассмотренных (1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1) соотношений компонентов (энергия сокристаллизации оказалась положительной и равной 0.61, 3.64, 6.91, 1.97, 4.05 ккал·моль⁻¹, соответственно). Попытки экспериментального получения сокристаллов БТФ–1,2-ДНБ также не увенчались успехом ни для одного из этих соотношений. РСА исследование подтвердило, что во всех случаях наблюдалась отдельная кристаллизация БТФ и 1,2-ДНБ.

Ранее сообщалось [268] о получении сокристалла БТФ–1,3-ДНБ в соотношении (1:1). Однако кристаллическая структура в Кембриджской базе данных соответствует не сокристаллу БТФ–1,3-ДНБ, а сокристаллу БТФ–ТНТ. Проведенное нами сканирование ППЭ сокристаллической структуры БТФ–1,3-ДНБ выявило наиболее выгодную упаковку

в пространственной группе $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки, приведенные в статье, сильно отличаются от рассчитанных нами параметров. Кроме того, отсутствие cif-файла, ассоциированного со статьей в Кембриджской базе данных кристаллических структур (CCDC), дает повод усомниться в качестве проведенного исследования [268]. Из-за несоответствия расчётных параметров э.я. с параметрами, приведенными в этой статье, нами была предпринята попытка получения сокристаллов БТФ–1,3-ДНБ и в результате получена композиция в соотношении компонентов (1:1), которую исследовали методом РСА (Табл. 19). Экспериментальные параметры э.я. подтвердили правильность рассчитанной нами кристаллической упаковки.

Таблица 19. Сравнение рассчитанной и экспериментальной структур сокристаллов БТФ–1,3-ДНБ (1:1).

Параметры	a/Å	b/Å	c/Å	α /град	β /град	γ /град	ρ / г·см ⁻³	$U_{\text{решетки}}/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$
Расчёт	7.41	17.62	12.20	90	93	90	1.72	-47.60
Эксп.*	7.18	17.28	12.48	90	94	90	1.76	—
Эксп. (лит.) [254]	9.36	13.00	14.91	90	96	90	1.74	—

*Наши данные.

Для получения сокристалла БТФ–1,3-ДНБ (1:1) и его исследования методами РСА нами была выполнена сокристаллизация БТФ с 1,3-ДНБ из метанола в соответствии с известной методикой [254]. При стехиометрическом соотношении компонентов полученные сокристаллы БТФ–1,3-ДНБ (1:1) содержали примесь кристаллического БТФ, тогда как при сокристаллизации компонентов, взятых в соотношении 1:1.5, были получены только сокристаллы БТФ–1,3-ДНБ (1:1). Важно отметить, что сокристаллизация указанных компонентов, взятых в соотношении 1:2, из раствора менее полярного метилхлорида не привела к получению сокристаллов. Выделенная кристаллическая фаза представляла собой лишь БТФ, что объясняется влиянием растворителя на процесс сокристаллизации. Предсказанная нами структура полностью соответствовала полученным данным РСА: сравнение параметров элементарной ячейки экспериментальной и расчётной кристаллической упаковки представлены в Таблице 19. Из-за разупорядочения в качестве экспериментальной принималась упаковка с наибольшим статистическим весом.

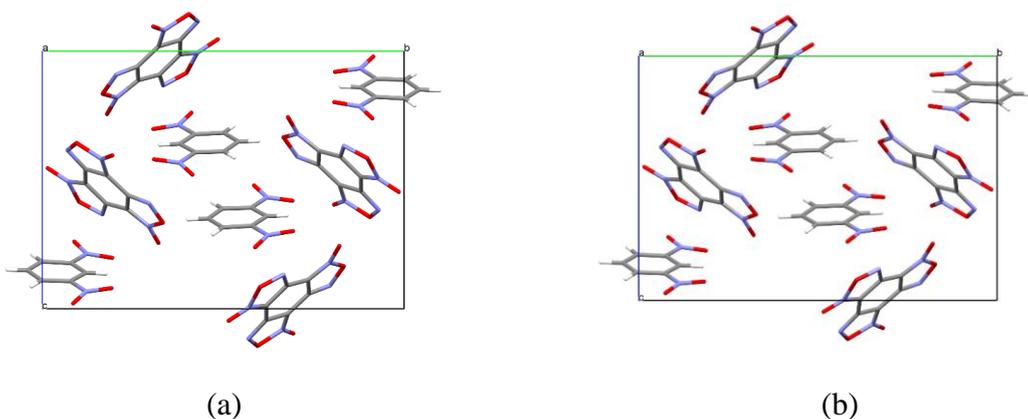


Рис. 20. Общий вид расчётных упаковок сокристалла БТФ с 1,3-динитробензолом (1:1): ((a) – экспериментальная упаковка, (b) – расчётная упаковка.

Как и в случае сокристалла с нитробензолом, в мотиве упаковки преобладают Т-образные комплексы между БТФ и 1,3-динитробензолом, в которых нитрогруппа, практически, перпендикулярна плоскости молекулы БТФ (Рис. 20,21). Молекула 1,3-ДНБ, находящаяся в центре симметрии, образует комплекс и взаимодействует с другими молекулами 1,3-ДНБ по типу π - π -стейкинга с кратчайшими контактами $C1A...C5A$ длиной 3,381 Å. Такой комплекс окружён молекулами БТФ, которые взаимодействуют с 1,3-ДНБ посредством образования псевдородных связей с длинами контактов, соответственно, $O8A_{(БТФ)}...H2A_{(1,3-ДНБ)}$ 2.332 Å, $O5A_{(БТФ)}...H6A_{(1,3-ДНБ)}$ 2.668 Å, $O6A_{(БТФ)}...H4A_{(1,3-ДНБ)}$ 2.704 Å. Характерно также образование контактов между положительно заряженными атомами углерода БТФ и отрицательно заряженными атомами кислорода нитрогрупп 1,3-ДНБ: $C7A_{(БТФ)}...O1A_{(1,3-ДНБ)}$ 2.964 Å, $C12A_{(БТФ)}...O1A_{(1,3-ДНБ)}$ 3.138 Å, $C7A_{(БТФ)}...O4A_{(1,3-ДНБ)}$ 3.169 Å, $C12A_{(БТФ)}...O4A_{(1,3-ДНБ)}$ 3.144 Å, $C7A_{(БТФ)}...O3A_{(1,3-ДНБ)}$ 3.151 Å, $C8A_{(БТФ)}...O3A_{(1,3-ДНБ)}$ 3.195 Å.

Можно заключить, что наибольший вклад в образование сокристалла БТФ-1,3-ДНБ вносят контакты $O_{(ДНБ)}...C_{(БТФ)}$, а также образование псевдородных связей.

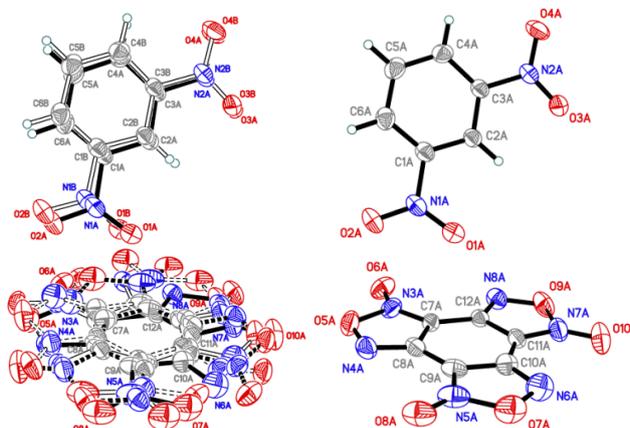


Рис. 21. Кристаллическая структура БТФ–1,3-ДНБ (1:1) (слева) и структура молекулярного комплекса с наибольшей заселенностью (справа) ($\rho=50\%$).

Предсказание структур сокристалла БТФ–1,4-ДНБ выявило энергетическую предпочтительность образования сокристалла в нетипичном соотношении (3:1). Следует отметить, что при экспериментальной сокристаллизации из раствора в метиленхлориде компонентов, взятых в соотношении 1:2, происходило образование именно этого сокристалла, что подтверждено РСА и полностью согласуется с результатами теоретического моделирования. Предсказанная нами кристаллическая структура находится в хорошем соответствии с экспериментальной упаковкой и имеет энергию – 100.46 ккал·моль⁻¹ при молекулярно-кристаллической плотности 1.84 г·см⁻³. (Табл. 20). Энергия предсказанной кристаллической упаковки сокристалла БТФ–1,4-ДНБ (3:1) свидетельствует об энергетической предпочтительности в –0.91 ккал·моль⁻¹ процесса образования сокристалла.

Таблица 20. Сравнение параметров экспериментальной и смоделированной кристаллической упаковки сокристалла БТФ–1,4-ДНБ (3:1).

	a/Å	b/Å	c/Å	α /град	β /град	γ /град	ρ / г·см ⁻³	$U_{\text{решетки}}$ / ккал·моль ⁻¹
Расчёт	12.29	12.57	12.72	105	99	113	1.84	-100.46
Эксп.	12.08	12.36	12.68	107	95	112	1.88	—

Сокристаллы, содержащие БТФ, и состоящие из трёх его молекул на 1 молекулу другого компонента, были ранее неизвестны. В сокристаллической упаковке наблюдается разупорядочение всех трёх независимых молекул БТФ с преобладанием одной из двух возможных ориентаций. Ввиду разупорядочения по двум возможным расположениям молекул БТФ в сокристалле (Рис. 22), нами для сравнения предсказанной и экспериментальной упаковки использовались ориентации с наибольшими статистическими весами.

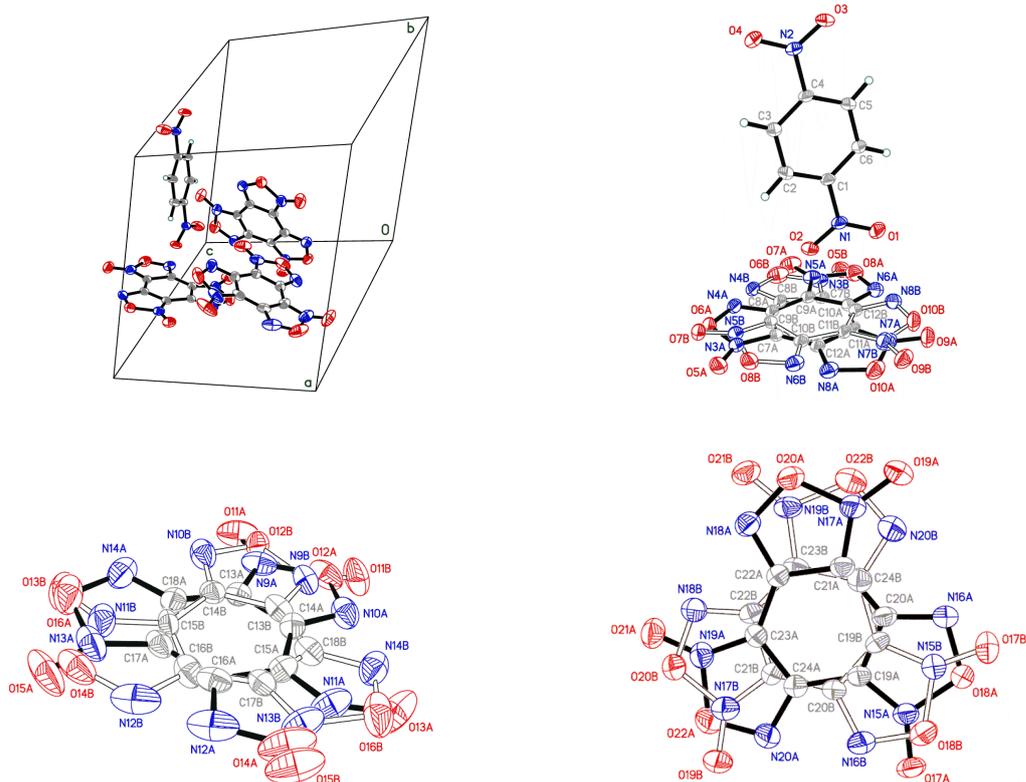


Рис. 22. Слева сверху - кристаллическая структура БТФ–1,4-ДНБ (3:1) (разупорядоченность БТФ не показана). Молекула 1,4-ДНБ, преимущественно, ориентирована нитрогруппой по направлению к ближайшей молекуле БТФ (справа,верху). Отношения разупорядоченности ориентаций А/В для молекул БТФ составляют 0,9227(12):0,0773(12) для первой молекулы (вверху справа), 0,7729(18):0,2271(18) для второй молекулы (внизу, слева) и 0,6750(19):0,3250(19) для третьего (внизу справа), $p=50\%$.

Изображения экспериментальной и расчётной упаковки представлены на Рис. 23.

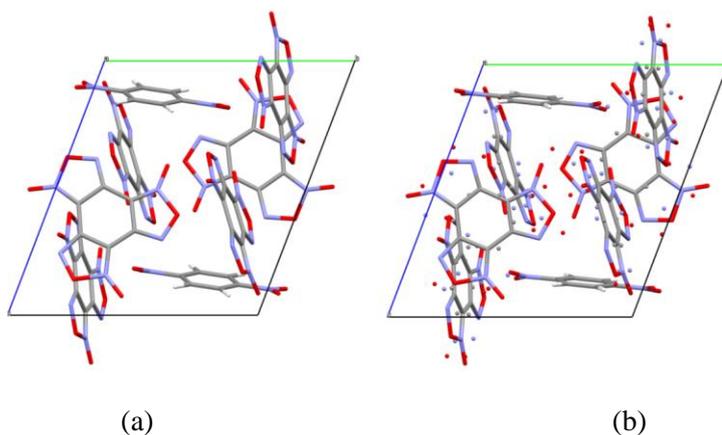


Рис. 23. Общий вид упаковок сокристалла БТФ–1,4-ДНБ (3:1): (а) – смоделированная упаковка, (b) – экспериментальная структура.

Общий мотив упаковки сокристалла можно разделить на два слоя, между которыми наблюдается паркетная упаковка (Рис. 24).

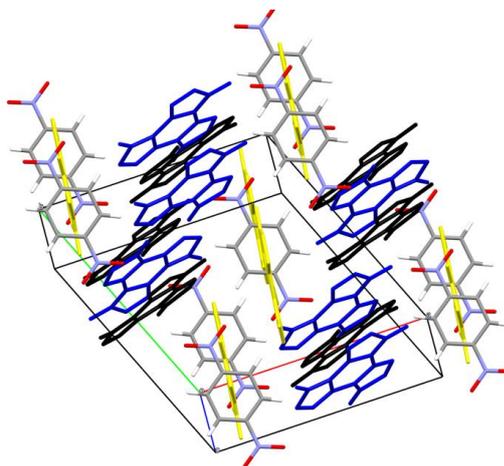


Рис. 24. Общий вид упаковки сокристалла БТФ–1,4-ДНБ (3:1) (черным, синим и желтым цветом обозначены молекулы БТФ в сокристалле).

Первый слой укладывается плоско-параллельно вдоль оси элементарной ячейки c и состоит из чередующихся «синих» и «чёрных» молекул БТФ, между которыми наблюдаются π - π -стейкинг взаимодействия фуроксановых колец. Второй слой образован последовательно чередующейся «жёлтой» молекулой БТФ и 1,4-ДНБ. Т-образный комплекс между «чёрной» молекулой БТФ и 1,4-ДНБ образован за счет электростатических взаимодействий и соответствует сэндвичу, в котором сверху и снизу молекулы 1,4-ДНБ «зажаты» между двух молекул БТФ чёрного цвета. Между этими двумя слоями в структуре сокристалла и наблюдается паркетная упаковка. Наиболее короткие по абсолютной длине контакты $O...H$, $N...H$ между БТФ и 1,4-ДНБ образуют псевдо-водородные связи с длиной порядка $\sim 2.507\text{--}2.736$ Å. Вторыми по длине атом-атом-контактами являются контакты $O...O$, образованные между атомами кислорода при π - π -стейкинг взаимодействии «синей» и «чёрной» молекул БТФ. Рассматривая относительные длины парных контактов за вычетом суммы ван-дер-ваальсовых радиусов каждого из атомов, можно констатировать, что наиболее короткими являются $C...O$ контакты в сэндвичевом комплексе между атомами углерода «чёрной» молекулы БТФ и атомами кислорода нитрогруппы 1,4-ДНБ. Относительная длина таких контактов на $0.159\text{--}0.237$ Å короче, чем сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов кислорода и углерода, что связано с сильным электростатическим взаимодействием между отрицательно заряженным кислородом и положительно заряженным углеродом.

Полученный ранее сокристалл БТФ с 1,3,5-тринитробензолом в соотношении (1:1) [246] формируется в пространственной группе $P2_1/c$ с плотностью 1.81 г·см⁻³. Строение и мотив упаковки сокристалла БТФ–ТНБ детально проанализированы в [246].

Экспериментальная и расчётная кристаллическая упаковка, соответствующая глобальному минимуму ППЭ, представлена на Рис. 25.

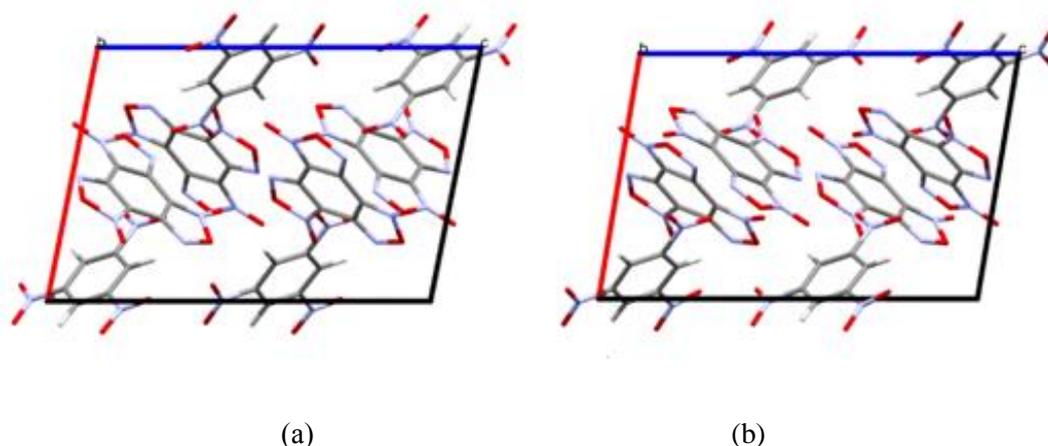


Рис. 25. Расчётная упаковка (а) сокристалла БТФ с ТНБ (1:1), (b) – экспериментальная упаковка [246].

Как видно из Рис. 25, расчётная кристаллическая упаковка сокристалла находится в полном согласии с РСА экспериментом. Глобальный минимум ППЭ сокристалла БТФ–1,3,5-ТНБ (1:1) соответствует оптимальной упаковке с энергией решетки -50.94 ккал моль⁻¹ (Табл. 21).

Таблица 21. Параметры экспериментальной и смоделированной кристаллической упаковок сокристалла БТФ–1,3,5-ТНБ (1:1).

Параметр	a/Å	b/Å	c/Å	α/град	β/град	γ/град	ρ/ г·см ⁻³	U _{решетки} / ккал·моль ⁻¹
Расчёт	9.95	11.80	14.64	90	101	90	1.83	-50.94
Эксп. [211]	9.55	12.57	14.45	90	100	90	1.81	—

Как следует из Таблицы 21, отличия в параметрах э.я. минимальны между экспериментальной и предсказанной структурой БТФ–1,3,5-ТНБ (1:1), а отрицательное значение энергии сокристаллизации (-1.31 ккал·моль⁻¹) согласуется с фактом его экспериментального получения. Сокристаллы с иными соотношениями компонентов не были получены, что соответствует предсказанной неэффективности их образования из-за положительных значений энергии сокристаллизации.

Моделирование сокристаллической структуры БТФ с гексанитробензолом (ГНБ) выполнялось только для соотношения компонентов (1:1). Наиболее глубокий минимум

обнаружен в пространственной группе $P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки: $a, b, c = 23.58, 8.85, 9.58 \text{ \AA}$, $\alpha, \beta, \gamma = 90, 91, 90^\circ$ и плотностью МК $1.992 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

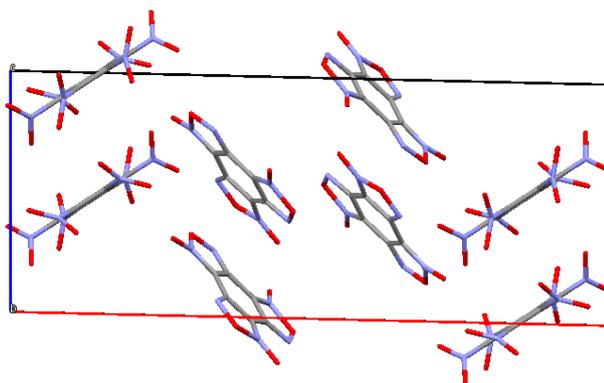


Рис. 26. Расчётная упаковка сокристалла БТФ–ГНБ (1:1).

Предполагалось, что геометрия комплекса БТФ с ГНБ будет аналогична комплексам БТФ–ТНБ, БТФ–ТНТ с π - π -стейкинг взаимодействием между NO_2 группами и ядром БТФ. В статье Вей [269] на основе квантово-химического расчета электростатического потенциала было показано, что ароматическое ядро ГНБ является более обеднённым электронной плотностью, чем молекула БТФ, что вполне объяснимо с химической точки зрения, поскольку БТФ представляет собой скрытую форму гексанитрозобензола. В предсказанной нами упаковке сокристалла молекулы ГНБ не образуют с БТФ Т-образный комплекс. Смоделированная кристаллическая упаковка комплекса состоит из пар коформеров, образованных взаимодействием между N -оксидными группами фуросановых циклов БТФ и бензольным ядром ГНБ, а также взаимодействием БТФ–БТФ, аналогичным тому, что присутствуют в сокристалле БТФ–1,3-ДНБ, БТФ–1,4-ДНБ.

Таким образом, смоделирована кристаллическая структура сокристаллов БТФ с бензолом и энергоёмкими соединениями ароматического ряда: с нитробензолом, 1,2-, 1,3-, 1,4-динитробензолами, 1,3,5-тринитробензолом, гексанитробензолом с различным соотношением компонентов (1:1, 1:2, 1:3, 3:1, 2:1) и оценена энтальпия сокристаллизации, что позволило предсказать возможность образования сокристаллов, некоторые из которых были получены и изучены методами РСА. Анализ взаимодействий БТФ с коформерами свидетельствует о том, что образование сокристаллов обусловлено несколькими факторами: набором образующихся Т-образных комплексов, а также наличием π - π -взаимодействий между кольцевой системой БТФ и нитробензола. Сильное поляризующее воздействие атомов кислорода и азота молекулы БТФ, представляющее собой π -систему с низким содержанием электронов, вызывает взаимодействие с группами, насыщенными электронной плотностью, что определяет образование сокристаллов.

Физико-химические характеристики коформеров и сокристаллов

Расчеты детонационных характеристик и чувствительности коформеров и сокристаллов БТФ с нитробензолами, представлены в Таблице 22.

Таблица 22. Физико-химические характеристики компонентов и их сокристаллов с БТФ в соотношении компонентов (1:1)*.

Соединение	ρ , г·см ⁻³	Q, ккал·кг ⁻¹	η , %	D, м·сек ⁻¹	P, ГПа	P _{кр} , ГПа	E ₅₀ , Дж
Гексоген	1.800	1625	100.0	8800	35.00	2.19	9.0
БТФ	1.901	1670	103.3	8620	36.00	1.14	17.0
НБ	1.430	566	51.4	4730	10.00	16.76	210.0
1,2-ДНБ	1.640	888	74.3	6460	20.00	6.05	43.2
1,3-ДНБ	1.620	853	72.9	6400	19.00	64.70	46.5
1,4-ДНБ	1.680	862	75.5	6560	21.00	7.25	50.4
1,3,5-ТНБ	1.720	1068	83.2	7230	25.00	2.55	15.0
ГНБ	1.973	1711	111.7	9330	38.00	0.23	2.0
БТФ–НБ	1.720	1110	86.1	7380	27.00	4.02	32.0
БТФ–1,2-ДНБ	1.790	1190	91.3	7800	30.00	2.71	19.0
БТФ–1,3-ДНБ	1.750	1170	88.5	7630	29.00	2.53	19.0
БТФ–1,4-ДНБ	1.800	1170	91.2	7800	31.00	2.84	20.0
БТФ–1,3,5-ТНБ	1.806	1240	93.5	8030	32.00	1.85	11.0
БТФ–ГНБ	1.998	1240	93.5	8030	32.00	1.85	11.0

*Расчеты выполнены д.т.н. А.С. Смирновым (ГосНИИмаш им. В.В. Бахирева, Дзержинск) по авторским схемам.

Q – теплота взрыва.

η – метательная способность (% по отношению к гексогену).

D – скорость детонации.

P – давление детонации, P_{кр} - критическое давление инициирования детонации.

E₅₀ – энергия груза, падение которого приводит к инициированию с 50% вероятностью.

Как следует из представленных данных, наибольшей энергоёмкостью из всех рассмотренных композиций обладает сокристалл БТФ–ГНБ (1:1). По теплоте взрыва Q и метательной способности он уступает исходному ГНБ, но менее опасен в обращении за счет большей устойчивости к удару (E₅₀) и за счет меньшего критического давления инициирования детонации (P_{кр}). Тем не менее, уровень опасности этого сокристалла

неприемлемо высок с точки зрения перспектив его использования во взрывчатых композициях.

Сокристалл БТФ–НБ (1:1) можно рассматривать как малочувствительное взрывчатое вещество, немного превосходящее ТНТ по своим характеристикам. Сокристаллы БТФ с разными изомерами динитробензола уступают гексогену по мощности, но менее опасны. В целом, все представленные сокристаллы (кроме БТФ–ГНБ) уступают по характеристикам гексогену. Сокристалл БТФ–ТНБ менее перспективен по величине метательной способности и более опасен с точки зрения устойчивости к удару, чем гексоген, и потому не представляет интереса для разработки взрывчатых составов на его основе.

Основные результаты и выводы

1. На основе метода Атом-Атомных потенциалов в комбинации с методами квантовой химии разработана эффективная методика моделирования кристаллического строения и оценки энтальпий сублимации полиазотных соединений различных химических классов и ряда сокристаллических форм. Оптимизированы наборы потенциалов и рекомендованы оптимальные модели молекулярно-электростатического потенциала.
2. Выполнено моделирование кристаллического строения и рассчитаны энтальпии сублимации широкого круга азолов.
3. Изучен механизм изомеризации БТФ. Показано, что образование кристалла изомерной формы БТФ энергетически выгоднее, чем образование гибридного кристалла, содержащего как стабильный, так и не стабильный изомер БТФ.
4. Осуществлен структурный поиск сольвата ФТДО–бензол в 13 наиболее распространенных пространственных группах симметрии. Результаты моделирования, совпавшие с данными РСА, позволили выполнить прогнозирование кристаллического строения индивидуального ФТДО и оценить его физико-химические характеристики. Молекулярно-кристаллическая плотность ФТДО ($1.85 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$) значительно выше, чем плотность его сокристалла с бензолом ($1.55 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$).
5. Впервые смоделированы кристаллические структуры сокристаллов ФТДО–БТФ с различным соотношением компонентов в 13 наиболее распространенных пространственных группах симметрии. Показана термодинамическая предпочтительность образования сокристалла ФТДО–БТФ в соотношении (3:1), которая подтверждена экспериментально.
6. Выполнен структурный поиск оптимальных упаковок и определено кристаллическое строение сокристаллов ФТДО–нитробензолы (нитробензол, *o*-, *m*-, *p*-динитробензолы, 1,3,5-тринитробензол и гексанитробензол) в соотношении компонентов (1:1). Оценены энергии образования и сокристаллизации. Полученные данные свидетельствуют о возможном энергетическом выигрыше при образовании сокристаллов ФТДО–НБ (1:1), ФТДО–1,4-ДНБ (1:1) и ФТДО–ТНБ (1:1), что делает их приоритетными для экспериментального получения.

7. Моделирование строения сокристаллов БТФ с энергоемкими нитросоединениями ароматического ряда осуществлено для индивидуальных коформеров и их сокристаллических форм в соотношении компонентов (1:1), (1:2), (1:3) и (2:1), (3:1). Оценка энергий сокристаллизации позволила спрогнозировать возможность образования ряда сокристаллов:
- 7.1. Термодинамически эффективна сокристаллизация БТФ с нитробензолом при соотношении компонентов (1:1, 1:2, 1:3, 2:1). Сокристалл БТФ–НБ (1:1) был получен и исследован экспериментально.
- 7.2. Реализована возможность получения сокристалла БТФ с *m*-динитробензолом (1:1). Сокристалл был получен и исследован методом РСА.
- 7.3. Теоретическая оценка получения сокристалла БТФ с *n*-динитробензолом при соотношении компонентов (3:1) была подтверждена экспериментально: сокристалл получен и исследован (РСА). Сокристаллы, содержащие три молекулы БТФ и одну молекулу коформера, ранее были неизвестны.
- 7.4. Оценка сокристаллизации БТФ с 1,3,5-ТНБ в соотношении компонентов (1:1) свидетельствовала о возможности его получения. Смоделированная структура сокристалла соответствует экспериментальной.
8. Рассчитанные физико-химические характеристики и параметры безопасности использования соединений свидетельствуют о том, что сокристалл БТФ–НБ можно рассматривать как малочувствительное ВВ. Сокристаллы БТФ с разными изомерами динитробензола уступают гексогену по мощности, но менее опасны. Наибольшей энергоемкостью из всех рассмотренных сокристаллов обладает состав БТФ–ГНБ (1:1), однако уровень опасности его использования неприемлемо высок.

Список литературы

1. Bowskill D.H., Sugden I.J., Konstantinopoulos S., Adjiman C.S., Pantelides C.C. Crystal Structure Prediction Methods for Organic Molecules: State of the Art // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. 2021 – . Vol. 12. – P. 593–623.
2. Williams D.E. Ab initio molecular packing analysis // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. – . 1996 – . Vol. 52, № 2. – P. 326–328.
3. Leusen F.J.J. Ab initio prediction of polymorphs // J. Cryst. Growth – 1996 – . Vol. 166, № 1–4. – P. 900–903.
4. Byrn S., Pfeiffer R., Ganey M., Hoiberg C., Poochikian G. Pharmaceutical Solids: A Strategic Approach to Regulatory Considerations // Pharm. Res. An Off. J. Am. Assoc. Pharm. Sci. – 1995 – . Vol. 12, № 7. – P. 945–954.
5. Motherwell W.D.S., Ammon H.L., Dunitz J.D., Dzyabchenko A., Erk P., Gavezzotti A., Hofmann D.W.M., Leusen F.J.J., Lommerse J.P.M., Mooij W.T.M., Price S.L., Scheraga H., Schweizer B., Schmidt M.U., Van Eijck B.P., Verwer P., Williams D.E. Crystal

- structure prediction of small organic molecules: A second blind test // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 2002 – . Vol. 58, № 4. – P. 647–661.
6. Reilly A.M., Cooper R.I., Adjiman C.S., Bhattacharya S., Boese A.D., Brandenburg J.G., Bygrave P.J., Bylisma R., Campbell J.E., Car R., Case D.H., Chadha R., Cole J.C., Cosburn K., Cuppen H.M., Curtis F., Day G.M., DiStasio R.A., Dzyabchenko A., et al. Report on the sixth blind test of organic crystal structure prediction methods // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2016 – . Vol. 72, № 4. – P. 439–459.
 7. Day G.M., Cooper T.G., Cruz-Cabeza A.J., Hejczyk K.E., Ammon H.L., Boerrigter S.X.M., Tan J.S., Della Valle R.G., Venuti E., Jose J., Gadre S.R., Desiraju G.R., Thakur T.S., Van Eijck B.P., Facelli J.C., Bazterra V.E., Ferraro M.B., Hofmann D.W.M., Neumann M.A., et al. Significant progress in predicting the crystal structures of small organic molecules - A report on the fourth blind test // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 2009 – . Vol. 65, № 2. – P. 107–125.
 8. Bardwell D.A., Adjiman C.S., Arnautova Y.A., Bartashevich E., Boerrigter S.X.M., Braun D.E., Cruz-Cabeza A.J., Day G.M., Della Valle R.G., Desiraju G.R., Van Eijck B.P., Facelli J.C., Ferraro M.B., Grillo D., Habgood M., Hofmann D.W.M., Hofmann F., Jose K.V.J., Karamertzanis P.G., et al. Towards crystal structure prediction of complex organic compounds - A report on the fifth blind test // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 2011 – . Vol. 67, № 6. – P. 535–551.
 9. Vasileiadis M., Kazantsev A. V., Karamertzanis P.G., Adjiman C.S., Pantelides C.C. The polymorphs of ROY: Application of crystal structure prediction techniques // *Sep. Div. - Core Program. Top. 2011 AIChE Annu. Meet.* – 2011 – . Vol. 2, № 6. – P. 856–857.
 10. Nyman J., Yu L., Reutzel-Edens S.M. Accuracy and reproducibility in crystal structure prediction: the curious case of ROY // *CrystEngComm* – 2019 – . Vol. 21, № 13. – P. 2080–2088.
 11. Baias M., Dumez J.N., Svensson P.H., Schantz S., Day G.M., Emsley L. De novo determination of the crystal structure of a large drug molecule by crystal structure prediction-based powder NMR crystallography // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013 – . Vol. 135, № 46. – P. 17501–17507.
 12. Shtukenberg A.G., Zhu Q., Carter D.J., Vogt L., Hoja J., Schneider E., Song H., Pokroy B., Polishchuk I., Tkatchenko A., Oganov A.R., Rohl A.L., Tuckerman M.E., Kahr B. Powder diffraction and crystal structure prediction identify four new coumarin polymorphs // *Chem. Sci.* – 2017 – . Vol. 8, № 7. – P. 4926–4940.
 13. Reilly A.M., Tkatchenko A. Understanding the role of vibrations, exact exchange, and many-body van der Waals interactions in the cohesive properties of molecular crystals // *J.*

- Chem. Phys. – 2013 – . Vol. 139, № 2. – P. 024705.
14. Brandenburg J.G., Grimme S. Organic crystal polymorphism: A benchmark for dispersion-corrected mean-field electronic structure methods // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2016 – . Vol. 72, № 4. – P. 502–513.
 15. Gatsiou C.A., Adjiman C.S., Pantelides C.C. Repulsion-dispersion parameters for the modelling of organic molecular crystals containing N, O, S and Cl // *Faraday Discuss.* – 2018 – . Vol. 211, № 0. – P. 297–323.
 16. Nyman J., Day G.M. Static and lattice vibrational energy differences between polymorphs // *CrystEngComm* – 2015 – . Vol. 17, № 28. – P. 5154–5165.
 17. Price S.L. Why don't we find more polymorphs? // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2013 – . Vol. 69, № 4. – P. 313–328.
 18. Kitaigorodskii A.I. The principle of close packing and the condition of thermodynamic stability of organic crystals // *Acta Crystallogr.* – 1965 – . Vol. 18, № 4. – P. 585–590.
 19. Kitaigorodskii A.I., Khotsyanova T.L., Struchkov Y.T. On the crystal structure of iodine // *Zh. Fiz. Khim* – 1953 – . Vol. 27, № 6. – P. 780–781.
 20. Kitaygorodsky A.I. The interaction curve of non-bonded carbon and hydrogen atoms and its application // *Tetrahedron* – 1961 – . Vol. 14, № 3–4. – P. 230–236.
 21. Williams D.E. Nonbonded potential parameters derived from crystalline aromatic hydrocarbons // *J. Chem. Phys.* – 1966 – . Vol. 45, № 10. – P. 3770–3778.
 22. Kitaigorodsky A.I., Mirskaya K. V. Prediction of the structure of an organic crystal // *Mater. Res. Bull.* – 1972 – . Vol. 7, № 11. – P. 1271–1280.
 23. Kitaigorodskii A.I. Molecular crystals and molecules // *Mat. Res. Bull.* – 1974 – . Vol. 9, № 2. – P. 199–200.
 24. Williams D.E. A method of calculating molecular crystal structures // *Acta Crystallogr. Sect. A* – 1969 – . Vol. 25, № 3. – P. 464–470.
 25. Williams D.E. Crystal Packing of Molecules // *Science.* – 1965 – . Vol. 147, № 3658. – P. 605–606.
 26. Williams D.E. Molecular packing analysis // *Acta Crystallogr. Sect. A* – 1972 – . Vol. 28, № 6. – P. 629–635.
 27. Warshel A., Huler E., Rabinovich D., Shakked Z. Examination of intramolecular potential surfaces of flexible conjugated molecules by calculation of crystal structures. equilibrium geometries of chalc // *J. Mol. Struct.* – 1974 – . Vol. 23, № 2. – P. 175–191.
 28. Stone A.J., Price S.L. Some new ideas in the theory of intermolecular forces: Anisotropic atom-atom potentials // *J. Phys. Chem.* – 1988 – . Vol. 92, № 12. – P. 3325–3335.
 29. Van Eijck B.P. Ab initio crystal structure predictions for flexible hydrogen-bonded

- molecules. Part II. Accurate energy minimization // *J. Comput. Chem.* – 2001 – . Vol. 22, № 8. – P. 805–815.
30. Heit Y.N., Beran G.J.O. How important is thermal expansion for predicting molecular crystal structures and thermochemistry at finite temperatures? // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2016 – . Vol. 72, № 4. – P. 514–529.
 31. Dzyabchenko A. V. Theoretical structures of crystalline benzene: The search for a global minimum of the lattice energy in four space groups // *J. Struct. Chem.* – 1984 – . Vol. 25, № 3. – P. 416–420.
 32. Maddox J. Crystals from first principles // *Nature*. 1988 – . Vol. 335, № 6187. – P. 201.
 33. Gavezzotti A., Filippini G. Crystal packing and lattice energies of polythienyls: calculations and predictions // *Synth. Met.* – 1991 – . Vol. 40, № 2. – P. 257–266.
 34. Gdanitz R.J. Prediction of molecular crystal structures by Monte Carlo simulated annealing without reference to diffraction data // *Chem. Phys. Lett.* – 1992 – . Vol. 190, № 3–4. – P. 391–396.
 35. Karfunkel H.R., Leusen F.J.J., Gdanitz R.J. The ab initio prediction of yet unknown molecular crystal structures by solving the crystal packing problem // *J. Comput. Mater. Des.* – 1994 – . Vol. 1, № 2. – P. 177–185.
 36. Holden J.R., Du Z., Ammon H.L. Prediction of possible crystal structures for C-, H-, N-, O-, and F- containing organic compounds // *J. Comput. Chem.* – 1993 – . Vol. 14, № 4. – P. 422–437.
 37. Van Eijck B.P., Mooij W.T.M., Kroon J. Attempted prediction of the crystal structures of six monosaccharides // *Acta Crystallogr. Sect. B* – 1995 – . Vol. 51, № 1. – P. 99–103.
 38. Dzyabchenko A. V., Agafonov V. Computer-aided design of crystalline drugs // *Proc. Annu. Hawaii Int. Conf. Syst. Sci.* – 1995 – . Vol. 5. – P. 237–245.
 39. Chaka A.M., Zaniwski R., Youngs W., Tessier C., Klopman G. Predicting the crystal structure of organic molecular materials // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 1996 – . Vol. 52, № 1. – P. 165–183.
 40. Gavezzotti A. Are Crystal Structures Predictable? // *Acc. Chem. Res.* – 1994 – . Vol. 27, № 10. – P. 309–314.
 41. Gavezzotti A., Filippini G. Polymorphic Forms of Organic Crystals at Room Conditions: Thermodynamic and Structural Implications // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995 – . Vol. 117, № 49. – P. 12299–12305.
 42. Day G.M., Motherwell W.D.S., Jones W. A strategy for predicting the crystal structures of flexible molecules: The polymorphism of phenobarbital // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007 – . Vol. 9, № 14. – P. 1693–1704.

43. Karamertzanis P.G., Pantelides C.C. Ab initio crystal structure prediction. II. Flexible molecules // *Mol. Phys.* – 2007 – . Vol. 105, № 2–3. – P. 273–291.
44. Poltev V.I. Simulation of intermolecular and intramolecular interactions of nucleic acid subunits by means of atom–atom potential functions // *Int. J. Quantum Chem.* – 1979 – . Vol. 16, № 4. – P. 863–868.
45. Arnautova E.A., Pivina T.S., Gladkikh O.P., Vilkov L. V. Comparative analysis of intramolecular parameters of nitrocompounds: crystalline and gas phases // *J. Mol. Struct. THEOCHEM* – 1996 – . Vol. 374, № 1–3. – P. 137–145.
46. Arnautova E.A., Zakharova M. V., Pivina T.S., Smolenskii E.A., Sukhachev D. V., Shcherbukhin V. V. Methods for calculating the enthalpies of sublimation of organic molecular crystals // *Russ. Chem. Bull.* – 1996 – . Vol. 45, № 12. – P. 2723–2732.
47. Dzyabchenko A. V., Pivina T.S., Arnautova E.A. Prediction of structure and density for organic nitramines // *J. Mol. Struct.* – 1996 – . Vol. 378, № 2. – P. 67–82.
48. Pivina T.S., Molchanova M.S., Arnautova E.A., Zefirov N.S., Bronnikov D.O. Computer search for the structure of high-density energetic compounds among hydrogen-free heterocycles // *Proc. of the 24 th International Pyrotechnics Seminar, Monterey, CA, USA, 1998* – P. 433–443
49. Molchanova M.S., Pivina T.S., Arnautova E.A., Zefirov N.S. Computer-aided search for high-density energetic compounds among hydrogen-free heterocycles // *J. Mol. Struct. THEOCHEM* – 1999 – . Vol. 465, № 1. – P. 11–24.
50. А. В. Дзябченко, Д. В. Хакимов, Т. С. Пивина. Моделирование кристаллического строения и плотности молекулярных кристаллов аммониевой соли азидотетразолфуроксана // *Goren. i vzryv — Combust. Explos.* – 2016 – . Vol. 9, № 2. – P. 128-135.
51. Khakimov D. V., Dzyabchenko A. V., Pivina T.S. Computer simulation of the crystal structure of tetrazino-tetrazine tetraoxide (TTTO) isomers with one and two independent molecules in the unit cell // *Russ. Chem. Bull.* – 2020 – . Vol. 69, № 2. – P. 212–217.
52. Khakimov D. V., Fershtat L.L., Pivina T.S., Makhova N.N. Nitrodiaziridines: Unattainable yet, but Desired Energetic Materials // *J. Phys. Chem. A* – 2021 – . Vol. 125, № 18. – P. 3920–3927.
53. Khakimov D. V., Zelenov V.P., Pivina T.S. Di- and trioxides of triazolotetrazine: Computational prediction of crystal structures and estimation of physicochemical characteristics // *J. Comput. Chem.* – 2022 – . Vol. 43, № 11. – P. 778–784.
54. Neumann M.A., Tedesco C., Destri S., Ferro D.R., Porzio W. Bridging the gap - Structure determination of the red polymorph of tetrahexylsexithiophene by Monte Carlo simulated

- annealing, first-principles DFT calculations and rietveld refinement // *J. Appl. Crystallogr.* – 2002 – . Vol. 35, № 3. – P. 296–303.
55. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* – 1965 – . Vol. 140, № 4A. – P. A1133.
 56. LeBlanc L.M., Dale S.G., Taylor C.R., Becke A.D., Day G.M., Johnson E.R. Pervasive Delocalisation Error Causes Spurious Proton Transfer in Organic Acid-Base Co-Crystals // *Angew. Chemie* – 2018 – . Vol. 130, № 45. – P. 15122–15126.
 57. Otero-De-La-Roza A., Johnson E.R. A benchmark for non-covalent interactions in solids // *J. Chem. Phys.* – 2012 – . Vol. 137, № 5. – P. 054103.
 58. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *J. Comput. Chem.* – 2006 – . Vol. 27, № 15. – P. 1787–1799.
 59. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* – 2010 – . Vol. 132, № 15. – P. 154104.
 60. Tkatchenko A., Distasio R.A., Car R., Scheffler M. Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions // *Phys. Rev. Lett.* – 2012 – . Vol. 108, № 23. – P. 236402.
 61. Hoja J., Ko H.Y., Neumann M.A., Car R., DiStasio R.A., Tkatchenko A. Reliable and practical computational description of molecular crystal polymorphs // *Acta Hortic. Sin.* – 2019 – . Vol. 45, № 12. – P. 253–274.
 62. Becke A.D., Johnson E.R. Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction revisited // *J. Chem. Phys.* – 2007 – . Vol. 127, № 15. – P. 154108.
 63. Nyman J., Pundyke O.S., Day G.M. Accurate force fields and methods for modelling organic molecular crystals at finite temperatures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016 – . Vol. 18, № 23. – P. 15828–15837.
 64. Leblanc L.M., Weatherby J.A., Otero-De-La-Roza A., Johnson E.R. Non-Covalent Interactions in Molecular Crystals: Exploring the Accuracy of the Exchange-Hole Dipole Moment Model with Local Orbitals // *J. Chem. Theory Comput.* – 2018 – . Vol. 14, № 11. – P. 5715–5724.
 65. Marr D.T., Binns F., Hill D.L., Hinton G., Koufaty D. a, Miller J.A., Upton M. Hyper-Threading Technology Architecture and Microarchitecture // *Intel Technol. J.* – 2002 – . Vol. 6, № 1. – P. 1–12.
 66. Hafner J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond // *J. Comput. Chem.* – 2008 – . Vol. 29, № 13. – P. 2044–2078.
 67. Dovesi R., Orlando R., Erba A., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Casassa S., Maschio

- L., Ferrabone M., De La Pierre M., D'Arco P., Noël Y., Causà M., Rérat M., Kirtman B. CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids // *Int. J. Quantum Chem.* – 2014 – . Vol. 114, № 19. – P. 1287–1317.
68. Blum V., Gehrke R., Hanke F., Havu P., Havu V., Ren X., Reuter K., Scheffler M. Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals // *Comput. Phys. Commun.* – 2009 – . Vol. 180, № 11. – P. 2175–2196.
69. Schwerdtfeger P. The pseudopotential approximation in electronic structure theory // *ChemPhysChem* – 2011 – . Vol. 12, № 17. – P. 3143–3155.
70. Gavezzotti A. Generation of Possible Crystal Structures from the Molecular Structure for Low-Polarity Organic Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991 – . Vol. 113, № 12. – P. 4622–4629.
71. Ouvrard C., Price S.L. Toward crystal structure prediction for conformationally flexible molecules: The headaches illustrated by aspirin // *Cryst. Growth Des.* – 2004 – . Vol. 4, № 6. – P. 1119–1127.
72. Day G.M., Chisholm J., Shan N., Motherwell W.D.S., Jones W. An assessment of lattice energy minimization for the prediction of molecular organic crystal structures // *Cryst. Growth Des.* – 2004 – . Vol. 4, № 6. – P. 1327–1340.
73. Van Eijck B.P. Crystal structure predictions for disordered halobenzenes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002 – . Vol. 4, № 19. – P. 4789–4794.
74. Pertsin A.J., Kitaigorodsky A.I. The Atom-Atom Potential Method // *Journal of Computational Chemistry.* 1987 – . Vol. 2, № 3. – P. 69–148.
75. Williams D.E. Direct calculations of crystalline thermal expansion and molecular reorientation from nonbonded interatomic potential anharmonicity and thermal amplitudes // *Acta Crystallogr. Sect. A* – 1972 – . Vol. 28, № 1. – P. 84–88.
76. Coombes D.S. Deriving intermolecular potentials for predicting the crystal structures of polar molecules // *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* – 1996 – . Vol. 73, № 1. – P. 117–125.
77. Coombes D.S., Price S.L., Willock D.J., Leslie M. Role of electrostatic interactions in determining the crystal structures of polar organic molecules. A distributed multipole study // *J. Phys. Chem.* – 1996 – . Vol. 100, № 18. – P. 7352–7360.
78. Williams D.E., Houpt D.J. Fluorine nonbonded potential parameters derived from crystalline perfluorocarbons // *Acta Crystallogr. Sect. B* – 1986 – . Vol. 42, № 3. – P. 286–295.
79. Abraha A., Williams D.E. Spherical and aspherical intermolecular force fields for sulfur allotropes // *Inorg. Chem.* – 1999 – . Vol. 38, № 19. – P. 4224–4228.

80. Pyzer-Knapp E.O., Thompson H.P.G., Day G.M. An optimized intermolecular force field for hydrogen-bonded organic molecular crystals using atomic multipole electrostatics // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2016 – . Vol. 72, № 4. – P. 477–487.
81. Williams D.E. Improved Intermolecular Force Field for Crystalline Oxohydrocarbons Including O - H . . O Hydrogen Bonding // *J. Comput. Chem.* – 2001 – . Vol. 22, № 1. – P. 1–20.
82. Williams D.E. Improved intermolecular force field for molecules containing H, C, N, and O atoms, with application to nucleoside and peptide crystals // *J. Comput. Chem.* – 2001 – . Vol. 22, № 11. – P. 1154–1166.
83. Day G.M., Price S.L. A Nonempirical Anisotropic Atom-Atom Model Potential for Chlorobenzene Crystals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003 – . Vol. 125, № 52. – P. 16434–16443.
84. Jagielska A., Arnautova Y.A., Scheraga H.A. Derivation of a new force field for crystal-structure prediction using global optimization: Nonbonded potential parameters for amines, imidazoles, amides, and carboxylic acids // *J. Phys. Chem. B* – 2004 – . Vol. 108, № 32. – P. 12181–12196.
85. Arnautova Y.A., Jagielska A., Pillardy J., Scheraga H.A. Derivation of a new force field for crystal-structure prediction using global optimization: Nonbonded potential parameters for hydrocarbons and alcohols // *J. Phys. Chem. B* – 2003 – . Vol. 107, № 29. – P. 7143–7154.
86. Al-Matar A.K., Binous H. Vapor–liquid phase equilibrium diagram for uranium hexafluoride (UF₆) using simplified temperature dependent intermolecular potential parameters (TDIP) // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2016 – . Vol. 310, № 1. – P. 139–154.
87. Sigfridsson E., Ryde U. Comparison of methods for deriving atomic charges from the electrostatic potential and moments // *J. Comput. Chem.* – 1998 – . Vol. 19, № 4. – P. 377–395.
88. Bader R.F.W. Atoms in Molecules // *Acc. Chem. Res.* – 1985 – . Vol. 18, № 1. – P. 9–15.
89. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies // *J. Chem. Phys.* – 1955 – . Vol. 23, № 10. – P. 1841–1846.
90. Breneman C.M., Wiberg K.B. Determining atom- centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis // *J. Comput. Chem.* – 1990 – . Vol. 11, № 3. – P. 361–373.
91. Besler B.H., Merz K.M., Kollman P.A. Atomic charges derived from semiempirical

- methods // *J. Comput. Chem.* – 1990 – . Vol. 11, № 4. – P. 431–439.
92. Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W.D., Kollman P.A. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: The RESP model // *J. Phys. Chem.* – 1993 – . Vol. 97, № 40. – P. 10269–10280.
 93. Hu H., Lu Z., Yang W. Fitting molecular electrostatic potentials from quantum mechanical calculations // *J. Chem. Theory Comput.* – 2007 – . Vol. 3, № 3. – P. 1004–1013.
 94. Williams D.E., Weller R.R. Lone-Pair Electronic Effects on the Calculated ab Initio SCF-MO Electric Potential and the Crystal Structures of Azabenzenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983 – . Vol. 105, № 13. – P. 4143–4148.
 95. Karamertzanis P.G., Pantelides C.C. Optimal site charge models for molecular electrostatic potentials // *Molecular Simulation*. 2004 – . Vol. 30, № 7. – P. 413–436.
 96. Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard W.A. DREIDING: A generic force field for molecular simulations // *J. Phys. Chem.* – 1990 – . Vol. 94, № 26. – P. 8897–8909.
 97. Neumann M.A. Tailor-made force fields for crystal-structure prediction // *J. Phys. Chem. B* – 2008 – . Vol. 112, № 32. – P. 9810–9829.
 98. Cooper T.G., Hejczyk K.E., Jones W., Day G.M. Molecular polarization effects on the relative energies of the real and putative crystal structures of valine // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008 – . Vol. 4, № 10. – P. 1795–1805.
 99. Stone A.J. Distributed multipole analysis, or how to describe a molecular charge distribution // *Chem. Phys. Lett.* – 1981 – . Vol. 83, № 2. – P. 233–239.
 100. Stone A.J., Alderton M. Distributed multipole analysis methods and applications // *Mol. Phys.* – 1985 – . Vol. 56, № 5. – P. 1047–1064.
 101. Brodersen S., Wilke S., Leusen F.J.J., Engel G. A study of different approaches to the electrostatic interaction in force field methods for organic crystals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003 – . Vol. 5, № 21. – P. 4923–4931.
 102. Dzyabchenko A. V. A multipole approximation of the electrostatic potential of molecules // *Russ. J. Phys. Chem. A* – 2008 – . Vol. 82, № 5. – P. 758–766.
 103. Buckingham A.D., Fowler P.W., Stone A.J. Electrostatic predictions of shapes and properties of van der waals molecules // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 1986 – . Vol. 5, № 2–3. – P. 107–114.
 104. Day G.M., Price S.L., Leslie M. Atomistic calculations of phonon frequencies and thermodynamic quantities for crystals of rigid organic molecules // *J. Phys. Chem. B* – 2003 – . Vol. 107, № 39. – P. 10919–10933.
 105. Day G.M., Price S.L., Leslie M. Elastic constant calculations for molecular organic

- crystals // *Cryst. Growth Des.* – 2001 – . Vol. 1, № 1. – P. 13–27.
106. Willock D.J., Price S.L., Leslie M., Catlow C.R.A. The relaxation of molecular crystal structures using a distributed multipole electrostatic model // *J. Comput. Chem.* – 1995 – . Vol. 16, № 5. – P. 628–647.
107. Price S.L., Leslie M., Welch G.W.A., Habgood M., Price L.S., Karamertzanis P.G., Day G.M. Modelling organic crystal structures using distributed multipole and polarizability-based model intermolecular potentials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010 – . Vol. 12, № 30. – P. 8478–8490.
108. Karamertzanis P.G., Price S.L. Energy minimization of crystal structures containing flexible molecules // *J. Chem. Theory Comput.* – 2006 – . Vol. 2, № 4. – P. 1184–1199.
109. Demir S., Tekin A. FFCASP: A Massively Parallel Crystal Structure Prediction Algorithm // *J. Chem. Theory Comput.* – 2021 – . Vol. 17, № 4. – P. 2586–2598.
110. Dzyabchenko A. V. From molecule to solid: The prediction of organic crystal structures // *Russ. J. Phys. Chem. A* – 2008 – . Vol. 82, № 10. – P. 1663–1671.
111. Schmidt M.U., Englert U. Prediction of crystal structures // *J. Chem. Soc. - Dalt. Trans.* – 1996 – . № 10. – P. 2077–2082.
112. Schmidt M.U., Kalkhof H. CRYSCA // *Progr. Cryst. Struct. Calc. Flex. Mol. Clariant GmbH, Frankfurt am Main, Ger.* – 1997 – .
113. Van Eijck B.P., Kroon J. UPACK program package for crystal structure prediction: Force fields and crystal structure generation for small carbohydrate molecules // *J. Comput. Chem.* – 1999 – . Vol. 20, № 8. – P. 799–812.
114. Van Eijck B.P., Kroon J. Structure predictions allowing more than one molecule in the asymmetric unit // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 2000 – . Vol. 56, № 3. – P. 535–542.
115. Sobol' I.M. On the distribution of points in a cube and the approximate evaluation of integrals // *USSR Comput. Math. Math. Phys.* – 1967 – . Vol. 7, № 4. – P. 86–112.
116. Della Valle R.G., Venuti E., Brillante A., Girlando A. Inherent structures of crystalline pentacene // *J. Chem. Phys.* – 2003 – . Vol. 118, № 2. – P. 807–815.
117. Karamertzanis P.G., Pantelides C.C. Ab initio crystal structure prediction - I. Rigid molecules // *J. Comput. Chem.* – 2005 – . Vol. 26, № 3. – P. 304–324.
118. Hofmann D.W.M., Lengauer T. A Discrete Algorithm for Crystal Structure Prediction of Organic Molecules // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* – 1997 – . Vol. 53, № 2. – P. 225–235.
119. Hofmann D.W.M., Lengauer T. Prediction of crystal structures of organic molecules // *J. Mol. Struct.* – 1999 – . Vol. 474, № 1–3. – P. 13–23.

120. Dzyabchenko A. V., Agafonov V., Davydov V.A. A Theoretical Study of the Pressure-Induced dimerization of C₆₀ Fullerene // *J. Phys. Chem. A* – 1999 – . Vol. 103, № 15. – P. 2812–2820.
121. Belsky V.K., Zorkaya O.N., Zorky P.M. Structural classes and space groups of organic homomolecular crystals: new statistical data // *Acta Crystallogr. Sect. A* – 1995 – . Vol. 51, № 4. – P. 473–481.
122. Steiner T. Frequency of Z' values in organic and organometallic crystal structures // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 2000 – . Vol. 56, № 4. – P. 673–676.
123. Cruz Cabeza A.J., Pidcock E., Day G.M., Motherwell W.D.S., Jones W. Space group selection for crystal structure prediction of solvates // *CrystEngComm* – 2007 – . Vol. 9, № 7. – P. 556–560.
124. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON // *J. Appl. Crystallogr.* – 2003 – . Vol. 36, № 1. – P. 7–13.
125. Dzyabchenko A. V. Method of crystal- structure similarity searching // *Acta Crystallogr. Sect. B* – 1994 – . Vol. 50, № 4. – P. 414–425.
126. Karfunkel H.R., Gdanitz R.J. Ab Initio prediction of possible crystal structures for general organic molecules // *J. Comput. Chem.* – 1992 – . Vol. 13, № 10. – P. 1171–1183.
127. Leusen F.J.J. Crystal structure prediction of diastereomeric salts: A step toward rationalization of racemate resolution // *Cryst. Growth Des.* – 2003 – . Vol. 3, № 2. – P. 189–192.
128. Oswald I.D.H., Allan D.R., Day G.M., Motherwell W.D.S., Parsons S. Realizing predicted crystal structures at extreme conditions: The low-temperature and high-pressure crystal structures of 2-chlorophenol and 4-fluorophenol // *Cryst. Growth Des.* – 2005 – . Vol. 5, № 3. – P. 1055–1071.
129. Pillardy J., Czaplowski C., Wedemeyer W.J., Scheraga H.A. Conformation-Family Monte Carlo (CFMC): An efficient computational method for identifying the low-energy states of a macromolecule // *Helv. Chim. Acta* – 2000 – . Vol. 83, № 9. – P. 2214–2230.
130. Pillardy J., Arnautova Y.A., Czaplowski C., Gibson K.D., Scheraga H.A. Conformation-family Monte Carlo: A new method for crystal structure prediction // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2001 – . Vol. 98, № 22. – P. 12351–12356.
131. Bazterra V.E., Ferraro M.B., Facelli J.C. Modified genetic algorithm to model crystal structures. I. Benzene, naphthalene and anthracene // *J. Chem. Phys.* – 2002 – . Vol. 116, № 14. – P. 5984–5991.
132. Bazterra V.E., Ferraro M.B., Facelli J.C. Modified genetic algorithm to model crystal structures. II. Determination of a polymorphic structure of benzene using enthalpy

- minimization // *J. Chem. Phys.* – 2002 – . Vol. 116, № 14. – P. 5992–5995.
133. Bazterra V.E., Ferraro M.B., Facelli J.C. Modified Genetic Algorithm to Model Crystal Structures: III. Determination of Crystal Structures Allowing Simultaneous Molecular Geometry Relaxation // *Int. J. Quantum Chem.* – 2004 – . Vol. 96, № 4. – P. 312–320.
 134. Oña O., Bazterra V.E., Caputo M.C., Ferraro M.B., Fuentealba P., Facelli J.C. Modified genetic algorithms to model atomic cluster structures: CuSi clusters // *J. Mol. Struct. THEOCHEM* – 2004 – . Vol. 681, № 1–3. – P. 149–155.
 135. Bazterra V.E., Thorley M., Ferraro M.B., Facelli J.C. A distributed computing method for crystal structure prediction of flexible molecules: An application to N-(2-dimethyl-4,5-dinitrophenyl) acetamide // *J. Chem. Theory Comput.* – 2007 – . Vol. 3, № 1. – P. 201–209.
 136. Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // *J. Chem. Phys.* – 2006 – . Vol. 124, № 24. – P. 244704.
 137. Lyakhov A.O., Oganov A.R., Stokes H.T., Zhu Q. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // *Comput. Phys. Commun.* – 2013 – . Vol. 184, № 4. – P. 1172–1182.
 138. Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N. USPEX-Evolutionary crystal structure prediction // *Comput. Phys. Commun.* – 2006 – . Vol. 175, № 11–12. – P. 713–720.
 139. Motherwell W.D.S. Crystal structure prediction and the cambridge structural database // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2001 – . Vol. 356. – P. 559–567.
 140. Martoňák R., Laio A., Bernasconi M., Ceriani C., Raiteri P., Zipoli F., Parrinello M. Simulation of structural phase transitions by metadynamics // *Zeitschrift fur Krist.* – 2005 – . Vol. 220, № 5–6. – P. 489–498.
 141. Raiteri P., Martoňák R., Parrinello M. Exploring polymorphism: The case of benzene // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2005 – . Vol. 44, № 24. – P. 3769–3773.
 142. Van Eijck B.P., Spek A.L., Mooij W.T.M., Kroon J. Hypothetical Crystal Structures of Benzene at 0 and 30 kbar // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 1998 – . Vol. 54, № 3. – P. 291–299.
 143. Karamertzanis P.G., Raiteri P., Parrinello M., Leslie M., Price S.L. The thermal stability of lattice-energy minima of 5-fluorouracil: metadynamics as an aid to polymorph prediction // *J. Phys. Chem. B* – 2008 – . Vol. 112, № 14. – P. 4298–4308.
 144. Zhang P., Wood G.P.F., Ma J., Yang M., Liu Y., Sun G., Jiang Y.A., Hancock B.C., Wen S. Harnessing Cloud Architecture for Crystal Structure Prediction Calculations // *Cryst.*

- Growth Des. – 2018 – . Vol. 18, № 11. – P. 6891–6900.
145. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A. Development and testing of a general Amber force field // J. Comput. Chem. – 2004 – . Vol. 25, № 9. – P. 1157–1174.
 146. Sun H. Compass: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications - Overview with details on alkane and benzene compounds // J. Phys. Chem. B – 1998 – . Vol. 102, № 38. – P. 7338–7364.
 147. Osborn J.C., York P. A comparison of sublimation enthalpies with lattice energies calculated using force fields // J. Mol. Struct. – 1999 – . Vol. 474, № 1–3. – P. 43–47.
 148. Rappé A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard W.A., Skiff W.M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations // J. Am. Chem. Soc. – 1992 – . Vol. 114, № 25. – P. 10024–10035.
 149. Jen Chen I., Yin D., MacKerell A.D. Combined ab initio/empirical approach for optimization of Lennard-Jones parameters for polar-neutral compounds // J. Comput. Chem. – 2002 – . Vol. 23, № 2. – P. 199–213.
 150. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids // J. Am. Chem. Soc. – 1996 – . Vol. 118, № 45. – P. 11225–11236.
 151. Halgren T.A. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94 // J. Comput. Chem. – 1996 – . Vol. 17, № 5–6. – P. 490–519.
 152. Momany F.A., Carruthers L.M., Scheraga H.A. Intermolecular potentials from crystal data. IV. Application of empirical potentials to the packing configurations and lattice energies in crystals of amino acids // J. Phys. Chem. – 1974 – . Vol. 78, № 16. – P. 1621–1630.
 153. Day G.M., Sam Motherwell W.D., Jones W. Beyond the isotropic atom model in crystal structure prediction of rigid molecules: Atomic multipoles versus point charges // Cryst. Growth Des. – 2005 – . Vol. 5, № 3. – P. 1023–1033.
 154. Sorescu D.C., Rice B.M., Thompson D.L. A transferable intermolecular potential for nitramine crystals // J. Phys. Chem. A – 1998 – . Vol. 102, № 43. – P. 8386–8392.
 155. Sorescu D.C., Rice B.M., Thompson D.L. Molecular Packing and Molecular Dynamics Study of the Transferability of a Generalized Nitramine Intermolecular Potential to Non-Nitramine Crystals // J. Phys. Chem. A – 1999 – . Vol. 103, № 8. – P. 989–998.
 156. Chickos J.S., Gavezzotti A. Sublimation Enthalpies of Organic Compounds: A Very Large Database with a Match to Crystal Structure Determinations and a Comparison with Lattice Energies // Cryst. Growth Des. – 2019 – . Vol. 19, № 11. – P. 6566–6576.

157. Gavezzotti A. Efficient computer modeling of organic materials. the atom-atom, Coulomb-London-Pauli (AA-CLP) model for intermolecular electrostatic- polarization, dispersion and repulsion energies // *New J. Chem.* – 2011 – . Vol. 35, № 7. – P. 1360–1368.
158. Razdol'skii A.N., Artem'eva N.E., Pivina T.S., Shlyapochnikov V.A. Statistical analysis of packing of organic molecular crystals of nitro compounds // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 1986 349 – 1985 – . Vol. 34, № 9. – P. 1872–1873.
159. Pivina T.S., Shcherbukhin V. V., Molchanova M.S., Zefirov N.S. Computer- Assisted Prediction of Novel Target High- Energy Compounds // *Propellants, Explos. Pyrotech.* – 1995 – . Vol. 20, № 3. – P. 144–146.
160. Molchanova M.S., Shcherbukhin V. V., Zefirov N.S. Computer generation of molecular structures by the SMOG program // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 1996 – . Vol. 36, № 4. – P. 888–899.
161. Rezhikova K.I., Churakov A.M., Shlyapochnikov V.A., Tartakovsky V.A. A quantum-chemical study of 1,2,3,4,5,6,7,8-octaazanaphthalene and its N-oxides // *Russ. Chem. Bull.* – 1999 – . Vol. 48, № 5. – P. 870–872.
162. Shechter H. Synthesis of high energy 1, 2, 3, 4-tetrazine 1, 3-di-N-oxides and pentazinepoly-N-oxides. 2004 – .
163. Mendoza-Cortes J.L., An Q., Goddard W.A., Ye C., Zybin S. Prediction of the crystal packing of di-tetrazine-tetroxide (DTTO) energetic material // *J. Comput. Chem.* – 2016 – . Vol. 37, № 2. – P. 163–167.
164. Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O. V., Churakov A.M., Strelenko Y.A., Fedyanin I. V., Lyssenko K.A., Tartakovsky V.A. Synthesis of Tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-Tetraoxide (TTTO) // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2016 – . Vol. 55, № 38. – P. 11472–11475.
165. Khakimov D. V., Dzyabchenko A. V., Pivina T.S. Crystal structure prediction of bifurazano[3,4-b:3',4'-f][3'',4''-d](BFFO) in the experimentally known monohydrated and proposed anhydrous forms // *Propellants, Explos. Pyrotech.* – 2019 – . Vol. 44, № 12. – P. 1528–1534.
166. Wei C., Huang H., Duan X., Pei C. Structures and properties prediction of HMX/TATB Co-crystal // *Propellants, Explos. Pyrotech.* – 2011 – . Vol. 36, № 5. – P. 416–423.
167. Lin H., Zhu S.G., Li H.Z., Peng X.H. Structure and detonation performance of a novel HMX/LLM-105 cocrystal explosive // *J. Phys. Org. Chem.* – 2013 – . Vol. 26, № 11. – P. 898–907.
168. Zhang S.H., Zhao H.L. Preparation and characterization of LLM-105 cocrystal explosives // *Adv. Mater. Res.* – 2014 – . Vol. 900. – P. 251–255.

169. Wiscons R.A., Matzger A.J. Evaluation of the appropriate use of characterization methods for differentiation between cocrystals and physical mixtures in the context of energetic materials // *Cryst. Growth Des.* – 2017 – . Vol. 17, № 2. – P. 901–906.
170. Wei Y.J., Ren F. De, Shi W.J., Zhao Q. Theoretical Insight into the Influences of Molecular Ratios on Stabilities and Mechanical Properties, Solvent Effect of HMX/FOX-7 Cocrystal Explosive // *J. Energ. Mater.* – 2016 – . Vol. 34, № 4. – P. 426–439.
171. Han G., Gou R. jun, Ren F. de, Zhang S. hai, Wu C. lei, Zhu S. fei. Theoretical investigation into the influence of molar ratio on binding energy, mechanical property and detonation performance of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclo octane (HMX)/1-methyl-4,5-dinitroimidazole (MDNI) cocrystal explosive // *Comput. Theor. Chem.* – 2017 – . Vol. 1109. – P. 27–35.
172. Hang G. yun, Yu W. li, Wang T., Wang J. tao, Li Z. Theoretical insights into effects of molar ratios on stabilities, mechanical properties and detonation performance of CL-20/RDX cocrystal explosives by molecular dynamics simulation // *J. Mol. Struct.* – 2017 – . Vol. 1141. – P. 577–583.
173. Bolton O., Simke L.R., Pagoria P.F., Matzger A.J. High power explosive with good sensitivity: A 2:1 cocrystal of CL-20:HMX // *Cryst. Growth Des.* – 2012 – . Vol. 12, № 9. – P. 4311–4314.
174. Zhu S. fei, Zhang S. hai, Gou R. jun, Han G., Wu C. lei, Ren F. de. Theoretical investigation of the effects of the molar ratio and solvent on the formation of the pyrazole–nitroamine cocrystal explosive 3,4-dinitropyrazole (DNP)/2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) // *J. Mol. Model.* – 2017 – . Vol. 23, № 12. – P. 1–14.
175. Pakhnova M., Kruglov I., Yanilkin A., Oganov A.R. Search for stable cocrystals of energetic materials using the evolutionary algorithm USPEX // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020 – . Vol. 22, № 29. – P. 16822–16830.
176. Senftle T.P., Hong S., Islam M.M., Kylasa S.B., Zheng Y., Shin Y.K., Junkermeier C., Engel-Herbert R., Janik M.J., Aktulga H.M., Verstraelen T., Grama A., Van Duin A.C.T. The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions // *npj Comput. Mater.* – 2016 – . Vol. 2, № 1. – P. 1–14.
177. Benson S.W., Buss J.H. Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties // *J. Chem. Phys.* – 1958 – . Vol. 29, № 3. – P. 546–572.
178. Cohen N., Benson S.W. Estimation of Heats of Formation of Organic Compounds by Additivity Methods // *Chem. Rev.* – 1993 – . Vol. 93, № 7. – P. 2419–2438.
179. Smirnov A., Lempert D., Pivina T. Characterizations of energetic polynitrogen

- compounds // *Energ. Sci. Technol. Cent. Eur.* – 2012 – . – P. 97–129.
180. Smirnov A.S., Smirnov S.P., Pivina T.S., Lempert D.B., Maslova L.K. Comprehensive assessment of physicochemical properties of new energetic materials // *Russ. Chem. Bull.* – 2016 – . Vol. 65, № 10. – P. 2315–2332.
181. Duchowicz P.R., Castro E.A. A rather simple theoretical calculation of heat of formation of some aromatic nitro compounds // *Anales des la Asociacion Quimica Argentina.* 2003 – . Vol. 91, № 1–3. – P. 29–41.
182. Pople J.A., Head-Gordon M., Fox D.J., Raghavachari K., Curtiss L.A. Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies // *J. Chem. Phys.* – 1989 – . Vol. 90, № 10. – P. 5622–5629.
183. Curtiss L.A., Jones C., Trucks G.W., Raghavachari K., Pople J.A. Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds // *J. Chem. Phys.* – 1990 – . Vol. 93, № 4. – P. 2537–2545.
184. Curtiss L.A., Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds // *J. Chem. Phys.* – 1991 – . Vol. 94, № 11. – P. 7221–7230.
185. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., Rassolov V., Pople J.A. Gaussian-3 theory using reduced Møller-Plesset order // *J. Chem. Phys.* – 1999 – . Vol. 110, № 10. – P. 4703–4709.
186. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory // *J. Chem. Phys.* – 2007 – . Vol. 126, № 8. – P. 084108.
187. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory // *J. Chem. Phys.* – 2007 – . Vol. 127, № 12. – P. 124105.
188. Nyden M.R., Petersson G.A. Complete basis set correlation energies. I. The asymptotic convergence of pair natural orbital expansions // *J. Chem. Phys.* – 1981 – . Vol. 75, № 4. – P. 1843–1862.
189. Montgomery J.A., Ochterski J.W., Petersson G.A. A complete basis set model chemistry. IV. An improved atomic pair natural orbital method // *J. Chem. Phys.* – 1994 – . Vol. 101, № 7. – P. 5900–5909.
190. Ochterski J.W., Petersson G.A., Montgomery J.A. A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms // *J. Chem. Phys.* – 1996 – . Vol. 104, № 7. – P. 2598–2619.
191. Montgomery J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies // *J. Chem. Phys.* – 1999 – . Vol. 110, № 2–12. – P. 2822–2827.

192. Martin J.M.L., De Oliveira G. Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry - W1 and W2 theory // *J. Chem. Phys.* – 1999 – . Vol. 111, № 5. – P. 1843–1856.
193. Tajti A., Szalay P.G., Császár A.G., Kállay M., Gauss J., Valeev E.F., Flowers B.A., Vázquez J., Stanton J.F. HEAT: High accuracy extrapolated ab initio thermochemistry // *J. Chem. Phys.* – 2004 – . Vol. 121, № 23. – P. 11599–11613.
194. DeYonker N.J., Cundari T.R., Wilson A.K. The correlation consistent composite approach (ccCA): An alternative to the Gaussian-n methods // *J. Chem. Phys.* – 2006 – . Vol. 124, № 11. – P. 114104.
195. Конькова Т.С., Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Иноземцев Я.О., Серушкина О.В., Далингер И.Л. Термохимические свойства фенилазасиднонов // *Goren. i vzryv — Combust. Explos.* – 2018 – . Т. 11, № 3. – P. 125–129.
196. Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Мирошниченко Е.А., Воробьев А.Б., Палысаева Н.В., Шереметев А.Б. Термохимические свойства производных [1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразина // *Химическая физика* – 2020 – . Т. 39, № 1. – С. 47–51.
197. Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Мирошниченко Е.А., Махов М.Н., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В. Энергетические свойства производных 1,2,4-триазола // *Goren. i vzryv — Combust. Explos.* – 2018. – Т. 11. – № 4. – С. 90-99.
198. Конькова Т.С., Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Иноземцев Я.О., Серушкина О.В., Далингер И.Л.. Термохимические свойства мезоионных 1,2,3,4-оксатриазолов // *Goren. i vzryv — Combust. Explos.* – 2020 – . Т, № 2. – С. 132–138.
199. Иноземцев А.В., Иноземцев Я.О., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б. Калориметрическое измерение теплоты сгорания композитных материалов, пиротехнических составов, промышленных и бытовых отходов // *Goren. i vzryv - Combust. Explos.* – 2022 – . Т. 15, № 1. – С. 111–116.
200. Иноземцев А.В., Иноземцев Я.О., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б. Бомбовый калориметр для измерения теплот сгорания газов // *Goren. i vzryv — Combust. Explos.* – 2019 – . Т. 12, № 4. – С. 61–66.
201. Westwell M.S., Searle M.S., Wales D.J., Williams D.H. Empirical Correlations between Thermodynamic Properties and Intermolecular Forces // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995 – . Vol. 117, № 18. – P. 5013–5015.
202. Piercey D.G., Chavez D.E., Heimsch S., Kirst C., Klapötke T.M., Stierstorfer J. An energetic N-oxide and N-amino heterocycle and its transformation to 1,2,3,4-tetrazine-1-

- oxide // *Propellants, Explos. Pyrotech.* – 2015 – . Vol. 40, № 4. – P. 491–497.
203. Klapötke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J., Weyrauther M. The synthesis and energetic properties of 5,7-dinitrobenzo-1,2,3,4- tetrazine-1,3-dioxide (DNBTDO) // *Propellants, Explos. Pyrotech.* – 2012 – . Vol. 37, № 5. – P. 527–535.
204. Bondi A. Heat of Sublimation of Molecular Crystals: A Catalog of Molecular Structure Increments // *J. Chem. Eng. Data* – 1963 – . Vol. 8, № 3. – P. 371–381.
205. Stine J.R., Kramer J.F. Estimation of heats of formation and the development of chemical databases useful for energetic materials // 26th JANNAF Combustion Meeting. 1989 – . Vol. 11. – P. 53–56.
206. Bourasseau S. A systematic procedure for estimating the standard heats of formation in the condensed state of non aromatic polynitro-compounds // *J. Energ. Mater.* – 1990 – . Vol. 8, № 5. – P. 416–441.
207. Petukhov P.A. Cheminformatics Approaches to Virtual Screening // *Journal of the American Chemical Society.* 2009 – . Vol. 131, № 9. 3407–3408 p.
208. IV J.F.E., Michie D., Spiegelhalter D.J., Taylor C.C. Machine Learning, Neural, and Statistical Classification. // *J. Am. Stat. Assoc.* – 1996 – . Vol. 91, № 433. – P. 436.
209. И. И. Баскин, В. А. Палюлин, Н. С. Зефи́ров. Прогнозирование энтальпий образования алифатических полинитросоединений // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия.* – 2001. – Т. 42, № 6. – С. 387-389.
210. Sukhachev D. V., Pivina T.S., Volk F.S. Estimation and prediction of the heats of formation for non- aromatic polynitro compounds on the basis of the QSPR approach // *Propellants, Explos. Pyrotech.* – 1994 – . Vol. 19, № 4. – P. 159–164.
211. Zefirov N.S., Palyulin V.A. Fragmental approach in QSPR // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 2002 – . Vol. 42, № 5. – P. 1112–1122.
212. Politzer P., Murray J.S., Edward Grice M.E., Desalvo M., Miller E. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation // *Mol. Phys.* – 1997 – . Vol. 91, № 5. – P. 923–928.
213. Hu A., Larade B., Dudiy S., Abou-Rachid H., Lussier L.S., Guo H. Theoretical prediction of heats of sublimation of energetic materials using pseudo-atomic orbital density functional theory calculations // *Propellants, Explos. Pyrotech.* – 2007 – . Vol. 32, № 4. – P. 331–337.
214. Singh H.J., Upadhyay M.K., Sengupta S.K. Theoretical studies on benzo[1,2,4]triazine-based high-energy materials // *J. Mol. Model.* – 2014 – . Vol. 20, № 4. – P. 1–10.
215. Suntsova M.A., Dorofeeva O. V. Prediction of enthalpies of sublimation of high-nitrogen energetic compounds: Modified Politzer model // *J. Mol. Graph. Model.* – 2017 – . Vol.

72. – P. 220–228.
216. Baraboshkin N.M., Stratulat A.M., Pivina T.S. Theoretical estimation of the sublimation enthalpy of azoles // *Russ. Chem. Bull.* – 2021 – . Vol. 70, № 10. – P. 1893–1899.
217. Muravyev N. V., Monogarov K.A., Melnikov I.N., Pivkina A.N., Kiselev V.G. Learning to fly: Thermochemistry of energetic materials by modified thermogravimetric analysis and highly accurate quantum chemical calculations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021 – . Vol. 23, № 29. – P. 15522–15542.
218. Bedford A.F., Edmondson P.B., Mortimer C.T. 568. Heats of formation and bond energies. Part VI. n- butylisobutyraldimine, n-butylisobutylamine, pyrazole, and imidazole // *J. Chem. Soc.* – 1962 – . № 0. – P. 2927–2931.
219. Хакимов Д.В., Пивина Т.С. Моделирование термохимических и взрывчатых характеристик аммониевых солей замещенных тетразолфуразанов и тетразолфуроксанов // *Goren. i vzryv - Combust. Explos.* – 2016 – . Vol. 9, № 1. – P. 118–124.
220. Matyushin Y.N., Pepekin V.I., Lebedev V.P., Chironov V. V, Kostikova L.M., Inozemtsev Y.O., Pivina T.S., Sheremetev A.B. Thermochemical properties and quantum-chemical parameters of benzotrifurazan and its N-oxides // *International Annual Conference-Fraunhofer Institut Fur Chemische Technologie.* – 1999 – . P.77.
221. Pan C., Sampson M.P., Chai Y., Hauge R.H., Margrave J.L. Heats of sublimation from a polycrystalline mixture of C₆₀ and C₇₀ // *J. Phys. Chem.* – 1991 – . Vol. 95, № 8. – P. 2944–2946.
222. Scrocco E., Tomasi J. Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials // *Adv. Quantum Chem.* – 1978 – . Vol. 11, № C. – P. 115–193.
223. Sayle R.A., Milner-White E.J. RASMOL: biomolecular graphics for all // *Trends Biochem. Sci.* – 1995 – . Vol. 20, № 9. – P. 374–376.
224. 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., others. Gaussian 09 Revision D. 01, 2009 // *Gaussian Inc. Wallingford CT* – 2009 – .
225. Williams D.E. Accelerated convergence of crystal lattice potential sums // *Acta Crystallogr. Sect. A* – 1971 – . Vol. 27, № 5. – P. 452–455.
226. Bertaut F. L'energie electrostatique de reseau ioniques // *J. Phys. le Radium* – 1952 – . Vol. 13, № 11. – P. 499–505.
227. Dzyabchenko A., Scheraga H.A. Model for the crystal packing and conformational changes of biphenyl in incommensurate phase transitions // *Acta Crystallogr. Sect. B*

- Struct. Sci. – 2004 – . Vol. 60, № 2. – P. 228–237.
228. Dzyabchenko A. V. Amélioration de la convergence vers une structure d'équilibre dans l'optimisation de l'empilement d'un cristal moléculaire (programme RMS) // *Kristallografiâ* – 1983 – . Vol. 28, № 4. – P. 788–789.
229. Fletcher R. Fortran subroutines for minimization by quasi-Newton methods // *Computer-Aided Design*. 1973 – . Vol. 5, № 1. 60 p.
230. Kamlet M.J., Jacobs S.J. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives // *J. Chem. Phys.* – 1968 – . Vol. 48, № 1. – P. 23–35.
231. Wei X., Ma Y., Long X., Zhang C. A strategy developed from the observed energetic-energetic cocrystals of BTF: Cocrystallizing and stabilizing energetic hydrogen-free molecules with hydrogenous energetic cofomer molecules // *CrystEngComm* – 2015 – . Vol. 17, № 37. – P. 7150–7159.
232. Liu N., Duan B., Lu X., Zhang Q., Xu M., Mo H., Wang B. Preparation of CL-20/TFAZ cocrystals under aqueous conditions: Balancing high performance and low sensitivity // *CrystEngComm* – 2019 – . Vol. 21, № 47. – P. 7271–7279.
233. Landenberger K.B., Bolton O., Matzger A.J. Energetic-energetic cocrystals of diacetone diperoxide (DADP): Dramatic and divergent sensitivity modifications via cocrystallization // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015 – . Vol. 137, № 15. – P. 5074–5079.
234. Zhang J., Shreeve J.M. Time for pairing: Cocrystals as advanced energetic materials // *CrystEngComm*. 2016 – . Vol. 18, № 33. – P. 6124–6133.
235. Golovina N.I., Titkov A.N., Raevskii A. V., Atovmyan L.O. Kinetics and mechanism of phase transitions in the crystals of 2,4,6-trinitrotoluene and benzotrifuroxane // *J. Solid State Chem.* – 1994 – . Vol. 113, № 2. – P. 229–238.
236. Cady H.H., Larson A.C., Cromer D.T. The crystal structure of benzotrifuroxan (hexanitrosobenzene) // *Acta Crystallogr.* – 1966 – . Vol. 20, № 3. – P. 336–341.
237. Türker L. A DFT study on benzotrifuroxan and its isomers // *Polycycl. Aromat. Compd.* – 2010 – . Vol. 30, № 1. – P. 44–60.
238. Uematsu S., Akahori Y. NMR Study of the Intramolecular Nonmutual Exchange of 5-Halobenzofuroxan. II. Mechanism of Ring Opening Reaction // *Chem. Pharm. Bull.* – 1978 – . Vol. 26, № 1. – P. 25–32.
239. Gasco A., Boulton A.J. Furoxans and Benzofuroxans // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 1981 – . Vol. 29, № C. – P. 251–340.
240. Zelenov V.P., Fedyanin I. V., Khakimov D. V., Pivina T.S. Transformations of 3(4)-amino-4(3)-(tert-butyl-NNO-azoxy)furoxans in the annulation reactions into 1,2,3,4-

- tetrazine 1,3-dioxides // *Russ. Chem. Bull.* – 2017 – . Vol. 66, № 7. – P. 1240–1249.
241. Wang T., Zhang T., Xu L., Wu X., Gong X., Xia M. Theoretical studies on vicinal-tetrazine compounds: furoxano-1,2,3,4-tetrazine-1,3,5-trioxide (FTTO- α) and furoxano-1,2,3,4-tetrazine-1,3,7-trioxide (FTTO- β) // *J. Mol. Model.* – 2014 – . Vol. 20, № 12. – P. 1–11.
242. Šelešovský J., Pachman J. Probit Analysis – a Promising Tool for Evaluation // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* – 2010 – . Vol. 7, № 3. – P. 269–278.
243. Chukanov N. V., Kalmykov I.P., Shilov G. V., Shastin A. V., Nedelko V. V., Vozchikova S.A., Korsunskii B.L. Density evolution of the energy-rich compound furazano[3,4-e]tetrazine-4,6-dioxide as stability indicator during prolonged storage // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2016 – . Vol. 89, № 4. – P. 566–569.
244. Yang Z., Li H., Zhou X., Zhang C., Huang H., Li J., Nie F. Characterization and properties of a novel energetic-energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF // *Cryst. Growth Des.* – 2012 – . Vol. 12, № 11. – P. 5155–5158.
245. Foroughi L.M., Wiscons R.A., Du Bois D.R., Matzger A.J. Improving stability of the metal-free primary energetic cyanuric triazide (CTA) through cocrystallization // *Chem. Commun.* – 2020 – . Vol. 56, № 14. – P. 2111–2114.
246. Zhang H., Guo C., Wang X., Xu J., He X., Liu Y., Liu X., Huang H., Sun J. Five energetic cocrystals of BTF by intermolecular hydrogen bond and π -stacking interactions // *Cryst. Growth Des.* – 2013 – . Vol. 13, № 2. – P. 679–687.
247. Zharkov A.S., Kalmykov P.I., Burtsev Y.N., Kuznetsova N.P., Merzhanov I.A., Chukanov N. V., Zakharov V. V., Romanenko G. V., Sidorov K.A., Zarko V.E. Phase equilibria and structural phase transformations in the furazano[3,4-e]tetrazine-4,6-dioxide-2,4-dinitro-2,4-diazapentane system // *Russ. Chem. Bull.* – 2014 – . Vol. 63, № 8. – P. 1785–1800.
248. Pepekin V.I. Tendencies in the development of studies of high explosives // *Russ. J. Phys. Chem. B* – 2010 – . Vol. 4, № 6. – P. 954–962.
249. Pepekin V.I., Matyushin Y.N., Gubinab T. V. Enthalpy of formation and explosive properties of 5,6-(3,4-furazano)-1,2,3, 4-tetrazine-1,3-dioxide // *Russ. J. Phys. Chem. B* – 2011 – . Vol. 5, № 1. – P. 97–100.
250. Zelenov V.P., Kalmykov P.I., Kalashnikov A.I. Principles of interaction of furazano-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide with organic solvents // *Russ. J. Phys. Chem. A* – 2013 – . Vol. 87, № 5. – P. 767–771.
251. Kalmykov P.I., Zarko V.E., Sidel’nikov A.A., Koptuyug I. V., Ancharov A.I., Sidorov K.A. Specific features of the crystal and phase structure of binary systems 5,6-(3',4'-furazano)-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide-2,4-dinitro-2, 4-diazapentane // *Russ. J. Appl.*

- Chem. – 2011 – . Vol. 84, № 2. – P. 248–255.
252. Kalmykov P.I., Zakharov V. V., Chukanov N. V., Korsounskii B.L., Sidorov K.A., Artemova E. V. Crystallization and phase homogeneity of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine-4,6-dioxide-2,4-dinitro-2,4-diazapentane molecular complex // Russ. J. Phys. Chem. B – 2015 – . Vol. 9, № 5. – P. 714–720.
253. Ma Y., Zhang A., Xue X., Jiang D., Zhu Y., Zhang C. Crystal packing of impact-sensitive high-energy explosives // Cryst. Growth Des. – 2014 – . Vol. 14, № 11. – P. 6101–6114.
254. Ma Y., Zhang A., Zhang C., Jiang D., Zhu Y., Zhang C. Crystal packing of low-sensitivity and high-energy explosives // Cryst. Growth Des. – 2014 – . Vol. 14, № 9. – P. 4703–4713.
255. Spackman M.A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis // CrystEngComm – 2009 – . Vol. 11, № 1. – P. 19–32.
256. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. Synthesis of [1,2,5]Oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-Di-N-oxide // Mendeleev Commun. – 1995 – . Vol. 6, № 5. – P. 227–228.
257. Zelenov V.P., Lobanova A.A., Sysolyatin S. V., Sevodina N. V. New syntheses of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-dioxide // Russ. J. Org. Chem. – 2013 – . Vol. 49, № 3. – P. 455–465.
258. Teselkin V.A. Mechanical sensitivity of furazano-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide // Combust. Explos. Shock Waves – 2009 – . Vol. 45, № 5. – P. 632–633.
259. Kiselev V.G., Gritsan N.P., Zarko V.E., Kalmykov P.I., Shandakov V.A. Multilevel quantum chemical calculation of the enthalpy of formation of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]-tetrazine-4,6-di-N-dioxide // Combust. Explos. Shock Waves – 2007 – . Vol. 43, № 5. – P. 562–566.
260. Zharkov A.S., Kalmykov P.I., Burtsev Y.N., Kuznetsova N.P., Merzhanov I.A., Chukanov N. V., Zakharov V. V., Romanenko G. V., Sidorov K.A., Zarko V.E. Phase equilibria and structural phase transformations in the furazano[3,4-e]tetrazine-4,6-dioxide-2,4-dinitro-2,4-diazapentane system // Russ. Chem. Bull. – 2014 – . Vol. 63, № 8. – P. 1785–1800.
261. Zharkov A.S., Kalmykov P.I., Burtsev Y.N., Kuznetsova N.P., Merzhanov I.A., Chukanov N. V., Zakharov V. V., Romanenko G. V., Sidorov K.A., Zarko V.E. Phase equilibria and structural phase transformations in the furazano[3,4-e]tetrazine-4,6-dioxide-2,4-dinitro-2,4-diazapentane system // Russ. Chem. Bull. – 2014 – . Vol. 63, № 8. – P. 1785–1800.
262. Baraboshkin N., Zelenov V.P., Dzyabchenko A. V., Fedyanin I. V., Pivina T.S. X-ray study and computational model of the solid solvate of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-dioxide (FTDO) with benzene and ab initio crystal structure

- prediction of pure FTDO // *J. Mol. Struct.* – 2019 – . Vol. 1190. – P. 135–143.
263. Zelenov V.P., Baraboshkin N.M., Khakimov D. V., Muravyev N. V., Meerov D.B., Troyan I.A., Pivina T.S., Dzyabchenko A. V., Fedyanin I. V. Time for quartet: The stable 3 : 1 cocrystal formulation of FTDO and BTF-a high-energy-density material // *CrystEngComm* – 2020 – . Vol. 22, № 29. – P. 4823–4832.
264. Bailey A.S., Case J.R. 4:6-dinitrobenzofuroxan, nitrobenzodifuroxan and benzotrifuroxan: A new series of complex-forming reagents for aromatic hydrocarbons // *Tetrahedron* – 1958 – . Vol. 3, № 2. – P. 113–131.
265. Bailey A.S., Williams R.J.P., Wright J.D. 467. π -Complexes of 8-Hydroxyquinoline and Its Metal Complexes // *J. Chem. Soc.* – 1965 – . Vol. 0, № 0. – P. 2579–2587.
266. Boeyens J.C.A., Herbstein F.H. Molecular compounds and complexes. II. Exploratory crystallographic study of some donor-acceptor molecular compounds // *J. Phys. Chem.* – 1965 – . Vol. 69, № 7. – P. 2153–2159.
267. Tsuzuki S., Honda K., Uchimaru T., Mikami M. Intermolecular interactions of nitrobenzene-benzene complex and nitrobenzene dimer: Significant stabilization of slipped-parallel orientation by dispersion interaction // *J. Chem. Phys.* – 2006 – . Vol. 125, № 12. – P. 124304.
268. Yang Z., Wang Y., Zhou J., Li H., Huang H., Nie F. Preparation and performance of a BTF/DNB cocrystal explosive // *Propellants, Explos. Pyrotech.* – 2014 – . Vol. 39, № 1. – P. 9–13.
269. Wei X., Ma Y., Long X., Zhang C. A strategy developed from the observed energetic-energetic cocrystals of BTF: Cocrystallizing and stabilizing energetic hydrogen-free molecules with hydrogenous energetic cofomer molecules // *CrystEngComm* – 2015 – . Vol. 17, № 37. – P. 7150–7159.

Таблица 1. Расчетная энергия решетки всех исследованных сокристаллов и сольватов.

Сокристалл	Соотношение компонентов	$U_{\text{coul.}}/U_{\text{lattice}}$, %	$T_{\text{пл}}$, °C	d , г·см ⁻³ (сокристалл)	d , г·см ⁻³ (мех. смесь)	Экспериментальное получение	Энергия кристаллической решетки, U_{lattice} , ккал·моль ⁻¹
ФТДО–бензол	1:1	28%	84-86	1.55 (1.55)	1.49	+	-33.33
БТФ–бензол	1:1	26%		1.61 (1.59)	1.43	+	-41.13
ФТДО–БТФ	1:1	27%		1.92	1.88	-	-45.04
	2:1	25%		1.94	1.88	-	-62.41
	3:1	32%	141	1.89 (1.87)	1.89	+	-82.89
ФТДО–Нитробензол	1:1	32%		1.63	1.53	-	-36.40
ФТДО– <i>o</i> -Динитробензол	1:1	30%		1.74	1.73	-	-40.40
ФТДО– <i>m</i> -Динитробензол	1:1	29%		1.72	1.72	-	-39.34
ФТДО– <i>p</i> -Динитробензол	1:1	28%		1.78	1.76	-	-41.31
ФТДО–Тринитробензол	1:1	29%		1.79	1.77	-	-42.66
ФТДО–Гексанитробензол	1:1	20%		1.94	1.92	-	-43.95
БТФ–Нитробензол	1:1	26%		1.72 (1.76)	1.55	+	-42.95

Приложение

	1:2	22%		1.60	1.43	-	-59.01
	1:3	23%		1.53	1.37	-	-75.71
	2:1	20%		1.77	1.67	-	-68.89
	3:1	22%		1.79	1.72	-	-92.20
БТФ- <i>о</i> -Динитробензол	1:1	24%		1.79	1.76	-	-47.73
	1:2	25%		1.67	1.71	-	-67.16
	1:3	28%		1.63	1.69	-	-86.85
	2:1	18%		1.84	1.80	-	-72.09
	3:1	25%		1.77	1.83	-	-95.55
БТФ- <i>м</i> -Динитробензол	1:1	38%		1.74 (1.76)	1.74	+	-47.60
	1:2	23%		1.72	1.69	-	-67.44
	1:3	22%		1.65	1.66	-	-85.17
	2:1	23%		1.81	1.79	-	-72.59
	3:1	23%		1.81	1.82	-	-96.81
БТФ- <i>п</i> -Динитробензол	1:1	17%		1.80	1.79	-	-47.18
	1:2	20%		1.73	1.75	-	-67.43
	1:3	20%		1.72	1.73	-	-90.24
	2:1	21%		1.82	1.82	-	-72.61
	3:1	22%		1.84 (1.88)	1.84	+	-98.99
БТФ-Тринитробензол	1:1	34%	189	1.83 (1.81)	1.79	+	-50.94
	1:2	25%		1.74	1.75	-	-66.65
	1:3	23%		1.76	1.74	-	-95.64
БТФ-Гексанитробензол	1:1	20%		1.99	1.95	-	-55.66

Приложение

Рис.1 Двухмерные карты поверхностей Хиршфелда для сокристаллов ФТДО-БТФ (1:1),(2:1),(3:1)

