

На правах рукописи



Сунцова Марина Александровна

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
НОВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ
РАСЧЕТОВ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель **Дорофеева Ольга Витальевна**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты **Синдицкий Валерий Петрович**
доктор химических наук, декан инженерного химико-технологического факультета, заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота ФГБОУВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

Дьячков Павел Николаевич
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

Ведущая организация ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Защита состоится 23 декабря 2016 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: 119192, Москва, Ломоносовский просп., д. 27. Диссертация и автореферат размещены на сайте химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова: <http://www.chem.msu.ru/>

Автореферат разослан « » ноября 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.90,
кандидат химических наук, доцент



Шилина М. И.

Общая характеристика работы

Актуальность исследования

В 70-х годах прошлого века в науке появился новый термин – «High Energy Density Materials» (HEDM), в отечественной литературе – «Высокоэнергетические соединения» (ВЭС) или «Энергоемкие материалы». Это обобщенное понятие, которое включает все вещества или смеси, так или иначе способные разлагаться без доступа воздуха с выделением энергии. К ним относятся не только взрывчатые вещества, но и ракетное топливо, а также пиротехнические составы.

Создание новых энергетических неядерных материалов для военного и промышленного применения является задачей, стоящей на протяжении нескольких десятков лет перед исследовательскими группами по всему миру. В последние 25 лет среди различных видов ВЭС большой интерес представляют соединения с высоким содержанием азота (азотсодержащие ВЭС – АВЭС). Именно они являются наиболее перспективными в создании энергетических материалов благодаря уникальному сочетанию высокой энергоемкости и устойчивости к внешним воздействиям.

Экспериментальное определение энергетических характеристик ВЭС представляет очень сложную и трудоемкую задачу, поэтому применение теоретических методов становится особенно актуальным. Чрезвычайно важная характеристика вещества – энтальпия образования, являющаяся мерой энергетического содержания, может быть предсказана с использованием квантово-химических методов. Такие расчеты необходимы как для уточнения свойств существующих веществ, так и, что особенно важно, для предсказания свойств новых материалов и определения наиболее перспективных из них для дальнейшего изучения.

В связи с бурным прогрессом вычислительной техники, а также квантовой химии, расчеты достаточно высокого уровня стали возможными для больших молекул, содержащих более 10 атомов С, N, O. Для расчета энтальпии образования в газовой фазе ($\Delta_f H_{298}^\circ$ (г)) успешно применяются многоуровневые аппроксимационные (составные) методы, в которых расчет высокого уровня аппроксимируется серией расчетов более низкого уровня теории.

Гораздо менее изученной является задача теоретической оценки энтальпии сублимации ($\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$), значение которой в сочетании с энтальпией образования в газовой фазе необходимо для предсказания энтальпии образования

кристаллических ВЭС ($\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр)). В большинстве случаев ее оценка проводится с помощью методов, в которых для параметризации модели используются экспериментальные данные. Из-за трудности выбора надежных экспериментальных величин энтальпии сублимации, предложенные методы часто характеризуются невысокой точностью, а их применение ограничивается узким кругом соединений. В связи с этим разработка модели, универсальной для АВЭС различной структуры, на сегодняшний день остается актуальной задачей.

Цель и задачи работы

Цель работы заключалась в разработке подхода для прогнозирования энтальпий образования азотсодержащих энергетических соединений с использованием результатов квантово-химических расчетов и его применении для определения энтальпий образования ряда новых перспективных АВЭС.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Провести предварительные расчеты энтальпии образования азотсодержащих органических соединений различных классов. Из сравнения рассчитанных величин с экспериментальными данными выбрать квантово-химическую модель для расчета энтальпий образования в газовой фазе.
2. Используя выбранный метод, провести расчеты энтальпии образования газообразных азотсодержащих соединений, составляющих основу ВЭС (нитросоединения, нитрамины, нитроэфиры, *N*-оксиды, азотсодержащие гетероциклы). На основе выполненных расчетов определить набор модельных соединений с надежными значениями энтальпии образования, необходимый для расчета энтальпий образования АВЭС различного состава методом изодесмических реакций.
3. Выбрать подход для теоретической оценки энтальпии сублимации. Для тестирования выбранной модели сформировать набор соединений с экспериментальными значениями энтальпии сублимации, надежность которых подтверждается квантово-химическими расчетами.
4. Для ряда новых перспективных АВЭС провести расчет энтальпий образования в кристаллическом состоянии.

Научная новизна

Впервые проведено систематическое исследование точности метода Gaussian-4 (G4) для оценки энтальпий образования соединений, содержащих

атомы С, Н, О и N. Подтверждена высокая точность метода для С, Н, О содержащих соединений и установлено снижение точности для азотсодержащих соединений, особенно сильно проявляющееся для нитросоединений. Показано, что добиться высокой точности для таких соединений можно при использовании метода G4 в сочетании с изодесмическими реакциями.

На основе выполненных квантово-химических расчетов более 200 соединений проведен анализ имеющихся экспериментальных данных по энтальпиям образования и энтальпиям сублимации/испарения и выявлены соединения, экспериментальные величины для которых определены неточно.

В рамках модели молекулярного электростатического потенциала предложены новые уравнения, позволяющие предсказывать энтальпию сублимации АВЭС, представляющих собой молекулярные кристаллы, а также энергию кристаллической решетки высокоэнергетических солей.

Впервые на высоком теоретическом уровне выполнена оценка энтальпий образования в газообразном и кристаллическом состоянии 32 перспективных азотсодержащих АВЭС.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы для предсказания энтальпий образования в газовой и конденсированной фазе, а также энтальпий сублимации АВЭС различного строения, в составе которых могут находиться одновременно разные функциональные группы.

Результаты анализа точности экспериментальных данных по энтальпиям образования и сублимации более 200 азотсодержащих соединений представляют практический интерес для исследователей, работающих в областях науки и техники, использующих термодимические данные.

Обнаруженная несогласованность в экспериментальных данных для ключевых нитросоединений – нитрометана и нитробензола – послужила поводом для нового экспериментального исследования этих соединений в лаборатории Университета Ростока (Германия) и определения более точных величин, подтвердивших теоретические выводы.

Предложенные модели для оценки энтальпий сублимации молекулярных кристаллов АВЭС и энергий кристаллической решетки высокоэнергетических солей вносят вклад в развитие теоретических моделей для предсказания физико-химических свойств на основе параметров молекулярного электростатического

потенциала и могут быть использованы для полифункциональных АВЭС различного строения.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты расчетов методом G4 энтальпий образования в газовой фазе азотсодержащих соединений различных классов: сравнение результатов, полученных с использованием реакций атомизации и изодесмических реакций, анализ имеющихся экспериментальных данных и рекомендация достоверных величин энтальпий образования в газовой и конденсированной фазе, а также энтальпий испарения и сублимации.
- Модель для предсказания энтальпий сублимации АВЭС: привлечение квантово-химических расчетов для выбора надежных экспериментальных данных для тестирования метода, оценка точности модели и её применимости для расчета энтальпий сублимации традиционных ВЭС.
- Модель для предсказания энтальпий образования энергетических солей.
- Результаты расчетов энтальпий образования в кристаллическом состоянии 32 новых АВЭС.

Личный вклад автора

Автором была проведена основная часть квантово-химических расчетов, выполнен поиск и анализ научной литературы. Диссертант активно участвовала в постановке цели и задач настоящей работы, её планировании, в обработке и анализе полученных данных, обобщении результатов исследования, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме работы.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 7 статей (в журналах из списка ВАК и/или WOS), 5 статей в сборниках и 5 тезисов докладов, представленных на международных и отечественных конференциях.

Апробация результатов работы

Основные результаты работы были представлены на XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2013), VI Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических молекул» (Иваново, Россия, 2013), XIX и XX Международных конференциях по химической термодинамике в России (Москва, Россия, 2013 и Нижний Новгород,

Россия, 2015), Научной конференции по горению и взрыву ИХФ РАН (Москва, Россия, 2013), 44-ом Международном конгрессе IUPAC (Стамбул, Турция, 2013), XVIII Семинаре «Новые тенденции в исследовании энергетических материалов» (Пардубице, Чехия, 2015), VII Всероссийской конференции "Энергетические конденсированные системы" (Черноголовка, Россия, 2014), XX Европейской конференции «Теплофизические свойства» (Порту, Португалия, 2014), Всероссийской научно-технической конференции "Успехи в специальной химии и химической технологии" РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия, 2015).

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, описания методики проведения расчетов, результатов и их обсуждения, основных выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 17 рисунков и 24 таблицы. Список литературы включает 311 наименований.

Краткое содержание работы

1. Введение

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость исследования.

2. Обзор литературы

Обзор литературы состоит из пяти разделов. В первом разделе рассмотрены современные тенденции в области разработки новых энергетических материалов. Особое внимание уделено соединениям на основе азотсодержащих гетероциклов, являющихся наиболее перспективными объектами для создания новых ВЭС. Во втором разделе освещены вопросы, касающиеся теоретической характеристики новых ВЭС. Продемонстрировано, что ключевым параметром, необходимым для прогнозирования детонационных свойств, а значит и производительности ВЭС, является энтальпия образования. Третий раздел посвящен предсказанию энтальпии образования в кристаллическом состоянии. В четвертом разделе приводится обзор квантово-химических методов, использующихся для расчета $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$, подробно описаны и рассмотрены в сравнении метод реакции атомизации и метод изодесмических реакций. В пятом разделе рассмотрены

современные методики оценки энтальпии сублимации. Обоснован выбор метода молекулярного электростатического потенциала для предсказания $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$ АВЭС. Также обсуждаются подходы к вычислению энергии кристаллической решетки органических солей.

3. Методика проведения расчетов

В данном разделе представлены сведения об использованных в работе методах и программных пакетах, а также детали выполнения расчетов. Все квантово-химические расчеты осуществлялись с использованием программного комплекса Gaussian 03. Для расчета энтальпии образования в газовой фазе применялся многоуровневый аппроксимационный метод Gaussian-4 (G4) и его модификация – метод G4MP2. Расчет $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ (г) проводился для наиболее стабильного в газовой фазе конформера, структура которого определялась путем предварительного конформационного анализа. Рекомендованные величины $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ (г) получены методом изодесмических реакций. Ошибка рассчитанных величин $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ (г) (от 3 до 10 кДж/моль) определялась из разброса значений, полученных для нескольких изодесмических реакций; она приблизительно равна двум среднеквадратическим отклонениям от среднего значения. Для расчета электростатического потенциала использовалась волновая функция, рассчитанная методом B3LYP/сс-pVTZ. Параметры распределения электростатического потенциала на молекулярной поверхности и площадь поверхности молекулы рассчитывались с помощью программного пакета Multiwfn 3.2.1.

4. Результаты и их обсуждение

Расчет энтальпии образования в газовой фазе азотсодержащих соединений

В настоящей работе впервые был проведен систематический анализ экспериментальных данных по энтальпиям образования большого количества азотсодержащих соединений из различных классов, среди которых 36 алифатических и 101 ароматическое нитросоединение, 21 нитрамин, 34 N-оксида, 6 нитроэфиров, азотсодержащие гетероциклы, в том числе 9 производных триазола и тетразола, 15 фуразанов и фуроксанов.

Метод реакции атомизации является стандартным подходом для вычисления энтальпии образования из результатов квантово-химического расчета. Использование этого метода требует учета электронной корреляции на высоком

уровне из-за сильного изменения электронного строения системы в процессе атомизации. Альтернативой методу реакции атомизации, требующему значительных компьютерных ресурсов для больших органических молекул, является рассмотрение других реакций с участием исследуемого соединения, для которых характерно меньшее изменение электронной корреляции. Наиболее часто в расчетах используют изодесмические реакции, представляющие собой реакцию, в которой сохраняется количество связей каждого типа, например:



В таких реакциях в правой и левой частях уравнения находятся структурно близкие соединения, в результате чего систематические ошибки расчета, связанные с неполнотой учета электронной корреляции, в большой степени компенсируются. Однако очевидно, что в этом случае точность рассчитанной величины определяется точностью используемых экспериментальных значений энтальпии образования для модельных соединений.

В результате проведенных расчетов было обнаружено, что применение метода реакции атомизации для расчета $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) нитросоединений приводит к значительной систематической ошибке. На рисунке 1 приведено сравнение экспериментальных значений и рассчитанных по реакции атомизации для 101 ароматического нитросоединения. Пунктирная линия ограничивает область ожидаемой ошибки расчета методом G4 (3,3 кДж/моль). Видно, что для всех молекул расчет занижает значение энтальпии образования в газе. Большинство теоретических величин на 5–25 кДж/моль ниже экспериментальной.

Другой результат, как видно из рисунка 2, наблюдается при использовании изодесмических реакций. В этом случае для большинства соединений отклонение лежит в пределах ожидаемой ошибки расчета (5 кДж/моль), и только отклонения, значительно превышающие этот предел, могут быть отнесены к ошибке экспериментальных измерений. Систематические ошибки при использовании реакций атомизации наблюдались также при расчете энтальпий образования нитраминов, нитроэфиров и некоторых других азотсодержащих соединений. Таким образом, в настоящей работе для расчета энтальпий образования полифункциональных АВЭС был рекомендован метод изодесмических реакций, позволяющий в ряде случаев достигать точности, сравнимой с точностью экспериментальных данных.

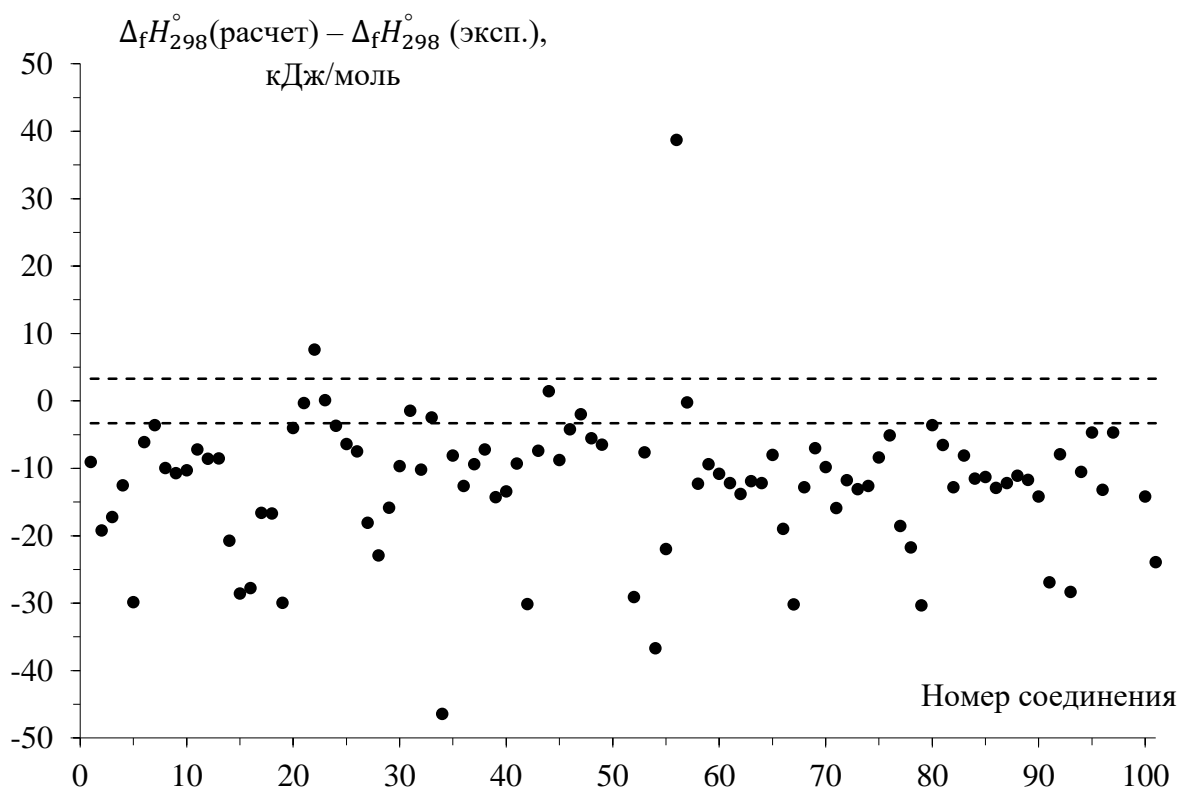


Рисунок 1 – Отклонение величин $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$, рассчитанных методом G4 по реакциям атомизации, от экспериментальных для ароматических нитросоединений.

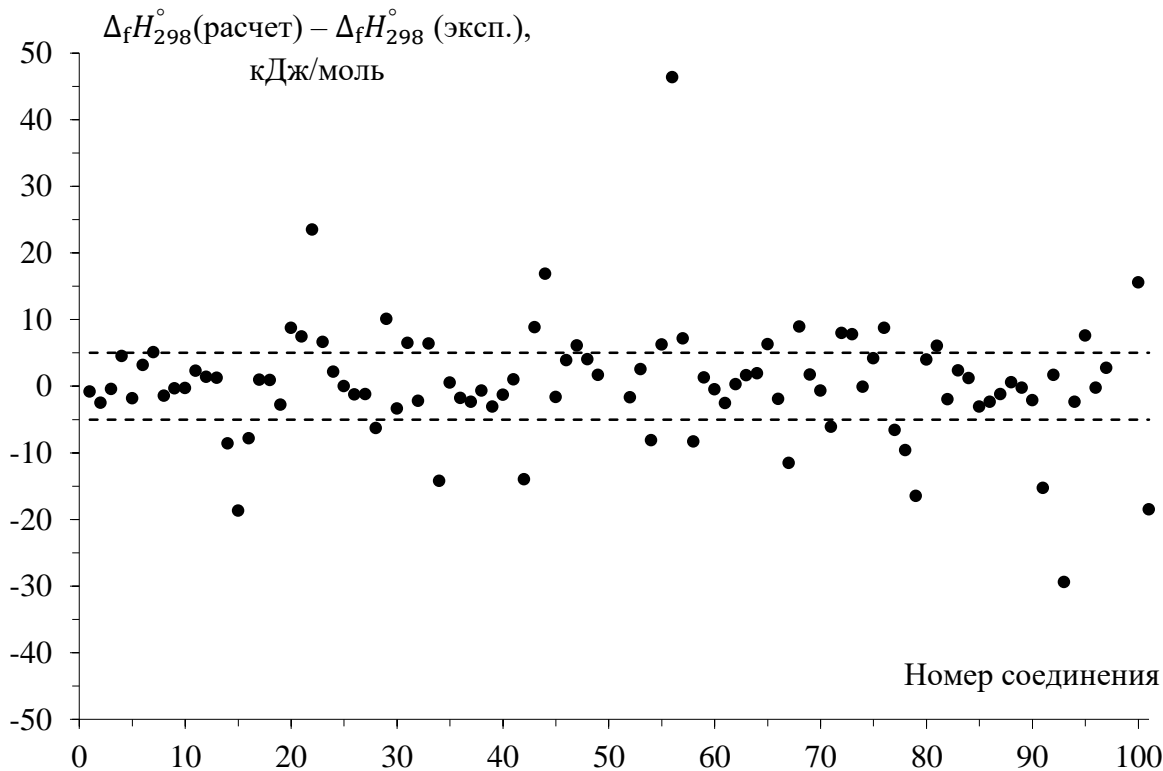


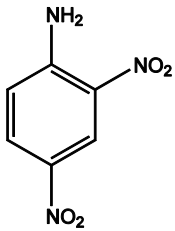
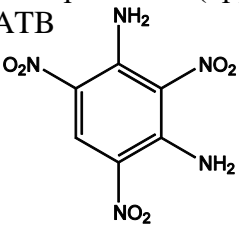
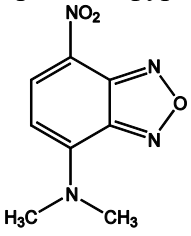
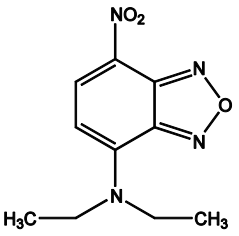
Рисунок 2 – Отклонение величин $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$, рассчитанных методом G4 по изодесмическим реакциям, от экспериментальных для ароматических нитросоединений.

Важной особенностью выбранного подхода является возможность его использования для проверки известных экспериментальных величин на взаимную согласованность и, тем самым, для выявления неточных экспериментальных данных, как это было сделано в настоящей работе для двух ключевых модельных нитросоединений – нитрометана и нитробензола. Для этих соединений были выполнены расчеты с использованием большого количества изодесмических реакций, подобных реакции (1). В результате было установлено, что наиболее цитируемые для этих соединений экспериментальные величины ($-74,7$ кДж/моль для нитрометана и $65,8$ кДж/моль для нитробензола) не являются взаимно согласованными. Согласно нашим расчетам или величина $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ для нитрометана должна быть выше примерно на 3 кДж/моль, или настолько же ниже должна быть энтальпия образования нитробензола. Проведенное после опубликования наших результатов новое экспериментальное исследование (Verevkin, S.P. et al., 2014) подтвердило наш вывод: новое экспериментальное значение для нитрометана (-71.5 ± 0.4 кДж/моль) оказалось более положительным, чем принятое ранее.

Систематический анализ экспериментальных данных был проведен для всех изученных классов соединений. В результате для многих соединений были обнаружены неточные значения и рекомендованы в качестве более достоверных теоретические величины. Кроме того, проведенные расчеты позволили рекомендовать в ряде случаев величины энтальпии образования в конденсированном состоянии и энтальпии сублимации или испарения. Примеры результатов анализа экспериментальных данных на основе квантово-химических расчетов показаны в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что для **1** значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$, известные из разных источников, хорошо согласуются между собой, тогда как экспериментальные данные по энтальпии сублимации отсутствуют. Используя рассчитанное значение $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ и экспериментальное значение $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$, в настоящей работе была рекомендована величина $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ для **1**. В случае **2** существуют разногласия в данных по энтальпии образования в кристалле. Предложенное в таблице 1 значение $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ для **2** получено комбинацией рассчитанного значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ и экспериментальной величины $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$, хорошо согласующейся с результатами других измерений. Расчет для **3** отлично воспроизводит

Таблица 1 – Анализ экспериментальных данных для четырех ароматических нитросоединений с привлечением результатов квантово-химических расчетов (значения энтальпий образования и сублимации даны в кДж/моль)

Соединение	Эксперимент ^a			Расчет ^б
	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр)	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г)
1. 2,4-Динитроанилин (кр) 	-77,6 -64,3 -65,7 -67,8 ± 2,9 -65,7	114,2^e	48,5 ± 4,0^z	48,5 ± 4,0 (30,5)
2. 1,3-Триамино-2,4,6-тринитробензол (кр) DATB 	-122,3 -97,9 ± 2,5 -106,0^e	140,0 (335-382 К) 143,5 ± 2,3 146,9 143,5 ± 2,3	37,5 ± 4,0^z	37,5 ± 4,0 (8,9)
3. 4- <i>N,N'</i> -диметиламино-7-нитробензофуразан (кр) 	169,0 ± 3,3	134,2 ± 3,4	303,2 ± 4,7	304,9 ± 4,0 (295,3)
4. 4- <i>N,N'</i> -диэтиламино-7-нитробензофуразан (кр) 	132,8 ± 4,9	139,2 ± 1,6	272,0 ± 5,2 242,6 ± 5,0^z	242,6 ± 5,0 (243,6)

^a Жирным шрифтом выделены рекомендованные в настоящей работе значения.

^б Приведены величины, рассчитанные методом изодесмических реакций и по реакции атомизации (в скобках). ^e Рассчитано в настоящей работе с использованием соотношения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) + \Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$. ^z Расчет, настоящая работа.

экспериментальные данные, тогда как для родственного нитробензофуразана **4**, исследованного в той же работе, расхождение между теоретической и экспериментальной величинами достигает 29 кДж/моль, что указывает на

неточность экспериментальных величин, вероятнее всего $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр). Подобный анализ экспериментальных данных проводился для всех исследованных соединений.

Выбранный нами подход, основанный на использовании нескольких изодесмических реакций, в которых в качестве модельных соединений используются только те, энтальпия образования которых надежно установлена из эксперимента (что подтверждено теоретическими расчетами), позволяет избежать больших ошибок, нередко обнаруживающихся в подобных расчетах. Примером этого служит расчет для одного из перспективных АВЭС – полициклического нитрамина CL-20 (см. рисунок 3). Для этого соединения известны экспериментальные величины $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) и $\Delta_{sub} H_{298}^\circ$, которые позволяют оценить энтальпию образования газообразного CL-20 (таблица 2). Однако несколько недавних расчетных работ, как видно из таблицы 2, указывают на существенно более высокое значение энтальпии образования для газа и тем самым ставят под сомнение экспериментальную величину $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр).

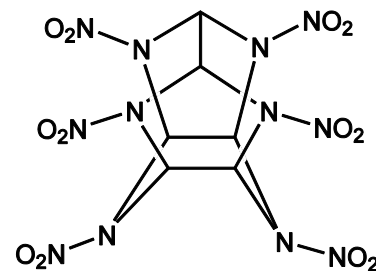


Рисунок 3 – Структура CL-20 (2,4,6,8,10,12-гексанитрогексаазатетрацикло-[5.5.0.0.3,11.05,9]додекан).

Таблица 2 – Определение энтальпии образования CL-20, в кДж/моль

$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр)	$\Delta_{sub} H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г)	Источник
$377,4 \pm 13,0$	$158,4^a$	$535,8^b$	Экспериментальные данные
		691,3	Расчеты последних лет
551,7	150,8	681,5	
568,0	147,9	702,5	
		715,9	
$361,3 \pm 30,0^b$	$157,6 \pm 20,0^c$	$518,9 \pm 10,0$	Настоящая работа

^a Среднее значение из интервала 147,3 – 169,5 кДж/моль, полученного на основе экспериментальных данных по энтальпиям фазовых переходов. ^b Вычислено по соотношению $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) = $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) + $\Delta_{sub} H_{298}^\circ$. ^c Оценено в настоящей работе по модифицированному уравнению Политцера (см. ниже).

Следует отметить, что результаты всех четырех теоретических исследований основаны на единственной изодесмической реакции, где в качестве модельных использовались соединения с неточными экспериментальными данными, или даже

оцененными теоретически. Полученный в настоящей работе результат основан на 30 изодесмических реакциях, включающих в качестве модельных соединений в том числе и родственные циклические нитрамины и нитросоединения. Как видно из таблицы 2, результат настоящей работы подтверждает экспериментальную величину в пределах точности расчета.

В результате проведенной работы для широкого круга азотсодержащих соединений с различными функциональными группами был сформирован набор значений энтальпии образования в газовой фазе, согласованных не только между собой, но и с надежными экспериментальными данными для большого количества соединений, используемых в изодесмических реакциях. Таким образом, была создана основа для надежного прогнозирования энтальпий образования новых энергетических соединений с высоким содержанием азота.

Расчет энтальпии сублимации

Поскольку точные неэмпирические расчеты энтальпии сублимации пока возможны только для небольших молекул, наибольшее распространение для предсказания этой величины получили эмпирические методы, а также полуэмпирические модели, в которых для её параметризации используются экспериментальные данные, а дескрипторы модели рассчитываются с помощью теоретических, в том числе и квантово-химических методов. К таким моделям относятся методы QSPR («Quantitative Structure – Property Relationship» или «количественное соотношение структура–свойство»), метод атом-атомных потенциалов, а также использовавшийся в настоящей работе метод молекулярного электростатического потенциала.

В работах Политцера и соавторов было показано, что различные макроскопические свойства, зависящие от межмолекулярных взаимодействий, могут быть предсказаны на основе их корреляции с параметрами электростатического потенциала на молекулярной поверхности. В частности, для определения энтальпии сублимации было предложено уравнение (Politzer P. et al., 1997):

$$\Delta H_{sub} = a(SA)^2 + b\sqrt{\sigma_{tot}^2}v + c \quad (2)$$

где SA – площадь поверхности молекулы; σ_{tot}^2 – степень изменчивости потенциала на молекулярной поверхности; v – мера баланса между положительными и отрицательными экстремумами. Для параметризации уравнения (2)

использовалось 34 экспериментальных значения энтальпии сублимации. В настоящей работе рассмотрено значительно большее количество экспериментальных данных и предложена новая форма уравнения Политцера, которая заметно повышает точность оценок за счет включения дополнительного статистически значимого параметра Π (мера локальной полярности):

$$\Delta_{\text{sub}}H = a(SA)^2 + b\sqrt{\sigma_{\text{tot}}^2\nu} + c\Pi + d \quad (3)$$

Анализ опубликованных в литературе моделей для оценки энтальпий сублимации показывает, что при их разработке не уделяется достаточного внимания достоверности экспериментальных величин, используемых для параметризации моделей, тогда как от этого в первую очередь зависит её предсказательная способность. Отличительной особенностью предложенной модели является анализ точности используемых экспериментальных значений энтальпии сублимации с привлечением результатов квантово-химических расчетов.

Для определения вида модели в настоящей работе было выбрано 185 CHNO соединений с известными экспериментальными значениями энтальпии сублимации. Среди них – алифатические и ароматические молекулы с нитро, амино, нитрамино, нитрозо функциональными группами, N-оксиды, амиды, азиды, а также различные N, O содержащие гетероциклы. Для подтверждения надежности экспериментальной величины энтальпии сублимации для каждого соединения проводился расчет $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$. Затем сравнивались значения рассчитанной величины и экспериментальной, полученной комбинацией измеренных величин $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ и $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$. При согласии теоретической и экспериментальной величин $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ в пределах 5 кДж/моль значение энтальпии сублимации считалось надежным и включалось в набор экспериментальных данных, использующихся для разработки модели. Набор экспериментальных данных был разделен на две части: обучающий набор (148 соединений, 80%) и тестовый (37 соединений, 20%). Обучающий набор использовался для определения коэффициентов в уравнении (3), которое затем было использовано для расчета величин $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ соединений из тестового набора с целью оценить точность полученной модели. Рассчитанные статистические характеристики предложенной модели представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Статистические характеристики модели, представленной уравнением (3)

Статистические характеристики	Обучающий набор	Тестовый набор
Среднее абсолютное отклонение (САО), кДж/моль	8,7	9,6
Среднее относительное отклонение (СОО), %	9,1	9,7
Среднеквадратическое отклонение (СКО), кДж/моль	10,4	11,2
Максимальное отклонение, кДж/моль	22,9	21,6

Как видно из таблицы 3, при переходе к тестовому набору не происходит существенного увеличения ошибки расчета и, следовательно, полученное уравнение (3) может быть рекомендовано для оценки энтальпий сублимации неисследованных АВЭС. На рисунке 4 представлено расхождение между рассчитанными и экспериментальными величинами для обучающего и тестового набора. Точность получаемых по уравнению (3) значений энтальпии сублимации оценивается в ± 12 кДж/моль в случае монофункциональных органических соединений из классов, представленных в обучающем наборе. Для АВЭС и полифункциональных СННО соединений ошибка оценки может достигать ± 20 кДж/моль.

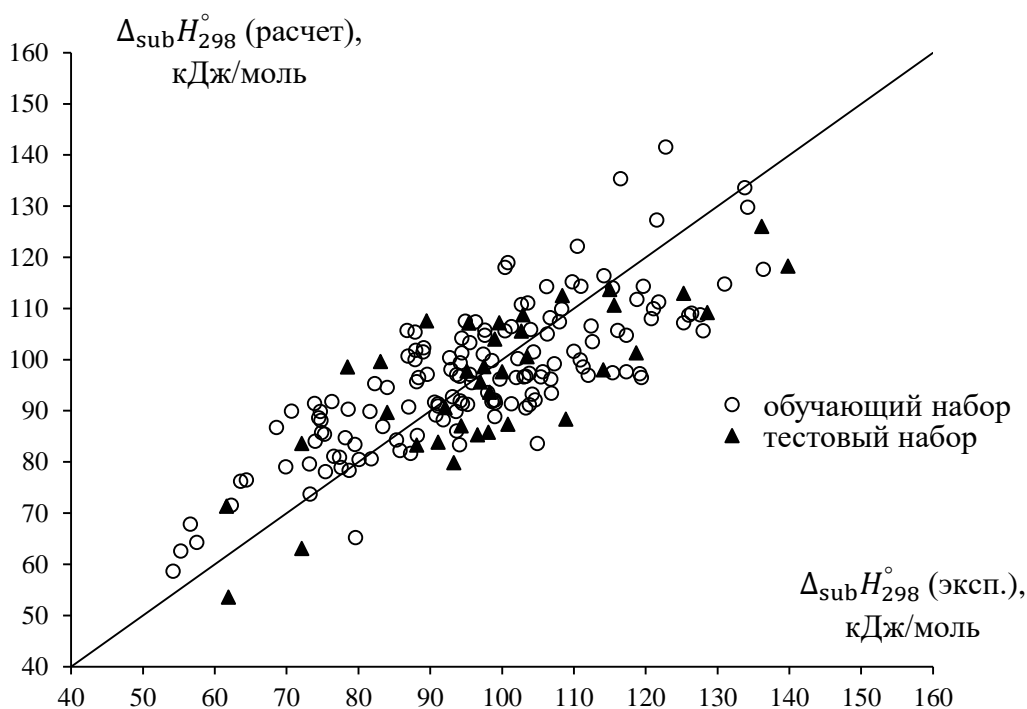
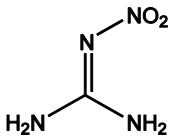
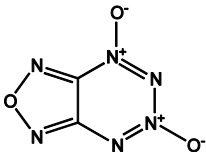
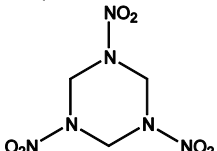
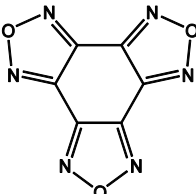
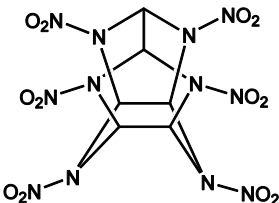
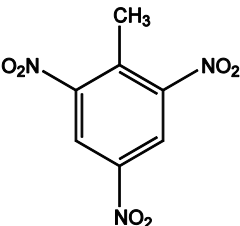


Рисунок 4 – Расхождение между экспериментальными и рассчитанными по уравнению (3) значениями энтальпии сублимации.

В таблице 4 представлено сравнение экспериментальных и рассчитанных величин $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$ для некоторых известных АВЭС, которые не были включены

Таблица 4 – Расчет энтальпии сублимации некоторых АВЭС, не использовавшихся при параметризации и тестировании модели, в кДж/моль

Соединение	$\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$ (эксп)	Δ (эксп.-расчет)
2-Нитрогуанидин ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$) 	$139,7 \pm 2,3$	16,0
5,6-(3,4-фуразано)-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид ($\text{C}_2\text{N}_6\text{O}_3$), FTDO 	$63,2 \pm 3,3$	-12,4
1,3,5-Тринитро-1,3,5-триазадициклогексан ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$), гексоген, RDX 	$112,0 \pm 2,0$ 130,1	3,7 21,8
Бензотрифуразан ($\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_3$) 	$95,8 \pm 3,8$	11,7
2,4,6,8,10,12-Гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$), CL-20 	$158,4^a$ $147,3 - 169,5$	0,8 $-10,3 - 11,9$
2,4,6-Тринитротолуол ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$), тротил, TNT 	$113,2 \pm 1,5$	8,8

^a Среднее значение из интервала 147,3 – 169,5 кДж/моль, полученного на основе экспериментальных данных по энтальпиям фазовых переходов.

ни в обучающий, ни в тестовый набор. Как видно, только для 2-нитрогуанидина ошибка расчета превышает принятую точность. Это можно объяснить тем, что экспериментальные данные по энтальпиям сублимации для родственных гуанидинов отсутствуют, поэтому в обучающем наборе не представлено структурно близких 2-нитрогуанидину соединений. Следует отметить, что даже в этом случае данный метод позволяет получить разумную оценку энтальпии сублимации (± 20 кДж/моль). В случае гексогена существует расхождение в известных экспериментальных значениях энтальпии сублимации. Как видно из таблицы 4, результат расчета находится в хорошем согласии с первой экспериментальной величиной.

Статистические характеристики предложенной модели (таблица 3) близки или лучше, чем у опубликованных в последние годы эмпирических и QSPR моделей. Что касается моделей, основанных на свойствах электростатического потенциала, то полученное в настоящей работе уравнение (3) является более универсальным, чем разработанные ранее, поскольку оно основано на гораздо большем количестве экспериментальных данных для широкого круга азотсодержащих соединений с различным строением скелета и различными функциональными группами. Поэтому, несмотря на то, что целью работы было получить модель для предсказания энтальпий сублимации АВЭС, полученное уравнение может быть использовано для разнообразных С, Н, N, О содержащих соединений. Принципиальным отличием предложенной модели от всех разработанных ранее является тщательный отбор экспериментальных данных, использованных для её параметризации и тестирования. Это позволяет избежать особенно больших ошибок, которые практически во всех разработанных ранее моделях значительно превышают максимальные отклонения, заявленные в статистике.

Расчет энтальпии образования в кристаллическом состоянии перспективных АВЭС

Расчитанное значение энтальпии сублимации в комбинации с теоретическим значением $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ позволяет оценивать энтальпию образования АВЭС в кристаллическом состоянии:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) - \Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ \quad (4)$$

Для расчета энтальпии образования АВЭС в газообразном состоянии был выбран метод изодесмических реакций, а энтальпии реакций рассчитывались

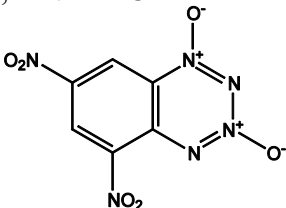
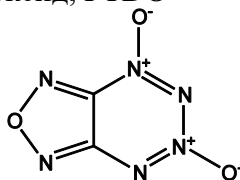
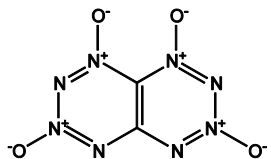
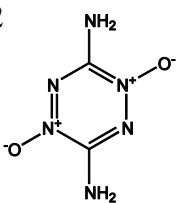
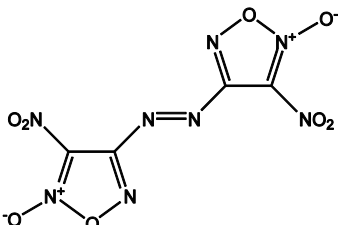
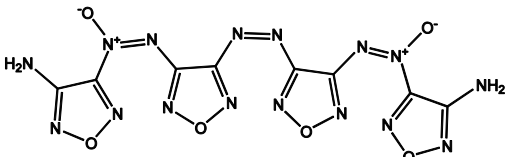
методом G4 (G4MP2 для больших молекул). Данный подход, как было показано на примере различных классов азотсодержащих соединений, составляющих основу АВЭС, демонстрирует высокую точность (3–7 кДж/моль) при наличии надежных данных для модельных соединений. В качестве модельных соединений использовался полученный нами ранее большой набор разнообразных С, Н, N, O содержащих соединений, для которых экспериментальные значения $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) являются достоверными взаимно согласованными величинами. Для предсказания энтальпии сублимации использовалось уравнение (3), связывающее $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ с параметрами распределения электростатического потенциала на молекулярной поверхности.

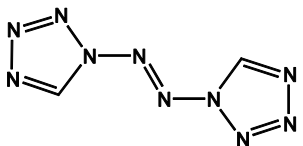
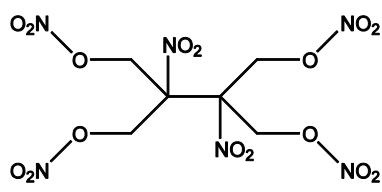
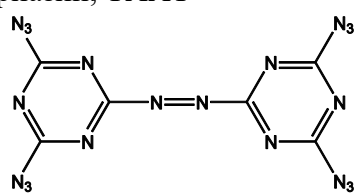
В настоящей работе проведен расчет энтальпий образования в кристаллическом состоянии перспективных АВЭС различной структуры, как с имеющимися экспериментальными данными, так и для тех соединений, экспериментальное исследование которых еще не было проведено или невозможно. Среди них 12 производных тетразиндиоксида, 11 высокоэнергетических фуразанов и фуроксанов, 7 соединений на основе триазола и тетразола, 2 АВЭС с азидными и нитроэфирными группами.

В таблице 5 приведены результаты предсказания $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) некоторых из них. Видно, что для тетразиндиоксидов **1** и **2** получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных, что может свидетельствовать о надежности оценки, полученной для других представителей этого класса, в том числе синтезированного в 2016 году DTTO (**3**) и LAX-112 (**4**). Опубликованное значение энтальпии образования последнего, по-видимому, сильно занижено. Среди производных фуразана большой интерес представляют соединения с азосочленением гетероциклических фрагментов. Два соединения данного строения, DDF (**5**) и ADAAF (**6**), представлены в таблице 5. Экспериментальная величина для ADAAF выше теоретической на 50 кДж/моль, однако, принимая во внимание суммарную ошибку экспериментального и теоретического определения, отклонение не является значимым.

Также в настоящей работе рекомендована величина $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) для уникального соединения 1,1'-азобис(1H-тетразола) (**7**), содержащего в структуре непрерывную цепь из 10 атомов азота. Другое интересное соединение, SMX (**8**), по ряду свойств рассматривается как перспективная замена тринитроглицерину. Как

Таблица 5 – Расчет энтальпий образования в кристалле перспективных АВЭС, кДж/моль

Соединение	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) Изодесмические реакции	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ Уравнение (3)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) ^a
<p>1. 5,7-Динитробензо-1,2,3,4-тетразин 1,3-диоксид, DNBDTO</p> 	534,8 ± 4,0	114,8 ± 20,0	420,0 ± 20,0 420,0
<p>2. 5,6-(3,4-Фуразано)-1,2,3,4- тетразин-1,3-диоксид, FTDO</p> 	725,2 ± 5,0	64,2 ± 20,0 63,2 ± 3,4	661,0 ± 21,0 673,2 ± 9,6
<p>3. Дитетразин-1,2,3,4-тетраоксид, DTTO</p> 	951,2 ± 6,0	86,1 ± 20,0	865,1 ± 21,0
<p>4. 3,6-Диамино-1,2,4,5-тетразин-1,4- диоксид, LAX-112</p> 	332,2 ± 6,0	109,5 ± 20,0	222,7 ± 21,0 164,0
<p>5. 4,4'-Динитро-3,3'-диазенофурак- ан, DDF</p> 	790 ± 6,0	115,1 ± 20,0	675,0 ± 21,0
<p>6. Бис[4-аминофуразанил-3- азокси]азофуразан, ADAAF</p> 	1497,9 ± 10,0	194,2 ± 20,0	1303,7 ± 22,0 1255,2

<p>7. 1,1'-Азобис(1<i>H</i>-тетразол)</p> 	1086,6 ± 4,0	104,7 ± 20,0	981,9 ± 20,0
<p>8. 2,3-Гидроксиметил-2,3-динитро-1,4-бутандиолтетранитрат, SMX</p> 	-415,7 ± 15,0	164,1 ± 20,0 105,3	-579,8 ± 25,0 -371,0
<p>9. 4,4',6,6'-Тетра(азидо)азо-1,3,5-триазин, ТААТ</p> 	1924,6 ± 15,0	178,5 ± 20,0	1746,1 ± 25,0 2171,0

^a Рассчитано по уравнению (4); экспериментальные данные (при наличии) приведены ниже и выделены жирным шрифтом.

видно из таблицы 5, наш расчет указывает, что SMX обладает значительно меньшей энергоемкостью, чем это следует из экспериментальной энтальпии образования. Расхождение между экспериментальной и рассчитанной величинами составляет ~200 кДж/моль, что значительно превышает возможную неточность расчета, и, следовательно, явно указывает на ошибку экспериментального измерения. Аналогичная картина наблюдается для ТААТ (9): столь большое расхождение (425 кДж/моль) может быть объяснено только неточностью экспериментальной величины. Отметим, что вопрос о значительной ошибке в экспериментальном значении $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) этого соединения поднимался в литературе ранее и наш расчет подтвердил это предположение.

Расчет энтальпии образования энергетических солей

Многие энергетические соединения, особенно синтезируемые в последние годы, являются солями. Однако теоретических моделей для предсказания их энтальпий образования известно крайне мало. Основным препятствием для их разработки является отсутствие достаточного количества надежных экспериментальных данных, необходимых для параметризации модели.

В настоящее время для предсказания энтальпий образования кристаллических солей, так же, как и при оценке энтальпий сублимации, используются подходы, которые сочетают неэмпирические и эмпирические методы. Расчет энтальпии образования кристаллической соли $M_p^+X_q^-(кр)$ может быть выполнен по уравнению:

$$\Delta_f H_{298}^\circ [M_p^+X_q^-(кр)] = p\Delta_f H_{298}^\circ [M^+(г)] + q\Delta_f H_{298}^\circ [X^-(г)] - \Delta H_{latt}^\circ \quad (5)$$

на основе энтальпий образования ионов в газовой фазе и энтальпии кристаллической решетки (ΔH_{latt}°), которая в свою очередь связана с энергией кристаллической решетки ($E_{latt}(M_p^+X_q^-)$):

$$\Delta H_{latt}^\circ = E_{latt}(M_p^+X_q^-) + [p(n_{M^+}/2 - 2) + q(n_{X^-}/2 - 2)]RT \quad (6)$$

где n_{M^+} и n_{X^-} зависят от вида иона (3 для моноатомных, 5 для полиатомных линейных или 6 для полиатомных нелинейных ионов). Значения энтальпии образования ионов могут быть рассчитаны с высокой точностью квантово-химическими методами, а для оценки энергии решетки используются различные приближенные методики.

В настоящей работе для оценки энергии решетки, как и в случае энтальпии сублимации, использовалась модель, основанная на корреляции с параметрами электростатического потенциала на молекулярной поверхности. Было предложено следующее уравнение для предсказания энергии кристаллической решетки энергетических солей:

$$E_{latt} = aQ_{кат} + bSA_{кат} + c\bar{V}_{S_+} + dQ_{ан} + eSA_{ан} + f\bar{V}_{S_-} + g \quad (7)$$

где $Q_{кат}$ и $Q_{ан}$ – заряд катиона и аниона, $SA_{кат}$ и $SA_{ан}$ – площадь поверхности катиона и аниона, \bar{V}_{S_+} и \bar{V}_{S_-} – среднее положительное и отрицательное значение электростатического потенциала для катиона и аниона. Эмпирические коэффициенты в уравнении (7) определялись минимизацией отклонений между рассчитанными и экспериментальными значениями E_{latt} . В качестве экспериментальных значений рассматривались величины, определенные из уравнений (5) и (6) на основе экспериментальных значений $\Delta_f H_{298}^\circ [M_p^+X_q^-(кр)]$ и рассчитанных в настоящей работе энтальпий образования газообразных катионов и анионов. Расчет $\Delta_f H_{298}^\circ (г)$ ионов, как и нейтральных молекул, проводился с использованием изодесмических реакций, энтальпия которых вычислялась

методом G4. Коэффициенты в уравнении (7) получены с использованием обучающего набора экспериментальных данных для 10 энергетических солей.

Предложенное уравнение было использовано для предсказания $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) высокоэнергетической соли ТКХ-50 (рисунок 5) с целью разрешить противоречие в экспериментальных данных. Это соединение, синтезированное в 2012 году, было заявлено как наиболее перспективное ВЭС из синтезированных за последние десятилетия. Производительность ТКХ-50

предполагалась выше, чем у традиционных ВЭС, таких как гексоген, и сравнимой с CL-20; при этом ТКХ-50 характеризуется более высокой термической стабильностью и низкой чувствительностью к внешним воздействиям.

Следует отметить, что многие характеристики ТКХ-50 были оценены теоретически на

основании высокого экспериментального значения энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) = 439 кДж/моль (Fischer N. et al., 2012). Однако эта величина не подтвердилась в двух независимых исследованиях, выполненных 2015 году, в которых авторы получили существенно более низкие значения 111 ± 16 кДж/моль (Sinditskii V.P. et al., 2015) и $194,1 \pm 0,9$ кДж/моль (Конькова Т. С. и др., 2015). Рассчитанное в настоящей работе значение $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) = 300 ± 50 кДж/моль указывает на более высокое значение, чем полученные в недавних экспериментальных работах, однако подтверждает заключение о том, что первоначально определенная величина 439 кДж/моль значительно завышена.

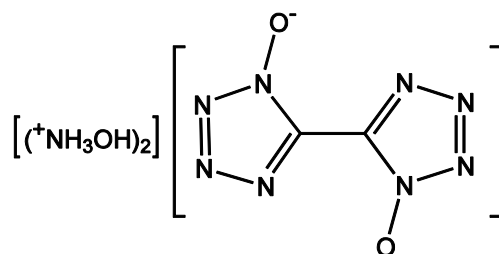


Рисунок 5 – Структура 5,5'-бистетразол-1,1'-диолат дигидроксиламмония (ТКХ-50).

Основные результаты и выводы

1. Выполнен расчет энтальпий образования в газовой фазе более 200 азотсодержащих соединений из разных классов многоуровневым аппроксимационным методом G4 (G4MP2 для молекул большого размера) с использованием реакций атомизации и изодесмических реакций.
2. Установлено, что в случае азотсодержащих соединений стандартный метод расчета энтальпии образования с использованием реакции атомизации приводит к систематическим ошибкам, достигающим особенно больших величин (5-25 кДж/моль) для нитросоединений. Достичь высокой точности (3-7 кДж/моль) в этом случае можно при использовании изодесмических реакций.

3. Высокая точность метода изодесмических реакций, сопоставимая при определенных условиях с точностью экспериментальных измерений, продемонстрирована на примере двух важнейших нитросоединений – нитрометана и нитробензола. Выявленная в работе неточность одной из величин нашла подтверждение в проведенном позже новом экспериментальном исследовании.
4. На основе расчетов методом изодесмических реакций проведен систематический анализ известных экспериментальных значений энтальпии образования и энтальпии сублимации. Установлены соединения, экспериментальные данные для которых являются неточными и, следовательно, требуют повторных измерений.
5. Предложен набор модельных азотсодержащих соединений, значения энтальпий образования которых являются взаимно согласованными не только между собой, но и с надежными экспериментальными энтальпиями образования большого количества соединений, содержащих атомы С, Н, N и О. Этот набор соединений был использован для расчета энтальпий образования новых АВЭС.
6. В рамках модели молекулярного электростатического потенциала предложено уравнение для прогнозирования энтальпий сублимации молекулярных кристаллов АВЭС различного строения. Для определения параметров уравнения использованы надежные экспериментальные значения энтальпии сублимации для 185 различных органических соединений, содержащих атомы С, Н, О и N. Точность выбранных значений была подтверждена предварительными квантово-химическими расчетами.
7. Рассчитаны энтальпии образования 32 новых перспективных АВЭС в кристаллическом состоянии. Для ряда соединений существенно уточнены известные в литературе значения; для некоторых соединений энтальпии образования определены впервые. Показано, что точность оценок в зависимости от типа и размера молекулы составляет 10-25 кДж/моль.
8. Предложена модель для предсказания энтальпии образования азотсодержащих высокоэнергетических солей. Показано, что первоначально определенная экспериментальная величина энтальпии образования ТКХ-50, рассматривающегося в последние годы как одно из наиболее перспективных ВЭС, значительно завышена.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в научных журналах

1. **Suntsova M.A.**, Marochkin I.I., Dorofeeva O.V. Structure and energetic properties of 1,5-dinitrobiuret // *Structural Chemistry*. — 2013. — V. 24, No. 3. — P. 745–750.
2. Dorofeeva O.V., **Suntsova M.A.** Enthalpies of formation of nitromethane and nitrobenzene: theory vs experiment // *Journal of Chemical Thermodynamics*. — 2013. — V. 58. — P. 221–225.
3. Dorofeeva O.V., Ryzhova O. N., **Suntsova M.A.** Accurate prediction of enthalpies of formation of organic azides by combining G4 theory calculations with an isodesmic reaction scheme // *The Journal of Physical Chemistry. A* — 2013. — V. 117, No. 31. — P. 6835–6845.
4. **Suntsova M.A.**, Dorofeeva O.V. Use of G4 theory for the assessment of inaccuracies in experimental enthalpies of formation of aliphatic nitro compounds and nitramines // *Journal of Chemical and Engineering Data*. — 2014. — V. 59, No. 9. — P. 2813–2826.
5. **Suntsova M.A.**, Dorofeeva O.V. Comment on «Use of G4 theory for the assessment of inaccuracies in experimental enthalpies of formation of aliphatic nitro compounds and nitramines» // *Journal of Chemical and Engineering Data*. — 2015. — V. 60, No. 5. — P. 1532–1533.
6. Dorofeeva O.V., **Suntsova M.A.** Enthalpy of formation of CL-20 // *Computational and Theoretical Chemistry*. — 2015. — V. 1057. — P. 54–59.
7. **Suntsova M.A.**, Dorofeeva O.V. Use of G4 theory for the assessment of inaccuracies in experimental enthalpies of formation of aromatic nitro compounds // *Journal of Chemical and Engineering Data*. — 2016. — V. 61, No. 1. — P. 313–329.

Публикации в сборниках

1. **Сунцова М.А.**, Дорофеева О.В. Предсказание энтальпии образования азотсодержащих энергетических соединений на основе квантово-химических расчетов // VI Всероссийская молодежная школа-конференция. Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических молекул, 30 сентября - 4 октября 2013. ИГХТУ Иваново. Сборник статей. — С. 8–10.
2. **Сунцова М.А.**, Дорофеева О.В. Анализ точности экспериментальных значений энтальпии образования высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов // Горение и взрыв. Выпуск 6. Труды Ежегодной научной конференции отдела горения и взрыва ИХФ РАН, 13-15 февраля 2013 г., Москва. Сборник статей. — С. 247–250.
3. **Сунцова М.А.**, Дорофеева О.В. Определение энтальпий образования циклических нитраминов на основе квантово-химических расчетов // VII Всероссийская конференция «Энергетические конденсированные системы», 17–19 декабря 2014 г., Черногоровка, Сборник статей. — С. 150–155.

4. **Suntsova M.A.**, Dorofeeva O.V. Prediction of the enthalpies of formation of high-nitrogen furazan-based energetic compounds by quantum chemistry // Proceedings of the 18th Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials», NTREM, April 15-17, 2015, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic. Part I. — P. 283–292.
5. **Сунцова М.А.**, Дорофеева О.В. Теоретическая оценка энтальпий сублимации азотсодержащих высокоэнергетических соединений // Успехи в специальной химии и химической технологии. Труды Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 80-летию основания Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева, 18-20 ноября 2015, Москва. Сборник статей. — С. 169–173.

Тезисы докладов

1. **Сунцова М.А.** Анализ точности экспериментальных значений энтальпии образования нитросоединений на основе квантово-химических расчетов // 20ая Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», 8-12 апреля 2013, Москва. — 1 электрон. опт. диск — ISBN 978-5-317-04429-9.
2. **Suntsova M.A.**, Dorofeeva O.V. Accurate prediction of enthalpies of formation of nitro compounds by quantum chemical calculations // The XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT, 24-28 June 2013, Moscow. Abstracts. — P. 166.
3. **Suntsova M. A.**, Dorofeeva O.V. Accurate prediction of enthalpy of formation of nitro compounds by quantum chemical calculations // 44th IUPAC World Chemistry Congress, 11 - 16 August 2013, Istanbul, Turkey. Abstracts. — P. 846.
4. **Suntsova M.A.**, Dorofeeva O.V. Testing of accuracy in experimental enthalpies of formation of high-nitrogen compounds by quantum chemical calculations // 20th European Conference on Thermophysical Properties, August 31 - September 4, 2014. Porto, Portugal. Abstracts. — P. 100.
5. **Suntsova M.A.**, Dorofeeva O.V. Testing of accuracy of experimental enthalpies of formation of nitrogen-containing compounds by quantum chemical calculations // The XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2015), 22-26 June 2015, Nizhni Novgorod. Abstracts. — P. 180.