

## **Аннотация работы**

С помощью высокоточных квантовохимических расчетов DLPNO-CCSD(T) исследованы первичные механизмы термического разложения перспективных малочувствительных энергетических материалов, содержащих пиридиновый, бензольный и триазольный гетероциклические фрагменты: -[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридин (DTP), 2-амино-6,8-динитро[1, 2,4]триазоло[1,5-а]пиридин (ADTP), 5,7-динитробензотриазол (DBT) и 4-амино-5,7-динитробензотриазол (ADBT). Установлено, что в первичном механизме данных соединений конкурируют нитро-нитритная перегруппировка и радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub>. Сопоставление констант скорости показывает, что молекулярная перегруппировка является доминирующим механизмом при низких температурах, тогда как при температурах соответствующих термоаналитическим экспериментам (500-700 К) преобладает разрыв связи C-NO<sub>2</sub>. Наблюдаемая смена механизма обусловлена высоким предэкспоненциальным множителем радикального канала.

**Тема работы:** Кинетика и механизм термического разложения динитротриазолопиридинов и динитробензотриазолов по данным термоаналитического эксперимента и квантовохимических расчетов

### **Состав коллектива:**

1. Мельников Игорь Никитич, м.н.с лаборатории энергетических материалов ФИЦ ХФ РАН, выпускник аспирантуры ФИЦ ХФ РАН 2023 г., [12ewt@mail.ru](mailto:12ewt@mail.ru)
2. Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, доцент кафедры химической и биологической физики ФФ НГУ, с.н.с. лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН, [kiselev@phys.nsu.ru](mailto:kiselev@phys.nsu.ru)

## **Научное содержание работы**

**Постановка задачи:** цель данного проекта состояла в исследовании кинетики и механизма термического разложения динитротриазолопиридинов и динитробензотриазолов при помощи термоаналитических экспериментов и высокоточных квантовохимических расчетов.

## **Современное состояние проблемы**

Одним из активно развивающихся направлений в поиск новых энергетических материалов является синтез гибридных гетероциклических материалов. Как правило, такие соединения

обладают привлекательными энергетическими свойствами (плотность, энтальпия образования, скорость детонации, давление в точке Чепмена-Жуге и др.) на ряду с высокой термической стабильностью и низкой чувствительностью к механическим воздействиям (удар, трение) [1,2]. К таким соединениям относятся нитропроизводные бензола и пиридина с триазольными фрагментами [3,4]. В данной работе рассмотрены 6,8-динитро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридин (DTP), 2-амино-6,8-динитро[1, 2,4]триазоло[1,5-а]пиридин (ADTP), 5,7-динитробензотриазол (DBT) и 4-амино-5,7-динитробензотриазол (ADBT, рисунок 1). По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, данные соединения обладают высокой термической стабильностью с экстраполированной температурой начала экзотермического разложения свыше 250°C [5,6]. Однако, в литературе отсутствуют данные об исследовании кинетики и механизма термического разложения данных соединений.

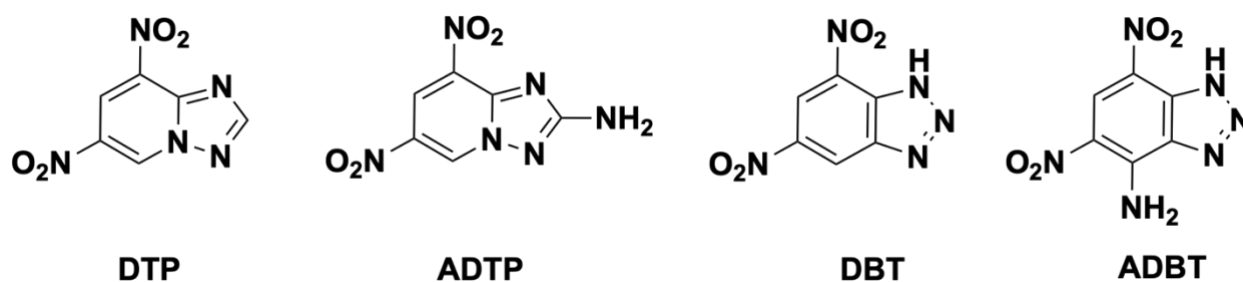


Рисунок 1. Структурные формулы исследуемых соединений.

### Подробное описание работы и основные результаты

Экспериментальное исследование кинетики термического разложения динитротриазолопиридинов и динитробензотриазолов при помощи термоаналитических методов детально обсуждается в работах [7,8].

#### 1. Динитротриазолопиридины DTP и ADTP

Исследования механизма разложения были начаты с анализа молекулярной структуры соединений и их конформационных переходов. Молекулярная структура динитротриазолопиридинов DTP и ADTP предполагает различные варианты реакции внутримолекулярного переноса водорода  ${}^x\text{TS1}$ - ${}^x\text{TS3}$ . Расчеты показывают, что мономолекулярные изомеризации имеют высокие активационные барьеры ( $>240$  кДж/моль, рисунке 2), что энергетически не выгодно. Поэтому для дальнейшего исследования механизма рассматривали только основные таутомеры DTP и ADTP.

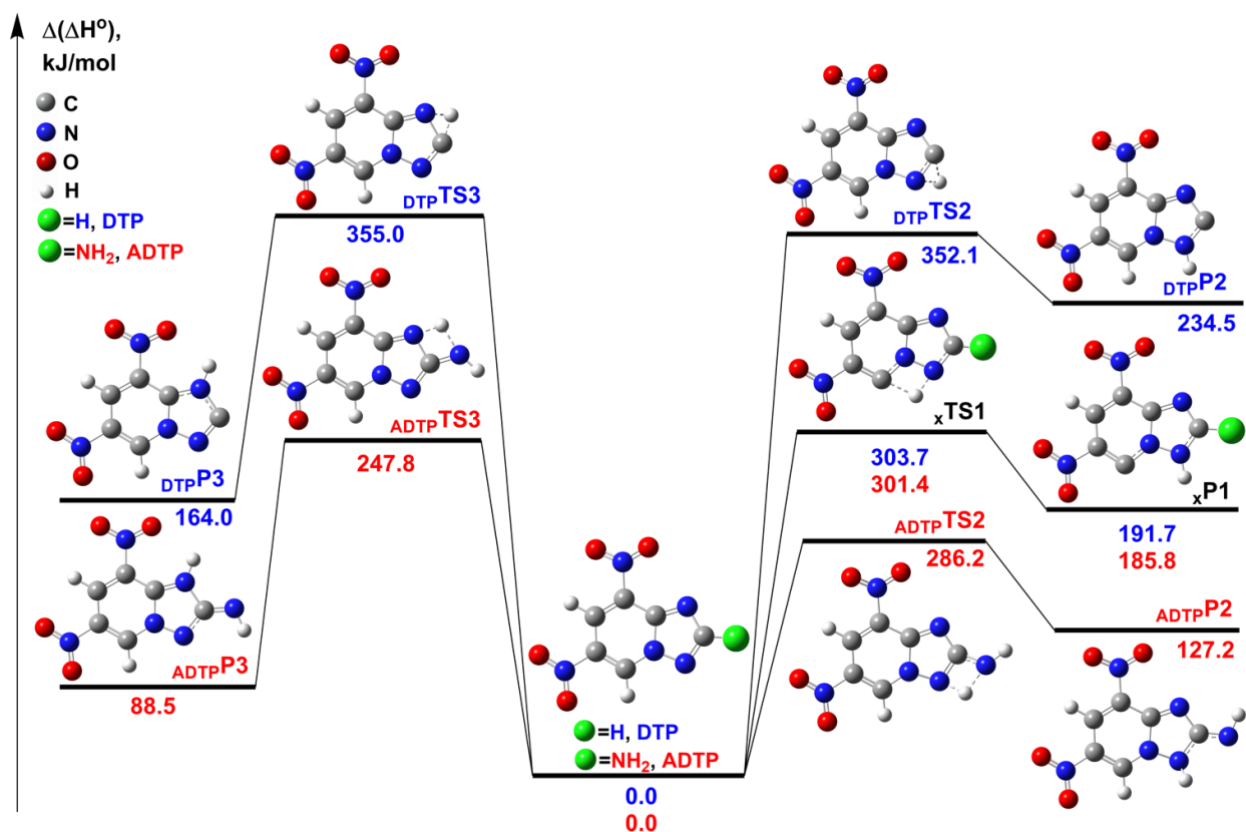


Рисунок 2. Стационарные точки ППЭ, соответствующие мономолекулярным реакциям таутомерных переходов DTP (синие значения) и ADTP (красные значения). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ( $\Delta(\Delta H^\circ)$ ) (приведены не в масштабе) отсчитывались от соответствующих величин DTP и ADTP.

В первичном механизме разложения DTP и ADTP рассмотрен ряд мономолекулярных реакций предложенных в литературе для родственных нитроароматических соединений и триазолов [9-11], а именно: радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub>, нитро-нитритную перегруппировку, и раскрытие триазольного кольца.

Радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub> приводит к образованию гетероциклических радикалов  $\cdot_xR4$  (где x соответствует DTP или ADTP) и  $\cdot NO_2$  (рисунок 3) с близкими значениями энтальпии реакции 280,4 и 284,9 кДж/моль для DTP и ADTP. Среди молекулярных каналов разложения наиболее близкой реакцией к радикальному разрыву связи является нитро-нитритная перегруппировка  $_xTS5$  с барьерами на ~40 кДж/моль ниже соответствующих радикальных асимптот  $\cdot_xR4 + \cdot NO_2$  (рисунок 3). Продукты этой реакции, нитриты  $_xP2$ , склонны к очень быстрому отщеплению радикала  $\cdot NO$  (рисунок 3).

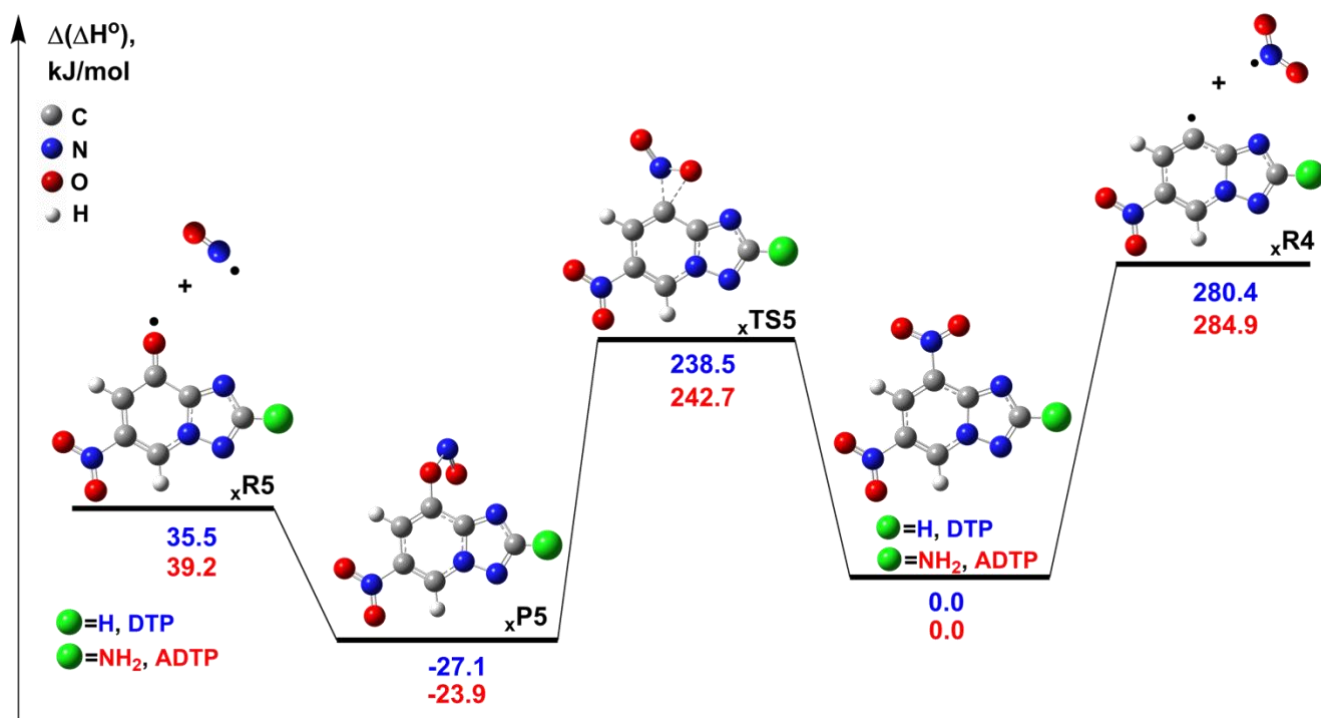


Рисунок 3. Стационарные точки ППЭ, соответствующие конкурирующим первичным каналам разложения DTP (синие значения) и ADTP (красные значения): радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub> (xR1), нитро-нитритная изомеризация (xTS2), внутримолекулярный перенос водорода (xTS3). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ( $\Delta(\Delta H^\circ)$ ) отсчитывались от соответствующих величин DTP и ADTP.

Из рисунка 3 видно, что первичные механизмы разложения DTP и ADTP подобны как качественно, так и количественно. Нитро-нитритная перегруппировка xTS5 является наиболее энергетически предпочтительной реакцией среди всех рассмотренных каналов DTP и ADTP, за которой следует радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub> с образованием радикалов •DTPR4 и •ADTPR4 (рисунок 3). Активационные барьеры других каналов разложения для обоих соединений оказались значительно выше радикальных асимптот •xR4 + •NO<sub>2</sub>. Следовательно, все они кинетически неважны.

Расчет констант скорости по теории переходного состояния показывает, что радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub> характеризуется самым высоким предэкспоненциальным множителем среди первичных каналов DTP и ADTP, тогда как предэкспонент xTS2 на три порядка ниже (Таблица 1). Полученные значения  $\lg(A/c^{-1})$  радикального канала хорошо согласуются с экспериментальными значениями для нитрозамещенных производных бензола [9,12]. Сопоставление температурных зависимостей констант скорости в координатах Аррениуса (рисунок 4) выявляет смену доминирующего механизма разложения, обусловленную более высоким предэкспоненциальным множителем радикального механизма, который компенсирует разницу активационных барьеров ~40

кДж/моль при изокинетических температурах  $\sim 500$  К (507 и 528 К для DTP и ADTP соответственно). Таким образом, нитро-нитритная перегруппировка (красные линии, рисунок 4) является доминирующей реакцией при низких температурах, а радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub> (синие линии, Рисунок 4.9) становится доминирующим при высоких температурах.

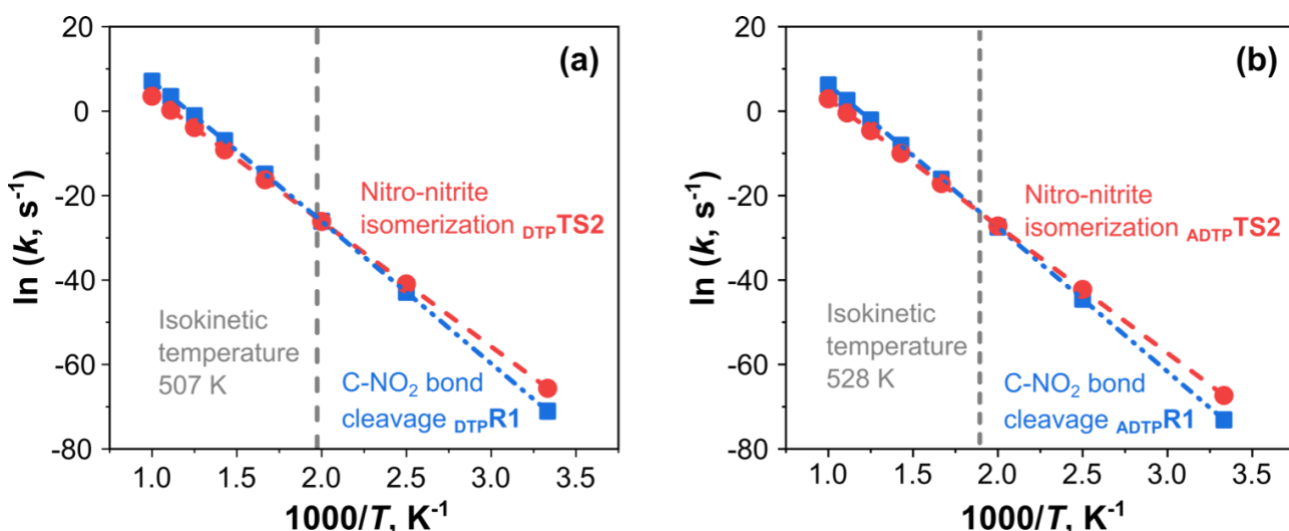


Рисунок 4. Константы скорости конкурирующих первичных каналов разложения: радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub> (синий), нитро-нитритная изомеризация (красный) в координатах Аррениуса для DTP (а) и ADTP (б).

Все расчеты рассмотренные выше относятся к механизму разложения динитротриазолопиридинов в газовой фазе, однако, экспериментально наблюдаемый термолит протекает в расплаве [7]. Поэтому для уточнения механизма в расплаве выполнены расчеты по модели PCM [13,14] для модельных растворителей циклопентана ( $\epsilon=1,96$ ), 2-пропанола ( $\epsilon=19,26$ ) и диметилсульфоксида ( $\epsilon=46,83$ ). Расчеты показывают, что учет свободной энергии сольватации ( $\Delta G_{sol}$ ) не приводит к изменению начального механизма распада. Отметим, что аналогичные результаты ранее были получены для ряда богатых азотом нитросоединений []. Таким образом, нитро-нитритная перегруппировка и разрыв связи C-NO<sub>2</sub> остаются конкурирующими реакциями в расплаве.

## 2. Динитробензотриазолы DBT и ADBT

Молекулярная структура динитробензотриазолов DBT и ADBT, напротив, обладает конформационным разнообразием. В зависимости от положения атома водорода в триазольном цикле можно выделить три различных таутомера, а именно 1Н-5,7-таутомер, 2Н-4,6-таутомер и 1Н-4,6-таутомер (рисунок 5). Однократный мономолекулярный перенос водорода через  $^xTS1$  (где  $x$  соответствует DBT и ADBT соответственно) приводит к 2Н-4,6-таутомеру с высоким активационным барьером  $\sim 235$  кДж/моль, тогда как последующий

перенос водорода через  $xTS2$  с аналогичным барьером  $\sim 240$  кДж/моль дает 1Н-4,6-таутомер (рисунок 5). Расчеты показывают, что 1Н-5,7-форма занимает более глубокий минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) по сравнению с 2Н-4,6 ( $\Delta(\Delta H^\circ) \sim 25$ -30 кДж/моль) и 1Н-4,6 ( $\Delta(\Delta H^\circ) \sim 30$ -56 кДж/моль). Таким образом, таутомер 1Н-5,7 является наиболее энергетически предпочтительной структурой для DBT и ADBT. Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими DFT расчетами для DBT [17], а также с кристаллическими структурами обоих соединений, сообщаемыми по данным рентгеноструктурного анализа [6]. Поэтому 1Н-5,7-таутомер выбран в качестве нулевого уровня отсчета для всех последующих расчетов каналов разложения. Изомеризации в аци-формы  $xTS3$  и  $xTS4$  являются также кинетически не выгодными.

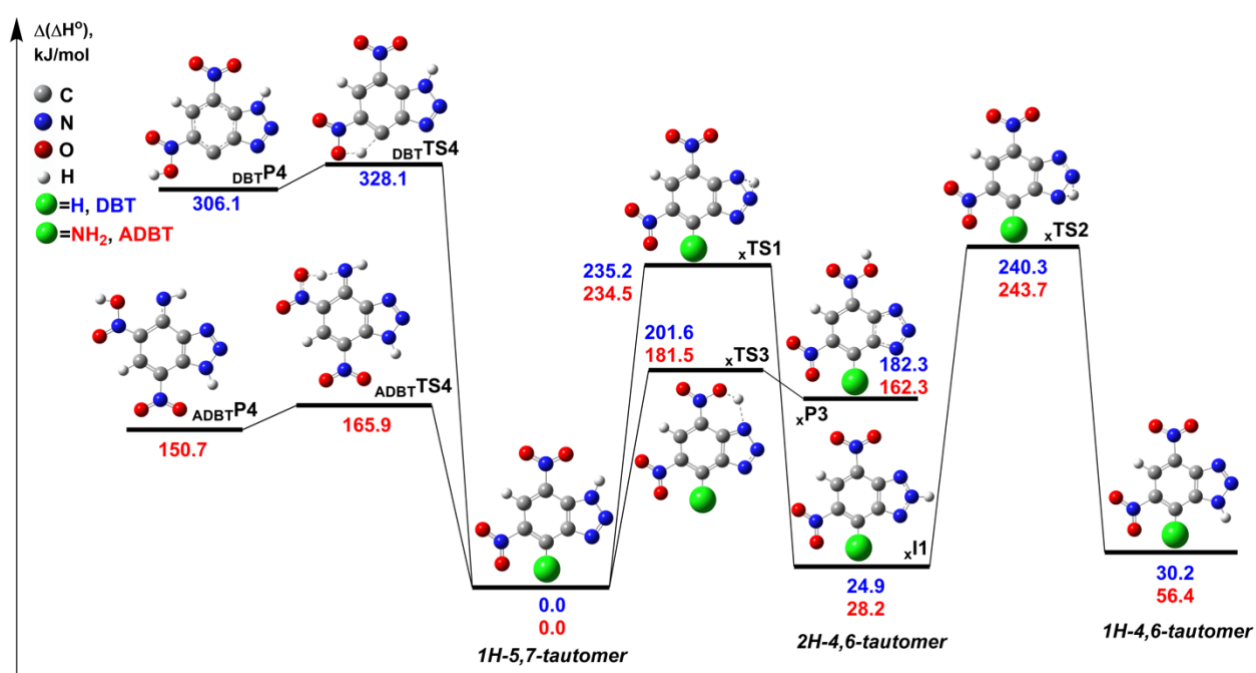


Рисунок 5. Стационарные точки ППЭ, соответствующие мономолекулярным реакциям таутомерных переходов и изомеризации в аци-формы для DBT (синие значения) и ADBT (красные значения). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ( $\Delta(\Delta H^\circ)$ ) отсчитываются от соответствующих величин таутомера 1Н-5,7 для DBT и ADBT.

Таутомерные взаимопревращения также могут протекать через бимолекулярные реакции в димерах. В недавних работах [16,17] показано, что согласованный двойной перенос водорода в димерах часто происходит с более низкими активационными барьерами, чем аналогичные мономолекулярные реакции. В данном случае мы рассмотрели согласованный двойной перенос водорода в димерах от 1Н-5,7-таутомера с образованием форм 2Н-4,6 и 1Н-4,6 (рисунок 6). Обнаружено, что активационные барьеры  $xTS_{D12}$  и  $xTS_{D34}$

в 2-3 раза ниже, чем для мономолекулярных процессов. Следовательно, если таутомерные взаимопревращения протекают быстрее, чем мономолекулярные пути распада, то таутомерные формы находятся в равновесии при термоллизе DBT и ADBT. Поэтому, формы 2H-4,6 и 1H-4,6 также могут вносить вклад в первичный механизм разложения. Таким образом, далее мы рассматриваем реакции мономолекулярного распада для всех таутомеров DBT и ADBT.

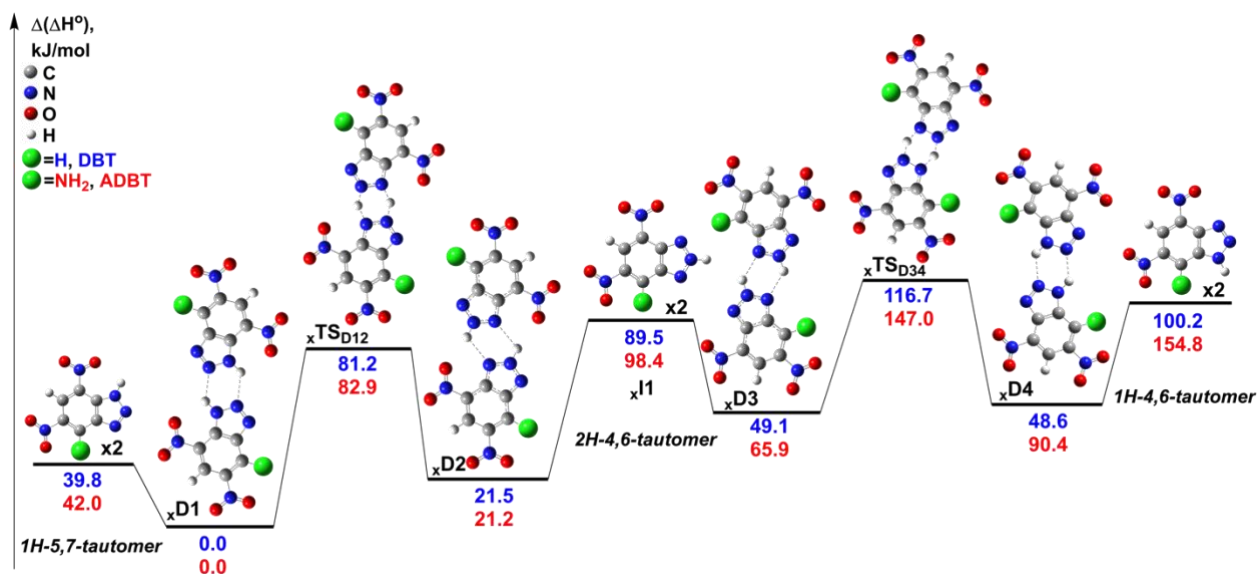


Рисунок 6. Стационарные точки ППЭ, соответствующие реакциям взаимного превращения таутомерных форм DBT (синие значения) и ADBT (красные значения) в димерах. Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ( $\Delta(\Delta H^\circ)$ ) отсчитываются от соответствующих величин димеров  $x_{D1}$ .

В первичном механизме термолиза изучены каналы разложения, предложенные в литературе для родственных нитроароматических соединений [9,12] такие как радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub>, нитро-нитритная перегруппировка и реакции с участием аци-интермедиата; а также канал раскрытия триазольного цикла, который широко обсуждается для триазола и бензотриазолов [13].

Рассмотрим механизм распада 1H-5,7-таутомера DBT и ADBT. При безбарьерном радикальном разрыве связи C-NO<sub>2</sub> образуются гетероциклические радикалы  $\bullet_{xR6}$  и  $\bullet_{NO_2}$  с энтальпией реакции 299,2 и 318,7 кДж/моль для DBT и ADBT соответственно (рисунок 7). Активационные барьеры конкурирующей нитро-нитритной перегруппировки  $x_{TS7}$  на 32 и 42 кДж/моль ниже соответствующих радикальных асимптот  $\bullet_{xR6} + \bullet_{NO_2}$  (рисунок 7). Нитриты  $x_{P7}$ , образующиеся в первичных реакциях, склонны к очень быстрому отщеплению радикала  $\bullet_{NO}$  со значениями энтальпии реакции ~80 и 60 кДж/моль для DBT

и ADBT соответственно (рисунок 7). Отщепление  $N_2$  от динитробензотриазолов протекает через две последовательные элементарные реакции. Сначала происходит раскрытие триазольного цикла ( $xTS8$ ) с образованием диазоинтермедиата  $xP8$ , который имеет низкий активационный барьер обратной реакции  $E_a \sim 10$  кДж/моль, а затем вторая реакция  $xTS8a$  приводит к высвобождению  $N_2$  и образованию  $xP8a$  (рисунок 7). Поскольку переходное состояние  $xTS8$  обратимо, кинетика отщепления  $N_2$  определяется эффективным активационным барьером лимитирующей стадии  $xTS8a$ . Данный барьер составляет 281,4 и 286,4 кДж/моль для DBT и ADBT, что на 10-15 кДж/моль выше нитро-нитритной перегруппировки  $xTS7$ , и на 32 и 18 кДж/моль ниже соответствующих радикальных асимптов (рисунок 7).

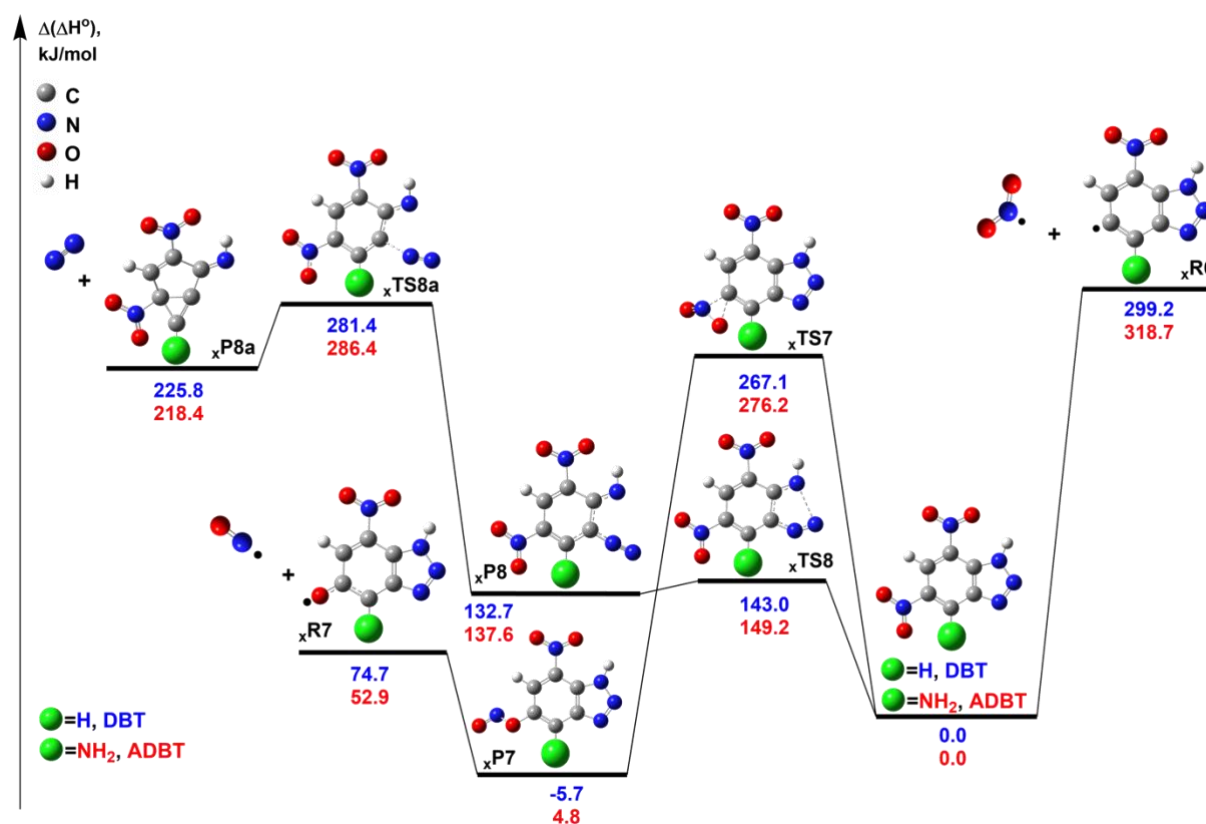


Рисунок 7. Стационарные точки ППЭ, соответствующие первичным каналам разложения DBT (синие значения) и ADBT (красные значения): радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub> ( $xR6$ ), нитро-нитритная изомеризация ( $xTS7$ ), раскрытие триазольного цикла с последующим выделением  $N_2$  ( $xTS8$ ). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ( $\Delta(\Delta H^\circ)$ ) отсчитываются от соответствующих величин таутомера 1H-5,7 DBT и ADBT.

Расчеты первичного механизма разложения для таутомеров 2H-4,6 и 1H-4,6 показали заметно более высокие активационные барьеры (выше 300 кДж/моль). Таким образом, самые низкие активационные барьеры соответствуют 1H-5,7-таутомеру.

Рассчитанные константы скорости конкурирующих реакций в первичном механизме разложения представлены в таблице 1. С энергетической точки зрения нитро-нитритная



перегруппировка  $\times$ TS7 является наиболее благоприятным первичным каналом разложения DBT и ADBT, за которым следует двухстадийное отщепление  $N_2$   $\times$ TS8 и наименее предпочтительный разрыв связи C-NO<sub>2</sub>  $\times$ R6 (рисунок 7). С другой стороны, предэкспоненциальные множители радикальных каналов  $\times$ R6 на 2-5 порядка выше энергетически выгодных реакций  $\times$ TS8 и  $\times$ TS7 (таблица 1), что характерно для безбарьерных реакций [9,12]. Сравнение констант скорости первичных каналов в аррениусовских координатах (рисунок 8) показывает, что отщепление  $N_2$  является наименее благоприятным процессом, тогда как нитро-нитритная перегруппировка и разрыв связи C-NO<sub>2</sub> имеют близкие константы скорости. Кроме того, высокая энтальпия реакции  $\times$ R6 компенсируется большим предэкспоненциальным множителем, что приводит к смене предпочтительного механизма с молекулярной перегруппировки на радикальный разрыв связи вблизи комнатной температуры для DBT (307 К) и при 395 К для ADBT. Таким образом, нитро-нитритная перегруппировка (красные линии, рисунок 8) преобладает при низких температурах, а радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub> (синие линии, рисунок 8) становится доминирующим при более высоких температурах.

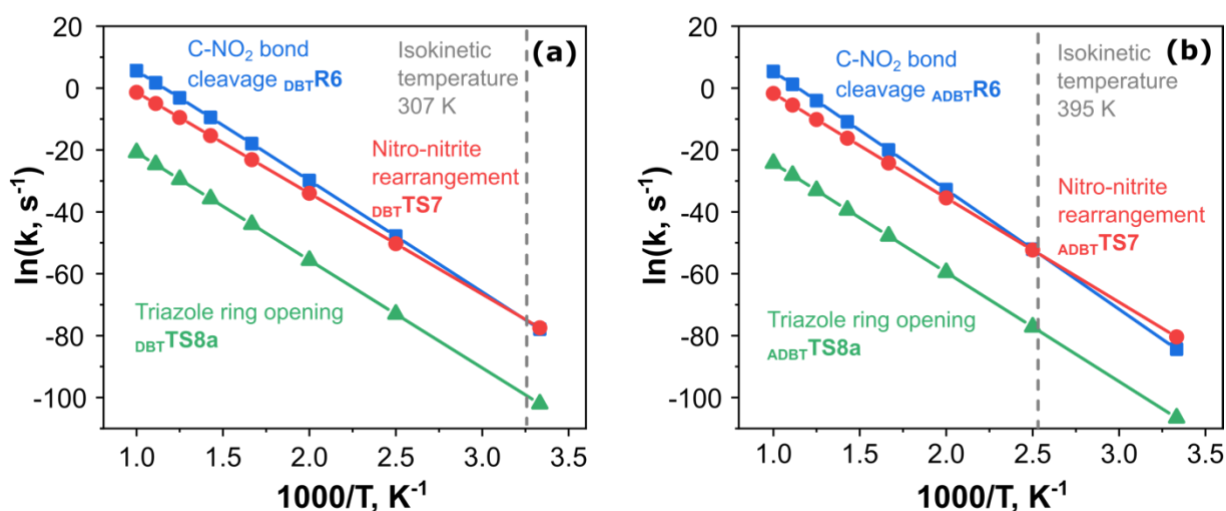


Рисунок 8. Константы скорости конкурирующих первичных каналов разложения: радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub> (синий), нитро-нитритная изомеризация (красный), раскрытие триазольного цикла с последующим выделением  $N_2$  (зеленый) в координатах Аррениуса для DBT (а) и ADBT (б).

Таблица 1. Расчетные кинетические параметры первичных каналов разложения динитротриазолопиридинов DTP и ADTP, и динитробензотриазолов DBT и ADBT в газовой фазе.

Реакция	$\Delta^\ddagger H^\circ$ , кДж/моль	$E_a$ , кДж/моль	$\lg(A/c^{-1})$
DTP $\rightarrow$ $\bullet$ DTPR4 + $\bullet$ NO <sub>2</sub> (DTPR4)	280.4 <sup>a</sup>	278.4	17.69
DTP $\rightarrow$ DTPP5 (DTPTS5)	238.5	246.5	14.40

ADTP→•ADTPR4+•NO <sub>2</sub> (ADTPR4)	284.9 <sup>a</sup>	282.7	17.54
ADTP→ADTPP5 (ADTPTS5)	242.7	250.3	14.33
DBT→•DBTR6+•NO <sub>2</sub> (DBTR6)	299.2 <sup>a</sup>	297.6	18.10
DBT→DBTP7 (DBTTS7)	267.1	271.2	13.61
DBT→DBTP8 (DBTTS8)	281.4	289.4	21.10
ADBT→•ADBTR6+•NO <sub>2</sub> (ADBTR6)	318.7 <sup>a</sup>	319.8	19.11
ADBT→ADBTP7 (ADBTPS7)	276.2	280.3	13.88
ADBT→ADBTP8 (ADBTPS8)	286.4	293.3	20.14

<sup>a</sup> Для безбарьерного радикального разрыва связи C-NO<sub>2</sub> приведены энтальпии реакций.

Как и в случае динитротриазолопиридинов, термическое разложение динитробензотриазолов, наблюдаемое в эксперименте протекает в расплаве [8]. Поэтому были выполнены расчеты с использованием модели РСМ для модельных растворов, аналогичных DTP и ADTP. Расчеты показали, что вклад энергии сольватации в свободную энергию активации не значителен (менее 8 кДж/моль). Интересно отметить, что таутомеры 2H-4,6 и 1H-4,6 становятся термодинамически более доступными в растворах с высокой полярностью (2-пропанол и ДМСО), однако доминирующая роль за таутомером 1H-5,7 сохраняется. Таким образом, в расплаве остаются конкурирующими процессами нитро-нитритная перегруппировка  $\chi$ TS7, радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub>  $\chi$ R6 и двухстадийное отщепление N<sub>2</sub>  $\chi$ TS8.

#### Список использованных источников

1. Gao H., Zhang Q., Shreeve J.M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019) // *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, Vol. 8, P. 4193-4216.
2. Zlotin S.G., Dalinger I.L., Makhova N.N., Tartakovsky V.A. Nitro compounds as the core structures of promising energetic materials and versatile reagents for organic synthesis // *Russian Chemical Reviews*, 2020, Vol. 89, P. 1-54.
3. Klapötke T.M., Pflüger C., Reintinger M.W. Energetic Materials Based on 5,7-Dinitrobenzotriazole and 4,6-Dinitro-benzotriazol-3-ium 1-Oxide Derivatives // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, Vol. 2016, P. 138-147.
4. Badgajar D.M., Talawar M.B., Asthana S.N., Mahulikar P.P. Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview // *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 151, P. 289-305.
5. Starosotnikov A.M., Bastrakov M.A., Knyazev D.A., Fedyanin I.V., Kachala V.V., Dalinger I.L. Synthesis of N-Bridged 6,8-Dinitrotriazolo[1,5-a]pyridines // *ChemistrySelect*, 2019, Vol. 4, P. 1510-1515.
6. Ehlers D., Klapötke T.M., Pflüger C. Investigations of the Vicarious C-Aminations of 5,7-Dinitrobenzotriazole and 4,6-Dinitrobenzotriazol-3-ium-1-oxide and Their Energetic Properties // *Chemistry - A European Journal*, 2015, Vol. 21, P. 16073-16082.
7. Melnikov I.N., Kiselev V.G., Bastrakov M.A., Dalinger I.L., Pivkina A.N. Thermal stability of energetic 6,8-dinitrotriazolo[1,5-a]pyridines: Interplay of thermal analysis and quantitative quantum chemical calculations // *Thermochim. Acta*, 2022, Vol. 717, P. 179342.

8. Melnikov, I.N., Kiselev, V.G., Dalinger, I.L., Starosotnikov A.M., Muravyev, N.V., Pivkina, A.N. Thermochemistry, Tautomerism, and Thermal Stability of 5,7-Dinitrobenzotriazoles // *Int. J. Mol. Sci.* 2023, Vol. 24, P. 5330
9. Brill T.B., James K.J. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives // *Chemical Reviews*, 1993, Vol. 93, P. 2667-2692.
10. Kowhakul W., Inoue D., Nakagawa Y., Masamoto H., Shigematsu M. Thermal decomposition mechanisms of 1 H -1,2,4-triazole derivatives: A theoretical study // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2017, Vol. 50, P. 37-54.
11. Wentrup C., Freiermuth B., Aylward N. Pyrolysis of benzotriazoles. 1-Acyl- and 1-alkoxycarbonylbenzotriazoles: Hetero-Wolff rearrangement to N-acyl- and N-alkoxycarbonylfulvenimines and free radical routes to cyanocyclopentadienes // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, Vol. 128, P. 187-195.
12. Nazin G.M., Manelis G.B. Thermal decomposition of aliphatic nitro-compounds // *Russian Chemical Reviews*, 1994, Vol. 63, P. 313-322.
13. Cancès E., Mennucci B., Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics//*The Journal of Chemical Physics*, 1997, Vol. 107, P. 3032-3041.
14. Mennucci B., Tomasi J. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries // *The Journal of Chemical Physics*, 1997, Vol. 106, P. 5151-5158.
15. Gorn M.V., Monogarov K.A., Dalinger I.L., Melnikov I.N., Kiselev V.G., Muravyev N.V. Pressure DSC for energetic materials. Part 2. Switching between evaporation and thermal decomposition of 3,5-dinitropyrazole // *Thermochim. Acta*, 2020, Vol. 690, P. 178697.
16. Muravyev N.V., Gorn M.V., Melnikov I.N., Monogarov K.A., Korsunskii B.L., Dalinger I.L., Pivkina A.N., Kiselev V.G. Autocatalytic decomposition of energetic materials: interplay of theory and thermal analysis in the study of 5-amino-3,4-dinitropyrazole thermolysis // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, Vol. 24, P. 16325-16342.
17. Graham D., J. McHugh C., R. Tackley D. Controlled Synthesis of Electron Deficient Nitro-1H-benzotriazoles // *Heterocycles*, 2002, Vol. 57, P. 1461.

### **Использование кластера**

Высокоточные квантовохимические расчеты поверхности потенциальной энергии и энтальпии образования в газовой фазе выполнены при помощи программных пакетов Orca 4.2 и Molpro 2010 установленных на кластере.

### **Публикации:**

1. Melnikov I.N., Kiselev V.G., Bastrakov M.A., Dalinger I.L., Pivkina A.N. Thermal stability of energetic 6,8-dinitrotriazolo[1,5-a]pyridines: Interplay of thermal analysis and quantitative quantum chemical calculations, *Thermochim. Acta*, 2022, 717, 179342; <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179342>
2. Melnikov, I.N., Kiselev, V.G., Dalinger, I.L., Starosotnikov A.M., Muravyev, N.V., Pivkina, A.N. Thermochemistry, Tautomerism, and Thermal Stability of 5,7-Dinitrobenzotriazoles, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 5330; <https://doi.org/10.3390/ijms24065330>