

Барабошкин Никита Михайлович

«Теоретический дизайн в направленном синтезе энергоемких полиазотных сокристаллов»

Шифр специальности - 1.4.4. Физическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте института
<http://zioc.ru/> 13 сентября 2022 года

Дата приема к защите 16 сентября 2022 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>
20 сентября 2022 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи

Барабо

БАРАБОШКИН НИКИТА МИХАЙЛОВИЧ

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ
ЭНЕРГОЕМКИХ ПОЛИАЗОТНЫХ СОКРИСТАЛЛОВ**

1.4.4 – физическая химия

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2022

Работа выполнена в лаборатории молекулярного моделирования и направленного синтеза
№44 Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского (ИОХ РАН)

- Научный руководитель:** **Пивина Татьяна Степановна**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН
ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН
- Научный консультант:** **Дзябченко Александр Валентинович**
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник,
Акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский физико-химический институт имени
Л.Я. Карпова»
- Официальные
оппоненты:** **Королев Вячеслав Леонидович**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГУП
«Научно-исследовательский институт прикладной акустики»,
Юдин Николай Владимирович
кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии
органических соединений азота Инженерного химико-
технологического факультета ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени Д.И. Менделеева»
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им.
Н.Н. Семенова Российской академии наук (г. Москва)

Защита диссертации состоится «22» ноября 2022 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru>. Автореферат разослан «10» октября 2022 года.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.092.02

кандидат химических наук



Е.А. Редина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Интерес к полиазотным гетероциклическим соединениям обусловлен их высокой практической значимостью в качестве высокоэнергоемких соединений, красителей, лекарственных препаратов, нелинейнооптических материалов и др. Настоящая работа посвящена задачам и их решению в области энергоемких материалов (ЭМ) с использованием полиазотных структур.

Хорошо известно, что традиционные способы повышения мощности ЭМ состоят в увеличении энтальпии образования их компонентов. Однако, как правило, рост энергосодержания ведет к повышению чувствительности веществ к внешнему воздействию и снижению их термостабильности. Поскольку современные энергоемкие композиции должны обладать высокой степенью безопасности (как технологической, так и эксплуатационной), современная концепция развития этой области науки состоит в поиске малочувствительных компонентов с высокой мощностью. Кроме того, индивидуальные соединения, как компоненты составов, должны обладать высокой плотностью молекулярных кристаллов, поскольку плотность, энтальпия образования и химический состав – основные характеристики оценки эффективности энергоемких соединений при расчетах их физико-химических свойств.

В настоящее время одним из возможных подходов к решению проблемы получения ЭМ с приемлемой чувствительностью к механическим воздействиям является сокристаллизация - процесс, при котором два или более компонентов составляют единую кристаллическую решетку путем образования сокристаллов или молекулярных комплексов. Отмечено, что сокристаллизация между двумя энергоемкими соединениями, где один из компонентов обладает меньшей по сравнению со вторым чувствительностью, позволяет снизить чувствительность одного из компонентов в сокристалле. Сокристаллизация также способна повысить порог термической нестабильности по сравнению с наименее стабильным компонентом. Кроме того, нековалентное связывание способно обеспечить более плотную упаковку и увеличить кинетическую стабильность. Это направление имеет определенную экспериментальную базу, однако теоретические разработки (моделирование строения, оценка возможности сокристаллизации и расчеты свойств такого рода композиций), практически, отсутствуют.

Действительно, несмотря на определенные экспериментальные успехи в создании высокоэнергетических сокристаллов, в настоящее время каких-либо явных закономерностей между строением индивидуальных соединений и особенностями их кристаллической упаковки в композициях на их основе не установлено. Кроме того, не выявлено четких взаимосвязей между структурой и способностью компонентов к сокристаллизации. В связи с этим **актуальной** является задача моделирования строения полиазотных сокристаллов с целью выявления взаимосвязей между способностью соединений образовывать сокристаллы в тех или иных соотношениях в зависимости от структуры исходных соединений.

Следует отметить, что развитие вычислительных ресурсов открыло новые возможности для применения расчетных методов моделирования строения и оценки физико-химических характеристик сложных, в том числе, и полиазотных кристаллических структур. Компьютерный дизайн позволяет моделировать строение соединений и проводить теоретическую оценку их свойств в качестве предварительной стадии перед

синтезом и экспериментальным скринингом свойств. Для выполнения теоретических исследований критически важен выбор корректных методов моделирования строения соединений и расчетов их физико-химических характеристик. Основная сложность для многокомпонентных кристаллических структур заключается в колоссальном множестве локальных минимумов поверхности потенциальной энергии (ППЭ) соединений и потенциальной возможности существования тех или иных сокристаллических структур и их полиморфных модификаций. По этой причине разработка эффективных методов поиска и выбора оптимальных упаковок при моделировании строения сокристаллов и оценка возможностей их сокристаллизации несомненно является **актуальной** задачей.

Научная проблема.

В настоящее время существует несколько основных методов предсказания структур молекулярных кристаллов. Наиболее развиты методы моделирования строения кристаллов, содержащих одну независимую молекулу в элементарной ячейке (э.я.), а часто используемыми методами моделирования кристаллических упаковок являются квантово-химические методы теории функционала плотности с периодическими граничными условиями и молекулярно-механический метод Атом-Атомных потенциалов (ААП).

В рамках квантово-химического подхода моделирование кристаллической упаковки представляет собой нахождение волновой функции для решения уравнения Шредингера в отношении э.я. кристалла. Решение этой задачи, как и расчеты такого рода на персональном компьютере, практически невозможны по причине гигантского количества локальных минимумов ППЭ кристалла. Количество шагов, выполняемых при таком поиске, также зависит от алгоритмов, которые используются при сканировании ППЭ и, в силу чрезвычайно большого количества возможностей реализации упаковок молекул в (со)кристалле, для решения этой проблемы даже привлечение суперкомпьютеров ресурсозатратно. Вот почему для решения подобных задач используются альтернативные методы, одним из которых и является метод ААП.

В этом методе при расчете энергии кристаллических систем учитываются только кулоновские силы и межатомные ван-дер-ваальсовы взаимодействия, которые, как следует из теоретических оценок вкладов компонентов энергии в общую, потенциальную энергию кристаллической решетки, являются основополагающими. Однако использование метода сталкивается с необходимостью решения ряда задач. Так, в «стандартном методе» ААП сила кулоновских взаимодействий представляется как взаимодействие между точечными зарядами атомов в молекулах. Возможности выбора зарядовых моделей в виде точечных зарядов очень широкие: это могут быть Малликеновские заряды, натуральные заряды или заряды, имитирующие молекулярно-электростатический потенциал (МЭП). В отличие от параметров атом-атомных взаимодействий, которые обладают свойством переносимости от одних соединений к другим, электростатические взаимодействия молекул уникальны и полностью зависят от индивидуального строения молекулы, и потому корректный учет электростатических взаимодействий каждого из компонентов сокристалла определяет качество стартовых моделей кристалла для их последующей оптимизации. Наиболее эффективные модели распределения точечных зарядов в молекулах основаны на модели молекулярно-электростатического потенциала, поскольку МЭП – физически наблюдаемая величина, фундаментальное понятие квантовой химии, - это потенциальная энергия единичного

заряда, заданная в объеме в каждой точке. Понятно, что количество этих точек десятки и сотни тысяч и потому нельзя рассчитать МЭП в произвольной точке, эти точки для расчетов надо задать. Поэтому нахождение оптимальных моделей, адекватно описывающих зарядовое распределение молекул в кристалле, представляло **научную проблему**.

Кроме того, представлялись неочевидными эффективность и качество имеющихся Н,С,N,О-потенциалов для моделирования строения полиазотных сокристаллических систем. За последние десятилетия на основе экспериментальных данных было разработано множество разных наборов атом-атомных потенциалов для воспроизведения строения и оценки различных свойств веществ, таких как плотность, энергия сублимации, колебательные спектры и др. Однако попытки использования существующих моделей межмолекулярных взаимодействий для моделирования сложных кристаллических систем, таких как многокомпонентные гетеромолекулярные кристаллы, свидетельствовало об их неэффективности и необходимости модификации стандартных моделей. Таким образом, оптимизация наборов атом-атомных потенциалов, как и разработка эффективных моделей МЭП, к началу данного исследования также представляли собой нерешенную **научную проблему** при моделировании молекулярных упаковок полиазотных сокристаллов (ПС), а также для предсказания возможности сокристаллизации компонентов и для оценки их физико-химических характеристик.

Цели работы.

Разработка эффективного метода моделирования кристаллического строения Н,С,N,О-содержащих соединений и оценка возможности их сокристаллизации для направленного синтеза энергоемких полиазотных сокристаллов (ПС). Расширение области применения метода Атом-Атомных Потенциалов для моделирования строения и прогнозирования структуры ПС. Определение критериев образования сокристаллических форм. Осуществление компьютерного дизайна ряда потенциально перспективных сокристаллов с последующим подтверждением результатов прогнозирования их экспериментальным получением и исследованием методами РСА.

В соответствии с целями работы **задачами исследования являлись:**

1. Разработка основ моделирования строения полиазотных сокристаллов в рамках метода ААП: оптимизация моделей электростатического потенциала и наборов атом-атомных потенциалов для полиазотных соединений и их композиций.
2. Оценка качества разработанного метода на примере соединений с экспериментально установленной методом РСА структурой.
3. Моделирование строения и оценка возможностей сокристаллизации потенциально перспективных энергоемких соединений.
4. Получение спрогнозированных сокристаллических форм с различным соотношением компонентов и экспериментальное исследование их строения.
5. Оценка физико-химических характеристик потенциально перспективных сокристаллов.

Предмет исследований.

Структура кристаллов энергоемких полиазотных соединений и их сокристаллических форм. Метод Атом-Атомных потенциалов в моделировании строения полиазотных сокристаллических форм. Сокристаллизация энергоемких соединений.

Энтальпии сублимации и образования соединений и сокристаллов на их основе. Физико-химические характеристики смоделированных структур.

Объекты исследования:

- нитроимидазолы, нитротриазолы, нитропиразолы, нитротриазины;
- изомерные фуроксанотетразинтриоксиды (ФТТО);
- [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид (фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид, ФТДО) и его сольват с бензолом;
- сокристаллы бензотрифуроксана (БТФ) и ФТДО с различным соотношением компонентов;
- сокристаллы БТФ и нитроаренов (нитробензол, *пара*-, *мета*-, *орто*-динитробензолы, тринитробензол, гексанитробензол) в различных соотношениях компонентов: (1:1), (1:2), (1:3) и (2:1), (3:1);
- сокристаллы ФТДО и нитроароматических соединений (нитробензол, *пара*-, *мета*-, *орто*-динитробензолы, тринитробензол и гексанитробензол).

Методы исследований.

Использовались методы квантовой химии для расчетов пространственного и электронного строения молекул и моделирования их молекулярно-электростатического потенциала. Стартовые модели кристаллической решетки строились в статистически наиболее распространенных пространственных группах симметрии. Метод Атом-Атомных потенциалов с оптимизацией компонентов ван-дер-ваальсовых взаимодействий (в виде потенциала Букингема 6-*exp*) и метод Эвальда для расчета мультипольных взаимодействий, систематический сеточный алгоритм сканирования ППЭ кристаллических структур и алгоритм оптимизации Ньютона-Рафсона для многопараметрических функций. Разработанные экспериментальные методики сокристаллизации соединений из различных растворителей. Методы РСА для подтверждения результатов моделирования строения сокристаллов. Используемое в данной работе программное обеспечение для моделирования кристаллического состояния: **PMC** (Dzyabchenko A. V. From molecule to solid: The prediction of organic crystal structures // Russ. J. Phys. Chem. A – . 2008 – . Vol. 82, № 10. – P. 1663–1671.), **FitMEP** (Dzyabchenko A. V. A multipole approximation of the electrostatic potential of molecules // Russ. J. Phys. Chem. A – . 2008 – . Vol. 82, № 5. – P. 758–766.), **CRYCOM** (Dzyabchenko A. V. Method of crystal- structure similarity searching // Acta Crystallogr. Sect. B – . 1994 – . Vol. 50, № 4. – P. 414–425.) было разработано А.В. Дзябченко.

Основные научные результаты, выносимые на защиту.

1. Оптимизированный эмпирический метод Атом-Атомных потенциалов (ААП) для моделирования кристаллической структуры H,C,N,O-содержащих молекулярных одно-компонентных и многокомпонентных (сокристаллических) структур.
2. Смоделированные оптимальные наборы атом-атомных взаимодействий и модели молекулярно-электростатического потенциала молекул.
3. Структуры высокоэнергоемких соединений из ряда азолов: нитроимидазолов, нитропиразолов, нитропиразолтетразолов, нитротриазинол, эффективность моделирования которых подтверждена результатами РСА.

4. Результаты моделирования кристаллического строения энергоемких соединений и их сокристаллов: фуразанотетразиндиоксида (ФТДО) и его сольвата с бензолом; бензотрифуроксана (БТФ) с ФТДО с различным соотношением компонентов; ряда нитрозамещённых бензолов; сокристаллов БТФ с нитроаренами (нитробензол, *пара*-, *мета*-, *орто*-динитробензолы, 1,3,5-тринитробензол, гексанитробензол) при различном соотношении компонентов: (1:1), (1:2), (1:3) и (2:1), (3:1); ФТДО с нитроаренами в соотношении компонентов (1:1).
5. Теоретическая оценка энтальпии сублимации, образования и энергии сокристаллизации, частично подтвержденные экспериментальными исследованиями.
6. Полученные сокристаллические соединения, предсказанные моделированием: ФТДО–бензол (1:1), БТФ–ФТДО (1:3), БТФ–нитробензол (1:1), БТФ–1,3-динитробензол (1:1), БТФ–1,4-динитробензол (3:1), исследованные РСА.
7. Результаты расчетов физико-химических характеристик, спрогнозированных сокристаллических форм.

Значение для теории.

На основе метода Атом-Атомных потенциалов разработан подход, позволяющий моделировать кристаллическое строение соединений и оценивать физико-химические характеристики полиазотных энергоемких молекулярных кристаллов и их сокристаллических форм. Определены оптимальные параметры ван-дер-ваальсовых взаимодействий для моделирования структуры полиазотных соединений. На основе методов квантовой химии рекомендованы модели молекулярно-электростатического потенциала, оптимизированные для использования в качестве анизотропных моделей зарядов молекул.

Разработана методика прогнозирования процесса сокристаллизации. Представлены критерии образования, определяющие соотношения компонентов в сокристаллах на основе данных об их составе и характере межатомных взаимодействий.

Значение для практики.

Предложенные модели, алгоритмы и программные комплексы могут быть использованы для предсказания структуры и расчетов физико-химических характеристик полиазотных соединений и их сокристаллов, позволяющие оценить их перспективность для практического использования.

Сформулированные критерии образования сокристаллических форм позволяют предсказать возможность получения сокристаллов и соотношение компонентов до стадии их синтеза.

Полученные результаты дают теоретическую основу для направленного синтеза многокомпонентных молекулярных сокристаллов сложной структуры для практических приложений в области энергоемких материалов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием в качестве базовой основы методов квантовой химии и хорошо зарекомендовавшей себя теории Атом-Атомных потенциалов. Применяемые программные комплексы эффективно использовались в «слепых тестах» предсказания строения соединений различных химических классов, организуемых международной Кембриджской базой данных

кристаллических структур. Полученные в результате моделирования структуры хорошо согласуются с экспериментальными данными монокристаллической рентгеновской дифракции (РСА). Оценка энтальпии сублимации и образования полиазотных соединений находится в соответствии с термодимическими, калориметрическими данными. Некоторые из предсказанных сокристаллических форм получены и исследованы экспериментально.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены и обсуждались на XXXV Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике, 12-15 марта 2018 (Московская область, Клязьма); на IX Национальной кристаллохимической конференции, 4-8 июня 2018 (Суздаль); на VIII Молодежной Конференции ИОХ РАН, 22-23 мая 2018 (Москва); The 23-th International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials", NTREM-2020, April 1-3, 2020 (Pardubice, Czech Republic); на Ежегодной научной конференции Отдела горения и взрыва ИХФ РАН-2021, 10-12 февраля 2021 и 9-11 февраля 2022 (Москва); на XVII Международном симпозиуме по фундаментальным и прикладным проблемам науки, посвященном 50-летию Уральской школы науки и технологий, 6-8 сентября 2022, (Миасс, Россия).

Личный вклад соискателя.

Диссертант лично выполнял описанное в работе моделирование строения кристаллов и сокристаллов энергоемких соединений. Принимал участие в интерпретации и обработке экспериментальных данных РСА и подготовке публикаций.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 8 статей (в журналах из перечня ВАК) и 7 тезисов и материалов докладов конференция.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы из 269 наименований. Материал изложен на 127 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 26 рисунков и 19 математических уравнений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы и ее научная новизна, сформулирована практическая значимость диссертационной работы, приведены защищаемые положения.

ГЛАВА 1. Теоретические методы моделирования кристаллического строения и оценки физико-химических характеристик полиазотных соединений.

В первой главе диссертации рассмотрено современное состояние, место и значение применяемых методов моделирования строения молекул и кристаллических структур, а также некоторые схемы оценки их физико-химических свойств. В первом разделе главы описаны широко используемые для расчетов пространственного и электронного строения молекул квантово-химические методы теории функционала плотности. Представлены

сведения о достоинствах и недостатках методов, используемых для моделирования кристаллического строения. Особое внимание уделено методу Атом-Атомных потенциалов (ААП), эффективно зарекомендовавшему себя при расчетах молекулярных упаковок H,C,N,O-содержащих соединений.

Поскольку базовыми параметрами при оценке перспектив использования энергоемких материалов являются энтальпия образования соединений и их молекулярно-кристаллическая (МК) плотность, в разделе «Расчеты физико-химических характеристик энергоемких соединений» первой главы представлены расчетные методики оценки именно этих параметров (аддитивный подход, методы структура-свойство (QSPR), корреляционные модели, квантово-химические и ААП-методы), обсуждена и охарактеризована их эффективность и ограничения.

ГЛАВА 2. Методические основы моделирования кристаллического строения моно- и сокристаллов.

Во второй главе диссертации, представлены методы моделирования/предсказания строения одно- и многокомпонентных кристаллических структур, описаны необходимые этапы моделирования кристаллического строения соединений.

В разделе «Расчеты молекулярного строения» охарактеризованы методы и программные пакеты, применяемые для расчетов пространственного и электронного строения молекул, а также детали методик выполненных в работе расчетов. Трехмерные модели молекул были получены в ходе оптимизации методами теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP/6-31G(d,p) с использованием программного комплекса Gaussian 09.

Базовой основой моделирования кристаллического строения изученных соединений явился метод Атом-Атомных потенциалов (ААП), в котором энергия кристаллической решетки ($U_{\text{решетки}}$) представляется в виде суммы ван-дер-вальсовых взаимодействий ($U_{\text{ВДВ}}$), описываемых потенциалом Леннарда-Джонса «6-12» или потенциалом Бакингема «6-ехр», и электростатических взаимодействий ($U_{\text{Кул}}$) точечных зарядов по закону Кулона (1):

$$U_{\text{решетки}} = U_{\text{ВДВ}} + U_{\text{Кул}} \quad (1)$$

Компоненты энергии, описывающей структуру соединения, таковы:

$$U = U_{\text{решетки}}(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, x_{i...N}, y_{i...N}, z_{i...N}, \varphi_{i...N}, \theta_{i...N}, \psi_{i...N}), \quad (2)$$

где $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, – параметры элементарной ячейки (э.я.), $x_{i...N}, y_{i...N}, z_{i...N}$ – координаты центра масс молекул в э.я., $\varphi_{i...N}, \theta_{i...N}, \psi_{i...N}$ – Эйлеравы углы молекул в э.я.

Варьируемые параметры кристаллической решетки (2) с $(6 + 6N)$ переменными включали шесть параметров элементарной ячейки, $6N$ параметров молекул, представляемых в виде «жесткого тела» (N – количество независимых молекул в э.я.).

Для расчетов энергии Кулона U_{coul} использовалась модель точечных зарядов молекул, которая строилась следующим образом. Первоначально методами квантовой химии рассчитывалось пространственное и электронное строение молекул в газовой фазе. Затем в радиусе 7.5 \AA вокруг каждой молекулы строили сетку из пробных точек с шагом 0.25 \AA , используя программный комплекс FitMEP (А.В. Дзябченко). В каждой точке сетки квантово-химическими методами рассчитывали молекулярный электростатический потенциал (МЭП). Для наилучшего воспроизведения электростатического потенциала

вокруг молекулы, зарядовые распределения в молекулах далее оптимизировались, как по величине заряда, так и по их положению в трехмерном пространстве. Для оценки качества аппроксимации полученных зарядовых моделей молекул использовали относительное среднеквадратическое отклонение ($R_{\text{отк}}$) Кулоновского электростатического потенциала точечных зарядов от электростатического потенциала, рассчитанного в рамках квантовой механики. Такой метод получения зарядового распределения молекул позволяет на порядки увеличить точность аппроксимации точечными зарядами квантово-механического МЭП по сравнению с известными моделями RESP, ChelpG и др.

В результате были выбраны модели смещенных зарядов (МСЗ). В модели МСЗ заряды уточнялись по величине и их положению, отличным от положения центра атома. Заряды по Малликену были рассчитаны для сравнения качества приближения МЭП с полученными зарядами. Далее модель МСЗ применялась для моделирования кристаллической упаковки молекул. В кристаллах с двумя независимыми молекулами в э.я. электростатическая модель для каждой молекулы разрабатывалась отдельно. Используемая методика получения точечных зарядов позволила довольно точно описывать МЭП молекул и оказалась сопоставимой по точности с методом распределённых мультиполей (ошибка в аппроксимации МЭП была порядка 0.1–0.2 %).

Важным этапом моделирования кристаллического строения соединений является выбор атом-атомных потенциалов. Поскольку исследуемые кристаллы и сокристаллы представляют собой полиазотные соединения, этот выбор осуществлялся по результатам расчетов строения известных полиазотных соединений, изученных экспериментально (РСА). В качестве основных наборов были выбраны три ранее известные: ЕСЕРР (6-12), и ГИТ (6-ехр), хорошо зарекомендовавшие себя в моделировании кристаллического строения H,C,N,O-содержащих соединений.

При моделировании использовалась программа РМС (А.В. Дзябченко), позволяющая моделировать поверхность потенциальной энергии (ППЭ) и определять минимумы ППЭ, соответствующие оптимальным кристаллическим упаковкам. При сканировании ППЭ исследуемых кристаллов стартовые модели формировались следующим образом: поочередно выбирали один из 8 векторов смещения молекулы относительно начала координат, компоненты которого имели значения ноль или четверть длины э.я. Этот вектор комбинировался с одной из 1080 матриц ориентаций, равномерно распределенных в пространстве трехмерных вращений «жесткого тела», как целого, причем в зависимости от собственной симметрии молекулы число независимых комбинаций снижалось многократно. Для заданных комбинаций векторов смещения и матриц ориентации молекул генерировали стартовую модель структуры кристалла, не содержащую аномально коротких межмолекулярных контактов. Сгенерированную модель упаковки оптимизировали методом переменной метрики (по квази-Ньютону с использованием первых аналитических производных).

При прогнозировании кристаллического строения генерация и минимизация стартовых кристаллических структур для последующего поиска глобального минимума осуществлялись в наиболее распространенных пространственных группах симметрии: $P2_1/c$, $P2_12_12_1$, $P-1$, $P2_1$, $Pbca$, $C2/c$, $Pna2_1$, $Pca2_1$, Cc , $C2$, $P1$, $Pbcn$, $Pccn$, которые по результатам статистической обработки Кембриджской базы данных соответствуют примерно 85% всех исследованных структур, содержащих одну или несколько независимых молекул в э.я.


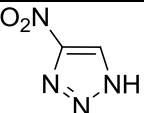
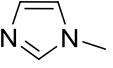
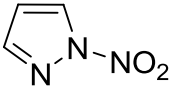
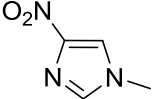
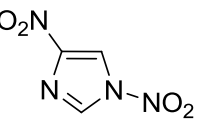
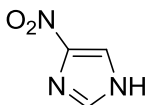
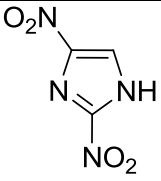
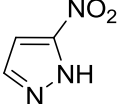
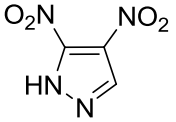
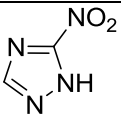
Энтальпия образования в газовой фазе в $\Delta H_{f(298)}^0(\Gamma)$ оценивали с помощью комплексных квантово-химических методов семейства CBS (Complete Basis Set), интегрированных в программный комплекс Gaussian 09. Энтальпия сублимации $\Delta_{суб}H^0$ принималась равной энергии кристаллической решетки, взятой с обратным знаком, причем температурный фактор из-за малости величины не учитывался. На основе РСА данных и эксперимента по оценке энтальпий сублимации опорного ряда оценивалось качество используемого силового поля.

Энтальпия образования в твердой фазе рассчитывалась, согласно уравнению (3):

$$\Delta H_{f(298)}^0(\text{кр}) \approx \Delta H_{f(298)}^0(\Gamma) - \Delta_{суб}H^0 \quad (3)$$

Экспериментальной основой методических разработок явились азолы **1–11** (Таблица 1) и некоторые другие полиазотные соединения, для которых были известны данные РСА и энтальпии сублимации кристаллов.

Таблица 1. Структура исследованных азолов.

№	Структурная формула	Название соединения	№	Структурная формула	Название соединения
1		1H-пиразол	7		4-нитро-1H-1,2,3-триазол
2		1-метил-1H-имидазол	8		1-нитро-1H-пиразол
3		1-метил-4-нитро-1H-имидазол	9		1-метил-4-нитро-1H-имидазол
4		4-нитро-1H-имидазол	10		2,4-динитро-1H-имидазол
5		5-нитро-1H-пиразол	11		3,4-динитро-1H-пиразол
6		5-нитро-1H-1,2,4-триазол			

В Таблице 2 представлены результаты оптимизации кристаллических упаковок, которые сравнивались с данными, полученными из РСА.

Таблица 2. Экспериментальные* и расчетные (в скобках) параметры э.я., плотности молекулярных кристаллов (d) и энергии кристаллических упаковок соединений **1–11** с одной независимой молекулой ($Z=1$) в э.я.

	a/Å	b/Å	c/Å	α/град	β/град	γ/град	ρ /Г·см ⁻³	T/ К [†]	U _{решетки} /КК ал·моль ⁻¹ (Δ _{суб} H ^o)*
1	7.05	12.84	8.23	90	90	90	1.21	296	15.0
	(7.22)	(13.35)	(7.81)	(90)	(90)	(90)	(1.20)		(15.3)
2	5.99	8.15	9.70	90	90	90	1.14	100	11.3
	(5.99)	(8.45)	(9.86)	(90)	(90)	(90)	(1.09)		(17.2)
3	5.82	14.88	6.58	90	95	90	1.48	105	23.0
	(5.82)	(14.88)	(6.59)	(90)	(95)	(90)	(1.48)		(22.6)
4	6.95	9.91	7.30	90	119	90	1.71	100	26.4
	(7.06)	(9.90)	(7.50)	(90)	(122)	(90)	(1.68)		(26.0)
5	10.18	12.50	13.12	100	104	111	1.56	295	24.9
	(9.66)	(12.19)	(12.96)	(103)	(97)	(106)	(1.62)		(23.3)
6	8.78	10.07	9.97	90	107	90	1.79	100	24.4
	(8.99)	(10.18)	(10.09)	(90)	(109)	(90)	(1.74)		(24.6)
7	7.71	5.85	10.12	90	101	90	1.69	293	24.0
	(7.27)	(6.12)	(9.93)	(90)	(101)	(90)	(1.75)		(23.3)
8	7.33	10.03	7.20	90	116	90	1.58	295	15.1
	(7.33)	(10.14)	(7.03)	(90)	(114)	(90)	(1.57)		(16.0)
9	5.85	9.59	10.39	90	90	90	1.79	173	29.0
	(5.80)	(9.98)	(10.31)	(90)	(90)	(90)	(1.76)		(21.4)
10	10.12	18.49	6.33	90	90	90	1.77	295	26.8
	(9.95)	(18.13)	(6.59)	(90)	(90)	(90)	(1.77)		(27.4)
11	9.83	12.06	9.72	90	94	90	1.83	123	26.9
	(10.03)	(11.93)	(9.40)	(90)	(92)	(90)	(1.87)		(26.5)

* Экспериментальные данные энтальпии сублимации взяты из базы данных NIST.

† Температура, при которой были получены данные PCA.

Как следует из представленных результатов, параметры оптимизированных кристаллических структур хорошо согласуются с данными PCA, а рассчитанные энтальпии сублимации находятся в соответствии с имеющимися экспериментальными термодимическими данными, что позволяет предсказывать энтальпии сублимации полиазотных соединений с неизвестными значениями этой характеристики.

Описанная методика использовалась и для моделирования строения сокристаллов. Для прогнозирования возможности сокристаллизации выполнялась оценка изменения энергии решетки в результате этого процесса (4):

$$\Delta U = U_{cc} - nU_{c1} - mU_{c2} \quad (4),$$

где U_{cc} - энергия решетки сокристалла, U_{c1} , U_{c2} - энергия решетки компонентов, n и m - молярная доля компонентов.

Детонационные и некоторые другие характеристики веществ рассчитывались по методу Камлета-Якобса, а также с использованием авторских схем д.х.н. А.С. Смирнова (ГосНИИмаш им. В.В. Бахирева, Дзержинск).

Все сокристаллические формы были получены к.т.н. В.П. Зеленовым (ИОХ РАН), PCA исследования выполнены к.х.н. М.Е. Миняевым (ИОХ РАН) и к.х.н. И.В. Федяниным (ИНЭОС РАН).

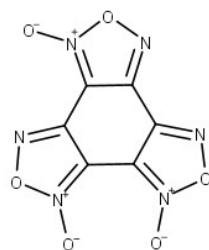
ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение моделирования строения и оценки физико-химических характеристик полиазотных сокристаллов.

Объектами моделирования структуры и прогнозирования свойств сокристаллов по ряду причин были выбраны различные *N*-оксиды гетероциклических структур, не содержащие атомов водорода. Во-первых, такие гетероциклические соединения имеют высокую положительную энтальпию образования и довольно высокую плотность монокристаллов. Во-вторых, эти соединения обладают отличной комплексообразующей способностью вследствие концентрации электронной плотности «по краям» молекул и имеющие обедненную область в центре структуры. Однако, ввиду высокого энергосодержания гетероциклы такого рода часто имеют ограниченное практическое применение, связанное с их высокой чувствительностью к различного рода воздействиям, поэтому сокристаллизация таких соединений с соединениями иных классов энергоемких веществ, менее чувствительных, представлялась продуктивным подходом к созданию новых композиций, обладающих меньшей чувствительностью при сопоставимой эффективности.

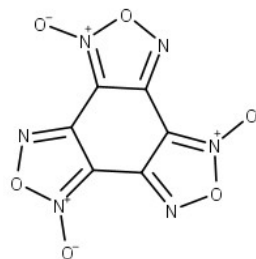
К настоящему времени известен ряд энергоемких сокристаллов, где удалось уменьшить чувствительность при некотором повышении их термостабильности. Однако ограниченность имевшейся экспериментальной базы не позволяла выявить какие-либо закономерности между строением коформеров и их способностью к сокристаллизации. Именно поэтому в данной главе диссертации представлены результаты моделирования строения компонентов и их сокристаллов, спрогнозирована возможность сокристаллизации и представлены некоторые закономерности образования сокристаллических упаковок. Часть из смоделированных структур была получена и исследована методом РСА, что позволило сделать определенные выводы по формированию сокристаллической решетки и основных мотивах упаковки.

Методические разработки и программные комплексы, представленные во второй главе диссертации, были использованы для моделирования строения и оценки физико-химических свойств полиазотных соединений.

Монокристаллы изомеров БТФ. В 1996 г. Головиной с соавторами была опубликована работа о кристаллической упаковке изомера бензотрифуроксана (бензо-трис-1,2,5-оксадиазолил-*N*-оксид) **12** с молекулярной симметрией *C_s* (Рис. 1), где авторы изучали строение кристалла этого соединения и кинетику его изомеризации в стабильную молекулярную форму **13**. При нагревании соединения **12** до 120–135 °С часть молекул кристалла переходит в стабильную молекулярную форму **13** с симметрией *C_{3h}*. Изомер **12** кристаллизуется в пространственной группе *P2₁/a* с двумя независимыми молекулами в элементарной ячейке с плотностью 1.911 г·см⁻³. В оригинальной статье не было указано каким образом получали изомер такого строения и в Кембриджской базе кристаллических структур в cif-файле, ассоциированном со статьей, отсутствуют данные о расположении атомов в э.я.



12



13

Рис. 1. Структуры изомеров БТФ **12** и **13**.

Экспериментально измеренная энергия активации реакции изомеризации в кристалле составила $19.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Поскольку БТФ мы рассматривали как базовое соединение при прогнозировании строения его сокристаллов, а их получение связано с различным температурным режимом, мы посчитали необходимым смоделировать возможный процесс изомеризации и спрогнозировать кристаллическое строение изомеров БТФ.

Результаты выполненного моделирования кристаллической упаковки изомера **13** согласуется с данными РСА. Энергия кристаллической решетки составила $-27.8 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$, что довольно близко к термодинамическим измерениям (Муравьев, 2021, где энтальпия сублимации равнялась $25.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$). Сканирование ППЭ кристалла изомера **12** проводили в пространственной группе $P2_1/a$ с $Z=2$. По результатам поиска глобального минимума ППЭ определена упаковка, несколько отличающаяся от экспериментальной по параметрам элементарной ячейки (Табл. 3, Рис. 2).

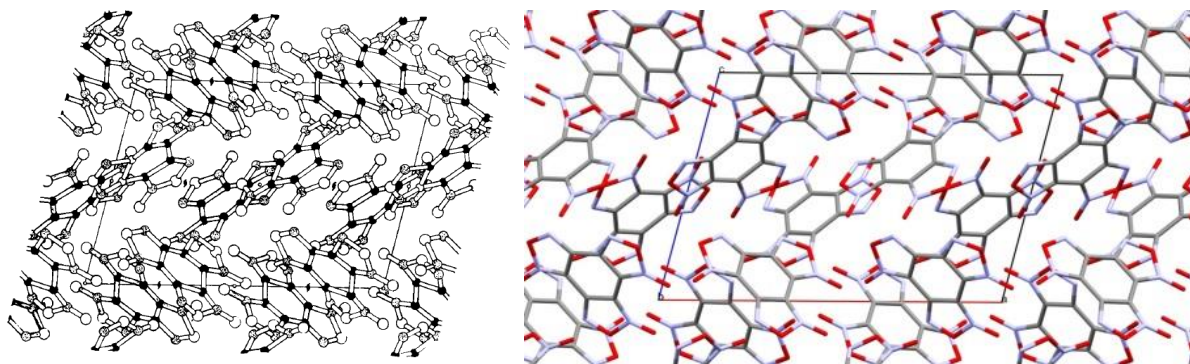


Рис. 2. Экспериментальная (слева) и рассчитанная (справа) кристаллические упаковки соединения **12** в проекции э.я. со стороны c .

Для получения структурных и энергетических данных гибридной фазы, которая возникает в результате изомеризации одной из независимых молекул соединения **12**, выполнялось сканирование ППЭ гибридной кристаллической фазы, в которой присутствуют молекулы **12** и **13** в пространственной группе $P2_1/a$. Наиболее глубокий минимум соответствует энергии решетки $-52.4 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ (Табл. 3).

Таблица 3. Параметры расчетной и экспериментальной э.я. кристалла гибридной формы в кристалле после реакции изомеризации.

Образец	a/Å	b/Å	c/Å	α /град	β /град	γ /град	ρ /г·см ⁻³	U _{решетки} / ккал·моль ⁻¹
12+13 (эксп.)	15.08	10.17	11.74	90	102.2	90	1.90	-
12+13 (расч.)	15.65	11.16	10.11	90	102.5	90	1.94	-52.4

Моделирование позволило визуально сопоставить кристаллические упаковки (элементарные ячейки) до и после изомеризации (Рис. 3).

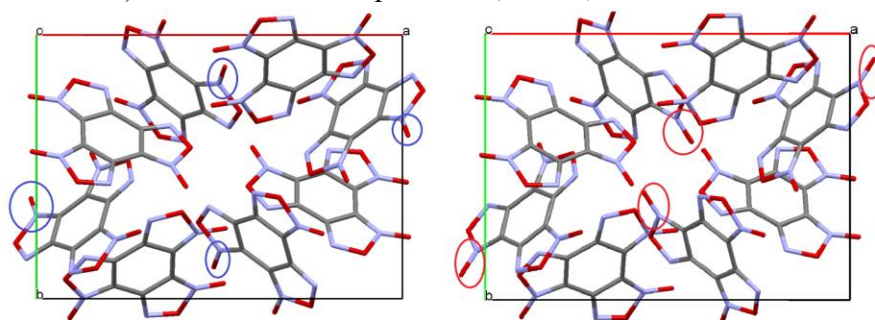


Рис. 3. Расчетные кристаллические упаковки: соединение **12** – слева, гибридная фаза – справа. Овалами выделены группы, претерпевающие изомеризацию. Проекция упаковок представлена со стороны *c* э.я.

Таким образом, на основе экспериментальных и расчетных данных определена модель кристаллической упаковки изомера бензотрифуроксана **12**. Показано, что упаковка соединения **12** (-54.0 ккал·моль⁻¹) на 1.6 ккал·моль⁻¹ энергетически выгоднее по сравнению с гибридной фазой, что может увеличить возможность преимущественного образования кристаллов **12** из раствора, содержащего оба изомера.

ФТДО и его бензольный сольват. В данном разделе представлены результаты моделирования кристаллического строения ФТДО в виде его сольвата с бензолом. Выбор этого объекта был связан с тем, что ФТДО мы использовали как базовое соединение при прогнозировании возможности его сокристаллизации с другими энергоемкими компонентами, однако в литературе отсутствовали данные о его кристаллическом строении. Поэтому вначале мы выполнили прогнозирование структуры сольвата ФТДО–бензол и сравнили с полученными данными РСА с тем, чтобы подтвердить эффективность используемого нами силового поля и моделирования МЭП для такого рода объектов, и далее спрогнозировать структуру «чистого» ФТДО.

Как следует из результатов РСА, сольват ФТДО–бензол кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$, $Z=4$ с параметрами решетки $a=6.62$, $b=11.86$, $c=13.06$ Å, $\beta=101^\circ$ и плотностью 1.55 г·см⁻³, причем в сольвате наблюдается ориентационное разупорядочение молекул ФТДО с равными статистическими весами (Рис.4).

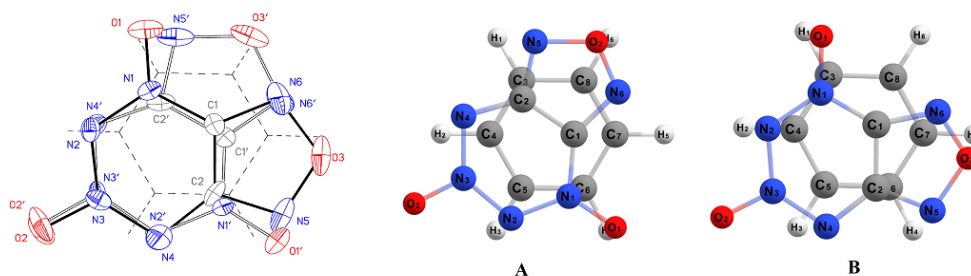


Рис 4. Две ориентации (А и В) молекул ФТДО в сольвате ФТДО–бензол (слева).

Можно предположить, что наблюдаемое разупорядочение связано с наложением монокристаллических доменов с «идеальной» упаковкой двух типов, отвечающих двум разным (А и В) ориентациям молекул ФТДО. ППЭ сканировалась в 13 наиболее распространенных пространственных группах симметрии (ПГ).

Предсказанные кристаллические упаковки сольвата сравнивали с данными РСА (Таблица 4), для чего использовалась программа CRYCOM (А.В. Дзябченко).

Таблица 4. Сравнение экспериментальных и предсказанных параметров кристаллической структуры молекулярного комплекса ФТДО–бензол (1:1).

	ПГ	a/Å	b/Å	c/Å	β/град	S _{cryst} /Å	θ/°	ρ /г·см ⁻³
Расчет с А	P2 ₁ /n, Z=4	6.66	11.70	13.09	102.1	0.061	1.63	1.550
Расчет с В	P2 ₁ /n, Z=4	6.64	11.99	12.90	102.5	0.045	0.26	1.549
РСА	P2 ₁ /n, Z=4	6.63	11.86	13.06	101.9	-	-	1.548

Здесь и далее:

S_{cryst} - среднеквадратичное отклонение в позициях центра масс, рассчитываемое как $S = (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2)^{1/2}$, где $S_x = a \sin \beta [N^{-1} \sum (x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}})^2]^{1/2}$; $S_y = b [N^{-1} \sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})^2]^{1/2}$; $S_z = c [N^{-1} \sum (z_{\text{exp}} - z_{\text{cal}})^2]^{1/2}$

θ – угол поворота, необходимый для совмещения молекул в экспериментальной и расчетной кристаллической структуре.

В результате поиска две статистически возможные экспериментальные ориентации А и В в пространственной группе P2₁/n, Z=4 оказались наиболее энергетически выгодными, что подтверждает предположение о наложении А и В в виде отдельных монокристаллических доменов.

Далее был выполнен структурный поиск оптимальной упаковки индивидуального ФТДО, для чего выполнялось сканирование ППЭ в статистически наиболее распространенных пространственных группах симметрии молекулярных кристаллов (Табл. 5).

Таблица 5. Параметры э.я. наиболее глубоких минимумов ППЭ, соответствующих кристаллическим упаковкам ФТДО.

ПГ	a/Å	b/Å	c/Å	β/град	ρ /г·см ⁻³	U _{решетки} /ккал·моль ⁻¹
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Z=4	10.22	5.79	9.44	90	1.851	-19.81
Pbca, Z=8	10.31	14.38	7.65	90	1.825	-19.47

Pbca, Z=8	15.05	9.17	8.20	90	1.830	-19.38
Pbca, Z=8	8.53	7.00	18.47	90	1.877	-19.31
P2 ₁ , Z=2	6.51	8.00	5.79	68	1.850	-19.28
P2 ₁ /c, Z=4	9.32	5.48	10.63	89	1.905	-19.14
Pbca, Z = 8	10.36	13.38	7.92	90	1.885	-19.10
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Z=4	6.72	8.26	9.81	90	1.900	-19.06
P2 ₁ /c, Z=4	8.19	6.46	10.52	87	1.862	-18.96
Pna2 ₁ , Z=4	7.91	12.40	5.51	90	1.913	-18.90

Согласно полученным данным, наиболее глубокий минимум ППЭ соответствует оптимальной упаковке в группе P2₁2₁2₁, Z=4 с плотностью молекулярного кристалла 1.85 г·см⁻³, что близко к литературным данным 1.84 г·см⁻³ (газовый пикнометр, **Жарков, 2008**).

Сокристалл ФТДО и БТФ. Следующим этапом работы явилось моделирование строения сокристаллов бензотрифуроксана (БТФ) с фуразанотетразиндиоксидом (ФТДО) при различных стехиометрических соотношениях компонентов. Расчеты выполнялись с набором атом-атомных потенциалов FIT, а МЭП был смоделирован в рамках метода DFT B3LYP/6-31G(d,p). Скрининг ППЭ выполнялся для сокристаллов ФТДО и БТФ с молярным соотношением компонентов (1:1), (2:1) и (3:1). Для ФТДО–БТФ (1:1) самый глубокий минимум ППЭ был обнаружен в centrosymmetric и наиболее статистически распространенной пространственной группе молекулярных кристаллов P2₁/c с плотностью 1.887 г·см⁻³ и энергией решетки -45.04 ккал·моль⁻¹.

Для сокристаллической структуры ФТДО–БТФ с соотношением компонентов (2:1) наиболее глубокий минимум ППЭ с энергией решетки -62.41 ккал·моль⁻¹ был найден в пространственной группе P2₁2₁2₁ с плотностью 1.941 г·см⁻³. Оптимальная упаковка сокристалла ФТДО–БТФ (3:1) определена в пространственной группе C2/c с энергией решетки -82.89 ккал·моль⁻¹ и плотностью кристалла 1.888 г·см⁻³. Этот сокристалл был нами получен и изучен экспериментально (Рис. 5, Таблица 6).

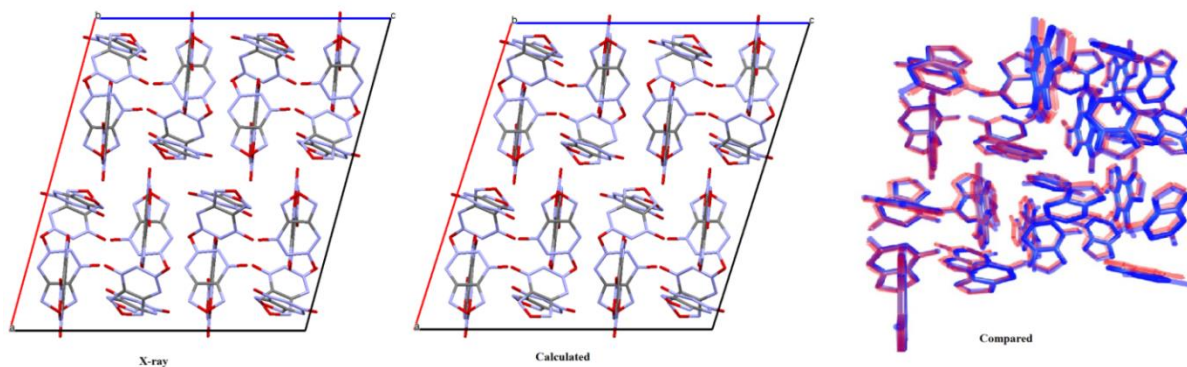


Рис. 5. Экспериментальная (слева) и расчетная (в центре) кристаллическая упаковка сокристалла ФТДО–БТФ (3:1).

Таблица 6. Сравнение экспериментальных и расчетных параметров э.я. сокристалла ФТДО–БТФ (3:1).

Параметры сокристалла	a/Å	b/Å	c/Å	β /град	$S_{\text{cryst}}/\text{Å}$	$\theta/^\circ$	$\rho / \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$
Расчетные	21.48	12.43	19.90	107.6	0.12	1.89	1.888
Эксп.	21.63	12.46	19.74	105.3	–	–	1.865

Анализ поверхностей Хиршфельда свидетельствовал о том, что структуры (1–3:1) имеют уникальные, отличные друг от друга поверхности, что указывает на различия в контактах кристаллических упаковок. Наибольшее количество контактов приходится на контакты N...O и O...O, которые покрывают около 60% поверхности. Для сокристалла ФТДО–БТФ (3:1) наблюдается уменьшение количества контактов O...O и увеличение количества контактов C...O, что может указывать на наличие р- π -стэкинга, а также, на донорно-акцепторные взаимодействия, стабилизирующие сокристалл с этим соотношением компонентов.

В результате оценки энергии сокристаллизации (формула 4) определено, что термодинамически наиболее устойчивой структурой является сокристалл ФТДО–БТФ (3:1) с $\Delta U = -1.66 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для структур с соотношением компонентов (2:1) и (1:1) энергия сокристаллизации равняется 0.29 и $-0.87 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Эти значения соответствуют относительным энергиям сокристаллизации соединений при различных соотношениях кофформеров ФТДО и БТФ и свидетельствуют о предпочтительном образовании сокристалла в соотношении (3:1) по сравнению с соотношением (2:1) и (1:1), что получило экспериментальное подтверждение: действительно, попытки кристаллизовать ФТДО–БТФ в соотношениях (1:1) или (2:1) (из ацетона, MeNO₂ или EtOAc) привели, по данным РСА, к частичной кристаллизации БТФ, а не к сокристаллам с этими соотношениями компонентов. При избытке ФТДО до 3–4.2 (моль/моль) образовывались сокристаллы в соотношении (3:1), что соответствовало теоретическому предсказанию стабильности формы с таким соотношением компонентов.

На основании данных по плотности молекулярных кристаллов и энтальпий образования в твердой фазе были рассчитаны скорости детонации (D) и давления детонации (P) в точке Чепмена-Жуге (Таблица 7).

Таблица 7. Характеристики ФТДО с БТФ и их сокристаллических форм.

Соединения	$\rho / \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$\Delta H_f^0 / \text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$	D/км·с ⁻¹	P/ГПа	
ФТДО	1.840	158.00	9.25	38.46	
БТФ	1.901	150.00	8.62	33.40	
Сокристаллы	1:1	1.919	321.15	8.99	37.23
	2:1	1.941	485.26	9.23	39.49
	3:1	1.888	646.25	9.14	38.08
	3:1^a	1.865	646.25	9.06	37.16

^a Для расчётов D (км·с⁻¹) and P (ГПа) сокристалла (3:1) плотность взята из РСА и $\Delta H_f^0 = 643.88 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Как следует из литературы, кристаллы ФТДО и БТФ обладают достаточно высокой плотностью (1.84 и 1.90 г·см⁻³) и высокой положительной энтальпией образования в твердой фазе (158 и 150 ккал·моль⁻¹). Прогнозируемое значение плотности (1.888 г·см⁻³) сокристалла ФТДО–БТФ (3:1) выше, чем среднее арифметическое значение (1.87 г·см⁻³) компонентов указанного состава и близко к плотности БТФ. Высокие детонационные параметры этого сокристалла достигаются за счет энтальпийного вклада ФТДО в энергию сокристаллизации, однако эта «добавка» постепенно уменьшается из-за увеличения молекулярной массы с увеличением количества молекул ФТДО в сокристалле.

Сокристаллы ФТДО с нитрозамещенными бензолами. Структурный поиск оптимальных упаковок осуществлялся в 10 статистически наиболее распространенных пространственных группах. По результатам сканирования ППЭ кристаллических моделей ФТДО с нитробензолами в соотношении (1:1) были определены наиболее глубокие минимумы ППЭ и соответствующие им кристаллические упаковки. По полученным результатам были оценены энергии сокристаллизации (Таблица 8).

Таблица 8. Энергии кристаллических упаковок коформеров, сокристаллов ФТДО–нитроарен (U_{AB}) и энергии их сокристаллизации.

Название компонента	$U_A/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$	$*U_B/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$	$U_{AB}/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta U_{\text{сокр.}}/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$
Нитробензол	-15.62	-18.53	-36.40	-2.27
<i>o</i> -Динитробензол	-22.71		-40.40	0.84
<i>m</i> -Динитробензол	-22.76		-39.34	1.95
<i>n</i> -Динитробензол	-22.63		-41.31	-0.15
Тринитробензол	-23.51		-42.66	-0.62
Гексанитробензол	-30.51		-43.95	5.09

*Энергия кристаллической решетки ФТДО.

Как следует из представленных данных, энергетически выгодно образование сокристалла ФТДО состава (1:1) только с нитробензолом, 1,4-динитробензолом и тринитробензолом, что и определяет приоритеты их экспериментального получения. Образование сокристаллов с 1,2-динитробензолом, 1,3-динитробензолом и гексанитробензолом в соотношении компонентов (1:1) энергетически невыгодно.

Оценивая способность комплексообразования ФТДО с различными субстратами, следует отметить преимущественное образование Т-образных комплексов. Такого рода мотивы упаковки обусловлены сильным электростатическим взаимодействием насыщенных электронной плотностью нитрогрупп коформеров с акцепторной структурой ФТДО. Исходя из этих данных, для моделирования структуры сокристаллов ФТДО и оценки возможности комплексообразования в качестве партнеров была выбрана группа аренов, содержащих только нитрогруппу(ы) в различных положениях ароматического ядра. Таким образом, объектами исследования и явились сокристаллические формы ФТДО с нитробензолом (НБ), *o*-, *m*-, *n*-динитробензолами (1,2-ДНБ, 1,3-ДНБ, 1,4-ДНБ), 1,3,5-тринитробензолом (ТНБ) и гексанитробензолом (ГНБ).

Сокристаллы БТФ с нитрозамещенными бензолами с различным соотношением компонентов. Сравнительно недавно (Zhang, 2013) были получены сокристаллы БТФ с нитро-ароматическими соединениями: 2,4,6-тринитротолуолом (ТНТ), 1,3,5-тринитробензолом, 2,4,6-тринитроанилином (ТНА) и его *N*-метилзамещенным

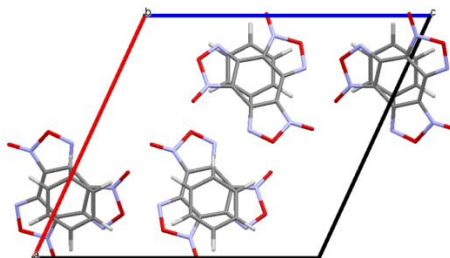
производным. В работе было отмечено, что сокристаллизация привела к снижению чувствительности сокристаллов, по сравнению с индивидуальным БТФ. Структуры сокристаллов БТФ–ТНБ (1:1) и БТФ–ТНТ (1:1) объединяет наличие Т-образного строения молекулярного комплекса, который образован за счёт невалентных взаимодействий атомов кислорода нитрогрупп с атомами углерода БТФ. В данном разделе работы представлены результаты моделирования строения сокристаллов БТФ с различными нитрозамещенными бензолами и оценена возможность их образования, поскольку результаты (Zhang, 2013) позволяют предположить, что эти сокристаллические формы могут оказаться малочувствительными и термостабильными.

Вначале было выполнено моделирование структуры сокристалла БТФ с бензолом. Ранее в литературе (Voeuens, 1965) были представлены результаты РСА исследования этого сокристалла, однако кристалл сольвата оказался двойником, в котором в э.я. молекулы БТФ были разупорядочены. Авторам не удалось получить структуру надлежащего качества, поэтому в экспериментальной структуре сольвата в Кембриджской базе данных (CCDC 1319292) координаты атомов в э.я. отсутствовали. Для выяснения кристаллического строения мы провели сканирование ППЭ в экспериментальной пространственной группе $P2_1/c$, $Z=4$. Смоделированная кристаллическая упаковка свидетельствовала о хорошем соответствии в параметрах э.я. с результатами РСА (Табл. 9). Основное взаимодействие в кристаллической упаковке – сильное π - π стейкинг взаимодействие между молекулой БТФ и молекулой бензола, что, по-видимому, и дает выигрыш в энергии сокристаллизации (-4.33 ккал·моль $^{-1}$).

Таблица 9. Сравнение параметров экспериментальной и смоделированной кристаллической упаковки сольвата БТФ–бензол.

	a/Å	b/Å	c/Å	α /град	β /град	γ /град	ρ / г·см $^{-3}$	$U_{\text{решетки}}$ / ккал·моль $^{-1}$
Расчет	13.81	7.36	14.80	90	115	90	1.61	-41.13
Эксп.	13.75	7.36	15.30	90	116	90	1.59	—

Для сравнения полученной расчетной упаковки (Рис. 6) с экспериментальной структурой нами был получен сольват и выполнено его РСА. Было определено, что в экспериментальной структуре наблюдается разупорядочение молекул БТФ по двум положениям с равными статистическими весами (Рис. 6 снизу). Однако ввиду разупорядочения не удалось установить положение атомов экзоциклического кислорода в фуроксановых циклах. По результатам расчета была предложена модель упаковки сольвата (Рис. 6 сверху).



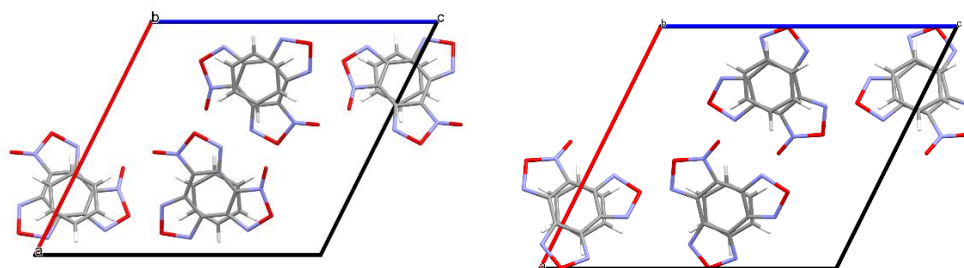


Рис. 6. Проекция элементарной ячейки со стороны b смоделированной (сверху) и экспериментальной (снизу) кристаллической упаковки сольвата БТФ–бензол с разными статистическими весами.

Далее был осуществлен структурный поиск молекулярной упаковки сокристалла БТФ с нитробензолом в соотношении компонентов (1:1) в 10 пространственных группах. При скрининге ППЭ была получена оптимальная структура в пространственной группе $P2_1/c$, $Z=4$ с энергией решетки -42.95 ккал·моль $^{-1}$ и плотностью молекулярного кристалла 1.72 г·см $^{-3}$. Этот сокристалл был нами получен и исследован методом РСА. Параметры э.я. расчетной упаковки находятся в соответствии с результатами выполненного РСА (Таблица 10).

Таблица 10. Сравнение параметров экспериментальной и смоделированной кристаллической упаковки сокристалла БТФ–нитробензол (1:1).

	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\alpha/\text{град}$	$\beta/\text{град}$	$\gamma/\text{град}$	$\rho/\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$U_{\text{решетки}}/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$
Расчеты	6.41	18.70	12.58	90	104	90	1.72	42.95
Эксп.	6.55	17.70	12.49	90	102	90	1.76	—

Как видно из Рис. 7, расчетная структура совпадает с экспериментальной.

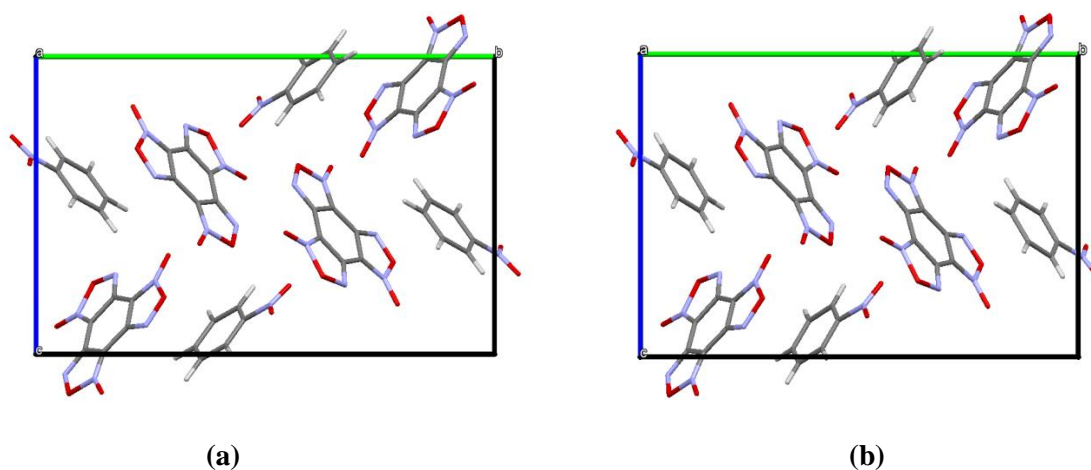


Рис. 7. Расчетная (а) и экспериментальная (б) упаковки сокристалла БТФ с нитробензолом (1:1). Проекция со стороны a .

Выполненное моделирование структуры сокристаллов БТФ–1,2-ДНБ не выявило энергетической возможности образования сокристаллической упаковки ни в одном из рассмотренных (1:1, 1:2, 1:3) соотношений компонентов, поскольку процессы

сокристаллизации не имели энергетического выигрыша (ΔU равны 0.61, 3.64, 6.91 ккал/моль, соответственно). Попытки экспериментального получения этих сокристаллов не увенчались успехом.

Ранее сообщалось (Yang, 2014) о получении сокристалла БТФ–1,3-ДНБ в соотношении (1:1). Однако ссылка на кристаллическую структуру в Кембриджской базе данных, которая указана в статье, соответствует не сокристаллу БТФ–1,3-ДНБ, а сокристаллу БТФ–ТНТ. Проведенное нами сканирование ППЭ сокристаллической структуры БТФ–1,3-ДНБ выявило наиболее выгодную упаковку в пространственной группе $P2_1/c$, $Z=4$. Параметры элементарной ячейки, приведенные в статье, сильно отличаются от рассчитанных нами. Кроме того, отсутствие cif-файла, ассоциированного с этой статьей в Кембриджской базе данных (CCDC), дает повод усомниться в качестве проведенного исследования. Из-за несоответствия расчетных параметров э.я. с параметрами, приведенными в указанной статье, нами была предпринята попытка повторного получения сокристалла БТФ–1,3-ДНБ с заменой растворителя на более полярный, в результате были получены сокристаллы в соотношении (1:1), которые исследованы методом РСА (Таблица 11). Экспериментальные параметры э.я. РСА подтвердили правильность рассчитанной нами кристаллической упаковки.

Таблица 11. Сравнение рассчитанной и экспериментальной структур сокристаллов БТФ–1,3-ДНБ (1:1).

	a/Å	b/Å	c/Å	α /град	β /град	γ /град	ρ / г·см ⁻³	$U_{\text{решетки}}/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$
Расчет	7.41	17.62	12.20	90	93	90	1.72	-47.60
Эксп.*	7.18	17.28	12.48	90	94	90	1.76	—
Эксперимент (Yang, 2014)	9.36	13.00	14.91	90	96	90	1.74	—

*Наши данные.

Моделирование кристаллического строения сокристаллов БТФ–1,4-ДНБ с различным соотношением компонентов в наиболее распространенных пространственных группах и оценка их энергии сокристаллизации выявило энергетическую предпочтительность образования сокристалла с необычным, ранее не известным соотношением коформеров (3:1). Проведенное нами экспериментальное получение и исследование этого сокристалла методами РСА, полностью подтвердило результаты теоретического предсказания, а расчетные данные упаковки находятся в хорошем соответствии с экспериментальными (Таблица 12, Рис. 8).

Таблица 12. Сравнение параметров экспериментальной и смоделированной кристаллической упаковки сокристалла БТФ–1,4-ДНБ (3:1).

	a/Å	b/Å	c/Å	α /град	β /град	γ /град	ρ / г·см ⁻³	$U_{\text{решетки}}/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$
Расчет	12.29	12.57	12.72	105	99	113	1.84	-100.46
Эксп.	12.08	12.36	12.68	107	95	112	1.88	—

Сокристалл, содержащий 3 молекулы БТФ на 1 молекулу другого компонента, неизвестен и был получен впервые.

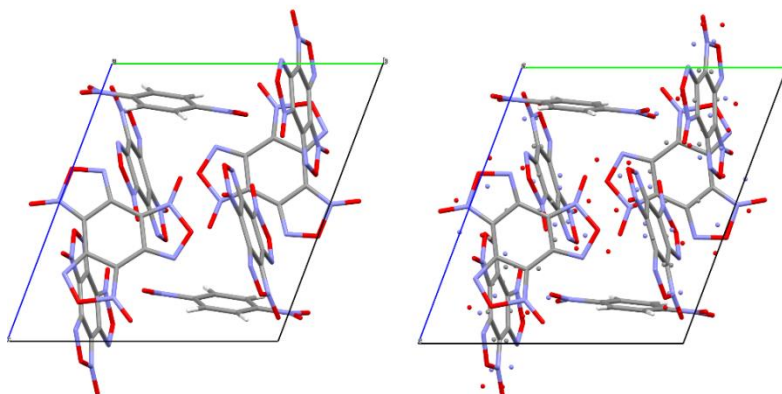


Рис. 8. Общий вид упаковок сокристалла БТФ–1,4-ДНБ (3:1): (слева) – смоделированная упаковка, (справа) – экспериментальная структура.

Ранее были получены и изучены экспериментально сокристаллы БТФ с 1,3,5-тринитробензолом в соотношении компонентов (1:1), которые формируются в пространственной группе $P2_1/c$, $Z=4$ с плотностью $1.81 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и энергией кристаллической решетки $-50.94 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ (Табл. 13).

Таблица 13. Параметры экспериментальной и смоделированной кристаллических упаковок сокристалла БТФ–1,3,5-ТНБ (1:1).

	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\alpha/\text{град}$	$\beta/\text{град}$	$\gamma/\text{град}$	$\rho / \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$U_{\text{решетки}}/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$
Расчет	9.95	11.80	14.64	90	101	90	1.83	-50.94
Эксп. (Zhang, 2013)	9.55	12.57	14.45	90	100	90	1.81	—

Как следует из Таблицы 13, отличия в параметрах э.я. между экспериментальной и предсказанной структурой БТФ–1,3,5-ТНБ (1:1) минимальны.

Наиболее глубокий минимум соответствующий сокристаллической структуре БТФ с гексанитробензолом (ГНБ) обнаружен в пространственной группе $P2_1/c$, $Z=4$ с параметрами элементарной ячейки: $a, b, c = 23.58, 8.85, 9.58 \text{ Å}$, $\alpha, \beta, \gamma = 90, 91, 90^\circ$ и плотностью упаковки $1.992 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Предполагалось, что геометрия комплекса БТФ и ГНБ, будет аналогична комплексам ТНБ–БТФ, ТНТ–БТФ с π - π -стэкинг взаимодействием между нитрогруппой и ядром БТФ. Однако на основе выполненного квантово-химического расчета электростатического потенциала было определено, что ароматическое ядро ГНБ является более обедненным электронной плотностью, по сравнению с ядром БТФ. Мы полагаем, что именно по данной причине в предсказанной нами упаковке нитрогруппы ГНБ не образуют с БТФ Т-образный комплекс. Смоделированный кристалл состоит из комплексов, образованных взаимодействием N -оксидной группы фуросана и бензольным кольцом ГНБ, а также взаимодействием БТФ–БТФ, аналогичным тому, что присутствует в сокристаллах БТФ–1,3-ДНБ и БТФ–1,4-ДНБ.

Возможность сокристаллизации БТФ с бензолом и нитроаренами оценивалась по величине энергии сокристаллизации (формула 4). Результаты этой оценки представлены в Таблице 14.

Таблица 14. Энергии сокристаллизации (ΔU) БТФ с нитробензолами с различным соотношением компонентов.

Сокристаллы	$\Delta U/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$				
	(1:1)	(1:2)	(1:3)	(2:1)	(3:1)
БТФ-бензол	-4.33	—	—	—	—
БТФ-НБ	-1.68	-2.18	-3.28	-2.03	0.29
БТФ-1,2-ДНБ	0.61	3.64	6.91	1.97	4.05
БТФ-1,3-ДНБ	0.79	3.37	8.75	1.43	2.84
БТФ-1,4-ДНБ	1.09	3.47	3.30	1.29	-0.91
БТФ-1,3,5-ТНБ	-1.31	0.16	0.52	—	—
БТФ-ГНБ	0.5	—	—	—	—

Как следует из представленных данных, при сокристаллизации БТФ с нитробензолом энергетически возможно образование сокристаллов с соотношениями компонентов (1:1, 1:2, 1:3, 2:1). По-видимому, ключевую роль в образовании этих композиций играют именно термодинамические факторы самого процесса сокристаллизации (градиент температуры, скорость охлаждения, используемый растворитель). Нами был получен и исследован экспериментально сокристалл БТФ с НБ с соотношением компонентов (1:1). Экспериментально подтверждено и образование сокристаллов БТФ-бензол (1:1), БТФ-нитробензол (1:1), БТФ-1,4-динитробензол (3:1), БТФ-1,3-динитробензол (1:1), а их строение исследовано методами РСА.

Расчеты детонационных характеристик и параметров безопасности (чувствительности к удару) коформеров и сокристаллов БТФ с нитробензолами, представлены в Таблице 15.

Таблица 15. Физико-химические характеристики* базовых соединений и их сокристаллов с БТФ в соотношении компонентов (1:1).

Соединение	$\rho/\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$Q/\text{ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$	$\Pi/\%$	$D/\text{м}\cdot\text{сек}^{-1}$	$P/\text{ГПа}$	$P_{cr}/\text{ГПа}$	$E_{50}/\text{Дж}$
Гексоген	1.800	1625	100.0	8800	35.00	2.19	9.0
БТФ	1.901	1670	103.3	8620	36.00	1.14	17.0
НБ	1.430	566	51.4	4730	10.00	16.76	210.0
1,2-ДНБ	1.640	888	74.3	6460	20.00	6.05	43.2
1,3-ДНБ	1.620	853	72.9	6400	19.00	64.70	46.5
1,4-ДНБ	1.680	862	75.5	6560	21.00	7.25	50.4
1,3,5-ТНБ	1.720	1068	83.2	7230	25.00	2.55	15.0
ГНБ	1.973	1711	111.7	9330	38.00	0.23	2.0
БТФ-НБ	1.720	1110	86.1	7380	27.00	4.02	32.0
БТФ-1,2-ДНБ	1.790	1190	91.3	7800	30.00	2.71	19.0
БТФ-1,3-ДНБ	1.750	1170	88.5	7630	29.00	2.53	19.0
БТФ-1,4-ДНБ	1.800	1170	91.2	7800	31.00	2.84	20.0
БТФ-1,3,5ТНБ	1.806	1240	93.5	8030	32.00	1.85	11.0

БТФ–ГНБ	1.998	1570	108.4	9070	38.00	0.64	4.0
---------	-------	------	-------	------	-------	------	-----

*Q – теплота взрыва.

Π – метательная способность (% по отношению к гексогену).

D – скорость детонации.

P – давление детонации, P_{кр} - критическое давление инициирования детонации.

E₅₀ – энергия груза, падение которого приводит к инициированию взрыва с 50% вероятностью.

Как следует из представленных данных, наибольшей энергоемкостью из всех рассмотренных композиций обладает сокристалл БТФ–ГНБ (1:1). По теплоте взрыва Q и метательной способности он уступает исходному ГНБ, но менее опасен в обращении за счет большей устойчивости к механическому удару и за счет меньшего критического давления инициирования детонации. Тем не менее, уровень опасности этого сокристалла неприемлемо высок с точки зрения перспектив его использования во взрывчатых композициях.

Сокристалл БТФ–НБ (1:1) можно рассматривать как малочувствительное взрывчатое вещество. Сокристаллы БТФ с разными изомерами динитробензола уступают гексогену по мощности, но менее опасны. В целом, все представленные сокристаллы (кроме БТФ–ГНБ) по энергии уступают гексогену. Сокристалл БТФ–ГНБ менее перспективен по величине метательной способности и более опасен с точки зрения устойчивости к удару, чем гексоген, и потому не представляет интереса для разработки взрывчатых составов на его основе.

Основные результаты и выводы

1. На основе метода Атом-Атомных Потенциалов в комбинации с методами квантовой химии разработана эффективная методика моделирования кристаллического строения и оценки энтальпий сублимации полиазотных соединений различных химических классов и сокристаллических форм. Оптимизированы наборы потенциалов и рекомендованы оптимальные модели молекулярно-электростатического потенциала.
2. Выполнено моделирование кристаллического строения и рассчитаны энтальпии сублимации широкого круга азолов.
3. Показано, что образование кристалла изомерной формы БТФ энергетически выгоднее, чем образование гибридного кристалла, содержащего смесь стабильного и метастабильного изомеров БТФ.
4. Осуществлен структурный поиск сольвата ФТДО–бензол в 13 наиболее распространенных пространственных группах симметрии. Результаты моделирования совпадают с данными РСА, что позволили выполнить прогнозирование кристаллического строения индивидуального ФТДО и оценить его физико-химические характеристики. Молекулярно-кристаллическая плотность ФТДО ($1.85 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$) значительно выше, чем плотность его сокристалла с бензолом ($1.55 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$).
5. Смоделированы структуры сокристаллов ФТДО–БТФ с различным соотношением компонентов. Показана термодинамическая предпочтительность образования сокристалла ФТДО–БТФ в соотношении (3:1), которая подтверждена экспериментально.
6. Выполнен структурный поиск оптимальных упаковок и определено кристаллическое строение сокристаллов ФТДО–нитробензолы (нитробензол, *o*-, *m*-, *p*-динитробензолы, 1,3,5-тринитробензол и гексанитробензол) в соотношении компонентов (1:1). Оценены энергии образования и сокристаллизации. Полученные данные свидетельствуют об энергетическом выигрыше образования сокристаллов ФТДО–НБ (1:1), ФТДО–1,4-ДНБ

- (1:1) и ФТДО–ТНБ (1:1), что делает их приоритетными для экспериментального получения.
7. Моделирование строения выполнено для индивидуальных коформеров и сокристаллов БТФ с энергоемкими нитросоединениями ароматического ряда в соотношении компонентов (1:1), (1:2), (1:3) и (2:1), (3:1). Оценка энергий сокристаллизации позволила спрогнозировать возможность образования ряда сокристаллов:
 - 7.1. Термодинамически эффективна сокристаллизация БТФ с нитробензолом при соотношении компонентов (1:1, 1:2, 1:3, 2:1). Сокристалл БТФ–НБ (1:1) был получен и исследован экспериментально.
 - 7.2. Реализована спрогнозированная возможность получения сокристалла БТФ с *m*-динитробензолом (1:1). Сокристалл получен и исследован методом РСА.
 - 7.3. Теоретическая оценка получения сокристалла БТФ с *n*-динитробензолом при соотношении компонентов (3:1) была подтверждена экспериментально РСА. Сокристаллы, содержащие три молекулы БТФ и одну молекулу коформера, ранее были неизвестны.
 - 7.4. Оценка сокристаллизации БТФ с 1,3,5-ТНБ в соотношении компонентов (1:1) свидетельствовала о возможности его получения. Смоделированная структура сокристалла соответствует экспериментальной.
 8. Рассчитанные физико-химические характеристики и параметры безопасности соединений свидетельствуют о том, что сокристалл БТФ–НБ можно рассматривать как малочувствительное ВВ. Сокристаллы БТФ с разными изомерами динитробензола уступают гексогену по мощности, но менее опасны. Наибольшей энергоемкостью из всех рассмотренных сокристаллов обладает состав БТФ–ГНБ (1:1), однако уровень опасности его использования неприемлемо высок.

Статьи в журналах из перечня ВАК:

1. **Baraboshkin N.M.**, Zelenov V.P., Dzyabchenko A. V., Fedyanin I. V., Pivina T.S. X-ray study and computational model of the solid solvate of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-dioxide (FTDO) with benzene and ab initio crystal structure prediction of pure FTDO // J. Mol. Struct. – 2019 – Vol. 1190. – P. 135–143.
2. Khakimov D.V., Zelenov V.P., **Baraboshkin N.M.**, Pivina T.S. The unusual combination of beauty and power of furoxano-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides: a theoretical study of crystal structures // J. Mol. Model. – 2019 – . Vol. 25, № 4. – P. 107–116.
3. Zelenov V.P., **Baraboshkin N.M.**, Khakimov D. V., Muravyev N. V., Meerov D.B., Troyan I.A., Pivina T.S., Dzyabchenko A. V., Fedyanin I. V. Time for quartet: The stable 3 : 1 cocrystal formulation of FTDO and BTF-a high-energy-density material // CrystEngComm. – 2020 – . Vol. 22, № 29. – P. 4823–4832.
4. **Барабошкин Н.М.**, Нестеров И.Д., Пивина Т.С. Моделирование кристаллического строения и изомеризации бензотрифуроксана // Горение и взрыв. – 2020 – . Т. 13, № 3. – С. 129–135.
5. **Baraboshkin N.M.**, Stratulat A.M., Pivina T.S. Theoretical estimation of the sublimation enthalpy of azoles // Russ. Chem. Bull. – . 2021 – . Vol. 70, № 10. – P. 1893–1899.
6. **Барабошкин Н.М.**, Хакимов Д.В., Зеленов В.П., Смирнов А.С., Пивина Т.С. Прогнозирование кристаллического строения и оценка физико-химических характеристик

сокристаллов бензотрифуроксана с нитробензолом // Горение и взрыв. – . 2021 – . Т. 14, № 4. – С. 104–111.

7. **Baraboshkin N.M.**, Khakimov D. V., Pivina T.S. Crystal structure simulation and estimation of the cocrystallization energy for [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine-4,6-dioxide with nitrobenzenes // Russ. Chem. Bull. 2022 711 – . 2022 – . Vol. 71, № 1. – P. 38–43.
8. **Baraboshkin N.M.**, Zelenov V.P., Minyaev M.E., Pivina T.S. Quest: structure and properties of BTF-nitrobenzene cocrystals with different ratios of components // CrystEngComm – . 2022 – . Vol. 24, № 2. – P. 235–250.

Тезисы и материалы докладов конференций:

Барaboшкин Н.М., Дзябченко А.В. Модель эффективных зарядов и предсказание кристаллической упаковки Фуразантетразиндиоксида(ФТДО). XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, 12-15 марта 2018 (Московская область, Клязьма);

Барaboшкин Н.М., Дзябченко А.В., Федянин И.В., Зеленов В.П. Модель электростатического потенциала молекулы и глобальный поиск оптимальных кристаллических упаковок Фуразантетразиндиоксида (FTDO). IX Национальная кристаллохимическая конференция, 4-8 июня 2018 (Суздаль);

Барaboшкин Н.М., Дзябченко А.В. , Зеленов В.П. Моделирование строения и оценка термодинамической устойчивости комплексов фуразанотетразиндиоксида (ФТДО) с бензотрифуроксаном (БТФ). VIII Молодежная Конференция ИОХ РАН, 22-23 мая 2018 (Москва);

Baraboshkin N.M., Khakimov D.V., Dzyabchenko A. V., Pivina T.S. Simulation of benzotrifuroxan and hexanitrobenzene cocrystal (1 :1) structure The 23-th International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials", NTREM-2020, April 1-3, 2020 (Pardubice, Czech Republic);

Барaboшкин Н.М., Нестеров И.Д., Пивина Т.С. Моделирование кристаллического строения и изомеризации бензотрифуроксана. Ежегодная научная конференция Отдела горения и взрыва ИХФ РАН-2021, 10-12 февраля 2021 (Москва)

Барaboшкин Н.М., Хакимов Д.В., Зеленов В.П., Смирнов А.С., Пивина Т.С. Прогнозирование кристаллического строения и оценка физико-химических характеристик сокристаллов бензотрифуроксана с нитробензолом. Ежегодная научная конференция Отдела горения и взрыва ИХФ РАН-2022, 9-11 февраля 2022 (Москва);

Зеленов В. П., Пивина Т. С., Хакимов Д. В., Миняев М. Е., **Барaboшкин Н. М.**, Пивкина А. Н. Сокристаллы как перспектива эффективных энергоемких композиций. XVII Международный симпозиум по фундаментальным и прикладным проблемам науки, посвященном 50-летию Уральской школы науки и технологий, 6-8 сентября 2022, (Миасс, Россия).