

- **Тема работы:** Энтальпии образования высокоэнергетических соединений по данным комбинированного экспериментального и расчетного подхода
- **Состав коллектива:** Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., зав. кафедрой химической и биологической физики ФФ НГУ, с.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН
- **Грант:** РФФ 19-73-20217 «Новая стратегия конструирования азотсодержащих высокоэнергетических материалов: установление взаимосвязи физико-химических и энергетических характеристик и направленный синтез», рук. – д.х.н. А.Н. Пивкина, ФИЦ ХФ РАН им. Семенова.

## Научное содержание работы:

### Постановка задачи

Для определения теплоты образования соединений в конденсированной фазе используется, как правило, комбинация полуэмпирических квантово-химических расчетов и уравнения Трутона-Вильямса [Westwell, M.S.; Searle, M.S.; Wales, D.J.; Williams, D.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5013–5015]. При этом, как показал проведенный в ходе работы анализ, ошибка подобного расчета достигает значительных величин (на выборке из 64 соединений, максимальная ошибка составила 160 кДж моль<sup>-1</sup>), что, безусловно, приводит к неточностям в расчете детонационных параметров вещества. В сотрудничестве с экспериментаторами из ФИЦ ХФ РАН им. Семенова был разработан и обоснован комбинированный метод определения теплоты образования соединений в конденсированной фазе  $\Delta_f H_m^0(s)$ :

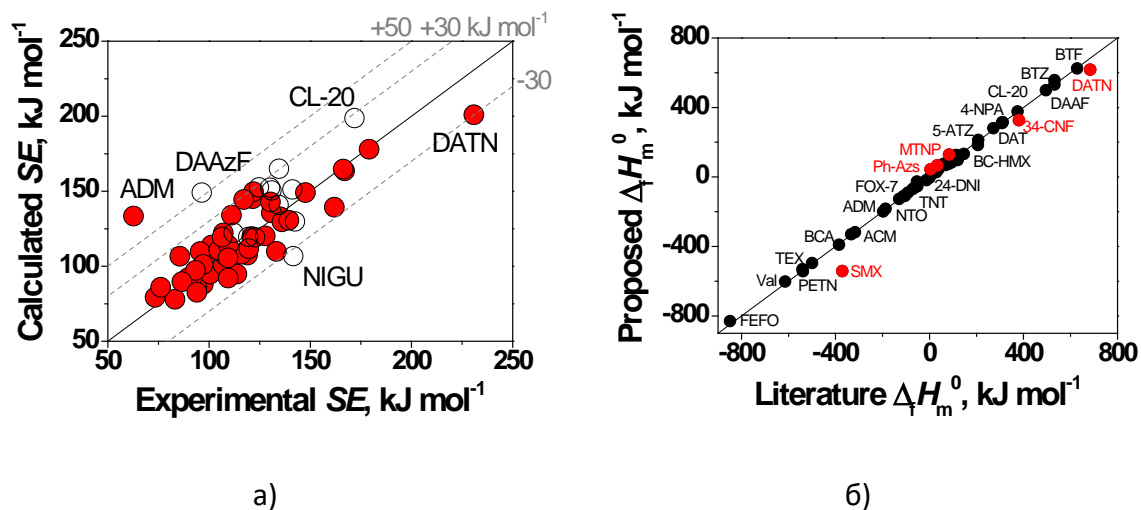
$$\Delta_f H_m^0(s) = \Delta_f H_m^0(g) - \Delta_s^g H_m^0 \quad (1),$$

сочетающий высокоточные квантовохимические расчеты теплоты образования вещества в газовой фазе  $\Delta_f H_m^0(g)$  и экспериментальное определение энтальпии сублимации  $\Delta_s^g H_m^0$  модифицированным термогравиметрическим методом.

### Подробное описание работы и основные результаты

Предложенный метод был успешно применен к ряду энергетических соединений: с помощью высокоточных методов W1-F12 и W2-F12 были проведены квантовохимические расчеты энергий атомизации и энтальпии образования в газовой фазе для 64 соединений различной природы (ароматические нитросоединения, нитрамины, нитроэфиры, пиразолы, фуразаны, триазолы, имидазолы, азасидноны и другие высокоазотистые структуры). В соответствии с (1), для этих соединений был проведен цикл экспериментальных работ по их синтезу, характеристике и определению теплоты сублимации. На основании регрессионного многофакторного анализа значений теплоты сублимации, полученных модифицированным термогравиметрическим методом, проведена коррекция уравнения Трутона-Вильямса, что позволило в несколько раз повысить точность определения теплоты сублимации (рис. 1а). Полученные значения теплоты образования в конденсированной фазе варьируются в широком диапазоне от -550..до +650 кДж моль<sup>-1</sup> и согласуются с экспериментальными литературными данными. За исключением нескольких соединений, для которых доступны экспериментальные

значения из одного источника (отмечены красным на рис. 1б), максимальное отклонение предложенного метода составило 25 кДж моль<sup>-1</sup>.



**Рисунок 1.** а) Результаты расчета теплоты сублимации по предложенному соотношению в сравнении с экспериментально определенными значениями этой величины с помощью модифицированного термогравиметрического анализа, красные круги - плавящиеся вещества, полые круги - соединения, распадающиеся до плавления; б) стандартная теплота образования в конденсированной фазе, определенная по предложенному авторами проекта методу в сравнении с экспериментальными литературными данными (черные круги).

Кроме того, с помощью предложенного подхода были определены газофазные и твердотельные энтальпии образования еще для 20 энергетических соединений: нитро-, циано- и метильных производных фуроксана, а также их бис-производных (Таблица 1). При необходимости расчеты энергий атомизации для молекул меньшего размера были скомбинированы с методом изодесмических реакций для более тяжелых в расчетном плане соединений. В последнем случае для расчетов энтальпий реакций был использован метод DLPNO-CCSD(T), реализованный в пакете ORCA.

**Таблица 1.** Физико-химические параметры исследованных производных фуроксана 1–20. Для сравнения приведены параметры типичных энергетических соединений: нитроглицерина (NG), тринитротолуола (TNT), тэна (PETN) и гексогена (RDX).

#	Химическая формула	$\rho$ , г см <sup>-3</sup>	$\Delta_f H^0(s)$		$t_m$ , °C	$t_{dec}$ , °C	$E_{50}$ , Дж	$F_{50}$ , Н	$V_D$ , км с <sup>-1</sup>	$Q_{ex}$ , кДж г <sup>-1</sup>
			$\rho$ , г см <sup>-3</sup>	кДж моль <sup>-1</sup>						
1	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.66	101	65	188	5	270	7.8	5.4	
2	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.68	136	40	176	7	180	7.9	5.6	
3	C <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	1.98	668	–	117	0.7	6	10.0	7.4	
4	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.62	243	61	211	23	170	7.3	5.4	
5	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	1.60	267	90	162	2	>360	6.9	4.6	
6	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub>	1.76	365	103	129	3	70	8.2	5.8	
7	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>10</sub>	1.70	527	–	199	5	150	7.6	5.3	

<b>8</b>	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	1.58	258	83	175	8	>360	6.8	4.5
<b>9</b>	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>10</sub>	1.77	518	133	173	3	150	7.8	5.3
<b>10</b>	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	1.75	257	111	153	4	190	7.6	5.1
<b>11</b>	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	1.85	-6	114	114	18	180	8.4	5.1
<b>12</b>	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	1.87	38	46	133	5	130	9.1	6.4
<b>13</b>	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.90	288	117	96	45	90	8.5	4.9
<b>14</b>	C <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.59	465	39	204	>100	280	7.4	4.3
<b>15</b>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.24	70	< RT	180	>100	–	6.1	4.1
<b>16</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	1.52	510	–	145	13	160	7.2	5.0
<b>17</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	1.88	254	–	188	4	120	8.3	4.5
<b>18</b>	C <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	1.72	970	–	168	3	90	8.3	5.2
<b>19</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	1.68	405	–	125	3	110	7.9	5.4
<b>20</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	1.58	469	172	172	4	210	7.5	5.2
<b>NG</b>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	1.59	-370	13	143	<0.3	–	7.8	5.9
<b>TNT</b>	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	1.64	-75	81	306	30	>360	6.8	4.2
<b>PETN</b>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	1.78	-539	141	181	3	70	8.4	5.7
<b>RDX</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	1.8	62	204	204	8	140	8.9	5.5

- **Использование кластера:** значительная часть расчетов газофазных энтальпий образования методами W1-F12 и W2-F12 проведена на кластере с использованием пакета MOLPRO 2010.1. Эти расчеты играют ключевую роль в верификации результатов работы.

#### Публикации:

N.V. Muravyev, K.A. Monogarov, I.N. Melnikov, A.N. Pivkina, V.G. Kiselev, Learning to Fly: Thermochemistry of Energetic Materials by Modified Thermogravimetric Analysis and Highly Accurate Quantum Chemical Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 15522–15542. DOI: 10.1039/d1cp02201f (IF = 3.676).

A.A. Larin, D.M. Bystrov, L.L. Fershtat, A.A. Konnov, N.N. Makhova, K.A. Monogarov, D.B. Meerov, I.N. Melnikov, A.N. Pivkina, V.G. Kiselev, N.V. Muravyev, Nitro-, Cyano- and Methylfuroxans, and Their Bis-Derivatives: From Green Primary to Melt-Cast Explosives. *Molecules* **2020**, *25*, 5836. DOI: 10.3390/molecules25245836 (IF = 4.148).