

УДК 544.18

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОМЕРНЫХ 5/6/5-ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗИНОВ, АННЕЛИРОВАННЫХ НИТРОТРИАЗОЛАМИ

© 2024 г. В. М. Волохов<sup>1</sup>, В. В. Парахин<sup>2</sup>, Е. С. Амосова<sup>1\*</sup>,  
А. В. Волохов<sup>1</sup>, Д. Б. Лемперт<sup>1</sup>, Т. С. Зюбина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

\* E-mail: aes@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 28.07.2022;

после доработки 16.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Проведена оценка термохимических свойств шести новых высокоэнергетических изомерных 5/6/5-трициклических структур, представляющих собой 1,2,3,4- или 1,2,4,5-тетразины, аннелированные с парой 1*H*-1,2,4-, 4*H*-1,2,4- или 1*H*-1,2,3-триазолов, общей формулы C<sub>4</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Определены значения энтальпии образования этих соединений в газовой фазе с использованием различных квантовохимических методов расчета: G4, G4MP2, ωB97XD/aug-cc-pVTZ, CBS-APNO, CBS-QB3, CBS-4M, V3LYP/6-311+G(2*d,p*), M062X/6-311+G(2*d,p*). Выполнен анализ результатов вычислений, полученных методами атомизации и реакций образования соединений из простых веществ в стандартных условиях. Рассчитаны ИК-спектры поглощения, структурные параметры и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний соединений.

*Ключевые слова:* квантовохимические расчеты, энтальпия образования, высокоэнергетические материалы.

DOI: 10.31857/S0207401X24010026 EDN: mlodle

### ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей задачей для специалистов в области энергоемких соединений является поиск новых высокоэнергетических материалов (ВЭМ) и изучение их свойств [1–17]. Представленные в современной литературе новые ВЭМ в основном являются производными различных азотистых нитрогетероциклов. Так, например, в качестве перспективных энергоемких соединений рассматриваются представители ряда 5/6/5-трициклических производных 1,2,3,4-тетразинов [18–20], обладающие полезными физико-химическими свойствами. Высокий энергетический потенциал этих соединений определяется тем, что наличие нитрогрупп в их структуре обеспечивает приемлемый кислородный баланс, а большое количество связей C–N, N–N и N=N их гетероциклических систем — высокий уровень энтальпии образования ( $\Delta H_f$ ).

Первым из указанных производных был синтезирован 2,9-динитробис([1,2,4]триазоло)[1,5-*d*:5',1'-*f*][1,2,3,4]тетразин (**1a**), структура которого содержит 1,2,3,4-тетразин с двумя аннелированными с ним нитро-1,2,4-триазиолами [18]. Предварительная оценка свойств этого соединения показала, что, наряду со сравнительно высокой плот-

ностью, по детонационным характеристикам оно находится на уровне самого мощного ВЭМ — октогена, но при этом обладает заметно меньшей чувствительностью, чем октоген и гексоген. Приведенные достоинства соединения **1a** делают привлекательным для поиска новых ВЭМ ряд энергоемких 5/6/5-трициклических производных 1,2,3,4-тетразинов, аннелированных триазиолами. Кроме этого, поскольку недостатком соединения **1a** является сравнительно невысокая термостабильность, то, наряду с 5/6/5-трициклическими производными несимметричного 1,2,3,4-тетразина, внимания заслуживают и потенциально более термически устойчивые изомерные аналоги на основе симметричного 1,2,4,5-тетразина, первые представители которых были недавно синтезированы [21].

Следует отметить, что ключевым параметром, определяющим энергетические возможности ВЭМ, является энтальпия образования  $\Delta H_f$ , от точности определения которой зависит надежность результатов расчета энергетических характеристик соединения. Поэтому цель данной работы — расчет  $\Delta H_f$  различными квантовохимическими методами для 5/6/5-трициклических производных тетразинов, аннелированных нитротриазиолами, в газовой фазе при нормаль-

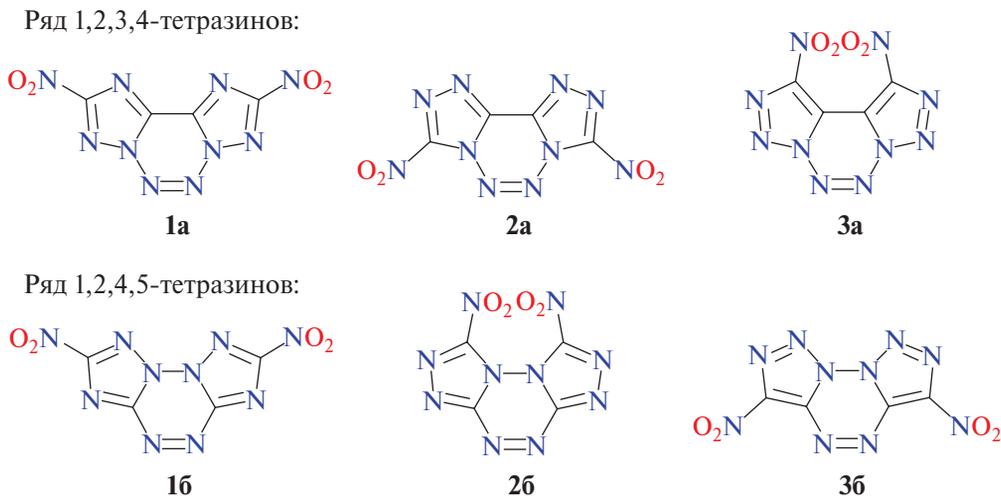


Рис. 1. Исследуемые молекулы бис(триазоло)тетразинов.

ных условиях — температуре 298 К и давлении  $p = 1$  атм ( $\Delta H_{f(T)}^{\circ}$ ), а также выявление закономерностей в ряду этих соединений зависимости величины  $\Delta H_f$  от структуры изомеров нитротриазола для изомерных

- 2,9-динитробис([1,2,4]триазоло)[1,5-*d*:5',1'-*f*][1,2,3,4]тетразин (**1a**),  
 2,7-динитробис([1,2,4]триазоло)[1,5-*b*:5',1'-*f*][1,2,4,5]тетразин (**1b**),  
 3,8-динитробис([1,2,4]триазоло)[4,3-*d*:3',4'-*f*][1,2,3,4]тетразин (**2a**),  
 1,8-динитробис([1,2,4]триазоло)[4,3-*b*:3',4'-*f*][1,2,4,5]тетразин (**2b**),  
 1,10-динитробис([1,2,3]триазоло)[1,5-*d*:5',1'-*f*][1,2,3,4]тетразин (**3a**),  
 3,6-динитробис([1,2,3]триазоло)[1,5-*b*:5',1'-*f*][1,2,4,5]тетразин (**3b**).

Коэффициент насыщения кислородом ( $\alpha$ ) этих соединений равен 0.5 ( $\alpha = 2z/(4x + y)$ ) для  $C_xH_yN_wO_z$ , массовая доля азота — 55.56%.

Данная работа продолжает исследования 5/6/5-трициклических производных тетразинов, аннелированных азолами, начатые авторами в работе [22].

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В настоящее время для определения энтальпии образования  $\Delta H_f$ , наряду с методами экспериментального измерения, широкое распространение получили квантовохимические методы, очевидными преимуществами которых является отсутствие необходимости длительной синтетической наработки, глубокой очистки изучаемых соединений и проведения трудоемких термодимических исследований. Наиболее точные величины  $\Delta H_f$ , наряду с экспериментальными измерениями с помощью калориметрии сжигания, дают расчеты на основе *ab initio* подходов. В работе [23] на примере 454 структур был выполнен анализ точности квантовохимических расчетов термодимических величин с использованием метода G4, входящего в состав пакета программ Gaussian 09. Было показано, что усредненное отклонение

5/6/5-трициклических производных тетразинов, аннелированных нитротриазолами (рис. 1, буква в обозначении соединения соответствует типу тетразина в структуре, а цифра — типу триазола):

результатов расчетов от экспериментальных величин составляет лишь 0.8 ккал/моль (для высокоэнтальпийных веществ отклонение значительно меньше 1%). Ранее в некоторых работах (см., например, [24–26], показана эффективность использования метода G4 для оценки  $\Delta H_f$  полиазотистых высокоэнергетических соединений. Кроме того, квантовохимические методы позволяют осуществлять компьютерный дизайн молекул перспективных, еще не синтезированных соединений, с высокой точностью рассчитывать их физико-химические (в частности, термодимические) характеристики, и детально исследовать их зависимость от структуры молекулы.

Удобный подход к расчету энтальпии образования в газовой фазе  $\Delta H_{f(T)}^{\circ}$  основан на использовании реакций, в которых исследуемое вещество является либо реагентом, либо продуктом [27]. Уравнение энергетического баланса такой реакции позволяет определить  $\Delta H_{f(T)}^{\circ}$ . В этой работе мы исследовали два варианта указанного подхода к вычислению  $\Delta H_{f(T)}^{\circ}$ : первый — на основе реакций атомизации (аналогично предыдущим работам авторов [28–33]) и второй — с использованием реакций образования соединений из простых веществ в стандартных условиях.

**РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

*Энтальпии образования*

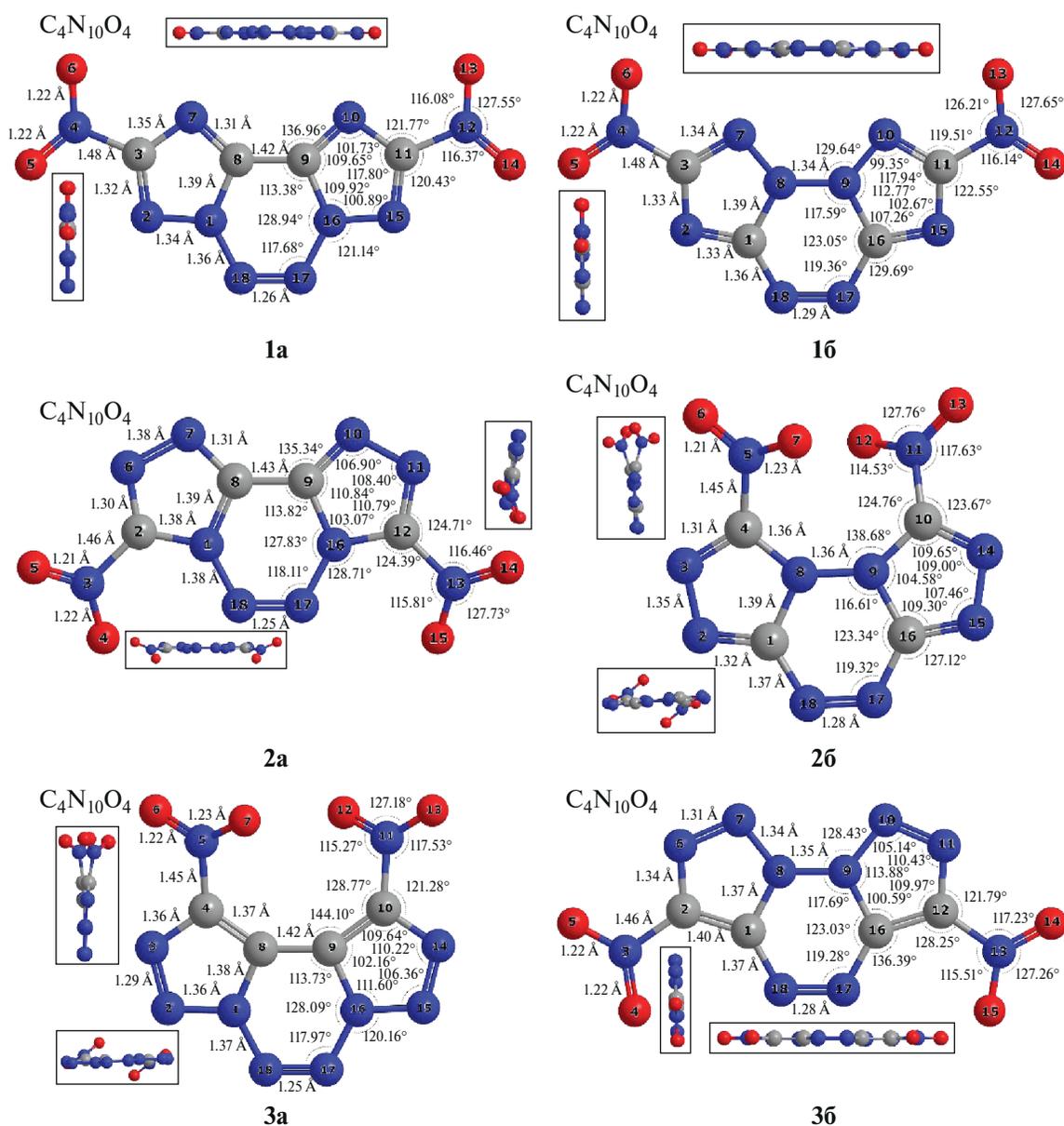
Структуры и геометрические параметры исследуемых изомеров молекулы  $C_4N_{10}O_4$ , рассчитанные на уровне  $B3LYP/6-311+G(2d,p)$ , представлены на рис. 2. Энтальпии образования исследуемых молекул в газовой фазе, полученные с использованием различных методов расчета ( $G4$ ,  $G4MP2$ ,  $\omega B97XD/aug-cc-pVTZ$ ,  $CBS-APNO$ ,  $CBS-QB3$ ,  $CBS-4M$ ,  $B3LYP/6-311+G(2d,p)$ ,  $M062X/6-311+G(2d,p)$ ), представлены в табл. 1.

В работе использовались гибридные функционалы плотности  $B3LYP$  [34, 35],  $M062X$  [36] и вклю-

чающий эмпирическую дисперсию  $\omega B97XD$  [37] с соответствующими базисными рядами  $6-311+G(2d,p)$  и  $aug-cc-pVTZ$ , а также комбинированные методы  $G4$  и  $G4MP2$  [23, 38, 39] и разработанные научной группой Петерсона методы  $CBS-4M$ ,  $CBS-QB3$  и  $CBS-APNO$  [40, 41].

Как указывалось выше, энтальпии образования различных изомеров молекулы  $C_4N_{10}O_4$  были рассчитаны двумя способами:

1)  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}(I)$  — на основе энтальпии реакции атомизации изучаемого соединения:  $4C_{(r)} + 10N_{(r)} + 4O_{(r)} = C_4N_{10}O_{4(r)}$ ;



**Рис. 2.** Структуры изомеров общей формулы  $C_4N_{10}O_4$  **1a,б–3a,б** (в разных ракурсах) и их геометрические параметры: длины связи и валентные углы (Å, °). Расчеты выполнены методом  $B3LYP/6-311+G(2d,p)$ .

Таблица 1. Значения энтальпии образования молекул **1a,б–3a,б** в газовой фазе, полученные различными квантово-химическими методами расчета

Метод расчета	$\Delta H_{f(r)}^{\circ}$ , кДж/моль					
	<b>1a</b>	<b>1б</b>	<b>2a</b>	<b>2б</b>	<b>3a</b>	<b>3б</b>
CBS-4M	847.95* 746.64**	886.12* 784.81**	963.89* 862.58**	1000.78* 899.47**	992.41* 891.09**	1045.01* 943.70**
$\omega$ B97XD/aug-cc-pVTZ	871.37* 821.41**	912.32* 862.36**	980.36* 930.38**	1022.52* 972.55**	1023.79* 973.83**	1073.34* 1023.38**
CBS-QB3	842.53* 830.76**	884.35* 872.58**	948.48* 936.71**	987.52* 975.75**	986.02* 974.25**	1038.08* 1026.31**
CBS-APNO	874.45* 851.47**	915.85* 892.87**	981.85* 958.87**	1016.27* 993.29**	1018.60* 995.61**	1072.77* 1049.79**
G4	864.57* 867.50**	907.88* 910.81**	968.92* 971.85**	1005.80* 1008.73**	1009.89* 1012.82**	1063.89* 1066.82**
G4MP2	884.27* 877.56**	928.94* 922.24**	988.96* 982.26**	1028.85* 1022.15**	1029.01* 1022.31**	1082.97* 1076.27**
M062X/6-311+G(2d,p)	969.81* 879.33**	1008.80* 918.32**	1079.84* 989.36**	1114.72* 1024.24**	1130.34* 1039.85**	1177.56* 1087.08**
B3LYP/6-311+G(2d,p)	937.37* 921.69**	974.32* 958.64**	1042.64* 1026.97**	1086.24* 1070.56**	1089.22* 1073.54**	1130.85* 1115.17**

\*  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  (I) вычислено с использованием реакции атомизации соединений;

\*\*  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  (II) — с использованием реакции образования соединений из простых веществ.

2)  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  (II) — на основе энтальпии реакции образования изучаемого соединения из простых веществ:  $4C_{(r)} + 5N_{2(r)} + 2O_{2(r)} = C_4N_{10}O_4$ .

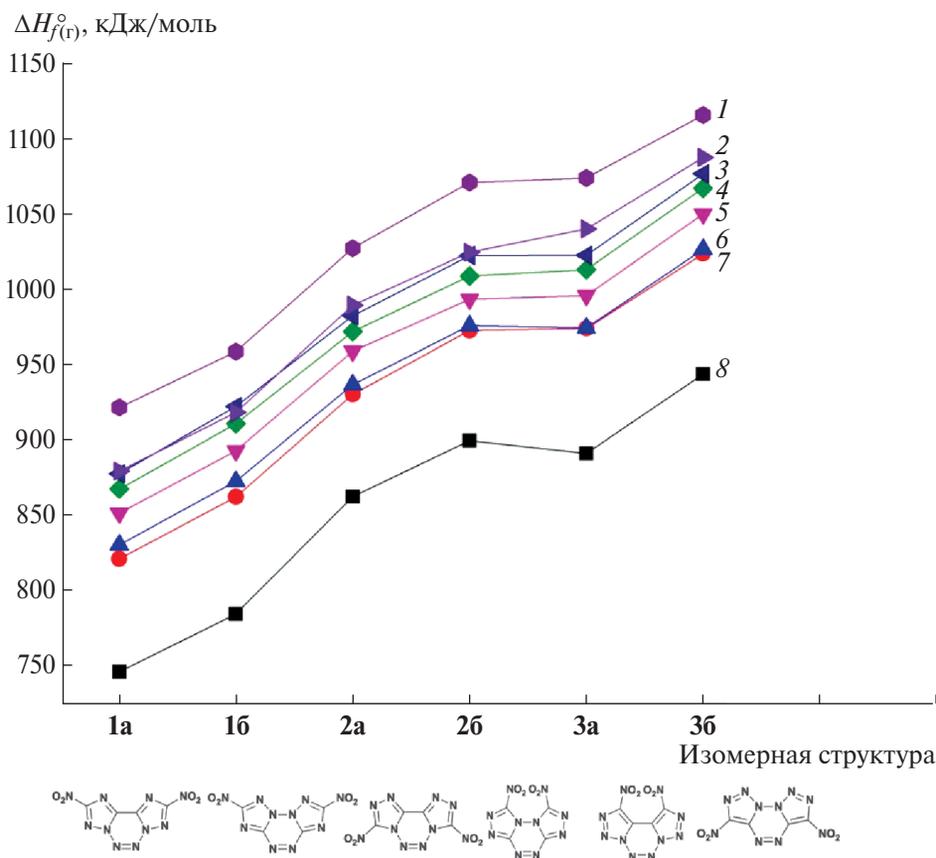
Сравнение двух подходов к вычислению  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  показывает, что на всех уровнях расчета  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  (I) больше, чем  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  (II) на 7–101 кДж/моль. Исключение составляет наиболее точный комбинированный метод G4, при котором  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  (II) больше  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  (I) на 3 кДж/моль. Разность величин  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  (I) и  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  (II) тем меньше, чем точнее расчет: так, для расчета методом CBS-4M по сравнению с G4 эта разница составляет 101 кДж/моль, а для метода G4MP2 она равна 7 кДж/моль. Значения  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  (II) представляются нам более точными, поскольку при расчетах по второму способу структура волновой функции дробится на меньшее число фрагментов, поэтому далее мы будем анализировать относительные изменения именно  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  (II) в ряду исследуемых структур.

Как было указано выше, из приведенных в данной работе расчетов наиболее точные выполнены методом G4. Результаты, полученные с использованием метода G4, близки к рассчитанным методами G4MP2 и CBS-APNO: разница между значениями  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  составляет 9–13 и 13–18 кДж/моль соответственно. При этом временные затраты при использовании метода G4MP2 сокращаются в 5–10 раз по сравнению с методом G4. Наибольшее отклонение

от значений  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$ , полученных с использованием G4, наблюдается при расчетах методом CBS-4M и составляет 109–126 кДж/моль, но при этом временные затраты на расчеты уменьшаются в сотни раз для исследуемых структур.

Анализ полученных результатов позволил обнаружить тенденцию к изменению энтальпии в ряду изомеров **1a,б–3a,б** в зависимости от их структуры (рис. 3). Так, рост величины энтальпии образования между парами изомеров **1a** и **1б**, **2a** и **2б**, **3a** и **3б**, очевидно, объясняется увеличением  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  в ряду изомерных 1*H*-1,2,4-, 4*H*-1,2,4- и 1*H*-1,2,3-триазолов, входящих в структуры изучаемых соединений (табл. 2). В свою очередь, различие величин  $\Delta H_{f(r)}^{\circ}$  в указанных парах трициклов, вероятно, обусловлено отличием аннелированного с триазиолами изомера центрального ядра — 1,2,3,4- и 1,2,4,5-тетразина.

В дополнение к выполненным исследованиям был проведен сравнительный анализ полученных нами результатов с некоторыми литературными данными для аналогичных структур. В работе [18] приведено значение энтальпии образования соединения **1a** в твердой фазе, где энергия сублимации учтена на основе полуэмпирического метода Берда и Райса [42, 43] (точность которого не описана), равное 787 кДж/моль, которое меньше вычисленной нами на уровне G4 величины энтальпии для **1a** на 80 кДж/моль, что приблизительно



**Рис. 3.** Изменение энтальпии образования в газовой фазе (кДж/моль) в ряду исследуемых изомеров **1a,б–3a,б**. Расчет методом B3LYP/6-311+G(2d,p) — 1, M062X/6-311+G(2d,p) — 2, G4MP2 — 3, G4 — 4, CBS-APNO — 5, CBS-QB3 — 6, ωB97XD/aug-cc-pVTZ — 7, CBS-4M — 8.

**Таблица 2.** Значения энтальпии образования изомерных триазолов в газовой фазе

Метод расчета	ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль		
	 A	 B	 C
B3LYP	197.76	222.73	267.26
G4	195.05	219.32	266.11

соответствует величине энтальпии сублимации. Также для соединения **1a** в работе Киселева и Голдсмита [44] приводятся расчетные значения энтальпии, полученные методом G4 и с использованием модифицированных процедур W2-F12 [45]. Значение ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>, рассчитанное на уровне G4 с использованием энергии атомизации, составило 205.8 ккал/моль, что в пределах 1 ккал/моль совпадает с рассчитанной нами величиной. Значительно отличается от приведенных величин значение ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>, полученное с использованием процедур W2-F12 и равное 213.5 ккал/моль. Авторы работы [44] связывают эту разницу в значениях с наличием в методе G4 чисто эмпирических поправок выс-

шего уровня. Рассчитанные ранее [46] для трициклов **2b** и **3b** значения энтальпии образования в газовой фазе на уровне B3PW91/6-31G(d,p) составляют 241.7 и 254.5 ккал/моль соответственно, что в пределах 1 ккал/моль совпадает с рассчитанными нами методом G4 величинами ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>. В работе [47] также приведены значения энтальпии образования в газовой фазе для изомерных триазолов **A, B, C**, рассчитанные по реакции атомизации методом G4: 190.26, 214.51, 261.31 кДж/моль, которые на ~5 кДж/моль отличаются от величин энтальпии, рассчитанных нами для соответствующих структур методом G4, по реакции образования этих соединений из простых веществ.

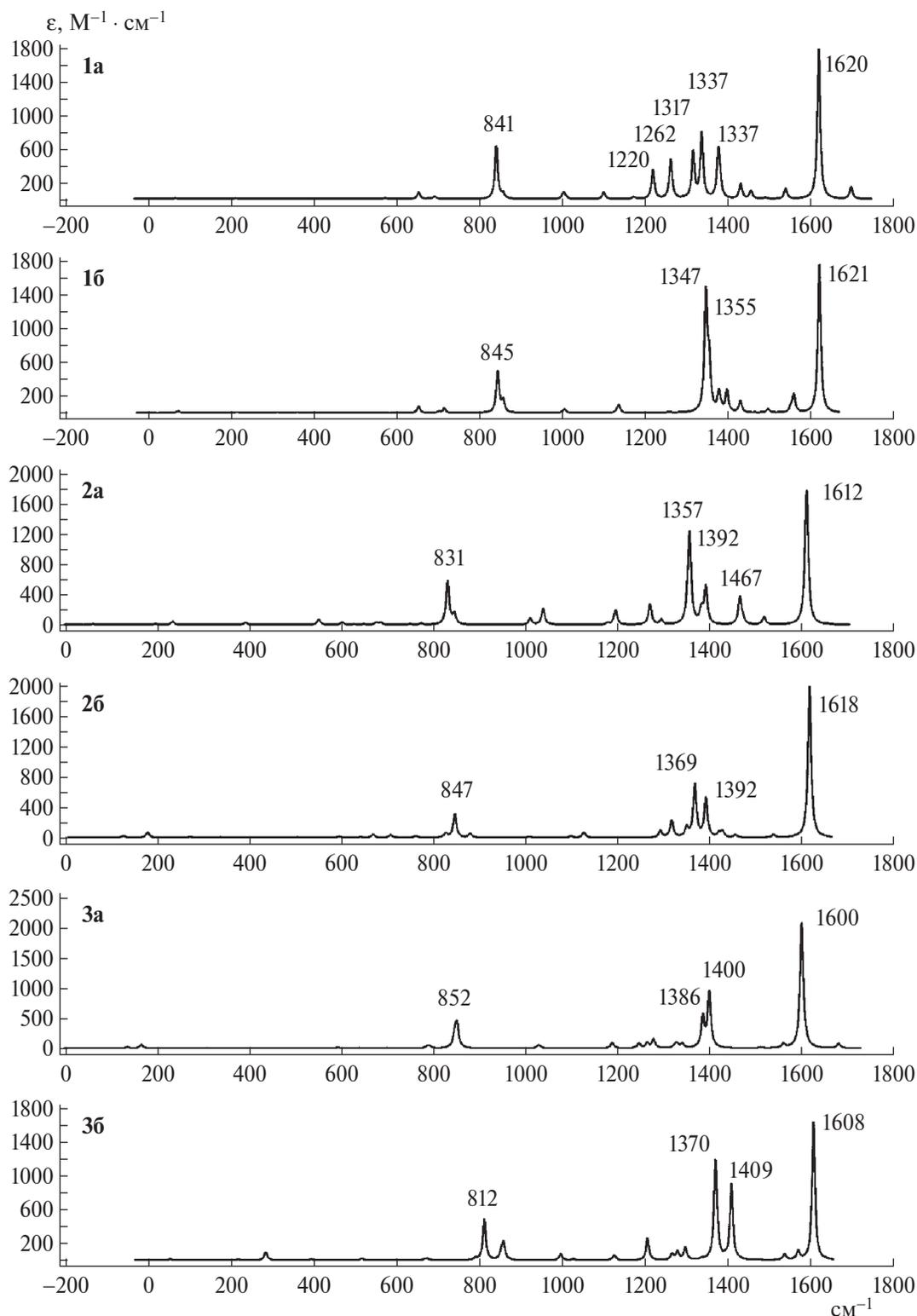


Рис. 4. ИК-спектры ( $\epsilon$  — коэффициент молярной экстинкции) поглощения изомерных структур **1а,б–3а,б**.

#### *ИК-спектры и анализ частот*

На рис. 4 и 5 представлены ИК-спектры поглощения и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний молекул изучаемых изомерных струк-

тур **1а,б–3а,б**, рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(2d,p). Согласно данным, приведенным на рис. 4 и 5, для структуры **1а** характерны деформационные колебания N—O-связей нитрогрупп  $\text{NO}_2$  при 841  $\text{cm}^{-1}$ , колебания N—N-связей тетразинового

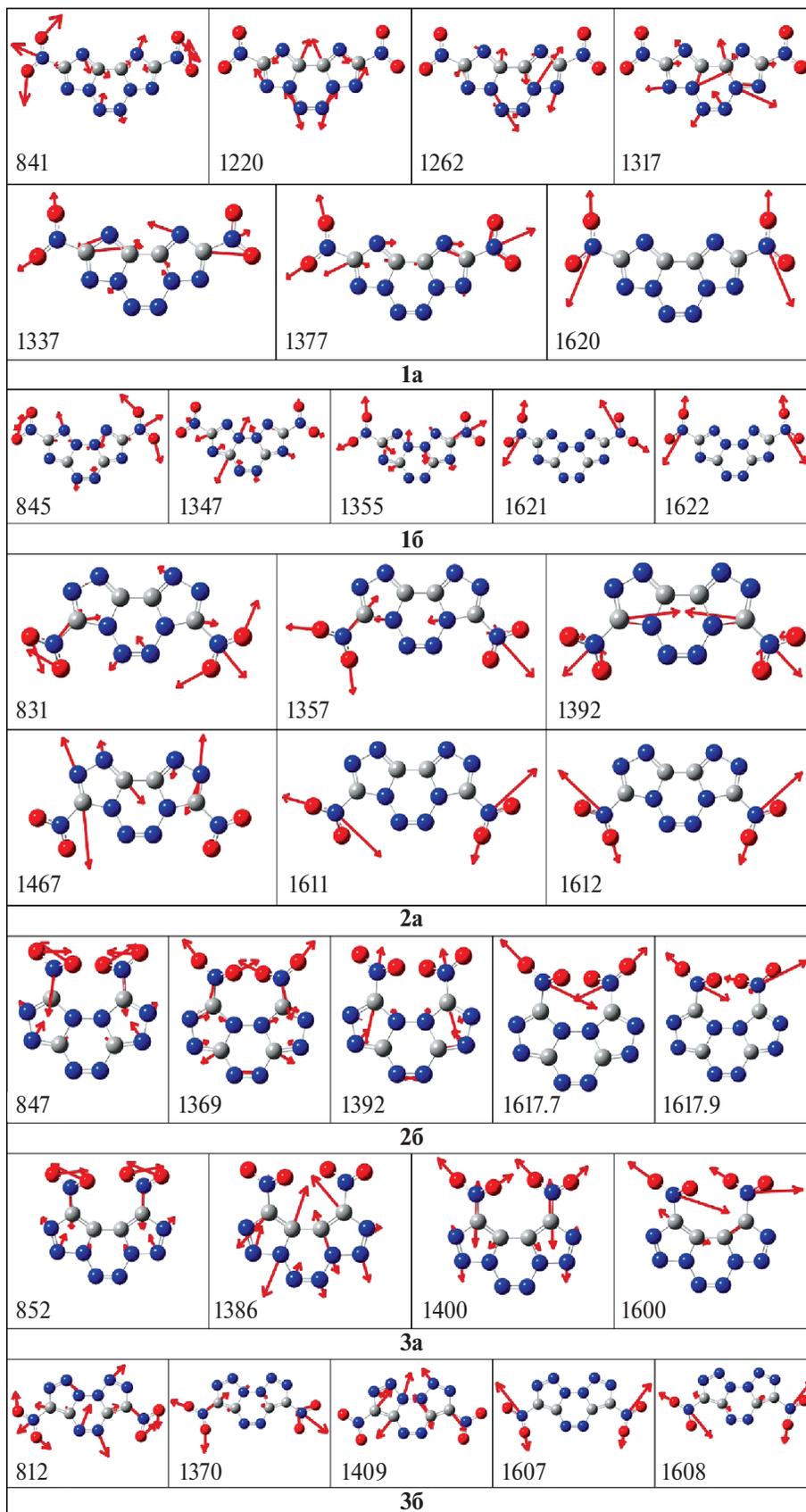


Рис. 5. Векторы смещений атомов для указанных частот (цифры на рисунках) наиболее интенсивных колебаний изомерных структур 1а,б–3а,б.

кольца в области 1220–1262  $\text{см}^{-1}$ , колебания N–N-связей триазольных колец при 1317  $\text{см}^{-1}$ ; колебания C–N-связей в области 1337–1377  $\text{см}^{-1}$  и колебания N–O-связей нитрогрупп при 1620  $\text{см}^{-1}$ . Для структуры **1б** характерны деформационные колебания N–O-связей фрагментов  $\text{NO}_2$  при 845  $\text{см}^{-1}$ , колебания C–N-связей в области 1347–1355  $\text{см}^{-1}$  и колебания N–O-связей в при 1621  $\text{см}^{-1}$ .

Для структуры **2а** пик при 831  $\text{см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям N–O-связей нитрогрупп  $\text{NO}_2$ , колебания в области 1357–1467  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям C–N-связей, а пик при 1612  $\text{см}^{-1}$  — колебаниям N–O-связей нитрогрупп. Для структуры **2б** характерны деформационные колебания N–O-связей  $\text{NO}_2$  при 847  $\text{см}^{-1}$ , колебания C–N-связей в области 1369–1392  $\text{см}^{-1}$  и колебания N–O-связей  $\text{NO}_2$  при 1618  $\text{см}^{-1}$ .

Для структур **3а** и **3б** частоты 852 и 812  $\text{см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям нитрогрупп, а пики при 1600 и 1608  $\text{см}^{-1}$  — к колебаниям N–O-связей. Колебаниям C–N-связей на стыке тетразинового и триазольного колец соответствует пик при 1386  $\text{см}^{-1}$  (для структуры **3а**) или при 1409  $\text{см}^{-1}$  (для структуры **3б**), а колебаниям C–N-связей нитрогруппы соответствует полоса поглощения при 1400  $\text{см}^{-1}$  (структура **3а**) или при 1370  $\text{см}^{-1}$  (структура **3б**).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, проведенные квантовохимическими методами, позволили определить энтальпии образования шести изомерных динитробис(триазоло)тетразинов **1а,б–3а,б** общей формулы  $\text{C}_4\text{N}_{10}\text{O}_4$  и установить значения  $\Delta H_{\text{f}}^\circ$ . Также определен изомерный ряд возрастания величины энтальпии образования и выявлены структурные факторы, определяющие эту величину, такие как строение нитротриазольного фрагмента (1,2,4- или 1,2,3-триазолов) и тетразинового ядра (1,2,3,4- или 1,2,4,5-тетразин). Кроме того, для изученных структур **1а,б–3а,б** рассчитаны частоты характеристических полос колебаний в ИК-спектрах. Следует отметить, что в ряду изомеров молекулы  $\text{C}_4\text{N}_{10}\text{O}_4$  величина энтальпии образования изменяется (для наиболее точных расчетов) от 850 до 1050 кДж/моль, т.е. весьма существенно. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [46–48] (проекты Enthalpy-2065 и Enthalpy-2219) и собственных вычислительных ресурсов ИПХФ РАН. В.М. Волохов, Е.С. Амосова и А.В. Волохов проводили квантовохимические исследования в соответствии с темами

госзадания № АААА-А19-119120690042-9 и № АААА-А19-119111390022-2. Расчеты ресурсоемкими методами проводились при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках проекта 20-07-00319. Д.Б. Лемперт проводил оценку энергетического потенциала соединений в рамках темы госзадания № АААА-А19-119101690058-9). Т.С. Зюбина выполняла расчет и анализ ИК-спектров и смещений атомов в рамках темы госзадания № АААА-А19-119061890019-5.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yin P., Zhang Q., Shreeve J.M. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. № 1. P. 4; <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00477>
2. Qu Y., Babailov S.P. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 1915; <https://doi.org/10.1039/C7TA09593G>
3. Yongjin C., Shuhong B. // Johnson Matthey Technol. Rev. 2019. V. 63. P. 51; <https://doi.org/10.1595/205651319x15421043166627>
4. Fershtat L.L., Makhova N.N. // ChemPlusChem. 2020. V. 85. № 1. P. 12; <https://doi.org/10.1002/cplu.201900542>
5. Gao H., Zhang Q., Shreeve J.M. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 4193; <https://doi.org/10.1039/C9TA12704F>
6. Zhang J., Zhou J., Bi F., Wang B. // Chin. Chem. Lett. 2020. V. 31. № 9. P. 2375; <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.01.026>
7. Zhou J., Zhang J. L., Wang B. Z. et al. // FirePhysChem. (China). 2022. V. 2. № 2. P. 83; <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.09.005>
8. Tang J., Yang H., Cui Y., Cheng G. // Mater. Chem. Front. 2021. V. 5. P. 7108; <https://doi.org/10.1039/D1QM00916H>
9. Churakov A.M., Voronin A.A., Klenov M.S., Tartakovskiy V.A. Other Tetrazines and Pentazines in Comprehensive Heterocyclic Chemistry IV / Eds. Black D.S., Cossy J., Stevens C.V. Amsterdam: Elsevier Science, 2022. V. 9. P. 640; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818655-8.00064-0>
10. Злотин С.Г., Далингер И.Л., Махова Н.Н., Тартаковский В.А. // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 1–54; <https://doi.org/10.1070/RCR4908>
11. Zlotin S.G., Churakov A.M., Egorov M.P. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 731; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.001>
12. Швец А.О., Коннов А.А., Кленов М.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. С. 739; <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2826-3>
13. Гуляев Д.А., Кленов М.С., Чураков А.М. и др. // Там же. 2021. Т. 70. С. 1599; <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3256-6>

14. Зюзин И.Н., Волохов В.М., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 18.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21090107>
15. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 24;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
16. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 35;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070128>
17. Fershtat L.L. // FirePhysChem. (China). 2023. V. 3. № 1. P. 78; <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2022.og005>
18. Chavez D.E., Bottaro J.C., Petrie M., Parrish D.A. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2015. V. 54. P. 12973; <https://doi.org/10.1002/anie.201506744>
19. Tang Y., Kumar D., Shreeve J.M. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 13684;  
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b08789>
20. Tang Y.X., He C.L., Yin P. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2018. V. 19. P. 2273;  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201800347>
21. Rudakov G.F. et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 450. P. 138073; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138173>
22. Volokhov V.M., Amosova E.S., Volokhov A.V. et al. // Comput. Theor. Chem. 2022. V. 1209. P. 113608; <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113608>
23. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 084108;  
<https://doi.org/10.1063/1.2436888>
24. Nirwan A., Ghule V.D. // Theor. Chem. Acc. 2018. V. 137. P. 1;  
<https://doi.org/10.1007/s00214-018-2300-6>
25. Suntsova M.A., Dorofeeva O.V. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. P. 313;  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00558>
26. Glorian J., Han K.T., Braun S., Baschung B. // Propellants Explos. Pyrotech. 2021. V. 46. P. 124;  
<https://doi.org/10.1002/prep.202000187>
27. Irikura K.K., Frurip D.J. // Computational Thermochemistry. ACS Symposium Series 677. Washington: Amer. Chem. Soc., 1998.
28. Parallel Computational Technologies. PCT 2020. Ser. Communications in Computer and Information Science / Eds. Sokolinsky L., Zymbler M. Cham: Springer, 2020. V. 1263. P. 291;  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-55326-5\\_21](https://doi.org/10.1007/978-3-030-55326-5_21)
29. Supercomputing. RuSCDays 2020. Ser. Communications in Computer and Information Science / Eds Voevodin V., Sobolev S.. Cham., Springer, 2020. V. 1331. P. 310; [https://doi.org/10.1007/978-3-030-64616-5\\_27](https://doi.org/10.1007/978-3-030-64616-5_27)
30. Лемперт Д.Б., Волохов В.М., Зюзин И.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 12. С. 1756;  
<https://doi.org/10.31857/S0044461820120075>
31. Volokhov V.M., Amosova E.S., Volokhov A.V. et al. // Supercomput. Front. Innov. (Chelyabinsk). 2020. V. 7. № 4. P. 68; <https://doi.org/10.14529/jsfi200406>
32. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
33. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 69;  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21010116>
34. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648;  
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
35. Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. // Ibid. P. 5612;  
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
36. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215;  
<https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
37. Chai J.-D., Head-Gordon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 6615;  
<https://doi.org/10.1039/B810189B>
38. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 124105;  
<https://doi.org/10.1063/1.2770701>
39. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // Comput. Mol. Sci. 2011. V. 1. P. 810;  
<https://doi.org/10.1002/wcms.59>
40. Montgomery Jr. J.A., Frisch M.J. et al. // J. Chem. Phys., 2000. V. 112. P. 6532;  
<https://doi.org/10.1063/1.481224>
41. Petersson G.A., Malick D.K., Wilson W.G. et al. // Ibid. 1998. V. 109. P. 10570;  
<https://doi.org/10.1063/1.477794>
42. Byrd E.F., Rice B.M. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 1005;  
<https://doi.org/10.1021/jp0536192>
43. Byrd E.F., Rice B.M. // Ibid. 2009. V. 113. P. 5813;  
<https://doi.org/10.1021/jp806520b>
44. Kiselev V.G., Goldsmith C.F. // Ibid. 2019. V. 123. P. 9818; <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b08356>
45. Karton A., Martin J.M.L. // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. P. 124114. <https://doi.org/10.1063/1.3697678>
46. Ghule V.D. // Comput. Theor. Chem. 2012. V. 992. P. 92;  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.05.007>
47. Mann J., Ghule V.D., Dharavath S. // J. Phys. Chem. A. 2023. V. 127. P. 6467;  
[https://doi.org/10.1021/0021-9614\(89\)90060-8](https://doi.org/10.1021/0021-9614(89)90060-8)

# QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF THE ENTHALPY OF FORMATION FOR 5/6/5 TRICYCLIC TETRAZINE DERIVATIVES ANNELATED WITH NITROTRIAZOLES

V. M. Volokhov<sup>a</sup>, V. V. Parakhin<sup>b</sup>, E. S. Amosova<sup>a</sup>,  
A. V. Volokhov<sup>a</sup>, D. B. Lempert<sup>a</sup>, T. S. Zyubina<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of problems of chemical physics Russian academy of sciences, Chernogolovka, Russia

<sup>b</sup> N.D. Zelinskiy Institute of organic chemistry Russian academy of sciences, Moscow, Russia

The paper presents the study of the calculated physicochemical properties of new high-energy 5/6/5 tricyclic structures, which are 1,2,3,4- or 1,2,4,5-tetrazines, fused with a pair of 1H-1,2,4-, 4H-1,2,4- or 1H-1,2,3-triazoles. Values of the enthalpy of formation in the gaseous phase have been determined by high-performance quantum-chemical calculations (within Gaussian 09 program package) using various methods for solving the stationary Schrödinger equation, including G4, G4MP2, ωB97XD/aug-cc-pVTZ, CBS-APNO, CBS-QB3, CBS-4M, B3LYP/6-311+G(2d,p), M062X/6-311+G(2d,p). The results of calculations obtained by the methods of atomization and isogyric reactions have been analysed. Various calculation methods have been compared in terms of accuracy and time consumption.

**Keywords:** quantum-chemical calculations, enthalpy of formation, high-energy materials.

## REFERENCES

1. P. Yin., Q. Zhang, J. M. Shreeve, *Acc. Chem. Res.* 49, 4 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00477>
2. Y. Qu, S. P. Babailov, *J. Mater. Chem. A.* 6, 1915 (2018). <https://doi.org/10.1039/C7TA09593>
3. C. Yongjin, B. Shuhong, *Johnson Matthey Technol. Rev.* 63, 51 (2019). <https://doi.org/10.1595/205651319x15421043166627>
4. L. L. Fershtat, N. N. Makhova, *ChemPlusChem.* 85, 12 (2020). <https://doi.org/10.1002/cplu.201900542>
5. H. Gao, Q. Zhang, J. M. Shreeve, *J. Mater. Chem. A.* 8, 4193 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9TA12704F>
6. J. Zhang, J. Zhou, F. Bi, B. Wang, *Chin. Chem. Lett.* 31, 2375 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.01.026>
7. J. Zhou, J. L. Zhang, B. Z. Wang et al., *FirePhysChem.* 2, 83 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.09.005>
8. J. Tang, H. Yang, Y. Cui, G. Cheng, *Mater. Chem. Front.* 5, 7108 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1QM00916H>
9. A. M. Churakov, A. A. Voronin, M. S. Klenov, V. A. Tartakovskiy, *Other Tetrazines and Pentazines in Comprehensive Heterocyclic Chemistry IV*, ed. D. S. Black, J. Cossy, C. V. Stevens. Amsterdam: Elsevier Science 9 640 (2022). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818655-8.00064-0>
10. S. G. Zlotin, I. L. Dalinger, N. N. Makhova, V. A. Tartakovskiy, *Russ. Chem. Rev.* 89, 1 (2020). <https://doi.org/10.1070/RCR4908>
11. S. G. Zlotin, A. M. Churakov, M. P. Egorov et al., *Mendeleeev Commun.* 31, 731 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.001>
12. A. O. Shvets, A. A. Konnov, M. S. Klenov et al., *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 69, 739 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2826-3>
13. D. A. Gulyaev, M. S. Klenov, A. M. Churakov et al., *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 70, 1599 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3256-6>
14. I. N. Zyuzin, V. M. Volokhov, D. B. Lempert, *Russ. J. Phys. Chem. B (Engl. Transl.)*. 15, 810 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121050109>
15. I. N. Zyuzin, I. Yu. Gudkova, D. B. Lempert, *Russ. J. Phys. Chem. B (Engl. Transl.)*. 15, 611 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121040138>
16. V. V. Zakharov, N. V. Chukanov, G. V. Shilov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B (Engl. Transl.)*. 15, 622 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121040126>
17. L. L. Fershtat // *FirePhysChem.* (China). 3, 78 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.foc.2022.09.005>
18. D. E. Chavez, J. C. Bottaro, M. Petrie, D. A. Parrish, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 12973 (2015). <https://doi.org/10.1002/anie.201506744>
19. Y. Tang, D. Kumar, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* 139, 13684 (2017). <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08789>
20. Y. X. Tang, C. L. He, P. Yin et al., *Eur. J. Org. Chem.* 19, 2273 (2018). <https://doi.org/10.1002/ejoc.201800347>
21. G. F. Rudakov et al. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 450. P. 138073; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138073>
22. V. M. Volokhov, E. S. Amosova, A. V. Volokhov et al., *Comput. Theor. Chem.* 1209, 113608 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113608>
23. L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K., J. Raghavachari *Chem. Phys.* 126, 084108 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2436888>
24. A. Nirwan, V. D. Ghule, *Theor. Chem. Acc.* 137, 1 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00214-018-2300-6>
25. M. A. Suntsova, O. V. Dorofeeva, *J. Chem. Eng. Data.* 61, 313 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00558>
26. J. Glorian, K. T. Han, S. Braun, B. Baschung, *Propellants Explos. Pyrotech.* 46, 124 (2021). <https://doi.org/10.1002/prep.202000187>
27. K. K. Irikura, D. J. Frurip, *Computational Thermochemistry*. ACS Symposium Series 667. Washington: American Chemical Society (1998).

28. Parallel Computational Technologies. PCT 2020. Communications in Computer and Information Science, Eds L. Sokolinsky, M. Zymbler. Springer, Cham. 1263, 291 (2020).  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-55326-5\\_21](https://doi.org/10.1007/978-3-030-55326-5_21)
29. Supercomputing. RuSCDays 2020. Communications in Computer and Information Science, Eds V. Voevodin, S. Sobolev. Springer, Cham. 1331, 310 (2020).  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-64616-5\\_27](https://doi.org/10.1007/978-3-030-64616-5_27)
30. *D. B. Lempert, V. M. Volokhov, I. N. Zyuzin et al.*, Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.). 93, 1852 (2020).  
<https://doi.org/10.1134/S1070427220120071>
31. *V. M. Volokhov, E. S. Amosova, A. V. Volokhov et al.*, Supercomput. Front. Innov. 7, 68 (2020).  
<https://doi.org/10.14529/jsfi200406>
32. *V. M. Volokhov, T. S. Zyubina, A. V. Volokhov et al.*, Russ. J. Phys. Chem. B (Engl. Transl.) 15, 12 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010127>
33. *V. M. Volokhov, T. S. Zyubina, A. V. Volokhov et al.*, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.). 66, 78 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621010113>
34. *A. D. Becke*, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).  
<https://doi.org/10.1063/1.464906>
35. *B. J. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople*, J. Chem. Phys. 98, 5612 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.464906>
36. *Y. Zhao, D. G. Truhlar*, Theor. Chem. Acc. 120, 215 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
37. *J.-D. Chai, M. Head-Gordon*, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 6615 (2008).  
<https://doi.org/10.1039/B810189B>
38. *L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari*, J. Chem. Phys. 127, 124105 (2007).  
<https://doi.org/10.1063/1.2770701>
39. *L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari*, Comput. Mol. Sci. 1, 810 (2011). V. 1. P. 810.  
<https://doi.org/10.1002/wcms.59>
40. *J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, et al.*, J. Chem. Phys. 112, 6532 (2000).  
<https://doi.org/10.1063/1.481224>
41. *G. A. Petersson., D. K. Malick, W. G. Wilson, et al.*, J. Chem. Phys. 109, 10570 (1998);  
<https://doi.org/10.1063/1.477794>
42. *E. F. Byrd, B. M. Rice*, J. Phys. Chem. A. 110, 1005 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp0536192>
43. *E. F. Byrd, B. M. Rice*, J. Phys. Chem. A. 113, 5813 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp806520b>
44. *V. G. Kiselev, C. F. Goldsmith*, J. Phys. Chem. A. 123, 9818 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b08356>
45. *A. Karton, J. M. L. Martin*, J. Chem. Phys. 136, 124114 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3697678>
46. *V. D. Ghule*, Comput. Theor. Chem. 992, 92 (2012).  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.05.007>
47. *J. Mann, V. D. Ghule, S. Dharavath*, Phys. Chem. A. 127, 6467 (2023).  
[https://doi.org/10.1021/0021-9614\(89\)90060-8](https://doi.org/10.1021/0021-9614(89)90060-8)