

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

На правах рукописи



Сунцова Марина Александровна

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

02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., в.н.с. Дорофеева Ольга Витальевна

Москва, 2016

Содержание

1. Введение.....	4
2. Обзор литературы	9
2.1. Новые азотсодержащие высокоэнергетические соединения	9
2.2. Теоретическая характеристика новых энергетических соединений	18
2.3. Оценка энтальпии образования в кристаллическом состоянии	22
2.4. Расчет энтальпии образования в газовой фазе	25
2.4.1. Теоретические методы предсказания энтальпии образования	25
2.4.2. Расчет энтальпии образования в газовой фазе методом реакции атомизации.....	34
2.4.3. Расчет энтальпии образования в газовой фазе методом изодесмических реакций.....	37
2.5. Оценка энтальпии сублимации органических кристаллов	41
2.5.1. Методы оценки энтальпии сублимации органических кристаллов	41
2.5.2. Метод электростатического потенциала для оценки энтальпии сублимации	45
2.5.3. Предсказание энтальпии образования кристаллических солей	49
3. Методика проведения расчетов	54
4. Результаты и их обсуждение.....	57
4.1. Расчет энтальпии образования в газовой фазе азотсодержащих соединений	57
4.1.1. Нитросоединения	57
4.1.2. Нитрамины.....	72
4.1.3. Нитроэфиры.....	80
4.1.4. N-оксиды	83
4.1.5. Азотсодержащие гетероциклы.....	89
4.1.6. Фуразаны и фуроксаны.....	91
4.2. Расчет энтальпии сублимации.....	95
4.3. Расчет энтальпии образования в кристаллическом состоянии перспективных азотсодержащих ВЭС.....	106
4.4. Расчет энтальпии образования энергетических солей.....	116
5. Основные результаты и выводы.....	121
6. Список использованной литературы	123

Список использованных сокращений

ВЭС – высокоэнергетические соединения

ВВ – взрывчатые вещества

САО – среднеквадратическое отклонение

СКО – среднее абсолютное отклонение

СОО – среднее относительное отклонение

ЭП – электростатический потенциал

G4 – Gaussian-4

QSPR – «Quantitative Structure – Property Relationship» (или «количественное соотношение структура–свойство»)

1. Введение

Актуальность исследования

В 70-х годах в науке появилось новое понятие – «High Energy Density Materials» (HEDM), а в отечественной литературе – «Высокоэнергетические соединения» (ВЭС) или «Энергоемкие материалы». Это обобщенное понятие, к которому относят 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 проявляется к соединениям с высоким содержанием азота. Именно они являются наиболее перспективными в создании энергетических материалов благодаря уникальному сочетанию устойчивости к внешним воздействиям и высокой энергоемкости.

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 газе

необходимо для предсказания энтальпии образования кристаллических ВЭС ($\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$). 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 модели часто характеризуются невысокой точностью, а их применение ограничивается узким кругом соединений. В связи с этим разработка модели, универсальной для азотсодержащих ВЭС 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 ВЭС. 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 азотсодержащих ВЭС 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 азотсодержащих ВЭС 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 методом изодесмических реакций.

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 азотсодержащих ВЭС, представляющих собой как молекулярные кристаллы, так и соли.

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

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 азотсодержащих ВЭС с различным строением и функциональными группами.

Результаты анализа точности экспериментальных данных по энтальпиям образования и сублимации более 200 азотсодержащих соединений представляют практический интерес для исследователей, работающих в различных 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 и солей вносят вклад в развитие теоретических моделей для предсказания физико-химических свойств на основе параметров молекулярного электростатического потенциала и могут быть использованы для полифункциональных азотсодержащих ВЭС различного строения.

Положения, выносимые на защиту:

Результаты расчетов методом G4 энтальпий образования в газовой фазе азотсодержащих соединений различных классов: сравнение результатов, полученных с использованием реакции атомизации и изодесмических реакций, анализ имеющихся экспериментальных данных и рекомендация достоверных величин энтальпии образования в газовой и конденсированной фазе, а также энтальпий испарения и сублимации.

Модель для предсказания энтальпии сублимации азотсодержащих энергетических соединений: привлечение квантово-химических расчетов для выбора надежных экспериментальных данных для тестирования модели, оценка точности модели и её применимости для расчета энтальпий сублимации традиционных ВЭС.

Модель для предсказания энтальпии образования энергетических солей.

Результаты расчетов энтальпии образования в кристаллическом состоянии 32 новых азотсодержащих ВЭС.

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, ее 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.

2. Обзор литературы

2.1. Новые азотсодержащие высокоэнергетические соединения

Поиск новых высокоэнергетических соединений представляет собой интересную и актуальную задачу. Основные характеристики, по которым оценивается эффективность новых ВЭС можно разделить на три группы [1]:

1. производительность, которая определяется такими параметрами, как энтальпия образования, энергия детонации, давление детонации, скорость детонации, плотность материала;
2. безопасность: чувствительность (к удару, электрическому разряду, трению и др.), термическая стабильность, долговременная стабильность и экологическая безопасность;
3. условия синтеза, включающие возможность крупномасштабного синтеза, выход продукта, а также стоимость синтеза.

Задача разработки новых ВЭС состоит в поиске материалов, обладающих оптимальным сочетанием данных характеристик. Главным требованием, предъявляемым к таким соединениям, является их высокая энергоемкость, которая определяется в первую очередь энтальпией образования и выражается в таких физико-химических характеристиках, как давление и скорость детонации и др. Также эффективность нового материала определяется его чувствительностью к инициирующему действию внешних факторов: удару, трению, электрическому разряду, нагреванию, поскольку от этого напрямую зависит безопасность производства, транспортировки, эксплуатации ВЭС, а также возможность контроля и управления детонационными процессами при использовании материала. Очевидно, что при разработке новых материалов для практического использования, необходимо учитывать технологические возможности производства в крупных масштабах и стоимость конечного продукта.

В последние годы начала активно развиваться концепция экологически безопасных энергетических материалов (green energetic materials - GEMs). Под этим термином понимают такие условия, как экологически безопасный синтез, отсутствие в составе тяжелых металлов, таких как ртуть и свинец, минимальное количество углеродсодержащих продуктов при разложении/горении, а также низкую растворимость таких соединений в воде [2].

На сегодняшний день соединения с высоким содержанием азота (полиазотистые) являются наиболее перспективными для создания новых энергетических материалов, способными удовлетворить всем требованиям, предъявляемым к ВЭС [1]. Интерес к полиазотистым соединениям в первую очередь обусловлен их высокой энергоемкостью. Разложение таких соединений происходит с выделением большого количества теплоты, поскольку сопровождается образованием двухатомных молекул $N\equiv N$ при разрушении менее прочных $N-N$ и $N=N$ связей в полиазотистых ВЭС. Другие ВЭС получают большую часть своей энергии за счет окисления углеродного остова (традиционные ВЭС, такие как нитросоединения, нитрамины и др.) или циклического напряжения (полиэдрические соединения). Для азота двухатомная молекула является наиболее стабильной формой при нормальных условиях. Именно N_2 выделяется как основной продукт при детонации полиазотистых ВЭС, при минимальном количестве углеродсодержащих компонентов.

Высокоэнергетические соединения включают в себя:

1. взрывчатые вещества (ВВ):

- первичные (инициирующие) взрывчатые вещества, очень чувствительные соединения, легко детонирующие или дефлагрирующие при ударе, трении, нагревании и др. К ним относятся азид свинца, тринитрорезорцинат свинца, гремучая ртуть и др.;
- вторичные (бризантные) взрывчатые вещества, гораздо более стабильные соединения, менее чувствительны к внешним воздействиям. Их детонация осуществляется главным образом с помощью инициирующих взрывчатых веществ. На сегодняшний день в качестве бризантных взрывчатых веществ используются нитросоединения, примеры приведены на рисунке 1;

2. метательные взрывчатые вещества (пороха и ракетные топлива), способные быстро сгорать или дефлагрировать без детонации. Среди ракетных топлив можно выделить многокомпонентные (например, $Al + NH_4ClO_4$) и однокомпонентные (гидразины), как гомогенные, так и гетерогенные составы. Пороха разделяют на дымные (смесь селитры, серы и угля) и бездымные (пироксилиновые, нитроглицериновые и др.)

3. пиротехнические составы.

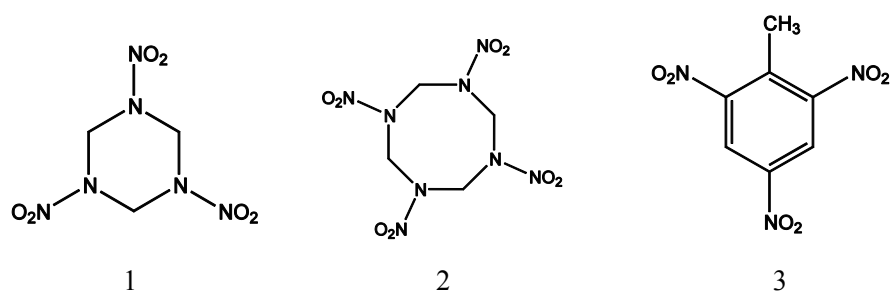


Рисунок 1 – Структуры бризантных ВВ: 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазоциклогексан (гексоген) (1), 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазоцин (октоген) (2), 2,4,6-тринитротолуол (тротил) (3).

Очевидный недостаток первичных ВВ, использующихся сегодня, – их токсичность, обусловленная присутствием катионов тяжелых металлов. Главная причина, по которой требуется замена традиционных бризантных взрывчатых веществ, таких как гексоген (RDX), октоген (HMX), тротил (TNT) (см. рисунок 1), – их уязвимость к внешним воздействиям.

Чувствительность к удару, трению, электростатическому разряду делает их неудобными и опасными в эксплуатации. Гексоген до сегодняшнего дня остается одним из наиболее широко используемых бризантных взрывчатых веществ в составе различных смесей. При этом гексоген высоко склонен к преждевременному горению и детонации. Риск неконтролируемых взрывов при производстве, транспортировке, хранении, демилитаризации и утилизации чувствительных взрывчатых веществ обуславливает продолжение исследований в области поиска новых нечувствительных ВЭС для военного и коммерческого применения (пиротехника, снос объектов, земляные работы, добыча и др.) [1]

Кроме того, производство и применение традиционных взрывчатых веществ в промышленных и военных масштабах является главным источником загрязнения окружающей среды нитросоединениями. Нитросоединения сами по себе и продукты их разложения являются токсичными для живых организмов и могут быть причиной развития различных заболеваний у человека [3].

На сегодняшний день поиск новых полиазотистых ВЭС в области бризантных ВВ и ракетных топлив идет по трем направлениям (см. рисунок 2):

1. соединения на основе азотсодержащих гетероциклов, в том числе их соли;
2. нитрополиэдрические соединения, такие как октанитрокубан, CL-20 и др.;
3. соединения, состоящие исключительно из атомов азота (от N_4 до N_{60}).

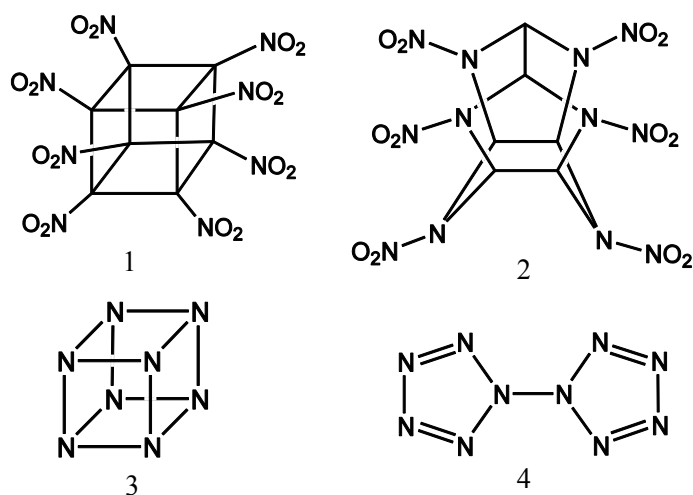


Рисунок 2 – Структуры октанитрокубана (1), CL-20 (2,4,6,8,10,12-гексанитрогексаазатетрацикло[5.5.0.03,11.05,9]додекан) (2), октаазокубана (N_8) (3), дипентазола (N_{10}) (4).

Источником энергии в случае нитрополиэдрических соединений является не только горение углеродного или азотного остова, но и энергия циклического напряжения. Главными преимуществами CL-20 по сравнению с традиционными ВЭС являются высокая энергоемкость, хороший кислородный баланс, а также высокая плотность, определяющаяся плотной упаковкой атомов в напряженной структуре. CL-20 производится в крупных масштабах во многих странах, но высокая стоимость конечного продукта не позволяет использовать его повсеместно, как альтернативу другим ВЭС [4]. Октанитрокубан на сегодняшний день остается самым мощным синтезированным ВЭС. Его получение является очень трудоемким и затратным, кроме того, его плотность оказалась ниже предсказанного теоретически значения (1,979 и 2,1 г/см³ соответственно) [5].

Возможность существования различных соединений состава N_x предсказана квантово-химическим моделированием и некоторые из них уже синтезированы. Ведутся исследования по возможности получения дипентазола (N_{10}) из короткоживущих ионов N_5^+ и N_5^- [6]. Предсказанные характеристики для октаазокубана (плотность 2,69 г/см³ и скорость детонации 15000 мс⁻¹) значительно превосходят CL-20, наиболее эффективное из используемых на сегодня ВЭС [5]. Так как синтез большинства соединений последних двух групп пока сопряжен с рядом трудностей, в настоящий момент наиболее бурно развивается направление по исследованию полиазотистых гетероциклических ВЭС.

Пятичленные азотсодержащие гетероциклы (триазол, тетразол и др.) являются классическими структурными фрагментами ВЭС благодаря высокому содержанию азота и термической стабильности ароматической системы гетероцикла. Большое число производных различных энергетических триазолов и их солей было синтезировано в последние несколько лет [1,7] (рисунок 3). Все они показывают высокую эффективность при испытаниях, демонстрируют при этом достаточно низкую чувствительности к внешним воздействиям. Особое внимание уделяется производным с азосочленением (-N=N-) гетероциклических фрагментов. При этом, изучаются соединения как с -C-N=N-C-, так и -N-N=N-N- сочленением циклов. N4 фрагмент содержит 4,4'-азобис(1,2,4-триазол) (рисунок 3, структура 1) [7]. Кроме того в 2010 году был синтезирован 1,1'-азобис-1,2,3-триазол (рисунок 3, структура 2), содержащий в составе непрерывную цепь из 8 атомов азота [8].

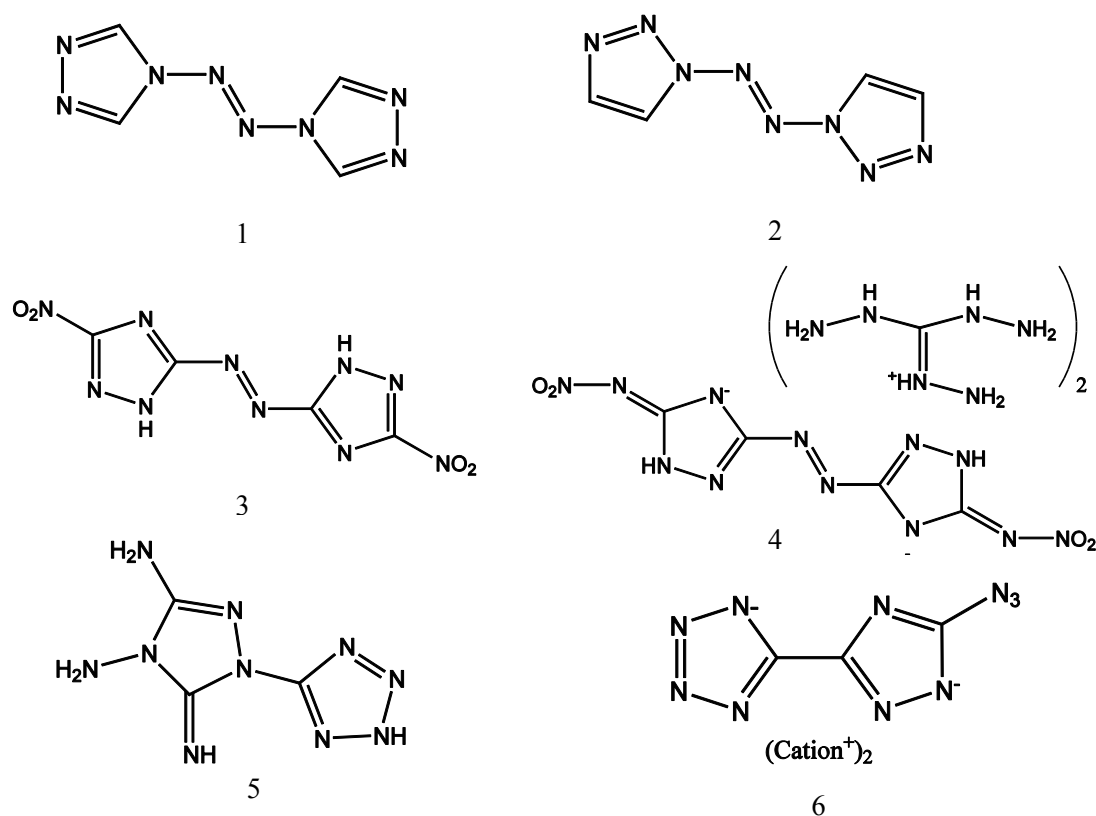


Рисунок 3 – Структуры новых энергетических соединений на основе триазолов: 4,4'-азобис(1,2,4-триазол) (1), 1,1'-азобис(1,2,3-триазол) (2), 5,5'-динитро-3,3'-азо-1H-1,2,4-триазол (3), 5,5'-динитрамино-3,3'-азо-1H-1,2,4-триазолат бис(триаминогуанидина) (4), 3,4,5-триамино-1-тетразолил-1,2,4-триазол (5), соль 5-(5-азидо-1H-1,2,4-триазол-3-ил)тетразола (6).

Введение азотсодержащих функциональных групп (нитро $-\text{NO}_2$, нитрато $-\text{O}-\text{NO}_2$, нитрамино $-\text{NH}-\text{NO}_2$, амино $-\text{NH}_2$, азидо $-\text{N}_3$, нитрозо $-\text{N}=\text{O}$) значительно увеличивает производительность таких ВЭС. Например, среди перспективных веществ в создании

энергетических материалов рассматривается 5,5'-динитро-3,3'-азо-1*H*-1,2,4-триазол [9] (рисунок 3, структура 3), как кандидат на создание энергетических материалов с особо низкой чувствительностью. Похожие характеристики имеет энергетическая соль 5,5'-динитрамино-3,3'-азо-1*H*-1,2,4-триазолат бис(триаминогуанидина) (рисунок 3, структура 4), синтезированная Диппольдом и др. в 2011 году [10].

Также интерес проявляется и к смешанным производным гетероциклов. К примеру, не так давно был синтезирован 3,4,5-триамино-1-тетразолил-1,2,4-триазол [11] (рисунок 3, структура 5). Аминогруппы введены в кольцо для повышения энергетического содержания, а N-C сочленение циклов, по мнению авторов, дополнительно стабилизирует соединение. По энергетическим характеристикам 3,4,5-триамино-1-тетразолил-1,2,4-триазол сравним с традиционными ВЭС, но обладает при этом лучшей термической стабильностью и низкой чувствительностью к удару. Также тетразол и триазол имеется в структуре энергетических солей 5-(5-азидо-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)тетразола (рисунок 3, структура 6), синтезированного в 2013 году [12]. В качестве катионов предложены различные неорганические (Ag^+ , Cu^+ , NH_4^+ и др.), а также органические азотсодержащие ионы [13].

ВЭС на основе тетразола построены по тому же принципу, что и производные триазола. Сочленение фрагментов осуществляется либо напрямую, либо энергетическим мостиковым фрагментом. Чаще всего им является азогруппа, однако предложены и более длинные N_x сочленения. К примеру, Хеппекаузен и коллеги [14] предложили новые производные тетразена (рисунок 4), применимые в перспективе в качестве ракетных топлив и газогенерирующих веществ.

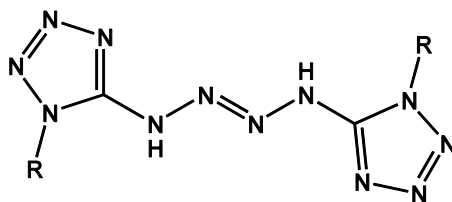


Рисунок 4 – Структура 1,4-бистетразолилтетразена

Одним из наиболее насыщенных азотом энергетических соединений является синтезированный группой Клапотке 1,1'-азобис-тетразол [15] (рисунок 5)

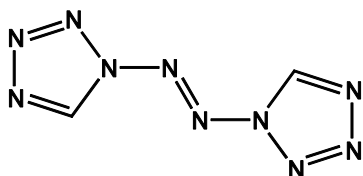
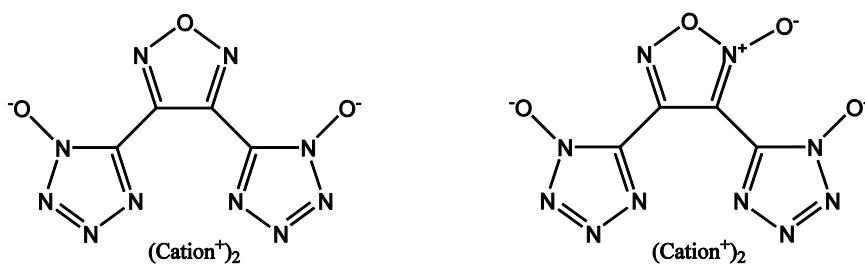


Рисунок 5 – Структура 1,1'-азобис-тетразола.

Это уникальное соединение содержит в своем составе цепь из десяти атомов азота, что определяет его необычайно высокую энергоемкость. Хотя результаты первичных экспериментальных исследований показали, что такой материал обладает низкой термической стабильностью и высокой чувствительностью к внешним воздействиям, существует перспектива синтеза на его основе других соединений путем введения стабилизирующих заместителей.

В последние годы были предложены новые азотсодержащие энергетические соли, содержащие в составе тетразол и фуразан (или фуроксан) с различными азотсодержащими катионами (рисунок 6) [16 , 17 , 18 , 19]. Экспериментальные и теоретические исследования показали, что такие соли могут рассматриваться как кандидаты на замену традиционным взрывчатым веществам, поскольку характеризуются хорошим кислородным балансом, высокой энергоемкостью, плотностью, низкой чувствительностью и особенно высокой термической стабильностью.

Рисунок 6 – Структуры солей 3,4-бис(гидрокси-1*H*-5-тетразолил)фуразана и 3,4-бис(гидрокси-1*H*-5-тетразолил)фуроксана

Фуразан и его *N*-оксид, фуроксан, являются классическими составляющими энергоемких соединений. На их основе было синтезировано большое количество перспективных ВЭС, потенциальных компонентов взрывчатых смесей, ракетных топлив и пиротехнических составов. Примеры их приведены на рисунке 7.

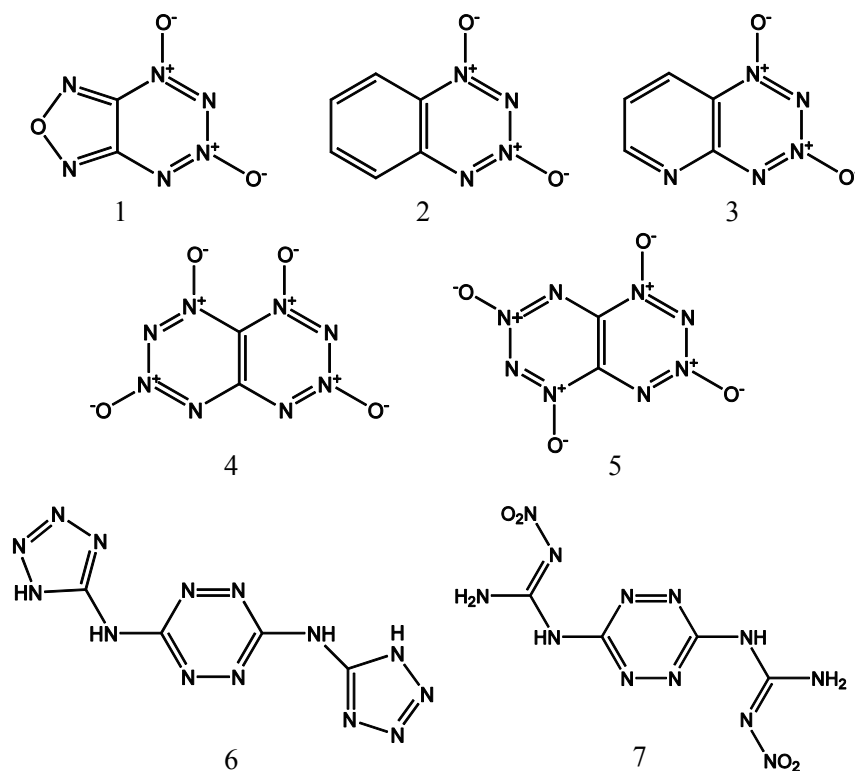


Рисунок 8 – Структуры некоторых высокоэнергетических производных тетразинов: фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (1), бензо-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (2), пиридино[2,3]-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (3), дитетразинтетраоксид (4), изодитетразинтетраоксид (5), 3,6-бис(1*H*-1,2,3,4-тетразол-5-иламино)-1,2,4,5-тетразин (6), 3,6-бис-нитрогуанил-1,2,4,5-тетразин (7).

Таким образом, соединения на основе азотсодержащих гетероциклов являются наиболее перспективными объектами для создания материалов, альтернативных традиционным ВЭС и, поэтому наиболее широко исследуются. В связи с этим, в настоящей работе в качестве новых ВЭС были рассмотрены различные производные азотсодержащих гетероциклов с нитро-, амино-, нитрамино-, азогруппами, а также их N-оксиды.

2.2. Теоретическая характеристика новых энергетических соединений

Высокие опасность и расходы, связанные с процессом испытаний и исследованием новых ВЭС стали толчком к бурному развитию всевозможных теоретических инструментов, способных предсказывать физико-химические характеристики и ответить на вопрос ученых, насколько перспективен новый материал. На сегодняшний день ни одно исследование ВЭС не обходится без предварительных теоретических расчетов. Чтобы дополнить экспериментальную информацию о полученных соединениях, а также предсказать свойства еще не синтезированных соединений, в настоящее время все с большим успехом используется квантово-химическое моделирование. Теоретические расчеты являются эффективной альтернативой опасным экспериментальным испытаниям и, кроме того, позволяют предложить перспективные соединения с заранее заданным сочетанием эффективности, чувствительности и других характеристик путем прогнозирования их энергетических свойств [26,27,28].

Моделирование поведения ВЭС является сложной проблемой, требующей обширной информации на атомном уровне, такой как детальные механизмы реакций и связанные с ними термодинамические и кинетические параметры. С помощью точных квантово-химических расчетов в настоящее время можно прогнозировать следующие термодинамические и кинетические свойства молекул и реакций в газовой фазе [29]:

- энтальпия образования
- энергия разрыва связи
- энтальпия реакции
- энергия и структура переходных состояний
- пути реакции, скорость реакции

Энтальпия образования, как мера энергетического содержания соединения, является важной характеристикой ВЭС: при прочих равных условиях энергоемкость соединения тем больше, чем более положительна энтальпия образования. Помимо этого, на основе энтальпии образования рассчитывается важная характеристика энергетических соединений – *энтальпия детонации (взрыва)* [29], которая определяется как разница между суммой энтальпий образования продуктов взрыва и энтальпией образования реагента:

$$\Delta_{det}H = \sum_i \Delta_f H_{298}^\circ(\text{прод.}_i) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{ВЭС}) \quad (1)$$

Теплота детонации при постоянном давлении обозначаемая Q связана с энтальпией взрыва:

$$Q = -\Delta_{det}H \quad (2)$$

Именно эта величина показывает «чистое» энергетическое содержание материала. С использованием теплоты взрыва можно рассчитать *мощность взрыва* (explosive power, EP), также называющуюся потенциалом взрыва, которая показывает, сколько энергии выделяется при взрыве при постоянном объеме (V). Рассчитывается мощность взрыва (EP) по формуле (3):

$$EP = Q \times V \quad (3)$$

При температуре, ниже температуры детонации, энергетические вещества могут разлагаться до промежуточных продуктов. Этот процесс называют *термическим разложением*, его изучение не менее важно, поскольку тепло, выделяющееся при этом, частично идет на дальнейшее нагревание системы, а, следовательно, непосредственно влияет на механизм взрыва. Энтальпия данного процесса рассчитывается аналогично энтальпии детонации [30].

Такие важные эксплуатационные характеристики ВЭС, как *скорость и давление детонации* [30], в свою очередь, напрямую зависят от энергии, выделяющейся в процессе взрыва или разложения. Состав продуктов термического разложения или детонации, параметры детонации могут быть вычислены на основе минимального количества входных данных. Примерами таких программ являются TIGER [31], RUBY [32] или более современное программное обеспечение EXPLO5 [33], разработанное для предсказания производительности и эффективности взрывчатых веществ, ракетных топлив и пиротехнических составов на основе химической формулы, энтальпии образования и плотности. При подобных расчетах используются различные уравнения состояния. В EXPLO5 используется наиболее известное уравнение Беккера–Кистяковского–Вильсона (BKW), имеющее следующий вид [34]:

$$pV/RT = 1 + xe^{\beta x} \quad (4)$$

$$x = \kappa \sum cX_i/[V(T + \Theta)]^\alpha, \quad (5)$$

где X_i – количество моль i -го газообразного продукта, k_i – молярный объем i -го газообразного продукта, а α , β , κ и Θ – эмпирические константы. Затем с помощью

специальных алгоритмов минимизации свободной энергии системы определяется равновесный состав продуктов детонации и рассчитываются все необходимые параметры. На наборе известных ВЭС разработчики показали, что EXPLO5 позволяет предсказывать детонационные характеристики с ошибкой менее 10% в случае наличия надежных входных данных [34].

Также существует несколько довольно простых методик оценок детонационных параметров. Наиболее известным из них является метод Камлета и Йакобса [35], установивших, что наиболее значимыми параметрами при расчете давления и скорости детонации являются теплота детонации, плотность, количество моль образовавшихся газообразных продуктов на грамм ВЭС, а также средняя молекулярная масса газообразных продуктов. Такой метод очень широко используется в литературе, несмотря на то, что, безусловно, менее точен в расчете детонационных параметров, чем специальные пакеты типа EXPLO5.

Таким образом, точное значение энтальпии образования крайне важно для оценки эффективности ВЭС. Отсутствие надежных термохимических данных задерживает развитие кинетического моделирования процессов термического разложения и химии горения новых соединений.

При оценке перспективности новых взрывчатых материалов очень важен такой параметр, как чувствительность. *Чувствительность* взрывчатых веществ можно определить, как их способность реагировать на внешние воздействия [5]. Различают как минимум пять типов чувствительности: чувствительность к механическому воздействию (удару), трению, ударной волне другого взрыва, электростатическому заряду, а также чувствительность к повышению температуры, называемая также термической стабильностью. В публикациях последних лет обсуждается возможность стабилизации чувствительных энергетических соединений различными методами. Поэтому проявляется интерес к соединениям, практическое применение которых до сегодняшнего дня не рассматривалось из-за их высокой чувствительности. В качестве стабилизирующих агентов предлагаются различные материалы, к примеру, углеродные нанотрубки и графен [36].

Большинство соединений с высоким содержанием азота имеют очень большую положительную энтальпию образования, что, однако, является неблагоприятным для стабильности соединения. Полезную информацию для оценки стабильности ВЭС дает

энергия связи, которая определяется ее *энергией разрыва* (энергией диссоциации связи) и является фундаментальной характеристикой в понимании механизмов химических процессов. Обычно, чем меньше эта величина, тем слабее связь и тем легче она становится инициатором процесса разложения соединения. Энергия диссоциации связи может быть рассчитана при помощи квантово-химических методов, включая расчет энтальпий образования соответствующих радикалов:

$$D^\circ(R_1 - R_2) = \Delta_f H_{298}^\circ(R_1^\bullet) + \Delta_f H_{298}^\circ(R_2^\bullet) - \Delta_f H_{298}^\circ(R_1 R_2) \quad (6)$$

Более глубокое изучение процессов термического разложения проводится с помощью кинетических исследований. С этой целью моделируются различные возможные механизмы разложения, определяются возможные продукты реакции и различные кинетические параметры. В настоящей работе внимание сосредоточено на получении точных значений энтальпий образования с помощью квантово-химических методов.

2.3. Оценка энтальпии образования в кристаллическом состоянии

Уже несколько десятилетий для определения такой важной термодинамической величины, как энтальпия образования, наряду с экспериментальным измерением активно используются теоретические методы расчета. Практический интерес представляет возможность теоретической оценки энтальпии образования вещества в конденсированном состоянии, для энергетических соединений – чаще всего в кристаллическом. Энтальпия образования в кристаллическом состоянии может быть определена, если известны энтальпия сублимации и энтальпия образования в газе [37]:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) - \Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ \quad (7)$$

Энтальпия образования в газовой фазе может быть рассчитана с высокой точностью с помощью квантово-химических методов. А для предсказания $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ используются различные приближенные методы (см. раздел 2.5). Большая часть оценок значений $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ проводится в настоящее время с использованием уравнения (7). Однако существуют и прямые методики оценки $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$.

Одними из наиболее успешно используемых по сей день являются модели, опирающиеся на предположении об аддитивности свойств. Аддитивные методы основаны на предположении, что величина физико-химического свойства (например, энтальпии образования или сублимации) может быть представлена как сумма вкладов отдельных фрагментов (групповых вкладов). Значения групповых вкладов определяются на основе имеющихся экспериментальных значений. В 1958 году Бенсон и Басс [38] сформулировали иерархическую систему законов аддитивности. Простейшим (нулевого порядка) законом является аддитивность свойств атомов; применение его ограничено. Следующим приближением (первого порядка) была названа аддитивность свойств связей или недифференцированных групп атомов. Такие группы вносят один вклад, с каким бы атомом они не были связаны (например, все $-\text{CH}_3$ группы эквивалентны). Такой подход приводит к большим ошибкам при рассмотрении высоко разветвленных молекул и не позволяет отличить свойства изомеров. При аппроксимации второго порядка группы дифференцируются с учетом ближайшего окружения. Аддитивные схемы основаны на положении, что локальные свойства некоторой группа атомов остаются неизменными в пределах гомологического ряда. при этом требуется введение дополнительных поправок

при существовании структурных особенностей в молекуле. Так, Бенсон и др. [39] ввели корректировки на *гош* взаимодействие, электронные взаимодействия между заместителями в бензоле и др.

Домальски и Херинг [40] продемонстрировали возможности расширенного варианта метода Бенсона для конденсированного состояния в стандартных условиях. Авторы внесли изменения в определение некоторых вкладов от взаимодействий не ближайших соседей. К сожалению, данная методика не была развита достаточно для получения надежных результатов, поскольку было рассмотрено небольшое количество соединений и определена только часть групповых вкладов. Это касается и азотсодержащих соединений.

Кохен [41] работал над обновлением базы данных, необходимой для пересмотра значений групповых вкладов второго порядка для предсказания энтальпии образования в трех фазах СНО содержащих молекул. Метод Кохена оказался более эффективным, но вновь не был расширен на азотсодержащие соединения из-за отсутствия достаточного количества экспериментальных данных.

В 2006–2007 годах Салмон и Далмазони [42] работали над созданием новой базы аддитивных вкладов на основе обновленной базы экспериментальных данных СН, СНО, СНН, СНОН соединений. Авторам удалось проанализировать более 1000 соединений, из них 660 – азотсодержащие системы, и получить гораздо меньшие отклонения от эксперимента по сравнению с предшествующими работами. Энтальпии образования в кристаллическом состоянии азотсодержащих ВЭС несложного строения (к примеру, алифатических и ароматических нитросоединений) могут быть предсказаны данным методом с достаточно высокой точностью.

В 2006 году способ оценки энтальпии СННО энергетических соединений в конденсированном состоянии предложил Кешаварц [43]. В работе было рассмотрено 78 нитросоединений, включая нитрамины и нитроэфиры. В качестве параметров в уравнении для расчета $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) автор предложил использовать количество важных структурных факторов (количество атомов разного типа, количество нитро, нитрамино и других функциональных групп). Точность модели оказалась достаточно низкой: среднеквадратическое отклонение (СКО) для набора 19 хорошо известных ВЭС и набора 59 СННО энергетических соединений более сложного строения составило 23,8 и 42,3 кДж/моль соответственно. В 2011 году модель была пересмотрена [44]. Набор

экспериментальных данных был расширен до 192 нитросоединений (вновь включая нитраты и нитрамины), точность метода оказалась несколько выше, чем в предшествующей работе, о чем можно судить по значению среднеквадратического отклонения, которое составило 27,8 кДж/моль для обучающего набора 90 соединений, 26,4 кДж/моль для тестового набора известных ВЭС. Кроме того, Кешаварц продемонстрировал, что разработанная им схема позволяет предсказывать энтальпии образования кристаллических CHNO ВЭС с более высокой точностью, чем метод аддитивных вкладов Салмон и Далмазони [42].

2.4. Расчет энтальпии образования в газовой фазе

2.4.1. Теоретические методы предсказания энтальпии образования

Для теоретического определения энтальпии образования в газовой фазе используется множество различных методов, среди которых эмпирические, полуэмпирические и неэмпирические (*ab initio*) [45].

Как уже упоминалось, наиболее широко известным эмпирическим подходом к расчету энтальпий образования являются методы, основанные на учете вкладов отдельных групп молекулы (аддитивные схемы или методы групповых вкладов). Большинство законов и принципов использования методов групповых вкладов были разработаны группой Бенсона [46,47]. Такие методы дают надежные результаты только в том случае, если основаны на точных экспериментальных данных для большого числа соединений, содержащих различные функциональные группы. Применение их ограничивает тот факт, что значения многих групповых вкладов до сих пор неизвестны для многих классов соединений (включая азотсодержащие ВЭС) из-за отсутствия достаточного количества надежных экспериментальных данных.

Полуэмпирические методы аналогичны неэмпирическим методам решения уравнения Шрёдингера для многоатомных систем с дополнительными упрощениями и использованием экспериментальных данных для параметризации модели. Основная проблема создания полуэмпирических методов состоит в решении вопроса, какие молекулярные интегралы могут быть отброшены, какие должны быть сохранены и параметризованы. Пренебрежение дифференциальным перекрытием привело к созданию серии методов, два из которых AM1 и PM3 были специально разработаны для определения энергий и энтальпий образования органических молекул. Однако, точность этих методов невысока [48,49,50].

Первым *ab initio* методом стала теория Хартри-Фока (HF) при приближении Борна-Оппенгеймера, где стационарное состояние системы задается точкой на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) размерности $3N-6$, где N – количество атомов. Молекулярные орбитали описываются как линейная комбинация атомных орбиталей. Корреляция в движении электронов при этом в явном виде не учитывается. Теорию Хартри-Фока можно интерпретировать как решение уравнения для электрона, испытывающего действие усредненного потенциала ядра и остальных электронов.

Методы HF часто позволяют получать разумные оценки структурных параметров и частот колебаний молекул, но из-за полного пренебрежения корреляцией электронов не используются для предсказания энергетических характеристик (энергий атомизации, потенциалов ионизации, сродства к электрону и т.п.). Все методики, учитывающие корреляцию в движении электронов, используют возбуждение электрона и переход его с занятой орбитали на вакантную (свободную).

Применительно к проблемам квантовой механики, теория возмущений получила наибольшее распространение в форме теории Мёллера-Плессе (MP x , где x – порядок возмущения), основанной на так называемой теории возмущений многих тел Рэлея-Шредингера. Первый и наименее затратный корреляционный метод в теории возмущения Мёллера-Плессе – MP2 обычно достаточно точно предсказывает геометрию молекул и по сравнению с методом HF дает существенно более точные значения энергетических величин, таких как энергии связей и др. Для учета корреляции на более высоком уровне можно использовать методы Мёллера-Плессе более высокого порядка. На практике наиболее широкое применение получил метод MP4, который дает значительное улучшение там, где этого нельзя добиться с помощью метода MP2. Однако расчеты по методу MP4 занимают много времени и предъявляют повышенные требования к конфигурации компьютера. Метод MP3 не нашел широкого применения, поскольку приводит лишь к незначительному улучшению в точности по сравнению с MP2, являясь при этом значительно более затратным. По той же причине довольно редко используются методы еще более высокого порядка MP5, MP6 и т.д.

В методах конфигурационного взаимодействия CI (configuration interaction) волновые функции выстраиваются из HF электронной конфигурации и возбужденной конфигурации. Если один электрон переходит с занятой орбитали на вакантную, то говорят CI single excitation, если два, то CI double и т.д. Если все электроны возбуждаются всеми возможными путями, то это называют full CI, при этом получаемая энергия является точной энергией системы с данным базисным набором. Full CI вычисления с большим базисным набором даже для молекул малого размера чрезвычайно требовательны к компьютерным ресурсам и чаще всего недоступны. Методы QCI (quadratic configuration interaction) являются расширением CI теории и корректируют ошибку размерной согласованности, присутствующую в методе CISD.

Методы объединенных (связанных) кластеров (coupled cluster, CC) используют экспоненциальный оператор возбуждения, действующий на HF волновую функцию нулевого порядка. Как и в случае CI теории, возможны различные порядки возбуждения. Активнее всего учитываются однократно (CC), однократно и двукратно возбужденные конфигурации (CCSD). CCSD(T) (+ трехкратно возбужденные конфигурации) и CCSD(TQ) (+ четырехкратно возбужденные конфигурации) значительно более требовательны к ресурсам.

Рассмотренные выше неэмпирические методы относятся к одноконфигурационным методам, так как для их построения используется одна начальная электронная конфигурация, описываемая хартри-фоковским детерминантом. Если изучаемая система принципиально не может быть описана единственной электронной конфигурацией, прибегают к использованию многоконфигурационных методов, таких как метод многоконфигурационного самосогласованного поля (multi-configuration self-consistent field, MCSCF), метод многоконфигурационного взаимодействия (multi-reference CI, MRCI) и др.

Широкое распространение в квантовой химии получили методы, основанные на теории функционала плотности (density functional theory, DFT), базирующейся на теоремах Хоэнберга-Кона. В основе метода лежит предположение о том, что полная энергия есть функция электронной плотности. Многоэлектронная волновая функция заменяется функционалом электронной плотности при описании электронной корреляции системы. Эти функционалы отличаются различным представлением обменного и корреляционного потенциалов и содержат то или иное число эмпирических параметров, из-за чего DFT методы нельзя отнести к неэмпирическим, хотя часто их таковыми называют. Лучшие варианты DFT методов позволяют достичь значительно более высокой точности, чем методы HF, причем лишь при небольшом увеличении вычислительных затрат. Существенно меньше времени и компьютерных ресурсов требуют DFT методы по сравнению с MP2 методом в случае средних и больших молекул, при этом часто не уступая последним в точности. Именно этим обусловлено широкое использование DFT методов, среди которых самым известным является B3LYP, использующий обменный трехпараметрический функционал Беке (Becke's 3 parameter functional) и корреляционный потенциал Ли, Янга и Парра (correlation functional of Lee, Yang and Parr) [49,50,51].

Полуэмпирические (AM, PM и др.), неэмпирические методы невысокого уровня (HF, MP2) и методы теории функционала плотности предсказывают значения энтальпии образования с большой неточностью. Стандартный метод расчета энтальпии образования основан на рассмотрении реакции атомизации. Поскольку процесс атомизации приводит к разрыву химических связей, получить точные значения энтальпии образования можно только из неэмпирических расчетов высокого уровня, учитывающих эффекты корреляции электронов. Например, методы CC, CI и QCI с корреляционно согласованными базисными наборами требуют больших компьютерных ресурсов и в настоящее время возможны только для небольших молекул, при этом позволяют достичь «термохимической точности» при расчете энтальпии образования [51]. Под термохимической (или химической) точностью в термохимической литературе подразумевают точность в 1 ккал/моль (4,184 кДж/моль). Также в вычислительной литературе используется термин «субхимическая точность», под которым чаще всего подразумевается точность выше 0,1 ккал/моль. Очевидно, что добиться такой точности в термохимических расчетах удастся лишь при применении квантово-химических методов очень высокого уровня для малых молекул [52].

Специально для термохимических расчетов в последние несколько десятилетий был разработан ряд аппроксимационных (или составных) методов, из которых наиболее известны методы семейств Gaussian-n (Gn), CBS (Complete Basis Set), Weizmann-n (Wn), HEAT (High-accuracy extrapolated *ab initio* thermochemistry) и ccCA (correlation consistent composite approach), в которых расчет высокого уровня аппроксимируется серией расчетов более низкого уровня с целью достичь высокой точности в предсказании термохимических характеристик системы.

Серия методов CBS была разработана научной группой Петерсона [53,54]. В этом случае для получения точного значения энергии используется комбинация аддитивных и экстраполяционных схем и эмпирической поправки. Общий подход в данной модели предполагает определение энергии и ZPE с помощью теории низкого уровня и серию расчетов энергии для данной геометрии с использованием базисных наборов больших размеров для SCF метода, среднего размера для MP2 расчета и небольшие базисные наборы для метода более высокого уровня. Точность методов серии CBS: CBS-4, ROCBS-QB3 и CBS-QCI/APNO, оценена соответственно в 10,5 кДж/моль, 5,4 кДж/моль и 2,9 кДж/моль для тестового набора из 127 значений энергии.

В названии данного семейства методов (Complete Basis Set) заложено очень важное наблюдение о том, что наибольшую ошибку в *ab initio* термодинамические расчеты вносит неполнота базисного набора. Для приближения к пределу полного базисного набора авторами методов CBS-n разработаны экстраполяционные процедуры. В этом заключается основное отличие их от методов серии Gn ($n = 1-3$), где полнота базисного набора учитывается с помощью аддитивных схем. Правда, в последней версии семейства Gaussian – методе G4 также используется экстраполяция базисного набора. Поскольку по точности методы CBS-n уступают методам Gn [55], они не рассматривались в настоящей работе.

Методы серии Wn (теория Weizmann) были разработаны с целью создания точных неэмпирических схем для вычисления термодинамических параметров для соединений первого и второго рядов элементов с точностью более 1 ккал/моль (метод W4 демонстрирует для ряда малых молекул субхимическую точность 0,1 ккал/моль) [56,57]. Они используют экстраполяцию базисного набора, содержат расчеты высокого уровня, включают релятивистские поправки и не содержат эмпирических поправок. Особенностью экстраполяционной процедуры является отдельное рассмотрение SCF и валентно-корреляционной компоненты энергии. В целом, все расчеты в методах Wn проводятся на более высоком уровне, чем в Gn и CBS-n, что автоматически приводит к значительному увеличению требований к компьютерным ресурсам.

HEAT методы, разработанные группой Стентона [58,59], также, как и методы Weizmann, включают серию расчетов методами связанных кластеров и достигают точности более 0,1 кДж/моль. Главным недостатком, как и в случае Wn 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 [60] с целью достижения термодинамической точности в расчете энергетических характеристик. Основные стадии расчета подобны этапам в методах Gn, главным отличием при этом является исключение эмпирической поправки HLC (см. ниже), что, по заключению авторов, приводит к увеличению точности в расчете термодинамических характеристик при сопутствующем увеличении затратности расчета.

Методы семейства Gaussian-n (Gn) также используют совокупность расчетов с разным уровнем точности и различными базисными наборами для приближения к точному значению энергии системы. Первый метод из этого семейства G1 (Gaussian-1) был разработан в 1989 году Поплом и коллегами [61] и достиг точности в ± 8 кДж/моль в предсказании энергий атомизации 31 молекулы из тестового набора.

Остановимся более подробно на использовавшемся в настоящей работе методе G4 (Gaussian-4), представляющем собой последний из разработанных на данный момент методов серии Gn, представленный в 2007 году Куртиссом и коллегами [62]. В G4 теории CCSD(T) расчет с достаточно высоким уровнем корреляции электронов и базисным набором среднего размера (6-31G(d)) сочетается с энергиями из расчетов более низкого уровня теории (MP4 и MP2) с большими базисными наборами для аппроксимации энергий более точных расчетов. Кроме того, несколько эмпирических поправок, независимых от изучаемой молекулы, включены в оценку оставшихся погрешностей, в предположении, что они являются систематическими.

Основные этапы расчета в G4 методе заключаются в следующем:

(1) Равновесная структура рассчитывается методом B3LYP/6-31G(2df,p). Спин-ограниченный расчет используется для синглетных состояний и спин-неограниченный для остальных.

(2) На этом же уровне теории рассчитываются гармонические частоты, которые после масштабирования с коэффициентом 0,9854, используются для расчета поправки на энергию нулевых колебаний ZPE и термической поправки.

(3) Вычисляется Хартри-Фоковский предел энергии $E(\text{HF}/\text{limit})$ с помощью линейной 2-точечной экстраполяционной схемы и aug-cc-pVnZ базисных наборов Даннинга:

$$E_{\text{HF}/\text{aug-cc-pVnZ}} = E_{\text{HF}/\text{limit}} + B \exp(-\alpha n), \quad (8)$$

где α – регулируемый эмпирический параметр. Данная формула приводит к набору 2 линейных уравнений с 2 неизвестными, из которых предел $E(\text{HF}/\text{limit})$ определяется в аналитическом виде:

$$E_{\text{HF}/\text{limit}}(n, n + 1) = (E_{\text{HF}/n+1} - E_{\text{HF}/n} \exp(-\alpha)) / (1 - \exp(-\alpha)) \quad (9)$$

Авторы обнаружили, что при $n = 4$ и $\alpha = 1,63$ достигается наилучшее согласие с экспериментальными данными для молекул из G3/05 тестового набора, куда включены

270 величин энтальпий образования, 105 энергий ионизации, 63 и 10 значения сродства к электрону и протону соответственно, а также 6 энергий комплексов, связанных водородными связями [63]. С целью сокращения времени вычисления, авторы модифицировали стандартные aug-сс-pVQZ и aug-сс-pV5Z базисные наборы, уменьшив количество диффузных функций на тяжелых атомах и сократив базисный набор для атомов водорода.

(4) Осуществляется серия расчетов корреляционными методами. Базовым является расчет MP4/6-31G(d). Далее к этой энергии добавляется ряд поправок:

(а) поправка на диффузные функции,

$$\Delta E(+)=E[\text{MP4/6-31+G(d)}]-E[\text{MP4/6-31G(d)}] \quad (10)$$

(б) поправка на высшие поляризационные функции,

$$\Delta E(2df,p)=E[\text{MP4/6-31G(2df,p)}]-E[\text{MP4/6-31G(d)}] \quad (11)$$

(в) поправка на учет корреляции выше теории MP4 с использованием метода связанных кластеров,

$$\Delta E(\text{CC})=E[\text{CCSD(T)/6-31G(d)}]-E[\text{MP4/6-31G(d)}] \quad (12)$$

(г) поправки на эффект базисного набора большего размера и неаддитивность, обусловленную предположением о раздельном рассмотрении влияния базиса для диффузных и поляризационных функций более высокого порядка,

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{G3LargeXP})= & E[\text{MP2(full)/G3LargeXP}]-E[\text{MP2/6-31G(2df,p)}]- \\ & -E[\text{MP2/6-31+G(d)}]+E[\text{MP2/6-31G(d)}] \end{aligned} \quad (13)$$

Базис G3LargeXP является модификацией более раннего G3Large набора, использующегося в G3 расчете [64]. В базисе G3LargeXP (XP – extra polarization functions), в отличие от G3Large, для первого ряда элементов рассматриваются поляризационные функции 3df, для второго (Al – Cl) – 4d2f.

(5) Энергия, вычисленная на уровне MP4/6-31G(d) и четыре корреляционных поправки, полученные на этапе 4, объединяются с пределом энергии Хартри-Фока и спин-орбитальной поправкой для атомов, $\Delta E(\text{SO})$:

$$\begin{aligned} E(\text{combined})= & E[\text{MP4/6-31G(d)}]+\Delta E(+)+\Delta E(2df,p)+\Delta E(\text{CC})+ \\ & \Delta E(\text{G3LargeXP})+\Delta E(\text{HF})+\Delta E(\text{SO}), \end{aligned} \quad (14)$$

где $\Delta E(\text{HF}) = E(\text{HF}/\text{limit}) - E(\text{HF}/\text{G3LargeXP})$. Спин-орбитальные поправки для атомов получены на основе экспериментальных данных и высокоточных расчетов [64].

(6) Добавляется эмпирическая поправка для учета эффектов корреляции более высокого уровня HLC (Hight Level Correction), учитывающая оставшиеся недостатки в расчете энергии:

$$E_e(G4) = E(\text{combined}) + E(\text{HLC}). \quad (15)$$

HLC определяется выражением:

$$\text{HLC} = \begin{cases} -A n_\beta \\ -A' n_\beta - B (n_\alpha - n_\beta) \\ -C n_\beta - D (n_\alpha - n_\beta) \end{cases} \quad (16)$$

для систем с замкнутой, открытой оболочкой и атомов, соответственно. Параметры n_β и n_α - число валентных β и α электронов ($n_\alpha \geq n_\beta$). Число валентных электронных пар соответствует n_β . Параметр A' необходим для учета дефицита электронных пар в радикалах и ионах. Также для систем, где валентные электроны представлены только одной парой s-электронов используется параметр E , корректирующий энергию электронных пар.

Для G4 теории: $A = 6,947$ миллихартри, $B = 2,441$ миллихартри, $C = 7,116$ миллихартри, $D = 1,414$ миллихартри, $A' = 7,128$ миллихартри, и $E = 2,745$ миллихартри. Значения определены путем минимизации среднего абсолютного отклонения рассчитанных энергий от экспериментальных для всех значений из G3/05 тестового набора. Величина E рассчитывается путем минимизации среднеквадратического отклонения от эксперимента для набора 13 представителей тестового набора, содержащих одну пару электронов.

(7) Окончательно, полная энергия при 0 К получается путем добавления поправки на энергию нулевых колебаний ZPE:

$$E_0(G4) = E_e(G4) + E(\text{ZPE}), \quad (17)$$

где энергия $E_0(G4)$ называется «G4 энергией». В итоге такой расчет позволяет аппроксимировать CCSD(T,full)/G3LargeXP+HFlimit энергию, при условии, что все аддитивные поправки применимы.

Существует несколько модификаций метода G4, из которых в настоящей работе использовался метод G4(MP2) [55]. В этом случае расчет MP4 заменяется на MP2. Метод

G4(MP2) менее требователен к компьютерным ресурсам и он использовался в настоящей работе в тех случаях, когда расчет G4 не мог быть проведен из-за недостатка оперативной памяти. Этот метод имеет несколько меньшую точность по сравнению с методом G4.

Для тестирования метода разработчики использовали G3/05 тестовый набор, содержащий 454 экспериментально определенных значений энергии, включая 270 энтальпий образования. Общее среднее абсолютное отклонение (CAO) для энергий в этом тестовом наборе составляет 3,5 кДж/моль для G4 и 4,4 кДж/моль для G4(MP2). Для 270 значений экспериментальных энтальпий образования CAO оказалось равным 3,3 кДж/моль для G4 и 4,1 кДж/моль для G4(MP2) метода [55].

Авторы работы [65] сравнили точность составных методов различных семейств в предсказании энтальпий образования. Методы G2, G3, W1 и CBS-QB3 были протестированы на двух стандартных тестовых наборах термодимических данных G2-1 [66] и G2-2 [67], содержащих данные для 148 нейтральных молекул и 146 ионов. Основным ограничением при применении этих тестовых наборов для энтальпий образования является точность экспериментальных данных, которая в более, чем половине случаев оказалась ниже 5 кДж/моль. Этот факт затрудняет использование их для тестирования методов серии Weizmann, точность которых оценена выше данного значения. Поэтому из общего тестового набора было выбрано 26 молекул небольшого размера с точными экспериментальными данными. Как результат, CAO от экспериментальных значений для методов CBS-QB3, G2, G3 и W1 составило 6,3 кДж/моль, 6,3 кДж/моль, 2,9 кДж/моль и 2,9 кДж/моль, соответственно. Таким образом, точность методов G3 и W1 в применении к системам среднего размера оказалась на одном уровне и сравнима с погрешностью экспериментальных данных (1,7 кДж/моль).

Хе с коллегами [68] в 2012 году представили результаты расчетов $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) для 63 азотсодержащих соединений (амины, амиды, нитроэфиры, нитросоединения и др.) при использовании 8 методов из семейств CBS и Gn, в том числе G4. Стандартное отклонение для метода CBS-4M составило 16,0 кДж/моль, CBS-Q – 7,8 кДж/моль, CBS-QB3 – 7,7 кДж/моль, в случае методов Gn: G1 – 11,3 кДж/моль, G2 – 8,5 кДж/моль, G3 – 3,8 кДж/моль и наименьшая ошибка 3,1 кДж/моль была получена при использовании метода G4.

Точность методов ccSA и Gn неоднократно сравнивалась в литературе. В 2006 году авторы методов ccSA рассчитали термодимические параметры соединений, включенных

в тестовый набор G3/99, куда вошли экспериментальные энтальпии образования 222 соединений из разных классов [69]. Среднее абсолютное отклонение составило 4,0 кДж/моль (ссСАР), 4,1 кДж/моль (ссСА-S4), что меньше, чем 4.9 кДж/моль для G3 метода. Однако точность метода G4 значительно превышает эти результаты для G3/99 набора (CAO = 3,1 кДж/моль), для G4MP2 CAO = 3,9 кДж/моль [55]. Также Йоргенсон и коллеги [70] протестировали методы ссСА наряду с G3 и G3MP2 методами в расчете энтальпий образования 40 азотсодержащих соединений, среди которых нитросоединения, органические нитриты и нитраты. Полученные величины CAO (от 4,6 до 7,5 кДж/моль для различных ссСА методов, 5,0 кДж/моль для G3 и 7,5 кДж/моль для G3MP2) указывают на то, что методы ссСА позволяют достичь точности, сходной с методом G3.

Исходя из вышесказанного можно полагать, что, не считая методов СС, QCI и CI и высокоточных композитных Wn и HEAT, которые пока применимы лишь к небольшим молекулам, в настоящее время метод G4 позволяет получить самые надежные значения энтальпии образования методом реакций атомизации для крупных (более 10 неводородных атомов) органических молекул.

2.4.2. Расчет энтальпии образования в газовой фазе методом реакции атомизации

Энтальпия образования определяется как энтальпия, необходимая для образования молекулы из соответствующих элементов в их стандартном состоянии. Любой термодинамический цикл, связывающий изучаемую молекулу с элементами в их стандартном состоянии, может быть использован для нахождения ее энтальпии образования, при условии, что изменения энтальпий на остальных шагах этого цикла известны. Как результат, удобным методом определения энтальпии образования является ее расчет из энергии атомизации, энергии требующейся для диссоциации молекулы в основном состоянии на атомы в основном электронном состоянии.

Данный подход основан на определении значения энергии атомизации из квантово-химического расчета и последующим использованием полученного значения для определения энтальпии образования вещества в газовой фазе при 0 К по следующей формуле:

$$\Delta_f H_0^\circ(\text{мол}) = \sum_i \Delta_f H_0^\circ(\text{ат}_i) - \Delta_{\text{ат}} H_0^\circ(\text{мол}) \quad (18)$$

где $\Delta_f H_0^\circ(\text{мол})$ – энтальпия образования вещества в газовой фазе при 0 К, $\Delta_f H_0^\circ(\text{ат}_i)$ – энтальпия образования изолированных атомов, известная из эксперимента (таблица 1), а $\Delta_{\text{ат}} H_0^\circ(\text{мол})$ – рассчитанная энергия атомизации молекулы, которая определяется как разность между суммой энергий атомов, составляющих молекулу и энергией молекулы:

$$\Delta_{\text{ат}} H_0^\circ(\text{мол}) = \sum_i E_0(\text{ат}_i) - E_0(\text{мол}) \quad (19)$$

$$E_0(\text{мол}) = E(\text{мол}) + \text{ZPE}, \quad (20)$$

где $E_0(\text{мол})$ – электронная энергия молекулы, она отличается от электронной энергии молекулы $E(\text{мол})$, получаемой в результате квантово-химического расчета на величину ZPE (zero point energy), поправки, учитывающей колебание молекулы в основном состоянии при 0 К. В гармоническом приближении значение нулевой колебательной энергии может быть представлено уравнением [71]:

$$\text{ZPE} = \frac{1}{2} N_A h c \sum_i \nu_i \quad (21)$$

где ν_i – частоты гармонических колебаний в см^{-1} , N_A – число Авогадро, h – постоянная Планка, c – скорость света. Эту величину иногда также обозначают ZPVE (zero-point vibrational energy), что более точно передает ее смысл.

При 298,15 К энтальпия образования определяется как:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{мол}) = \Delta_f H_0^\circ(\text{мол}) + (H_{298}^\circ - H_0^\circ)(\text{мол}) - \sum_i (H_{298}^\circ - H_0^\circ)(\text{ат}) \quad (22)$$

при этом термическая поправка к энтальпии молекулы $(H_{298}^\circ - H_0^\circ)(\text{мол})$ вычисляется по формулам статистической термодинамики, а значения для элементов в стандартном состоянии $(H_{298}^\circ - H_0^\circ)(\text{ат})$ известны из эксперимента или рассчитаны по экспериментальным молекулярным постоянным (таблица 1).

Таблица 1 – Энтальпии образования газообразных атомов и термические поправки для элементов в их стандартных состояниях (в кДж/моль) [72], использованные в настоящей работе для расчета энтальпии образования из реакции атомизации

Атом	$\Delta_f H_0^\circ$ (ат)	Стандартное состояние элемента	$(H_{298}^\circ - H_0^\circ)$ (ат)
H	216,035	H ₂ (газ)	8,468
C	711,194	C(т., гр.)	1,050
N	470,818	N ₂ (газ)	8,670
O	246,795	O ₂ (газ)	8,680

Значение термической поправки к энтальпии молекулы $(H_{298}^\circ - H_0^\circ)$ (мол) вычисляется по следующим уравнениям статистической термодинамики:

$$(H_{298}^\circ - H_0^\circ)(\text{мол}) = 4RT + N_A hc \sum_i \frac{\nu_i}{e^{\frac{hc\nu_i}{kT}} - 1} \text{ для нелинейных молекул} \quad (23)$$

$$\text{и } (H_{298}^\circ - H_0^\circ)(\text{мол}) = 3.5RT + N_A hc \sum_i \frac{\nu_i}{e^{\frac{hc\nu_i}{kT}} - 1} \text{ для линейных молекул,} \quad (24)$$

где ν_i – частоты гармонических колебаний в см^{-1} , T – температура, R – газовая постоянная, N_A – число Авогадро, h – постоянная Планка, c – скорость света и k – постоянная Больцмана.

Так как теоретический расчет систематически завышает величины частот колебаний, существует практика масштабирования частот с использованием эмпирически подобранных коэффициентов. Также, как и при рассмотрении самих частот, для получения более точных результатов необходимо масштабировать частоты колебаний при расчете поправок ZPE и $(H_{298}^\circ - H_0^\circ)$ (мол). Для этого используются значения масштабирующих множителей, рекомендуемые в литературе [73, 74] для различных методов и различных базисных наборов.

Таким образом, метод реакции атомизации позволяет достаточно просто получить значение энтальпии веществ в газовой фазе. Однако, при переходе от реагентов к продуктам в реакции атомизации происходит сильное изменение электронного строения системы. В связи с этим точный расчет термодинамических величин из реакций атомизации требует использования теории высокого уровня, которая бы на достаточном уровне учитывала эффект электронной корреляции. Такие методы (CC, QC, CI) на сегодняшний

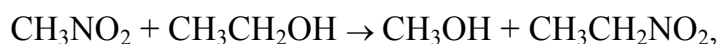
день используются для высокоточного определения энтальпий образования молекул небольшого размера (до 5 неводородных атомов), и не используются при систематическом исследовании крупных органических молекул из-за чрезвычайно высоких вычислительных затрат. Это послужило толчком для развития альтернативных подходов к квантово-химическому расчету энтальпии образования в газовой фазе.

2.4.3. Расчет энтальпии образования в газовой фазе методом изодесмических реакций

Альтернативой методу реакции атомизации, требующим значительных компьютерных ресурсов для получения точного результата для больших органических молекул, является рассмотрение других реакций с участием исследуемого соединения, для которых характерно меньшее изменение электронной корреляции. Такой подход был развит в 1970–1980 годы [75,76,77,78] и широко используется сегодня, так как за счет уменьшения систематической ошибки позволяет получать достаточно надежные результаты даже при использовании теории невысокого уровня (DFT, MP2).

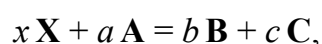
Наилучшие результаты достигаются при рассмотрении так называемых **изогирических реакций** (isogyric reactions) – реакций, в которых сохраняется число электронных пар. Среди изогирических реакций выделяют несколько видов. В **реакциях разделения связей** (bond separation reactions) молекула превращается в продукты, каждый из которых имеет только одну связь между неводородными атомами. Достоинством реакций разделения связей является то, что в качестве модельных соединений рассматриваются простейшие молекулы, энтальпии образования которых хорошо известны, а потому их погрешности вносят небольшой вклад в общую погрешность рассчитанной энтальпии образования. Однако сильное изменение электронного строения системы в процессе таких реакций не позволяет получить достаточно надежные значения. Самые точные результаты среди изогирических реакций достигаются для **изодесмических реакций** (isodesmic reactions, термин происходит от греческого ἴσος (isos) – равный и δεσμός (desmos) – связь), представляющие собой реальные или гипотетические химические процессы, в ходе которых количество связей каждого типа сохраняется в обеих частях реакции, а изменяется лишь их окружение.

В качестве примера можно привести реакцию:



в которой, как видно, сохраняется не только количество связей каждого типа (C–N, C–O, C–H и др.), но и структурные особенности фрагментов молекул продуктов и реагентов. Благодаря тому, что природа связей в изодесмических реакциях сохраняется, соответствующие ошибки, связанные с неполнотой базисного набора и неполнотой поправки на корреляцию электронов, будут примерно одинаково проявляться как в левой, так и в правой частях реакции, а, следовательно, взаимно компенсироваться. Такое частичное погашение ошибок в изодесмических реакциях позволяет получить достаточно точные значения энтальпии образования.

Если изодесмическую реакцию с исследуемым соединением **X** представить в виде:



то изменение энтальпии реакции может быть записано в виде:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [b\Delta_f H_{298}^\circ(\mathbf{B}) + c\Delta_f H_{298}^\circ(\mathbf{C})] - [x\Delta_f H_{298}^\circ(\mathbf{X}) + a\Delta_f H_{298}^\circ(\mathbf{A})] \quad (25)$$

Таким образом, чтобы определить $\Delta_f H_{298}^\circ(\mathbf{X})$, необходимо знать величину $\Delta_r H_{298}^\circ$. Ее можно рассчитать квантово-химическим методом. Учитывая, что для газа энтальпия системы связана с внутренней энергией соотношением

$$H = E + pV = E + nRT, \quad (26)$$

изменение энтальпии реакции может быть рассчитано по уравнению:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta E_{298} + \Delta nRT, \quad (27)$$

где ΔE_{298} – изменение в полной энергии между продуктами реакции и реагентами. Величина E_{298} определяется как:

$$E_{298} = E_0 + (H_{298}^\circ - H_0^\circ) \quad (28)$$

где $E_0 = E + \text{ZPE}$, E – полная электронная энергия молекулы, ZPE – поправка к электронной энергии, учитывающая колебание молекулы при 0 К, $(H_{298}^\circ - H_0^\circ)$ – термическая поправка (разность между энтальпией при 298,15 К и при 0 К).

Таким образом, для изодесмической реакции изменение энтальпии через электронные энергии молекул может быть записано в виде

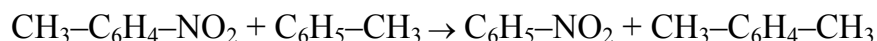
$$\Delta_r H_{298}^\circ = [b\Delta E_{298}(\mathbf{B}) + c\Delta E(\mathbf{C})] - [x\Delta E_{298}(\mathbf{X}) + a\Delta E_{298}(\mathbf{A})] + \Delta nRT \quad (29)$$

Комбинируя уравнения (25) и (29), получаем следующее соотношение для вычисления энтальпии образования изучаемой молекулы:

$$\begin{aligned}
 x\Delta_f H_{298}^\circ(X) &= [b\Delta_f H_{298}^\circ(B) + c\Delta_f H_{298}^\circ(C) - a\Delta_f H_{298}^\circ(A)] - \Delta_r H_{298}^\circ \\
 &= [b\Delta_f H_{298}^\circ(B) + c\Delta_f H_{298}^\circ(C) - a\Delta_f H_{298}^\circ(A)] - [b\Delta E_{298}(B) + c\Delta E(C)] \\
 &\quad - [x\Delta E_{298}(X) + a\Delta E_{298}(A)] - \Delta nRT.
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

Для реакций, в которых число молекул в правой и левой частях равно ($\Delta n = 0$), последний член в уравнении (30) отсутствует. Таким образом, имея экспериментальные значения энтальпий образования для **A**, **B** и **C** в сочетании с результатами квантово-химического расчета энергий **A**, **B**, **C** и **X**, мы можем с большой точностью получить значение энтальпии образования изучаемого соединения **X**.

Добиться большего погашения эффектов корреляции электронов в обеих частях реакции и улучшить точность предсказываемых значений энтальпии образования можно при учете ближайшего окружения связей в изучаемой молекуле. Для этого подбираются реакции с модельными соединениями **A**, **B** и **C**, структурно близкими исследуемой молекуле **X**. Для одной и той же молекулы можно выбрать несколько изодесмических реакций, в которых будет сохраняться не только количество связей каждого типа, но и, в той или иной степени, их ближайшее окружение [79]. Хорошие результаты дают, как правило, реакции, в которых сохраняются группы атомов. Среди таких реакций выделяют **гомодесмотические (homodesmotic) реакции**, в которых (1) имеется одинаковое количество атомов углерода в различных состояниях гибридизации и (2) одинаковое количество связей, в которых углерод связан с одним, двумя и тремя атомами водорода [80,81]. В гомодесмотических реакциях имеет место наименьшее изменение в энергиях корреляции электронов при переходе от реагентов к продуктам, что позволяет получить более точные величины энтальпии образования [82]. В качестве примера можно привести следующую реакцию:



К сожалению, составить такие реакции удается не так часто вследствие сложности строения изучаемого соединения либо отсутствия надежных экспериментальных данных для компонент реакции.

Если бы энергия молекулы представляла собой сумму энергий связей, не меняющихся при переходе от одной молекулы к другой, то величина $\Delta_r H_{298}^\circ$ для любой изодесмической реакции была бы близка к нулю. Однако изодесмические реакции

зачастую характеризуются большими значениями энтальпии реакции $\Delta_r H_{298}^\circ$, что обусловлено различием в окружении связей и, как следствие, отличием в энергиях связей в правой и левой частях реакции. Именно отсутствие баланса групп является основным недостатком реакций разделения связей и часто приводит к невысокой точности оценок энтальпии образования, получаемых при использовании этих реакций [76].

Очевидно, что даже для термонеutralных реакций, для которых величина энтальпии реакции $\Delta_r H_{298}^\circ$ близка к 0, достичь высокой точности можно лишь при условии, что для всех модельных соединений определены из эксперимента надежные значения энтальпии образования. Таким образом, путь к успеху при использовании метода изодесмических реакций определяется:

- выбором хорошо сбалансированных реакций, то есть реакций с небольшими значениями $\Delta_r H_{298}^\circ$, в обеих частях которых сохраняются не только связи, но и их ближайшее окружение;
- наличием надежных экспериментальных значений энтальпии образования для всех модельных соединений.

Чтобы избежать ошибок связанных с неточностью экспериментальных значений энтальпии образования модельных соединений, необходимо по возможности рассматривать несколько изодесмических реакций с различными компонентами. При выполнении вышеуказанных условий метод изодесмических реакций позволяет достичь термодинамической точности (порядка 1 ккал/моль или примерно 4 кДж/моль) в рассчитываемых значениях энтальпии образования [83].

Использование метода изодесмических реакций для круга родственных соединений позволяет получить набор взаимно согласованных значений энтальпии образования. Та же концепция лежит в основе создания "активных термодинамических таблиц" (АТСТ) [84]. Активные термодинамические таблицы – это попытка сгенерировать большой массив точных, взаимно согласованных значений термодинамических величин, включая энтальпию образования, с применением методов статистического анализа экспериментальных и теоретических данных из большого количества источников. Такой подход основан на известном принципе "термодинамических сетей", который так или иначе использовался при анализе экспериментальных данных в таких известных справочниках термодинамических величин, как NBS [85], CODATA [86], JANAF [87], Педли и др. [88] и Гурвича и др. [72].

2.5. Оценка энтальпии сублимации органических кристаллов

2.5.1. Методы оценки энтальпии сублимации органических кристаллов

Сублимация – фазовый переход первого рода, происходящий при переходе от твердого вещества в газовую фазу. Энтальпия сублимации может быть определена как разность энергии кристаллической решетки E при 0 К и энергии газообразного вещества. В комплексе термодинамических характеристик энтальпия сублимации, как и энтальпия испарения, занимает особое место, так как позволяет оценивать термодинамические свойства вещества в различных его состояниях, связывать термодинамические свойства с кинетическими константами, сопоставлять энергию связи и изменения энергетических характеристик со структурой вещества. Между тем, измерение энтальпии сублимации является сложной задачей и одним из наименее разработанных разделов экспериментальной термодинамики. Поэтому для оценки $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$ широко применяются различные теоретические модели.

Энтальпия сублимации связана с энергией кристаллической решетки следующим приближенным уравнением [89]:

$$U_{\text{lattice}} = \Delta_{\text{sub}}H(T) + 2RT \quad (31)$$

Прямой расчет (*ab initio*) энергии решетки путем суммирования всех взаимодействий в кристалле проводится на сегодняшний день только для небольших молекул. Например, Рингер и Шеррил [90] предложили для расчета энтальпии сублимации бензола использовать аддитивную систему Швейцера и Данитса, основанную на энергиях индивидуальных взаимодействий в димере бензола, рассчитанных в рамках теории MP2 и CCSD(T) с большими базисными наборами. Полученный результат 49,4 кДж/моль оказался несколько выше принятых в литературе экспериментальных значений 43–47 кДж/моль. Также в работе [91] были представлены результаты по расчету энергий решеток воды и четырех органических молекул: формамида, ацетамида, имидазола и бензола, где также использовались методы MP2 и CCSD(T) для квантово-химического описания взаимодействий на коротких расстояниях и классическая теория силового поля для описания электростатических и индукционных взаимодействий на больших расстояниях. Полученные в результате отклонения от экспериментальных данных по энергиям решетки составили от 2 до 4 кДж/моль. В 2014 году в журнале Science Янг и коллеги [92] сообщили о *ab initio* расчете энергии кристаллической решетки бензола с

высокой точностью (> 1 кДж/моль). Полученная авторами величина $E_{latt}(0\text{ K}) = -55,9 \pm 0,76$ кДж/моль отлично согласуется с экспериментальным значением энергии решетки, экстраполированным к 0 K , $-55,3 \pm 2,2$ кДж/моль. Таким образом авторам удалось добиться точности расчета более 1 кДж/моль.

На сегодняшний день, подобные расчеты чрезвычайно требовательны к ресурсам и трудоемки даже для небольших органических молекул и не могут широко использоваться при систематическом изучении больших органических систем. В связи с этим, наиболее активно для предсказания энтальпий сублимации и энергий кристаллических решеток применяются всевозможные приближенные расчеты. Среди них известны методы учитывающие корреляцию между величиной энтальпии сублимации и другими физико-химическими свойствами (например правило Трутона), а также методы, связывающие энтальпию сублимации с молекулярной структурой (эмпирические схемы, как метод групповых вкладов, полуэмпирические подходы: методы «структура-свойство», метод атом-атомных потенциалов и метод электростатического потенциала (ЭП) – схема Политцера).

Различные виды таких моделей были разработаны для предсказания энтальпии сублимации органических кристаллов. К примеру, в 1995 году Вествелл с коллегами [93] продемонстрировали корреляцию энтальпии сублимации и величин температуры плавления и кипения для большого количества органических и неорганических кристаллов. Данная модель основана на известном правиле Трутона, связывающем значения энтальпии испарения с величиной температуры кипения T_v [94]:

$$\Delta_{\text{vap}}H_{298}^{\circ} \approx 88 \times T_v \quad (32)$$

(в выражении приводится величина 88 или 90)

Подобное соотношение было получено и для энтальпии сублимации с использованием известного значения температуры плавления T_m [93]:

$$\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ} \approx 188 \times T_m \quad (33)$$

Кроме того, существует следующее приближенное уравнение, связывающее энтальпии фазовых переходов [94]:

$$\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ} \approx \Delta_{\text{vap}}H_{298}^{\circ} + \Delta_{\text{fus}}H_{298}^{\circ} \quad (34)$$

При пренебрежении величиной энтальпии плавления ($\Delta_{\text{fus}}H_{298}^{\circ}$) энтальпия сублимации может быть приблизительно оценена как [93]:

$$\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ} \approx 90 \times T_v \quad (35)$$

Правило Трутона позволяет очень просто предсказывать энтальпии сублимации органических кристаллов. Несмотря на низкую точность такого приближения, этот подход довольно часто применяется и сегодня. К примеру, правило Трутона зачастую используется в работах группы Клапотке (примеры работ – [95 , 96]). Новые экспериментальные исследования и теоретические расчеты, в том числе в рамках настоящей работы неоднократно указывали на то, что применение этого метода приводит к значительным ошибкам в рассчитываемых величинах $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$ и, соответственно, $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{кр})$.

Классические для предсказания энтальпии образования эмпирические методы, основанные на учете индивидуальных вкладов фрагментов молекулы, имеют ограничения при предсказании энтальпий сублимации азотсодержащих ВЭС. Например, в работе Бонди [97] детально были рассмотрены несколько классов углеводородов. Групповые вклады были рассчитаны с высокой точностью для алканов, циклоалканов, ароматических соединений и их алкилированных производных, при этом был проанализирован большой массив надежных экспериментальных данных. Менее достоверные результаты могут быть получены для других классов соединений, особенно для сильно полярных молекул (в том числе азотсодержащих).

Также к методам групповых вкладов можно отнести простой метод для предсказания энтальпии сублимации энергетических соединений, предложенный Кешаварцем и коллегами [98]. Авторы разработали уравнение, включающие 3 структурных параметра (в том числе молекулярную массу), с использованием набора 185 молекул с известными экспериментальными данными и протестировали на наборе из 88 соединений, получив СКО и максимальное отклонение 9.5 и 25.4 кДж/моль для обучающего и 10.0 и 38.3 кДж/моль для тестового набора соответственно.

В последние несколько десятилетий широкое распространение получили уже методы «структура – свойство» (quantitative structure property relationship – QSPR) для оценки различных свойств молекулы с помощью набора рассчитываемых свойств молекулы (дескрипторов). Для подбора параметров таких моделей используется

определенный набор экспериментальных данных для родственных соединений, так называемый «обучающий набор». Точность полученного метода проверяется, как правило, на другом наборе, меньшего размера, называемым «тестовым набором». Гавеззотти [99] применил мультилинейный регрессионный анализ (МЛРА) для создания трехпараметрической модели для ограниченного круга соединений (СНО без водородных связей). Чарлтон с коллегами [100] проанализировали связь энтальпий сублимации 62 органических соединений с их структурными особенностями и предложили новую модель. В качестве молекулярных дескрипторов авторы предложили 3 параметра – количество атомов углерода, количество атомов-доноров водородных связей, количество атомов-акцепторов водородных связей. Средняя ошибка и максимальное отклонение такой модели составили 7,5 и 37,2 кДж/моль в случае МЛРА, приводящего к более точным результатам в сравнении с использованием нейронных сетей для предсказания энтальпии сублимации. Иврард и др. [101] также использовали процедуру МЛРА для определения коэффициентов в 18 параметрическом уравнении. Модель была построена на основе обучающего набора 226 органических соединений, содержащих атомы С, Н, N, О, Cl, Br, F, I и S (стандартное отклонение = 9,6 кДж/моль) и протестирована на наборе 35 соединений со сходным составом (стандартное отклонение = 7,4 кДж/моль).

В 2008 году Гараджейзи [102] была предложена новая QSPR модель. При ее разработке был использован набор 1384 разнообразных органических соединений, в котором было представлено 172 функциональных составляющих молекул. В результате было определено 1664 молекулярных дескриптора. Среднеквадратическое и максимальное абсолютное отклонение метода составили 5.5 и 27.6 кДж/моль соответственно. СКО 9.9 кДж/моль получили Бахери и коллеги [103], использовавшие 1586 молекул из разных классов для разработки модели для предсказания энтальпии сублимации органических загрязнителей. В работе [104] QSPR модель использовалась для теоретического определения энтальпии сублимации, энергии кристаллической решетки и температуры плавления органических кристаллов. Для расчета энтальпии сублимации авторы предложили четырехпараметрическое уравнение. Среднее абсолютное отклонение для базового набора, включающего 1302 соединения, составило 7.9 кДж/моль.

Арнаутова с коллегами предложила использовать для оценки энтальпии сублимации нитроароматических соединений атом-атомные потенциалы (AAPF) [105].

Все взаимодействия в кристалле при таком подходе рассматриваются как сумма межатомных невалентных взаимодействий [106]. Соответствующие параметры функций, описывающих атом-атомные взаимодействия, были определены из набора экспериментальных данных для 14 нитроароматических соединений. Энтальпии сублимации для этого набора были предсказаны со средней абсолютной ошибкой 10.5 кДж/моль.

Очень широко, особенно в области энергетических соединений, используется схема Политцера, Мюррея и др [107]. Авторы показали, что распределение ЭП может быть использовано не только как мощный инструмент интерпретации и предсказания реакционной способности, но также коррелирует со свойствами, определяющимися нековалентными взаимодействиями со значительным переносом заряда или поляризацией, в том числе и энтальпией сублимации. Данный подход может рассматриваться как разновидность QSPR моделей, где в качестве молекулярных дескрипторов используются параметры, отражающие распределение ЭП на молекулярной поверхности. Именно этот метод был выбран в настоящей работе для предсказания энтальпий сублимации ВЭС, поскольку не уступает по точности другим эмпирическим схемам, при этом, по сравнению с другими известными современными моделями QSPR, не включает вычисление большого количества разнообразных молекулярных дескрипторов. Метод электростатического потенциала подробно рассмотрен в следующем разделе.

2.5.2. Метод электростатического потенциала для оценки энтальпии сублимации

Теорема Хоэнберга-Кона утверждает, что свойства системы электронов и ядер в основном состоянии строго и полностью определены электронной плотностью $\rho(r)$, а энергия является ее функционалом [108]. Дальнейшие работы в этой области привели к созданию цельной теории функционала плотности, предоставившей возможности точного расчета электронных и молекулярных свойств систем при учете корреляционных эффектов.

Уравнение Пуассона связывает электронную плотность с так называемым электростатическим потенциалом, создаваемым ядрами и электронами системы:

$$\nabla^2 V(r) = 4\pi\rho(r) - 4\pi \sum_A Z_A \delta(r - R_A) \quad (36)$$

или в более простой форме в атомных единицах:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|}, \quad (37)$$

где Z_A - заряд на ядре A находящемся на расстоянии R_A , $\rho(r')$ - полная электронная плотность. ЭП характеризует энергию электростатического взаимодействия между молекулярным распределением заряда и положительным зарядом $q = 1$ (протоном), расположенным в точке r [109,110].

Термин «электростатический» отражает тот факт, что заряд – источник потенциала является стационарным. И хотя электроны, в действительности не стационарны, электронная плотность $\rho(r')$ считается стационарной (постоянной). ЭП – трехмерное локальное свойство, которое может быть оценено в некоторых или всех точках r пространства (за исключением точки R_A , где знаменатель в уравнении N обращается в ноль). Уравнение (37) показывает, что знак ЭП зависит от того, чей вклад, ядра или электронов, доминирует в данной точке пространства.

ЭП - реальное физическое свойство, определяемое как экспериментально дифракционными методами, так и теоретически. Последние 50 лет электростатический потенциал является мощным инструментом интерпретации и предсказания реакционной способности. Так, к примеру, можно идентифицировать участки молекул наиболее подверженные нуклеофильной или электрофильной атаке, а также делать выводы о положительно или отрицательно заряженных областях, которые катализируют или ингибируют такие молекулярные взаимодействия как лекарство - рецептор. Кроме того, существуют также некоторые количественные отношения, включающие экстремумы функции $V(r)$: минимальный отрицательный потенциал V_{min} и максимальный положительный потенциал $V_{S,max}$. Показано, что в пределах ряда структурно подобных молекул, V_{min} и $V_{S,max}$ коррелируют с основностью и кислотностью водородных связей [111].

В последующие годы, данный подход активно развивался. В результате был получен ряд количественных соотношений для анализа нековалентных взаимодействий в которых значителен перенос заряда или поляризация. При этом были предложены некоторые статистически обоснованные индексы, отражающие свойства всего поверхностного потенциала молекулы: Π - мера локальной полярности; σ_{tot}^2 - степень изменчивость

потенциала на молекулярной поверхности; v - мера баланса между положительными и отрицательными экстремумами. Перечисленные параметры определяются по следующим формулам (38-40):

$$\Pi = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |V(r_i) - \bar{V}_S| \quad (38)$$

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [V^+(r_i) - \bar{V}_S^+]^2 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [V^-(r_i) - \bar{V}_S^-]^2 \quad (39)$$

$$v = \frac{\sigma_+^2 \sigma_-^2}{[\sigma_{tot}^2]^2} \quad (40)$$

где $V(r_i)$ - значение $V(r)$ в точке i на поверхности, \bar{V}_S - среднее значение потенциала на поверхности, $V^+(r_i)$ и $V^-(r_i)$ - положительные и отрицательные значения потенциала, а \bar{V}_S^+ и \bar{V}_S^- - их средние величины:

$$\bar{V}_S^+ = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m V^+(r_i) \quad (41)$$

$$\bar{V}_S^- = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V^-(r_i) \quad (42)$$

Π , в соответствии с уравнением (38), - эффективная мера локальной полярности (или разделения зарядов), которая может быть значительна даже при нулевом дипольном моменте системы. σ_{tot}^2 интерпретируется как тенденция молекулы к электростатическим (нековалентным) взаимодействиям, поскольку чувствительно к изменению величины ЭП, подчеркивает положительные и отрицательные экстремумы. Параметр v помогает точнее представить то, каким образом σ_{tot}^2 связан со способностями молекул к электростатическому взаимодействию. Чем ближе v к своему максимальному значению 0.25, тем более вероятно, что молекула взаимодействует через положительные и отрицательные центры, так как $\sigma_+^2 = \sigma_-^2$. Произведение $\sigma_{tot}^2 v$ оказалось ключевым параметром при характеристике взаимодействий молекул одного вида, таких как температура кипения, энтальпия испарения и др. [112,113,114,115].

Политцер, Муррай и соавторы продемонстрировали широкие возможности предсказания различных свойств с помощью данных параметров и предложили ряд выражений для расчета. Общее уравнение можно представить следующим образом:

$$\text{Свойство} = f(SA, \Pi, \sigma_{tot}^2, v),$$

где SA - площадь молекулярной поверхности. Молекулярной поверхностью авторы, следуя за предложением Бейдера [116], называют $0.001 \text{ electrons/bohr}^3$ контур ее

электронной плотности (заключает в себе минимум 96% молекулярного электронного заряда).

К свойствам, отражающим молекулярные нековалентные взаимодействия, относятся: кислотность в воде, энтальпия протонирования в газовой фазе, температура кипения, критическое давление, температура и объем, теплота испарения и сублимации, параметры водородной связи, константа диффузии, вязкости и др. Важно отметить, что в данном уравнении используются исключительно те параметры, которые могут быть рассчитаны, не опираясь на экспериментальные данные [110].

Для расчета энтальпии сублимации авторами было предложено следующее уравнение [107]:

$$\Delta H_{sub} = a(SA)^2 + b\sqrt{\sigma_{tot}^2 v} + c \quad (43)$$

Коэффициенты a , b , c в этих выражениях определяются путем минимизации отклонения от набора экспериментальных значений энтальпии сублимации. Политцер и др. [107] опробовали данное уравнение в расчете энтальпии сублимации 34 органических молекул из различных классов. Стандартное отклонение при этом оказалось равным 10.5 кДж/моль. В 1999 году Райс и др. [117] параметризовали уравнение (43) на известных экспериментальных данных азотсодержащих энергетических соединений. 36 соединений вошли в набор экспериментальных данных по энтальпиям сублимации. Среди них алифатические и ароматические нитро- и нитрозосоединения, и некоторые нитрамины. Для расчета характеристик ЭП была использована волновая функция, рассчитанная методом V3LYP/6-31G*. Среднеквадратическое и максимальное отклонение составили 15.1 и 51.9 кДж/моль, соответственно.

Позже авторы пришли к выводу о необходимости новой параметризации полученного выражения [118]. Базисный набор квантово-химических расчетов был расширен до 6-311++G(2df,2p). При параметризации авторы использовали обучающий набор из 23 молекул с известными энтальпиями сублимации, который в целом они пересмотрели, по сравнению с работой [117], и включили соединения с нитро-, нитрамино-, нитрозо- и азидогруппами. В результате максимальное отклонение оказалось равным 29.3 кДж/моль, а СКО 13 кДж/моль. Для оценки предсказательной способности полученного уравнения авторы использовали тестовый набор экспериментальных данных по энтальпиям сублимации 6 нитро и нитрозосоединений. Для этого набора среднеквадратическое и максимальное отклонение составили 19.7 и 28.5 кДж/моль,

соответственно. По сравнению с результатами работы [117] максимальное отклонение снизилось значительно, однако общая точность метода осталась на низком уровне. Кроме того, использоваться это уравнение может только для ограниченного круга азотсодержащих соединений с теми функциональными группами, которые представлены в нем.

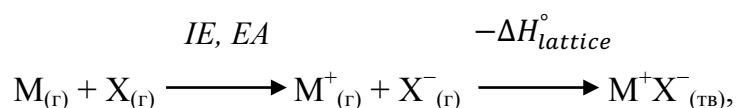
Модель Политцера неоднократно использовалась для предсказания энтальпий сублимации азотсодержащих ВЭС [119,120,121]. Также попытки увеличить точность метода с помощью параметризации на узком обучающем наборе соединений из одного класса. К примеру, Джейдан с коллегами [122] использовали 15 структурно близких тетразину соединений для оценки энтальпий сублимации энергетических тетразинов.

Очевидно, что успешное применение уравнения Политцера среди широкого круга азотсодержащих высокоэнергетических соединений возможно, если CHNO молекулы с различной структурой и функциональными группами используются при параметризации модели. Кроме того, результат теоретического определения напрямую зависит от точности экспериментальных величин, включенных в набор для разработки модели.

2.5.3. Предсказание энтальпии образования кристаллических солей

Методы, используемые для предсказания энтальпии образования молекулярных кристаллов ВЭС неприменимы в случае энергетических солей, поскольку взаимодействия в них имеют разную природу. Силы связывания в ионных системах обычно значительно превосходят по амплитуде силы межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальса). Поэтому для расчетов термодинамических параметров используются другие термодинамические циклы.

Цикл Борна-Габера [123] позволяет использовать рассчитываемые величины для определения энтальпии образования соли в твердом состоянии. В простой форме цикл может быть представлен как:



где IE и EA – энергия ионизации и сродство к электрону катиона и аниона, соответственно, $\Delta H_{lattice}^\circ$ – энтальпия решетки. Зная теплоты образования в газовой фазе

$M_{(r)}$ и $X_{(r)}$ по этому циклу можно рассчитать энтальпию образования соли в твердом состоянии:

$$\Delta_f H_{298}^\circ (M^+ X_{(ТВ)}^-) = \Delta_f H_{298}^\circ (M_{(r)}^+) + \Delta_f H_{298}^\circ (X_{(r)}^-) - \Delta H_{lattice}^\circ \quad (44)$$

Энтальпии образования катиона и аниона могут быть рассчитаны по следующим уравнениям:

$$\Delta_f H_{298}^\circ (M_{(r)}^+) = \Delta_f H_{298}^\circ (M_{(r)}) + IE(M_{(r)}) \quad (45)$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ (X_{(r)}^-) = \Delta_f H_{298}^\circ (X_{(r)}) + EA(X_{(r)}) \quad (46)$$

При этом энтальпии образования нейтральных форм M и X рассчитываются стандартными методиками (к примеру, методом реакции атомизации из квантово-химического расчета), значения энергии ионизации и сродства к электрону также могут быть получены из квантово-химического расчета. В литературе неоднократно отмечалось, что структура нейтральной и заряженной формы может значительно отличаться. В таких случаях, использование вертикальной энергии ионизации приводит к значительным ошибкам и необходим учет структурной релаксации [124]. Кроме того, современные аппроксимационные методы (к примеру, G4) предназначены для расчета заряженных систем, поэтому в случае крупных ионов со сложным строением, прямой расчет энтальпии образования иона может приводить к более надежным результатам [124].

Энтальпия кристаллической решетки выражается через потенциальную энергию решетки – энергию, необходимую для разрушения кристаллической решетки до ионов в их газообразном состоянии, следующим уравнением [125]:

$$\Delta H_{lattice}^\circ = U_{pot} (M_p^+ X_q^-) + [p(n_{M^+}/2 - 2) + q(n_{X^-}/2 - 2)]RT, \quad (47)$$

где, n_{M^+} и n_{X^-} зависят от вида иона (3 для моноатомных, 5 для полиатомных линейных или 6 для полиатомных нелинейных ионов). Существует несколько подходов к расчету $U_{pot} (M_p^+ X_q^-)$. Самым прямым методом, является суммирование всех взаимодействий в кристалле. Это требует разумного описания межатомных взаимодействий и информации о локализации всех атомов в кристалле. Для ионных систем наиболее популярной формой описания взаимодействий является функция, состоящая из двух термов: Ван-дер-Ваальса и Кулона, где последний аппроксимируется частичными точечными зарядами, центрированными на атомных ядрах. Точечные заряды могут быть аппроксимированы

зарядами, рассчитываемыми квантово-химическими методами для атомов в изолированной молекуле. Однако, положение всех атомов в решетке не всегда известно и в условиях отсутствия экспериментальных данных, для предсказания структуры кристалла могут быть использованы теоретические методы [126]. В случае же, когда ни экспериментальная, ни теоретическая структура неизвестна, прибегают к использованию всевозможных QSPR моделей для оценки энергии решетки. Наиболее широко используемой среди них является модель Дженкинса и др. [127,128,129]. Эта модель построена на положении о том, что $U_{pot}(M_p^+X_q^-)$ решетки обратно пропорциональна кубическому корню из объема формульной единицы соли (V_m):

$$U_{pot} = |z_+||z_-|v[\alpha/V_m^{1/3} + \beta], \quad (48)$$

где α и β – коэффициенты, обеспечивающие наилучшее согласие с тестовым набором экспериментальных данных, z_+ и z_- – заряды катиона и аниона, соответственно, v – количество ионов в формульной единице ($p + q$). При оригинальной параметризации модели были использованы экспериментальные данные для солей с отношением $p:q$: 1:1, 1:2 и 2:1, состоящие из щелочных и щелочноземельных металлов с различными неорганическими анионами.

Модель Дженкинса наиболее активно используется для предсказания энергии решетки энергетических солей, несмотря на то, что Гутовски с коллегами [130] показали, что рассчитанные таким методом энергии решетки значительно отличаются от экспериментальных для азотсодержащих солей 1:1. Авторы предложили новые коэффициенты в уравнении Дженкинса, что позволило значительно уменьшить ошибку для 1:1 солей. Новое уравнение было также использовано для определения энтальпии в твердом состоянии некоторых энергетических солей (имидазола, 1,2,4-триазола, производных тетразола и др.). Предсказанные значения не согласуются с результатами эксперимента, и в данном случае затруднительно сделать вывод о том, с чем это связано: с ошибкой определения энергии решетки, энтальпии образования в газовой фазе или ошибкой измерения.

Другие QSPR модели также имеют ограничения в применении, поскольку были параметризованы с использованием экспериментальных данных для узкого круга соединений. Бичем и др. обнаружили корреляцию между зарядами Малликена на атомах и энергией решетки органических нитратов [131]. Политцер и Мюррей использовали

параметры распределения электростатического потенциала для предсказания энергии решетки аммониевых солей [132]. Авторы предложили следующее выражение для NH_4^+X^- :

$$U_{pot} = aQ + bV_{S,min} + c(SA \times (\bar{V}_{S_-}))^2 + d, \quad (49)$$

где SA – площадь поверхности аниона, $V_{S,min}$ – наиболее отрицательное значение электростатического потенциала на поверхности аниона, Q – заряд иона в атомных единицах (например, -1), \bar{V}_{S_-} – среднее отрицательное значение электростатического потенциала на поверхности аниона:

$$\bar{V}_{S_-} = 1/n \sum_{j=1}^n V^-(r_j), \quad (50)$$

при этом суммирование ведется по всем точкам, где ЭП отрицателен (расчет параметров ЭП в модели Политцера также описан в разделе 2.5.2).

В целом цикл Борна-Габера широко используется в оценке $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{cr})$ энергетических солей на основе информации, полученной различными теоретическими подходами [133, 134, 135]. К примеру, в двух недавних исследованиях [134, 135] термодинамический цикл рассматривался похожим образом: энтальпии образования газообразных ионов определялись методом изодесмических реакций, а энтальпия решетки рассчитывалась из потенциальной энергии решетки, которая, в свою очередь, оценивалась методами QSPR.

Бёрд и Райс в 2009 году [124] сравнили существующие методики для предсказания энтальпий образования ряда твердых энергетических солей. Расчет энтальпий образования в газовой фазе для ионов, авторы продемонстрировали, что прямое вычисление $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{g})$ ионов (G3MP2B3 методом) приводит к величинам, превышающим значения, полученные при использовании потенциалов ионизации и сродства к электронам, в среднем всего на 0,17%. Однако, наилучшее согласие с экспериментом наблюдается при использовании метода изодесмических реакций. Также авторы опробовали 6 различных методов оценки энергии решетки. Наилучшие результаты были получены при применении модели Гутовски [135] и при прямом суммировании взаимодействий в кристалле с использованием зарядов CHELPG [136]. Но и в этом случае точность метода очень низкая: средняя ошибка составила более 80 кДж/моль при

итоговом расчете энтальпии образования твердых солей. Такая низкая точность, как уже упоминалось, может быть связана с несколькими факторами.

Определенно можно заключить, что применение QSPR методов при расчете энергии кристаллической решетки в настоящее время ограничивается отсутствием набора надежных экспериментальных данных, достаточного для параметризации моделей. В настоящей работе было предложено новое уравнение для расчета энергии решетки энергетических азотсодержащих солей в рамках модели Политцера, с использованием параметров, отражающих распределение электростатического потенциала на поверхности ионов (см. раздел 4.4).

3. Методика проведения расчетов

Все квантово-химические расчеты, проведенные в рамках настоящей работы, выполнены с использованием программного пакета Gaussian03 [137].

Определение стабильных конформеров и оптимизация их геометрии

Оптимизация геометрии проводилась путем расчета поверхности потенциальной энергии (ППЭ) – пути, по которому меняется энергия молекулы при небольших изменениях в ее структуре. Для начала, из общих стереохимических соображений задавалась стартовая геометрия, и производился поиск геометрии, отвечающей наименьшему значению энергии (локальный или глобальный минимум). Оптимизация проходила по потенциальной поверхности, при этом в каждой точке рассчитывалась энергия системы и ее первая производная, из которой определяется направление, по которому энергия уменьшается. Для определения стационарных точек использовались стандартные критерии сходимости программного комплекса Gaussian03. При их достижении оптимизация считалась выполненной.

Далее, для характеристики стационарной точки проводился расчет частот колебаний в гармоническом приближении. В случае минимума все компоненты матрицы Гессе (вторые производные энергии по координатам), а значит, и частоты колебаний оказывались положительными. Если стационарная точка соответствовала седловой точке первого порядка (переходному состоянию), то одна частота имела отрицательное значение. Если при оптимизации был определен максимум, то две или более частоты имели отрицательное значение.

Поскольку результат оптимизации геометрии часто зависит от выбора начального приближения и не всегда приводит к глобальному минимуму, то для определения всех стабильных конформеров нежестких молекул проводился конформационный анализ. В простых случаях в качестве начальных приближений задавались различные возможные структуры молекулы; в более сложных случаях, при наличии у молекулы нескольких связей, вращение вокруг которых может приводить к большому числу конформеров, – проводился расчет одномерных или двумерных ППЭ. Такие ППЭ определялись путем расчета энергий при фиксированных значениях торсионных углов. На рисунке 9 показан пример расчета потенциальной функции внутреннего вращения вокруг связи С–С в молекуле пропилдинитрамина $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$, полученной в интервале значений

угла φ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$) от 0 до 360° с шагом 10° . На поверхности обнаруживается два минимума. Такого рода поверхности рассчитывались для каждого возможного внутреннего вращения. Для всех найденных на таких поверхностях минимумах проводилась оптимизация геометрии и расчет частот колебаний и, таким образом, определялся полный набор стабильных конформеров молекулы, иона или радикала.

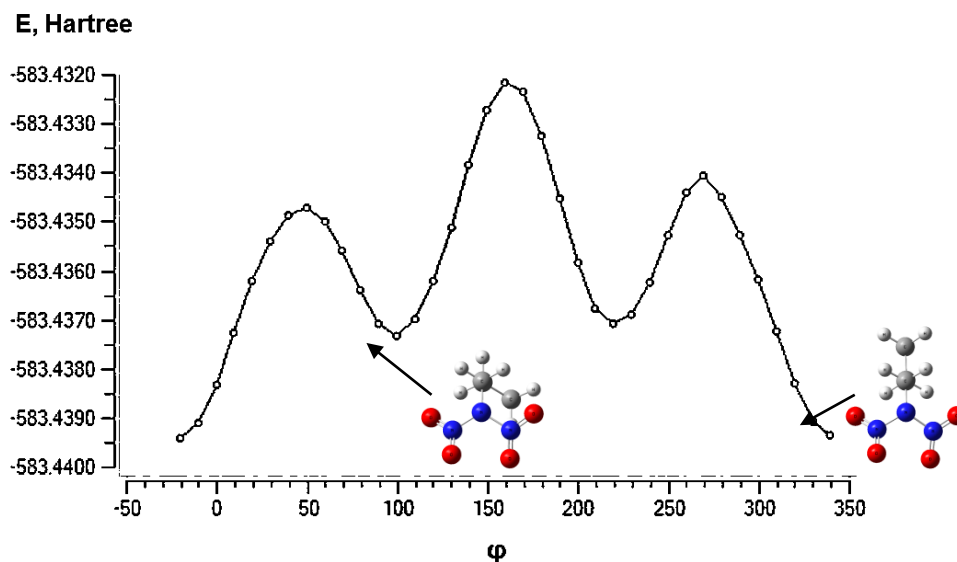


Рисунок 9 – Потенциальная поверхность, рассчитанная методом DFT/B3LYP/6-31G(d,p), как функция торсионного угла $\varphi = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$.

Все расчеты в рамках конформационного анализа проводились методом теории функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным потенциалом B3LYP и валентно-расщепленным базисным набором 6-31G(d,p). Такой выбор метода обусловлен оптимальным сочетанием уровня точности и требования к вычислительным ресурсам.

Определение энтальпии образования

Расчет энтальпии образования в настоящей работе проводился методом реакций атомизации и методом изодесмических реакций. Подробное описание этих подходов приведено в теоретическом введении (разделы 2.4.2, 2.4.3). Геометрия наиболее стабильного конформера, полученная в результате конформационного анализа, использовалась в качестве начального приближения в расчете. Для расчета энтальпии образования использовались методы G4 и G4MP2 (раздел 2.4.1).

Следует отметить, что наличие нескольких стабильных конформеров необходимо учитывать при вычислении энтальпии образования методом реакции атомизации.

Принимая распределение Больцмана для содержания конформеров, мольная доля конформера $p_T(i)$ может быть рассчитана по уравнению (51):

$$p_T(i) = \frac{e^{-\Delta G_{T(i)}^\circ/RT}}{\sum_i e^{-\Delta G_{T(i)}^\circ/RT}} \quad (51)$$

где $\Delta G_{T(i)}^\circ$ – изменение энергии Гиббса для каждого конформера. Зная мольную долю конформера и его энтальпию образования, энтальпия образования соединения рассчитывается по формуле:

$$\Delta_f H_{298}^\circ = \sum_i p_T(i) \Delta_f H_{298}^\circ(i) \quad (52)$$

Поправка на смесь конформеров, как правило, незначительно влияет на величину энтальпии образования, по сравнению с точностью получаемых значений [138]. Например, для этилдинитрамина $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$ было обнаружено 5 стабильных конформеров, и поправка при расчете $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ по реакции атомизации составляет менее 1 кДж/моль. В настоящей работе энтальпия образования рассчитывалась методом изодесмических реакций, где в большинстве случаев были использованы структурно близкие соединения со сходным конформационными особенностями. В этом случае поправка на смесь в большой степени компенсируется.

Расчет параметров электростатического потенциала на молекулярной поверхности

Для определения параметров распределения ЭП на молекулярной поверхности использовалась волновая функция, рассчитанная методом B3LYP/cc-pVTZ. Параметры ЭП на молекулярной поверхности рассчитывались в программном пакете Multiwfn 3.2.1 (Multifunctional Wavefunction Analyzer) [139]. Молекулярная поверхность определяется как 0.001 electron/bohr³ контур электронной плотности. Для ее построения в программе Multiwfn применяется алгоритм "Марширующих тетраэдров" (Marching Tetrahedra), относящийся к ячейным (cell-based) методам триангуляции [140]. Формулы для расчета всех параметров, характеризующих распределение ЭП на молекулярной поверхности приведены в разделе 2.5.2. Коэффициенты в уравнениях для расчета энтальпии сублимации определялись путем минимизации отклонения рассчитанных величин от экспериментальных для тестового набора значений.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Расчет энтальпии образования в газовой фазе азотсодержащих соединений

В настоящее время, как отмечалось ранее (раздел 2.4), в большинстве случаев выполнить надежную оценку энтальпий образования ВЭС можно с помощью квантово-химических расчетов при использовании изодесмических реакций. Этот подход требует известных точных значений энтальпии образования модельных соединений. Рассматриваемые в настоящей работе ВЭС относятся к различным классам соединений и поэтому, прежде чем перейти к расчету этих соединений, были проведены расчеты для различных классов азотсодержащих соединений, составляющих основу изучаемых ВЭС. В числе этих соединений нитросоединения, нитрамины, N-оксиды, фуразаны и фураксаны, нитроэфиры а также азотсодержащие гетероциклы. Несмотря на то, что энтальпии образования очень многих азотсодержащих соединений из этих классов измерены экспериментально, данные не всегда надежны, а результаты разных исследований значительно отличаются. В такой ситуации систематический анализ большого количества экспериментальных и теоретических данных представляется очень важным.

4.1.1. Нитросоединения

Энтальпии образования нитросоединений рассчитывались ранее различными методами теории функционала плотности и аппроксимационными методами стандартным способом с использованием реакции атомизации [141,142,143,144]. Точность имеющихся экспериментальных данных в этих работах не анализировалась. Применение метода изодесмических реакций, как отмечалось в разделе 2.4.3, позволяет не только рассчитать энтальпию образования конкретного соединения, но и проверять взаимную согласованность величин и, таким образом, оценивать точность экспериментальных измерений в большом наборе родственных соединений. Однако для его успешного использования необходимы надежные экспериментальные данные для нескольких простых ключевых соединений. В случае нитросоединений это является ограничением, поскольку даже энтальпии образования нитрометана и нитробензола были определены экспериментально в различных работах со значительными расхождениями. В связи с этим, прежде всего нами особое внимание было уделено этим двум молекулам [145].

Для нитрометана значение $-74,7 \pm 0,6$ кДж/моль, предложенное Маккалоу и др. [146], основывается на неопубликованных данных и рекомендовано в справочнике Педли [88]. Другое значение $-80,8 \pm 1,3$ кДж/моль было получено Кнобелем и др. в работе [147]. Именно оно приводится в крупнейшей базе данных термодинамических величин NIST Chemistry WebBook [148]. В случае нитробензола в литературе известны три различные экспериментальные величины $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г): $65,8 \pm 0,4$ кДж/моль [149], $67,5 \pm 0,4$ кДж/моль [88] и $68,5 \pm 0,7$ кДж/моль [148].

С помощью вычислений по методу изодесмических реакций мы показали [145], что наиболее часто цитируемое в литературе значение для нитрометана ($-74,7 \pm 0,6$ кДж/моль) является несогласованным ни с одним из экспериментальных значений для нитробензола. В работе был сделан вывод, что либо экспериментальная величина для нитробензола завышена на 2 – 3 кДж/моль (~ 62 кДж/моль), либо энтальпия образования нитрометана занижена на такую же величину (~ -71 кДж/моль). Это заключение было подтверждено новым экспериментальным исследованием, проведенным Веревкиным и коллегами в 2014 году [150]. Авторы получили следующие значения энтальпий образования в газовой фазе: $-71,5 \pm 0,4$ кДж/моль для CH_3NO_2 и $65,6 \pm 1,6$ кДж/моль для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Эти значения, как показали расчеты по изодесмическим реакциям, согласованы друг с другом, а также с надежными экспериментальными данными для 38 других соединений. Следует отметить, что на первый взгляд расхождение между двумя значениями для нитрометана в 3,2 кДж/моль не является значительным, однако, оно приводит к заметно большим ошибкам при оценке энтальпий образования ВЭС с большим числом нитрогрупп. Нитрометан и нитробензол с энтальпиями образования, полученными в работе [150] использовались в настоящей работе как ключевые модельные соединения при использовании метода изодесмических реакций для алифатических и ароматических нитросоединений.

Алифатические нитросоединения

В работе рассмотрено 36 алифатических нитросоединений, включая моно- и полинитроалканы, а также алициклические нитросоединения, среди которых: нитрометан (1), нитроэтан (2), 1-нитропропан (3), 2-нитропропан (4), 1-нитробутан (5), 2-нитробутан (6), 2-метил-2-нитропропан (7), 1-нитропентан (8), 2,4,4-триметил-2-нитропентан (9), динитрометан (10), 1,2-динитроэтан (11), 1,1-динитроэтан (12), 1,3-динитропропан (13),

1,1-динитропропан (14), 2,2-динитропропан (15), 1,4-динитробутан (16), 1,1-динитробутан (17), 2,3-диметил-2,3-динитробутан (18), тринитрометан (19), 1,1,1-тринитроэтан (20), 1,1,1-тринитропропан (21), 1,1,1-тринитробутан (22), тетранитрометан (23), 1,1,1,3-тетранитро-2-метилпропан (24), 1,1,1,4-тетранитробутан (25), 1,1,3,3-тетранитробутан (26), 2,2,3,3-тетранитробутан (27), 1,1,1,2,2-пентанитропропан (28), гексанитроэтан (29), нитроциклогексан (30), 1-нитроспиро[2.3]гексан (31), 1,1-динитроциклопропан (32), 1-нитроадамантан (33), 2-нитроадамантан (34), 2,2-динитроадамантан (35), 1,3-динитроадамантан (36).

Результаты работы, выполненной для алифатических нитросоединений, опубликованы в статье [151], где приводятся полные таблицы с имеющимися экспериментальными данными по энтальпиям образования и энтальпиям сублимации/испарения, детали расчетов $\Delta_f H_{298}^\circ$ (Г) по методу реакции атомизации и методу изодесмических реакций, все составленные изодесмические реакции, а также анализ имеющихся в литературе данных на основе результатов расчетов. В настоящей работе, в силу большого объема таблиц и большого количества ссылок на источники экспериментальных данных, невозможно привести детальный анализ для каждого соединения. Поэтому здесь и далее для тех соединений, результаты по которым были опубликованы и, кроме того, сопровождаются дополнительными файлами (Supporting Information), содержащими всю детальную информацию, обсуждение результатов будет дано на примере нескольких соединений.

На рисунке 10 приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных значений $\Delta_f H_{298}^\circ$ (Г) методом G4 по реакции атомизации для 36 алифатических нитросоединений. Пунктирная линия ограничивает область ожидаемой ошибки расчета методом G4 (3,3 кДж/моль [62]). Видно, что для всех молекул расчет занижает значение энтальпии образования в газе. Большинство теоретических величин на 5–25 кДж/моль ниже экспериментальной, максимальное отклонение достигает величины 60 кДж/моль. Такая тенденция явно указывает на систематическую ошибку расчета. Дорсетт и Уайт [152] отметили, что в случае нитросоединений энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) имеют очень близкие значения, а значит сильно проявляются корреляционные эффекты. По этой причине одноконфигурационные методы при расчете энтальпии образования нитросоединений по методу реакции атомизации не позволяют получить точных

результатов, то есть необходимо использовать многоконфигурационные методы или методы, учитывающие конфигурационное взаимодействие на высоком уровне (к примеру, QCISD).

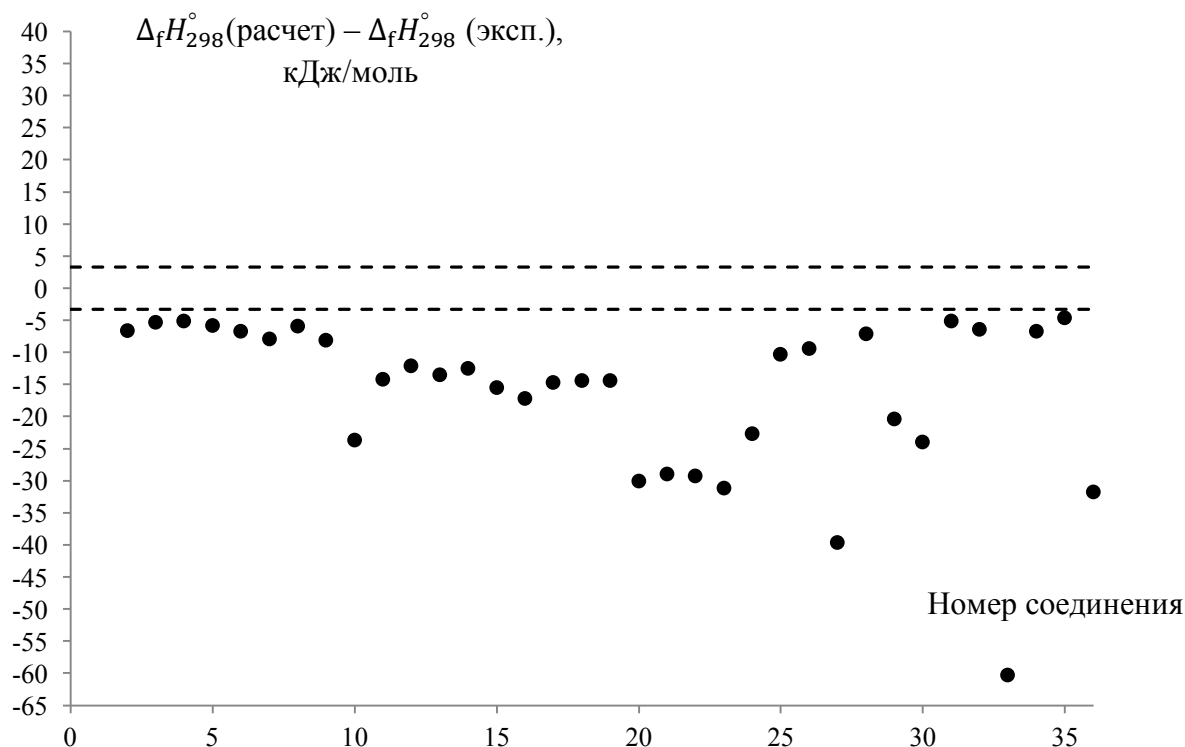


Рисунок 10 – Отклонение величин $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$, рассчитанных методом G4 по реакциям атомизации, от экспериментальных для алифатических нитросоединений. Соединения, отвечающие номерам **1-36** перечислены на стр. 58–59.

Другой результат наблюдается при расчете по изодесмическим реакциям (рисунок 11). Для большинства соединений отклонение лежит в пределах ожидаемой ошибки расчета (до 5–7 кДж/моль). И только отклонения выше этого могут быть отнесены к ошибке экспериментального измерения.

Таким образом, принимая во внимание систематическую ошибку при расчете по реакции атомизации, можно сделать вывод, что только метод изодесмических реакций может быть использован при расчете энтальпий образования нитросоединений. В таблице 2 представлены имеющиеся экспериментальные данные и результаты расчета $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$ некоторых из рассмотренных нитросоединений. В каждом случае на основе теоретических значений проводился анализ экспериментальных данных. В случае, если экспериментальное значение подтверждалось расчетом, оно было рекомендовано, как надежное (отмечено "рек." с соответствующей ссылкой).

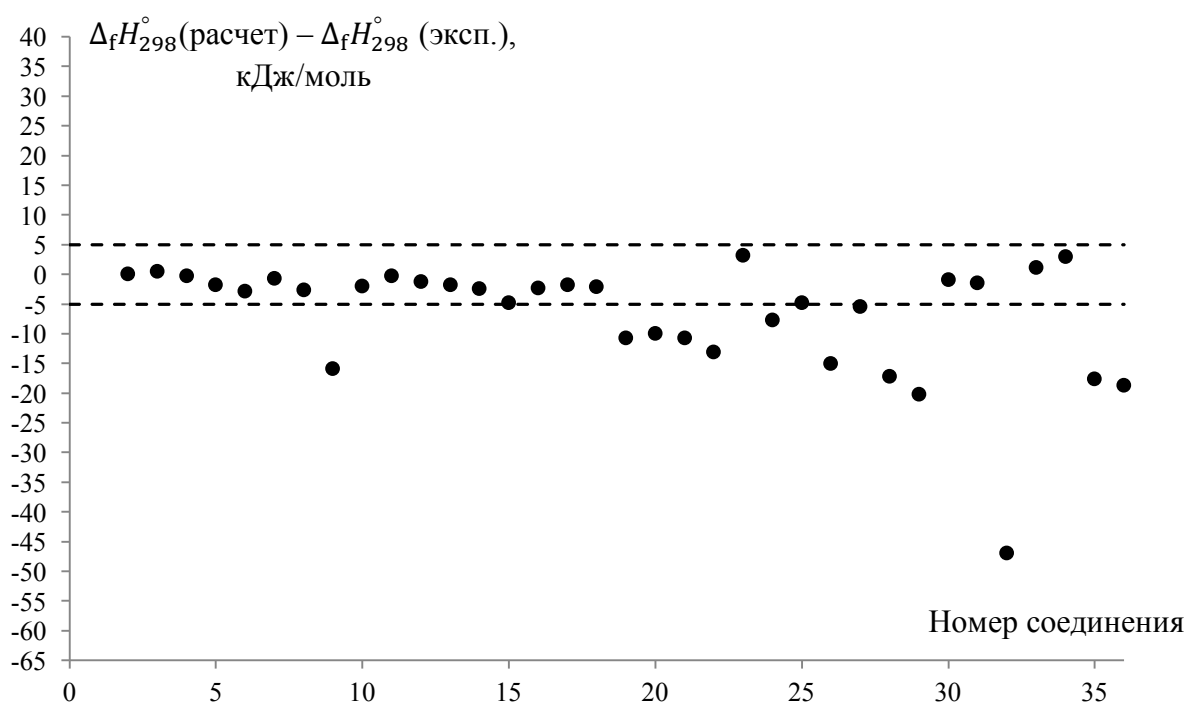
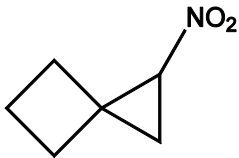


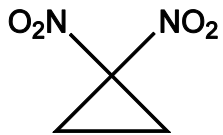
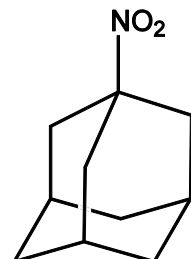
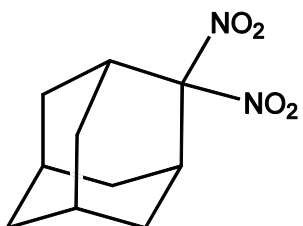
Рисунок 11 – Отклонение величин $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$, рассчитанных методом G4 по изодесмическим реакциям, от экспериментальных для алифатических нитросоединений. Соединения, отвечающие номерам 1-36 перечислены на стр. 58–59.

Возможные ошибки в результатах экспериментальных измерений были выявлены при больших расхождениях между теоретической и экспериментальной величинами. Для таких соединений была рекомендована теоретическая величина $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$. Кроме того, в ряде случаев были рекомендованы новые значения $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ или $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$. Ошибка рассчитанных величин $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ определялась из разброса значений, полученных по набору изодесмических реакций, она приблизительно равна двум среднеквадратическим отклонениям от среднего значения.

Как уже отмечалось, недавно полученное экспериментальное значение $-71,5 \pm 0,4$ кДж/моль [150] было принято в настоящей работе для энтальпии образования в газе нитрометана (1). Использование этого значения в 6 изодесмических реакциях (см. таблицу 3), составленных для вычисления $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ нитроэтана $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (2) приводит к значению, находящемуся в отличном согласии с результатом экспериментального исследования Мирошниченко и др. [159]. Экспериментальная величина, таким образом, была подтверждена теоретическим расчетом, рекомендована как надежная и использовалась для расчетов следующих нитросоединений.

Таблица 2 – Энтальпии образования алифатических нитросоединений: экспериментальные данные и расчет $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г), кДж/моль

Соединение	Эксперимент			Источник	Расчет
	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) или $\Delta_f H_{298}^\circ$ (ж)	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ или $\Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г)		$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) ^a
1. CH_3NO_2 (ж)		34,4 ± 0,1 38,3 ± 0,1 38,0 ± 0,4 38,4 38,1 ± 0,4 38,3 ± 0,1 38,3 ^б 38,5 ± 0,4 38,4 ± 0,3	-51,0 ^б -74,7 ± 0,6 -54,8 ^б -80,8 ± 1,3 -74,3 ± 0,6 -74,5 ± 0,8 -71,5 ± 0,4	[153] [154] [155] [146] [156] [147] [157] [88] [158, 159] [150], рек.	-73,2 ± 3,0 [145] -78,1
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ (ж)	-140,1 ± 1,3 -135,1 ± 1,3 -143,9 ± 0,4 -143,9 ± 0,4 -143,9 ± 0,4	41,6 ± 0,4 39,3 ± 0,4 41,6 ^б 41,4 ± 0,4	-98,5 ^б -95,8 ^б -102,3 ± 0,6 -102,5 ± 0,8	[155] [156] [157] [88] [159,160], рек.	-102,4 ± 4,0 -107,8
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ (ж)	-169,5 ± 2,6 -165,3 ± 3,0 -167,4 ± 0,4 -167,2 ± 0,5 -167,4 ± 0,8	43,4 ± 0,4 43,5 ± 0,4 43,4 ^б 43,1 ± 0,4	-126,1 ^б -121,8 ^б -123,8 ± 0,6 -124,3 ± 1,3	[155] [156] [157] [88] [159,160], рек.	-123,7 ± 3,0 -129,4
10. $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ (ж)	105,4 ± 0,8 -104,9 ± 0,8 -105,0 ± 0,8	46,0 ^е 46,0 ^б 66,5 ± 0,8	-59,4 ± 0,8 -58,9 ± 4,2 -38,5 ± 1,3	[147] [88] [158, 159], рек.	-40,4 ± 3,0 -52,7
20. $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3$ (кр)	-112,5 ± 0,8 -115,2 -113,0 ± 0,8 -113,0	72,0 ± 0,4 62,1 ^б	-41,0 ± 1,3 -50,9 ± 3,0	[161] [162] [159,160] рек.	-50,9 ± 3,0 -69,9
23. $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ (ж)	37,2 ± 2,1 36,8 ± 2,9 38,5 ± 1,7 38,4 ± 2,4 38,1 ± 1,7	43,1 40,6 43,9 ± 0,4 49,9 ^б 44,4 ± 0,4	82,4 ± 2,1 88,3 ± 2,6 82,4 ± 1,7	[163] [164] [165] [166] [167] [88], рек. [158,159]	91,5 ± 4,0 65,6
31. $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$ (ж)	46,2 ± 5,7	49,7 ^б	95,9	[168], рек.	94,5 ± 3,0 89,5
					

32. C ₃ H ₄ (NO ₂) ₂ (ж) 	34.7 ± 8.3	63.2 ^б	97.9 51.0 ± 3.0	[168] рек.	51,0 ± 3,0 37,6
33. C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ (кр) 	-254.7 ± 2.2 -256.9 ± 2.0	63.6 ± 1.0 81.2 ± 2.0	-191.1 ± 2.4 -175.7 ± 2.8	[169], рек. [170]	-189,9 ± 4,0 -197,8
35. C ₁₀ H ₁₄ (NO ₂) ₂ (кр) 	-250.7 ± 1.1 -250.6 ± 2.2	96.4 ± 1.4 89.1 ± 1.5	-154.3 ± 1.8 -161.5 ± 2.7 -179.0 ± 6.0	[169] [170] рек.	-179,0 ± 6,0 -193,2

^а Жирным шрифтом выделены значения, полученные методом изодесмических реакций, величина, рассчитанная по реакции атомизации приведена ниже. ^б Рассчитано в настоящей работе с использованием соотношений $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) - \Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ или $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) - \Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$. ^в Оценка по эмпирическому уравнению.

При переходе к нитропропану C₃H₇NO₂ (**3**) два модельных соединения (**1**) и (**2**) были использованы в 7 изодесмических реакциях (см. таблицу 3). В дальнейшем каждое соединение, энтальпия образования которого была подтверждена расчетом, использовалось как модельное при составлении изодесмических реакций для новых соединений. В случаях, когда расхождение между экспериментальными и рассчитанными величинами $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ было значительным (обычно более 7 кДж/моль), теоретическое значение рекомендовалось как более надежное и при необходимости использовалась в расчетах для других молекул.

Таблица 3 – Изодесмические реакции, использовавшиеся для расчета $\Delta_f H_{298}^\circ$ (Г) нитроэтана и нитропропана, кДж/моль

Реакция	$\Delta_r H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (Г)
CH₃CH₂NO₂ (2)		
1. CH ₃ CH ₂ NO ₂ + CH ₄ → CH ₃ NO ₂ + CH ₃ CH ₃	21.0	-101.9
2. CH ₃ CH ₂ NO ₂ + CH ₃ NH ₂ → CH ₃ NO ₂ + C ₂ H ₅ NH ₂	2.0	-97.6
3. CH ₃ CH ₂ NO ₂ + H ₂ → CH ₃ NO ₂ + CH ₄	-43.6	-102.3
4. CH ₃ CH ₂ NO ₂ + CH ₃ OH → CH ₃ NO ₂ + C ₂ H ₅ OH	-2.5	-102.7
5. CH ₃ CH ₂ NO ₂ + HCOOH → CH ₃ NO ₂ + CH ₃ COOH	-21.7	-103.9
6. CH ₃ CH ₂ NO ₂ + HCONH ₂ → CH ₃ NO ₂ + CH ₃ CONH ₂	-15.3	-105.9
	среднее	-102.4
CH₃CH₂CH₂NO₂ (3)		
1. CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂ + CH ₄ → CH ₃ NO ₂ + CH ₃ CH ₂ CH ₃	22.6	-124.4
2. CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂ + CH ₃ NH ₂ → CH ₃ NO ₂ + CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	3.2	-121.4
3. CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂ + CH ₃ CH ₃ → CH ₃ NO ₂ + CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	10.3	-123.7
4. CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂ + CH ₃ CH ₃ → CH ₃ CH ₂ NO ₂ + CH ₃ CH ₂ CH ₃	1.6	-125.0
5. CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂ + CH ₄ → CH ₃ CH ₂ NO ₂ + CH ₃ CH ₃	13.2	-125.1
6. CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂ + CH ₃ NH ₂ → CH ₃ CH ₂ NO ₂ + C ₂ H ₅ NH ₂	-5.8	-120.8
7. CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂ + H ₂ → CH ₃ CH ₂ NO ₂ + CH ₄	-51.4	-125.5
	среднее	-123.7

Продолжая таким образом, точность экспериментальных данных была подтверждена для всех моонитроалканов (2–8), кроме 2,4,4-триметил-2-нитропентана (9). Экспериментальные и теоретические энтальпии образования для всех динитроалканов (10–18) согласуются хорошо. В ряде случаев расчет позволил рекомендовать одну из нескольких известных экспериментальных величин, в случае, если между ними существует расхождение. В таблице 2 приведены данные для динитрометана (10). Как видно, рассчитанное значение явно указывает на то, что более надежным является результат более современного экспериментального измерения.

Большие расхождения были обнаружены для полинитроалканов с 3–6 нитрогруппами (19–29). Рассчитанные значения на 10–20 кДж/моль ниже экспериментальных для 19–22, 26, 28 и 29. На первый взгляд, может показаться, что отклонения связаны с накоплением систематической ошибки расчета при увеличении количества нитрогрупп. Однако, рассчитанные значения согласуются с экспериментальными для соединения 23 с четырьмя –NO₂ (см. таблицу 2), молекул 24 и 25 с тремя –NO₂, а также 27 с двумя фрагментами C(NO₂)₂. На основе теоретических значений энтальпии образования в газе, новые значения энтальпии испарения или сублимации были рекомендованы для 19, 20, 26, 28, 29. Очевидно, что точность этих

значений зависит также и от точности экспериментального определения величин $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж})$ или $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$.

Среди семи циклических и полициклических нитросоединений (**30–36**), наибольшее отклонение в 47 кДж/моль было получено для 1,1-динитроциклопропана (**32**). 14 изодесмических реакций с 8 модельными нитросоединениями, включая нитроциклогексан (**30**), дают результаты, согласующиеся друг с другом в пределах 4,4 кДж/моль. Среднее значение из всех реакций рекомендовано в таблице 2 для энтальпии образования газообразного **32**. Также стоит отметить, что для структурно близкого соединения **31**, исследованного в этой же работе [168], получено хорошее согласие экспериментальной и теоретической величины. Энтальпии испарения в этой работе были оценены по эмпирическому уравнению. Принимая во внимание тот факт, что величина $\Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$ соединения **31** была предсказана достаточно точно и нет причин считать неверной оценку для **32**, энтальпия в жидком состоянии для **32** оценивается в -12 кДж/моль. А экспериментальное значение $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж})$, таким образом, завышено на 45 кДж/моль.

Теоретический расчет подтвердил экспериментальные значения для двух моонитроадамантанов (**33**, **34**), тогда как рассчитанные значения для двух динитроадамантанов (**35**, **36**) примерно на 18 кДж/моль более отрицательны, чем экспериментальные. Величины, полученные из расчета по изодесмическим реакциям более надежны, поскольку согласованы с данными для других нитросоединений, а также родственных моонитроадамантанов (**33**, **34**). В случае 2,2-динитроадамантана (**35**) сложно определить с экспериментальной неточностью определения какой величины, $\Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$ или $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж})$, связана ошибка, поэтому рекомендаций по этим свойствам не приводится (см. таблицу 2).

Таким образом, систематический анализ результатов экспериментального определения совместно с теоретическими расчетами по методу изодесмических реакций позволил выявить неточность экспериментальных данных для 11 алифатических нитросоединений. В то же время, установлено, что метод G4 при использовании реакций атомизации дает большую ошибку для нитросоединений, а именно, занижает значения в среднем на 5,6 кДж/моль для алифатических соединений с одной нитрогруппой, на 12,3 кДж/моль при наличие в молекуле двух групп $-\text{NO}_2$, на 18,7 кДж/моль для

тринитропроизводных, то есть в явном виде заметно накопление систематической ошибки при увеличении количества $-\text{NO}_2$ групп в молекуле.

Ароматические нитросоединения

Аналогичная работа была проведена для ароматических нитросоединений с целью получить набор взаимно согласованных значений энтальпий образования и выявить неточные экспериментальные данные. Результаты выполненных расчетов и анализа экспериментальных данных подробно описаны в работе [171]. Исследовано 101 соединение, включая различные производные бензола (1–93) и различные гетероциклические соединения (94–101), а также две молекулы, где нитрогруппа не напрямую связана с бензольным кольцом (21, 22). Среди изученных соединений: нитробензол (1), 1,2-динитробензол (2), 1,3-динитробензол (3), 1,4-динитробензол (4), 1,3,5-тринитробензол (5), 2-метилнитробензол (6), 3-метилнитробензол (7), 4-метилнитробензол (8), 2,6-диметилнитробензол (9), 2,4,6-триметилнитробензол (10), 2-этилнитробензол (11), 4-этилнитробензол (12), 2-изопропилнитробензол (13), 2,6-диизопропилнитробензол (14), 2-*трет*-бутилнитробензол (15), 2,4,6-три-*трет*-бутилнитробензол (16), 2,4-динитрометилбензол (17), 2,6-динитрометилбензол (18), 2,4,6-тринитрометилбензол (19), 1,3,5-триметил-2,4,6-тринитробензол (20), (нитрометил)бензол (21), (динитрометил)бензол (22), 3-нитро-3-(4-нитрофенил)-пентан (23), 2-нитрофенол (24), 3-нитрофенол (25), 4-нитрофенол (26), 2,4-динитрофенол (27), 2,6-динитрофенол (28), 2,4,6-тринитрофенол (29), 1,2-дигидрокси-4-нитробензол (30), 5-метил-2-нитрофенол (31), 2-метил-5-нитрофенол (32), 3-метил-4-нитрофенол (33), 2,4,6-тринитрометоксибензол (34), 4-метокси-2-нитрофенол (35), 2-метокси-5-нитрофенол (36), 3-нитроацетофенон (37), 4-нитроацетофенон (38), 2-нитробензойная кислота (39), 3-нитробензойная кислота (40), 4-нитробензойная кислота (41), 3-метокси-2-нитробензойная кислота (42), 4-метокси-3-нитробензойная кислота (43), 3-метокси-4-нитробензойная кислота (44), 2-нитроанилин (45), 3-нитроанилин (46), 4-нитроанилин (47), *N,N*-диметил-3-нитроанилин (48), *N,N*-диметил-4-нитроанилин (49), 2,4-динитроанилин (50), 2,6-динитроанилин (51), 2,4,6-тринитроанилин (52), *N*-метил-*N*,2,4,6-тетранитроанилин (53), 1,3-диамино-2,4,6-тринитробензол (54), 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол (55), 2-нитробензамид (56), 3-нитробензамид (57), 4-нитробензамид (58), 2-хлорнитробензол (59), 3-хлорнитробензол (60), 4-

хлорнитробензол (61), 2,4-дихлорнитробензол (62), 2,5-дихлорнитробензол (63), 3,4-дихлорнитробензол (64), 3,5-дихлорнитробензол (65), 2,4,6-трихлорнитробензол (66), 2,3,5,6-тетрахлорнитробензол (67), пентахлорнитробензол (68), 4-хлор-2-нитрофенол (69), 4-хлор-3-нитрофенол (70), 2-хлор-4-нитрофенол (71), 2-хлор-4,6-динитроанилин (72), 4-хлор-2,6-динитроанилин (73), 2,6-дихлор-4-нитроанилин (74), 2,5-дихлор-4-нитроанилин (75), 4,5-дихлор-2-нитроанилин (76), 3-нитробензофенон (77), 4-нитробензофенон (78), 3,3'-динитробензофенон (79), 2-нитродифениламин (80), 2,4-динитродифениламин (81), 1-(2-нитрофенил)пиррол (82), 1-(4-нитрофенил)пиррол (83), 1-нитронафталин (84), 2-нитрофлюорен (85), 9-нитроантрацен (86), 5-нитро-1,3-бензодиоксал (87), 5-нитроиндол (88), 5-нитроиндолин (89), 5-нитро-8-гидроксихинолин (90), 5-амино-6-нитрохинолин (91), 4-*N,N'*-диметиламино-7-нитробензофуразан (92), 4-*N,N'*-диэтиламино-7-нитробензофуразан (93), 2-нитрофуран (94), 2-метил-4-нитро-1,2,3-триазол (95), 1-этил-4-нитро-1,2,3-триазол (96), 3-нитро-1,2,4-триазол-5-он (97), 4-нитропиридин (98), 2,4,6-тринитропиридин *N*-оксид (99), 2,4,6-тринитропиридин (100), 5-нитроурацил (101).

Как и в случае алифатических нитросоединений, из-за большого объема таблиц и количества ссылок на экспериментальные данные, в настоящей работе результаты описаны кратко и приведены некоторые примеры. Подробное описание расчетов, экспериментальные данные по энтальпиям образования и анализ полученных результатов для всех исследованных соединений отражены в работе [171].

Как было показано для алифатических нитросоединений, метод G4 в применении к реакции атомизации систематически занижает значение $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) в среднем на 5,6 кДж/моль для мононитропроизводных. В случае ароматических соединений наблюдается аналогичная тенденция. На рисунке 12 показано отклонение экспериментальных величин от рассчитанных методом реакции атомизации. Так же, как и для алифатических нитросоединений, наблюдается накопление систематической ошибки при увеличении количества нитрогрупп в составе соединения.

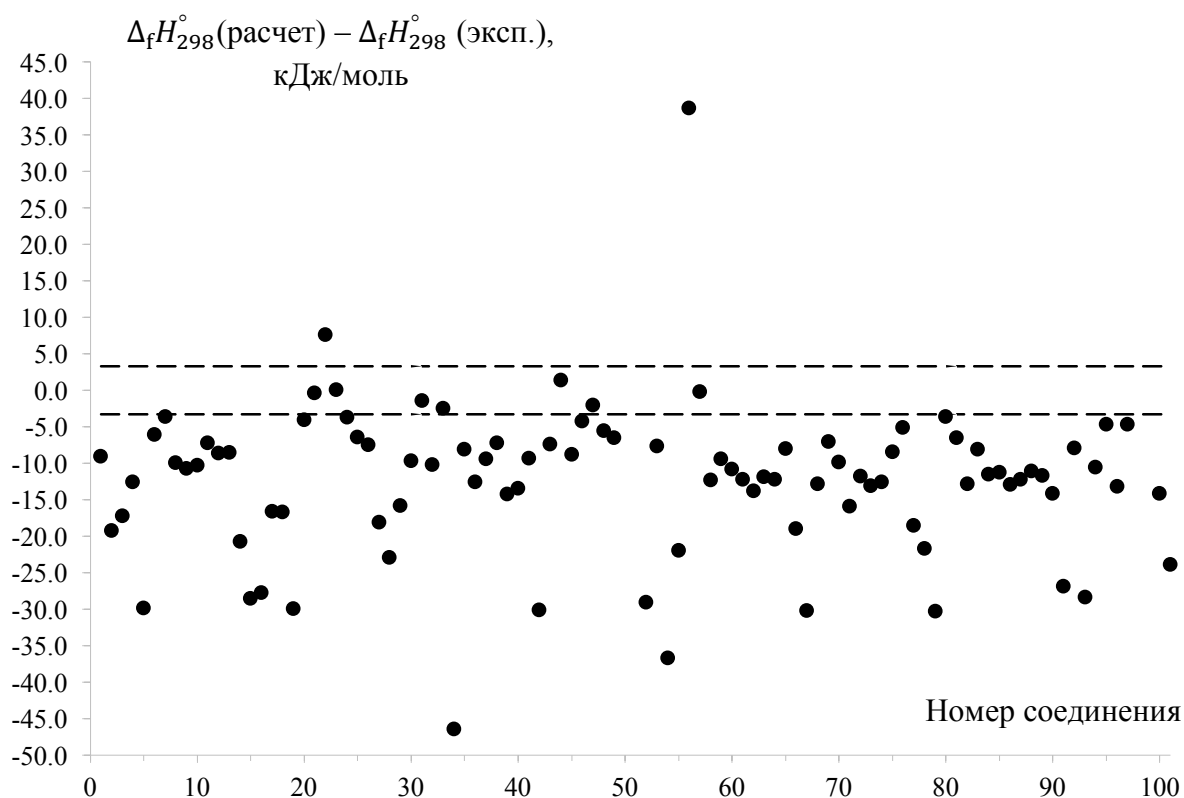


Рисунок 12 – Отклонение величин $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$, рассчитанных методом G4 по реакции атомизации, от экспериментальных для ароматических нитросоединений. Соединения, отвечающие номерам **1-101** перечислены на стр. 66-67.

На рисунке 13 представлено сравнение результатов расчета по изодесмическим реакциям и экспериментальных данных. Пунктирная линия ограничивает область с расхождением менее ± 5 кДж/моль, соединения, попавшие в эту область, помечены зелеными маркерами. Соединения с отклонением 6–8 кДж/моль обозначены желтыми маркерами, а при расхождении более 8 кДж/моль – красными. Как видно из рисунка 13, для большинства соединений было получено хорошее согласие рассчитанной и экспериментальной величины (в пределах 5 кДж/моль). Для этих 62 соединений соответствующие измеренные значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$, $\Delta_{sub} H_{298}^\circ$ и $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ (или $\Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$ и $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж})$) были рекомендованы в работе [171]. Для 14 соединений с абсолютным отклонением от 6 до 8 кДж/моль были рекомендованы как более надежные теоретические значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$, согласованные с экспериментальными данными для других ароматических нитросоединений. В этих случаях неточность экспериментального определения сложно отнести к измерению энтальпии образования в конденсированном состоянии или энтальпии сублимации/испарения, поэтому эти величины в большинстве случаев не были рекомендованы. Теоретические значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$ также были

предложены для соединений под номерами **50, 51, 97** и **98**. Экспериментальные величины для них неизвестны из-за отсутствия данных по $\Delta_{sub}H_{298}^{\circ}$ или $\Delta_fH_{298}^{\circ}(кр)$. Для 21 соединения было получено абсолютное отклонение от 8 кДж/моль до 46 кДж/моль. Такое большое расхождение однозначно указывает на ошибку экспериментального измерения.

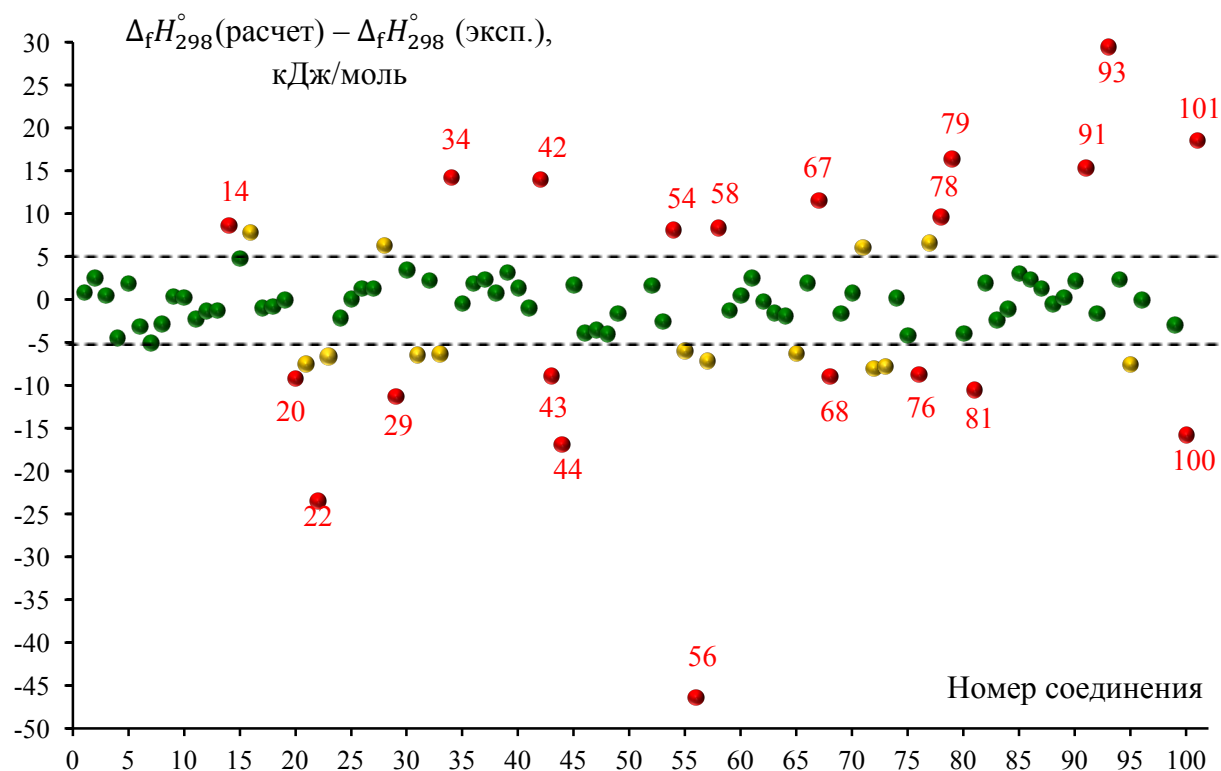
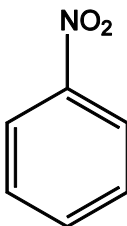
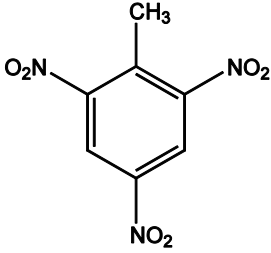
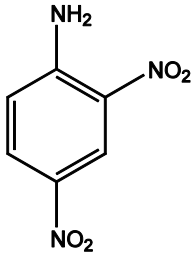
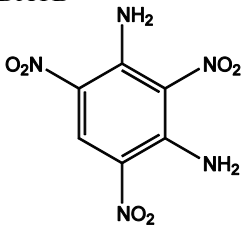
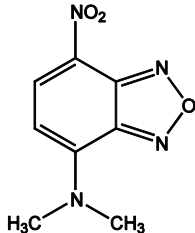
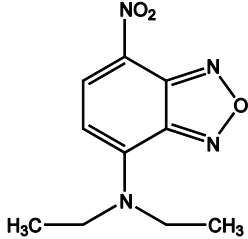


Рисунок 13 – Отклонение величин $\Delta_fH_{298}^{\circ}(г)$, рассчитанных методом G4 по изодесмическим реакциям, от экспериментальных для ароматических нитросоединений. Соединения, отвечающие номерам **1-101** перечислены на стр. 66-67.

Таблица 4 – Энтальпии образования ароматических нитросоединений: экспериментальные данные и расчет $\Delta_fH_{298}^{\circ}(г)$, кДж/моль

Соединение	Эксперимент			Источник	Расчет ^a
	$\Delta_fH_{298}^{\circ}(кр)$ или $\Delta_fH_{298}^{\circ}(ж)$	$\Delta_{sub}H_{298}^{\circ}$ или $\Delta_{vap}H_{298}^{\circ}$	$\Delta_fH_{298}^{\circ}(г)$		$\Delta_fH_{298}^{\circ}(г)$
1. Нитробензол (ж) 	$9,7 \pm 0,4$	$55,0 \pm 0,1$ $56,1 \pm 0,4$ 45,4-49,0 (483 К) 45,6	$65,8 \pm 0,4$	[172] [173] [174] [175]	$62,8 \pm 4,0^{\circ}$ 56,5
	$12,5 \pm 0,5$	55 54,5	$67,5 \pm 0,5$	[88] [176]	
	$10,6 \pm 1,6$	51,1 (343-393 К) $55,0 \pm 0,1$	$65,6 \pm 1,6$	[177] [150], рек.	

19. 2,4,6-Тринитрометилбензол (кр) TNT (тринитротолуол)	-69,1 -62,8 -59,2			[178] [179] [180] [181] [182] [183] [184] [185] [186] [187] [188] [175] [88] рек.	50,1 ± 4,0 23,0
	-80,5 ± 3,1 -59,4 -63,2 ± 5,0	118,4 102,2 113,4 104,6 ± 1,7	24,1 ± 3,5		
	-65,5 ± 3,0 -63,2 ± 5,0	99,2 ± 2,1 113,2 ± 1,5 105 108,9 113,2 ± 1,5	43,4 ± 6,4 50,0 ⁶		
50. 2,4-Динитроанилин (кр)	-77,6 -64,3 -65,7 -67,8 ± 2,9 -65,7			[178] [189] [190] [88] рек.	48,5 ± 4,0 30,5
		114,2 ⁶	48,5 ± 4,0		
54. 1,3-Триамино-2,4,6-тринитробензол (кр) DATB	-122,3 -97,9 ± 2,5	140,0(335-382 К)		[191] [192] [186,88] [188] [193] рек.	37,5 ± 4,0 8,9
	-106,0 ⁶	143,5 ± 2,3 146,9 143,5 ± 2,3	37,5 ± 4,0		
92. 4-N,N'-диметиламино-7-нитробензофуразан (кр)	169,0 ± 3,3	134,2 ± 3,4	303,2 ± 4,7	[194], рек.	304,9 ± 4,0 295,3
					
93. 4-N,N'-диэтиламино-7-нитробензофуразан (кр)	132,8 ± 4,9	139,2 ± 1,6	272,0 ± 5,2 242,6 ± 5,0	[194] рек.	242,6 ± 5,0^c 243,6 ^c
					

^a Жирным шрифтом выделены значения, полученные методом изодесмических реакций, величина, рассчитанная по реакции атомизации приведена ниже. ^b Работа [145]. ^c Рассчитано в настоящей работе с использованием соотношений $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) - \Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ или $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) - \Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$. ^d G4MP2 расчет.

Для всех соединений со значительным расхождением рассчитанной и экспериментальной величины большое количество разных модельных соединений было использовано при расчете $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$. Кроме того, было составлено значительно большее число изодесмических реакций, особенно в тех случаях, когда результат сильно варьировался в зависимости от модельных соединений.

В таблице 4 приведены экспериментальные данные и результаты расчета $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ по методу реакции атомизации и методу изодесмических реакций для некоторых ароматических нитросоединений. Как отмечалось выше, результаты, приведенные в работе Веревкина и коллег [150] для энтальпии образования нитробензола (**1**), были подтверждены теоретическим расчетом и рекомендованы в настоящей работе как наиболее надежные. Нитробензол с $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) = 65,6 \pm 1,6$ кДж/моль использовался как ключевое модельное соединение при расчете методом изодесмических реакций для остальных 100 ароматических нитросоединений.

К классу ароматических нитросоединений относится широко известное традиционное ВЭС – тринитротолуол (TNT) (**19**). Несмотря на то, что измерения энтальпии образования **19** проводились неоднократно, существует разногласие в имеющихся данных по $\Delta_{sub} H_{298}^\circ$ (данные варьируются от 99 до 118 кДж/моль, см. таблицу 4), тогда как величины $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$, определенные в разных работах, согласуются довольно хорошо за исключением результата, полученного авторами [184]. Выполненный расчет по 11 изодесмическим реакциям позволяет рекомендовать более высокое значение энтальпии сублимации для TNT, поскольку теоретическая величина отлично согласуется с $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$, получаемой комбинацией $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) = -63,2 \pm 5,0$ [186] и $\Delta_{sub} H_{298}^\circ = 113,2 \pm 1,5$ [188].

Проведенные расчеты позволили предсказать энтальпию сублимации трех нитросоединений (**50**, **51**, **97**), чьи экспериментальные данные неизвестны. Как видно из таблицы 4, значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ для 2,4-динитроанилина (**50**), определенные в двух работах, согласуются между собой. Значение $\Delta_{sub} H_{298}^\circ$ для **50** в настоящей работе было оценено впервые на основании значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$, полученного авторами [190] и рассчитанной $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$.

К хорошо известным ВЭС также относится 1,3-диамино-2,4,6-тринитро-бензол (DATB, **54**). Результаты трех измерений энтальпии сублимации **54** хорошо согласуются

между собой. Полагая, что значение, полученное Кундаллом и др. [188] наиболее точно (теоретические расчеты подтвердили надежность данных, полученных Кундаллом и др. для других ВЭС, к примеру **5**, **19**, **22**), рекомендованная в настоящей работе $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) для **54** на 8 кДж/моль более отрицательна, чем наиболее часто цитируемое экспериментальное значение $-97,9 \pm 2,5$ кДж/моль, полученное авторами [186].

Значительное расхождение теоретической и экспериментальной величины в 29 кДж/моль было получено для 4-*N,N'*-диэтиламино-7-нитробензофуразана (**93**), тогда как для родственного 4-*N,N'*-диметиламино-7-нитробензофуразана (**92**), исследованного в той же работе [194], рассчитанная и экспериментальная величина хорошо согласуются. Следует отметить, что энтальпии образования в газе **92** и **93** были рассчитаны авторами теоретически по методу изодесмических реакций, а полученные величины подтвердили результаты измерений и для **92**, и для **93**. Причиной такой разницы в расчете Сантос и др. [194] и настоящей работе является то, что авторы [194] использовали в квантово-химическом расчете **93** конформацию, которая не является наиболее стабильной (низкой по энергии). Рекомендованное в настоящей работе, величина $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) = $242,6 \pm 5,0$ кДж/моль получена расчетом по 12 изодесмическим реакциям и является согласованной с экспериментальными данными для нитробензола и других ароматических нитросоединений.

Таким образом, в настоящей работе был получен набор значений $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) более чем 130 нитросоединений различного строения, взаимно согласованных между собой, а также с надежными экспериментальными данными для более 100 различных модельных соединений из других классов. При этом для большого количества соединений были также проанализированы экспериментальные данные по энтальпиям образования в конденсированном состоянии и энтальпии сублимации/испарения, исходя из чего, были сделаны рекомендации и для этих величин.

4.1.2. Нитрамины

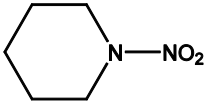

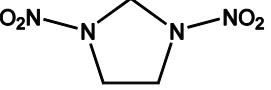
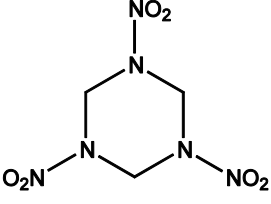
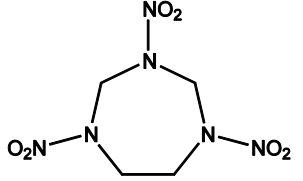
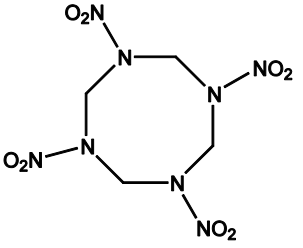
К классу нитраминов относятся многие известные энергетические соединения, такие как 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазициклогексан (гексоген), 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазоцин (октоген), а также одно из наиболее перспективных ВЭС, синтезированных в последние несколько десятилетий, гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20). Полученные в настоящей работе результаты расчетов энтальпий образования в газовой

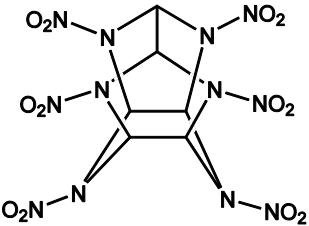
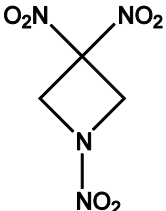
фазе и анализа экспериментальных данных для нитраминов представлены в статьях [151,195,196,197].

Систематическая ошибка расчета при использовании метода G4 в сочетании с реакцией атомизации, при переходе от нитросоединений к нитраминам, как и следовало ожидать, сохраняется. В связи с этим, далее приведены только результаты расчетов, полученные методом изодесмических реакций. В таблице 5 приведены экспериментальные и рассчитанные значения энтальпий образования рассмотренных алифатических нитраминов.

Таблица 5 – Энтальпии образования нитраминов: экспериментальные данные и расчет $\Delta_f H_{298}^\circ$ (Г) по изодесмическим реакциям, кДж/моль

Соединение	Эксперимент			Источник	Расчет
	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) или $\Delta_f H_{298}^\circ$ (ж)	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ или $\Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (Г)		$\Delta_f H_{298}^\circ$ (Г)
1. CH_3NHNO_2 (кр)	$-73,2 \pm 0,3$	$74,5 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,4$	[198], рек.	$0,3 \pm 3,0$
2. $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ (кр)		69,9		[199]	$-4,9 \pm 5,0$
	$-71,1 \pm 4,2$	69,9	$-1,2^a$	[156]	
	$-74,9 \pm 1,3$	69,9	$-5,0^a$	[200], рек.	
	$-74,7 \pm 1,2$	$69,9^a$	$-4,8 \pm 2,4$	[88]	
	$-74,9 \pm 1,3$	$67,4 \pm 1,3$	$-7,5 \pm 2,1$	[201,202]	
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (ж)	$-105,9 \pm 8,4$	48,1	$-57,8^a$	[156]	$-60,8 \pm 4,0$
	$-106,2 \pm 8,3$	$53,2^a$	$-53,0 \pm 9,0$	[88]	
	$-107,1 \pm 2,1$	$47,3 \pm 0,8$	$-59,8 \pm 2,5$	[201], рек.	
4. $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NNO}_2$ (ж)	$-163,2 \pm 2,5$	$57,3 \pm 0,8$	$-105,9 \pm 2,5$	[201], рек.	$-105,6 \pm 7,0$
5. $\text{NO}_2\text{NHCH}_2\text{NHNO}_2$ (кр)	$-62,1 \pm 0,4$	$141,0 \pm 3,4$	$78,9 \pm 3,0$ $46,2 \pm 4,0$	[198] рек.	$46,2 \pm 4,0$
6. $\text{NO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHNO}_2$ (кр)	$-102,8 \pm 1,5$			[203]	$27,7 \pm 5,0$
	$-104,6 \pm 1,7$			[204]	
	$-103,7 \pm 0,4$	$148,0 \pm 2,6$	$44,3 \pm 2,6$	[198]	
	$-103,7 \pm 0,4$	$131,4 \pm 5,0^a$	$27,7 \pm 5,0$	рек.	
7. $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ (кр)	$-51,5 \pm 0,4$	$102,5 \pm 0,4$	$51,0 \pm 0,8$	[201] рек.	$37,8 \pm 7,0$
			$37,8 \pm 7,0$		
8. $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ (кр)	$-94,1 \pm 1,7$	$110,9 \pm 1,3$	$16,7 \pm 2,1$	[201], рек.	$14,9 \pm 7,0$

9. $\text{NO}_2\text{NHC(O)NHC(O)NHNO}_2$ (кр)	$-353,0^{\delta}$ $-412,5 \pm 10,0^a$	$126,8^e$ $157,5 \pm 10,0^e$	$-226,2^a$ $-255,0 \pm 5,2$	[205] рек.	$-255,2 \pm 5,0$
10. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNO}_2$ (ж) 	$-92,9 \pm 1,7$ $-92,9 \pm 1,7$	$48,5 \pm 0,8$ $52,7 \pm 0,8$	$-44,4 \pm 2,5$ $-40,2 \pm 2,1$ $-37,1 \pm 4,0$	[200,88] [201] рек.	$-37,1 \pm 4,0$
11. $\text{NO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NNO}_2$ (кр) 	$-53,1 \pm 1,7$ $-53,1 \pm 1,7$	$111,3 \pm 0,8$ $102,9 \pm 1,3$	$58,2 \pm 2,5$ $49,8 \pm 2,1$ $64,6 \pm 5,0$	[206,88] [201] рек.	$64,6 \pm 5,0$
12. $\text{NO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{NNO}_2$ (кр) 	$-1,7 \pm 2,9$	$105,4 \pm 1,7$	$103,8 \pm 2,9$ $113,8 \pm 5,0$	[201] рек.	$113,8 \pm 5,0$
13. $(\text{CH}_2)_3(\text{NNO}_2)_3$ (кр) 	70,4 $71,1 \pm 5,0$ $61,5^{\theta}$ $66,5 \pm 2,0$ $66,9 \pm 1,3$	 $112,1 \pm 2,0$ $130,1(350\text{K})$ $130,1$ $134,3$ $128,0 \pm 1,3$	 $191,6$ $195,0 \pm 1,7$	[207] [208] [209] [204] [206], рек. [210] [88] [201]	$190,5 \pm 5,0$
14. $(\text{CH}_2)_4(\text{NNO}_2)_3$ (кр) 	$29,7 \pm 2,5$	$124,7 \pm 1,7$	$154,4 \pm 2,9$ $144,6 \pm 5,0$	[201] рек.	$144,6 \pm 5,0$
15. $(\text{CH}_2)_4(\text{NNO}_2)_4$ (кр) 	$87,9 \pm 2,8$ 75,3 $85,8 \pm 1,7$	$175,2(385\text{K})$ $161,5 \pm 4,0$ (474 K) $161,0 \pm 0,3$ $176,1 \pm 1,7$	 $261,9 \pm 2,5$ $246,3 \pm 7,0$	[192] [204] [211] [212] [188] [201] рек.	$246,3 \pm 7,0^e$

16. $C_6H_6(NNO_2)_6$ (кр) 	377,4 ± 13,0 415 374,9 ± 0,8 377,4 ± 13,0	226,8 ± 4,6 147,3–169,5 ^{жс} 147,3	601,7 ± 4,6 524,7	[213] [214] [201] [215] рек.	518,9 ± 10,0 ^e
17. $(NO_2)_2C(CH_2)_2NNO_2$ (кр) 	36,4 11,8 ± 4,2 11,8 ± 4,2	95,3 (373,7 K) 98,8 ^з	110,6 ± 4,2	[216,217] [216] [218] [216,218], рек.	111,3 ± 4,0
18. $CH_3N(NO_2)_2$ (ж)	1,5 1,7 ± 0,8 1,7 ± 0,8	52 41,4 ± 5,4 51,9	53,5 43,1 ± 6,3 53,6 ± 1,3 106,4 ± 6,0	[202] [219] [201] рек.	106,4 ± 6,0
19. $CH_3CH_2N(NO_2)_2$ (ж)			25,5 ^и 76,6 ± 6,0	[201] рек.	76,6 ± 6,0
20. $CH_3CH_2CH_2N(NO_2)_2$ (ж)		35,1 ± 3,3	3,3 ^и 54,1 ± 6,0	[219] [201] рек.	54,1 ± 6,0
21. $CH_3CH_2CH_2CH_2N(NO_2)_2$ (ж)	-80,3 ± 2,5	54,8 ± 14,6 62,8	-17,6 ± 2,9 32,2 ± 6,0	[219] [201] рек.	32,2 ± 6,0

^a Рассчитано в настоящей работе с использованием соотношений $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) - \Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ или $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) - \Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$ ^b Получено на основе вычислений MP2/сс-рVTZ. ^c Приравнено к $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ биурета. ^d Оценка из сравнения с родственными соединениями, см. [197]. ^e Работа [162]. ^f G4MP2 расчет. ^{жс} Оценка получена на основе экспериментальных данных по теплотам фазовых переходов. ^з Энтальпия сублимации пересчитана на 298,15 K в настоящей работе. ^и Значение получено интерполяцией результатов для метилдинитрамина (18) и *n*-бутилдинитрамина (21).

Точность экспериментальных данных была подтверждена для алифатических нитраминов 1–4, 8. Для соединений 5–7 рассчитанные величины ниже экспериментальных. Теоретические величины в этом случае согласованы с экспериментальными данными для нитраминов 1–4, 8 и друг с другом и поэтому рекомендованы в настоящей работе (см. таблицу 5).

1,5-Динитробиурет (ДНБ) (9) известен давно, но только недавно исследователи обратили на него внимание, как на потенциальный энергетический материал и изучили его структурные и детонационные свойства [220]. Авторы показали, что в кристаллическом состоянии ДНБ имеет плоскую псевдо-*цис* структуру (рисунок 13, структура 1). Детонационные характеристики ДНБ при этом вычислялись на основании значения энтальпии образования, полученного комбинацией экспериментальных данных и результатов расчетов по методу MP2/cc-pVDZ. В проведенных расчетах в качестве наиболее стабильной структуры в газовой фазе был найден также псевдо-*цис* конформер. Позже, он же использовался при изучении путей разложения ДНБ [221]. В работе [197] нами было показано, что наиболее стабильным в газовой фазе является псевдо-*транс* конформер (рисунок 14, структура 2). Поиск стабильных конформеров проводился путем расчета одномерных и двумерной поверхностей потенциальной энергии. Последняя представлена на рисунке 15, была определена как функция величины двух торсионных углов связей N–C(O) и рассчитывалась с шагом 10° методом B3LYP/6-31G(d,p). Как видно из рисунка 15, псевдо-*транс* конформер лежит ниже по энергии и соответствует глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии. Именно он был использован при расчете $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) ДНБ, что привело к значительно более низкому значению (см. таблицу 5). В работе [197] также было оценено значение $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ ДНБ на основании экспериментальных данных для родственных соединений (биурета, пиперазина и 1,4-динитропиперазина). Определенная таким образом величина $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) оказалась более чем на 50 кДж/моль ниже ранее полученного значения.

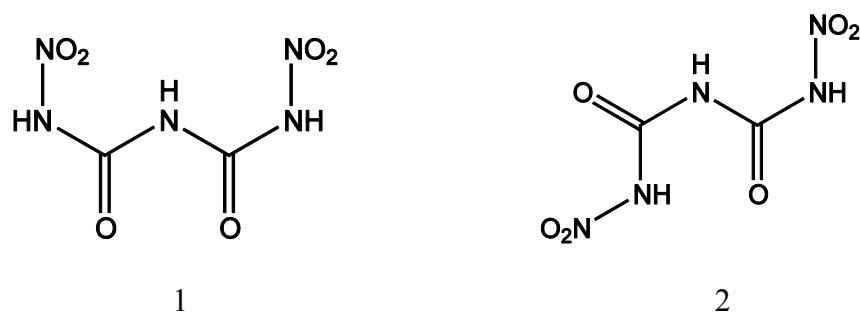


Рисунок 14 – Структуры конформеров ДНБ: псевдо-*цис* (1) и псевдо-*транс* (2).

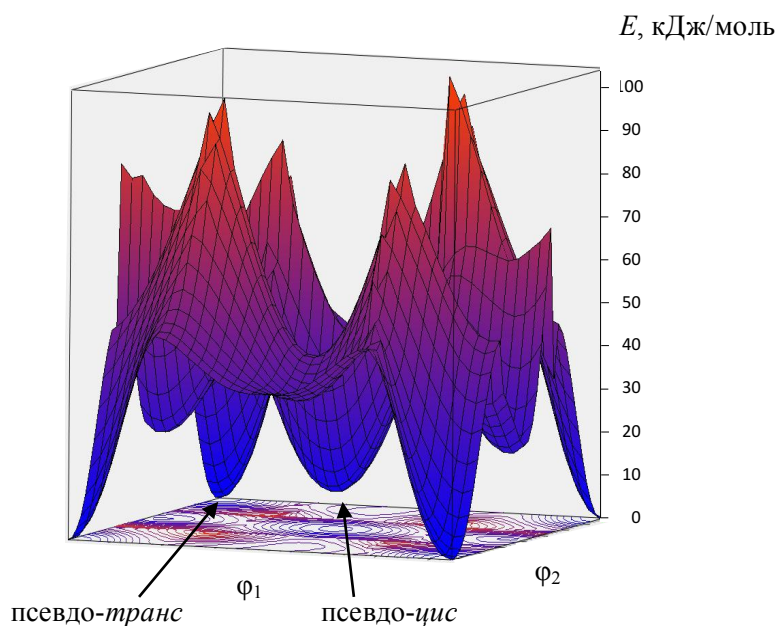


Рисунок 15 – B3LYP/6-31G(d,p) поверхность потенциальной энергии ДНБ как функция двух торсионных углов $\varphi_1 = \text{O}_2\text{NNH}-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHNO}_2$ и $\varphi_2 = \text{O}_2\text{NNHC}(\text{O})-\text{NHC}(\text{O})\text{NHNO}_2$.

Рекомендованное в настоящей работе значение $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) для 1-нитропиперидина (**10**) $-37,0 \pm 4,0$ кДж/моль в пределах ошибки расчета согласуется с экспериментальной величиной. Однако, именно оно, как более точное и согласованное с экспериментальными величинами $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) для нециклических нитраминов, было использовано в изодесмических реакциях для родственных соединений **11–16**. Теоретические величины, приведенные в таблице 1 для циклических энергетических нитраминов **11–16**, взаимно согласованны друг с другом, а также с надежными экспериментальными данными для других нитраминов, циклоалканов, гетероциклов и нитросоединений.

Как видно из таблицы 5, рассчитанное по изодесмическим реакциям значение $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) для гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20, **16**) хорошо согласуется с экспериментальным значением, полученным комбинацией величины $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр), определенной Симпсоном и др. в работе [213] и $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$, являющейся нижней границей в оценке Синдицкого и коллег [215] на основе измеренных теплот фазовых переходов CL-20. Подробный анализ экспериментальных данных и известных в литературе результатов теоретических определений на основе квантово-химических расчетов для CL-20 осуществлен в работе [196].

В таблице 6 приведены изодесмические реакции, использованные в настоящей работе для предсказания $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) CL-20. Следует отметить, что реакции 1–10 не

содержат в качестве модельных соединений циклических нитраминов, при этом результат вычисления по реакциям 1–10 (среднее значение) 522,8 кДж/моль находится в хорошем согласии со значением $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma) = 517,0$ кДж/моль, получаемым по реакциям 11–30. Этот результата демонстрирует отсутствие значительного накопления систематической ошибки при расчете энтальпии образования группы родственных циклических нитраминов, а также взаимную согласованность между $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$ нитраминов и модельных соединений из других классов.

Таблица 6 – G4MP2 расчет $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$ CL-20 методом изодесмических реакций, в кДж/моль

Реакция	$\Delta_f H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$ (CL-20)
1. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 6 CH_4 + 3 CH_3CH_3 \rightarrow 6 CH_3N(NO_2)CH_3 + C_6H_{12}^a$	34,6	509,9
2. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 6 CH_4 + 3 CH_3CH_3 \rightarrow 6 CH_3NH(NO_2) + 2 C_6H_{12}$	-56,1	515,1
3. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 9 CH_3CH_3 \rightarrow 3 C_4H_{10}N_2$ (пиперазин) + 6 $CH_3CH_2NO_2$	-299,3	531,8
4. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 6 CH_4 \rightarrow 3 CH_3N(NO_2)CH_2CH_2N(NO_2)CH_3$	-26,3	522,8
5. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 6 CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow 3 CH_3N(NO_2)CH_2CH_2N(NO_2)CH_3 + 3 C_6H_{12}$	-78,3	512,7
6. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 9 CH_3CH_3 \rightarrow 6 CH_3CH_2N(NO_2)CH_2CH_3$	-130,3	525,7
7. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 9 CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow 6 CH_3CH_2N(NO_2)CH_2CH_3 + 3 C_6H_{12}$	-110,7	513,3
8. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 7 CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow C_{10}H_{16}$ (адамантан) + 6 $CH_3CH_2N(NO_2)CH_2CH_3$	-135,9	524,7
9. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 9 CH_3CH_3 + 2 C_6H_{12} \rightarrow 6 C_5H_{11}N$ (пиридин) + 6 CH_3NO_2	-245,8	534,4
10. $2 C_6H_6(NNO_2)_6 + 13 C_6H_{12} \rightarrow 3 C_6H_{12}N_4$ (уротропин) + 12 $C_6H_{11}NO_2$ (нитроциклогексан)	-773,3	537,8
11. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 4 C_6H_{12} + 6 CH_4 \rightarrow 6 C_5H_{10}NNO_2 + 3 CH_3CH_3$	-53,6	519,3
12. $C_6H_6(NNO_2)_6 + C_6H_{12} + 6 CH_4 \rightarrow 3 NO_2N(C_2H_4)_2NNO_2 + 3 CH_3CH_3$	-7,2	519,7
13. $C_6H_6(NNO_2)_6 + C_6H_{12} + 3 CH_3CH_3 \rightarrow 2 C_5H_{10}NNO_2 + 2 NO_2N(C_2H_4)_2NNO_2$	-87,7	517,7
14. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 3 CH_4 \rightarrow 3 NO_2N(C_3H_6)NNO_2$	50,0	515,5
15. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 2 CH_3CH_2CH_3 + CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow 2 C_5H_{10}NNO_2 + 2 NO_2N(C_3H_6)NNO_2$	-24,1	513,2
16. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 2 CH_4 + CH_3CH_3 \rightarrow NO_2N(C_2H_4)_2NNO_2 + 2 NO_2N(C_3H_6)NNO_2$	9,3	516,3
17. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 3 CH_3CH_3 \rightarrow 2 (CH_2)_3(NNO_2)_3 + C_6H_{12}$	-6,4	516,1
18. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 6 CH_4 \rightarrow 2 (CH_2)_3(NNO_2)_3 + 3 CH_3CH_3$	58,6	518,0
19. $C_6H_6(NNO_2)_6 + C_6H_{12} + 3 CH_3CH_3 \rightarrow 3 C_5H_{10}NNO_2 + (CH_2)_3(NNO_2)_3$	-62,5	516,8
20. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 3 CH_3CH_3 \rightarrow C_5H_{10}NNO_2 + NO_2N(C_2H_4)_2NNO_2 + (CH_2)_3(NNO_2)_3$	-47,1	516,9
21. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 2 CH_3CH_3 + CH_4 \rightarrow C_5H_{10}NNO_2 + NO_2N(C_3H_6)NNO_2 + (CH_2)_3(NNO_2)_3$	-6,3	516,1
22. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 4 CH_4 \rightarrow 2 (CH_2)_4(NNO_2)_3 + CH_3CH_3$	-11,3	514,4
23. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 5 CH_4 \rightarrow (CH_2)_4(NNO_2)_3 + (CH_2)_3(NNO_2)_3 + 2 CH_3CH_3$	23,7	516,2
24. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 3 CH_3CH_3 \rightarrow (CH_2)_4(NNO_2)_3 + C_5H_{10}NNO_2 + NO_2N(C_3H_6)NNO_2$	-41,2	514,3
25. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 2 CH_3CH_3 + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow (CH_2)_4(NNO_2)_3 + C_5H_{10}NNO_2 + NO_2N(C_2H_4)_2NNO_2$	-70,4	515,0
26. $2 C_6H_6(NNO_2)_6 + 6 CH_3CH_3 \rightarrow 3 (CH_2)_4(NNO_2)_4 + 2 C_6H_{12}$	-38,6	519,0
27. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 4 CH_4 \rightarrow (CH_2)_4(NNO_2)_4 + NO_2N(C_2H_4)_2NNO_2 + CH_3CH_3$	6,4	519,8
28. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 4 CH_4 \rightarrow (CH_2)_4(NNO_2)_4 + NO_2N(C_3H_6)NNO_2 + CH_3CH_2CH_3$	35,5	519,2
29. $C_6H_6(NNO_2)_6 + CH_3(CH_2)_2CH_3 + 2 CH_3CH_3 \rightarrow (CH_2)_4(NNO_2)_4 + 2 C_5H_{10}NNO_2$	-50,2	517,0
30. $C_6H_6(NNO_2)_6 + 6 CH_4 \rightarrow (CH_2)_4(NNO_2)_4 + 2 CH_3N(NO_2)CH_3 + CH_3(CH_2)_2CH_3$	39,8	518,6
Среднее		518,9

^a Циклогексан.

Рекомендованная в настоящей работе величина $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ CL-20 существенно отличается от результатов теоретических расчетов, проведенных в последние годы, где также использовались изодесмические реакции [222, 223, 224, 225]. Авторами данных работ для энтальпии образования CL-20 в газовой фазе были предложены величины 682 – 716 кДж/моль. Эти результаты в комбинации со значением энтальпии сублимации порядка 150 кДж/моль, полученным теоретической оценкой в рамках модели Политцера [223, 224], приводят к $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) \cong 550$ кДж/моль, что ставит под сомнение надежность общепринятого результата экспериментального измерения 377,4 кДж/моль. В таблице 7 приведены использовавшиеся в [222, 223, 224, 225] изодесмические реакции и полученные значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$.

Таблица 7 – Рассчитанные значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ CL-20 методом изодесмических реакций, в кДж/моль

Реакция	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$	Источник
1. $(\text{CH})_6(\text{NNO}_2)_6 + 12 \text{CH}_4 + 6 \text{NH}_3 \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{CH}_3 + 6 \text{CH}_3\text{NHCH}_3 + 6 \text{H}_2\text{NNO}_2$	691,3 ^a	[222]
	702,5 ^a	[223]
	715,9 ^a	[224]
	518,3 ^b	настоящая работа
2. $(\text{CH})_6(\text{NNO}_2)_6 + 24 \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{CH}_3 + 6 \text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_3 + 12 \text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	681,5 ^a	[225]
	515,5 ^b	настоящая работа

^a Метод B3LYP/6-31G(d). ^b Метод G4MP2. ^c Метод B3LYP/6-31G(d,p).

Как видно, в каждом случае авторами исследований была использована всего одна изодесмическая реакция и расчет проводился методом теории функционала плотности. Но что наиболее важно, были рассмотрены реакции, включающие модельные соединения с ненадежными данными по $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$. К примеру, экспериментальное значение $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ для нитрамина (H_2NNO_2) было получено с большой ошибкой, а результаты измерений для $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ неизвестны. Для метиламина CH_3NH_2 также было использовано неточное значение энтальпии образования в газе. Разница с более надежными современными данными составляет 2,5 кДж/моль, что при учете коэффициента 24 в уравнении реакции (реакция 2, таблица 7) приводит к ошибке 60 кДж/моль при расчете $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$.

Кроме того, данные изодесмические реакции являются не очень удачным выбором, поскольку в обоих случаях сохраняется только ближайшее окружение связей, но не циклическая структура системы. Но даже в этом случае, как видно из результатов расчетов G4MP2, проведенных в настоящей работе (таблица 7), возможно получить надежный результат при условии использования точных экспериментальных данных для модельных соединений и квантово-химического метода более высокого уровня.

Также была рассчитана энтальпия в газовой фазе для известного ВЭС 1,3,3-тринитроазитидина (TNAZ, **17**). Энтальпия кристаллического **17**, 36,4 кДж/моль приводится различными авторами, однако, нам не удалось найти оригинальное экспериментальное исследование. Более низкое значение 11,8 кДж/моль было получено в работе [216]. Из таблицы 5 видно, что в комбинации с экспериментальной энтальпией сублимации, это значение приводит к $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$, которая хорошо согласуется с теоретическим результатом.

В работе [201] были измерены энтальпии метилдинитрамина (**18**) и бутилдинитрамина (**21**), а данные для этилдинитрамина (**19**) и пропилдинитрамина (**20**) были получены интерполяцией результатов для **18** и **21**. Как видно из таблицы 5, рассчитанная величина, полученная из изодесмических реакций с другими нитаминами, для всех четырех соединений выше экспериментальной приблизительно на 50 кДж/моль. Такая систематическая ошибка измерения не выглядит удивительно, поскольку динитраминами представляют чрезвычайные трудности при экспериментальном исследовании из-за легкости их разложения при нагревании.

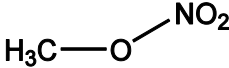
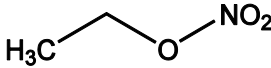
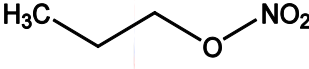
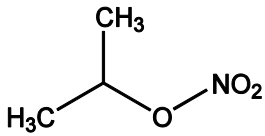
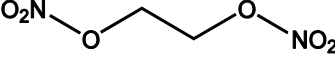
4.1.3. Нитроэфиры

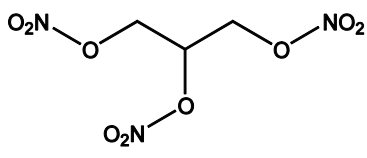
Нитроэфиры известны как эффективные ВЭС со времен открытия тринитроглицерина Собrero в 1846 и разработки динамита Нобелем в 1867 году. С тех пор, многие нитроэфиры помимо тринитроглицерина использовались в качестве компонентов взрывчатых смесей, ракетных топлив, детонаторов и энергетических пластификаторов [1].

В настоящей работе было рассмотрено несколько известных алифатических нитроэфиров с имеющимися экспериментальными данными по энтальпиям образования, в том числе тринитроглицерин. В таблице 8 приведены экспериментальные и рассчитанные значения рассмотренных соединений.

Хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных величин $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ наблюдается для нитроэфиров 1–4. Теоретическое значение энтальпии образования в газе этиленгликольдинитрата (5) $-209,7 \pm 4,0$ кДж/моль несколько ниже экспериментальных значений, лежащих в интервале от -197 до -162 кДж/моль в зависимости от используемых данных для $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж})$ и $\Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$.

Таблица 8 – Энтальпии образования нитроэфиров: экспериментальные данные и расчет $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ по изодесмическим реакциям, кДж/моль

Соединение	Эксперимент			Источник	Расчет
	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ или $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж})$	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ или $\Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$		
1. Метилнитрат (ж) 	$-156,3 \pm 4,3$	$34,1^a$	$-122,2 \pm 1,3$ $-122,2 \pm 4,3$	[226] [88] рек.	$-122,1 \pm 3,0$
2. Этилнитрат (ж) 	$-191,2$ $-190,4 \pm 0,9$	$36,4$ $36,3^a$	$-154,8$ $-154,1 \pm 1,0$	[227], рек. [88]	$-156,9 \pm 3,0$
3. Пропилнитрат (ж) 	$-214,5 \pm 1,3$	$40,6$	$-173,9$	[228] [229] [228,229], рек.	$-176,0 \pm 3,0$
4. Изопропилнитрат (ж) 	$-229,8 \pm 1,3$ $-229,7 \pm 1,3$	$38,8$ $38,7^a$ $35,3 \pm 0,6$	$-191,0 \pm 1,3$ $-194,5$	[228] [229] [88] [230] [228,230], рек.	$-193,4 \pm 3,0$
5. Этиленгликольдинитрат (ж) 	$-232,5 \pm 1,3$ $-259,0$	$67,9$ $62,3 \pm 0,4$ $70,5$	$-209,7 \pm 4,0$	[231] [232] [233] [234] [30,5] рек.	$-209,7 \pm 4,0$

6. Тринитроглицерин (ж) 	-353,9			[231]	-304,3 ± 4,0
		80,2		[232]	
	-371,5			[235]	
	-375,0			[236]	
		104,5(308 К)		[234]	
	-371,1 ± 1,7	92,0 ± 2,1	-279,1 ± 2,7	[237]	
	-370,0 ± 2,0			[238]	
-370,9 ± 3,7	100,0 ^a	-270,9 ± 5,6	[88]		
		-304,3 ± 4,0	рек.		

^a Рассчитано в настоящей работе с использованием соотношения $\Delta_{\text{vap}}H_{298}^{\circ} = \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{г}) - \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{ж})$.

Для расчета $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{г})$ тринитроглицерина было составлено восемь изодесмических реакций (см. таблицу 9), включающих родственные нитроэфиры 1–5, нитросоединения, многоатомные и одноатомные спирты и др. Полученное таким образом значение $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{г}) = -304,3 \pm 4,0$ кДж/моль является согласованным с экспериментальными данными для всех модельных соединений, а следовательно, надежным. Однако известные экспериментальные величины $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{г})$ для тринитроглицерина выше этого значения более чем на 30 кДж/моль. Данный результат выглядит удивительно, поскольку тринитроглицерин является хорошо исследованным традиционным ВЭС. Результаты измерений $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{ж})$ из различных работ хорошо согласуются между собой (см. таблицу 8), нет причин считать их неточными. А экспериментальные величины $\Delta_{\text{vap}}H_{298}^{\circ}$ довольно сильно различаются – от 80 до 100 кДж/моль. Если считать надежной величину энтальпии образования жидкого тринитроглицерина -370 кДж/моль, то величина $\Delta_{\text{vap}}H_{298}^{\circ}$ должна составлять порядка 67 кДж/моль.

Таблица 9 – G4 расчет $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{г})$ тринитроглицерина методом изодесмических реакций, в кДж/моль

Реакция	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{г})$
1. $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NO}_2 + 3 \text{CH}_4 \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	59,2	-307,3
2. $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NO}_2 + 3 \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-15,6	-302,1
3. $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NO}_2 + 3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow 3 (\text{CH}_3)_2\text{CHONO}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-65,6	-308,5
4. $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{NO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$	13,8	-303,9
5. $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NO}_2 + 6 \text{CH}_4 \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{NO}_2 + 3 \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-173,8	-303,5

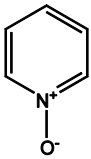
6. $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NO}_2 + 3 \text{CH}_4 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + 3 \text{CH}_3\text{NO}_2$	-273,4	-301,2
7. $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NO}_2 + 3 \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	-336,3	-303,1
8. $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NO}_2 + 3 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + 3 \text{CH}_3\text{ONO}_2$	-40,4	-305,0
Среднее		-304,3

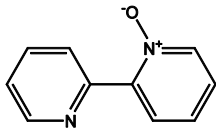
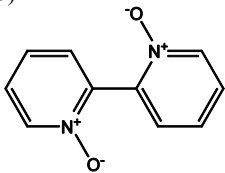
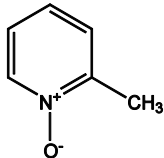
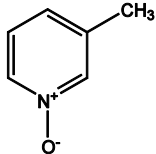
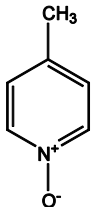
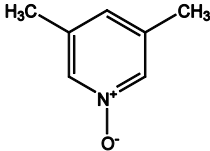
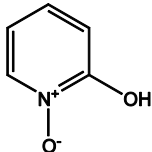
Таким образом, использование метода изодесмических реакций позволило подтвердить точность экспериментальных данных для 4 алифатических нитроэфиров и рекомендовать более надежное значение энтальпии испарения для важнейшего представителя этого класса – тринитроглицерина.

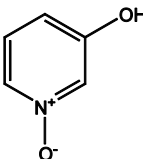
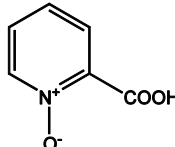
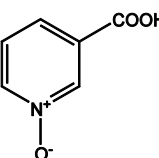
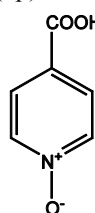
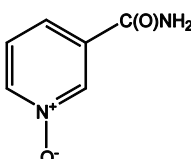
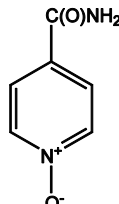
4.1.4. N-оксиды

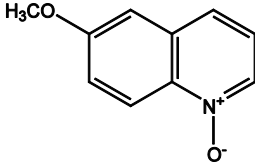
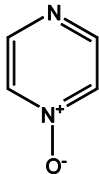
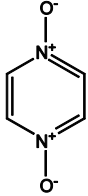
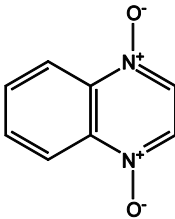
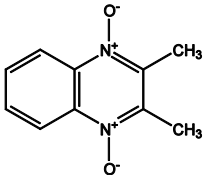
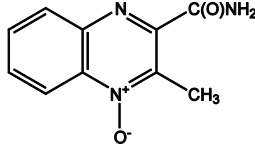
Органические соединения, содержащие в своем составе концевую связь N–O, к которым в частности относятся N-оксиды, известны как активные окисляющие агенты, что обуславливает их широкое применение в области энергетических материалов [239]. В настоящей работе энтальпии образования в газовой фазе были рассчитаны для 34 N-оксидов, включая производные пиридина, пиразина, некоторые азоксисоединения и др. В таблице 10 приведены имеющиеся в литературе экспериментальные данные по энтальпиям образования рассмотренных N-оксидов в газе и в конденсированном состоянии, а также результаты G4 расчета $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ по методу реакции атомизации и методу изодесмических реакций.

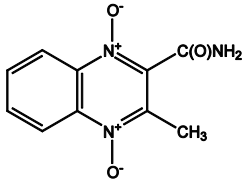
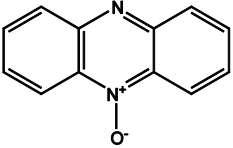
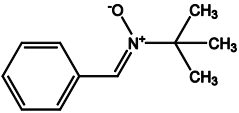
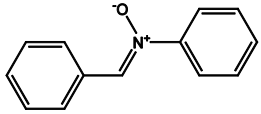
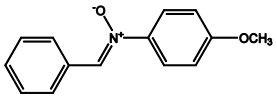
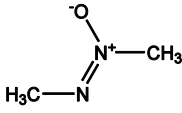
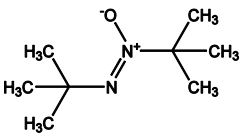
Таблица 10 – Энтальпии образования N-оксидов: экспериментальные данные и расчет $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ по изодесмическим реакциям и реакциям атомизации, кДж/моль

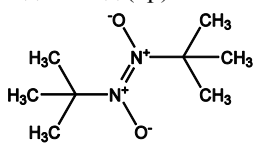
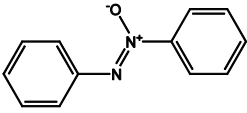
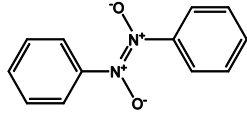
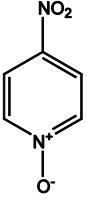
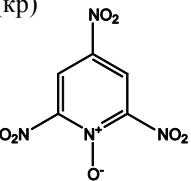
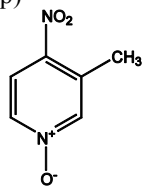
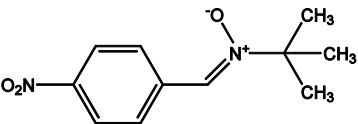
Соединение	Эксперимент			Источник	Расчет ^a
	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ или $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж})$	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ или $\Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$		$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$
1. Пиридин N-оксид (кр)	$44,1 \pm 0,5$			[240]	124,3
	$8,6 \pm 2,3$	$79,3 \pm 1,0$	$87,9 \pm 2,5$	[241,88]	
	$7,7 \pm 0,8$	$81,9 \pm 1,5$	$89,6 \pm 1,7$	[242]	
		$81,3 \pm 2,0$		[243]	
	$44,1 \pm 0,5$	$79,3 \pm 1,0$	123,4	[241,240], рек.	

2. 2,2'-Бипиридин <i>N</i> -оксид (кр) 	171,9 ± 3,3	105,1 ± 0,8	277,0 ± 3,4 265,4 ± 3,0	[244] рек.	265,4 ± 3,0 266,5
3. 2,2'-Бипиридин <i>N,N'</i> -диоксид (кр) 	16,6 ± 5,2 118,6 ± 4,0	180,0 ± 10,0 125,0 ± 2,0	196,6 ± 8,2 243,6 ± 4,5 258,8 ± 3,0	[242] [244] рек.	258,8 ± 3,0 261,9
4. 2-Метилпиридин <i>N</i> -оксид (кр) 	10,3 ± 0,8 0,4 ± 1,8	92,9 ± 1,9	93,3 ± 2,6 74,6 ± 3,0	[245] [246] рек.	74,6 ± 3,0 75,0
5. 3-Метилпиридин <i>N</i> -оксид (кр) 	8,8 ± 0,7 4,9 ± 2,3	91,0 ± 6,0 ^б	95,9 ± 6,4 88,2 ± 3,0	[245] [246] рек.	88,2 ± 3,0 88,6
6. 4-Метилпиридин <i>N</i> -оксид (кр) 	12,9 ± 0,9 -0,5 ± 2,1 5,6 ± 2,1	79,1 ± 1,3 85,3 ± 2,6	78,6 ± 2,5 90,9 ± 3,3	[245] [247] [248], рек.	89,4 ± 3,0 90,4
7. 3,5-Диметилпиридин <i>N</i> -оксид (кр) 	-31,1 ± 2,4	100,9 ± 2,3	69,8 ± 3,3 53,5 ± 3,0	[246] рек.	53,5 ± 3,0 53,3
8. 2-Гидроксипиридин <i>N</i> -оксид (кр) 	-198,7 ± 1,7	89,4 ± 0,9	-109,3 ± 1,9 -95,5 ± 3,0	[249] рек.	-95,5 ± 3,0 -94,4

9. 3-Гидроксипиридин <i>N</i> -оксид (кр) 	-171,3 ± 1,0	121,8 ± 4,4	-49,5 ± 4,5	[248], рек.	-46,6 ± 3,0 -45,5
10. Пиколиновой кислоты <i>N</i> -оксид (кр) 	-364,1 ± 1,8	94,4 ± 4,0	-269,7 ± 4,4	[248], рек.	-264,4 ± 3,0 -265,4
11. Никотиновой кислоты <i>N</i> -оксид (кр) 	-377,4 ± 1,1	152,3 ± 1,9	-225,1 ± 2,2 -247,0 ± 5,0	[250] рек.	-247,0 ± 5,0 -245,6
12. Изоникотиновой кислоты <i>N</i> -оксид (кр) 	-381,2 ± 1,3	136,1 ± 1,2	-245,1 ± 1,8 -258,7 ± 4,0	[248] рек.	-258,7 ± 4,0 -254,8
13. Никотинамид <i>N</i> -оксид (кр) 	-199,2 ± 2,1	119,2 ± 2,3	-80,0 ± 3,1 -50,3 ± 4,0	[251] рек.	-50,3 ± 4,0 -51,9
14. Изоникотинамид <i>N</i> -оксид (кр) 	-198,8 ± 2,1	125,3 ± 1,8	-73,5 ± 2,8 -54,2 ± 3,0	[251] рек.	-54,2 ± 3,0 -56,5

15. 6-Метоксихинолин <i>N</i> -оксид (кр) 	$-85,6 \pm 3,7$	$117,9 \pm 1,0$	$32,3 \pm 3,8$ $24,3 \pm 3,0$	[252] рек.	$24,3 \pm 3,0$ 19,6
16. Пиразин <i>N</i> -оксид (кр) 			$179,2 \pm 5,0$	рек.	$179,2 \pm 5,0$ 182,7
17. Пиразин <i>N,N'</i> -диоксид (кр) 	$69,6 \pm 1,7$	$116,9 \pm 0,8$	$186,5 \pm 1,9$	[253], рек.	$180,7 \pm 4,0$ 183,0
18. Хиноксалин <i>N,N'</i> -диоксид (кр) 	$115,1 \pm 1,4$	$112,0 \pm 1,9$	$227,1 \pm 2,4$	[253], рек.	$228,0 \pm 4,0$ 224,0
19. 2,3-Диметилхиноксалин <i>N,N'</i> -диоксид (кр) 	$25,0 \pm 3,6$	$124,4 \pm 2,7$	$149,4 \pm 4,5$ $133,1 \pm 4,0$	[254] рек.	$133,1 \pm 4,0$ 129,4
20. 3-Метил-2-хиноксалинкарбоксамид <i>N</i> -оксид (кр) 	$-111,9 \pm 7,5$	$138,0 \pm 0,6$	$26,1 \pm 7,5$ $5,2 \pm 4,0$	[255] рек.	$5,2 \pm 4,0$ -2,6

<p>21. 3-Метил-2-хиноксалинкарбоксамид <i>N,N'</i>-диоксид (кр)</p> 	-146,9 ± 4,1	166,6 ± 3,7	19,7 ± 5,5 7,8 ± 4,0	[256] рек.	7,8 ± 4,0 -3,0
<p>22. Феназин <i>N</i>-оксид (кр)</p> 	197,3 ± 4,4	100,0 ± 1,3	297,3 ± 4,8	[257], рек.	294,2 ± 5,0 294,3
<p>23. <i>N</i>-фенилметилден-трет-бутиламин <i>N</i>-оксид (кр)</p> 	-55,9 ± 1,8	86,8 ± 0,9	30,9 ± 2,0	[258], рек.	30,8 ± 3,0 27,5
<p>24. <i>N</i>-фенилметилениланилин <i>N</i>-оксид (кр)</p> 	148,0 ± 2,0	115,0 ± 0,8	263,0 ± 2,1	[259], рек.	259,0 ± 3,0 259,9
<p>25. <i>N</i>-(4-метоксифенилметил)анилин <i>N</i>-оксид (кр)</p> 	-20,9 ± 2,2	130,6 ± 1,2	109,7 ± 2,5	[259], рек.	107,4 ± 4,0 101,7
<p>26. <i>транс</i>-Азометан <i>N,N'</i>-диоксид (кр)</p> 	0,8 ± 1,7	69,9 ± 2,1	70,7 ± 4,2 60,8 ± 5,0	[260] рек.	60,8 ± 5,0 59,3
<p>27. Ди-трет-бутилдиазен <i>N</i>-оксид (ж)</p> 	-153,5 ± 2,1	45,9 ± 0,1	-107,6 ± 2,1 -118,2 ± 4,0	[261] рек.	-118,2 ± 4,0 -117,2

28. Ди- <i>трет</i> -бутилдиазен N,N' -диоксид (кр) 	$-209,6 \pm 1,7$	$76,1 \pm 0,8$	$-133,5 \pm 2,5$ $-112,5 \pm 5,0$	[262] рек.	$-112,5 \pm 5,0$ -111,6
29. Азобензол N -оксид (кр) 	$243,4 \pm 2,2$	$98,6 \pm 0,9$	$342,0 \pm 2,4$	[259], рек.	$339,7 \pm 4,0$ 340,5
30. Азобензол N,N' -диоксид (кр) 	$241,4 \pm 2,8$	80,8 $87,0 \pm 0,8$	$328,4 \pm 2,9$ $362,4 \pm 6,0$	[263] [262] рек.	$362,4 \pm 6,0$ 362,0
31. 4-Нитропиридин N -оксид (кр) 	$17,1 \pm 0,8$ $11,7 \pm 1,7$	$108,9 \pm 0,3$ $89,1 \pm 2,5$	$126,0 \pm 0,9$ 100,8 $116,1 \pm 4,0$	[250] [247] рек.	$116,1 \pm 4,0$ 106,9
32. 2,4,6-Тринитропиридин N -оксид (кр) 	$102,1 \pm 1,3$	$106,3 \pm 2,9$	$208,4 \pm 3,2$	[247], рек.	$212,9 \pm 5,0$ 184,7
33. 3-Метил-4-нитропиридин N -оксид (кр) 	$-19,5 \pm 3,4$	$106,7 \pm 2,0$	$87,2 \pm 3,9$	[248], рек.	$87,0 \pm 4,0$ 77,1
34. N -(4-Нитрофенилметил)- <i>трет</i> -бутиламин N -оксид (кр) 	$-105,4 \pm 1,2$	$116,5 \pm 3,1$	$11,1 \pm 3,6$	[258], рек.	$12,3 \pm 4,0$ 0,1

^a Жирным шрифтом выделены значения, полученные методом изодесмических реакций, величина, рассчитанная по реакции атомизации приведена ниже. ^b Теоретическая оценка на основании экспериментальных данных для изомерных соединений.

Для 14 соединений (**1**, **6**, **9**, **10**, **17**, **18**, **22-25**, **29**, **32-34**) теоретический расчет подтвердил экспериментальную величину. Для остальных соединений для $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ была рекомендована теоретическая величина, согласованная с экспериментальными данными для родственных *N*-оксидов и соединений из других классов. Для большинства соединений из этого набора абсолютное отклонение рассчитанной величины от экспериментальной составляет от 8 до 20 кДж/моль, за исключением пяти соединений (**11**, **13**, **20**, **28**, **30**), для которых отклонение превышает 20 кДж/моль.

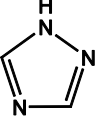
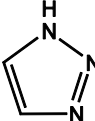
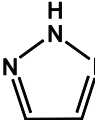
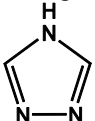
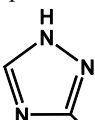
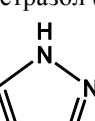
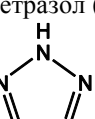
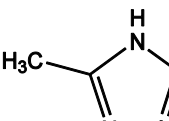
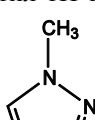
Для транс-азометан *N,N'*-диоксида (**26**) рассчитанное значение на 10 кДж/моль ниже экспериментального (см. таблицу 10). В настоящей работе для **26** рекомендована теоретическая величина $60,8 \pm 5,0$ кДж/моль, как более точная, полученная на основании расчета по изодесмическим реакциям. Для пиразин *N*-оксида (**16**) значение $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ определено впервые.

Как видно из таблицы 10, для *N*-оксидов наблюдается согласие между результатами расчета энтальпии образования в газовой фазе по двум методам. Среднее абсолютное отклонение между $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$, рассчитанными по методу реакций атомизации и изодесмическим реакциям, составляет 2,4 кДж/моль, если из рассмотрения исключить нитро производные. Для последних расхождение значительно больше (10–30 кДж/моль), что подтверждает заключение о том, что использование метода реакции атомизации в случае нитросоединений приводит к систематической ошибке расчета. Квантово-химический расчет энтальпии образования соединений, содержащих в своем составе нитрогруппу представляет наибольшие трудности.

4.1.5. Азотсодержащие гетероциклы

Надежные величины $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ простых триазолов и тетразолов, а также их производных необходимы при оценке энтальпии образования по методу изодесмических реакций новых ВЭС, построенных на их основе. В таблице 11 приведены результаты расчетов $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ для рассмотренных соединений, проведенных методом G4. В немногочисленных случаях, когда имелись данные измерений, мы получили хорошее согласие теоретического и экспериментального значения. Значительное расхождение 12,6 кДж/моль наблюдается лишь для 1-метил-1*H*-тетразола (**9**). В данном случае, вероятнее всего, имеет место ошибка в экспериментальном значении, поскольку для родственного ему 5-метил-1*H*-тетразола (**8**) получено хорошее согласие с расчетом.

Таблица 11 – Энтальпии образования триазолов и тетразолов: экспериментальные данные и G4 расчет $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г), кДж/моль

Соединение	Эксперимент			Источник	Расчет
	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр)	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г)		$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г), расчет
1. 1Н-1,2,4-триазол (кр) 	109,2 ± 0,9 107,9 ± 0,5 113,1 ± 1,4 108,7 ± 0,4	84,0 ± 0,7 80,7 ± 0,5	192,7 ± 0,8	[264] [265] [266] [267,88], рек. [268]	190,3 ^a
2. 1Н-1,2,3-триазол (ж) 			259,6 ± 4,0	рек.	259,6 ± 4,0
3. 2Н-1,2,3-триазол (кр) 			244,3 ± 4,0	рек.	244,3 ± 4,0
4. 4Н-1,2,4-триазол (кр) 			212,8 ± 4,0	рек.	212,8 ± 4,0
5. 3-нитро-1Н-1,2,4-триазол (кр) 			213,6 ± 4,0	рек.	213,6 ± 4,0
6. 1Н-тетразол (кр) 	237,1 236,0 ± 0,4 237,1 ± 0,9 237,0 ± 0,8	97,3 85,0 ± 3,0 90,1 ± 1,6 89,6 ± 0,5 97,5 ^б	334,4 321,0 327,2 ± 1,8 334,5 ± 4,2	[269] [270] [271], рек. [272] [88]	330,7 ^a
7. 2Н-тетразол (кр) 			323,5 ± 4,0	рек.	323,5 ± 4,0
8. 5-метил-1Н-тетразол (кр) 	184,4 ± 2,6	96,3 ± 0,5	280,7 ± 2,6	[271,88], рек.	281,3 ± 4,0
9. 1-метил-1Н-тетразол (кр) 	234,7 ± 0,5	88,2 ± 1,9	322,9 ± 2,0 310,3 ± 4,0	[271,88] рек.	310,3 ± 4,0

^a Расчет методом реакции атомизации. ^б Рассчитано в настоящей работе с использованием соотношения $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$.

4.1.6. Фуразаны и фуроксаны

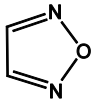
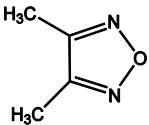
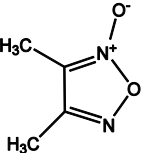
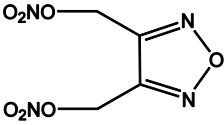
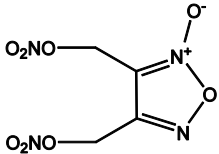
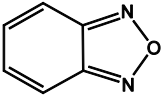
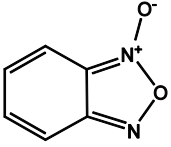
Концепция сочетания в одном соединении функциональных составляющих с высокой энергоемкостью и окислительными свойствами является одной из наиболее популярных в разработке новых ВЭС. В связи с этим, производные 1,2,5-оксидазола (фуразана), в которых, по сравнению с триазолом, происходит замена одного атома азота на кислород (что приводит к улучшению кислородного баланса), составляют перспективное семейство энергетических соединений. Чаще всего в их структуре присутствуют функциональные группы, такие как NO_2 , NH_2 и др., что увеличивает энергоемкость нового материала [1].

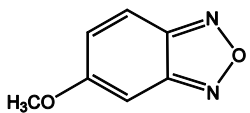
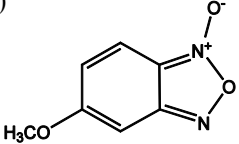
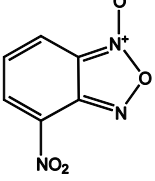
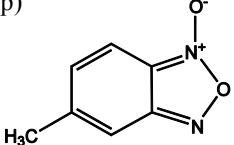
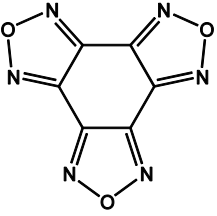
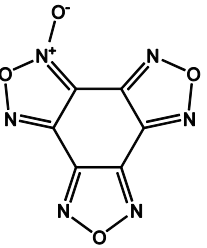
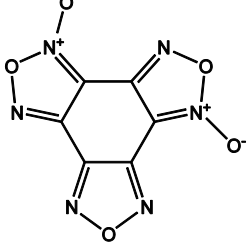
Только для небольшого числа синтезированных фуразанов и фуроксанов были получены экспериментальные данные по энтальпиям образования. Для некоторых из них в настоящей работе был выполнен расчет $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) методами реакции атомизации и методом изодесмических реакций. Результаты расчетов и сравнение их с имеющимися в литературе данными приведены в таблице 12.

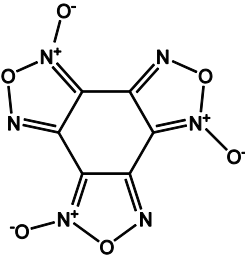
Для фуразана (1) неизвестны экспериментальные данные по энтальпиям образования. В таблице 12 рекомендована теоретическая величина для $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) = $196,6 \pm 4,0$ кДж/моль на основании расчета по изодесмическим реакциям. Следует отметить, что данная величина согласуется со значением, полученным по методу реакции атомизации, а также с результатами расчетов в литературе, к примеру, $196,2$ кДж/моль получили Жанг и коллеги в работе [273].

Рассчитанное значение энтальпии образования для газообразного 4,5-бис(нитратометил)фуразана (4) находится в хорошем согласии с результатами, полученными в работе [274]. Однако для второго соединения, исследованного авторами, 4,5- бис(нитратометил)фуроксана (5), расчет $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) позволил обнаружить ошибку экспериментального измерения порядка 20 кДж/моль. Для бензофуразана (6) расчет подтвердил экспериментальную величину, а для бензофуроксана (7) в настоящей работе рекомендовано более точное значение $293,2 \pm 3,0$ кДж/моль, согласованное с экспериментальными данными для других фуразанов и фуроксанов, в том числе бензофуразана.

Таблица 12 – Энтальпии образования фуразанов и фуроксанов: экспериментальные данные и расчет $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ по изодесмическим реакциям и реакциям атомизации, кДж/моль

Соединение	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ или $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж})$	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ или $\Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$	Источник	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$, расчет ^a
1. Фуразан (ж) 			$196,6 \pm 4,0$	рек.	$196,6 \pm 4,0$ 195,8
2. 3,4-Диметилфуразан (ж) 	$56,1 \pm 3,8$	$51,0 \pm 0,8$	$107,1 \pm 4,6$	[275], рек.	$106,7 \pm 3,0$ 108,2
3. 3,4-Диметилфуроксан (ж) 	$45,2 \pm 0,8$	$56,9 \pm 0,8$	$102,1 \pm 2,5$	[275], рек.	$100,8 \pm 3,0$ 103,5
4. 4,5-Бис(нитратометил)фуразан (ж) 	$-47,7 \pm 1,7$	$58,6 \pm 0,8$	$10,9 \pm 2,5$	[274], рек.	$9,1 \pm 3,0$ -0,6
5. 4,5-Бис(нитратометил)фуроксан (ж) 	$-43,1 \pm 0,4$	$64,4 \pm 0,8$	$21,3 \pm 1,3$ $2,1 \pm 3,0$	[274] рек.	$2,1 \pm 3,0$ -7,7
6. Бензофуразан (кр) 	$235,8 \pm 1,4$	$64,4 \pm 1,6$	$300,2 \pm 2,1$	[257], рек.	$301,5 \pm 3,0$ 299,2
7. Бензофуроксан (кр) 	$218,9 \pm 1,4$	$79,6 \pm 1,7$	$298,5 \pm 2,2$ $293,2 \pm 3,0$	[257] рек.	$293,2 \pm 3,0$ 292,7

8. 5-Метоксибензофуразан (кр) 	$57,9 \pm 1,7$	$89,2 \pm 0,7$	$147,1 \pm 1,8$ $138,8 \pm 3,0$	[276] рек.	$138,8 \pm 3,0$ 135,1
9. 5-Метоксибензофуразан-1-оксид (кр) 	$52,3 \pm 3,3$	$96,0 \pm 1,6$	$148,3 \pm 3,7$ $131,8 \pm 3,0$	[276] рек.	$131,8 \pm 3,0$ 128,6
10. 4-Нитробензофуразан-1-оксид (кр) 	$202,6 \pm 2,1$	$97,3 \pm 1,6$	$299,9 \pm 2,6$ $307,1 \pm 4,0$	[276] рек.	$307,1 \pm 4,0$ 297,1
11. 5-Метилбензофуразан-1-оксид (кр) 	$175,2 \pm 1,8$	$92,2 \pm 1,2$	$267,4 \pm 2,2$ $255,1 \pm 4,0$	[276] рек.	$255,1 \pm 4,0$ 255,2
12. Бензотрифуразан (кр) 	$638,1 \pm 2,5$	$95,8 \pm 3,8$ (303-333 K)	$733,9 \pm 4,5$ $701,5 \pm 6,0$	[277] рек.	$701,5 \pm 6,0$ 699,6
13. Бензотрифуразан 1-оксид (кр) 	$633,8 \pm 4,6$	$102,1^{\delta}$	736,0 $700,0 \pm 6,0$	[277] рек.	$700,0 \pm 6,0$ 698,7
14. Бензотрифуразан 1,7-диоксид (кр) 	$625,5 \pm 0,8$	$118,0^{\delta}$	743,5 $699,4 \pm 7,0$	[277] рек.	$699,4 \pm 7,0$ 697,6

15. Бензотрифуразан 1,7,12-триоксид (кр) 	643,5			[35]	697,2 ± 7,0
	601,7			[186]	696,5
	604,6			[278]	
	628,0			[279]	
	580,7 ± 3,8	172,0 ± 2,5 (363-433 K)	752,7 ± 4,6	[277]	
			697,2 ± 7,0	рек.	

^a Жирным шрифтом выделены значения, полученные методом изодесмических реакций, величина, рассчитанная по реакции атомизации приведена ниже. ^б Значение получено теоретической оценкой по методу, основанному на корреляции энтальпии испарения с плотностью и структурными особенностями соединения [280].

В работе [277] Матюшин и др. приводят результаты измерения энтальпий образования бензотрифуразана (**12**) и трех бензотрифуроксанов (**13-15**). Энтальпия сублимации экспериментально была определена из зависимости давления пара от температуры для **12** и **15**, авторы также теоретически оценили значения $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$ для **13** и **14** по методу, описанному в работе [280]. Как видно из таблицы 12, для всех четырех соединений рассчитанная величина значительно выше экспериментальной. В этом случае трудно сказать, с чем связана неточность экспериментальных данных, с ошибкой измерения энтальпии сгорания или энтальпии сублимации.

Среднее абсолютное отклонение между $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{г})$, рассчитанными по методу реакций атомизации и изодесмическим реакциям, составляет 1,7 кДж/моль, если из рассмотрения, как в случае *N*-оксидов (раздел 4.1.4), исключить нитропроизводные.

Полученный в настоящей работе набор взаимно согласованных величин $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{г})$ может быть использован для предсказания энтальпий образования многих других фуразанов и фуроксанов, для которых неизвестны экспериментальные данные.

4.2. Расчет энтальпии сублимации

В качестве модели для предсказания энтальпии сублимации была выбрана модель молекулярного электростатического потенциала (см. раздел 2.5.2), которую, по сравнению с предыдущими исследованиями [117,118,119,120], предполагалось улучшить за счет рассмотрения значительно большего количества экспериментальных данных, а также использования дополнительных параметров ЭП. При этом принципиальным отличием настоящей работы от всех предшествующих (включая работы, использующие метод групповых вкладов и QSPR) является предварительный анализ точности опубликованных значений энтальпии сублимации и формирование набора достоверных экспериментальных значений $\Delta_{sub}H_{298}^{\circ}$.

В настоящей работе было выбрано 185 CHNO соединений с известными экспериментальными значениями энтальпии сублимации. Среди них алифатические и ароматические молекулы с нитро-, amino-, нитрамино-, нитрозо- функциональными группами, N-оксиды, амиды, азиды, а также различные NO гетероциклы. Для подтверждения надежности экспериментальной величины дополнительно проводился G4 расчет энтальпии образования в газовой фазе для каждого соединения методами реакции атомизации и изодесмических реакций. Затем сравнивалось значение рассчитанной энтальпии образования в газовой фазе и экспериментальной величины, полученной комбинацией измеренной $\Delta_{sub}H_{298}^{\circ}$ и $\Delta_f H_{298}^{\circ}(кр)$ по уравнению (7). При согласии теоретической и экспериментальной $\Delta_f H_{298}^{\circ}(г)$ (в пределах 5 кДж/моль) величина $\Delta_{sub}H_{298}^{\circ}$ считалась надежной.

Набор экспериментальных данных по $\Delta_{sub}H_{298}^{\circ}$ был разделен на 2 части: обучающий (training) набор из 148 соединений (80%) и тестовый (test) набор из 37 соединений (20%). Первый набор использовался для определения коэффициентов модели, а второй – для её тестирования. Все 185 соединений были отсортированы по брутто-формуле и каждое пятое соединение было отобрано в тестовый набор.

Уравнение (43), предложенное Политцером и коллегами (см. раздел 2.5.2), включает в качестве параметров площадь поверхности молекулы и функции, отражающие распределение электростатического потенциала на молекулярной поверхности. Очевидно, что включение дополнительных параметров, характеризующих распределение ЭП, будет приводить к увеличению точности расчета. Мы проанализировали различные

формы уравнения, включающие дополнительный параметр Π и обнаружили, что точность расчета заметно повышается, если использовать уравнение следующего вида:

$$\Delta_{\text{sub}}H = a(SA)^2 + b\sqrt{\sigma_{\text{tot}}^2\nu} + c\Pi + d \quad (53)$$

В таблице 13 приведены экспериментальные значения энтальпии сублимации и рассчитанные по уравнению (53) для обучающего набора соединений, а также отклонение рассчитанной величины от экспериментальной. Из-за большого количества соединений в тексте диссертации невозможно привести все ссылки на экспериментальные данные, а также рассчитанные значения SA , $\sigma_{\text{tot}}^2\nu$ и Π . Всю эту информацию можно будет найти в статье, отправленной в редакцию журнала Computational Materials Science или получить по запросу от автора.

Таблица 13 – Экспериментальные значения энтальпии сублимации и отклонение рассчитанной величины от экспериментальной для обучающего набора 148 соединений, кДж/моль

Формула	Соединение	$\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$ (эксп)	Δ (эксп.- расчет)
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Мочевина	$97,6 \pm 1,0$	-7,2
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2$	N-Метилнитрамин	$74,5 \pm 0,3$	-14,1
CH_5NO	N-Метилгидроксиламин	56,6	-11,2
$\text{CH}_5\text{N}_3\text{O}$	1-Метил-1-нитрозогидразин	$79,5 \pm 0,4$	-3,9
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$	1 <i>H</i> -1,2,4-Триазол	$84,0 \pm 0,7$	-10,5
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	Оксамид	$117,3 \pm 1,2$	19,7
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	1,2-Динитроэтан	$81,6 \pm 0,8$	-8,2
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$	5-метил-1 <i>H</i> -тетразол	$96,3 \pm 0,5$	-11,1
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	N-Метилмочевина	$95,5 \pm 0,5$	-7,8
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	N,N-Диметилнитрамин	69,9	-9,1
$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$	Парабановая кислота	$119,4 \pm 0,6$	22,9
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$	1,3,5-Триазин	$54,2 \pm 0,2$	-4,4
$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	1 <i>H</i> -Пиразол	$74,0 \pm 0,4$	-10,0
$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$	2-Метил-4-нитро-1,2,3-триазол	$74,7 \pm 3,1$	-15,1
$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$	1,3,3-Тринитроазетидин	98,8	6,8
$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$	2-Азетидинон	$77,4 \pm 0,3$	-3,5
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	N-Ацетилмочевина	$103,1 \pm 0,7$	6,4
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$	1,3-Динитроимидазолидин	$105,4 \pm 1,7$	8,8
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$	1,3,5-Тринитрозо-1,3,5-триазациклогексан	112,6	9,1
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	Этилкарбамат	76,3	-15,5
$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$	Фумаронитрил	68,6	-18,1
$\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_3$	2-Нитрофуран	$75,3 \pm 2,1$	-10,1
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	Пиразин	$57,5 \pm 0,4$	-6,8
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	Урацил	$128,0 \pm 2,0$	22,4
$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	2-Метилимидазол	$88,4 \pm 0,7$	-8,1

$C_4H_6N_2O_2$	5,6-Дигидроурацил	$115,4 \pm 1,0$	18,0
$C_4H_6N_4O_2$	1-Этил-4-нитро-1,2,3-триазол	$94,9 \pm 0,8$	-12,6
$C_4H_6N_4O_8$	1,1,1,3-Тетранитро-2-метилпропан	$94,1 \pm 0,8$	-2,6
$C_4H_6N_4O_8$	1,1,3,3-Тетранитробутан	$87,9 \pm 1,3$	-17,4
$C_4H_6N_4O_8$	2,2,3,3-Тетранитробутан	$78,2 \pm 1,3$	-6,5
$C_4H_8N_4O_2$	1,4-Динитрозопиперазин	$101,3 \pm 0,8$	9,9
$C_4H_8N_4O_4$	1,4-Динитропиперазин	$111,3 \pm 0,8$	12,8
$C_4H_{10}N_4O_4$	<i>N,N'</i> -Диметил- <i>N,N'</i> -динитроэтан-1,2-диамин	$110,9 \pm 1,3$	11,0
$C_5H_2N_4O_7$	2,4,6-Тринитропиридин <i>N</i> -оксид	$106,3 \pm 2,9$	1,3
$C_5H_3N_3$	1,1,1-Трицианоэтан	$73,9 \pm 0,5$	-17,5
C_5H_5NO	4-Гидроксипиридин	$103,8 \pm 1,7$	12,6
$C_5H_5NO_2$	3-гидроксипиридин <i>N</i> -оксид	$121,8 \pm 4,4$	10,5
$C_5H_5NO_2$	<i>N</i> -Метилмалеимид	$73,3 \pm 0,5$	-0,4
$C_5H_5N_3O$	Пиразинамид	$102,0 \pm 2,1$	5,5
$C_5H_6N_2$	2-Аминопиридин	$78,7 \pm 0,9$	0,4
$C_5H_6N_2$	4-Аминопиридин	$88,1 \pm 1,1$	-7,5
$C_5H_6N_2O_2$	Гидразид 2-фуранкарбоновой кислоты	$99,0 \pm 0,7$	7,0
$C_5H_7NO_2$	2,6-Пиперидиндион	$94,1 \pm 1,6$	10,8
$C_5H_7NO_2$	<i>N</i> -Метилсукцинимид	$80,1 \pm 0,3$	-0,4
$C_5H_8N_2$	2,3-Диазобикакло[2,2,1]гепт-2-ен	$55,3 \pm 0,6$	-7,3
$C_5H_8N_2$	3,5-Диметилпиразол	$83,4 \pm 2,4$	-3,5
$C_5H_8N_2$	2-Этилимидазол	$89,6 \pm 0,4$	-7,5
$C_5H_8N_2O$	5-Амино-3,4-диметилизоксазол	$87,9 \pm 2,5$	-12,1
$C_6H_2N_4$	2,3-Дицианопиперазин	$89,1 \pm 2,7$	-13,2
$C_6H_3N_3O_6$	1,3,5-Тринитробензол	$107,3 \pm 0,6$	8,1
$C_6H_3N_3O_8$	Тринитрорезорцин	$120,8 \pm 1,1$	12,8
$C_6H_4N_2$	2-Цианопиридин	$70,7 \pm 1,2$	-19,2
$C_6H_4N_2$	4-Цианопиридин	$73,2 \pm 0,6$	-6,4
$C_6H_4N_2O$	Бензофуразан	$64,4 \pm 1,6$	-12,1
$C_6H_4N_2O_4$	1,2-Динитробензол	$95,5 \pm 0,9$	-1,6
$C_6H_4N_2O_4$	1,3-Динитробензол	$87,0 \pm 0,8$	-3,7
$C_6H_4N_2O_5$	2,4-Динитрофенол	$104,6 \pm 4,2$	12,5
$C_6H_4N_4O_6$	2,4,6-Тринитроанилин	$125,3 \pm 0,8$	18,1
$C_6H_5NO_2$	Пиколиновая кислота	$98,0 \pm 2,3$	4,4
$C_6H_5NO_3$	2-Нитрофенол	$75,4 \pm 0,4$	-2,7
$C_6H_5NO_3$	4-Нитрофенол	$100,4 \pm 0,2$	-5,2
$C_6H_5NO_3$	<i>N</i> -Оксид пиколиновой кислоты	$94,4 \pm 4,0$	-6,9
$C_6H_5NO_4$	1,2-Дигидрокси-4-нитробензол	$121,1 \pm 1,4$	11,2
$C_6H_5NO_5$	Метил 5-нитро-2-фуранкарбоксилат	$104,2 \pm 2,1$	11,0
$C_6H_6N_2O$	Пиколинамид	$93,1 \pm 3,3$	0,4
$C_6H_6N_2O_2$	2-Нитроанилин	$89,0 \pm 0,7$	-12,5
$C_6H_6N_2O_2$	3-Нитроанилин	$108,0 \pm 3,0$	0,6
$C_6H_6N_2O_2$	4-Нитроанилин	$100,8 \pm 1,3$	-18,2
C_6H_7NO	4-Метилпиридин <i>N</i> -оксид	$85,3 \pm 2,6$	1,0
$C_6H_9N_3O$	1,3,5-Триметил-4-нитропиразол	$88,0 \pm 2,0$	-13,8
$C_6H_9N_3O_3$	Триметил изоцианурат	$88,2 \pm 1,2$	3,1
$C_6H_{11}NO$	Капролактам	$87,3 \pm 0,2$	5,6
$C_6H_{12}N_2$	3,3,4,4-Тетраметил-1,2-диазетин	$62,3 \pm 1,0$	-9,2
$C_6H_{12}N_4$	Гексаметилентетрамин	$79,6 \pm 0,4$	14,4

C ₇ H ₄ N ₂ O ₂	4-нитробензонитрил	91,1 ± 1,3	-0,3
C ₇ H ₅ NO ₂	2-Бензоксазолинон	97,6 ± 2,2	-8,2
C ₇ H ₅ NO ₄	3-Нитробензойная кислота	110,0 ± 0,4	8,4
C ₇ H ₅ NO ₄	4-Нитробензойная кислота	119,2 ± 0,6	22,0
C ₇ H ₅ NO ₄	5-Нитро-1,3-бензодиоксол	97,4 ± 2,2	-3,6
C ₇ H ₅ N ₃ O ₈	N-Метил-N,2,4,6-тетранитроанилин	133,8 ± 1,6	0,2
C ₇ H ₆ N ₂	1H-Бензимидазол	102,2 ± 0,4	2,1
C ₇ H ₆ N ₂ O	1,2-Дигидро-3H-индазол-3-он	127,6 ± 1,5	18,8
C ₇ H ₆ N ₂ O	1,3-Дигидро-2H-бензимидазол-2-он	126,4 ± 2,4	17,3
C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	2,4-Динитрометилбензол	95,8 ± 1,3	0,3
C ₇ H ₆ N ₄	1-Фенил-1H-тетразол	104,0 ± 3,0	-1,8
C ₇ H ₇ NO ₂	2-Аминобензойная кислота	104,9 ± 1,0	21,3
C ₇ H ₇ NO ₂	4-Метилнитробензол	74,8 ± 1,0	-13,3
C ₇ H ₇ NO ₂	4-Аминобензойная кислота	116,1 ± 3,7	10,4
C ₇ H ₇ NO ₃	3-Метил-4-нитрофенол	108,3 ± 0,4	-1,5
C ₇ H ₇ NO ₄	4-Метокси-2-нитрофенол	90,8 ± 1,7	1,6
C ₇ H ₇ NO ₄	2-Метокси-5-нитрофенол	106,2 ± 2,2	-8,0
C ₇ H ₈ N ₂ O	2-Аминобензамид	106,8 ± 0,2	10,7
C ₇ H ₈ N ₂ O	4-Аминобензамид	131,0 ± 0,4	16,3
C ₈ H ₄ N ₂	Фталонитрил	86,9 ± 1,5	-13,7
C ₈ H ₅ NO ₂	Фталимид	106,9 ± 1,2	13,5
C ₈ H ₅ NO ₂	1H-Индол-2,3-дион	118,8 ± 5,1	7,1
C ₈ H ₆ N ₂	Фталазин	82,3 ± 2,3	-13,0
C ₈ H ₆ N ₂	Хиназолин	76,6 ± 1,4	-4,5
C ₈ H ₆ N ₂ O ₂	5-Нитроиндол	110,5 ± 1,0	-11,6
C ₈ H ₆ N ₂ O ₂	Хиназолин 1,4-диоксид	112,0 ± 1,9	15,1
C ₈ H ₆ N ₄	Монобензо-1,3а,4,6а-тетразапентален	74,9 ± 2,9	-10,8
C ₈ H ₇ N	1H-Индол	77,6 ± 1,1	-1,3
C ₈ H ₇ NO	Оксиндол	99,7 ± 2,5	3,5
C ₈ H ₇ NO ₃	3-Нитроацетофенон	99,1 ± 0,4	7,6
C ₈ H ₈ N ₂ O ₂	5-Нитроиндолин	109,8 ± 0,8	-5,4
C ₈ H ₈ N ₄ O ₃	4-N,N'-Диметиламино-7-нитробензофуразан	134,2 ± 3,4	4,4
C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	N,N-Диметил-3-нитроанилин	92,7 ± 0,3	-7,7
C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	N,N-Диметил-4-нитроанилин	102,7 ± 1,0	-8,1
C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₃	Барбитал	117,3 ± 0,6	12,6
C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	5-Нитрохинолин	94,2 ± 0,7	2,3
C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	6-Нитрохинолин	103,8 ± 1,0	6,5
C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	8-Нитрохинолин	106,7 ± 0,9	-1,5
C ₉ H ₇ NO ₂	N-Метилфталимид	91,1 ± 0,5	0,2
C ₉ H ₇ N ₃ O ₂	5-Амино-6-нитрохинолин	136,4 ± 0,8	18,8
C ₉ H ₈ N ₂	5-Аминохинолин	103,3 ± 3,4	6,6
C ₉ H ₈ N ₂	6-Аминохинолин	105,7 ± 1,0	8,1
C ₉ H ₉ N ₃ O ₆	1,3,5-Триметил-2,4,6-тринитробензол	103,6 ± 1,2	-7,4
C ₉ H ₁₁ NO ₂	2,4,6-Триметилнитробензол	78,6 ± 1,0	-11,7
C ₁₀ H ₆ N ₂	2-Цианохинолин	94,4 ± 0,7	-9,8
C ₁₀ H ₆ N ₂	3-Цианохинолин	94,2 ± 0,8	-5,2
C ₁₀ H ₈ N ₂	2,2'-Бипиридин	81,8 ± 2,3	1,2
C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂	1-(2-Нитрофенил)пиррол	101,3 ± 0,4	-5,1
C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂	1-(4-Нитрофенил)пиррол	112,4 ± 0,4	5,9

$C_{10}H_8N_2O_2$	2-Метил-8-нитрохинолин	$111,0 \pm 0,8$	-3,3
$C_{10}H_9N$	2-Аминафталин	93,7	7,7
$C_{10}H_{10}N_2$	2,3-Диметилхиноксалин	$85,8 \pm 1,8$	3,6
$C_{10}H_{10}N_2$	1,8-Диаминафталин	$99,0 \pm 0,7$	10,2
$C_{10}H_{15}NO_2$	1-Нитроадамantan	$63,6 \pm 1,0$	-12,6
$C_{11}H_{11}N_3O$	3,5-Диметил-1-фенил-4-нитрозопиразол	$100,4 \pm 2,2$	-17,6
$C_{11}H_{14}N_2O_3$	4-Нитробензилиден-трет-бутиламин <i>N</i> -оксид	$116,5 \pm 3,1$	-18,8
$C_{11}H_{15}NO$	Бензилиден-трет-бутиламин <i>N</i> -оксид	$86,8 \pm 0,9$	-18,9
$C_{12}H_8N_2$	Феназин	$91,8 \pm 2,1$	3,6
$C_{12}H_9N$	Карбазол	$103,3 \pm 1,1$	12,8
$C_{12}H_{10}N_2$	<i>цис</i> -Азабензол	$92,9 \pm 0,1$	-5,2
$C_{12}H_{10}N_2$	<i>транс</i> -Азабензол	$93,6 \pm 1,9$	3,8
$C_{12}H_{10}N_2O$	Азабензол <i>N</i> -оксид	$98,6 \pm 0,9$	-1,2
$C_{12}H_{11}N$	2-Аминодифенил	90,6	-1,1
$C_{12}H_{11}N$	Дифениламин	$95,2 \pm 0,6$	4,0
$C_{13}H_9N$	Акридин	$94,5 \pm 2,0$	3,1
$C_{13}H_9N$	Фенантридин	$98,6 \pm 4,0$	6,8
$C_{13}H_9NO_2$	2-Нитрофлуорен	$114,2 \pm 2,5$	-2,2
$C_{13}H_{10}N_4$	1,5-Дифенил-1 <i>H</i> -тетразол	121,5	-5,7
$C_{13}H_{10}N_4$	2,5-Дифенил-2 <i>H</i> -тетразол	119,7	5,3
$C_{13}H_{11}N$	<i>N</i> -Фенилметиленфениламин	$93,7 \pm 0,9$	-3,3
$C_{13}H_{11}NO_2$	<i>N</i> -Фенилантраниловая кислота	$126,0 \pm 1,3$	17,3
$C_{13}H_{13}N$	<i>N</i> -Бензиланилин	$104,4 \pm 1,6$	2,9
$C_{14}H_9NO_2$	9-Нитроантрацен	$115,4 \pm 0,6$	1,4
$C_{19}H_{15}N_3$	Трифенилметил азид	$122,8 \pm 1,3$	-18,7

Для дополнительной проверки точности полученного уравнения был использован второй набор экспериментальных данных по энтальпиям сублимации азотсодержащих соединений – тестовый набор. Для этого коэффициенты в уравнении 53, вычисленные с помощью обучающего набора, были использованы для расчета энтальпий сублимации соединений из тестового набора. Результаты приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Экспериментальные значения энтальпии сублимации и отклонение рассчитанной величины от экспериментальной для тестового набора 37 соединений, кДж/моль

Формула	Соединение	$\Delta_{sub} H_{298}^{\circ}$ (эксп)	Δ (эксп. - расчет)
CH_2N_4	1 <i>H</i> -Тетразол	$89,5 \pm 0,5$	-18,1
$C_2H_3NO_3$	Оксаминовая кислота	$108,9 \pm 2,1$	20,6
C_2H_5NO	Ацетамид	$78,5 \pm 0,3$	-20,0
$C_3H_4N_2$	Имидазол	$83,1 \pm 0,2$	-16,5
$C_3H_6N_2O$	Имидазолин-2-он	$96,6 \pm 0,8$	11,3
$C_3H_8N_2O$	<i>N,N</i> -Диметилмочевина	$92,1 \pm 1,0$	1,5
$C_4H_5NO_2$	Сукцинимид	$98,1 \pm 4,5$	12,3
$C_4H_6N_4O_8$	1,1,1,4-Тетранитробутан	99,6	-7,6

C ₄ H ₁₀ N ₂	Пиперазин	72,1 ± 1,3	9,0
C ₅ H ₅ NO ₂	Пиррол-2-карбоновая кислота	100,8 ± 0,9	13,5
C ₅ H ₆ N ₂	3-Амиопиридин	84,0 ± 1,4	-5,6
C ₅ H ₇ N ₃ O	3,5-Диметил-4-нитрозопиразол	102,9 ± 3,0	-5,9
C ₅ H ₁₂ N ₂ O	<i>N,N'</i> -Диэтилмочевина	95,4 ± 0,3	-11,7
C ₆ H ₄ N ₂	3-Цианопиридин	72,1 ± 1,8	-11,5
C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	1,4-Динитробензол	94,3 ± 0,7	7,2
C ₆ H ₅ NO ₃	3-Нитрофенол	97,5 ± 0,3	-1,1
C ₆ H ₅ N ₃	1 <i>H</i> -Бензотриазол	99,0 ± 0,5	-5,0
C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	Изоникотинамид <i>N</i> -оксид	125,3 ± 1,8	12,3
C ₆ H ₁₂ N ₂	1,4-Диазабицикло[2,2,2]октан	61,9 ± 3,3	8,4
C ₇ H ₅ NO ₄	2-Нитробензойная кислота	118,7 ± 0,5	17,4
C ₇ H ₆ N ₂	1 <i>H</i> -Индазол	91,1 ± 0,2	7,3
C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	2,6-Динитрометилбензол	98,3 ± 0,8	4,7
C ₇ H ₇ NO ₃	2-Метил-5-нитрофенол	102,7 ± 0,3	-2,8
C ₇ H ₈ N ₂ O	3-Аминобензамид	128,6 ± 0,4	19,4
C ₈ H ₅ NO ₃	Изатовый ангидрид	115,6 ± 2,8	5,0
C ₈ H ₆ N ₂ O ₂	Гидразид фталевой кислоты	139,8 ± 0,7	21,6
C ₈ H ₇ NO ₃	4-Нитроацетофенон	97,0 ± 0,5	1,4
C ₈ H ₁₂ N ₂ O	1-(Цианоацетил)пиперидин	103,5 ± 1,9	3,0
C ₉ H ₆ N ₂ O ₃	5-Нитро-8-гидроксихинолин	114,1 ± 2,2	16,1
C ₉ H ₈ N ₂	8-Аминохинолин	93,3 ± 0,5	13,5
C ₁₀ H ₇ NO ₂	1-Нитронафталин	95,1 ± 0,4	-2,7
C ₁₀ H ₉ N	1-Аминонафталин	88,1 ± 0,4	4,8
C ₁₀ H ₁₇ N	1-Аминоадамантан	61,7 ± 0,6	-9,7
C ₁₂ H ₈ N ₂ O	Феназин <i>N</i> -оксид	100,0 ± 1,3	2,4
C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂	2-Нитродифениламин	108,4	-4,1
C ₁₃ H ₉ NO	9(10 <i>H</i>)-Акридинон	136,2 ± 0,5	10,1
C ₁₃ H ₁₁ NO	<i>N</i> -Фенилметиленилфениламин <i>N</i> -оксид	115,0 ± 0,8	1,3

Коэффициенты a , b , c , d для предложенного модифицированного уравнения Политцера, определенные из обучающего набора соединений, представлены в таблице 15. Для сравнения также были определены коэффициенты a , b и c в оригинальном уравнении Политцера (уравнение (43)). Статистические характеристики (САО, среднее относительное отклонение – СОО, СКО и максимальное расхождение), полученные для обучающего и тестового набора для двух уравнений также приведены в таблице 15. Как видно, статистические характеристики тестового набора лишь немного отличаются от характеристик обучающего набора и, следовательно, уравнение 53 может быть рекомендовано для оценки энтальпий сублимации различных CHNO соединений.

Таблица 15 – Коэффициенты в уравнениях для расчета энтальпии сублимации и статистические характеристики, полученные для обучающего и тестового набора

Модифицированное уравнение Политцера		Уравнение Политцера	
$\Delta_{\text{sub}}H = a(SA)^2 + b\sqrt{\sigma_{\text{tot}}^2 v} + c\Pi + d$		$\Delta_{\text{sub}}H = a(SA)^2 + b\sqrt{\sigma_{\text{tot}}^2 v} + c$	
a^a , ккал/моль $\times A^{-4}$	0,0002606	a , ккал/моль $\times A^{-4}$	0,0002392
b	1,8247560	b	2,1195086
c	0,3475950	c , ккал/моль	2,8295049
d , ккал/моль	-0,8151050		
Обучающий набор		Обучающий набор	
САО, кДж/моль	8,7	САО, кДж/моль	8,9
СОО, %	9,1	СОО, %	9,4
СКО, кДж/моль	10,4	СКО, кДж/моль	10,9
Макс. откл., кДж/моль	22,9	Макс. откл., кДж/моль	30,6
Тестовый набор		Тестовый набор	
САО, кДж/моль	9,6	САО, кДж/моль	9,9
СОО, %	9,7	СОО, %	9,9
СКО, кДж/моль	11,2	СКО, кДж/моль	11,7
Макс. откл., кДж/моль	21,6	Макс. откл., кДж/моль	24,2

^a Коэффициенты приведены в ккал/моль, поскольку параметры ЭП в пакете Multiwfn рассчитываются в ккал.

Добавление еще одного параметра Π приводит, как показывает таблица 15, к заметному увеличению точности расчета. Особенно резко при переходе к новому виду уравнения уменьшается максимальное отклонение, от 30,6 до 22,9 кДж/моль для обучающего и от 24,2 до 21,6 кДж/моль для тестового набора.

На рисунке 16 представлено расхождение между рассчитанными и экспериментальными величинами $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^\circ$ для обучающего и тестового набора. Точность получаемой величины в случае модифицированного уравнения Политцера мы оцениваем в ± 12 кДж/моль для азотсодержащих соединений из классов, которые представлены в обучающем наборе соединений, и ± 20 кДж/моль для других CHNO молекул, в том числе полифункциональных ВЭС.

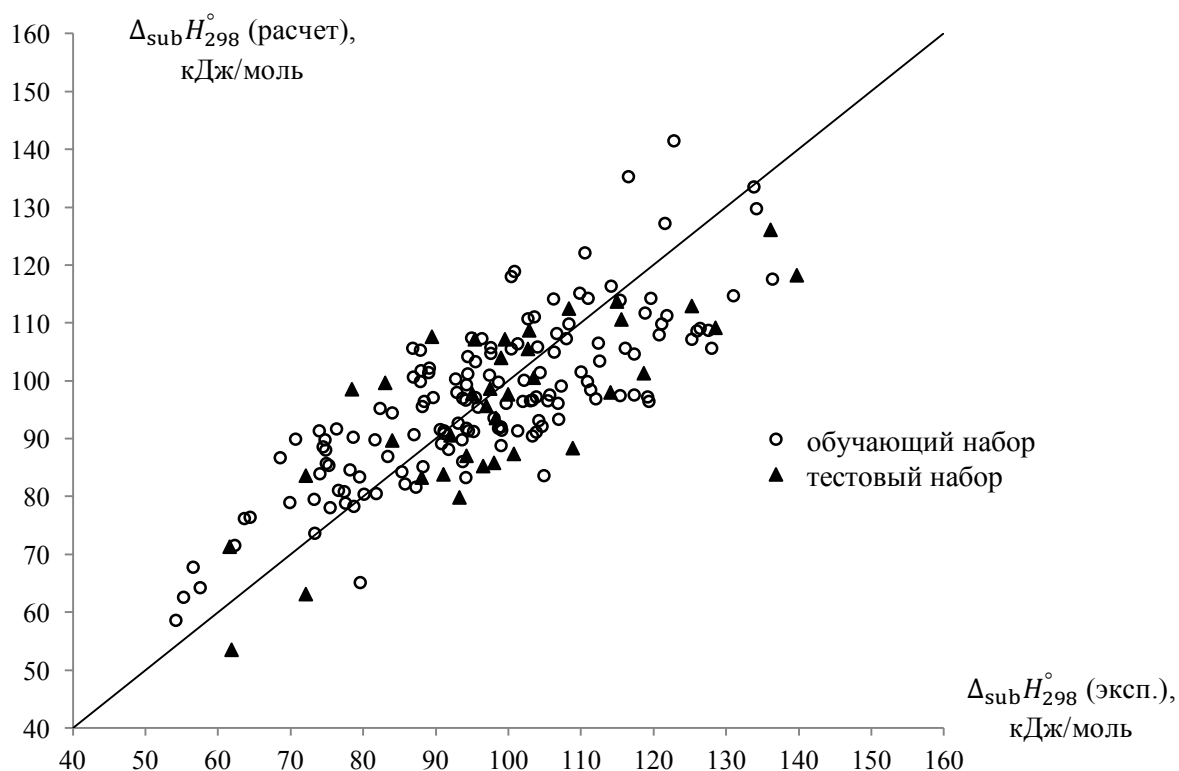


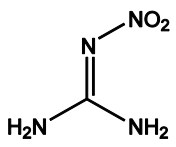
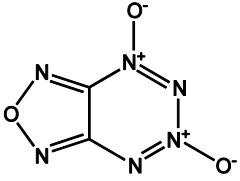
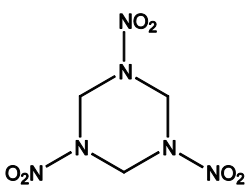
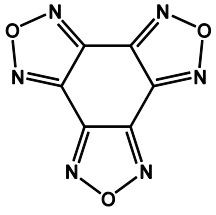
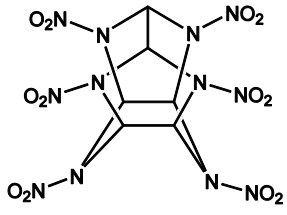
Рисунок 16 – Расхождение между экспериментальными и рассчитанными по уравнению (53) значениями $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$.

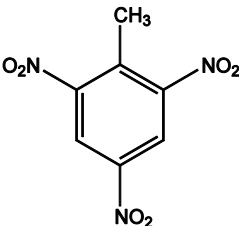
В таблице 16 представлено сравнение экспериментальных и рассчитанных величин $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$ для некоторых высокоэнергетических CHNO соединений, которые не были включены ни в обучающий, ни в тестовый наборы. Как видно, только для 2-нитрогуанидина ошибка расчета превышает принятую точность. Это можно объяснить тем, что надежные 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). Для гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20) предсказанная энтальпия сублимации лежит в интервале значений, оцененных на основе экспериментальных данных по теплотам фазовых переходов [215]. Для 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексана (RDX) рассчитанная величина хорошо согласуется с результатами более раннего экспериментального исследования [208].

Рассчитанное значение для 5,6-(3,4-фуразано)-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида выше экспериментального на 12,4 кДж/моль. На примере этого соединения, можно показать, что более точное значение может быть получено, если в обучающем наборе использовать

небольшое количество родственных соединений. Если включить в обучающий набор только 8 гетероциклических соединений, то теоретическая $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$ оказывается равной 64,2 кДж/моль, что отлично согласуется экспериментальным значением.

Таблица 16 – Расчет энтальпии сублимации некоторых азотсодержащих ВЭС, кДж/моль

Соединение	$\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$ (эксп)	Δ (эксп.-расчет)
2-Нитрогуанидин ($\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$) 	$139,7 \pm 2,3$ [281]	16,0
5,6-(3,4-фуразано)-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид ($\text{C}_2\text{N}_6\text{O}_3$) 	$63,2 \pm 3,3$ [282]	-12,4
1,3,5-Тринитро-1,3,5-триазадициклогексан ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$) 	$112,0 \pm 2,0$ [208] $130,1$ [192]	3,7
Бензотрифуразан ($\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_3$) 	$95,8 \pm 3,8$ [283]	11,7
2,4,6,8,10,12-Гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$) 	$147,3 - 169,5$ [215]	-10,3 -11,9

2,4,6-Тринитротолуол ($C_7H_5N_3O_6$) 	$113,2 \pm 1,5$ [188]	8,8
--	-----------------------	-----

С другой стороны, модели построенные на основе узкого круга родственных соединений оказываются менее универсальными и должны с осторожностью применяться для соединений из классов, не представленных в обучающем наборе. Примером могут служить результаты, полученные Ху и коллегами [119]. В качестве обучающего набора авторы использовали экспериментальные данные для 8 нитроароматических соединений и полученные коэффициенты использовали для предсказания энтальпий сублимации азотсодержащих ВЭС. В таблице 17 приведены данные, полученные в настоящей работе по уравнению (53) (с коэффициентами, полученными на общем обучающем наборе 148 соединений) в сравнении с результатами работы [119] для шести известных высокоэнергетических нитросоединений. Поскольку при параметризации модели авторы использовали только нитроароматические соединения и никаких циклических и каркасных молекул, ожидаемо большое отклонение было получено для молекулы CL-20. Напротив, неожиданно большое расхождение с экспериментом было получено в случае 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (ТАТВ). Экспериментальные данные для родственных нитроанилинов были использованы в обучающих наборах как в работе [119], так и в настоящей работе. Такое большое расхождение может свидетельствовать о неточности экспериментального измерения энтальпии сублимации. В целом, как видно из таблицы 17, точность предсказания для нитро ВЭС сравнима в случае параметризации на узком кругу соединений, проведенной в работе [119] и при использовании универсального уравнения, предложенного в настоящей работе.

Таблица 17 – Расчет энтальпии сублимации высокоэнергетических нитросоединений, кДж/моль

Соединение	$\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$ (эксп)	Δ (эксп.- расчет)[119]	Δ (эксп.- расчет) ^a
1,1-Диамино-2,2-динитроэтен (C ₂ H ₄ N ₄ O ₄) FOX-7	108,7 [284]	21,3	-11,8
1,3,5-Тринитро-1,3,5- триазациклогексан (C ₃ H ₆ N ₆ O ₆) RDX	112,0 ± 2,0 [181]	2,3	3,7
Октагидро-1,3,5,7-тетранитро- 1,3,5,7-тетраазациклооктан (C ₄ H ₈ N ₈ O ₈) HMX	161 ± 0,3 [188]	-4,8	25,9
1,3,5-Триамино-2,4,6- тринитробензол (C ₆ H ₆ N ₆ O ₆) TATB	168, 2 [192]	36,1	58,4
2,4,6,8,10,12-Гексанитро- 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂) CL-20	158,4 [215] (147,3–169,5)	-93,0	0,8
2,4,6-Тринитротолуол (C ₇ H ₅ N ₃ O ₆) TNT	113,2 ± 1,5 [188]	-4,0	8,8
САО, кДж/моль		26,9	18,2

^a Настоящая работа.

Таким образом, в настоящей работе была предложена новая форма уравнения Политцера для предсказания энтальпии сублимации азотсодержащих ВЭС различного строения. Полученная модель демонстрирует точность, сравнимую с современными методами QSPR [99,100,101,102,103]. При этом настоящая модель более универсальна, чем методы, разработанные для отдельных классов энергетических соединений [117,118,119,120], поскольку гораздо больший набор экспериментальных данных использовался в качестве обучающего набора при разработке модели; в нем представлен широкий круг азотсодержащих соединений с различным строением скелета и функциональными группами, что позволяет использовать предложенный метод не только

для энергетических молекул, но и других CHNO соединений. Особенно важно то, что при разработке модели использовались надежные экспериментальные данные по энтальпиям сублимации, точность которых была предварительно подтверждена расчетами.

4.3. Расчет энтальпии образования в кристаллическом состоянии перспективных азотсодержащих ВЭС

Рассчитанное значение энтальпии сублимации в комбинации с теоретическим значением $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ позволяет оценивать энтальпию образования ВЭС в кристаллическом состоянии. Ниже будут приведены результаты предсказания $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ некоторых перспективных азотсодержащих ВЭС различной структуры, как с имеющимися экспериментальными данными, так и для тех соединений, экспериментальное исследование которых еще не было проведено или невозможно. Для расчета энтальпии образования ВЭС в газообразном состоянии был выбран метод изодесмических реакций, а энтальпии реакций рассчитывались методом G4 (G4MP2 для наиболее крупных молекул). Данный подход, как было показано в разделе 4.1, на примере различных классов азотсодержащих соединений, составляющих основу ВЭС, демонстрирует высокую точность (3–7 кДж/моль) при наличии надежных данных для модельных соединений. Для предсказания энтальпии сублимации использовалось предложенное в настоящей работе уравнение (53), связывающее $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ с параметрами электростатического потенциала на молекулярной поверхности.

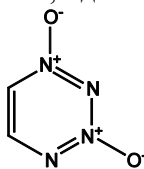
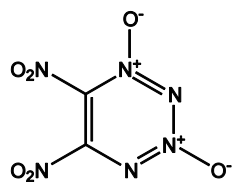
Тетразиндиоксиды, как и фуразаны, представляются интересными объектами при разработке новых ВЭС благодаря чрезвычайно высокой энергоемкости, обусловленной высокими положительными значениями энтальпии образования. В таблице 18 приведены рассчитанные в настоящей работе и экспериментальные данные для ряда тетразиндиоксидов; также даны экспериментальные данные, известные только для трех из рассмотренных соединений. Значения энтальпии образования в газе определялись методом изодесмических реакций с использованием в качестве модельных соединений 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида (**1**) и других молекул из различных классов. Для **1** экспериментальные данные по энтальпиям образования неизвестны, в настоящей работе рекомендовано значение $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) = 448,4 \pm 5,0$ кДж/моль, которое было получено на основании расчета по четырем изодесмическим реакциям, включающим в качестве модельных соединений азотсодержащие гетероциклы и N-оксиды с надежными

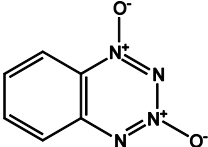
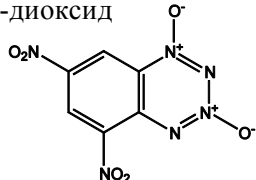
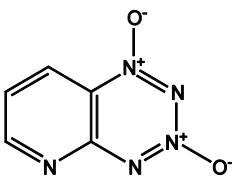
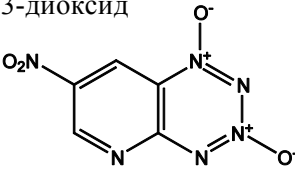
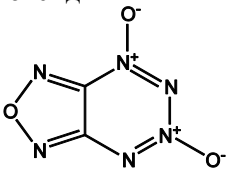
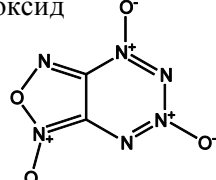
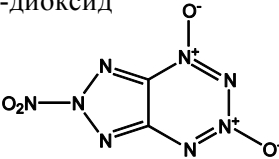
экспериментальными данными. Следует отметить, что результат расчета по методу изодесмических реакций для **1** отлично согласуется со значением $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) = 447,9$ кДж/моль, полученным методом реакции атомизации.

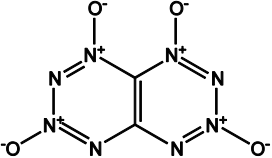
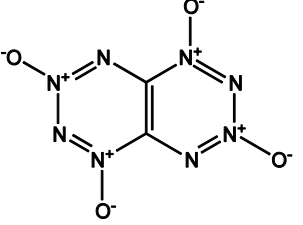
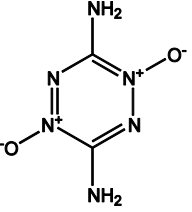
Подтверждением надежности полученных значений $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ для рассмотренных тетразиндиоксидов является согласие рассчитанных и измеренных величин для двух соединений с известными экспериментальными данными: DNBDTO **4**) и FTDO (**7**) (см. таблицу 18). FTDO является одним из наиболее исследованных объектов в этом классе, при этом интересен не только с точки зрения использования его в качестве ВЭС, но и как прекурсор для получения наиболее многообещающих из этого класса соединений DTTO (**10**) и TTTO (**11**), синтез которых до недавнего времени не был осуществлен. И только в 2016 году Кленову и коллегам из ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН удалось получить DTTO с выходом 1% путем десятистадийного синтеза [285].

К классу тетразиндиоксидов также принадлежит также LAX-112 (**12**), широко известный, как низкочувствительное ВЭС. Мы рекомендуем значение $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$, которое на 60 кДж/моль выше известного экспериментального. Поскольку для LAX-112 известен результат только одного измерения, такое большое расхождение с теоретическим результатом указывает на необходимость повторного экспериментального исследования.

Таблица 18 – Расчет энтальпий образования в кристалле для энергетических тетразиндиоксидов, кДж/моль

Соединение	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ Изодесмические реакции	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ Уравнение (53)	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})^a$
1. 1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксид 	$448,4 \pm 5,0$	$90,8 \pm 20,0$	$357,6 \pm 21,0$
2. 5,6-Динитро-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид DNTDO 	$559,9 \pm 4,0$	$75,7 \pm 20,0$	$484,2 \pm 20,0$

<p>3. Бензо-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид BTDO</p> 	498,1 ± 4,0	97,4 ± 20,0	400,7 ± 20,0
<p>4. 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 [96]
<p>5. Пиридо[2,3]-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид PTDO</p> 	564,7 ± 4,0	101,6 ± 20,0	463,1 ± 20,0
<p>6. 5-Нитропиридо[2,3]-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид NPTDO</p> 	573,6 ± 5,0	103,6 ± 20,0	470,0 ± 21,0
<p>7. 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 [282]	661,0 ± 21,0 673,2 ± 9,6 [286]
<p>8. 5,6-(3,4-Фуруксано-3)-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид FTDOO</p> 	730,1 ± 4,0	79,4 ± 20,0	650,7 ± 20,0
<p>9. Нитро-2H-1,2,3-триазоло-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид NTTDO</p> 	863,4 ± 4,0	98,7 ± 20,0	764,7 ± 20,0

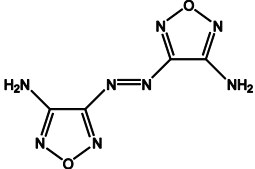
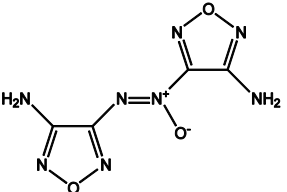
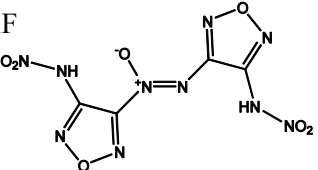
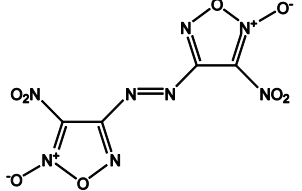
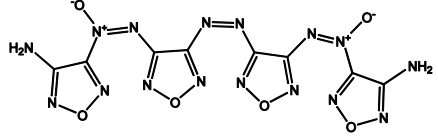
10. Дитетразин-1,2,3,4-тетраоксид DTTO 	951,2 ± 6,0	86,1 ± 20,0	865,1 ± 21,0
11. <i>изо</i> -Дитетразин-1,2,3,4-тетраоксид TTTO 	946,8 ± 6,0	88,1 ± 20,0	858,7 ± 21,0
12. 3,6-Диамино-1,2,4,5-тетразин-1,4-диоксид LAX-112 	332,2 ± 6,0	109,5 ± 20,0	222,7 ± 21,0 164,0 [287]

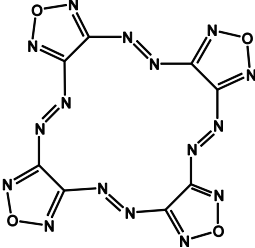
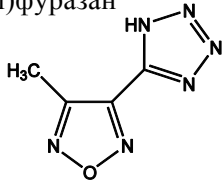
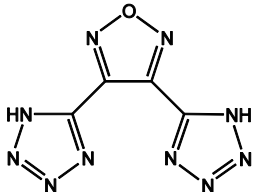
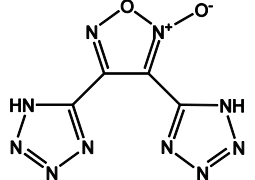
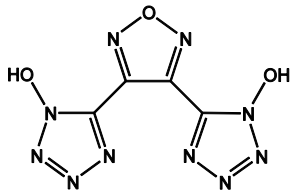
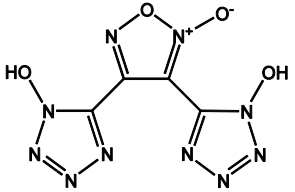
^a Рассчитано в настоящей работе по уравнению $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) - \Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$. Известные экспериментальные данные приведены ниже с ссылкой на источник.

Как уже отмечалось выше (раздел 2.1), фуразановый и фуроксановый циклы являются одними из классических структурных фрагментов в разрабатываемых ВЭС. За последние два десятилетия было предложено большое количество разнообразных производных фуразанов и фуроксанов в качестве перспективных энергетических соединений. В таблице 19 приведены результаты расчетов $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ для 11 таких молекул, а также имеющиеся в литературе экспериментальные данные для некоторых из них. Теоретическое значение $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ находится в согласии с экспериментальной величиной для DAAzF (**13**). В случае DAAF (**14**), рассчитанная величина ближе к значению, полученному в более раннем исследовании, что позволяет рекомендовать $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) = 495,0$ кДж/моль как более надежную.

В литературе также известны результаты измерения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ для полифуразановых азопроизводных ADAAF (**17**), TATF (**18**) (см. таблицу 19). Для ADAAF и TATF рассчитанное значение на ~50 кДж/моль выше экспериментального, но принимая во внимание суммарную значительную погрешность как теоретического, так и экспериментального измерения для таких больших молекул, можно говорить о разумном согласии этих значений.

Таблица 19 – Расчет энтальпий образования в кристалле для энергетических фуразанов, кДж/моль

Соединение	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) Изодезмические реакции	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ Уравнение (53)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр)
13. 3,3'-Диамино-4,4'-азофуразан DAAzF 	$633,2 \pm 5,0$	$103,5 \pm 20,0$ $99,6$ [288]	$529,7 \pm 21,0$ $535,6$ [289]
14. 3,3'-Диамино-4,4'-азоксифуразан DAAF 	$605,0 \pm 6,0$	$117,2 \pm 20,0$	$487,8 \pm 21,0$ $443,5$ [289] $495,0$ [290]
15. 3,3'-Динитрамино-4,4'-азоксифуразан DNAF 	$767,8 \pm 6,0^a$	$134,3 \pm 20,0$	$633,5 \pm 21,0$
16. 4,4'-Динитро-3,3'-дiazенофуруксан DDF 	$790 \pm 6,0^a$	$115,1 \pm 20,0$	$675,0 \pm 21,0$
17. Бис[4-аминофуразанил-3-азокси]азофуразан ADA AF 	$1497,9 \pm 10,0^a$	$194,2 \pm 20,0$	$1303,7 \pm 22,0$ $1255,2$ [291]

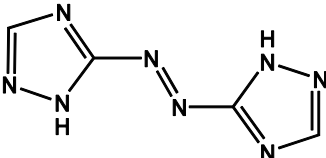
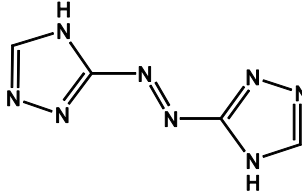
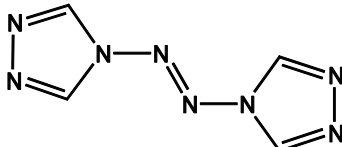
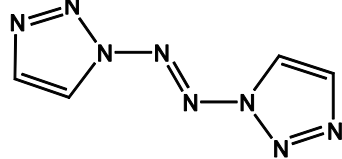
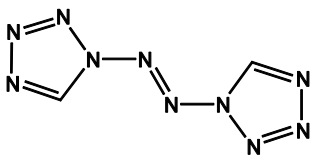
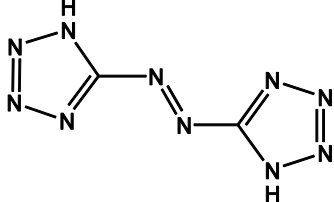
<p>18. Тетрадиазенофуразан TATF</p> 	1960,5 ± 10,0 ^a	159,3 ± 20,0	1801,2 ± 22,0 1757,3 [290]
<p>19. 4-Метил-3-(1<i>H</i>-5-тетразолил)фуразан</p> 	485,6 ± 10,0	99,1 ± 20,0	386,4 ± 22,0
<p>20. 3,4-Бис(1<i>H</i>-5-тетразолил)фуразан</p> 	876,4 ± 10,0	131,8 ± 20,0	744,6 ± 22,0
<p>21. 3,4-Бис(1<i>H</i>-5-тетразолил)фуоксан</p> 	865,7 ± 10,0	130,2 ± 20,0	735,5 ± 22,0
<p>22. 3,4-Бис(1-гидрокси-1<i>H</i>-5-тетразолил)фуразан</p> 	866,6 ± 10,0	125,5 ± 20,0	741,1 ± 22,0
<p>23. 3,4-Бис(1-гидрокси-1<i>H</i>-5-тетразолил)фуоксан</p> 	861,3 ± 10,0 ^a	127,5 ± 20,0	733,8 ± 22,0

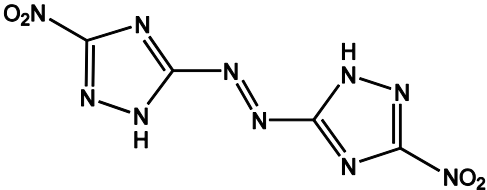
^a G4MP2 расчет.

В последние несколько лет был синтезирован ряд ВЭС, сочетающих в себе различные азотсодержащие гетероциклы. Соединения, полученные сочетанием богатого азотом тетразола с кислородосодержащими фуразаном или фураксаном привлекают особое внимание благодаря высокой стабильности, низкой чувствительности и токсичности, а также достаточно высокой плотности. Высокая положительная энтальпия образования в сочетании с термической стабильностью, обеспечиваемой ароматической системой делает эти соединения перспективными для создания на их основе взрывчатых веществ. Впервые 4-метил-3-(1*H*-5-тетразолил)фуразан (**19**) и 3,4-бис(1*H*-5-тетразолил)фуразан (**20**) были синтезированы в 2009 году Годовиковой и коллегами [292]. 3,4-Бис(1*H*-5-тетразолил)фураксан (**21**) и его соли были получены в 2012 Хуанг и др. [293], а в 2015 году группой Фишера были получены 3,4-бис(1-гидрокси-1*H*-5-тетразолил)фураксан (**22**) и 3,4-бис(1-гидрокси-1*H*-5-тетразолил)фуразан (**23**) [294]. Экспериментальные данные по энтальпиям образования таких соединений пока не получены, а теоретический расчет ранее проводился только для **21** [293]. Проведенные расчеты позволили оценить $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) для всех пяти соединений **19** – **23**, значения представлены в таблице 19.

За последние несколько лет был синтезирован ряд новых перспективных ВЭС на основе триазола и тетразола (см. раздел 2.1). Для большинства из них на сегодня отсутствуют экспериментальные данные по энтальпиям образования; только для некоторых были выполнены теоретические расчеты энтальпии образования в газовой фазе, но на недостаточно высоком уровне. Поэтому нашей задачей являлось получение надежных теоретических данных по энтальпиям образования. В таблице 20 приведены значения $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г), полученные методом G4 из изодесмических реакций, $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$, рассчитанные по модифицированному уравнению Политцера (уравнение (53)) и полученные величины $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр).

Таблица 20 – Расчет энтальпий образования в кристалле для энергетических производных триазола и тетразола, кДж/моль

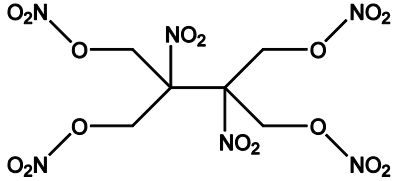
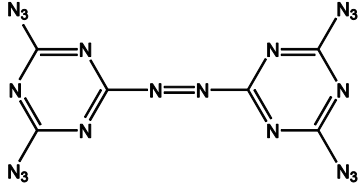
Соединение	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) Изодезмические реакции	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ Уравнение (53)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр)
24. 5,5'-Азобис(1H-1,2,4-триазол) 	645,6 ± 5,0	112,0 ± 20,0	533,6 ± 21,0
25. 3,3'-Азобис(4H-1,2,4-триазол) 	695,5 ± 5,0	137,0 ± 20,0	558,5 ± 21,0
26. 4,4'-Азобис(4H-1,2,4-триазол) 	844,2 ± 5,0	112,2 ± 20,0	732,0 ± 21,0 878,0 [295]
27. 1,1'-Азобис(1H-1,2,3-триазол) 	935,5 ± 5,0	103,7 ± 20,0	831,8 ± 21,0
28. 1,1'-Азобис(1H-тетразол) 	1086,6 ± 5,0	104,7 ± 20,0	981,9 ± 21,0
29. 5,5'-Азобис(1H-тетразол) 	932,0 ± 5,0	63,0 ± 20,0	869,0 ± 21,0

30. 3,3'-Динитро-5,5'-азобис(1 <i>H</i> -1,2,4-триазол) DNAT 	696,9 ± 6,0	140,2 ± 20,0	556,6 ± 21,0 407,5 ± 1,3 [296] 326,4 [297]
--	-------------	--------------	---

Также в настоящей работе была проведена оценка энтальпии образования высокоэнергетических 2,3-гидроксиметил-2,3-динитро-1,4-бутандиолтетранитрата (SMX) и 4,4',6,6'-тетра(азидо)азо-1,3,5-триазина (ТААТ) (см. таблицу 21). SMX впервые был синтезирован Чавесом и др. в 2008 году [298]. Позже авторы работы [299] изучили теплофизические и детонационные свойства нового материала с применением экспериментальных измерений в совокупности с результатами теоретического расчета детонационных характеристик, основанного на известном значении $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) -371,0 кДж/моль. SMX на сегодняшний день активно рассматривается как альтернатива известным ВЭС. К примеру, в 2014 году Риз с коллегами [300] показали, что SMX перспективен при применении в качестве альтернативы перхлорату аммония во взрывчатых смесях. В связи с этим точное значение энтальпии образования имеет в данном случае большую практическую значимость.

Приведенная в таблице 21 теоретическая величина $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) SMX является согласованной с данными для различных нитроэфиров, рассмотренных в разделе 4.1.3. Полученное в настоящей работе значение $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ значительно выше чем экспериментальное, 105,3 кДж/моль, полученное Оксли и коллегами [299]. Из таблицы 21 видно, что рассчитанное значение $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) для SMX ниже более чем на 200 кДж/моль, чем экспериментальная величина, что явно указывает на ошибку экспериментального измерения и необходимость повторного исследования. Полученный результат указывает на то, что SMX более стабилен, чем полагалось ранее.

Таблица 21 – Расчет энтальпий образования кристаллических SMX и ТААТ, кДж/моль

Соединение	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) Изодезмические реакции ^a	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ$ Уравнение (53)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр)
31. 2,3-Гидроксиметил-2,3-динитро-1,4- бутандиолтетранитрат SMX 	$-415,7 \pm 15,0$	$164,1 \pm 20,0$ $105,3$ [299]	$-579,8 \pm 25,0$ $-371,0$ [298]
32. 4,4',6,6'-Тетра(азидо)азо-1,3,5- триазин ТААТ 	$1924,6 \pm 15,0$	$178,5 \pm 20,0$	$1746,1 \pm 25,0$ $2171,0$ [301]

^a G4MP2 расчет.

Экспериментальное значение $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) = 2171 кДж/моль для ТААТ было получено авторами [301]. Приведенная величина на тот момент оказалась самым высоким измеренным значением энтальпии образования. Расчет $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) ТААТ подробно описан в работе [302], в которой проведено систематическое исследование азидов и величина энтальпии образования ТААТ получена по методу изодезмических реакций и согласованна с данными для других азидов. Как видно из таблицы 21, при сравнении полученного теоретического значения $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кр) с экспериментальной величиной, последняя значительно завышена на 425 ± 25 кДж/моль.

Таким образом, в настоящей работе были рекомендованы величины энтальпий образования в газовой фазе и кристалле, а также значения энтальпии сублимации для 32 азотсодержащих ВЭС различного строения. Для многих из исследованных соединений теоретические расчеты на высоком уровне выполнены впервые.

4.4. Расчет энтальпии образования энергетических солей

Как уже отмечалось в разделе 2.5.3 для предсказания энтальпии решетки органических солей используются различные приближенные методики. В настоящей работе следующее уравнение в рамках модели молекулярного электростатического потенциала было предложено для предсказания энергии кристаллической решетки энергетических солей:

$$E_{lattice} = aQ_{кат} + bSA_{кат} + c\bar{V}_{S+} + dQ_{ан} + eSA_{ан} + f\bar{V}_{S-} + g \quad (54)$$

где $Q_{кат}$ и $Q_{ан}$ – заряд катиона и аниона (в атомных единицах), $SA_{кат}$ и $SA_{ан}$ – площадь поверхности катиона и аниона, \bar{V}_{S+} и \bar{V}_{S-} – среднее положительно и отрицательное значение ЭП для катиона и аниона соответственно (формулы для расчета приведены в разделе 2.5.3). Коэффициенты a, b, c, d, e, f, g определялись из обучающего набора экспериментальных данных для 10 энергетических солей путем минимизации отклонения рассчитанных величин от экспериментальных.

Для теоретического определения энтальпии образования соли также необходимы значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$ катиона и аниона, которые в настоящей работе определялись методом изодесмических реакций. Для малых неорганических ионов (например, NO_3^- , NH_4^+) использовались значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$, приведенные в АТсТ [84]. В таблице 22 приведен пример расчета энтальпии образования в газе 5-нитротетразолат аниона (1-) по 5 изодесмическим реакциям. При этом для модельных анионов OH^- , NH_2^- , NO_3^- были приняты величины $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$, приведенные в АТсТ [84], а для динитрамид аниона $(\text{NO}_2)_2\text{N}^-$ значение, полученные методом изодесмических реакций. Для остальных модельных соединений использовались экспериментальные значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$.

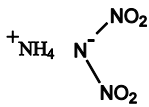
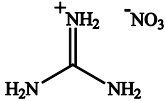
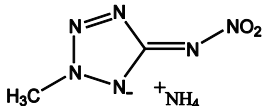
Таблица 22 – Расчет $\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$ 5-нитротетразолат аниона методом изодесмических реакций, кДж/моль

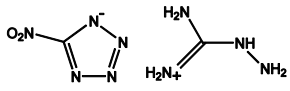
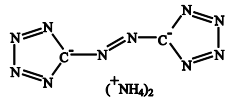
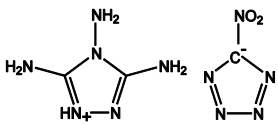
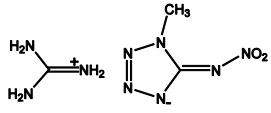
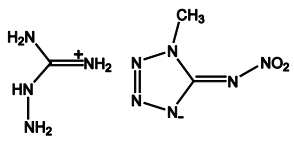
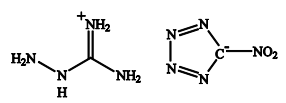
Реакция	$\Delta_f H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ(\Gamma)$
1. 5-Нитротетразолат (1-) + CH_3OH + $\text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^-$ + 1 <i>H</i> -Тетразол + CH_3NO_2	193,9	124,2
2. 5-Нитротетразолат (1-) + $\text{CH}_3\text{-N}(\text{NO}_2)\text{-CH}_3$ + $\text{CH}_4 \rightarrow \text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ + 1 <i>H</i> -Тетразол + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	64,4	121,0
3. 5-Нитротетразолат (1-) + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^-$ + 1 <i>H</i> -Тетразол	139,7	122,7

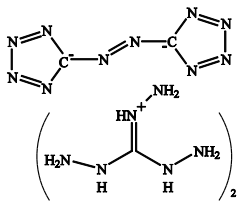
4. 5-Нитротетразолат (1-) + CH ₃ OH + CH ₄ → OH ⁻ + 5-Метил-1 <i>H</i> -тетразол + CH ₃ NO ₂	220,1	126,0
5. 5-Нитротетразолат (1-) + C ₆ H ₅ NH ₂ + CH ₄ → NH ₂ ⁻ + 5-Метил-1 <i>H</i> -тетразол + C ₆ H ₅ NO ₂	322,3	123,4
Среднее		123,5

Экспериментальные значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$, рассчитанные величины $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ катионов и анионов, и полученные из них $E_{lattice}$ представлены в таблице 23. Расхождения между экспериментальными и теоретически определенными значениями $E_{lattice}$ также представлены в таблице 23. Уравнения, связывающие $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ соли с энтальпиями ионов и энтальпией решетки, а также энтальпию $\Delta H_{lattice}^\circ$ и энергию решетки $E_{lattice}$ приведены в разделе 2.5.3 (уравнения 44 и 47).

Таблица 23 – Сравнение $E_{lattice}$, полученных из экспериментальной величины $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ и определенных по изодесмическим реакциям $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ катионов и анионов, и $E_{lattice}$, теоретически рассчитанных в рамках модели Политцера, в кДж/моль

Формула	Соединение	Эксперимент					$\Delta E_{lattice}$ (эксп.-расчет)
		$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$	Источник	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ катион	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ анион	$E_{lattice}$	
H ₄ N ₄ O ₄	Динитрамид аммония 	-148,0 ± 10	[303]	631,7	-116,5	658,2	-17,8
CH ₆ N ₄ O ₃	Нитрат гуанидина 	-386,9 ± 0,7	[304]	558,6	-306,6	634,0	1,9
C ₂ H ₇ N ₇ O ₂	2-метил-5-нитриминотетразолат аммония 	162,7	[124]	631,7	202,0	666,1	10,8

$C_2H_7N_9O_2$	5-Нитротетразолат аминогуанидина 	160,2	[124]	655,6	123,5	614,0	52,2
$C_2H_8N_{12}$	5,5'-Азобистетразолат аммония 	443,9	[305]	631,7	789,1	1601,2	11,9
$C_3H_7N_{11}O_2$	5-Нитротетразолат 3,4,5- триамино-1,2,4-триазола 	528,0	[306]	858,7	123,5	449,3	-31,5
$C_3H_9N_9O_2$	1-Метил-5- нитриминотетразолат гуанидина 	155,0	[307]	558,6	162,5	561,2	-22,9
$C_3H_{10}N_{10}O_2$	1-Метил-5- нитриминотетразолат аминогуанидина 	257,0	[307]	655,6	162,5	556,2	7,4
$C_4H_{12}N_{16}$	5,5'-Азобистетразолат гуанидина 	410,0	[305]	558,6	789,1	1488,9	-28,5

$C_4H_{18}N_{22}$	5,5'-Азобистетразолат триаминогуанидина 	1075,3	[305]	856,0	789,1	1418,5	16,6
-------------------	---	--------	-------	-------	-------	--------	------

Коэффициенты в уравнении (54), определенные из обучающего набора экспериментальных данных для 10 энергетических солей, приведены в таблице 24. Среднее абсолютное отклонение для обучающего набора при расчете энергии кристаллической решетки составило 20,2 кДж/моль.

Таблица 24 – Коэффициенты в уравнении (54)

Коэффициент	Значение
a	0 ккал/моль ^a
b	-0,829782 ккал/моль $\times A^{-2}$
c	-0,466681
d	197,266667 ккал/моль
e	0,007464 ккал/моль $\times A^{-2}$
f	-0,320754
g	48,216241 ккал/моль

^a коэффициент a в настоящей работе принимает значение 0, поскольку все соли в обучающем наборе содержат в составе один катион $M^{n+}(X^-)_n$

По полученному уравнению было рассчитано значение $E_{lattice}$, $\Delta H_{lattice}^\circ$, а затем путем комбинации с $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) катионов и аниона, и величина энтальпии образования кристаллической соли 5,5'-бистетразол-1,1'-диолат дигидроксиламмония (ТКХ-50) (структура приведена на рисунке 17).

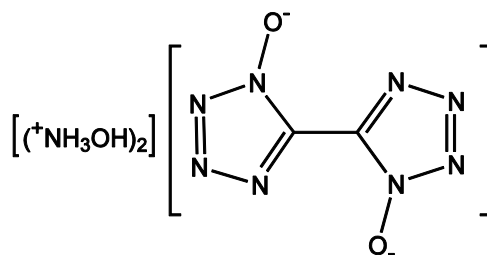


Рисунок 17 – Структура 5,5'-бистетразол-1,1'-диолат дигидроксиламмония (ТКХ-50).

ТКХ-50 был впервые синтезирован Фишером и коллегами в 2012 году [308]. Авторами было показано, что производительность ТКХ-50 превышает традиционные ВЭС, такие как гексоген и даже сравнима с CL-20 при более высокой термической стабильности и

низкой чувствительности к внешним воздействиям, кроме того, материал на его основе низко токсичен и является так называемым "зеленым" ВЭС (разлагается с преимущественным образованием экологически безопасного молекулярного азота). Оценки детонационных параметров ТКХ-50 основываются на высоком значении $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$, 439 кДж/моль, приведенном в работе [309]. Эта величина также была подтверждена теоретическим расчетом, в результате которого была получена величина энтальпии образования 447 кДж/моль [309].

Значительно более низкие величины энтальпии образования кристаллического ТКХ-50 были получены в двух независимых исследованиях в 2015 году: 111 ± 16 кДж/моль [310] и $194,1 \pm 0,9$ кДж/моль [311]. Полученные результаты ставят под сомнение выдвинутые характеристики ТКХ-50. Поскольку детонационные свойства ТКХ-50 сравнимы с наиболее эффективными ВЭС на сегодняшний день (гексоген, октоген, CL-20), то определение надежной величины $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр})$ в этом случае имеет чрезвычайно важное практическое значение.

Рассчитанное в настоящей работе значение $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) = 299,7 \pm 50,0$ кДж/моль для ТКХ-50 подтвердило заключение авторов [310,311] о том, что величина, полученная в первом исследовании завышена. Теоретическая величина лучше всего согласуется с результатом последнего экспериментального исследования Коньковой и коллег [311].

Полученное в настоящей работе значение значительно ниже, чем результат другого теоретического определения 447 кДж/моль [309], где авторы использовали модель Дженкинса для расчета энергии кристаллической решетки и рассчитанные на уровне CBS-4М значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г})$ катиона и аниона. Как уже упоминалось в разделе 2.5.3, оригинальная параметризация модели Дженкинса проводилась для солей щелочных и щелочноземельных металлов с неорганическими анионами. Глассер и коллеги [309] использовали данную модель, несмотря на то, что в 2007 году Гутовски с коллегами [130] продемонстрировали, что использование ее для азотсодержащих солей приводит к большим ошибкам.

Предложенное в настоящей работе уравнение (54) может быть использовано для прогнозирования энтальпий образования кристаллических энергетических азотсодержащих солей различного строения.

5. 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, достигающих особенно больших величин (5-25 кДж/моль) для нитросоединений. Достичь высокой точности (3-7 кДж/моль) в этом случае возможно 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. Предсказанная 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 взаимно согласованы 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 азотсодержащих высокоэнергетических соединений (ВЭС).
6. В рамках модели молекулярного электростатического потенциала предложено уравнение для предсказания энтальпий сублимации молекулярных кристаллов азотсодержащих ВЭС 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 азотсодержащих ВЭС в кристаллическом состоянии. Для некоторых соединений существенно уточнены известные в литературе значения; для ряда 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 одним из наиболее перспективных ВЭС, значительно завышена.

6. Список использованной литературы

1. T.M. Klapotke. *High Energy Density Materials*. – Berlin: Springer, 2007.
2. M.B. Talawar, R. Sivabalan, T. Mukundan, H. Muthurajan, A.K. Sikder, B.R. Gandhe, A.S. Rao. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 161. – P. 589–607.
3. T.M. Klapotke, G. Holl. The greening of explosives and propellants using high-energy nitrogen chemistry // *Green Chem.* – 2001. – V. 3. – P. 75–77.
4. U.R. Nair, S.N. Asthana, A. Subhananda Rao, B.R. Gandhe. Advances in high energy materials // *Def. Sci. J.* – 2010. – V. 60. – P. 137–151.
5. J.P. Agrawal. *High energy materials propellants, explosives and pyrotechnics*. – Hoboken: Wiley–VCH, 2010.
6. M.B. Talawar, R. Sivabalan, S.N. Asthana, H. Singh. Novel ultrahigh-energy materials // *Combust. Explos. Shock Waves*. – 2005. – V. 41. – P. 264–277.
7. C. Qi, S. Li, Y. Li, Y. Wang, X. Chen, S. Pang. A novel stable high-nitrogen energetic material: 4,4'-azobis(1,2,4-triazole) // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 3221–3225.
8. Y.C. Li, C. Qi, S.H. Li, H.J. Zhang, C.H. Sun, Y.Z. Yu, S.P. Pang. 1,1'-Azobis-1,2,3-triazole: a high-nitrogen compound with stable N8 structure and photochromism // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 12172–12173.
9. D.L. Naud, M.A. Hiskey, H.H. Harry. Synthesis and explosive properties of 5,5'-dinitro-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazole (DNAT) // *Energ. Mater.* – 2003. – V. 21. P. 57–62.
10. A. Dippold, T.M. Klapotke, F.A. Martin. Synthesis and characterization of bis(triaminoguanidinium) 5,5'-dinitrimino-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazolate – a novel insensitive energetic material // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2011. – V. 637. – P. 1181–1193.
11. G.H. Tao, B. Twamley, J.M. Shreeve. A thermally stable nitrogen-rich energetic material—3,4,5-triamino-1-tetrazolyl-1,2,4-triazole (TATT) // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 5850–5854.
12. A. Dippold, T.M. Klapotke. Synthesis and characterization of 5-(1,2,4-triazol-3-yl)tetrazoles with various energetic functionalities // *Chem Asian J.* – 2013. – V. 7. – P. 1463–1471.
13. S. Huber, D. Izsk, K. Karaghiosoff, T.M. Klapotke, S. Reuter. Energetic salts of 5-(5-azido-1H-1,2,4-triazol-3-yl)tetrazole // *Prop. Explos. Pyrotech.* – 2010. – V. 35. – P. 1–9.
14. J. Heppekausen, T.M. Klapotke, S.A. Sproll. Synthesis of functionalized tetrazenes as energetic compounds // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – P. 2460–2466.
15. T.M. Klapotke, D.G. Piercey. 1,10-Azobis(tetrazole): a highly energetic nitrogen-rich compound with a N10 chain // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 2732–2734.
16. T.I. Godovikova, S.K. Vorontsova, L.D. Konyushkin, S.I. Firgang, O.A. Rakitin. Synthesis of 5-(1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1H-tetrazoles from 3-cyano-1,2,5-oxadiazoles // *Russ. Chem. Bull.* – 2009. – V. 58. – P. 406–409.
17. H. Huang, Z. Zhou, L. Liang, J. Song, K. Wang, D. Cao, C. Bian, W. Sun, M. Xue. Nitrogen-rich energetic dianionic salts of 3, 4-bis(1H-5tetrazolyl)furoxan with excellent thermal stability // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – V. 638. – P. 392–400.

18. T.M. Klapotke, T.G. Witkowski. Nitrogen-rich energetic 1,2,5-oxadiazole-tetrazole – based energetic materials // *Prop. Explos. Pyrotech.* – 2015. – V. 40. – P. 1 – 9.
19. D. Fischer, T. M. Klapotke, M. Reymann, J. Stierstorfer and B.R.M. Volkl. Energetic alliance of tetrazole-1-oxides and 1,2,5-oxadiazoles // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39. – P. 1619–1627.
20. W.M. Koppes, M.E. Sitzmann. Triazolyl-tetrazinyl-aminotriazine compounds useful in pyrotechnic compositions and process thereof. US Patent 6602366. – 2003.
21. D.E. Chavez, M.A. Hiskey, M.H. Huynh, D.L. Naud, S.F. Son, B.C. Tappan. The combustion properties of novel high-nitrogen energetic materials // *J. Pyrotech.* – 2006. – V. 23. P. 70–80.
22. K.I. Rezhikova, A.M. Churakov, V.A. Shlyapochnikov, V.A. Tartakovskii. 1,2,3,4-Tetrazine 1,3-di-N-oxides. Novel high nitrogen compounds: vibrational spectra and structure // *Mend. Comm.* – 1995. – № 3. – P. 100–102.
23. V. Teselkin. Mechanical sensitivity of furazano-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide // *Combust. Explos. Shock Waves.* – 2009. – V. 45. – P. 632–633.
24. D.E. Chavez, M.A. Hiskey, D.L. Naud. Tetrazine explosives // *Propel. Explos. Pyrotech.* – 2004. – V. 29. – P. 209–215.
25. D.E. Chavez, M.A. Hiskey, R.D. Gilardi. Novel high-nitrogen materials based on nitroguanlyl substituted tetrazines // *Org. Lett.* – 2004. – V. 6. – P. 2889–2891.
26. W. Zhu, C. Zhang, T. Wei, H. Xiao Computational study of energetic nitrogen-rich derivatives of 1,1'- and 5,5'-bridged ditetrazoles // *J. Comp. Chem.* – 2011. – V. 32. – P. 2298–2312.
27. M. Jaidann, S. Roy, H. Abou-Rachid, L. Lussier. A DFT theoretical study of heats of formation and detonation properties of nitrogen-rich explosives // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V. 176. – P. 165–173.
28. X. Li, R. Zhang, X. Zhang Theoretical studies on a series of 1,2,3-triazoles derivatives as potential high energy density compounds // *Struct. Chem.* – 2011. – V. 22. – P. 577–587.
29. N. Kubota. *Propellants and Explosives. Thermochemical Aspects of Combustion.* – Weinheim: Wiley, 2002.
30. J. Akhavan. *The chemistry of explosives.* – Cambridge: RSC, 2004.
31. M. Cowperthwaite, M.W.H. Zwisler. *TIGER Computer Program Documentation.* SRI Publication No. 2106, Stanford Research Institute, 1973.
32. H.B. Levine and R.E. Sharples. *Operator's Manual for RUBY.* Lawrence Radiation Laboratory Rept. UCRL-6815, 1962.
33. M. Suceška. EXPLO5 – computer program for calculation of detonation parameters // *Proc. of 32 nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany.* – 2001. – P. 110/1-110/13.
34. M. Suceška. Calculation of detonation parameters by EXPLO5 computer program // *Mater. Sci. Forum.* – 2004. – V. 465–466. – P. 325–330.
35. M.J. Kamlet, S.J. Jacobs. *Chemistry of detonations. I. A Simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives* // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 48. – P. 23–35.

36. M. Smeu, F. Zahid, W. Ji, H. Guo, M. Jaidann, H. Abou-Rachid. Energetic molecules encapsulated inside carbon nanotubes and between graphene layers: DFT calculations // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V. 115. – P. 10985–10989.
37. P.W. Atkins. *Physical chemistry*. – Oxford: Oxford University Press, 1982.
38. S.W. Benson, J.H. Buss. Additivity rules for the estimation of molecular properties // *J. Chem. Phys.* – 1958. – V. 29. – P. 546–572.
39. S.W. Benson. *Thermochemical kinetics*, 2nd ed. – New York: Wiley, 1976.
40. E.S. Domalski, E.D. Hearing. Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N-O-S-halogen compounds at 298.15 K // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1993. – V. 22. – P. 805–1159.
41. N. Cohen. Revised group additivity values for enthalpies of formation (at 298 K) of carbon–hydrogen and carbon–hydrogen–oxygen compounds // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1996. – V. 25. – P. 1411–1481.
42. Prediction of enthalpy of formation in the solid state at 298,15 K. Using second-order group contributions – part 2: carbon-hydrogen, carbon-hydrogen-oxygen, and carbon-hydrogen-nitrogen-oxygen compounds // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 2007. – V. 36. P. 19–58.
43. M.H. Keshavarz. Theoretical prediction of condensed phase heat of formation of nitramines, nitrate esters, nitroaliphatics and related energetic compounds // *J. Hazard. Mater. A*. – 2006. – V. 136. – P. 145–150.
44. M.H. Keshavarz. Prediction of the condensed phase heat of formation of energetic compounds // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 190. – P. 330–344.
45. K.K. Irikura, D.J. Frurip. *Computational thermochemistry*. ACS Symposium Series 667. – Washington: American Chemical Society, 1998.
46. S.W. Benson, J.H. Buss. Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties // *J. Chem. Phys.* – 1958. – V. 29. – P. 546–572.
47. N. Cohen, S.W. Benson. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93. – P. 2419–2438.
48. J. Cioslowski. *Quantum-mechanical prediction of thermochemical data. Understanding chemical reactivity*. Volume 22. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.
49. I.N. Levin. *Quantum chemistry*. – Upper Saddle River: Prentice Hall, 2000.
50. J.B. Foresman, A. Frisch. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. – Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1996.
51. D. Feller, K.A. Peterson, W.A. de Jong, D.A. Dixon. Performance of coupled cluster theory in thermochemical calculations of small halogenated compounds // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – P. 3510–3522.
52. M.S. Schuurman, S.R. Muir, W.D. Allen, H.F. Schaefer. Toward subchemical accuracy in computational thermochemistry: focal point analysis of the heat of formation of NCO and [H,N,C,O] isomers // *J Chem Phys*. – 2004. – V. 120. – P. 11586–11599.
53. G.A. Petersson, D.K. Malick, W.G. Wilson, J.W. Ochterski, J.A. Montgomery, Jr.M. Frisc. Calibration and comparison of the Gaussian-2, complete basis set, and density functional methods for computational thermochemistry // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109. – P. 10570–10579.

54. J.A. Montgomery, Jr., M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Peterson. A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – P. 6532–6542.
55. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari. G_n theory // *Comput. Mol. Sci.* – 2011. – V. 1. – P. 810–825.
56. J.M.L. Martin, G. De Oliveira. Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry – W1 and W2 theory // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – P. 1843–1856.
57. A. Karton, E. Rabinovich, J.M.L. Martin. W4 theory for computational thermochemistry: in pursuit of confident sub-kJ/mol predictions // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – P. 144108.
58. Y.J. Bomble, J. Vazquez, M. Kallay, C. Michauk, P.G. Szalay, A.G. Csaszar, J. Gauss, J.F. Stanton. High-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry. II. Minor improvements to the protocol and a vital simplification // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – P. 064108–64118.
59. M.E. Harding, J. Vazquez, B. Ruscic, A.K. Wilson, J. Gauss, J.F. Stanton. High accuracy extrapolated ab initio thermochemistry. III. Additional improvements and overview // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 128. – P. 114111-1–114111-15.
60. N.J. DeYonker, T.R. Cundari, A.K. Wilson. The correlation consistent composite approach (ccCA): an alternative to the Gaussian-n methods // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – P. 114104-1–114111-15.
61. J.A. Pople, M. Head-Gordon, D.J. Fox, K. Raghavachari, L.A. Curtiss. Gaussian-1 theory: a general procedure for prediction of molecular energies // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 90. – P. 5622–5629.
62. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari. Gaussian-4 theory // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126. – P. 084108-1–084108-12.
63. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari. Assessment of Gaussian-3 and density-functional theories on the G3/05 test set of experimental energies // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – P. 124107-1–124107-12.
64. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atom // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109. – P. 7764–7776.
65. S. Parthiban, J.M.L. Martin. Assessment of W1 and W2 theories for the computation of electron affinities, ionization potentials, heats of formation, and proton affinities // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 114. – P. 6014–6029.
66. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94. – P. 7221–7230.
67. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople. Assessment of Gaussian-2 and density functional methods for the computation of enthalpies of formation // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 106. – P. 1063–1079.
68. X. He, J. Zhang, H. Gao. Theoretical thermochemistry: enthalpies of formation of a set of nitrogen-containing compounds // *Int. J. Quant. Chem.* – 2012. – V. 112 – P. 1688–1700.

69. N.J. DeYonker, T. Grimes, S. Yockel, A. Dinescu, B. Mintz, T.R. Cundari, A.K. Wilson. The correlation-consistent composite approach: application to the G3/99 test set // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – P. 104111-1–10411-15.
70. K.R. Jorgensen, G.A. Oyedepo, A.K. Wilson. Highly energetic nitrogen species: reliable energetics via the correlation consistent Composite Approach (ccCA) // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 186. – P. 583–589.
71. A.P. Scott, L. Radom. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 16502–16513.
72. Л.В. Гурвич, К.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. – Москва: Наука, 1978.
73. K. Irikura, R.D. Johnson, R.N. Kacker. Uncertainties in scaling factors for ab initio vibrational frequencies // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 8430–8437.
74. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople. Investigation of the use of B3LYP zero-point energies and geometries in the calculation of enthalpies of formation // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 270. – P. 419–426.
75. J.A. Pople, B.T. Luke, M.J. Frisch, J.S. Binkley. Theoretical thermochemistry. I. Heats of formation of neutral AH_n molecules ($A = Li$ to C) // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89. – P. 2198–2203.
76. W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer. Ab initio molecular orbital theory. – New York: Wiley, 1986.
77. W.J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J.A. Pople. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. V. Molecular theory of bond separation. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – V. 92. – P. 4796–4801.
78. P. George, M. Trachtman, A.M. Brett, C.W. Bock. Comparison of various isodesmic and homodesmotic reaction heats with values derived from published ab initio molecular orbital calculations // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1977. – P. 1036–1047.
79. T.H. Lay, L.N. Krasnoperov, C.A. Venanzi, J.W. Bozzelli, N.V. Shokhirev. Ab initio study of α -chlorinated ethyl hydroperoxides CH_3CH_2OOH , $CH_3CHCOOH$, and CH_3CCl_2OOH : conformational analysis, internal rotation barriers, vibrational frequencies, and thermodynamic properties // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 8240–8249.
80. P. George, M. Trachtman, C.W. Bock, A.M. Brett. An alternative approach to the problem of assessing stabilization energies in cyclic conjugated hydrocarbons // *Theor. Chim. Acta.* – 1975. – V. 38. – P. 121–129.
81. P. George, M. Trachtman, C.W. Bock, A.M. Brett. An alternative approach to the problem of assessing destabilization energies (strain energies) in cyclic hydrocarbons // *Tetrahedron.* – 1976. – V. 32. – P. 317–323.
82. P.C. Redfern, P. Zapol, L.A. Curtiss, K. Raghavachari. Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for enthalpies of formation of C1-C16 alkanes // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – P. 5850–5854.
83. S.E. Wheeler. Homodesmotic reactions for thermochemistry // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V. 2. – P. 204–220.

84. B. Ruscic, R.E. Pinzon, M.L. Morton, G. von Laszewski, S.J. Bittner, S.G. Nijssure, K.A. Amin, M. Minkoff, A.F. Wagner. Introduction to active thermochemical tables: several “key” enthalpies of formation revisited // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108 – P. 9979–9997.
85. D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K. Churney, R.L. Nuttall. The NBS tables of chemical thermodynamic properties // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1982. – V. 11. – P. 1807–1812.
86. J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. CODATA key values for thermodynamics. – New York: Hemisphere, 1989.
87. M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud. JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1985. – V. 14. – P. 1–1856.
88. J.B. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby. Thermochemical data of organic compounds, 2nd ed. – London: Chapman and Hall, 1986.
89. H.G.M. de Wit, J.C. van Miltenburg, C.G. de Kruif. Thermodynamic properties of molecular organic crystals containing nitrogen, oxygen, and sulphur. 1. Vapour pressures and enthalpies of sublimation // *J. Chem. Thermodyn.* – 1983. – V. 15. P. 651–663.
90. A.L. Ringer, C.D. Sherrill. First principles computation of lattice energies of organic solids: the benzene crystal // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 2542–2547.
91. G.J.O. Beran, K. Nanda. Predicting organic crystal lattice energies with chemical accuracy // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1. – P. 3480–3487.
92. J. Yang, W. Hu, D. Usvyat, D. Matthews, M. Schutz, G.K. Chan. Ab initio determination of the crystalline benzene lattice energy to sub-kilojoule/mole accuracy // *Science.* – 2014. – V. 345. – P. 640–643.
93. M.S. Westwell, M.S. Searle, D.J. Wales, D.H. Williams. Empirical correlations between thermodynamic properties and intermolecular forces // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – 117. P. 5013–5015.
94. П. Эткинс, Дж. де Паула. Физическая химия. В трех частях. – Москва: Мир, 2007.
95. D.G. Piercey, D.E. Chavez, S. Heimsch, C. Kirst, T.M. Klapotke, J. Stierstorfer. An energetic N-oxide and N-amino heterocycle and its transformation to 1,2,3,4-tetrazine-1-oxide // *Propel. Explos. Pyrotech.* – 2010. – V. 35. – P. 1–8.
96. T.M. Klapotke, D.G. Piercey, J. Stierstorfer, M. Weyrauther. The synthesis and energetic properties of 5,7-dinitrobenzo-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide (DNBTDO) // *Propel. Explos. Pyrotech.* – 2010. – V. 35. – P. 1–9.
97. A. Bondi. Heat of sublimation of molecular crystals: a catalog of molecular structure increments // *J. Chem. Eng. Data.* – 1963. – V. 8. – P. 371–381.
98. M.H. Keshavarz, B. Bashavard, A. Goshadro, Z. Dehghan, M. Jafari. Prediction of heats of sublimation of energetic compounds using their molecular structures // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. – V. 120. – P. 1941–1951.
99. A. Gavezzotti. Molecular packing and other structural properties of crystalline oxohydrocarbons // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 8948–8955.
100. M.H. Charlton, R. Docherty, M.G. Hutchings. Quantitative structure sublimation enthalpy relationship studied by neural networks, theoretical crystal packing calculations and multilinear regression analysis // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1995. – P. 2023–2030.

101. C. Oуврад, J.B.O. Mitchell. Can we predict lattice energy from molecular structure? // *Acta Crystallogr. B.* – 2003. – V. 59. – P. 676–685.
102. F. Gharagheizi. A new molecular-based model for prediction of enthalpy of sublimation of pure components // *Thermochim. Acta.* – 2008. – V. 469. – P. 8–11.
103. M. Bagheri, M. Bagheri, A.H. Gandomi, A. Golbraikh. Simple yet accurate prediction method for sublimation enthalpies of organic contaminants using their molecular structure // *Thermochim. Acta.* – 2012. – V. 543. P. 96 – 106.
104. M. Salahinejad, T.C. Le, D.A. Winkler. Capturing the crystal: prediction of enthalpy of sublimation, crystal lattice energy, and melting points of organic compounds // *J. Chem. Inf. Model.* – 2013. – V. 53. – P. 223–229.
105. E.A. Arnautova, M.V. Zakharova, T.S. Pivina, E.A. Smolenskii, D.V. Sukhachev, V.V. Shcherbukhin. Methods for calculating the enthalpies of sublimation of organic molecular crystals // *Russ. Chem. Bull.* – 1996. – V. 45. – P. 2723–2732.
106. А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. – Москва: Наука, 1971.
107. P. Politzer, J.S. Murray, M.E. Grice, M. DeSalvo, E. Miller. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation // *Mol. Phys.* – 1997. – V. 91. – P. 923–928.
108. P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B.* – 1964. – V. 136. – P. 864–871.
109. В.Г. Цирельсон. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. – Москва: Бином, 2010.
110. J.S. Murray, T. Brinck, P. Lane, K. Paulsen, P. Politzer. Statistically-based interaction indices derived from molecular surface electrostatic potentials: a general interaction properties function (GIPF) // *J. Molec. Struct. (Theochem).* – 1994. – V. 301. – P. 55–64.
111. J.S. Murray, P. Politzer. Correlations between the solvent hydrogen-bond-donating parameter α and the calculated molecular surface electrostatic potential // *J. Org. Chem.* – 1991. – V. 56. – P. 6715–6717.
112. T. Brinck, J.S. Murray and P. Politzer. Quantitative determination of the total local polarity (charge separation) in molecules // *Mol. Phys.* – 1992. – V. 76. – P. 609–617.
113. P. Politzer, P. Lane, J.S. Murray, T. Brinck. Investigation of relationships between solute molecule surface electrostatic potentials and solubilities in supercritical fluids // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 7938–7943.
114. P. Politzer, J.S. Murray, P. Lane and T. Brinck, Relationships between solute molecular properties and solubility in supercritical carbon dioxide // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 729–732.
115. J.S. Murray, P. Lane, T. Brinck, P. Politzer. Relationships between computed molecular properties and solute-solvent interactions in supercritical solutions // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 5144–5148.
116. R.F.W. Bader, M.T. Carroll, J.R. Cheeseman, C. Chang. Properties of atoms in molecules: atomic volumes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – P. 7968–7979.
117. B.M. Rice, S.V. Pai, J. Hare. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations // *Combust. Flame.* – 1999. – V. 118. – P. 445–458.

118. E.F.C. Byrd, B.M. Rice. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – P. 1005–1013.
119. A. Hu, B. Larade, S. Dudiy, H. Abou-Rachid, L. Lussier, H. Guo. Theoretical prediction of heats of sublimation of energetic materials using pseudo-atomic orbital density functional theory calculations // *Propell. Explos. Pyrotech.* – 2007. – V. 32. – P. 331–337.
120. X. Jin, B. Hu, H. Jia, Z. Liu, C. Lu. DFT theoretical study of energetic nitrogen-rich $C_4N_6H_8-n(NO_2)_n$ derivatives // *Quim. Nova.* – 2014. – V. 37. – P. 74–80.
121. H.J. Singh, M.K. Upadhyay, S.K. Sengupta. Theoretical studies on benzo[1,2,4]triazine-based high-energy materials // *J. Mol. Model.* – 2014. – V. 20. – P. 2205
122. M. Jaidann, S. Roy, H. Abou-Rachid, L.-S. Lussier. A DFT theoretical study of heats of formation and detonation properties of nitrogen-rich explosives // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V. 176. – P. 165–173.
123. P.W. Atkins. *Physical Chemistry.* – Oxford: Oxford University Press, 1982.
124. E.F.C. Byrd, B.M. Rice. A comparison of methods to predict solid phase heats of formation of molecular energetic salts // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113. – P. 345–352
125. H.D.B. Jenkins. Thermodynamics of the relationship between lattice energy and lattice enthalpy // *J. Chem. Educ.* – 2005. – V. 82. – P. 950–952.
126. B.M. Rice, D.C.J. Sorescu. Assessing a generalized CHNO intermolecular potential through ab initio crystal structure prediction // *Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 17730–17739.
127. H.D.B. Jenkins, H.K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser. // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38. – P. 3609.
128. H.D.B. Jenkins, D. Tudela, L. Glasser. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements // *Inorg. Chem.* – 2002, – V. 41. – P. 2364–2367.
129. H.D.B. Jenkins, L. Glasser. Volume-based thermodynamics: estimations for 2:2 salts // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 1754–1756.
130. K.E. Gutowski, R.D. Rogers, D.A. Dixon. Accurate thermochemical properties for energetic materials applications. II. Heats of formation of imidazolium-, 1,2,4-triazolium-, and tetrazolium-based energetic salts from isodesmic and lattice energy calculations // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 4788–4800.
131. S. Beaucamp, D. Mathieu, V. Agafonov. Parametrization of semiempirical models against ab initio crystal data: evaluation of lattice energies of nitrate salts // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 16469–16473.
132. P. Politzer, J. S. J. Murray. Relationships between lattice energies and surface electrostatic potentials and areas of anions // *Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. 1018–1020.
133. R.P. Singh, R.D. Verma, D.T. Meshri, J.M. Shreeve. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 3584–35601.
134. H. Gao, C. Ye, C. M. Piekarski, J. M. Shreeve. Computational characterization of energetic salts // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 10718–10731.
135. K.E. Gutowski, R.D. Rogers, D.A. Dixon. Accurate thermochemical properties for energetic materials applications. II. Heats of formation of imidazolium-, 1,2,4-triazolium-, and

- tetrazolium-based energetic salts from isodesmic and lattice energy calculations // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 4788–4800.
136. C.M. Breneman, K.B. Wiberg. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis // *J. Comput. Chem.* – 1990. – V. 11. – P. 361–373.
137. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, Voth G.A., P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, revision D.01; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
138. P.C. Redfern, P. Zapol, L.A. Curtiss, K. Raghavachari. Assessment of gaussian-3 and density functional theories for enthalpies of formation of C1-C16 alkanes // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – P. 5850–5854.
139. T. Lu, F. Chen. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comp. Chem.* – 2012. – V. 33. – P. 580–592.
140. T. Lu, F. Chen. Quantitative analysis of molecular surface based on improved marching tetrahedra algorithm // *J. Mol. Graph. Model.* – 2012. – V. 38. – P. 314–323.
141. A. Osmont, L. Catoire, I. Gökalp, V. Yang. Ab initio quantum chemical predictions of enthalpies of formation, heat capacities, and entropies of gas-phase energetic compounds // *Combust. Flame.* – 2007. – V. 151. – P. 262–273.
142. V.G. Kiselev, N.P. Gritsan. Theoretical study of the nitroalkane thermolysis. 1. computation of the formation enthalpy of the nitroalkanes, their isomers and radical products // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 4458–4464.
143. G.M. Khrapkovskii, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, A.G. Shamov, Formation enthalpies and bond dissociation enthalpies for C1–C4 mononitroalkanes by composite and DFT/B3LYP methods // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 2010. – V. 958. – P. 1–6.
144. K.R. Jorgensen, G. A. Oyedepo, A.K. Wilson. Highly energetic nitrogen species: reliable energetics via the correlation consistent composite approach (ccCA) // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 186. – P. 583–589.
145. O.V. Dorofeeva, M.A. Suntsova. Enthalpies of formation of nitromethane and nitrobenzene: Theory vs experiment // *J. Chem. Thermodyn.* – 2013. – V. 58. – P. 221–225.
146. L.P. McCullough, D.W. Scott, R.E. Pennington, I.A. Hossenlopp. Nitromethane: The vapor heat capacity, heat of vaporization, vapor pressure and gas imperfection; the chemical thermodynamic properties from 0 to 1500 K // *J. Am. Chem. Soc.* – 1954. – V. 76. – P. 4791–4796.

147. Y.K. Knobel, E.A. Miroshnichenko, Y.A. Lebedev, Heats of combustion of nitromethane and dinitromethane: enthalpies of formation of nitromethyl radicals and energies of dissociation of bonds in nitro derivatives of methane // *Russ. Chem. Bull.* – 1971. – V. 20. – P. 425–428.
148. P.J. Linstrom, W.G. Mallard. NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69; Eds.; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD; <http://webbook.nist.gov>.
149. N.D. Lebedeva, Y.A. Katin, G.Y. Akhmedova. Standard enthalpy of formation of nitrobenzene // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1971. – V. 45. – P. 1192–1193.
150. S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, V. Diky, O.V. Dorofeeva. Enthalpies of formation of nitromethane and nitrobenzene: new experiments vs quantum chemical calculations // *J. Chem. Thermodyn.* – 2014. – V. 73. – P. 163–170.
151. M.A. Suntsova, O.V. Dorofeeva, Use of G4 theory for the assessment of inaccuracies in experimental enthalpies of formation of aliphatic nitro compounds and nitramines // *J. Chem. Eng. Data.* – 2014. – V. 59. – P. 2813–2826.
152. H. Dorsett, A. White. Overview of molecular modelling and ab initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials, Technical Report, DSTO-GD-0253, Weapons Systems Division, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Melbourne, Australia, 2000.
153. J.H. Mathews, The accurate measurement of heats of vaporisation of liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1926. – V. 48. – P. 562–576.
154. W.M. Jones, W.F. Giaque. The entropy of nitromethane. heat capacity of solid and liquid. vapor pressure, heats of fusion and vaporization // *J. Am. Chem. Soc.* – 1947. – V. 69. – P. 983–987.
155. D.E. Holcomb, C.L. Dorsey. Thermodynamic properties of nitroparaffins // *Ind. Eng. Chem.* – 1949. – V. 41. – P. 2788–2792.
156. R.C. Cass, S.E. Fletcher, C.T. Mortimer, P.G. Quincey, H.D. Springall. Heats of combustion and molecular structure. Part IV. Aliphatic nitroalkanes and nitric esters // *J. Chem. Soc.* – 1958. – P. 958–962.
157. N.D. Lebedeva, V.L. Ryadenko. Enthalpies of formation of nitroalkanes // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1973. – V. 47. – P. 382.
158. E.A. Miroshnichenko, T.S. Kon'kova, Ya.O. Inozemtsev, V.P. Vorob'eva, Yu. N. Matyushin, S.A. Shevelev. Bond energies and formation enthalpies of mono- and polyradicals in nitroalkanes 1. Nitromethanes // *Russ. Chem. Bull.* – 2009. – V. 58. – P. 772–776.
159. E.A. Miroshnichenko, V.P. Vorob'eva. Thermochemical properties of nitroalkanes // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1999. – V. 73. – P. 419–425.
160. E.A. Miroshnichenko, T.S. Kon'kova, Y.O. Inozemtsev, Y.N. Matyushin. Bond energies and the enthalpies of formation of mono- and polyradicals in nitroalkanes. 2. Nitro derivatives of ethane and propane // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2010. – V. 59. – P. 890–895.
161. N.D. Lebedeva, V.L. Ryadnenko. Heats of combustion and formation of polynitroalkanes // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1968. – V. 42. – P. 1225–1227.
162. D.R. Stull, E.F. Westrum, G.S. Sinke. The chemical thermodynamics of organic compounds. – New York: Wiley, 1969.

163. W.A. Roth, K. Isecke. Die verbrennungs- und bildungswarme des tetranitromethans // Chem. Ber. – 1944. – V. 77. – P. 537–539.
164. A.J.C. Nicholson. Some physical properties of tetranitromethane // J. Chem. Soc. – 1949. – P. 1553–1555.
165. G. Edwards. The vapour pressure of tetranitromethane // Trans. Faraday Soc. – 1952. – V. 48. – P. 513–515.
166. D.M. Gardner, J.C. Grigger. Heat of Formation of tetranitromethane by combustion calorimetry // J. Chem. Eng. Data. – 1963. – V. 8. – P. 73–74.
167. V.P. Lebedev, E.A. Miroshnichenko, Y.N. Matyushin, V.P. Larionov, V.S. Romanov, Y.E. Bukolov, G.M. Denisov, A.A. Balepin, Y.A. Lebedev. Semimicrocalorimetric determination of gas-phase enthalpies of formation of compounds containing nitrogen and oxygen. II. Calorimetric determination of enthalpies of formation // Russ. J. Phys. Chem. – 1975. – V. 49. – P. 1133–1136.
168. A.F. Kurskaya, S.V. Mel'khanova, S.M. Pimenova, N.V. Yashin. The standard enthalpies of formation of nitro compounds with small rings // Russ. J. Phys. Chem. – 2006. – V. 80. – P. 1754–1756.
169. K. Fritzsche, B. Dogan, H. D. Beckhaus, C. Ruechardt. Geminal substituents effect. Part I. Thermochemistry of 1-nitro-, 2-nitro-, 2,2-dinitro- and 2-cyano-2-nitroadamantane. Thermochim. Acta. – 1990. – V. 160. – P. 147–159.
170. E.A. Miroshnichenko, V.P. Lebedev, Y. N. Matyushin. Energy properties of adamantane derivatives // Dokl. Phys. Chem. – 2002. – V. 382. – P. 40–42.
171. M.A. Suntsova, O.V. Dorofeeva. Use of G4 theory for the assessment of inaccuracies in experimental enthalpies of formation of aromatic nitro compounds // J. Chem. Eng. Data. – 2016. – V. 61. – P. 313–329.
172. K. Kusano, I. Wadsö. Enthalpy of vaporization of some organic substances at 25.0°C and test of calorimeter // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1971. – V. 44. – P. 1705–1707.
173. N.D. Lebedeva, Y.A. Katin, G.Y. Akhmedova. Standard enthalpy of formation of nitrobenzene // Russ. J. Phys. Chem. – 1971. – V. 45. – P. 1192–1193.
174. G.P. Morie, T.A. Powers, C.A. Glover. Evaluation of thermal analysis equipment for the determination of vapor pressure and heat of vaporization // Thermochim. Acta. – 1972. – V. 3. – P. 259–269.
175. D.R. Hwang, M. Tamura, T. Yoshida, N. Tanaka, F. Nosoya. Estimation of ΔH_f° of nitro derivatives of benzene and toluene using AM1 and DSC // J. Energ. Mater. – 1990. – V. 8. – P. 85–98.
176. J.S. Chickos, S. Hosseini, D.G. Hesse. Determination of vaporization enthalpies of simple organic molecules by correlations of changes in gas chromatographic net retention times // Thermochim. Acta. – 1995. – V. 249. – P. 41–62.
177. F. Emmenegger, M. Piccand. Vapour pressure measurements with a thermobalance // J. Therm. Anal. Calorim. – 1999. – V. 57. – P. 235–240.
178. W.H. Rinkenbach. The heats of combustion and formation of aromatic nitro compounds // J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 115-120.

179. M. Badoche. Determinations des chaleurs de combustion de derives nitres de la serie benzenique // Bull. Soc. Chim. France. – 1939. – V. 6. – P. 570–579.
180. E. Burlot, M. Thomas, M. Badoche. Etude relative a la calorimetrie des explosifs // Mem. Poudres. – 1939. – V. 29. – P. 226–260.
181. G. Edwards. The vapour pressure of 2:4:6-trinitrotoluene // Trans. Faraday Soc. – 1950. – V. 46. – P. 423–427.
182. I. Nitta, S. Seki, M. Momotani, K. Sato, Vapor pressures of molecular crystals. VIII. Aromatic nitro compounds // J. Chem. Soc. Jpn. – 1950. – V. 71. – P. 378–382.
183. E.J. Kirschke. Vapor pressures of organic explosive compounds by an effusion method. U.S. Naval Postgraduate School: Monterey, CA, 1959.
184. C. Lenchitz, R.W. Velicky; G. Silvestro, L.P. Schlosberg. Thermodynamic properties of several nitrotoluenes // J. Chem. Thermodyn. – 1971. – V. 3. – P. 689–692.
185. B.T. Fedoroff, O.E. Sheffield. Encyclopedia of explosives and related items. Picatinny arsenal: NJ, Table 1, 1975.
186. P.E. Rouse. Enthalpies of formation and calculated detonation properties of some thermally stable explosives // J. Chem. Eng. Data. – 1976. – V. 21. – P. 16–20.
187. P.A. Pella. Generator for producing trace vapor concentrations of 2,4,6-trinitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene, and ethylene glycol dinitrate for calibrating explosives vapor detectors // Anal. Chem. – 1976. – V. 48. – P. 1632–1637.
188. R.B. Cundall, T.F. Palmer, C.E.C. Wood. Vapour pressure measurements on some organic high explosives // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1978. – V. 74. – P. 1339–1345.
189. L. Medard, M. Thomas. Chaleurs de combustion de vingt-quatre substances explosives ou apparentees a des explosifs // Mem. Poudres. – 1954. – V. 36. – P. 97–127.
190. K. Macharacek, A.I. Zacharov, L.A. Aljosina. Spalna a slucovaci tepla izomernich dinitroanilinu // Chem. Prumsyl. – 1962. – V. 12. – P. 23–24.
191. G.R. Handrick. Report of the study of pure explosive compounds. Part IV. Calculation of heat of combustion of organic compounds from structural features and calculation of power of high explosives. Rpt. C-58247 for the Office of the Chief of Ordnance, contract DA-19-020-ORD-47 by the Arthur D. Little, Inc., Cambridge, MA, 1956, 467–573.
192. J.M. Rosen, C. Dickinson. Vapor pressures and heats of sublimation of some high melting organic explosives // J. Chem. Eng. Data. – 1969. – V. 14. – P. 120–124.
193. D.R. Hwang, F. Yoshizawa, M. Tamura, Y. Tadao. Determination of the enthalpies of phase change for some of energetic materials by using the DSC method under reduced pressure // Anzen Kogaku – 1990. – V. 29. – P. 168–174.
194. A.F.L.O.M. Santos, A.L.R. Silva, O.D.F. Santiago, J.M. Gonçalves, S. Pandey, W.E. Acree, M.D.M.C. Ribeiro da Silva. Thermochemical properties of 4-N,N-dialkylamino-7-nitrobenzofurazan derivatives (alkyl = methyl, ethyl) // J. Chem. Thermodyn. – 2014. – V. 73. – P. 62–68.
195. M.A. Suntsova, O.V. Dorofeeva. Comment on “Use of G4 theory for the assessment of inaccuracies in experimental enthalpies of formation of aliphatic nitro compounds and nitramines” // J. Chem. Eng. Data. – 2015. – V. 60. – P. 1532–1533.

196. O.V. Dorofeeva, M.A. Suntsova. Enthalpy of formation of CL-20 // *Comput. Theor. Chem.* – 2015. – V. 1057. – P. 54–59.
197. M.A. Suntsova, I.I. Marochkin, O.V. Dorofeeva. Structure and energetic properties of 1,5-dinitrobiuret // *Structural Chemistry.* – 2013. – V. 24. – P. 745–750.
198. E.A. Miroshnichenko, T.S. Kon'kova, Yu.N. Matyushin. Thermochemistry of primary nitramines // *Dokl. Phys. Chem.* – 2003. – V. 392. – P. 253–255.
199. R.S. Bradley, S. Cotson, E.G. Cox. The determination of vapour pressures of the order of 1 mm of mercury by a modification of smith and menzie's method. The vapour pressure of dimethylnitramine // *J. Chem. Soc.* – 1952. – P. 740–741.
200. Y.N. Matyushin, I.B. V'yunova, V.I. Pepekin, A.Y. Apin. Enthalpy of formation of the piperidyl radical // *Bull. Acad. Sci. USSR, Ser. Chem.* – 1971. – P. 2320–2323.
201. E.A. Miroshnichenko, T.S. Kon'kova, Y.N. Matyushin, Y.O. Inozemtsev. Bond dissociation energies in nitramines // *Russ. Chem. Bull.* – 2009. – V. 58. – P. 2015–2019.
202. Miroshnichenko, E.A. Korchatova, L.I. Korsunskii, B.L. Fedorov, B.S. Orlov, Yu.D. Eremenko, L.T. Lebedev, Yu.A. Dubovitskii, F.I. thermochemistry of methyldinitramine and the enthalpy of formation of the methylnitramine radical. *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* – 1987. – V. 295. – P. 419–423.
203. L. Medard, M. Thomas. Chaleurs de combustion de sept substances explosives ou apparentees a des explosifs // *Mem. Poudres* – 1955. – V. 37. – P. 129–138.
204. G. Krien, H.H. Licht, J. Zierath. Thermochemical investigation of nitramines. *Thermochim. Acta.* – 1973. – V. 6. – P. 465–472.
205. J. Geith, T.M. Klapotke, J. Weigand. Calculation of the detonation velocities and detonation pressures of dinitrobiuret (DNB) and diaminotetrazolium nitrate (HDAT-NO₃) // *Prop. Explos. Pyrotech.* – 2004. – V. 29. – P. 3–8.
206. V.I. Pepekin, Y.N. Matyushin, Y.A. Lebedev. Thermochemistry of N-nitro- and N-nitrosoamines of the alicyclic series // *Russ. Chem. Bull.* – 1974. – V. 23. – P. 1707–1710.
207. M. Delepine, M. Badoche. Thermochimie de l'aldehyde formique, de l'hexamethylene-tetramine et de ses derive // *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris.* – 1942. – V. 214. – P. 777–780.
208. G. Edwards. The vapour pressure of cyclo-trimethylenetrinitramine (cyclonite) and pentaerythritoltetranitrate // *Trans. Faraday Soc.* – 1953. – V. 49. – P. 152–154.
209. J.M. Rosen, C. Dickinson. Vapor pressures and heats of sublimation of some high melting organic explosives // *J. Chem. Eng. Data.* – 1969. – V. 14. – P. 120–124.
210. R.B. Cundall, T.F. Palmer, C.E.C. Wood, Vapour pressure measurements on some organic high explosives // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* – 1978. – V. 74. – P. 1339–1345.
211. D.L. Ornellas. The heat and products of detonation in a calorimeter of CNO, HNO, CHNF, CHNO, CHNOF, and CHNOSi explosives. *Combust. Flame* – 1974. – V. 23. – P. 37–46.
212. J.W. Taylor, R.J. Crookes. Vapour pressure and enthalpy of sublimation of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetra-azacyclo-octane (HMX) // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* – 1976. – V. 72. – P. 723–729.
213. R.L. Simpson, P.A. Urtiew, D.L. Ornellas, G.L. Moody, K.J. Scribner, D.M. Hoffman. CL-20 performance exceeds that of hmx and its sensitivity is moderate // *Propel. Explos. Pyrotech.* – 1997. – V. 22. – P. 249–255.

214. S. Lobbecke, M.A. Bohn, A. Pfeil, H. Krause. Thermal behavior and stability of HNIW (CL20). In Proceedings for 29th International Annual Conference of ICT; DWS Werbeagentur und Verlag GmbH: Karlsruhe, Germany. – 1998. – P. 145/1–145/16.
215. V.P. Sinditskii, V.Yu. Egorshv, V.V. Serushkin, A.I. Levshenkov, M.V. Berezin, S.A. Filatov, S.P. Smirnov. Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave // *Thermochim. Acta.* – 2009. – V. 496. – P. 1–12.
216. R.L. Simpson, R.G. Garza, M.F. Foltz, D.L. Ornellas, P.A. Urtiew. Characterization of TNAZ. Report No. UCRL-ID-119672; Lawrence Livermore National Laboratory: Livermore, CA. – 1994.
217. R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg. *Explosives.* – Weinheim: Wiley, 2007.
218. M. Suceška, M. Rajić, S. Matečić-Musančić, S. Zeman, Z. Jalový. Kinetics and heats of sublimation and evaporation of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2003. – V. 74. – P. 853–866.
219. B.L. Korsunskii, G.V. Sitonina, B.S. Fedorov, F.I. Dubovitskii, L.T. Eremenko. Kinetics of the thermal decomposition of N,N-(dinitro)alkylamines // *Russ. Chem. Bull.* – 1989. – V. 38. – P. 710–713.
220. J. Geith, T.M. Klapotke, J.J. Weigand, G. Holl. Calculation of the detonation velocities and detonation pressures of dinitrobiuret (DNB) and diaminotetrazolium nitrate (HDAT-NO₃) // *Prop. Explos. Pyrotech.* – 2004. – V. 29. – P. 3–8.
221. J. Liu, S.D. Chambreau, G.L. Vaghjiani. Thermal decomposition of 1,5-dinitrobiuret (DNB): direct dynamics trajectory simulations and statistical modeling // *J. Phys. Chem.* – 2011. – 115. – P. 8064–8072.
222. V.D. Ghule, P.M. Jadhav, R.S. Patil, S. Radhakrishnan, T. Soman. Quantum-chemical studies on hexaazaisowurtzitanes // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – P. 498–503.
223. Y. Pan, W. Zhu, H. Xiao. Comparative theoretical studies of dinitromethyl- or trinitromethyl-modified derivatives of CL-20 // *Can. J. Chem.* – 2013. – V. 91. – P. 1243–1251.
224. Y. Wang, C. Qi, J.-W. Song, X.-Q. Zhao, C.-H. Sun, S.-P. Pang. Trinitromethyl/trinitroethyl substituted CL-20 derivatives: structurally interesting and remarkably high energy // *J. Mol. Model.* – 2013. – V. 19. – P. 1079–1087.
225. J. Zhang, H. Du, F. Wang, X. Gong, S. Ying. Crystal structure, detonation performance, and thermal stability of a new polynitro cage compound: 2,4,6,8,10,12,13,14,15-nonanitro-2,4,6,8,10,12,13,14,15-nonaazaheptacyclo[5.5.1^{13,11}.1^{5,9}]pentadecane // *J. Mol. Model.* – 2012. – V. 18. – P. 2369–2376.
226. J.D. Ray, R.A. Ogg. The heat of formation of methyl nitrate // *J. Phys. Chem.* – 1959. – V. 63. – P. 1522–1523.
227. P. Gray, M.W.T. Pratt, M.J. Larkin. The latent heat of vaporization and the thermochemistry of ethyl nitrate // *J. Chem. Soc.* – 1956. – P. 210–212.
228. D.M. Fairbrother, H.A. Skinner, F.W. Evans. The heats of combustion of organic compounds of nitrogen // *Trans. Faraday Soc.* – 1957. – V. 53. – P. 779–783.
229. P. Gray, M.W.T. Pratt. The latent heats of vaporization of the alkyl nitrates // *J. Chem. Soc.* – 1957. – P. 2163–2168.

230. D.E.G. Jones, H.T. Feng, R.A. Augsten, R.C. Fouchard. Thermal Analysis Studies on Isopropylnitrate // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 1999. – V. 55, – P. 9–19.
231. W.H. Rinkenbach. The properties of glycol dinitrate // *Ind. Eng. Chem.* – 1926. – V. 18. – P. 1195–1197.
232. J.D. Brander. Nitroglycerin and ethylene glycol dinitrate vapor pressures of binary solutions // *Ind. Eng. Chem.* – 1938. – V. 30. – P. 681–684.
233. A.F. Belyaev. *Acta Physicochim. URSS.* – 1941. – V. 14. – P. 523.
234. R.M. Stephenson, S. Malanowski, *Handbook of the thermodynamics of organic compounds.* – New York: Elsevier, 1987.
235. J.Taylor, C.R.L. Hall. Determination of the heat of combustion of nitroglycerin and the thermochemical constants of nitrocellulose // *J. Phys. Chem.* – 1947. – V. 51. – P. 593–611.
236. G.R. Handrick. Report of the study of pure explosive compounds. Part IV. Calculation of heat of combustion of organic compounds from structural features and calculation of power of high explosives, Rpt. C-58247 for the Office of the Chief of Ordnance, contract DA-19-020-ORD-47 by the Arthur D. Little, Inc., Cambridge, MA. – 1956. – P. 467–573.
237. E.A. Miroshnichenko, L.I. Korchatova, V.P. Shelaputina, S.A. Zyuz'kevich, Yu.A. Lebedev. Thermochemistry of glyceryl trinitrate // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* – 1988. – P. 1778–1781.
238. A.I. Kazakov, E.P. Kirpichev, G.V. Lagodzinskaya, L.P. Andrienko, N.G. Yunda, A.M. Korolev, Yu.I. Rubstov, G.B. Manelis, L.T. Eremenko. Study of nitration equilibrium in the glycerin-aqueous nitric acid system. 2. Changes in ΔH and ΔS in the nitration reaction. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* – 1990. – P. 1565–1570.
239. W. E. Acree, G. Pilcher, M.D.M.C. Ribeiro da Silva. The dissociation enthalpies of terminal (N–O) bonds in organic compounds // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2005. – V. 34. – P. 553–572.
240. W.V. Steele, R.D. Chirico, W.B. Collier, J.A. Hossenlopp, A. Nguyen, M.M. Strube. Thermochemical and thermophysical properties of organic nitrogen compounds found in fossil fuels, NIPER-188, DE-87001204 Fossil Energy, Bartlesville Project Office. – 1986.
241. L. Shaofeng, G. Pilcher. Enthalpy of formation of pyridine-N-oxide: the dissociation enthalpy of the (N–O) bond // *J. Chem. Thermodyn.* – 1988. – V. 20. – P. 463–465.
242. M.L.C.P. da Silva, A.P. Chagas, C. Airoidi. Heterocyclic N-oxide ligands: A thermochemical study of adducts with zinc, cadmium, and mercury chlorides // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1988. – P. 2113–2116.
243. Z.-X. Zeng, J. Chen, W.-L. Xue, P. Zhang, Y. Xie. Vapour pressure and vapourisation enthalpy of pyridine N-oxide // *Can. J. Chem. Eng.* – 2012. – V. 90. – P. 570–575.
244. A.F.L.O.M. Santos, A.R. Monteiro, J.M. Gonçalves, W.E. Acree, M.D.M.C. Ribeiro da Silva. Thermochemistry of 2,2'-dipyridil N-oxide and 2,2'-dipyridil N,N'-dioxide. The dissociation enthalpies of the N–O bonds. *J. Chem. Thermodyn.* – 2011. – V. 43. – P. 1044–1049.
245. C. Airoidi, L.J. Goncalves. Standard molar enthalpies of formation of some crystalline amine N-oxides // *Thermochim. Acta.* – 1992. – V. 194. – P. 259–266.

246. J.I.T.A. Cabral, R.A.R. Monteiro, M.A.A. Rocha, L.M.N.B.F. Santos, W.E. Acree, M.D.M.C. Ribeiro da Silva. Molecular energetics of alkyl substituted pyridine N-oxides An experimental study // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – V. 100. – P. 431–439.
247. V.P. Lebedev, V.V. Chironov, A.N. Kizin, I.F. Falyahov, I.Sh. Saifullin, O.R. Klyuchnikov, Yu.D. Orlov, Yu.A. Lebedev. The energies of dissociation of the N-O bonds in pyridine 1-oxide derivateates // *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*. – 1995. – V. 44. – P. 639–641.
248. M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M. Agostinha, R. Matos, M.C. Vaz, L.M.N.B.F. Santos, G. Pilcher, W.E. Acree, J.R. Powell. Enthalpies of combustion of the pyridine N-oxide derivatives: 4-methyl-, 3-cyano-, 4-cyano-, 3-hydroxy-, 2-carboxy-, 4-carboxy-, and 3-methyl-4-nitro, and of the pyridine derivatives: 2-carboxy-, and 4-carboxy-. The dissociation enthalpies of the N-O bonds // *J. Chem. Thermodyn.* – 1998. – V. 30. – P. 869–878.
249. M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M. Agostinha, R. Matos, V.M.F. Morais, W.E. Acree. Experimental and theoretical study of the dissociation enthalpy of the N–O bond on 2-hydroxypyridine N-oxide: theoretical analysis of the energetics of the N–O bond for hydroxypyridine N-oxide isomers // *J. Chem. Thermodyn.* – 2004. – V. 36. – P. 107–113.
250. W.E. Acree, S.A. Tucker, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, J.M. Goncalves, M.A.V. Ribeiro da Silva, G. Pilcher. Enthalpies of combustion of 3-nitropyridine N-oxide and pyridine-2-carboxylic acid N-oxide the dissociation enthalpies of the N-O bonds in pyridine N-oxide derivatives // *J. Chem. Thermodyn.* – 1995. – V. 27. – P. 391–398.
251. M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J.M. Gonçalves, S.C.C. Ferreira, L.C.M. da Silva, M.J. Sottomayor, G. Pilcher, W.E. Acree, L.E. Roy. Experimental thermochemical study of the enthalpies of formation and sublimation of isonicotinamide, picolinamide, nicotinamide, isonicotinamide N-oxide, and nicotinamide N-oxide. The dissociation enthalpies of the N–O bonds // *J. Chem. Thermodyn.* – 2001. – V. 33. – P. 1263–1275.
252. M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.N.B.F. Santos, A.L.R. Silva, O. Fernandes, W.E. Acree. Energetics of 6-methoxyquinoline and 6-methoxyquinoline N-oxide: the dissociation enthalpy of the (N–O) bond // *J. Chem. Thermodyn.* – 2003. – V. 35. – P.1093–1100.
253. W.E. Acree, J.R. Powell, S.A. Tucker, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, J.M. Goncalves, L.M.N.B.F. Santos, V.M.F. Morais, G. Pilcher. thermochemical and theoretical study of some quinoxaline 1,4-dioxides and of pyrazine 1,4-dioxide // *J. Org. Chem.* – 1997. – V. 62. – P. 3722–3726.
254. M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J.R.B. Gomes, J.M. Goncualves, E.A. Sousa, S. Pandey, W.E. Acree. Thermodynamic properties of quinoxaline-1,4-dioxidederivatives: A combined experimental and computational study // *J. Org. Chem.* – 2004. – V. 69. – P. 2785–2792.
255. M.L.F. Viveirosa, V.L.S. Freitas, N. Valea, J.R.B. Gomesa, P. Gomesa, M.D.M.C. Ribeiro da Silvaa. Synthesis and thermochemical study of quinoxaline-N-oxides: enthalpies of dissociation of the N–O bond // *J. Phys. Org. Chem.* – 2012. – V. 25. – P. 420–426.
256. J.R.B. Gomes, E.A. Sousa, P. Gomes, N. Vale, J.M. Goncualves, S. Pandey, W.E. Acree, M.D.M.C. Ribeiro da Silva. Thermochemical studies on 3-methyl-quinoxaline-2-carboxamide-1,4-dioxide derivatives: enthalpies of formation and of N-O bond dissociation // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 2075–2080.
257. M.L. Leitao, G. Pilcher, W.E. Acree, A.I. Zvaigzne, S.A. Tucker, M.D.M.C. Ribeiro Da Silva. Enthalpies of combustion of phenazine N-oxide, phenazine, benzofuroxan, and

- benzofurazan: the dissociation enthalpies of the (N-O) bonds // *J. Chem. Thermodyn.* – 1990. – V. 22. – P. 923–928.
258. W.E. Acree, J.J. Kirchner, S.A. Tucker. Enthalpies of combustion of three benzylidene *t*-butylamine N-oxide derivatives and of 4-nitrobenzylidene *t*-butylamine: the dissociation enthalpies of the (N-O) bonds // *J. Chem. Thermodyn.* – 1989. – V. 21. – P. 443–448.
259. J.J. Kirchner, W.E. Acree, G. Pilcher, L. Shaofeng. Enthalpies of combustion of four *N*-phenylmethylene benzenamine N-oxide derivatives, of *N*-phenylmethylene benzenamine, and of *trans*-diphenyldiazene N-oxide: the dissociation enthalpy of the (N-O) bonds // *J. Chem. Thermodyn.* – 1986. – V. 18. – P. 793–799.
260. L. Batt, R.T. Milne. Communications to the Editor. The CH₃-NO bond dissociation energy // *Int. J. Chem. Kinetics.* – 1973. – V. – P. 1067–1069.
261. K. Bystrom. Enthalpies of combustion, vaporization, and formation for di-*n*-propyldiazene N-oxide and di-*t*-butyldiazene N-oxide // *J. Chem. Thermodyn.* – 1981. – V. 13. – P. 139–145.
262. В.И. Пепекин, В.П. Лебедев, А.Р. Балепин, Ю.А. Лебедев. Термохимия С-нитрозосоединений // Докл. Акад. Наук СССР. – 1975. – Т. 221. – С. 1118–1121.
263. C. Drucker, Th. Flade, Z. Wiss. Phot. // *Schaum Festschr.* – 1930. – V. 29. – P. 29–42.
264. Yu.I. Aleksandrov, T.R. Osipova, V.F. Yuhkevich. Study of 1,2,4-triazole as a standard sample in the calorimetry of thoroughly nitrated organic compounds // *Termodin. Organ. Soedin.* – 1982. – P. 42–45.
265. T.N. Masalitinova, T.P. Oleinikova, L.P. Polyakova. Thermochemical study of 1,2,4-triazole as a reference substance for the calorimetry of combustion of organonitrogen compounds // *Ref. Zh., Khim. Abstr. No. 7B3028.* – 1984.
266. M. Faour, T.S. Akasheh. Heat of combustion of some N-heterocycle compounds. Part 1 // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1985. – P. 811–713.
267. P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrion. Thermochemical properties of N-heterocyclic compounds II. Enthalpies of combustion, vapour pressures, enthalpies of sublimation, and enthalpies of formation of 1,2,4-triazole and benzotriazole // *J. Chem. Thermodyn.* – 1989. – V. 21. – P. 759–764.
268. R. Sabbah, L. Perez. Energetics of intramolecular bonds in 1*H*-1,2,4-triazole and 1*H*-benzotriazole // *Aust. J. Chem.* – 1999. – V. 52. – P. 235–240.
269. W.S. McEwan, M.W. Rigg. The heats of combustion of compounds containing the tetrazole ring // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – P. 4725–4727.
270. A.A. Balepin, V.P. Lebedev, E.A. Miroshnichenko, G.I. Koldobskii, V.A. Ostovskii, B.P. Larionov, B.V. Gidasov, Yu.A. Lebedev. Energy effects in polyphenylenes and phenyltetrazoles // *Svoistva Veshchestv Str. Mol.* – 1977. – P. 93–98.
271. А.А. Козыро, В.В. Смирский, А.П. Красулин, В.М. Севрук, Г.Я. Кабо, М.Л. Френкель, П.Н. Гапоник, Ю.В. Григорьев. Термодинамические свойства производных тетразола в различных агрегатных состояниях // *Журн. Физ. Химии.* – 1990. – V. 64. – P. 656–661.
272. G.Ya. Kabo, A.A. Kozyro, A.P. Krasulin, V.M. Sevruk, L.S. Ivashkevich. Thermodynamic properties and tautomerism of tetrazole // *J. Chem. Thermodyn.* – 1993. – V. 25. – P. 485–493.

273. X. Zhang, W. Zhu, H. Xiao. Theoretical studies on heats of formation, detonation properties, and bond dissociation energies of monofurazan derivatives // *Int. J. Quantum Chem.* – 2010. – V. – P. 1549–1558.
274. V.I. Pepekin, Yu.N. Matyushin, A.D. Nikolaeva, A.P. Kirsanov, L.V. Platonova, Yu.A. Lebedev. Dissociation energy of N=O bond in dimethylolfulfoxan dinitrate // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* – 1975. – P. 1752–1753.
275. Yu.N. Matyushin, V.I. Pepekin, S.P. Golova, T.I. Godovikova, L.I. Khmel'nitskii. Enthalpy of formation of dimethylfulfoxan and dimethylfurazan // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* – 1971. – P. 162–164.
276. W.E. Acree, S.G. Bott, S.A. Tucker, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, G. Pilcher. Enthalpies of combustion of 5-methoxybenzofurazan, 5-methoxybenzofurazan-1-oxide, 5-methylbenzofurazan-1-oxide, 5-chlorobenzofurazan-1-oxide, and 4-nitro-benzofurazan-1-oxide: the dissociation enthalpies of the N-O bonds // *J. Chem. Thermodyn.* – 1996. – V. 28. – P. 673–683.
277. Ю.Н. Матюшин, В.П. Лебедев, В.В. Чиронов, В.И. Пепекин. Энергия связи N–O в бензофуросанах // *Химическая физика.* – 2002. – Т. 21. – С. 58–61.
278. V.M. Dobtarz, P.C. Crawford. LLNL Explosives Handbook. UCRL–52997. Lawrence Livermore Natl. Lab., Livermore, CA. – 1985.
279. A.E. Fogelzang, V.Yu. Egorshv, V.P. Sinditsky, M.D. Dutov. Combustion of nitro derivatives of azidobenzenes and benzofuroxans // *Combust. Flame* – 1991. – V. 87. – P. 123–135.
280. В.В. Чиронов, Ю.А. Лебедев. Метод расчета энтальпии испарения органических кристаллов // *Докл. АН СССР.* – 1986. – Т. 277. – С. 429–433.
281. A.M. Astakhov, K.P. Dyugaev, A.A. Kuzubov, V.A. Nasluzov, A.D. Vasiliev, E.S. Buka. Theoretical studies of the structure of nitramines. I. Structure of 2-nitroguanidine and its alkyl derivatives // *J. Struct. Chem.* – 2009. – V. 50. – P. 201–211.
282. V.G. Kiselev, N.P. Gritsan, V.E. Zarko, P.I. Kalmykov, V.A. Shandakov. 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. – V. 43. – P. 562–566.
283. Yu.N. Matyushin, V.P. Lebedev, V.V. Chironov, V.I. Pepekin. Bond energies N–O in benzofuroxanes // *Khim. Fiz.* – 2002. – V. 21. – P. 58–61.
284. D.C. Sorescu, J.A. Boatz, D.L. Thompson. Classical and quantum-mechanical studies of crystalline FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethylene) // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 5010–5021.
285. M.S. Klenov, A.A. Guskov, O.V. Anikin, A.M. Churakov, Yu.A. Strelenko, I.V. Fedyanin, K.A. Lyssenko, V.A. Tartakovsky. Synthesis of tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-tetraoxide (TTTO) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P. 1–5.
286. V.I. Pepekina, Yu.N. Matyushina, T.V. Gubinab. Enthalpy of formation and explosive properties of 5,6-(3,4-furazano)-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide // *Rus. J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 5. – P. 97–100.
287. M.A. Hiskey, D.E. Chavez, D.L. Naud. In sensitive high nitrogen compounds. NTIS No: DE-2001-776133. – 2001.

288. V.P. Sinditskii, M.C. Vu, A.B. Sheremetev, N.S. Alexandrova. Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosive 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan (DAAzF) // *Thermochim. Acta.* – 2008. – V. 473. – P. 25–31.
289. D. Chavez, L. Hill, M. Hiskey, S. Kinkead. Preparation and explosive properties of azo- and azoxy-furazans // *J. Energ. Mater.* – 2000. – V. 18. – P. 219–236.
290. V.P. Sinditskii, M.C. Vu, A.V. Burzhava, A.B. Sheremetev, L.V. Batog. Decomposition and combustion of 4,4'-bis[4-aminofurazan-3-yl-azoxy]-3,3'-azofurazan and its macrocyclic analog, in: *Proceedings of the 14th Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials"*, NTREM, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic. – 2011. – P. 329–341.
291. J.M. Veauthier, D.E. Chavez, B.C. Tappan, D.A. Parrish. Synthesis and characterization of furazan energetics ADAAF and DOATF // *J. Energ. Mater.* – 2010. – V. 28. – P. 229–249.
292. T.I. Godovikova, S.K. Vorontsova, L.D. Konyushkin, S.I. Firgang, O.A. Rakitin. Synthesis of 5-(1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1*H*-tetrazoles from 3-cyano-1,2,5-oxadiazoles // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2009. – V. 58. – P. 406–409.
293. H. Huang, Z. Zhou, L. Liang, J. Song, K. Wang, D. Cao, C. Bian, W. Sun, M. Xue. Nitrogen-rich energetic dianionic salts of 3,4-bis(1*H*-5-tetrazolyl)furoxan with excellent thermal stability // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – V. 638. – P. 392–400.
294. D. Fischer, T. Klapotke, M. Reymann, J. Stierstorfer, M. Volkl. Energetic alliance of tetrazole-1-oxides and 1,2,5-oxadiazoles // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39. – P. 1619–1627.
295. C. Qi, S.-H. Li, Yu.-C. Li, Yu. Wang, X.-K. Chen, S.-P. Pang. A novel stable high-nitrogen energetic material: 4,40-azobis(1,2,4-triazole) // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 3221–3225.
296. D.L. Naud, M.A. Hiskey, H.H. Harry. Synthesis and explosive properties of 5,5'-dinitro-3,3'-azo-1*H*-1,2,4-triazole (DNAT) // *Energ. Mater.* – 2003. – V. 21. – P. 57–62.
297. K.-Y. Lee, R.D. Gilardi, M.A. Hiskey, J.R. Stine. ANTA and its oxidation products // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1996. – V. 418. – P. 43–48.
298. D.E. Chavez, M.A. Hiskey, D.L. Naud, D. Parrish. Synthesis of an energetic nitrate ester // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 8307–8309.
299. J.C. Oxley, J.L. Smith, J.E. Brady IV, A.C. Brown. Characterization and analysis of tetranitrate esters // *Propell. Explos. Pyrotech.* – 2012. – V. 37. – P. 24–39.
300. D.A. Reese, S.F. Son, L.J. Groven. Composite propellant based on a new nitrate ester // *Propell. Explos. Pyrotech.* – 2014. – V. 39. – P. 1–5.
301. M.H.V. Huynh, M.A. Hiskey, E.L. Hartline, D.P. Montoya, R. Gilardi. Polyazido high-nitrogen compounds: hydrazo and azo-1,3,5-triazine // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 4924–4928.
302. O.V. Dorofeeva, O.N. Ryzhova, M.A. Suntsova. Accurate prediction of enthalpies of formation of organic azides by combining G4 theory calculations with an isodesmic reaction scheme // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117. – P. 6835–6845.
303. H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sandén, N. Wingborg. The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data // *J. Energ. Mater.* – 2000. – V. 18. – P. 123–138.

304. Ю.Н. Матюшин, Т.С. Конькова, К.В. Титова, В.Я. Росоловский, Ю.А. Лебедев. Энтальпии образования нитрата, перхлората и хлорида гуанидиния // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1985. – С. 787–790.
305. M.A. Hiskey, N. Goldman, J.R. Stine. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate // J. Energ. Mater. – 1998. – V. 16. – P. 119–127.
306. C. Darwich, T.M. Klapotke, J.M. Welch, M. Suceska. Synthesis and characterization of 3,4,5-triamino-1,2,4-triazolium 5-nitrotetrazolate // Propell. Explos. Pyrotech. – 2007. – V. 32. – P. 235–243.
307. T.M. Klapotke, J. Stierstorfer, A.U. Wallek. Nitrogen-rich salts of 1-methyl-5-nitriminotetrazolate: anauspicious class of thermally stable energetic materials // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 4519–4530.
308. N. Fischer, D. Fischer, T.M. Klapotke, D.G. Piercey, J. Stierstorfer. Pushing the limits of energetic materials – the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 20418–20422.
309. L. Glasser, H.D.B. Jenkins, T.M. Klapötke. Is the volume-based thermodynamics (VBT) approach valid for the estimation of the lattice enthalpy of salts containing the 5,5-(tetrazolate-1N-oxide) dianion // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2014. – V. 640. – P. 1297–1299.
310. V.P. Sinditskii, S.A. Filatov, V.I. Kolesov, K.O. Kapranov, A.F. Asachenko, M.S. Nechaev, V.V. Lunin, N.I. Shishov. Combustion behavior and physico-chemical properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (ТКХ-50) // Thermochim. Acta. – 2015. – V. 614. – P. 85–92.
311. Т.С. Конькова, Ю.Н. Матюшин, А.И. Вахтина, Е.А. Мирошниченко, А.Ф. Асаченко, П.Б. Джеваков, Н.И. Шишов. Термохимические свойства ТКХ-50 (дигидроксиламмоний-5,5'-бистетразолат-1,1'-диолат) // Успехи в специальной химии и химической технологии, 18-20 ноября, РХТУ им. Менделеева, Москва. – 2015. – С. 167–168.