

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.18

ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

© 2021 г. В. М. Волохов^{a, *}, Т. С. Зюбина^a, А. В. Волохов^a, Е. С. Амосова^a,
Д. А. Варламов^a, Д. Б. Лемперт^a, Л. С. Яновский^{a, b, c}

^aИнститут проблем химической физики РАН,
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bЦентральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова,
ул. Авиамоторная, 2, Москва, 111116 Россия

^cМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

*e-mail: vvm@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.05.2020 г.

После доработки 03.08.2020 г.

Принята к публикации 27.08.2020 г.

Оценка термодинамических свойств ряда газообразных веществ (кДж/кг): $C_4N_8O_6$ (2854.0), $C_4HN_7O_4$ (2932.3), $C_4H_2N_6O_2$ (3104.8), $C_2N_6O_4$ (4252.6), $C_2N_8O_4$ (4395.9), $C_2N_6O_3$ (4645.6), $C_2N_8O_4$ (4755.2), $C_2HN_7O_2$ (4815.7), $C_4N_6O_2$ (5153.2), $C_4N_8O_2$ (5609.1) проведена в рамках программного комплекса GAUSSIAN-09 с использованием метода DFT с гибридным функционалом плотности B3LYP на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p) и комбинированных методов G4(MP2) и G4. Для экспериментально изученных веществ $C_2N_6O_4$, $C_2N_6O_3$, $C_2N_8O_4$ рассчитанные на уровне G4 значения энтальпии

$\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) больше экспериментальных на 8–15%, что почти вдвое меньше разброса экспериментальных значений для этих соединений. Термодинамические данные, ИК-спектры поглощения, структурные параметры и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний высокоэнергетических соединений $C_4N_8O_6$, $C_4HN_7O_4$, $C_4H_2N_6O_2$, $C_2N_8O_4$, $C_2HN_7O_2$, $C_4N_6O_2$, $C_4N_8O_2$ получены впервые. Продемонстрировано, что использование уровня расчета G4(MP2) для выбранного класса молекул дает очень близкие (в пределах 1–3%) относительно уровня G4 результаты и ведет к существенной (в 3–8 раз) экономии расчетного времени. Однако результаты на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p) отличаются от G4 на 2–11%. Полученные данные могут быть использованы как справочные и позволяют выделить наиболее перспективные группы веществ для работы в качестве высокоэнергетических компонент перспективного топлива.

Ключевые слова: энтальпия образования, квантово-химические расчеты, высокоэнтальпийные вещества, ИК-спектры газообразных молекул, комбинированные методы G4 и G4(MP2)

DOI: 10.31857/S0044457X21010116

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к созданию высокоэнергетических материалов различного назначения стимулируется бурно развивающимися новыми технологиями, особенно в области двигателей перспективных летательных аппаратов. В последнее время в создании новых материалов с определенными свойствами все более важную роль играют современные компьютерные технологии [1–3].

Поскольку одним из основных критериев энергоемкости химического соединения является его стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$, определение этой величины, как экспериментальное, так и расчетное, становится ключевой

задачей для оценки эффективности применения того или иного вещества как компонента высокоэнергетических материалов, таких как взрывчатые вещества, ракетное топливо, порох, пиротехнические композиции и пр. В задачах термодинамики важно знать, как меняется энтальпия образования (ЭО) вещества при небольших изменениях структуры. Как правило, замещение определенного фрагмента в молекуле на другой сопровождается изменением ЭО. Но часто окружение атома сильно влияет на величины ЭО, поэтому применять широко известные так называемые аддитивные величины ЭО различных фрагментов, чтобы оценить ЭО конкретного соединения, в ряде случаев ненадежно. Желательно знать заранее зако-

номерности изменения ЭО при замещении одного молекулярного фрагмента другим в рядах структурно близких по строению соединений.

Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ в том агрегатном состоянии, в котором исследуемое вещество намечено к применению является основным параметром, характеризующим энергоёмкость вещества. Эксплуатационные характеристики (удельный импульс топлива, дальность полета и другие) энергоёмких соединений и композиций на их основе в достаточно широком диапазоне значений приблизительно линейно зависят от изменения $\Delta_f H^\circ$. Для получения наиболее достоверной оценки перспективности того или иного соединения в энергетических составах различного назначения необходимо иметь как можно более точные величины $\Delta_f H^\circ$ компонентов, особенно присутствующих в композиции в качестве основного вещества. Из экспериментальных методов определения ЭО на сегодня практически единственным является сжигание вещества в калориметре: исследователи определяют удельную теплоту сгорания в кислороде, после чего рассчитывают ЭО. Калориметрическое измерение собственно теплового эффекта на современном оборудовании осуществляется с высокой точностью при условии 100%-го сгорания вещества до воды, азота и CO_2 . Часто наряду с азотом в продуктах сгорания образуются и оксиды азота, что требует их количественного определения и ввода поправки на теплоту их образования. Самые прецизионные эксперименты обычно дают средние величины ЭО с точностью 40–50 кДж/кг. При экспериментальном определении ЭО большой проблемой является недостаточно высокая чистота вещества. При этом, как правило, заранее неизвестно, какие микропримеси присутствуют в образце и каково их количество. Например, наличие в качестве примеси 0.1% воды при калориметрическом измерении ЭО октогена ($\Delta_f H^\circ = 295.15$ кДж/кг) дает ошибку 9.5 кДж/кг, что составляет 3% от ЭО октогена, а если загрязнением является вещество с большей удельной теплотой сгорания, чем октоген, например бензол, то каждый 0.1% примеси бензола повысит ЭО на 32.3 кДж/кг, что составляет 11%.

Приведенные выше примеры свидетельствуют о важности применения прямых методов расчета энергетических и термохимических параметров высокоэнергетических веществ, таких как квантово-химические расчеты на основе *ab initio* подходов. Кроме того, квантово-химические методы позволяют осуществлять компьютерный дизайн и с высокой точностью рассчитывать предполагаемые термохимические параметры гипотетических, еще не синтезированных соединений. Это позволяет существенно сузить круг веществ, на-

меченных к синтезу, и ускорить процесс создания новых видов топлива.

В работе [4] на основании расчетов 454 газообразных веществ проведено подробное сравнение точности метода G4 с методами G2 и G3, а также с экспериментальными данными. Показано, что усредненное отклонение результатов расчетов методом G4 от экспериментальных данных составляет 0.83 ккал/моль. В работе [5] комбинированным методом W4-17 рассчитаны реакции атомизации 200 молекул и радикалов, состоящих из атомов первого и второго ряда, в состав которых входит не более восьми неводородных атомов. Анализ рассмотренных соединений показал, что комбинированные методы G4, Wn, Wn-F12, WnX, ccCA-PS3 обеспечивают среднеквадратичное отклонение расчета от эксперимента от 2.3 до 4.0 кДж/моль, в то время как для методов G3, Gn(MP2) и CBS оно превышает 4.2 кДж/моль. Комбинированный метод G4 дает наилучшие результаты (среднеквадратичные отклонения (СКО) равны 4.0 кДж/моль), однако для высокофторированных и хлорированных систем, таких как SF_6 , PF_5 , PF_3 , BF_3 , CCl_4 , C_2Cl_2 , C_2Cl_4 и C_2Cl_6 , эти отклонения могут достигать 20 кДж/моль. Метод G4(MP2) является наилучшим из комбинированных методов типа Gn(MP2), СКО равны 5.4 кДж/моль. Методы G4(MP2)-6X, ROG4(MP2)-6X, G3(MP2) и G3(MP2)B3 не так хороши, для них СКО находятся в интервале от 6.9 до 9.3 кДж/моль. Комбинированные методы типа CBS (CBS-QB3, ROCBS-QB3 и CBS-4M) приводят к среднеквадратичным отклонениям в диапазоне 8.5–17.7 кДж/моль. Метод ccCA-PS3 дает результаты, близкие к полученным методом G4 (СКО равны 3.8 кДж/моль). Использование метода W1 приводит к снижению СКО до 3.1 кДж/моль. Методы W1-F12 и W1X-n дают сопоставимые с W1 результаты при значительно уменьшенном вычислительном времени – они приводят к СКО между 2.8 (W1X-1) и 3.3 (W1X-2) кДж/моль. Более дорогие вычислительные методы W2-типа дают несколько лучшие результаты с СКО 2.3 (W2-F12), 2.4 (W2) и 2.6 (W2X) кДж/моль. Однако методы типа Wn пока доступны лишь для малых молекул, поэтому в качестве рабочих мы выбрали комбинированные методы G4 и G4(MP2).

Для исследования энергетических возможностей высокоэнтальпийных полиазотистых соединений как компонентов твердого ракетного топлива необходимо знать $\Delta_f H^\circ$ соединения в том фазовом состоянии, в каком оно должно находиться в композиции (чаще всего в твердой фазе). Для перевода параметров вещества из газообразного в твердое состояние необходимо знать энергию сублимации ($\Delta_{\text{sub}} H^\circ$). Классический метод измерения $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ (или энтальпии парообразования) – это измерение температурной зависимости дав-

Таблица 1. Полученные из литературных источников энергии сублимации ($\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$, кДж/кг) и энтальпии $C_2N_6O_4$ (структура **4**, табл. 2), $C_2N_6O_3$ (структура **6**, табл. 2) и $C_2N_8O_4$ (структура **7**, табл. 2) в газообразном ($\Delta_f H_{298}^{\circ}$ (г), кДж/кг) и кристаллическом состоянии ($\Delta_f H_{298}^{\circ}$ (кр), кДж/кг)

№	Формула	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ (г), кДж/кг	$\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$, кДж/кг	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ (кр), кДж/кг
4	$C_2N_6O_4$	3051.818 ± 16.72 [1] 3678.4 [3]	331.892 ± 83.6 [1]	2719.926 ± 83.6 [1] 2675.2 [3]
6	$C_2N_6O_3$	3031.336 ± 20.9 [1] 4321 [4] 4311 [5]	268.356 ± 83.6 [1] 264.176 ± 14.212 [2]	2762.98 ± 87.78 [1], 2813.976 ± 40.128 [5]
7	$C_2N_8O_4$	3976.016 ± 25.08 [1] 4316 [6] [7]	359.898 ± 83.6 [1]	3616.118 ± 87.78 [1]

ления насыщенных паров испытуемого образца ($\ln p = A + \exp(\Delta_f H^{\circ}/(RT))$), но пригодное для точного измерения давление паров многих энергоемких соединений возникает уже при температурах, когда начинается заметное разложение. Кроме того, этот метод неприменим, пока вещество не синтезировано реально, поэтому непригоден для предсказания и прогнозов. Однако можно воспользоваться различными методами оценки энергии сублимации, например, предложенными в работах [6] и [7]. Это позволяет переходить при расчете энтальпии образования вещества от газообразного к кристаллическому состоянию (и обратно).

Для расчета энтальпии образования $\Delta_f H^{\circ}$ газообразных молекул существует несколько методов различной сложности и точности. Среди них эмпирические и полумпирические методы, опирающиеся на предположение об аддитивности энтальпии образования сложной молекулы из групп атомов, энтальпии образования которых известны [8]. Используются также методы, опирающиеся на DFT-расчеты [9–15]. Расчеты на базе комбинированного метода G3 [16–18], проведенные в работах [19–30] при исследовании распада структур типа $C_m H_n$, демонстрируют точность воспроизведения сравнительных энергий в пределах 10 кДж/моль.

В настоящей работе проведен расчет структуры, энтальпии образования и ИК-спектров десяти газообразных молекул ряда высокоэнтальпийных производных гетероциклов на базе фуразана, фуроксана и 1,2,3-триазола: (1) $C_4N_8O_6$ (4,8-динитро-4Н,8Н-бис([1, 2, 5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин), (2) $C_4HN_7O_4$ (4-нитро-4Н,8Н-бис([1, 2, 5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин), (3) $C_4H_2N_6O_2$ (4Н,8Н-бис([1, 2, 5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин), (4) $C_2N_6O_4$ ([1, 2, 5]оксадиазоло[3,4-*e*] [1–4]тетразин-1,4,6-триоксид), (5) $C_2N_8O_4$ (1-нитро-1Н- [1–3]триазоло[4,5-*e*] [1–4]тетразин-5,7-диоксид), (6) $C_2N_6O_3$ ([1, 2, 5]ок-

садиазоло[3,4-*e*] [1–4]тетразин-4,6-диоксид), (7) $C_2N_8O_4$ ([1–4]тетразино[5,6-*e*] [1–4]тетразин-1,3,6,8-тетраоксид), (8) $C_2HN_7O_2$ (1Н- [1–3]триазоло[4,5-*e*] [1–4]тетразин-5,7-диоксид), (9) триплет $C_4N_6O_2$, (10) $C_4N_8O_2$ ((4*Z*,9*Z*)-бис([1, 2, 5]оксадиазоло)[3,4-*c*:3',4'-*g*] [1, 2, 5, 6]тетразоцин).

В табл. 1 приведены полученные из литературных источников энергии сублимации и энтальпии трех известных веществ: $C_2N_6O_4$, $C_2N_6O_3$ и $C_2N_8O_4$ в газообразном и кристаллическом состоянии. Видно, что разница в экспериментально полученных значениях $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ (г) достаточно велика (от 10 до 30% от наибольшего значения). В связи с этим возникает вопрос о дальнейшем уточнении этих результатов (например, квантово-химическими методами). Поэтому кроме трех известных, приведенных в табл. 1, нами рассчитаны семь новых, еще не синтезированных веществ (табл. 2), структуры которых приведены на рис. 1.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В данной работе расчет энтальпии образования был проведен методом атомизации исследуемых молекул с применением комбинированных методов G4 и G4(MP2) [4, 31, 32]. Ниже на примере молекулы $C_m H_n$ продемонстрированы основные принципы расчета энтальпии образования методом атомизации газообразных молекул. При этом выполняется наиболее естественная и удобная, на наш взгляд, последовательность расчетов.

На первом этапе рассчитывается энергия атомизации в нерелятивистском приближении: $\sum D_0 = mE_e(C) + nE_e(H) - E_0(C_m H_n)$, где $E_e(C)$, $E_e(H)$ – рассчитанные полные энергии атомов углерода и водорода. Полную энергию молекулы $E_0(C_m H_n)$ рассчитывают по формуле $E_0(C_m H_n) = \epsilon_0 + ZPE$, где ϵ_0 – полная энергия молекулы, а ZPE – сумма энергий нулевых колебаний всех колебательных мод молекулы. Энталь-

Таблица 2. Структурные формулы, молекулярные веса и энтальпии рассчитанных молекул, полученные на разных уровнях расчета*

№	Формула M , а.е.м.	Энтальпия			Уровень расчета
		ккал/моль	кДж/моль	кДж/кг	
1	$C_4N_8O_6$ 256.094	199.7	835.9	3264.0	B3LYP/6-311+G(2d,p)
		180.9	757.2	2956.7	G4(MP2)
		174.6	730.9	2854.0	G4
2	$C_4HN_7O_4$ 211.097	166.8	698.0	3306.5	B3LYP/6-311+G(2d,p)
		152.9	639.7	3030.4	G4(MP2)
		147.9	619.0	2932.3	G4
3	$C_4H_2N_6O_2$ 166.100	136.3	570.6	3435.3	B3LYP/6-311+G(2d,p)
		126.8	530.8	3195.7	G4(MP2)
		123.2	515.7	3104.8	G4
4	$C_2N_6O_4$ 172.060	180.7	756.4	4396.1	B3LYP/6-311+G(2d,p)
		178.7	748.0	4347.3	G4(MP2)
		174.8	731.7	4252.6	G4
5	$C_2N_8O_4$ 200.074	218.8	915.9	4577.8	B3LYP/6-311+G(2d,p)
		214.5	897.9	4487.8	G4(MP2)
		210.1	879.5	4395.9	G4
6	$C_2N_6O_3$ 156.061	180.3	754.7	4835.9	B3LYP/6-311+G(2d,p)
		176.3	738.0	4728.9	G4(MP2)
		173.2	725.0	4645.6	G4
7	$C_2N_8O_4$ 200.074	231.3	967.9	4837.7	B3LYP/6-311+G(2d,p)
		231.8	970.0	4848.2	G4(MP2)
		227.4	951.4	4755.2	G4
8	$C_2HN_7O_2$ 155.077	182.7	764.8	4931.7	B3LYP/6-311+G(2d,p)
		181.2	758.5	4891.1	G4(MP2)
		178.4	746.8	4815.7	G4
9	$C_4N_6O_2$ 164.084	206.6	864.3	5267.4	B3LYP/6-311+G(2d,p)
		204.0	853.7	5203.0	G4(MP2)
		202.1	845.6	5153.2	G4
10	$C_4N_8O_2$ 192.098	272.8	1141.9	5944.4	B3LYP/6-311+G(2d,p)
		260.1	1088.8	5667.9	G4(MP2)
		257.4	1077.5	5609.1	G4

* Для расчета использованы экспериментальные атомные энтальпии образования из NIST-JANAFThermochemicaltables [33]: $\Delta_f H_{298}^\circ = 171.288 \pm 0.108$ (C), $\Delta_f H_{298}^\circ = 112.974 \pm 0.096$ (N), $\Delta_f H_{298}^\circ = 59.554 \pm 0.024$ (O) и $\Delta_f H_{298}^\circ = 52.103 \pm 0.001$ (H) (ккал/моль).

пия образования молекулы при 0 К рассчитывается по формуле $\Delta H_f^0(C_m H_n, 0K) = m\Delta H_f^0(C, 0K) + n\Delta H_f^0(H, 0K) - \sum D_0$. Первые два слагаемых – это энтальпии образования газообразных атом-

ных компонент, известные из эксперимента. Энтальпия образования молекулы при 298.15 К вычисляется как $\Delta H_f^0(C_m H_n, 298K) = \Delta H_f^0(C_m H_n, 0K) + (H^0(C_m H_n, 298K) - H^0(C_m H_n, 0K)) -$

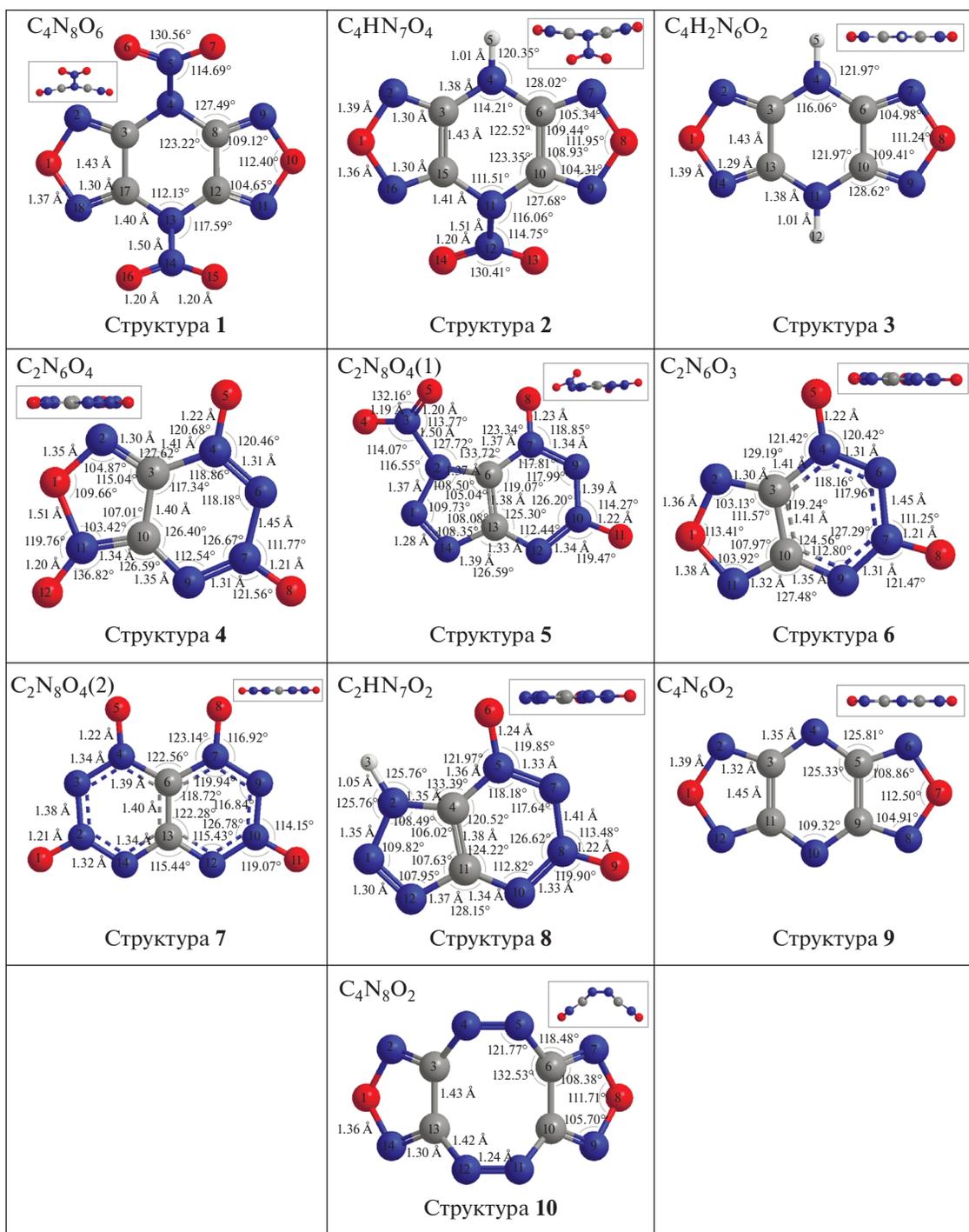


Рис. 1. Геометрические параметры рассчитанных структур (в Å и град).

$m(H^0(C, 298 K) - H^0(C, 0 K)) - n(H^0(H, 298 K) - H^0(H, 0 K))$. Второе слагаемое получается из расчета молекулы. Третий и четвертый члены в последнем уравнении известны из эксперимента (или рассчитаны по экспериментальным молекулярным постоянным). Значения энтальпии обра-

зования газообразных атомов и термические поправки могут быть взяты из различных справочников или литературных источников, например [32–36]. В настоящей работе мы использовали экспериментальные атомные энтальпии образования из термодинамических таблиц NIST-JANAF [33]. Поскольку теоретический расчет систематически завышает величины частот нулевых колеба-

ний, существует практика коррекции частот с использованием эмпирически подобранных коэффициентов. Как и при рассмотрении самих частот, для получения более точных результатов необходимо корректировать частоты колебаний при расчете поправок ZPE и $(H^0(C_m H_n, 298 \text{ K}) - H^0(C_m H_n, 0 \text{ K}))$. Для этого используются значения масштабирующих множителей, рекомендуемые в литературе для различных методов расчетов и различных базисных наборов [37].

Однако описание энергий реакций требует использования теории высокого уровня, которая бы адекватно учитывала эффект электронной корреляции. В связи с этим особое внимание было уделено выбору наиболее эффективных методов квантово-химических расчетов, сочетающих точность расчетов и оптимальные временные затраты на вычисления. Специально для термодинамических расчетов в последние десятилетия был разработан и усовершенствован ряд комбинированных методов, из которых наиболее известными являются методы семейства Gaussian-N (Gn) [31]. В них расчет высокого уровня аппроксимируется серией расчетов более низкого уровня с целью достижения более высокой точности в предсказании термодинамических характеристик системы. В настоящей работе был использован метод G4 (Gaussian-4), представленный в 2007 г. Кертиссом и коллегами [4]. В этой работе показано, что метод G4 по сравнению с G3 [16, 38] значительно улучшает среднеквадратичное отклонение (от 1.13 ккал/моль для G3 до 0.83 ккал/моль для G4). Во многом это определило выбор данного метода для проведения наших квантово-химических расчетов.

В методе G4 для аппроксимации энергий более точных расчетов метод CCSD(T) 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. Кроме того, в оценку оставшихся погрешностей включены эмпирические поправки, не зависящие от изучаемой молекулы. Существует несколько модификаций метода G4, из которых в настоящей работе использован метод G4(MP2) [31]. В этом случае расчет MP4 заменяется на MP2. Метод G4(MP2) менее требователен к компьютерным ресурсам, поэтому он может использоваться в тех случаях, когда расчет G4 не может быть проведен из-за ограниченности вычислительных ресурсов. Этот метод имеет меньшую точность по сравнению с методом G4. Для тестирования метода его разработчики использовали тестовый набор, содержащий 270 экспериментальных энтальпий образования. Общее среднее абсолютное отклонение (CAO) в этом тестовом наборе составляло 3.3 кДж/моль для G4 и

4.1 кДж/моль для G4(MP2) методов. Авторы [39] представили результаты расчетов $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) для 63 азотсодержащих соединений (амины, амиды, нитроэфиры, нитросоединения и др.). Стандартное отклонение в случае метода G4 составляло 3.1 кДж/моль. Согласно [31], при расчете энтальпий для G4 CAO составляет 3.1 кДж/моль, а для G4(MP2) – 3.9 кДж/моль. В настоящее время метод G4 позволяет получить самые надежные значения энтальпии образования методом реакций атомизации для крупных (более 10 неводородных атомов) органических молекул.

В нашей предыдущей работе [40] показано, что использование уровня расчета G4(MP2) для молекул типа $C_m H_n$ ($m = 10, 16, 18, 19, 26, n = 6, 8, 10$) дает очень близкие (в пределах 1%) относительно уровня G4 результаты и ведет к существенной (в 3–8 раз) экономии расчетного времени. Для экспериментально измеренного соединения 1,4-диэтинилбензола ($C_{10}H_6$) было получено отклонение расчетного значения ЭО от экспериментального 2–3% на уровнях G4(MP2) и G4.

В настоящей работе моделирование было выполнено в рамках программного комплекса GAUSSIAN 09 [37] с использованием хорошо зарекомендовавшего себя в молекулярных расчетах гибридного функционала плотности B3LYP [41, 42] с базисом 6-311+G(2d,p) и комбинированных методов G4 и G4(MP2) [4, 31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Энтальпии образования. Результаты расчетов показаны в табл. 2 и на рис. 1–7, где приведены структуры, геометрические параметры, ИК-спектры поглощения, смещения атомов и энтальпии образования рассчитанных газообразных молекул, полученные на разных уровнях расчета. В целом, приведенные в табл. 2 значения демонстрируют незначительные различия (в пределах 1–3%) в результатах, полученных на уровнях G4 и G4(MP2). Однако результаты, полученные на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p), отличаются от наиболее точных, полученных на уровне G4, на 2–11%. При этом наибольшие отклонения наблюдаются для молекул типа $(C_2N_2O-R1)_2$ ($R1 = N_2O_2, NH, N$ и N_2 , структуры 1–3, 9 и 10, рис. 2), а наименьшие – для молекул типа $C_2N_4O_2-R2$ ($R2 = NONO, N_4O_2, NON, N_2ON_2O, N_3H$, структуры 4–8, рис. 3).

Из табл. 2 и рис. 2, 3 видно, что в случае сшивки фуразановых пятичленных колец C_2N_2O фрагментами $R1 = N_2O_2, NH, N$ и N_2 (структуры 1–3, 9 и 10 соответственно) энтальпия возрастает (2854.0, 2932.3, 3104.8, 5153.2 и 5609.1 кДж/кг соответственно) с ростом массовой доли азота во фрагменте R1 (от 23 до 100% соответственно).

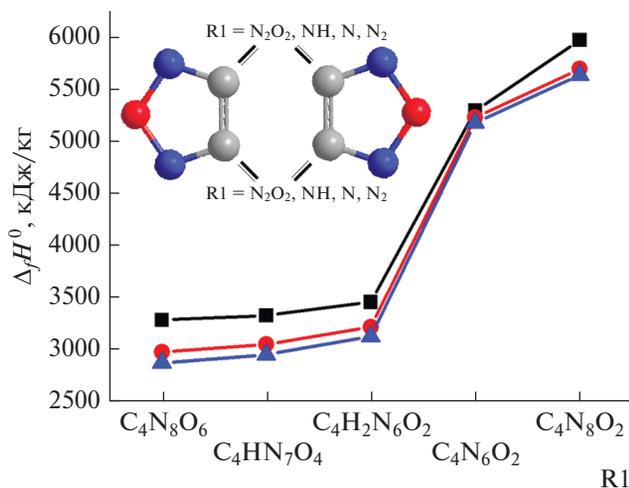


Рис. 2. Относительные изменения энтальпий образования структур 1–3 и 9–10. Черные квадраты – уровень расчета V3LYP/6-311+G(2d,p), красные круги – уровень расчета G4(MP2), синие треугольники – уровень расчета G4.

Анализ присоединения различных фрагментов к циклу $C_2N_4O_2$ показывает, что, например, структура **6** ($\Delta_f H^\circ = 4645.6$ кДж/кг) образуется в результате присоединения к циклу $C_2N_4O_2$ фрагмента $R2 = N_2O$. Присоединение кислорода к фрагменту N_2O с образованием фрагмента NONO (структура **4**) приводит к уменьшению энтальпии на 393 кДж/кг (от 4645.6 до 4252.6 кДж/кг). Однако замена N_2O на N_3H (структура **8**, $\Delta_f H^\circ = 4815.7$ кДж/кг) приводит к увеличению энтальпии на 170 кДж/кг. Структура **8**, в которой к циклу $C_2N_4O_2$ присоединен фрагмент N_3H , имеет энтальпию образования 4815.7 кДж/кг. Однако замена водорода на фрагмент NO_2 (структура **5**) приводит к уменьшению энтальпии на 420 кДж/кг подобно тенденции, отмеченной для структур **3** и **1**. Увеличение цепочки NONO (структура **4**) до N_4O_2 (структура **7**) приводит к увеличению энтальпии на 503 кДж/кг (от 4252.6 до 4755.2 кДж/кг).

Для экспериментально изученных веществ $C_2N_6O_4$ (структура **4**), $C_2N_6O_3$ (структура **6**), $C_2N_8O_4$ (структура **7**) рассчитанные значения энтальпии $\Delta_f H^\circ_{298}$ (г) больше экспериментальных на 8–15%, что значительно меньше разброса экспериментальных значений для этих соединений (табл. 2).

Таким образом, можно отметить, что энтальпия для $C_2N_4O_2$ -R2 (структуры **4–8**) растет в ряду $R2 = NONO, N_4O_2, NON, N_2ON_2O, N_3H$ с увеличением массовой доли азота и уменьшением массовой доли кислорода. При одинаковом соотношении азота и кислорода энтальпия выше при об-

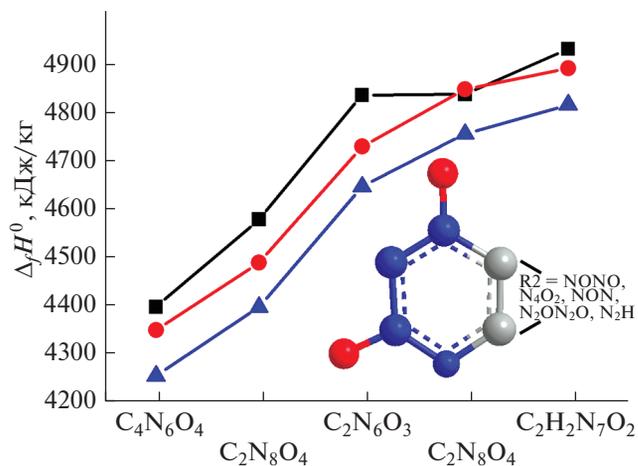


Рис. 3. Относительные изменения энтальпий образования структур 4–8. Черные квадраты – уровень расчета V3LYP/6-311+G(2d,p), красные круги – уровень расчета G4(MP2), синие треугольники – уровень расчета G4.

разовании шестичленного цикла по сравнению с пятичленным, образованными за счет четырех (структура **7**) и трех (структура **5**) атомов азота группы R2 соответственно.

Следует отметить, что влияние заместителей R2 на энтальпию структур **4–8** не превышает 563 кДж/кг, что составляет 12–13% от общей величины, в то время как сшивка пятичленных колец C_2N_2O фрагментом $R1 = N_2$ (структура **10**) увеличивает энтальпию почти вдвое по сравнению с NH (структура **3**). Однако почти такой же эффект оказывает образование из структуры **3** би-радикала (триплета) со структурой **9** за счет удаления атомов водорода.

ИК-спектры. На рис. 4 и 5 приведены ИК-спектры поглощения рассчитанных молекул (в соответствии с рис. 2 и 3). Смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний приведены на рис. 6 и 7.

Согласно рис. 4 и 6, можно сказать, что наиболее высокие частоты с заметной интенсивностью имеет фрагмент R1: ~ 1700 ($R1 = NO_2$, структура **1**), 3631 ($R1 = H$, структура **3**), 1612 cm^{-1} ($R1 = N_2$, структура **10**). Вторые по величине – частоты, отвечающие колебаниям связи C–C: 1542 ($C_4N_8O_6$), 1639, 1480, 1340 ($C_4H_2N_6O_2$), 1186 cm^{-1} ($C_4N_8O_2$). Далее с гораздо меньшей интенсивностью идут более низкие частоты, отвечающие колебаниям фрагмента N_2O .

Анализируя рис. 5 и 7, можно отметить, что наиболее высокое значение частоты с заметной интенсивностью имеет фрагмент NO_2 в структуре **5**

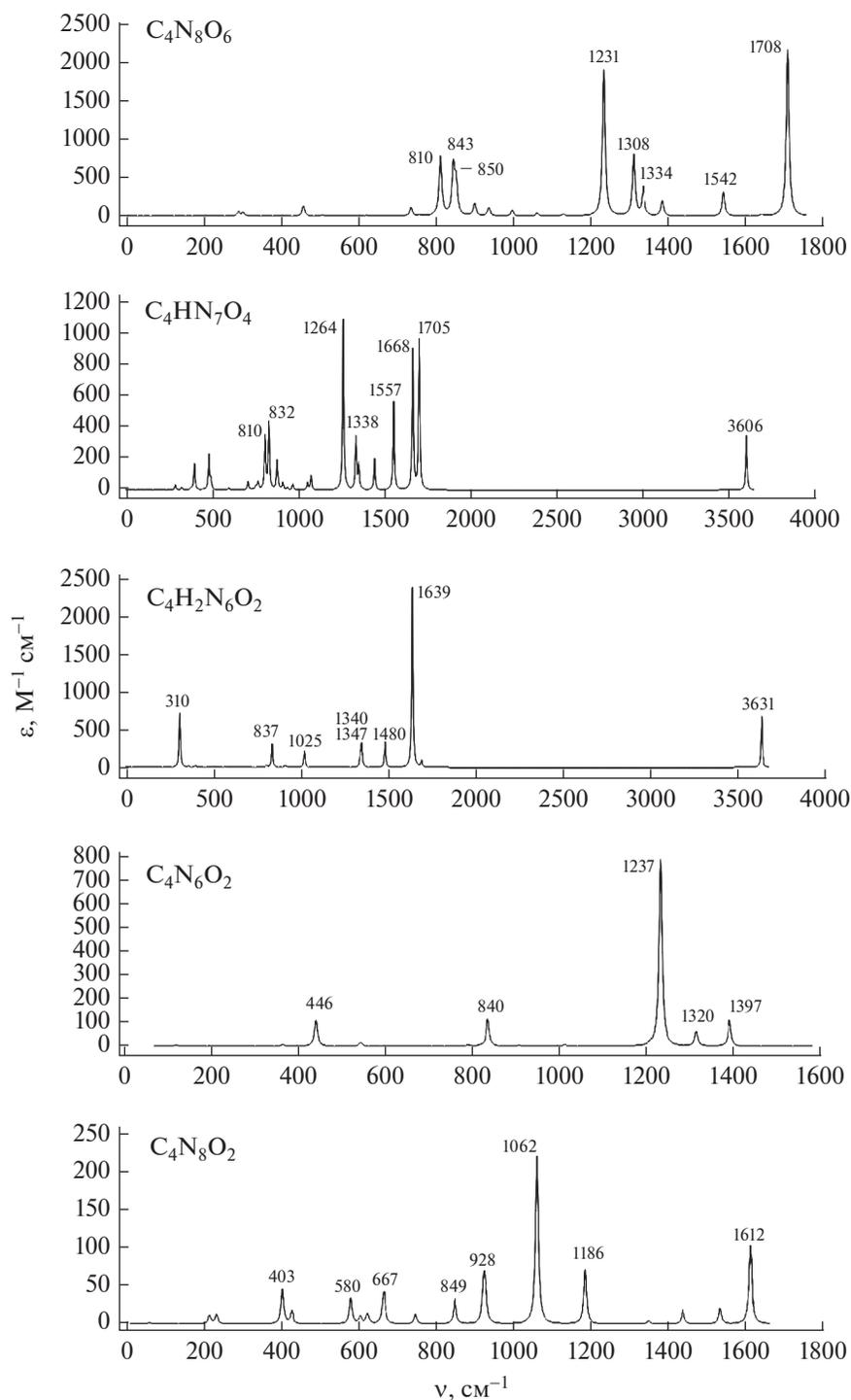


Рис. 4. ИК-спектры поглощения рассчитанных молекул (в соответствии с рис. 2).

(1730 cm^{-1}). Вторые по величине — частоты, отвечающие колебаниям фрагмента NO (1458–1706 cm^{-1}). Далее с гораздо меньшей интенсивностью идут более низкие частоты, отвечающие колебаниям связей C–C (1445–1613 cm^{-1}) и N–N (941–1272 cm^{-1}).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами квантово-химических расчетов на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p) и комбинированных методов G4(MP2) и G4 с использованием прикладного пакета GAUSSIAN 09 на высоко-

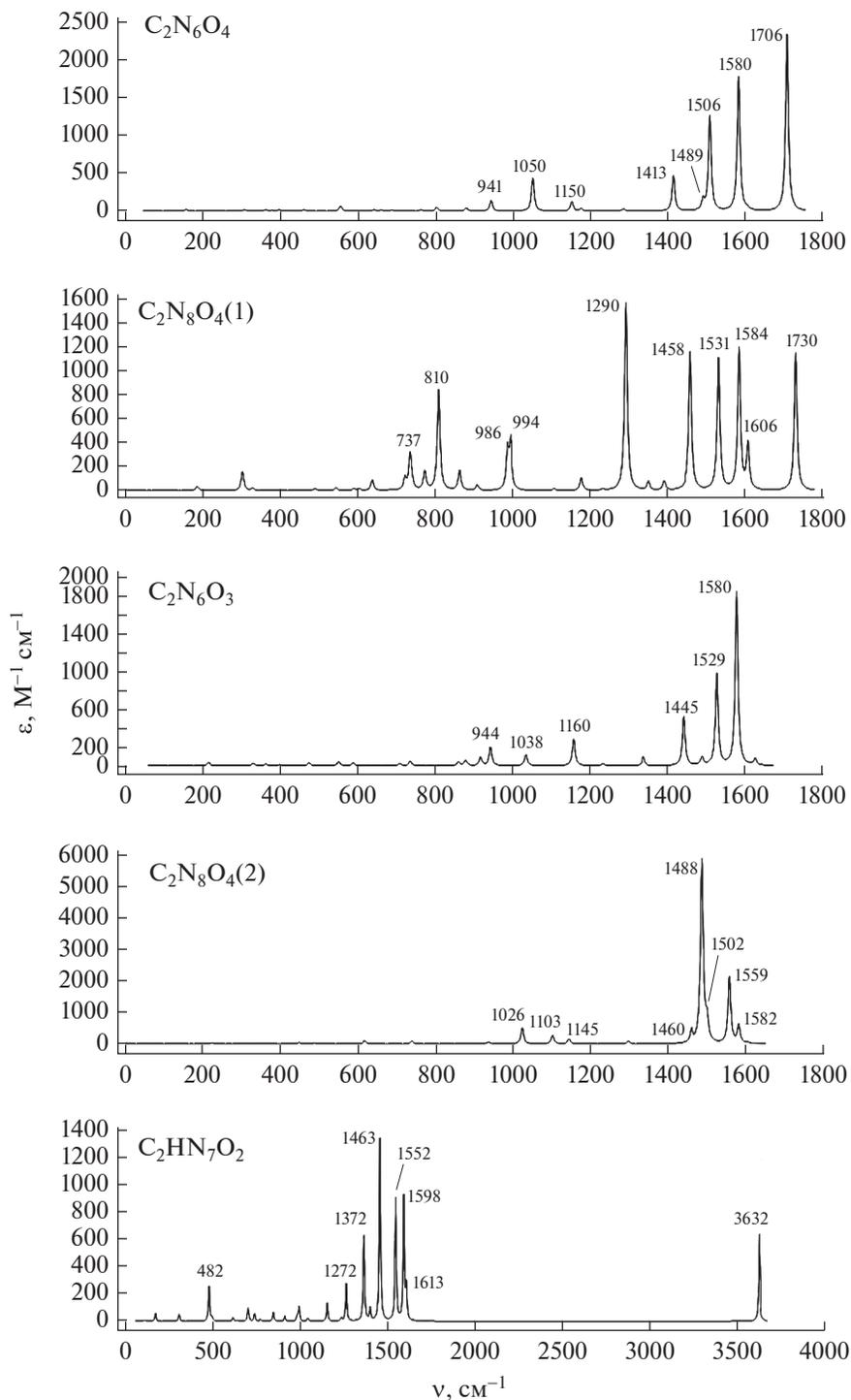


Рис. 5. ИК-спектры поглощения рассчитанных молекул (в соответствии с рис. 3).

производительных вычислительных ресурсах были проведены оценки термодинамических свойств ряда газообразных веществ (в кДж/кг): $\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_6$ (2854.0), $\text{C}_4\text{HN}_7\text{O}_4$ (2932.3), $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_2$ (3104.8), $\text{C}_2\text{N}_6\text{O}_4$ (4347.3), $\text{C}_2\text{N}_8\text{O}_4$ (4252.6), $\text{C}_2\text{N}_6\text{O}_3$ (4645.6), $\text{C}_2\text{N}_8\text{O}_4$ (4755.2), $\text{C}_2\text{HN}_7\text{O}_2$ (4815.7), $\text{C}_4\text{N}_6\text{O}_2$

(5153.2), $\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_2$ (5609.1). Для экспериментально изученных веществ $\text{C}_2\text{N}_6\text{O}_4$, $\text{C}_2\text{N}_6\text{O}_3$, $\text{C}_2\text{N}_8\text{O}_4$ рассчитанные на уровне G4 значения энтальпии $\Delta_f H_{298}^\circ$ (г) больше экспериментальных на 8–15%, что значительно меньше опубликованной разни-

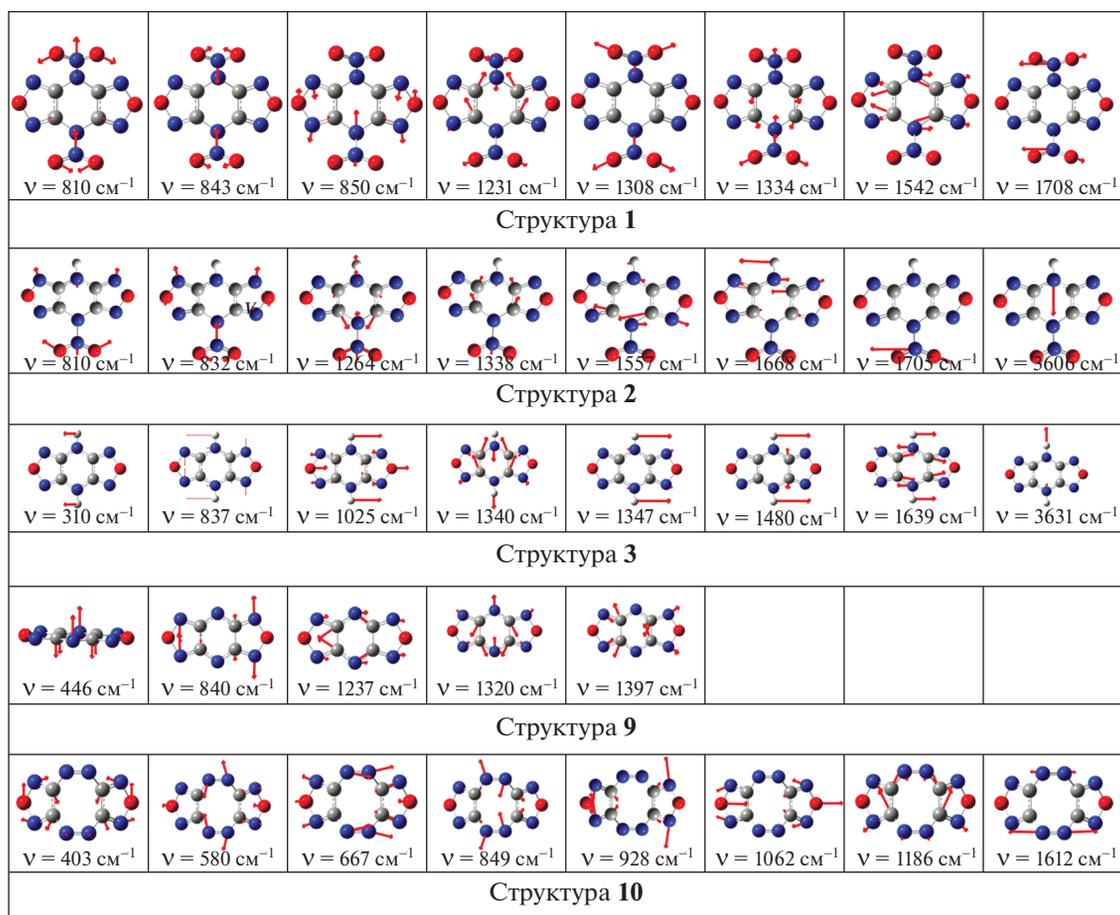


Рис. 6. Смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний (в соответствии с рис. 4, ν , см^{-1}).

цы экспериментальных значений для этих соединений. Термохимические данные для высокоэнергетических соединений $\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_6$, $\text{C}_4\text{HN}_7\text{O}_4$, $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{N}_8\text{O}_4$, $\text{C}_2\text{HN}_7\text{O}_2$, $\text{C}_4\text{N}_6\text{O}_2$ и $\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_2$, а также ИК-спектры поглощения, структурные параметры и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний впервые получены в настоящей работе. Эти данные могут быть использованы как справочные и позволяют выделить наиболее перспективные группы веществ для работы в качестве высокоэнергетических компонент перспективного топлива.

Показано, что энтальпия для $\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{-R2}$ растет в ряду $\text{R2} = \text{NONO}$, N_4O_2 , NON , $\text{N}_2\text{ON}_2\text{O}$, N_3H с ростом массовой доли азота и уменьшением массовой доли кислорода. При одинаковом соотношении азота и кислорода энтальпия выше при образовании шестичленного цикла по сравнению с пятичленным, образованных четырьмя и тремя атомами азота группы R2 соответственно.

Продemonстрировано, что использование расчета G4(MP2) для выбранного класса молекул дает очень близкие (в пределах 1–3%) по сравнению с расчетом G4 результаты и ведет к существенной

(в 3–8 раз) экономии расчетного времени. Однако результаты, полученные на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p), отличаются от наиболее точных, полученных на уровне G4, на 2–11%.

В работе продемонстрирована возможность компьютерного дизайна гипотетически перспективных, еще не синтезированных молекул, что открывает новые возможности для эффективного отбора перспективных для исследования молекул.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова (проект Enthalpy-2065) [43, 44] и собственных вычислительных ресурсов ИПХФ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Квантово-химическое моделирование структуры высокоэнергетических газообразных молекул выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-07-00319. Смещения атомов рас-

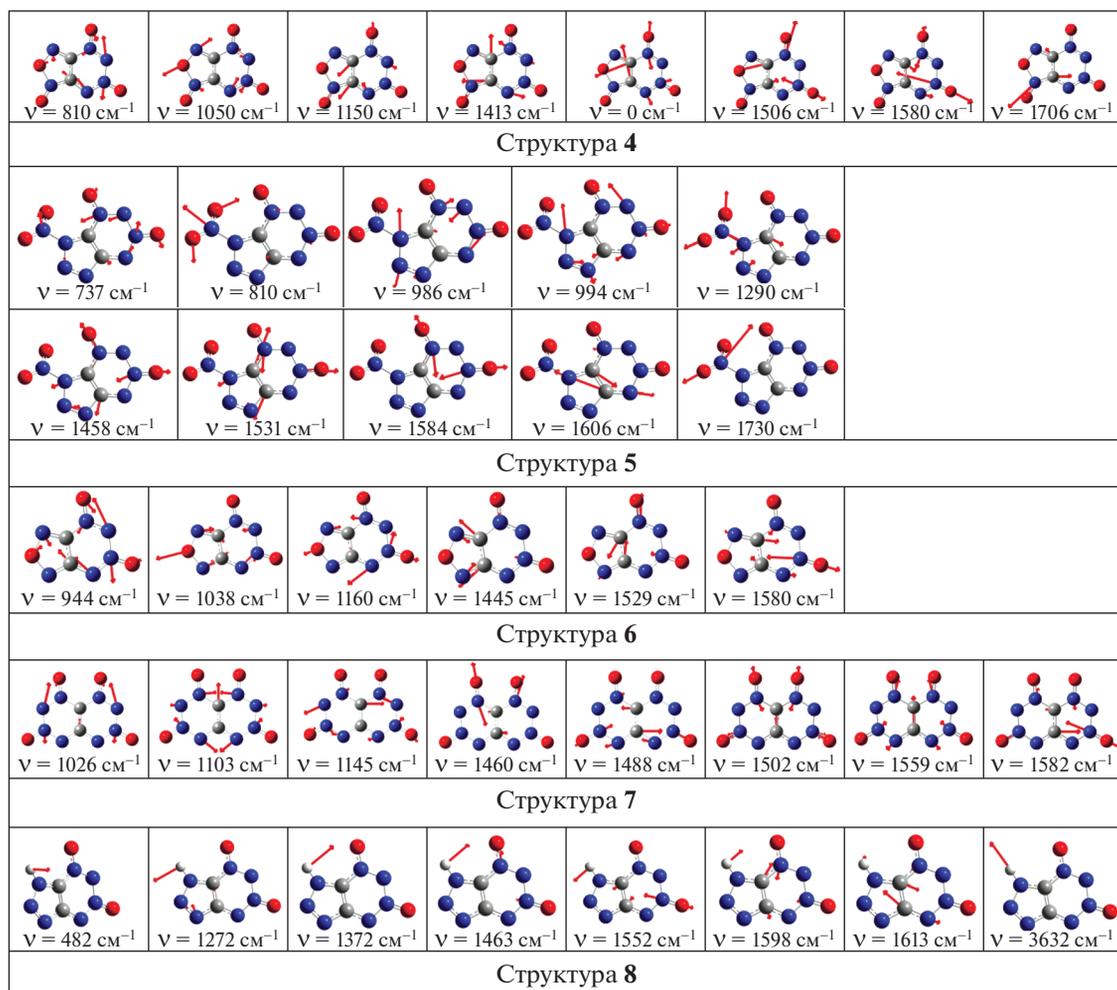


Рис. 7. Смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний (в соответствии с рис. 5, ν , cm^{-1}).

считаны в рамках темы государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119120690042-9. Расчет ИК-спектров выполнен по теме государственного задания, № гос. рег. АААА-А19-119061890019-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hosseini S.G., Moeini K., Abdelbaky M.S.M., Garcia-Granda S. // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. № 3. P. 389. https://doi.org/10.26902/JSC_id52850
- Абдулов Х.Ш., Муллоев Н.У., Табаров С.Х., Ходиев М.Х. // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. № 4. P. 540. https://doi.org/10.26902/JSC_id53992
- Ly G., Zhang D.-L., Wang D. et al. // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. № 7. P. 1219. https://doi.org/10.26902/JSC_id43057
- Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 084108. <https://doi.org/10.1063/1.2436888>
- Karton A., Sylvetsky N., Martin J.M.L. // *J. Comput. Chem.* 2017. V. 38. P. 2063.
- Сунцова М.А. Прогнозирование энтальпий образования новых азотсодержащих высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2016.
- Kiselev V.G., Gritsan N.P., Zarko V.E. et al. // *Combust. Explos. ShockWaves.* 2007. V. 43. P. 562. <https://doi.org/10.1007/s10573-007-0074-6>
- Muthurajian H., Sivabalan R., Talavar M.B. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 133. P. 30.
- Ryce B.M., Hai S.V., Hare J. // *Combust. Flame.* 1999. V. 118. P. 445.
- Byrd E.F.C., Ryce B.M. // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 1005.
- Mikhailov O.V., Chachkov D.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 5. P. 646. [Михайлов О.В., Чачков Д.В. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 5. С. 598.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620050174>

12. *Ma D.X., Xia Q.Y.* // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 1. P. 28.
<https://doi.org/10.1134/S0022476618010055>
13. *Hasan T., Ghalib R.M., Mehdi S.H. et al.* // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 5. P. 1078.
<https://doi.org/10.1134/S0022476618050098>
14. *Zeyrek C.T., Unver H., Temiz-Arpaci O. et al.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 2. P. 241.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619020094>
15. *Turovisev V.V., Orlov Yu.D., Kaplunov I.A.* // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 8. P. 1960. [Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Каплунов И.А. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 8. С. 2021.]
<https://doi.org/10.1134/S0022476618080279>
16. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7764.
<https://doi.org/10.1063/1.477422>
17. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 314. P. 101.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01126-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01126-4)
18. *Baboul A.G., Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 7650.
<https://doi.org/10.1063/1.478676>
19. *Belisario-Lara D., Mebel A.M., Kaiser R.I.* // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. № 16. P. 3980.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01836>
20. *Morozov A.N., Mebel A.M., Kaiser R.I.* // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. № 22. P. 4920.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b02934>
21. *Zhao L., Yang T., Kaiser R.I. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 15780.
<https://doi.org/10.1039/C7CP01571B>
22. *Zhang F.T., Kaiser R.I., Kislov V.V. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. № 14. P. 1731.
<https://doi.org/10.1021/jz200715u>
23. *Zhang F.T., Kaiser R.I., Golan A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 3541.
<https://doi.org/10.1021/jp300875s>
24. *Kaiser R.I., Belau L., Leone S.R. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2007. V. 8. P. 1236.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200700109>
25. *Kaiser R.I., Mebel A., Kostko O., Ahmed M.* // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 485. P. 281.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.12.027>
26. *Kaiser R.I., Maksyutenko P., Ennis C. et al.* // Faraday Discuss. 2010. V. 147. P. 429.
<https://doi.org/10.1039/C003599H>
27. *Kaiser R.I., Sun B.J., Lin H.M. et al.* // Astrophys. J. 2010. V. 719. P. 1884.
<https://doi.org/10.1088/0004-637X/719/2/1884>
28. *Kostko O., Zhou J., Sun B.J. et al.* // Astrophys. J. 2010. V. 717. P. 674.
<https://doi.org/10.1088/0004-637X/717/2/674>
29. *Kaiser R.I., Krishtal S.P., Mebel A.M. et al.* // Astrophys. J. 2012. V. 761. P. 178.
<https://doi.org/10.1088/0004-637X/761/2/178>
30. *Golan A., Ahmed M., Mebel A.M., Kaiser R.I.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 341.
<https://doi.org/10.1039/C2CP42848B>
31. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // Comput. Mol. Sci. 2011. V. 1. P. 810.
<https://doi.org/10.1002/wcms.59>
32. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 3. P. 1063.
<https://doi.org/10.1063/1.473182>
33. NIST-JANAF Thermochemical tables <https://janaf.nist.gov/> [Электронный ресурс: дата доступа 08.08.2019].
34. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase <https://cccbdb.nist.gov/hf0k.asp> [Электронный ресурс: дата доступа 08.08.2019].
35. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. и др.* Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983.
36. *Гурвич Л.В.* Энергии разрыва химических связей. М.: Наука, 1974.
37. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
38. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. 124107.
<https://doi.org/10.1063/1.2039080>
39. *He X., Zhang J., Gao H.* // Int. J. Quant. Chem. 2012. V. 112. P. 1688.
<https://doi.org/10.1002/qua.23163>
40. *Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др.* // Химическая физика. 2020. № 12 (в печати).
41. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 4. P. 5648.
<https://doi.org/10.1063/1.464906>
42. *Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 4. P. 5612.
<https://doi.org/10.1063/1.464906>
43. *Voevodin V.I., Antonov A., Nikitenko D. et al.* // Supercomputing Frontiers and Innovations, 2019. V. 6. P. 4.
<https://doi.org/10.14529/jsfi190201>
44. *Воеводин В.В., Жуматий С.А., Соболев С.И. и др.* // Открытые системы. СУБД. 2012. № 7. С. 36.