

doi 10.26089/NumMet.2024s06

УДК 544.18; 544.16; 544.332.2.03; 544.174.3

Квантово-химическое моделирование высокоэнергетических фтординитрометилазокси соединений

В. М. ВолоховФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Российская ФедерацияORCID: 0000-0002-5586-9374, e-mail: vvm@icp.ac.ru**В. В. Парахин**Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН,
Москва, Российская ФедерацияORCID: 0000-0003-3258-4875, e-mail: parakhin@ioc.ac.ru**Е. С. Амосова**Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Российская ФедерацияORCID: 0000-0002-1790-9769, e-mail: aes@icp.ac.ru**Д. Б. Лемперт**Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Российская ФедерацияORCID: 0000-0002-0219-1571, e-mail: lempert@icp.ac.ru**В. В. Воеводин**Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Научно-исследовательский вычислительный центр, Москва, Российская ФедерацияORCID: 0000-0001-6036-5106, e-mail: voevodin@parallel.ru**И. И. Акостелов**Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Российская Федерацияe-mail: ivanakostelov@gmail.com

Аннотация: Работа посвящена поиску и исследованию новых высокоэнергетических материалов. Проведены исследования физико-химических свойств серии фтординитрометил-ONN-азокси-соединений. При помощи параллельных высокопроизводительных квантово-химических вычислений проведена оптимизация геометрии структур с использованием теории функционала плотности и расчет ИК-спектров поглощения. Энтальпия образования в газовой фазе исследуемых соединений была определена с использованием методов реакции атомизации и реакции образования изучаемых соединений из простых веществ. Проведен анализ зависимости энтальпии образования в газовой фазе от структурных особенностей соединений. Проведено сравнение различных квантово-химических методов, реализованных в программных комплексах Gaussian 09 и NWChem по точности и временным затратам. Проведена оценка использования QSPR модели для определения энтальпии сублимации.

Ключевые слова: высокопроизводительные вычисления, квантово-химические расчеты, высокоэнергетические соединения, энтальпия образования, фтординитрометил-ONN-азокси-соединения.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание 124013100856–9, 124020100045–5). Работа с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М. В. Ломоносова выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23–71–00005).



Для цитирования: Волохов В.М., Парахин В.В., Амосова Е.С., Лемперт Д.Б., Воеводин В.В., Акостелов И.И. Квантово-химическое моделирование высокоэнергетических фтординитрометилазокси соединений // Вычислительные методы и программирование. 2024. Специальный выпуск. 82–96. doi 10.26089/NumMet.2024s06.

Quantum-chemical simulation of high-energy fluorodinitromethylazoxy compounds

Vadim M. Volokhov

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS,
Chernogolovka, Russia

ORCID: 0000-0002-5586-9374, e-mail: vvm@icp.ac.ru

Vladimir V. Parakhin

Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia

ORCID: 0000-0003-3258-4875, e-mail: parakhin@ioc.ac.ru

Elena S. Amosova

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS,
Chernogolovka, Russia

ORCID: 0000-0002-1790-9769, e-mail: aes@icp.ac.ru

David B. Lempert

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS,
Chernogolovka, Russia

ORCID: 0000-0002-0219-1571, e-mail: lempert@icp.ac.ru

Vladimir V. Voevodin

Lomonosov Moscow State University, Research Computing Center, Moscow, Russia

ORCID: 0000-0001-6036-5106, e-mail: voevodin@parallel.ru

Ivan I. Akostelov

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS,
Chernogolovka, Russia

e-mail: ivanakostelov@gmail.com

Abstract: The work addresses to the search and study of new high-energy density materials. The physicochemical properties of a series of fluorodinitromethyl-ONN-azoxy compounds were studied. Using parallel high-performance quantum chemical calculations, the geometry of the structures was optimized using the density functional theory and the IR absorption spectra were calculated. The enthalpy of formation in the gas phase of the studied compounds was determined using the methods of the atomization reaction and the reaction of formation of the studied compounds from simple substances. The dependence of the enthalpy of formation in the gas phase on the structural features of the compounds was analyzed. Various quantum chemical methods implemented in the Gaussian 09 and NWChem software packages were compared in terms of accuracy and time costs. An assessment was made of the use of the QSPR model to determine the enthalpy of sublimation.

Keywords: high performance computing, quantum chemical calculations, high energy compounds, enthalpy of formation, fluorodinitromethyl-ONN-azoxy compounds.

Acknowledgements: The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state assignment 124013100856–9, 124020100045–5). The research carried out using the equipment of the shared research facilities of HPC computing resources at Lomonosov Moscow State University was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 23–71–00005).

For citation: V. M. Volokhov, V. V. Parakhin, E. S. Amosova, D. B. Lempert, V. V. Voevodin, and I. I. Akostelov, “Quantum-chemical simulation of high-energy fluorodinitromethylazoxy compounds,” Numerical Methods and Programming. 2024. Special Issue. 82–96. doi 10.26089/NumMet.2024s06.

1. Введение. Поиск новых высокоэнергетических соединений (ВЭС) для различных отраслей применения представляет собой сложную задачу в силу огромного количества потенциальных структур и обширного комплекса требований, предъявляемых к их свойствам. Основной подход к созданию современных ВЭС заключается в объединении гетероциклического ядра с explosофорными группами, что позволяет регулировать те или иные свойства ВЭС на молекулярном уровне [1–6]. Большие возможности для выявления новых перспективных ВЭС различного назначения открывает объединение в одной структуре нитрометил-ONN-азокси-фрагмента и фуразанового цикла, содержащего дополнительные функциональные группы [7–18]. Чтобы определить наиболее перспективные объекты для более детального практического исследования, необходимо проводить предварительную оценку их характеристик с помощью расчетных методов. Одним из ключевых свойств, определяющих энергетический потенциал ВЭС, является их энтальпия образования (ΔH_f^0). Ранее с помощью квантово-химических методов расчета мы изучили параметры структуры и ΔH_f^0 для серии (тринитрометил-ONN-азокси)фуразанов (рис. 1, 1–9) [19, 20].

В новой работе мы продолжаем исследования (нитрометил-ONN-азокси)фуразанов и расчеты энтальпии образования в газовой фазе на примере серии (фтординитрометил-ONN-азокси) производных фуразанов 11–20, структура которых представляет собой модификацию ранее изученных производных 1–9 в результате замены одной нитрогруппы фрагмента $C(NO_2)_3$ на атом фтора (рис. 2).

При этом следует отметить, что фтординитрометильные соединения обладают определенными преимуществами по сравнению с их тринитрометильными аналогами, в частности, соединения с $C(NO_2)_2F$ являются существенно более стабильными и отличаются меньшей чувствительностью к механическим воздействиям по сравнению с тринитрометильными производными [21–24]. Поэтому соединения, содержащие группу $C(NO_2)_2F$, последние годы вызывают значительный интерес для специалистов в области ВЭС [25–30].

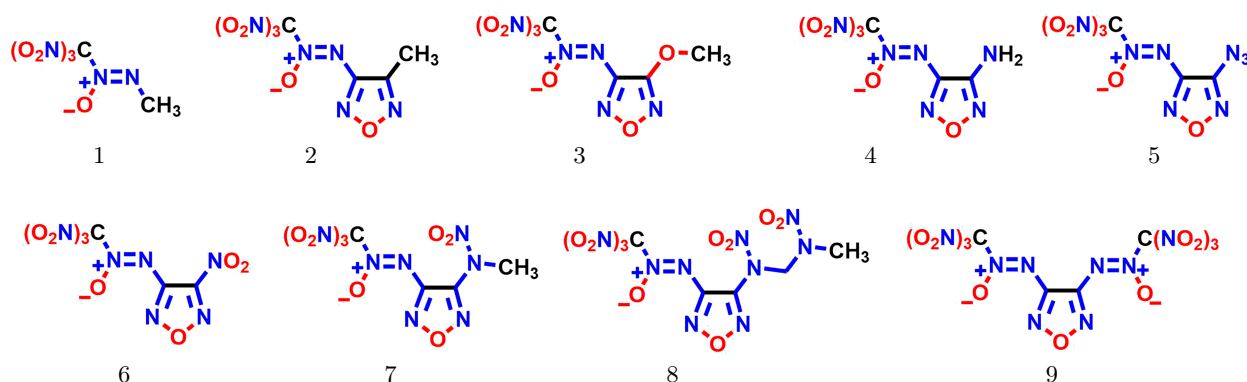


Рис. 1. Ранее изученные (тринитрометил-ONN-азокси)фуразаны

Fig. 1. Previously studied (trinitromethyl-ONN-azoxy)furanans

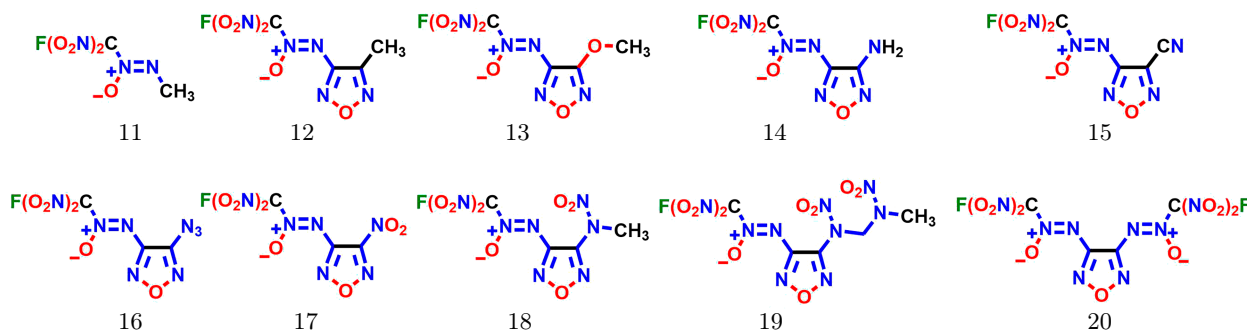


Рис. 2. Объекты исследования — (фтординитрометил-ONN-азокси)фуразаны

Fig. 2. Objects of study — (fluorodinitromethyl-ONN-azoxy)furanans



2. Методика расчета. Расчет энтальпии образования исследуемых веществ проводили с помощью двух подходов: (I) на основе реакции атомизации, (II) на основе реакции образования исследуемого вещества из простых веществ. Расчеты проводили с использованием квантово-химических комплексов Gaussian 09 [31] и NWChem [32]. Геометрия исследуемых молекул получена при полной оптимизации всех геометрических параметров с использованием гибридного функционала плотности B3LYP [33, 34] с базисом 6-311+G(2d, p). Последующий расчет колебательных частот с использованием аналитических первой и второй производных без учета поправки на ангармонизм (отсутствие мнимых частот) подтвердил устойчивость полученных конфигураций. Энтальпия образования в газовой фазе исследуемых веществ рассчитана с использованием комбинированного метода G4MP2 [35, 36] и с использованием комбинированного метода G4 [37] для всех структур, кроме 19, 20. Для расчетов NWChem был написан модуль, воспроизводящий последовательность вычислений комбинированного метода G4MP2 [35] и использующий метод, основанный на реакции атомизации, для расчета энтальпии образования в газовой фазе.

Расчет ИК-спектров поглощения проводили с использованием гибридного функционала плотности B3LYP с базисом 6-311+G(2d, p) с введением масштабирующего коэффициента 0.967 [38].

Для оценки энтальпии сублимации исследуемых соединений использовалась QSPR модель [39], в которой энтальпия сублимации зависит от трех молекулярных дескрипторов:

$$\Delta_{\text{sub}}H = a + b \cdot (\text{RDCHI})^2 + c \cdot n_{\text{ROH}} + d \cdot \text{TPSA},$$

где a , b , c , d — параметры, подбираемые на конкретной выборке веществ, RDCHI — дескриптор, характеризующий связность молекулы и рассчитывающийся на основе топологических индексов, n_{ROH} — число гидроксильных групп в молекуле, TPSA — полная топологическая полярная площадь поверхности.

3. Результаты и обсуждение.

3.1. Оптимизация геометрии и расчет энтальпии образования в газовой фазе. Структуры исследуемых молекул с оптимизированной геометрией представлены на рис. 3. Результаты расчета энтальпии образования исследуемых веществ приведены в табл. 1.

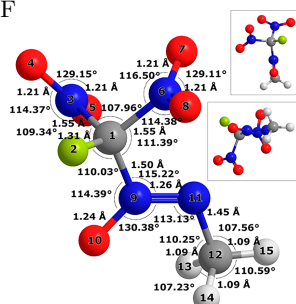
Таблица 1. Энтальпия образования в газовой фазе
(фтординитрометил-ONN-азокси)фуразанов, кДж/моль (кДж/кг)
Table 1. Enthalpy of formation of the gas phase
(fluorodinitromethyl-ONN-azoxy)furazans, kJ/mol (kJ/kg)

№	B3LYP	G4MP2	G4	NWChem (G4MP2)
11	27.2 (149.5) ^a 27.6 (151.5) ^b	−33.2 (−182.30) ^a −10.2 (−234.93) ^b	−51.2 (−281.05) ^a −53.2 (−292.01) ^b	−33.4 (−183.7) ^a
12	294.9 (1179.6) ^a 292.8 (1171.1) ^b	207.1 (828.2) ^a 195.6 (782.3) ^b	184.1 (736.0) ^a 182.5 (729.9) ^b	207.5 (830.1) ^a
13	195.2 (733.8) ^a 196.3 (737.8) ^b	101.4 (381.1) ^a 86.8 (326.2) ^b	76.0 (285.8) ^a 73.5 (276.3) ^b	101.7 (382.2) ^a
14	311.2 (1240.0) ^a 305.5 (1217.3) ^b	244.9 (975.5) ^a 231.9 (923.9) ^b	219.8 (875.5) ^a 218.2 (869.4) ^b	244.8 (975.1) ^a
15	515.0 (1973.16) ^a 507.8 (1945.82) ^b	427.8 (1638.51) ^a 410.6 (1573.38) ^b	403.6 (1545.75) ^a 400.6 (1534.80) ^b	428.4 (1641.6) ^a
16	668.9 (2414.7) ^a 656.0 (2368.4) ^b	610.0 (2201.4) ^a 594.0 (2144.4) ^b	581.5 (2098.4) ^a 579.8 (2093.2) ^b	610.4 (2203.8) ^a
17	389.7 (1386.9) ^a 388.9 (1384.2) ^b	302.9 (1077.7) ^a 279.5 (994.9) ^b	274.1 (975.2) ^a 269.1 (957.9) ^b	303.3 (1079.6) ^a
18	417.7 (1347.5) ^a 416.3 (1342.8) ^b	321.5 (1036.8) ^a 304.9 (983.6) ^b	288.5 (930.3) ^a 286.3 (923.7) ^b	321.9 (1038.1) ^a
19	503.7 (1311.5) ^a 504.3 (1313.3) ^b	378.8 (985.9) ^a 361.2 (940.6) ^b		378.2 (984.9) ^a
20	448.7 (1116.1) ^a 442.6 (1101.0) ^b	317.3 (789.2) ^a 283.8 (706.1) ^b		317.6 (790.0) ^a

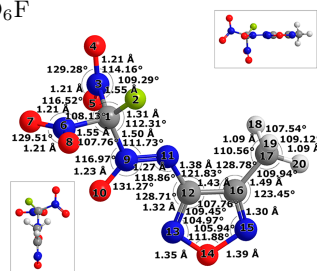
^a расчет I на основе реакции атомизации

^b расчет II на основе реакции образования исследуемого вещества из простых веществ

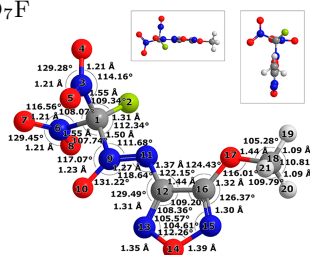
11. $C_2H_3N_4O_5F$



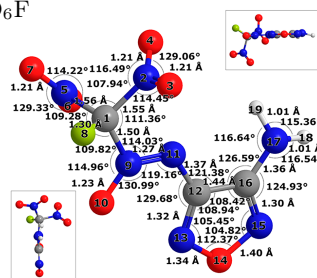
12. $C_4H_3N_6O_6F$



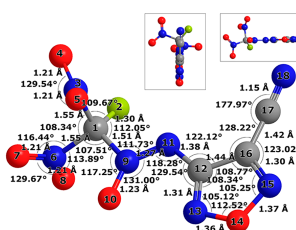
13. $C_4H_3N_6O_7F$



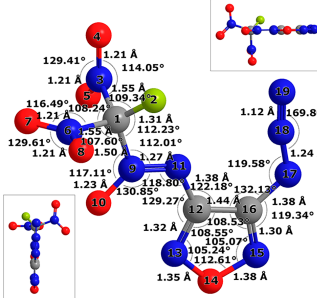
14. $C_3H_2N_7O_6F$



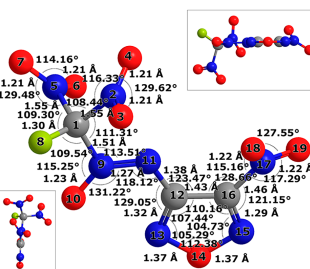
15. $C_4N_7O_6F$



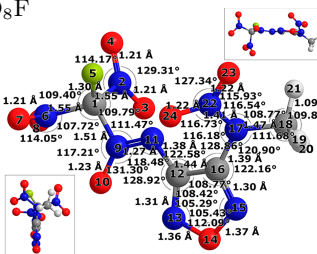
16. $C_3N_9O_6F$



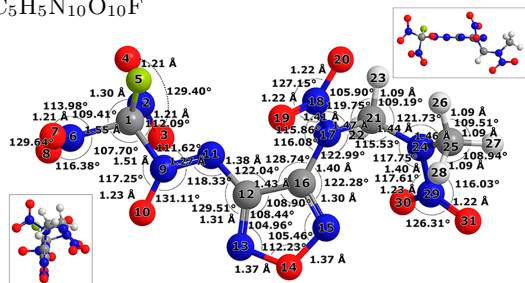
17. $C_3N_7O_8F$



18. $C_4H_3N_8O_8F$



19. $C_5H_5N_{10}O_{10}F$



20. $C_4N_{10}O_{11}F_2$

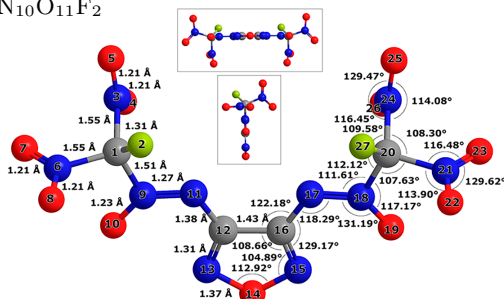


Рис. 3. Основные геометрические параметры (в Å и °) (фтординитрометил-ONN-азокси)фураназов (оптимизация на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p))

Fig. 3. Basic geometrical parameters (in Å and °) of the (fluorodinitromethyl-ONN-azoxy)furanazans (optimized at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level)



Значения энтальпии образования, полученные с использованием теории функционала плотности, оказались завышены по сравнению с полученными с использованием комбинированных методов G4MP2 (среднеквадратическое отклонение (СКО) 89 кДж/моль) и G4 (СКО 106 кДж/моль). Тем не менее эти значения отвечают общим тенденциям в изменении энтальпии образования исследуемых соединений и могут быть использованы для первоначального сравнения характеристик соединений. Разница в результатах расчетов двумя подходами минимальна при использовании теории функционала плотности (СКО 6 кДж/моль) и комбинированного метода G4 (СКО 3 кДж/моль). При использовании комбинированного метода G4MP2 разница между значениями энтальпии образования, полученными на основе реакции атомизации и на основе реакции образования исследуемого вещества из простых веществ, значительно выше (СКО 17 кДж/моль). При этом значения энтальпии образования, полученные на основе реакции образования исследуемого вещества из простых веществ, оказываются ближе к значениям, полученным с использованием метода G4. Отклонения значений энтальпии образования, полученных с использованием программного комплекса NWChem, от значений, полученных с использованием метода G4MP2 программного комплекса Gaussian 09, может объясняться тем, что точное воспроизведение последовательности расчетов, входящих в состав G4MP2, было невозможно реализовать с использованием NWChem, и на некоторых этапах расчета использовались соответствующие аналоги базисных наборов, доступные в NWChem.

3.2. Анализ зависимости энтальпии образования от структуры для фторированных азоксисоединений. Термохимические характеристики исследуемых (фтординитрометил-ONN-азокси)фуразанов 11–20, свойства их тринитрометильных аналогов 1–9, изученных в предыдущей работе [19] (в работе не рассматривалось соединение с нитрильной группой), а также разницы между полученными величинами для аналогичных тринитрометильных и фтординитрометильных производных приведены в табл. 2. В расчетах использованы значения, полученные на основе реакции атомизации (I).

Приведенные в табл. 2 энтальпии сублимации, рассчитанные с помощью QSPR модели, и рассчитанные на основе этих значений энтальпии образования в конденсированной фазе значительно отличаются от опубликованных нами ранее [20, 40], рассчитанных традиционными методами. Таким образом, использование данной модели для оценки энтальпии сублимации исследуемого класса соединений не приносит удовлетворительных результатов.

Сравнение значений энтальпии образования в газовой фазе двух серий соединений, приведенных в табл. 2, показывает, что замена одной нитрогруппы фрагмента $-N = N(O) - C(NO_2)_3$ в соединениях 1–9 на атом фтора приводит к снижению $\Delta H_f(g)$ на $\Delta\Delta H_f \sim 244\text{--}245$ кДж/моль с отклонением в 3–5 кДж/моль в некоторых случаях, что вполне укладывается в пределы погрешности используемого метода расчета (за исключением пары соединений $6 \rightarrow 17$, для которой $\Delta\Delta H_f$ составляет 263 кДж/моль). Выявленный эффект обусловлен заменой эндотермической связи $C - NO_2$ на связь $C - F$, которая способствует снижению $\Delta H_f(g)$.

Таблица 2. Термохимические характеристики (тринитрометил-ONN-азокси)фуразанов 1–9 и (фтординитрометил-ONN-азокси)фуразанов 11–20 и их сравнение, кДж/моль
Table 2. Thermochemical parameters of (trinitromethyl-ONN-azoxy)furazans 1–9, of (fluorodinitromethyl-ONN-azoxy)furazans 11–20, and their comparison, kJ/mol

№	$\Delta H_f(g)^{298}$	ΔH_s	$\Delta H_f(тв)^{298}$	№	$\Delta H_f(g)^{298}$	ΔH_s	$\Delta H_f(тв)^{298}$	$\Delta\Delta H_f(g)^{298}$	$\Delta\Delta H_s$
1	217.2	148.1	69.1	11	–33.2	121.0	–154.2	250.4	27.1
2	450.6	194.1	256.5	12	207.1	167.0	40.1	243.5	27.1
3	345.5	203.4	142.1	13	101.4	176.2	–74.8	244.1	27.2
4	490.2	207.2	283.1	14	244.9	180.0	64.9	245.3	27.2
—	—	—	—	15	427.8	183.5	244.3	—	—
5	851.4	225.6	625.9	16	610.0	200.6	409.4	241.4	25.0
6	565.7	223.3	342.5	17	302.9	196.0	106.9	262.8	27.3
7	565.9	233.0	332.9	18	321.5	205.6	115.9	244.4	27.4
8	626.5	278.3	348.2	19	378.8	250.7	128.1	247.7	27.6
9	805.7	324.2	481.5	20	317.3	268.4	49.0	488.4	55.8

Анализ взаимосвязи структура-свойство для ряда (фтординитрометил-ONN-азокси)фуразанов 11–20 во многом укладывается в ранее определенные закономерности для серии их тринитрометильных аналогов 1–9. Так, замена метильной группы в соединении 11 на метилфуразановый радикал (соединение 12) закономерно приводит к значительному увеличению энтальпии образования, поскольку фуразановое ядро является мощным эндотермическим структурным фрагментом [41].

Сравнение геометрии незамещенного фуразанового цикла и в соединении 12 показывает, что двойная связь между атомами азота и углерода, ближайшими к азокси-фрагменту, растягивается. Наблюдается сопряжение между азоксигруппой и фуразановым циклом; удлинение связей между атомами азота и углерода вызвано сильным отрицательным индуктивным и мезомерным эффектом фтординитрометил-ONN-азокси-фрагмента, который дестабилизирует ароматическую систему фуразана.

Замена метильного радикала в фуразановом цикле на метоксигруппу (соединение 13) приводит к уменьшению $\Delta H_f(\text{г})$ за счет появления двух дополнительных экзотермических связей C – O. Замена метильного радикала фуразанового цикла на аминогруппу (соединение 14) увеличивает $\Delta H_f(\text{г})$ вследствие замены связи C – CH₃, снижающей $\Delta H_f(\text{г})$, на эндотермическую связь C – NH₂.

Замена метильного радикала на нитрильную группу (соединение 15) естественным образом увеличивает энтальпию образования за счет наличия в CN-группе эндотермической тройной C $\equiv$ N связи.

Замена метильного радикала на азидогруппу (соединение 16) закономерно значительно увеличивает $\Delta H_f(\text{г})$ (прирост составляет ~ 400 кДж/моль по сравнению с соединением 12), что обусловлено тем, что, во-первых, удаляется связь C – CH₃, которая снижает $\Delta H_f(\text{г})$, и, во-вторых, наоборот, вводится эндотермический полиазотсодержащий заместитель с кратными связями $\text{--N--N}\equiv\text{N}$, который существенно увеличивает $\Delta H_f(\text{г})$ [42–44].

Замена метильного радикала на нитрогруппу (соединение 17) приводит к увеличению $\Delta H_f(\text{г})$, поскольку сказывается сильный эффект от замены связи C – CH₃, снижающей $\Delta H_f(\text{г})$, на эндотермическую связь C – NO₂.

Замена метильной группы на алкилнитрамино-фрагменты (соединения 18 и 19) обеспечивает заметный прирост $\Delta H_f(\text{г})$, что связано с удалением связи C – CH₃, снижающей $\Delta H_f(\text{г})$, и введением эндотермических связей C – N и N – N, причем поскольку таких связей в соединении 19 больше, то и значение $\Delta H_f(\text{г})$ для него выше.

При замене метильной группы на (фтординитрометил-ONN-азокси)-фрагмент (соединение 20) происходит сильное увеличение $\Delta H_f(\text{г})$ (на ~ 245 кДж/моль), обусловленное, очевидно, наличием в группе $\text{--N=N(O)--C(NO}_2)_3$ эндотермических связей C – N, N = N.

Таким образом, изучение влияния структурных факторов на термохимические характеристики (фтординитрометил-ONN-азокси)фуразанов 11–20 позволило определить ряд заместителей по степени их влияния на величину энтальпии образования в газовой фазе, а именно, $\Delta H_f(\text{г})$ возрастает в ряду производных 11–20, содержащих следующие группы: OMe < Me < NH₂ < NO₂ < N = N(O)C(NO₂)₂F < N(NO₂)Me < N(NO₂)CH₂N(NO₂)Me < N = N(O)C(NO₂)₃ < CN < N₃. В соответствии с приведенным рядом уменьшение количества связей C – O и C – C, групп --CH_3 и --NO_2 в молекуле, а также увеличение количества связей C – N и N – N приводят к увеличению $\Delta H_f(\text{г})$. Наибольший прирост $\Delta H_f(\text{г})$ дают такие эндотермические группы, как --CN и --N_3 , введение которых в структуру соединений изученного ряда обеспечивает $\Delta H_f(\text{г})$ на очень высоком уровне (до 610 кДж/моль). Также было установлено, что замена нитрогруппы при фуразановом цикле на (фтординитрометил-ONN-азокси)-фрагмент практически не влияет на величину $\Delta H_f(\text{г})$ (в пределах ~ 4 кДж/моль). В свою очередь, замена $\text{--N=N(O)C(NO}_2)_3$ на фторсодержащую группу $\text{--N=N(O)C(NO}_2)_2\text{F}$ приводит к снижению величины $\Delta H_f(\text{г})$ на ~ 280 кДж/моль.

3.3. ИК-спектры. Для исследуемых структур был проведен квантово-химический анализ колебательных спектров в газовой фазе (рис. 4). Полосы интенсивного поглощения изучаемых структур в области 1620–1608 см^{–1} могут быть отнесены к валентным колебаниям связей N – O в нитрогруппах фтординитрометильной группы, в области 1540–1520 см^{–1} – к валентным колебаниям связи N = N, в областях 1348–1345 см^{–1} и 1302–1296 см^{–1} – соответственно к симметричным и асимметричным валентным колебаниям связей C – N в фтординитрометильной группе, в области 1260–1250 см^{–1} – к валентным колебаниям связи C – F. Пики при 789–787 см^{–1} могут относиться к деформационным колебаниям связей N – O в нитрогруппах. В спектре структуры 13 (C₄H₃N₆O₇F) пик при 2948 см^{–1} может относиться к валентным колебаниям связи C – H в метильной группе. У структур 11, 12, 18, 19 к валентным колебаниям связи C – H в метильной группе могут относиться пики с меньшей интенсивностью вблизи 2920, 2946, 2954, 2944 см^{–1} соответственно. В спектре структуры 14 (C₃H₂N₇O₆F) пики при 3560 и 3457 см^{–1}

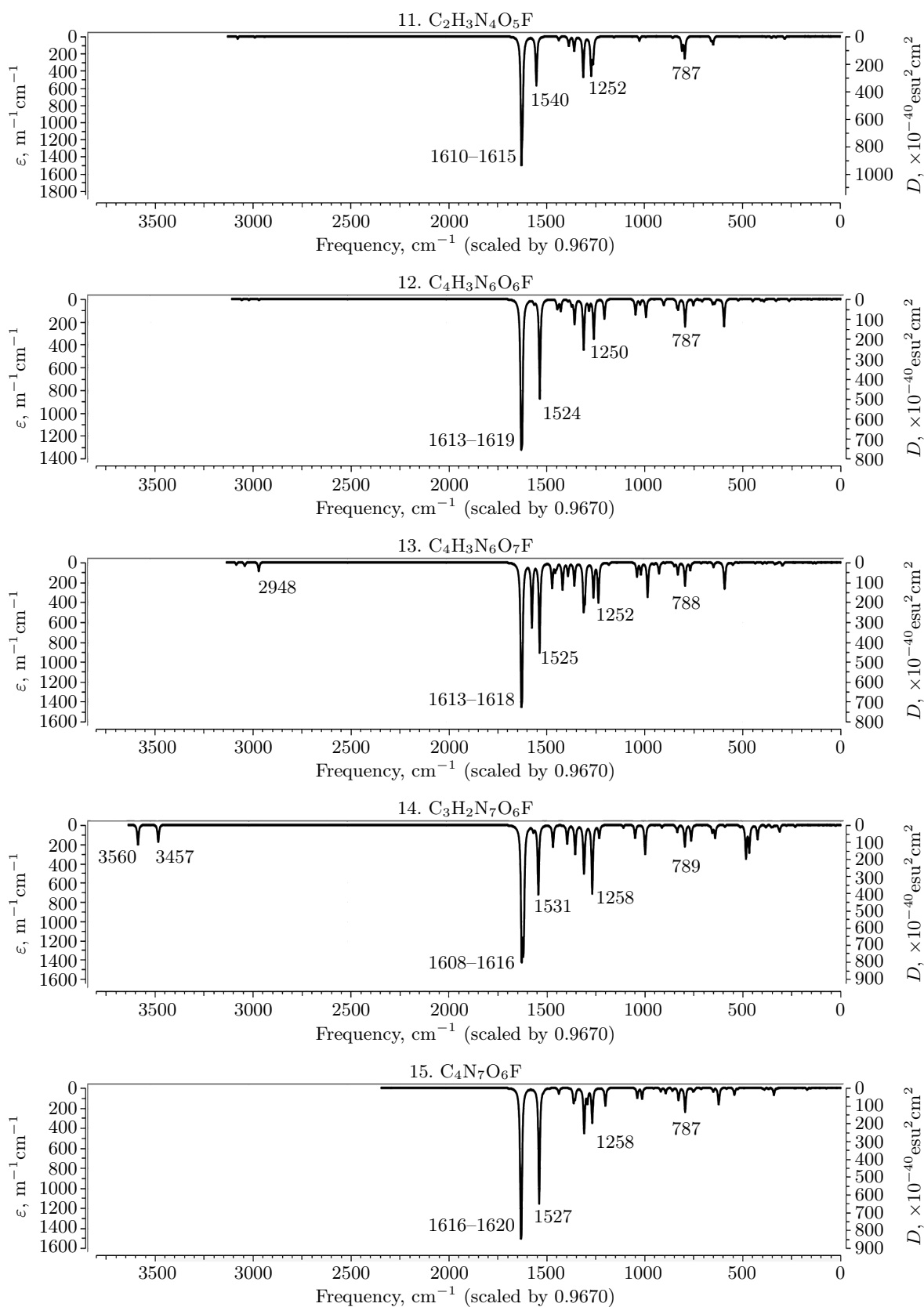


Рис. 4. ИК-спектры поглощения (фтординитрометил-ONN-азокси)фуразанов
(расчет на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p))

Fig. 4. IR absorption spectra of the (fluorodinitromethyl-ONN-azoxy)furazans
(calculated at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level)

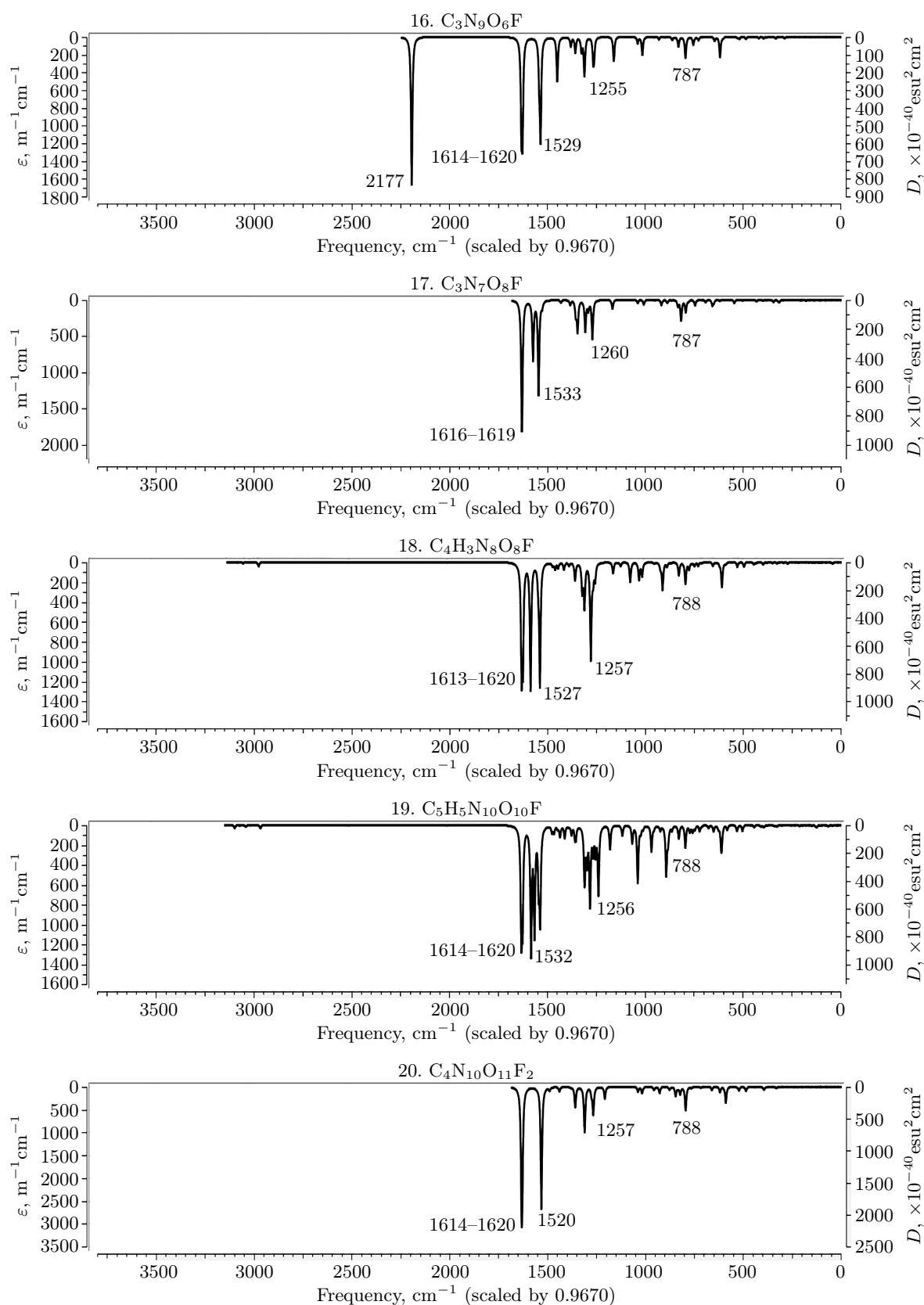


Рис. 4. Продолжение

Fig. 4. Continue



могут быть отнесены к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей N–H, а в области 479–462 см^{-1} — к деформационным колебаниям этих же связей. В спектре структуры 15 ($\text{C}_4\text{N}_7\text{O}_6\text{F}$) пик при 538 см^{-1} может быть отнесен к деформационным колебаниям в нитрильной группе. Полоса интенсивного поглощения в области 2177 см^{-1} в спектре структуры 16 ($\text{C}_3\text{N}_9\text{O}_6\text{F}$) может относиться к валентным колебаниям связи $\text{N} \equiv \text{N}$ в азидогруппе. В спектре структуры 19 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{F}$) пики при 3023 и 3075 см^{-1} могут относиться соответственно к симметричным и асимметричным валентным колебаниям связи C–H в метиленовой группе. В спектрах структур 17–19 также можно отметить полосы интенсивного поглощения в области 1574–1553 см^{-1} , которые могут быть отнесены к асимметричным валентным колебаниям связей N–O нитрогрупп, не входящих в фтординитрометильную группу.

4. Особенности проведения расчетов. Квантово-химические расчеты проводились с использованием оборудования Суперкомпьютерного комплекса МГУ (проекты 2312, 2331) [45, 46] и вычислительных ресурсов ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Расчеты энтальпии образования с использованием программного комплекса NWChem проводились в разделе *volta2* суперкомпьютера “Ломоносов 2”: для соединений 11–17 использовалось по 2 узла на задачу, расчет занял от 40 минут до 3 часов в зависимости от сложности структуры, а для соединений 18–20 было использовано по 6 узлов на задачу, расчеты заняли от 3 до 11 часов. Оптимизация соединений с использованием теории функционала плотности проводилась также в разделе *volta2*. Функционал Linda, используемый программным комплексом Gaussian 09 для распараллеливания задач, позволяет проводить расчеты только на одном узле, что влияет на производительность программы. Расчеты с использованием функционала B3LYP заняли на суперкомпьютере от 15 минут до 5 часов. Расчеты методом G4MP2 заняли от 45 минут до 30 часов для соединений 11–18, а для соединений G4MP2 не были проведены до конца, так как один из внутренних этапов расчета превышает лимит на время счета в разделе *volta2*. Расчеты методом G4MP2 для соединений 19, 20 и расчеты методом G4 для всех исследуемых соединений проводились на отдельном вычислительном ресурсе с распределением процессоров одного узла между несколькими задачами. В ходе тестов на данном ресурсе, проведенных авторами ранее, было установлено, что увеличение числа процессоров на задачу больше 8 не приводит к ожидаемому росту производительности, поэтому было принято решение проводить одновременно несколько расчетов, используя по 8 процессоров на задачу. В таких условиях расчеты методом G4 для соединений 11–18 заняли от 10 часов до полутора месяцев, а для соединений 19, 20 не были завершены, так как ожидаемое время счета составляет более полугода.

5. Выводы. С использованием квантово-химических комплексов Gaussian 09 и NWChem проведены расчеты оптимизированной геометрии, ИК-спектров поглощения и энтальпии образования в газовой фазе серии (фтординитрометил-ONN-азокси) производных фуразанов. Проанализирована зависимость энтальпии образования от структурных особенностей соединений (количества и видов связей, наличия различных функциональных групп). Проведено сравнение термохимических характеристик фтординитрометилазокси соединений с аналогичными им тринитрометилазокси соединениями, исследованными авторами ранее. Замена одной нитрогруппы в структуре соединения на атом фтора приводит к снижению энтальпии образования на ~ 280 кДж/моль. Использование QSPR модели для оценки энтальпии образования не дало удовлетворительных результатов в сравнении с традиционными методами. Было проведено сравнение различных квантово-химических методов, реализованных в программах Gaussian 09 и NWChem, и различных подходов к расчету энтальпии образования в газовой фазе. Разница в результатах расчетов с использованием реакции атомизации и реакции образования соединения из простых веществ минимальна при использовании комбинированного метода G4 (СКО 3 кДж/моль), что делает данный метод предпочтительным, но для соединений с более сложной структурой и большим количеством тяжелых атомов возрастают требования к вычислительным мощностям, что значительно увеличивает время расчета. В случаях, когда не требуется точность уровня G4, предпочтительно использовать программный комплекс NWChem, позволяющий существенно экономить время расчетов за счет эффективного распределения задач между узлами.

Список литературы

1. *Pei L., Xie C.-P., Yin P., Pang S.-P.* N-amination of nitrogen-rich scaffolds: from single N–N bond formation to diverse energetic functionalization strategies // *Energ. Mater. Front.* 2021. **2**, N 4. 306–316. doi [10.1016/j.enmf.2021.11.003](https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.11.003).
2. *Herweyer D., Brusso J.L., Murugesu M.* Modern trends in “Green” primary energetic materials // *New J. Chem.* 2021. **45**, N 23. 10150–10159. doi [10.1039/D1NJ01227D](https://doi.org/10.1039/D1NJ01227D).
3. *Sabatini J.J., Johnson E.C.* A short review of nitric esters and their role in energetic materials // *ACS Omega.* 2021. **6**, N 18. 11813–11821. doi [10.1021/acsomega.1c01115](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01115).
4. *Zhou Y., Gao H., Shreeve J.M.* Dinitromethyl groups enliven energetic salts // *Energ. Mater. Front.* 2020. **1**, N 1. 2–15. doi [10.1016/j.enmf.2020.04.001](https://doi.org/10.1016/j.enmf.2020.04.001).
5. *Qu Y., Babailov S.P.* Azo-linked high-nitrogen energetic materials // *J. Mater. Chem. A.* 2018. **6**, N 5. 1915–1940. doi [10.1039/C7TA09593G](https://doi.org/10.1039/C7TA09593G).
6. *Zhou J., Zhang J., Wang B., et al.* Recent synthetic efforts towards high energy density materials: how to design high-performance energetic structures? // *FirePhysChem.* 2022. **2**, N 2. 83–139. doi [10.1016/j.fpc.2021.09.005](https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.09.005).
7. *Luk'yanov O.A., Salamonov Yu.B., Struchkov Yu.T., et al.* Aryl-*NNO*-azoxy- α -nitro- and α,α -dinitro-alkanes // *Mendeleev Commun.* 1992. **2**, N 2. 52–53. doi [10.1070/MC1992v002n02ABEH000127](https://doi.org/10.1070/MC1992v002n02ABEH000127).
8. *Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Шлыкова Н.И., Саламонов Ю.Б.* Алифатические α -нитроалкил-*NNN*-азоксисоединения и их производные // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2009. № 10. 2000–2006.
9. *Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Шлыкова Н.И., Шагаева М.Е.* α -нитроалкил-*NNN*-азоксифуразаны и некоторые их производные // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2011. № 8. 1678–1686.
10. *Лукьянов О.А., Парахин В.В., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В.* 3-амино-4-(α -нитроалкил-*NNN*-азокси)фуразаны и некоторые их производные // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2012. № 2. 353–357.
11. *Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Шлыкова Н.И.* 3,4-бис(α -нитроалкил-*NNN*-азокси)фуразаны и некоторые их производные // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 3. 358–363.
12. *Лукьянов О.А., Парахин В.В.* 3-(α -нитроалкил- и α -полинитроалкил-*NNN*-азокси)-4-нитраминофуразаны и некоторые их производные // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 8. 1566–1574.
13. *Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В.* Бис(нитро- и полинитрометил-*NNN*-азокси)азоксифуразаны и некоторые их производные // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 8. 1767–1770.
14. *Парахин В.В., Лукьянов О.А.* 4-гидрокси-3-(α -нитроалкил-*NNN*-азокси)фуразаны и некоторые их производные // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 2. 514–518.
15. *Парахин В.В., Лукьянов О.А.* 3-(полинитрометил-*NNN*-азокси)-4-гидроксифуразаны и некоторые их производные // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 9. 2007–2012.
16. *Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В.* Новый метод получения динитрометил-*NNN*-азоксисоединений // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 1. 83–86.
17. *Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В.* Нитрозамещенные бис(метил-*NNN*-азоксифуразанил) фуросаны // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2015. № 1. 137–141.
18. *Zhang J., Bi F., Lian P., Zhang J., Wang B.* Synthesis and characterization of an energetic compound 3,3'-Bis (fluoronitromethyl-*NNN*-azoxy) azoxyfuran // *Chin. J. Org. Chem.* 2017. **37**, N 10. 2736–2744. doi [10.6023/cjoc201701014](https://doi.org/10.6023/cjoc201701014).
19. *Volokhov V., Akostelov I., Parakhin V., et al.* Quantum-chemical simulation of high-energy azoxy compounds // *Communications in Computer and Information Science.* Vol. 1868. Cham: Springer, 2023. 231–243. doi [10.1007/978-3-031-38864-4_16](https://doi.org/10.1007/978-3-031-38864-4_16).
20. *Парахин В.В., Волохов В.М., Амосова Е.С., Акостелов И.И., Лемперт Д.Б.* Некоторые высокоэнергетические тринитрометил-*NNN*-фуразаны как пластификаторы связующего в модельных смесевых твердых топливах // *Химическая физика.* 2024. **43**, № 5. 34–47.
21. *Manelis G.B., Nazin G.M., Rubtsov Yu.I., Strunin V.A.* Thermal decomposition and combustion of explosives and propellants. London: CRC Press, 2003. doi [10.1201/9781482288261](https://doi.org/10.1201/9781482288261).
22. *Agrawal J.P., Hodgson R.D.* Organic chemistry of explosives. Hoboken: Wiley, 2007.
23. *Фридман А.Л., Сурков В.Д., Новиков С.С.* Химия α -галогенонитроалканов // *Успехи химии.* 1980. № 11. 2159–2187.
24. *Feuer H., Nielsen A. (Eds.)* Nitro compounds. Recent advances in synthesis and chemistry. New York: VCH Publ., 1990.



25. Wang S., Li C., Lu T., et al. Fused triazolotriazine bearing a *gem*-dinitro group: a promising high energy density material // New J. Chem. 2021. **45**, N 22. 9766–9769. doi [10.1039/D1NJ01051D](https://doi.org/10.1039/D1NJ01051D).
26. Huo H., Zhang J., Dong J., et al. A promising insensitive energetic material based on a fluorodinitromethyl explosophore group and 1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazine: synthesis, crystal structure and performance // RSC Adv. 2020. **10**, N 20. 11816–11822. doi [10.1039/D0RA00474J](https://doi.org/10.1039/D0RA00474J).
27. Zhai L., Zhang J., Wu M., et al. Balancing good oxygen balance and high heat of formation by incorporating of $-C(NO_2)_2F$ moiety and tetrazole into furoxan block // J. Mol. Struct. 2020. **1222**. Article Number 128934. doi [10.1016/j.molstruc.2020.128934](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128934).
28. Zhang J., Huo H., Yu T., et al. Comparative thermal research on chlorodinitromethyl and fluorodinitromethyl explosophoric groups based insensitive energetic materials // FirePhysChem. 2021. **1**, N 1. 54–60. doi [10.1016/j.fpc.2021.02.005](https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.02.005).
29. Palysaeva N.V., Gladyshekin A.G., Vatsadze I.A., et al. *N*-(2-Fluoro-2,2-dinitroethyl)azoles: a novel assembly of diverse explosophoric building blocks for energetic compound design // Org. Chem. Front. 2019. **6**, N 2. 249–255. doi [10.1039/c8qo01173g](https://doi.org/10.1039/c8qo01173g).
30. Wang W., Cheng G., Xiong H., Yang H. Functionalization of fluorodinitroethylamino derivatives based on azole: a new family of insensitive energetic materials // New J. Chem. 2018. **42**, N 4. 2994–3000. doi [10.1039/C7NJ05009G](https://doi.org/10.1039/C7NJ05009G).
31. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 09, Revision B.01. Pittsburgh: Gaussian Inc., 2009.
32. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., et al. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations // Comput. Phys. Commun. 2010. **181**, N 9. 1477–1489. doi [10.1016/j.cpc.2010.04.018](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.04.018).
33. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. **98**, N 7. 5648–5652. doi [10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
34. Johnson B.G., Gill P.M.W., Pople J.A. The performance of a family of density functional methods // J. Chem. Phys. 1993. **98**, N 7. 5612–5626. doi [10.1063/1.464906](https://doi.org/10.1063/1.464906).
35. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory // J. Chem. Phys. 2007. **127**, N 12. Article Number 124105. doi [10.1063/1.2770701](https://doi.org/10.1063/1.2770701).
36. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. G4 theory // Comput. Mol. Sci. 2011. **1**, N 5. 810–825. doi [10.1002/wcms.59](https://doi.org/10.1002/wcms.59).
37. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory // J. Chem. Phys. 2007. **126**, N 8. Article Number 084108. doi [10.1063/1.2436888](https://doi.org/10.1063/1.2436888).
38. Vibrational frequency scaling factors. <https://cccbdb.nist.gov/vsfx.asp>. Cited December 12, 2024.
39. Bagheri M., Bagheri M., Gandomi A.H., Golbraikh A. Simple yet accurate prediction method for sublimation enthalpies of organic contaminants using their molecular structure // Thermochim. Acta. 2012. **543**. 96–106. doi [10.1016/j.tca.2012.05.008](https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.05.008).
40. Парахин В.В., Волохов В.М., Амосова Е.С., Лемперт Д.Б. Энергетические возможности ряда фтордinitрометил-ОНN-азоксифуразанов как пластификаторов связующего в модельных смесевых твердых топливах // Физика горения и взрыва (в печати).
41. Wei H., Zhang J., He C., Shreeve J.M. Energetic salts based on furazan-functionalized tetrazoles: routes to boost energy // Chem. – Eur. J. 2015. **21**, N 23. 8607–8612. doi [10.1002/chem.201500513](https://doi.org/10.1002/chem.201500513).
42. Klapötke T.M., Krumm B. Azide-containing high energy materials // Organic Azides: Syntheses and Applications. Chichester: Wiley, 2010.
43. Tang Y., Shreeve J.M. Nitroxy/azido-functionalized triazoles as potential energetic plasticizers // Chem. - Eur. J. 2015. **21**, N 19. 7285–7291. doi [10.1002/chem.201500098](https://doi.org/10.1002/chem.201500098).
44. Luk'yanov O.A., Parakhin V.V., Shlykova N.I., et al. Energetic *N*-azidomethyl derivatives of polynitro hexaazaisowurtzitane series: GL-20 analogues having the highest enthalpy // New J. Chem. 2020. **44**, N 20. 8357–8365. doi [10.1039/D0NJ01453B](https://doi.org/10.1039/D0NJ01453B).
45. Voevodin V.I., Antonov A.S., Nikitenko D.A., et al. Supercomputer Lomonosov-2: large-scale, deep monitoring and fine analytics for the user community // Supercomput. Front. Innov. 2019. **6**, N 2. 4–11. doi [10.14529/jsfi190201](https://doi.org/10.14529/jsfi190201).
46. Nikitenko D.A., Voevodin V.I., Zhuravskiy S.A. Deep analysis of job state statistics on “Lomonosov-2” supercomputer // Supercomput. Front. Innov. 2018. **5**, N 2. 4–10. doi [10.14529/jsfi180201](https://doi.org/10.14529/jsfi180201).

Информация об авторах

Вадим Маркович Волохов — д.ф.-м.н., гл. науч. сотр.; Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-кт Ак. Семенова, 1, 142432, Черноголовка, Российская Федерация.

Владимир Валерьевич Парахин — к.х.н., науч. сотр.; Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-кт, 47, 119991, Москва, Российская Федерация.

Елена Сергеевна Амосова — науч. сотр.; Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-кт Ак. Семенова, 1, 142432, Черноголовка, Российская Федерация.

Давид Борисович Лемперт — к.х.н., гл. науч. сотр.; Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-кт Ак. Семенова, 1, 142432, Черноголовка, Российская Федерация.

Владимир Валентинович Воеводин — чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н., директор; Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Научно-исследовательский вычислительный центр, Ленинские горы, 1, стр. 4, 119234, Москва, Российская Федерация.

Иван Игоревич Акостелов — лаборант; Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-кт Ак. Семенова, 1, 142432, Черноголовка, Российская Федерация.

References

1. L. Pei, C.-P. Xie, P. Yin, and S.-P. Pang, “*N*-Amination of Nitrogen-Rich Scaffolds: from Single *N*-*N* Bond Formation to Diverse Energetic Functionalization Strategies,” *Energ. Mater. Front.* **2** (4), 306–316 (2021). doi [10.1016/j.enmf.2021.11.003](https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.11.003).
2. D. Herweyer, J. L. Brusso, and M. Murugesu, “Modern Trends in “Green” Primary Energetic Materials,” *New J. Chem.* **45** (23), 10150–10159 (2021). doi [10.1039/D1NJ01227D](https://doi.org/10.1039/D1NJ01227D).
3. J. J. Sabatini and E. C. Johnson, “A Short Review of Nitric Esters and Their Role in Energetic Materials,” *ACS Omega* **6** (18), 11813–11821 (2021). doi [10.1021/acsomega.1c01115](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01115).
4. Y. Zhou, H. Gao, and J. M. Shreeve, “Dinitromethyl Groups Enliven Energetic Salts,” *Energ. Mater. Front.* **1** (1), 2–15 (2020). doi [10.1016/j.enmf.2020.04.001](https://doi.org/10.1016/j.enmf.2020.04.001).
5. Y. Qu and S. P. Babailov, “Azo-Linked High-Nitrogen Energetic Materials,” *J. Mater. Chem. A* **6** (5), 1915–1940 (2018). doi [10.1039/C7TA09593G](https://doi.org/10.1039/C7TA09593G).
6. J. Zhou, J. Zhang, B. Wang, et al., “Recent Synthetic Efforts towards High Energy Density Materials: How to Design High-Performance Energetic Structures?” *FirePhysChem.* **2** (2), 83–139 (2022). doi [10.1016/j.fpc.2021.09.005](https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.09.005).
7. O. A. Luk’yanov, Yu. B. Salamonov, Yu. T. Struchkov, et al., “Aryl-*NNO*-Azoxy- α -Nitro- and - α,α -Dinitro-Alkanes,” *Mendeleev Commun.* **2** (2), 52–53 (1992). doi [10.1070/MC1992v002n02ABEH000127](https://doi.org/10.1070/MC1992v002n02ABEH000127).
8. O. A. Luk’yanov, G. V. Pokhvisneva, T. V. Ternikova, et al., “Aliphatic α -Nitroalkyl-*ONN*-Azoxy Compounds and Their Derivatives,” *Izv. Akad. Nauk, Ser. Chem. No. 10*, 2000–2006 (2009) [*Russ. Chem. Bull.* **58** (10), 2063–2069 (2009)]. doi [10.1007/s11172-009-0283-0](https://doi.org/10.1007/s11172-009-0283-0).
9. O. A. Luk’yanov, G. V. Pokhvisneva, T. V. Ternikova, et al., “ α -Nitroalkyl-*ONN*-Azoxyfurazanes and some of Their Derivatives,” *Izv. Akad. Nauk, Ser. Chem. No. 8*, 1678–1686 (2011) [*Russ. Chem. Bull.* **60** (8), 1703–1711 (2011)]. doi [10.1007/s11172-011-0254-0](https://doi.org/10.1007/s11172-011-0254-0).
10. O. A. Luk’yanov, V. V. Parakhin, G. V. Pokhvisneva, and T. V. Ternikova, “3-Amino-4-(α -Nitroalkyl-*ONN*-Azoxy)Furazans and Some of Their Derivatives,” *Izv. Akad. Nauk, Ser. Chem. No. 2*, 353–357 (2012) [*Russ. Chem. Bull.* **61** (2), 355–359 (2012)]. doi [10.1007/s11172-012-0049-y](https://doi.org/10.1007/s11172-012-0049-y).
11. O. A. Luk’yanov, G. V. Pokhvisneva, T. V. Ternikova, and N. I. Shlykova, “3,4-Bis(α -Nitroalkyl-*ONN*-Azoxy)Furazans and Some of Their Derivatives,” *Izv. Akad. Nauk, Ser. Chem. No. 2*, 358–363 (2012) [*Russ. Chem. Bull.* **61** (2), 360–365 (2012)]. doi [10.1007/s11172-012-0050-5](https://doi.org/10.1007/s11172-012-0050-5).



12. O. A. Luk'yanov and V. V. Parakhin, "3-(α -Nitroalkyl- and α -Polynitroalkyl-*ONN*-Azoxy)- 4-Nitraminofurazans and Some of Their Derivatives," *Izv. Akad. Nauk, Ser. Chem.* No. 8, 1566–1574 (2012) [*Russ. Chem. Bull.* **61** (8), 1582–1590 (2012)]. doi [10.1007/s11172-012-0210-7](https://doi.org/10.1007/s11172-012-0210-7).
13. O. A. Luk'yanov, G. V. Pokhvisneva, and T. V. Ternikova, "Bis(Nitro- and Polynitromethyl-*ONN*-azoxy) Azoxyfurazans and Some of Their Derivatives," *Izv. Akad. Nauk, Ser. Chem.* No. 8, 1767–1770 (2012) [*Russ. Chem. Bull.* **61** (8), 1783–1786 (2012)]. doi [10.1007/s11172-012-0245-9](https://doi.org/10.1007/s11172-012-0245-9).
14. V. V. Parakhin and O. A. Luk'yanov, "4-Hydroxy-3-(α -Nitroalkyl-*ONN*-Azoxy)Furazans and Some Their *O*-Derivatives," *Izv. Akad. Nauk, Ser. Chem.* No. 2, 514–518 (2013) [*Russ. Chem. Bull.* **62** (2), 516–520 (2013)]. doi [10.1007/s11172-013-0071-8](https://doi.org/10.1007/s11172-013-0071-8).
15. V. V. Parakhin and O. A. Luk'yanov, "4-Hydroxy-3-(Polynitromethyl-*ONN*-Azoxy)Furazans and Some of Their Derivatives," *Russ. Chem. Bull.* **62** (9), 2007–2012 (2013). doi [10.1007/s11172-013-0291-y](https://doi.org/10.1007/s11172-013-0291-y).
16. O. A. Luk'yanov, G. V. Pokhvisneva, and T. V. Ternikova, "A Novel Method to Access Dinitromethyl-*ONN*-Azoxy Compounds," *Izv. Akad. Nauk, Ser. Chem.* No. 1, 83–86 (2015) [*Russ. Chem. Bull.* **64** (1), 83–86 (2015)]. doi [10.1007/s11172-015-0824-7](https://doi.org/10.1007/s11172-015-0824-7).
17. O. A. Luk'yanov, G. V. Pokhvisneva, and T. V. Ternikova, "Nitro-Substituted Bis (Methyl-*ONN*-Azoxymethyl) Furoxans," *Izv. Akad. Nauk, Ser. Chem.* No. 1, 137–141 (2015) [*Russ. Chem. Bull.* **64** (1), 137–141 (2015)]. doi [10.1007/s11172-015-0832-7](https://doi.org/10.1007/s11172-015-0832-7).
18. J. Zhang, F. Bi, P. Lian, et al., "Synthesis and Characterization of an Energetic Compound 3,3'-Bis (Fluoronitromethyl-*ONN*-Azoxy) Azoxyfurazan," *Chin. J. Org. Chem.* **37** (10), 2736–2744 (2017). doi [10.6023/cjoc201701014](https://doi.org/10.6023/cjoc201701014).
19. V. Volokhov, I. Akostelov, V. Parakhin, et al., "Quantum-Chemical Simulation of High-Energy Azoxy Compounds," in *Communications in Computer and Information Science* (Springer, Cham, 2023), Vol. 1868, pp. 231–243. doi [10.1007/978-3-031-38864-4_16](https://doi.org/10.1007/978-3-031-38864-4_16).
20. V. V. Parakhin, V. M. Volokhov, E. S. Amosova, et al., "Some High-Energy Trinitromethyl-*ONN*-Furazans as Binder Plasticizers in Model Solid Composite Propellants," *Chem. Fiz.* **43** (5), 34–47 (2024) [*Russ. J. Phys. Chem. B.* **18** (3), 697–706 (2024)]. doi [10.1134/S1990793124700088](https://doi.org/10.1134/S1990793124700088).
21. G. B. Manelis, G. M. Nazin, Yu. I. Rubtsov, and V. A. Strunin, *Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Propellants* (CRC Press, London, 2003). doi [10.1201/9781482288261](https://doi.org/10.1201/9781482288261).
22. J. P. Agrawal and R. D. Hodgson, *Organic Chemistry of Explosives* (Wiley, Hoboken, 2007).
23. A. L. Fridman, V. D. Surkov, and S. S. Novikov, "Chemistry of α -Halogenonitroalkanes," *Usp. Chem.* No. 11, 2159–2187 (1980) [*Russ. Chem. Rev.* **49** (11), 1068–1083 (1980)]. doi [10.1070/RC1980v049n11ABEH002528](https://doi.org/10.1070/RC1980v049n11ABEH002528).
24. H. Feuer and A. Nielsen (Eds.), *Nitro Compounds. Recent Advances in Synthesis and Chemistry* (VCH Publ., New York, 1990).
25. S. Wang, C. Li, T. Lu, et al., "Fused Triazolotriazine Bearing a *Gem*-Dinitro Group: a Promising High Energy Density Material," *New J. Chem.* **45** (22), 9766–9769 (2021). doi [10.1039/D1NJ01051D](https://doi.org/10.1039/D1NJ01051D).
26. H. Huo, J. Zhang, J. Dong, et al., "A Promising Insensitive Energetic Material Based on a Fluorodinitromethyl Explosophore Group and 1,2,3,4-Tetrahydro-1,3,5-Triazine: Synthesis, Crystal Structure and Performance," *RSC Adv.* **10** (20), 11816–11822 (2020). doi [10.1039/D0RA00474J](https://doi.org/10.1039/D0RA00474J).
27. L. Zhai, J. Zhang, M. Wu, et al., "Balancing Good Oxygen Balance and High Heat of Formation by Incorporating of $-C(NO_2)_2F$ Moiety and Tetrazole into Furoxan Block," *J. Mol. Struct.* **1222**, Article Number 128934 (2020). doi [10.1016/j.molstruc.2020.128934](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128934).
28. J. Zhang, H. Huo, T. Yu, et al., "Comparative Thermal Research on Chlorodinitromethyl and Fluorodinitromethyl Explosophoric Groups Based Insensitive Energetic Materials," *FirePhysChem* **1** (1), 54–60 (2021). doi [10.1016/j.fpc.2021.02.005](https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.02.005).
29. N. V. Palysaeva, A. G. Gladyshevskii, I. A. Vatsadze, et al., "*N*-(2-Fluoro-2,2-Dinitroethyl)Azoles: a Novel Assembly of Diverse Explosophoric Building Blocks for Energetic Compound Design," *Org. Chem. Front.* **6** (2), 249–255 (2019). doi [10.1039/c8qo01173g](https://doi.org/10.1039/c8qo01173g).
30. W. Wang, G. Cheng, H. Xiong, and H. Yang, "Functionalization of Fluorodinitroethylamino Derivatives Based on Azole: A New Family of Insensitive Energetic Materials," *New J. Chem.* **42** (4), 2994–3000 (2018). doi [10.1039/C7NJ05009G](https://doi.org/10.1039/C7NJ05009G).
31. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Gaussian 09, Revision B.01 (Gaussian Inc., Pittsburgh, 2009).
32. M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, et al., "NWChem: A Comprehensive and Scalable Open-Source Solution for Large Scale Molecular Simulations," *Comput. Phys. Commun.* **181** (9), 1477–1489 (2010). doi [10.1016/j.cpc.2010.04.018](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.04.018).

33. A. D. Becke, “Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange,” *J. Chem. Phys.* **98** (7), 5648–5652 (1993). doi [10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
34. B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, “The Performance of a Family of Density Functional Methods,” *J. Chem. Phys.* **98** (7), 5612–5626 (1993). doi [10.1063/1.464906](https://doi.org/10.1063/1.464906).
35. L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, “Gaussian-4 Theory Using Reduced Order Perturbation Theory,” *J. Chem. Phys.* **127** (12), Article Number 124105 (2007). doi [10.1063/1.2770701](https://doi.org/10.1063/1.2770701).
36. L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, “G_n Theory,” *Comput. Mol. Sci.* **1** (5), 810–825 (2011). doi [10.1002/wcms.59](https://doi.org/10.1002/wcms.59).
37. L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, “Gaussian-4 Theory,” *J. Chem. Phys.* **126** (8), Article Number 084108 (2007). doi [10.1063/1.2436888](https://doi.org/10.1063/1.2436888).
38. Vibrational Frequency Scaling Factors. <https://cccbdb.nist.gov/vsfx.asp>. Cited December 12, 2024.
39. M. Bagheri, M. Bagheri, A. H. Gandomi, and A. Golbraikh, “Simple yet Accurate Prediction Method for Sublimation Enthalpies of Organic Contaminants Using Their Molecular Structure,” *Thermochim. Acta* **543**, 96–106 (2012). doi [10.1016/j.tca.2012.05.008](https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.05.008).
40. V. V. Parakhin, V. M. Volokhov, E. S. Amosova, and D. B. Lempert, “Energetic Potential of a Series of Fluorodinitromethyl-*ONN*-Azoxyfurazans as Binder Plasticizers in Model Solid Composite Propellants,” *Combustion, Explosion, and Shock Waves* (in print).
41. H. Wei, J. Zhang, C. He, and J. M. Shreeve, “Energetic Salts Based on Furazan-Functionalized Tetrazoles: Routes to Boost Energy,” *Chem. – Eur. J.* **21** (23), 8607–8612 (2015). doi [10.1002/chem.201500513](https://doi.org/10.1002/chem.201500513).
42. T. M. Klapötke and B. Krumm, “Azide-Containing High Energy Materials,” in *Organic Azides: Syntheses and Applications* (Wiley, Chichester, 2010), pp. 391–413.
43. Y. Tang and J. M. Shreeve, “Nitroxy/Azido-Functionalized Triazoles as Potential Energetic Plasticizers,” *Chem. – Eur. J.* **21** (19), 7285–7291 (2015). doi [10.1002/chem.201500098](https://doi.org/10.1002/chem.201500098).
44. O. A. Luk’yanov, V. V. Parakhin, N. I. Shlykova, et al., “Energetic *N*-Azidomethyl Derivatives of Polynitro Hexaazaisowurtzitanes Series: GL-20 Analogues Having the Highest Enthalpy,” *New J. Chem.* **44** (20), 8357–8365 (2020). doi [10.1039/D0NJ01453B](https://doi.org/10.1039/D0NJ01453B).
45. V. V. Voevodin, A. S. Antonov, D. A. Nikitenko, et al., “Supercomputer Lomonosov-2: Large-Scale, Deep Monitoring and Fine Analytics for the User Community,” *Supercomput. Front. Innov.* **6** (2), 4–11 (2019). doi [10.14529/jsfi190201](https://doi.org/10.14529/jsfi190201).
46. D. A. Nikitenko, V. V. Voevodin, and S. A. Zhumatiy, “Deep Analysis of Job State Statistics on ‘Lomonosov-2’ Supercomputer,” *Supercomput. Front. Innov.* **5** (2), 4–10 (2018). doi [10.14529/jsfi180201](https://doi.org/10.14529/jsfi180201).

Received
November 6, 2024

Accepted for publication
December 7, 2024

Information about the authors

Vadim M. Volokhov — Dr. Sci., Chief Researcher; Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Ac. Semenov prospekt, 1, 142432, Chernogolovka, Russia.

Vladimir V. Parakhin — Ph.D., Researcher; Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS, Leninskiy ave, 47, 119991, Moscow, Russia.

Elena S. Amosova — Researcher; Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Ac. Semenov prospekt, 1, 142432, Chernogolovka, Russia.

David B. Lempert — Ph.D., Chief Researcher; Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Ac. Semenov prospekt, 1, 142432, Chernogolovka, Russia.

Vladimir V. Voevodin — Corr. Member of RAS, Dr. Sci., Director; Lomonosov Moscow State University, Research Computing Center, Leninskie Gory, 1, building 4, 119234, Moscow, Russia.

Ivan I. Akostelov — Laboratory Assistant; Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Ac. Semenov prospekt, 1, 142432, Chernogolovka, Russia.