

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ АЗОЛО-БИС(ТЕТРАЗОЛО)АЗИНОВ*

© 2026 В.М. Волохов¹, Е.С. Амосова¹, В.В. Парахин², Д.Б. Лемперт¹,
О.А. Гончарова¹, В.В. Воеводин³

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (142432 Черноголовка, пр. Ак. Семенова, д. 1),

²Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН
(119991 Москва, Ленинский пр., д. 47),

³Научно-исследовательский вычислительный центр
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
(119234 Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 4)

E-mail: vvm@icp.ac.ru, aes@icp.ac.ru, parakhin@ioc.ac.ru,
lempert@icp.ac.ru, goa@icp.ac.ru, voevodin@parallel.ru

Поступила в редакцию: 17.04.2026

Высокоэнергетические соединения широко применяются в различных областях промышленности и техники, что обуславливает актуальность разработки новых веществ этого типа и исследования их свойств. В работе представлено квантово-химическое исследование шести высокоэнергетических тетрациклов на основе бис(тетразоло)азинов, аннелированных незамещенными азолами. Цель исследования — определение ключевой энергетической характеристики этих соединений, энтальпии образования в газообразном состоянии, и анализ ее зависимости от молекулярной структуры. Расчеты выполнены в программном комплексе Gaussian 09 методами теории функционала плотности B3LYP/6-311+G(2d,p) и B3LYP/cc-pVTZ, комбинированным методом G4MP2, а также с использованием реализации G4MP2 в программном комплексе NWChem. Энтальпии образования определяли на основе реакций атомизации и изодесмических реакций. Показано, что энтальпия образования в целом возрастает при увеличении содержания азота и числа эндотермических связей в аннелированном азольном фрагменте; максимальное значение получено для трис(тетразоло)-s-триазины. Результаты реализации G4MP2 в NWChem хорошо согласуются с расчетами Gaussian 09, а использование нескольких вычислительных узлов позволяет уменьшить время выполнения задач. Рассчитаны и проанализированы ИК-спектры исследуемых соединений, установлено соответствие характеристических полос поглощения структурным фрагментам молекул. Квантово-химические расчеты выполнены с использованием суперкомпьютера «Ломоносов-2».

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, высокоэнергетические материалы, энтальпия образования, тетрациклические соединения, трис(азоло)азины, трис(тетразоло)[1,3,5]триазины.

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Волохов В.М., Амосова Е.С., Парахин В.В., Лемперт Д.Б., Гончарова О.А., Воеводин В.В. Квантово-химическое исследование некоторых высокоэнергетических азола-бис(тетразоло)азинов // Вестник ЮУрГУ. Серия: Вычислительная математика и информатика. 2026. Т. 15, № 2. С. 65–81. DOI: 10.14529/cmse260204.

Введение

Высокоэнергоемкие соединения (ВЭС) являются уникальными веществами, обладающими большим запасом химической энергии, которая может быть контролируемо высво-

*Статья рекомендована к публикации Программным комитетом Всероссийской научной конференции с международным участием «Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ) 2026».

бождена в процессе горения или детонации. Одной из ключевых характеристик, определяющих энергетический потенциал ВЭС, является энтальпия образования (ΔH_f) [1–6]. Высокую величину ΔH_f ВЭС обеспечивает объединение нескольких азотистых гетероароматических ядер в конденсированную гетероциклическую систему [7–10]. Ранее наша научная группа с помощью квантово-химических вычислений выполнила исследования взаимосвязи структуры и ΔH_f ряда тетрациклических соединений, в которых бензол или 1,3,5-триазин конденсированы с тремя пиррольными, имидазольными, пиразольными, 1,2,3- или 1,2,4-триазольными циклами [11–17]. Но наибольшей величины ΔH_f в этой серии соединений позволяет достичь включение в тетрациклическую структуру тетразольных колец [18–20]. Настоящая работа посвящена изучению параметров структуры и энтальпии образования в газовой фазе ($\Delta H_{f(g)}^0$) ряда незамещенных конденсированных тетрациклов **1–6** (рис. 1), в которых центральное пиразиновое, 1,2,4- или 1,3,5-триазиновое ядро аннелировано с двумя тетразольными кольцами, а также с дополнительным пиррольным, имидазольным, пиразольным, 1,2,3-триазольным, 1,2,4-триазольным или тетразольным циклом:

- пирроло[1,2-b]бис(тетразоло)[1,5-d:5',1'-f][1,2,4]триазин (**1**),
- имидазо[1,5-b]бис(тетразоло)[1,5-d:5',1'-f][1,2,4]триазин (**2**),
- пиразоло[1,5-b]бис(тетразоло)[1,5-d:5',1'-f][1,2,4]триазин (**3**),
- [1,2,4]триазоло[1,5-b]бис(тетразоло)[1,5-d:5',1'-f][1,2,4]триазин (**4**),
- 8Н-[1,2,3]триазоло[4,5-e]бис(тетразоло)[1,5-a:5',1'-c]пиразин (**5**),
- трис(тетразоло)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]триазин (**6**),

являющиеся пока гипотетическими структурами, из которых ранее как ВЭС теоретически рассматривался только тетрацикл **6** [21–24]. Указанные характеристики были установлены в результате высокопроизводительных квантово-химических расчетов. При этом следует отметить, что в представленных структурах отсутствуют атомы-окислители, поэтому коэффициент насыщения кислородом ($C_xH_yN_wO_z$ $\alpha = 2z/(4x + y)$) для всех этих соединений равен нулю $\alpha = 0$.

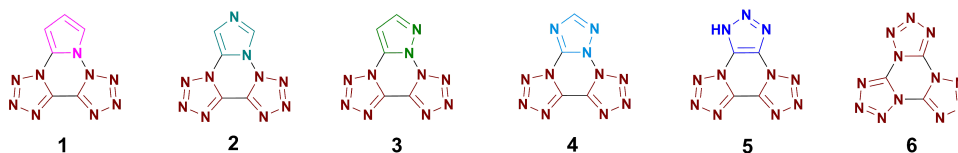


Рис. 1. Объекты исследования — ряд незамещенных азоло-ди(тетразоло)азинов **1–6**

Статья организована следующим образом. В разделе 1 представлена методика исследования. Раздел 2 посвящен обсуждению полученных результатов. В разделе 3 рассматриваются особенности проведения расчетов. В заключении изложены краткий обзор основных результатов исследования и выводы.

1. Методика исследования

Для расчетов использовали квантово-химические комплексы Gaussian 09 [25] и NWChem [26]. Геометрия изучаемых молекул была определена путем полной оптимизации всех геометрических параметров с использованием гибридного функционала плотности B3LYP [27, 28] с базисом 6-311+G(2d,p). Последующий расчет колебательных частот, выполненный с использованием аналитических первых и вторых производных без учета ангармонических поправок (отсутствие мнимых частот), подтвердил стабильность получен-

ных конфигураций. Энтальпия образования в газовой фазе ($\Delta H_{f(r)}^0$) исследуемых веществ рассчитана с использованием метода гибридного функционала плотности B3LYP [27, 28] с базисным набором *сс*-pVTZ [29] и 6-311+G(2d,p) и с использованием комбинированного метода G4MP2 [30, 31]. Для расчетов $\Delta H_{f(r)}^0$ в программе NWChem был написан модуль, воспроизводящий последовательность вычислений комбинированного метода G4MP2 по соответствующим формулам, опубликованным ранее в работах [31, 32],

$$E_0[G4(MP2)] = CCSD(FC, T)/6 - 31G(d) + \Delta E_{MP2} + \Delta E_{HF} + \Delta E(SO) + E(HLC) + E(ZPE),$$

где $CCSD(FC, T)/6-31G(d)$ — это расчет энергии на уровне теории связанных кластеров с учетом тройных возбуждений $CCSD(T)$ с базисным набором 6-31G(d) при использовании приближения замороженного остова; ΔE_{MP2} и ΔE_{HF} — энергетические поправки, рассчитанные соответственно методами MP2 и HF; $\Delta E(SO)$ — спин-орбитальная поправка, $E(HLC)$ — поправка высшего уровня, а $E(ZPE)$ — энергия нулевых колебаний.

Расчет ИК-спектров поглощения проводили с использованием метода гибридного функционала плотности B3LYP с базисом *сс*-pVTZ с введением масштабирующего коэффициента 0.967 [33].

Расчет ΔH_f^0 исследуемых веществ проводили с помощью двух подходов:

- на основе реакции атомизации,
- на основе схем изодесмических реакций образования вещества.

Расчет методом, основанным на реакции атомизации для молекулы с формулой $C_xH_yN_z$, включал следующие этапы:

1. Определение энергии атомизации по формуле:

$$\sum D_0 = xE_0(C) + yE_0(H) + zE_0(N) - E_0(C_xH_yN_z),$$

где $E_0(C)$, $E_0(H)$, $E_0(N)$ и $E_0(C_xH_yN_z)$ — рассчитанные полные энергии атомов и молекул.

2. Определение ΔH_f^0 при температуре 0 K:

$$\Delta H_f^\circ(C_xH_yN_z, K0) = x\Delta H_f^\circ(C, K0) + y\Delta H_f^\circ(H, K0) + z\Delta H_f^\circ(N, K0) - \sum D_0,$$

где первые три слагаемых — это энтальпии образования атомов в газовой фазе, взятые из баз данных NIST-JANAF [34].

3. Определение ΔH_f^0 при температуре 298.15 K:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(C_xH_yN_z, K298) = & \Delta H_f^\circ(C_xH_yN_z, K0) + \\ & + (H^0(C_xH_yN_z, K298) - H^0(C_xH_yN_z, K0)) - \\ & - x(H^0(C, K298) - H^0(C, K0)) - \\ & - y(H^0(H, K298) - H^0(H, K0)) - \\ & - z(H^0(N, K298) - H^0(N, K0)), \end{aligned}$$

где второе слагаемое получают с помощью квантово-химического расчета, а с третьего по шестое слагаемые известны из эксперимента (или рассчитаны из экспериментальных молекулярных констант).

Для расчета ΔH_f^0 использовали следующие схемы изодесмических реакций, представленные на рис. 2. В расчете использовали полные энергии реагентов и продуктов реакций, рассчитанные с использованием гибридного функционала плотности B3LYP [27, 28] с базисом 6-311+G(2d,p) и энтальпии атомизации, рассчитанные с использованием комбинированного метода G4MP2 [30, 31].

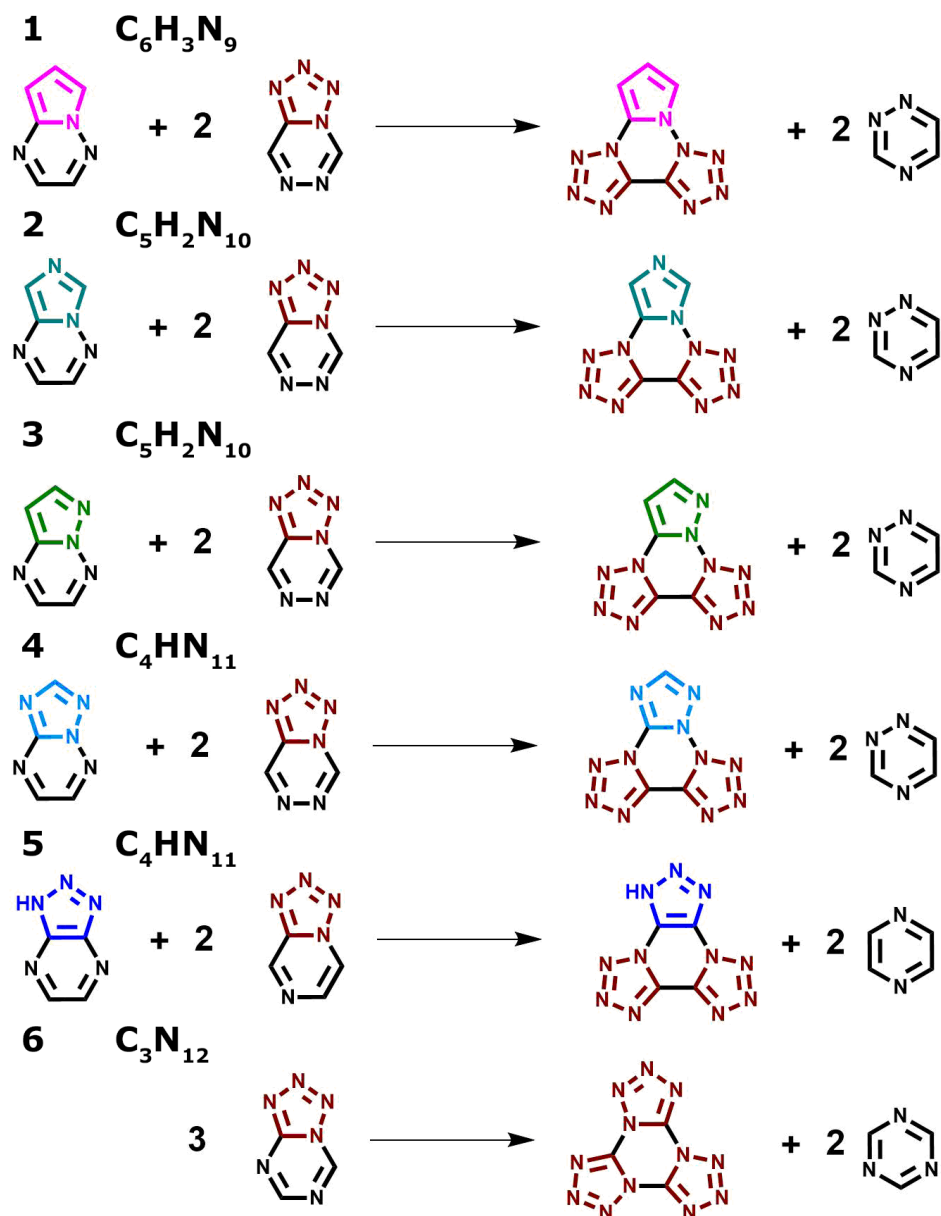


Рис. 2. Схемы изодесмических реакций, использованные для расчета энтальпии образования

2. Обсуждение результатов

2.1. Энтальпии образования

Оптимизированная геометрия представлена на рис. 3. Результаты расчетов ΔH_f^0 разными методами собраны в табл. 1.

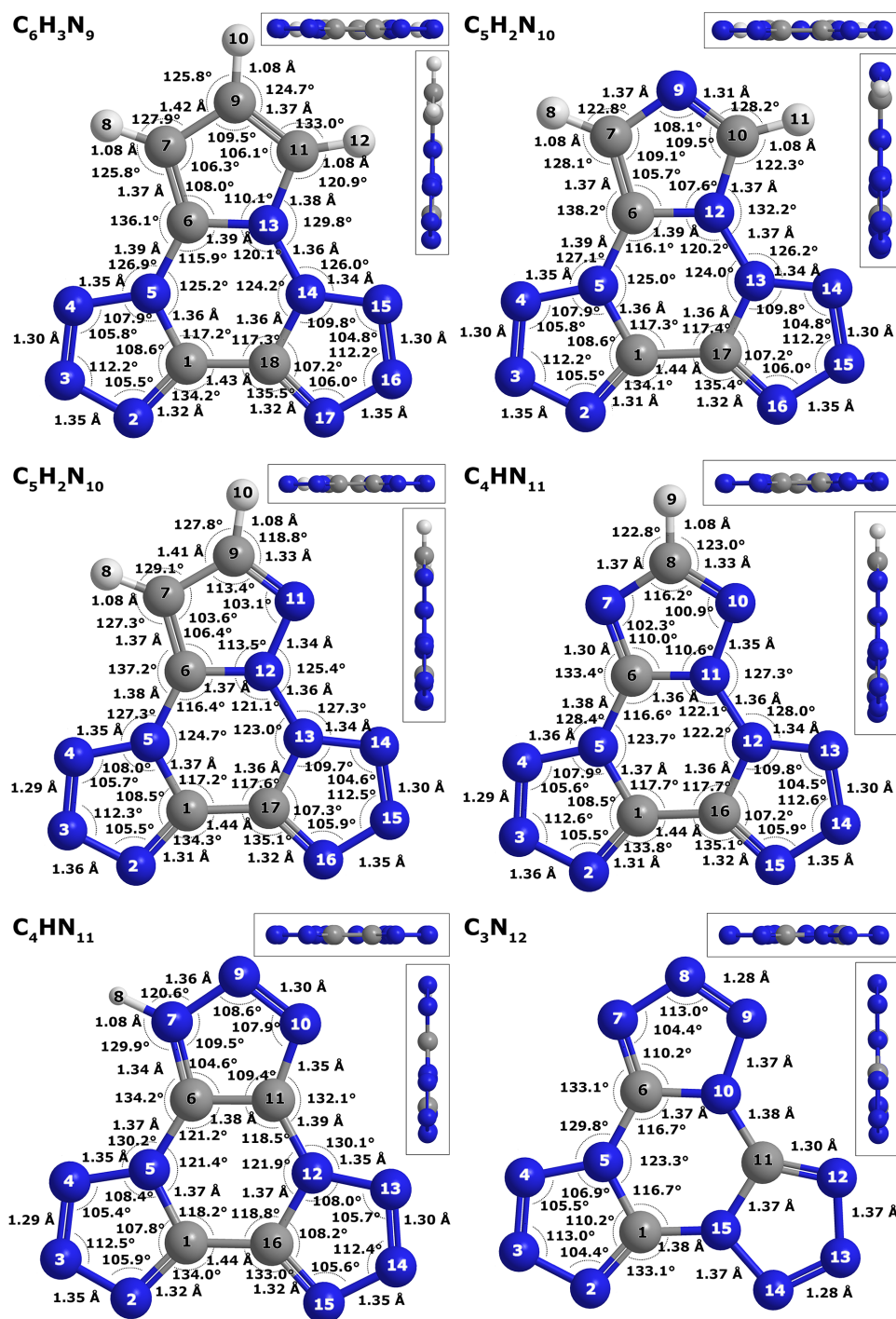


Рис. 3. Структуры и геометрические параметры (Å и °) тетрациклов 1–6 (рассчитанные на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p))

Разница между наибольшими и наименьшими значениями ΔH_f^0 , полученными с использованием различных методов и подходов к расчету, составляет 64–68 кДж/моль. Самые высокие значения ΔH_f^0 получаются при использовании теории функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-311+G(2d,p) (1108–1272 кДж/моль, среднеквадратичное отклонение (СКО) от результатов G4MP2 — 47 кДж/моль). Наименьшие значения получаются при использовании теории функционала плотности B3LYP с базисным набором с

Таблица 1. Энтальпия образования в газовой фазе исследуемых соединений **1–6**
(кДж/моль / кДж/кг)

No	Формула	N%*	$\Delta H_{f(r)}^0$				
			B3LYP/ 6-311+G(2d,p)	G4MP2	G4MP2 (NWChem)	Reaction	B3LYP/ cc-pVTZ
1	$C_6H_3N_9$	62.7	1107.9 <i>5510.6</i>	1040.5 5172.5	1041.4 <i>5179.8</i>	1043.6 <i>5188.2</i>	1042.0 <i>5182.9</i>
2	$C_5H_2N_{10}$	69.3	1141.0 <i>5647.2</i>	1089.6 5390.3	1089.6 <i>5390.3</i>	1091.6 <i>5402.9</i>	1075.4 <i>5322.8</i>
3	$C_5H_2N_{10}$	69.3	1183.2 <i>5856.3</i>	1132.5 5602.6	1133.4 <i>5609.8</i>	1133.8 <i>5611.5</i>	1117.7 <i>5532.0</i>
4	C_4HN_{11}	75.9	1205.3 <i>5936.2</i>	1169.1 5755.2	1169.3 <i>5758.9</i>	1170.1 <i>5763.0</i>	1139.5 <i>5612.3</i>
5	C_4HN_{11}	75.9	1144.2 <i>5635.5</i>	1109.2 5462.7	1109.2 <i>5463.0</i>	1111.3 <i>5473.2</i>	1079.9 <i>5318.8</i>
6	C_3N_{12}	82.4	1272.3 <i>6235.7</i>	1245.9 6106.5	1245.8 <i>6105.7</i>	1247.0 <i>6141.6</i>	1203.8 <i>5899.9</i>

* N% — массовая доля азота

тройной дзета для всех соединений, кроме **1** (1042–1204 кДж/моль, СКО — 26 кДж/моль). Наименьшее отклонение от результатов, полученных с помощью комбинированного метода G4MP2, наблюдается при использовании этого же метода, реализованного с помощью модуля в NWChem, — СКО составляет менее 1 кДж/моль. Использование изодесмических реакций в расчетах также позволяет получить результаты близкие к G4MP2, СКО — 2 кДж/моль.

Анализ полученных результатов расчета показывает, что энтальпия образования в газовой фазе $\Delta H_{f(r)}^0$ (и молярная, и удельная) в целом возрастает в ряду тетрациклов **1–6** (см. табл. 1). Изучаемые соединения различаются структурой одного из азольных циклов, аннелированных с центральным ядром, чем и обусловлена разница в величине их $\Delta H_{f(r)}^0$. Рост энтальпии образования в ряду **1–6** сопровождается ростом N% от 62.7% до 82.4% и соответствует последовательности изменения аннелированных азолов: пиррол → имидазол → пиразол → триазол → тетразол, и объясняется увеличением в этом ряду количества эндотермических связей C–N, C=N, N–N, N=N, повышающих $\Delta H_{f(r)}^0$. При этом одна из изучаемых структур — тетрацикл **5**, содержащий 1,2,3-триазольный цикл — выпадает из указанной последовательности, и связано это с тем, что в отличие от всех остальных объектов ряда соединений, построенных вокруг 1,2,4- или 1,2,3-триазинового ядра, в соединении **5** центральным кольцом является пиразин, в котором меньше эндотермических связей с атомами азота по сравнению с триазиновыми циклами и, наоборот, имеет место дополнительная связь углерод–углерод, снижающая $\Delta H_{f(r)}^0$. Следует отметить, что наибольшей энтальпией образования в рассматриваемой серии соединений обладает трис(тетразоло)-s-триазин (**6**), в структуре которого 1,3,5-триазиновое ядро аннелировано сразу с тремя высокоэнергоемкими тетразольными кольцами. Тетрацикл **6** характеризуется очень высоким содержанием азота 82.4% и его $\Delta H_{f(r)}^0$ достигает рекордного значения 1246 кДж/моль (6107 кДж/кг).

Среди исследуемых в настоящей работе соединений лишь тетрацикл **6** ранее рассматривался в литературе. В работе [24] для данного соединения приведены значения полной электронной энергии и энергии нулевых колебаний (ZPE), рассчитанные на уровне B3LYP/aug-cc-pVDZ; при этом указанные величины не использовались для оценки ΔH_f^0 и не представлены в виде термодимических характеристик. В работе [23] также приводится значение энтальпии образования 15560 кДж/кг, рассчитанное для твердой фазы в рамках DFT-подхода на уровне PBE. Указанная величина используется авторами для оценки энергетической плотности материала. В связи с этим прямое количественное сравнение данного значения с результатами настоящей работы, полученными для газовой фазы, не представляется корректным.

2.2. ИК-спектры

Рассчитанные ИК-спектры поглощения исследуемых соединений **1–6** представлены на рис. 4.

Для спектров большинства рассматриваемых соединений характерны пики интенсивности в области 1458–1444 см^{-1} , связанные с валентными колебаниями связей C=N в двух тетразольных кольцах, и в области 1595–1567 см^{-1} для соединений **1–4**, связанные с валентными колебаниями связей C–N и C–C в триазиновых кольцах. Для соединения **5** характерны валентные колебания связей C–N и C–C в пиразиновом кольце, объединенные в один пик в области 1613 см^{-1} . Для соединения **6** валентные колебания связей C=N в тетразольных кольцах объединяются с валентными колебаниями связей C=N в триазиновом кольце и отражаются на спектре в виде ярко выраженного пика в области 1581 см^{-1} .

Для спектров соединений **1–3** характерны пики в области 3186–3148 см^{-1} , связанные с валентными колебаниями связей C–H в азольных кольцах, на спектре соединения **4** валентные колебания связи C–H в триазольном кольце отражаются в виде едва заметного пика в области 3160 см^{-1} . На спектре соединения **5** можно видеть пик интенсивности в области 3513 см^{-1} , связанный с валентными колебаниями связей N–H в триазольном кольце.

Внеплоскостные деформационные колебания водородных связей отражаются на спектрах в виде пиков интенсивности в области ~ 770 и ~ 680 см^{-1} . Полосы интенсивного поглощения в области 1368–1356 см^{-1} и 1265–1243 см^{-1} на спектрах рассматриваемых соединений связаны с комбинацией различных деформационных колебаний водородных связей в азольных кольцах. Полосы интенсивного поглощения в области 1078–1043 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями связей N–N в тетразольных кольцах. Все зарегистрированные полосы соответствуют колебаниям, типичным для соответствующих функциональных фрагментов.

3. Особенности проведения расчетов

Квантово-химические расчеты проводились с использованием оборудования Суперкомпьютерного комплекса МГУ (проект 2312) [35, 36] и вычислительных ресурсов ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Большая часть расчетов проводилась в разделах суперкомпьютера «Ломоносов-2» *volta1* на процессорах Intel Xeon Gold 6142 (16 ядер, 2.60 GHz — 1331.2 GFlop/s) и *volta2* на процессорах Intel Xeon Gold 6240 (18 ядер, 2.60 GHz — 1497.6 GFlop/s) с графическими ускорителями Nvidia Tesla V100 (900-2G500-0010-000, 1246 MHz, 7 TFlop/s). Расчеты с использованием метода теории функционала плотности B3LYP с базисными наборами 6-311+G(2d,p) и cc-pVTZ для молекул данного уровня слож-

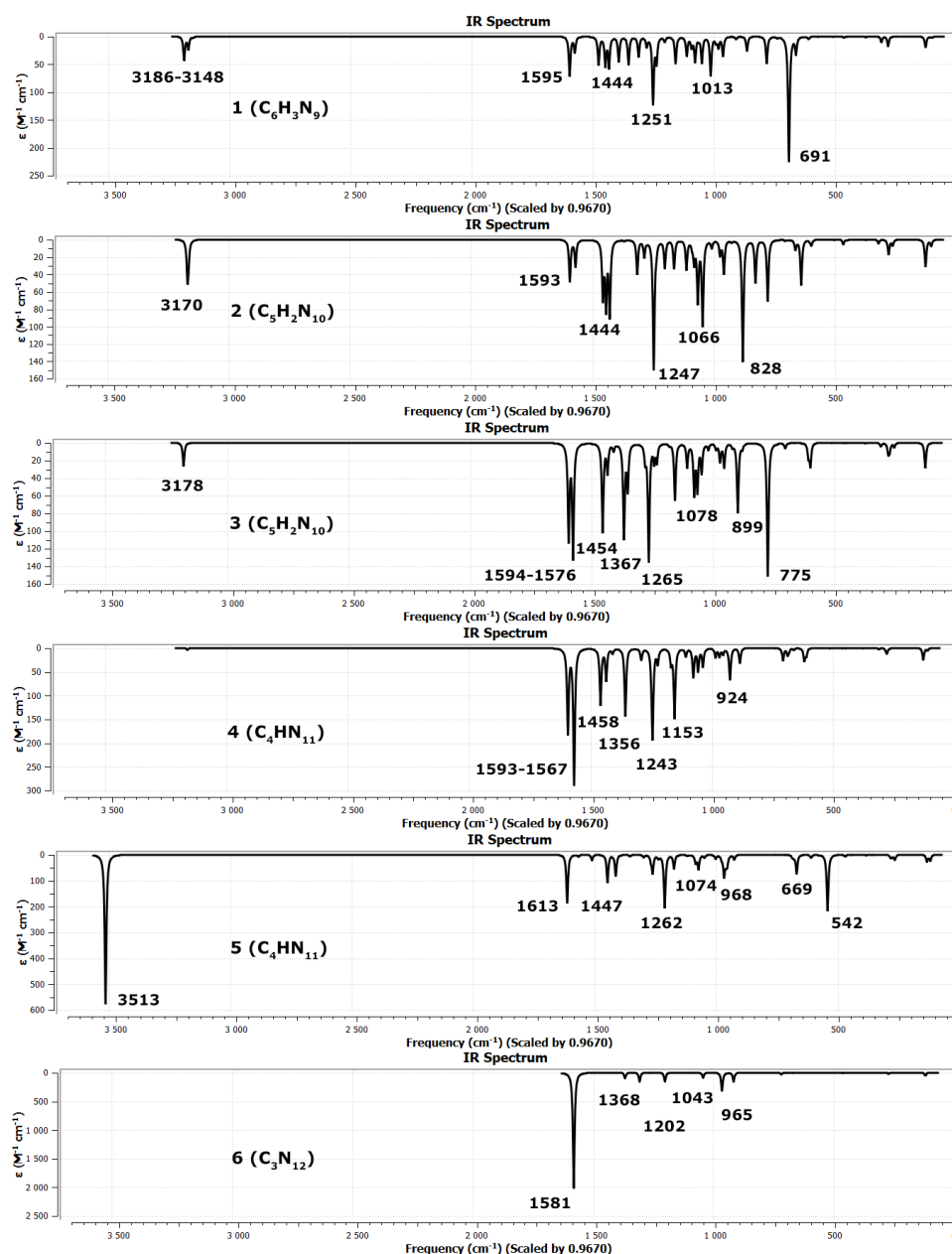


Рис. 4. ИК спектры поглощения исследуемых тетрациклов 1–6 (рассчитанные на уровне B3LYP/сс-pVTZ)

ности заняли от 13 до 24 мин в разделе *volta1* и от 11 до 18 мин в разделе *volta2*. При использовании комбинированного метода G4MP2 разница во времени расчета в разных разделах суперкомпьютера составила от 17 до 43 мин. Время расчета данным методом составило от 1 час. 23 мин для соединения **4** в разделе *volta2* до 2 час. 16 мин для соединения **1** в разделе *volta1*. Gaussian для распараллеливания использует свой функционал Linda, который не допускает распределение задач между разными узлами, но распределяет задачи между процессорами одного узла.

При расчетах с использованием программного модуля для NWChem сравнили время выполнения задач при использовании нескольких узлов раздела. Задачи запускали в разделах *volta1* и *volta2*, используя от 2 до 8 узлов на задачу (табл. 2). Для соединений **1–4** провести расчеты в разделе *volta2* на 6 и 8 узлах не представилось возможным в связи

Таблица 2. Время выполнения расчетов в NWChem в зависимости от использованных вычислительных ресурсов (час.:мин)

Соединение	Раздел суперкомпьютера	Число узлов			
		2	4	6	8
1	Volta1	1:40	0:54	0:39	0:31
	Volta2	1:04	0:44	—	—
2	Volta1	1:34	0:51	0:37	0:29
	Volta2	0:59	0:41	—	—
3	Volta1	1:35	0:51	0:37	0:31
	Volta2	1:00	0:42	—	—
4	Volta1	1:36	0:49	0:36	0:29
	Volta2	0:56	0:41	—	—
5	Volta1	1:26	0:47	0:35	0:28
	Volta2	0:55	0:40	0:35	0:33
6	Volta1	1:21	0:44	0:32	0:26
	Volta2	0:52	0:38	0:34	0:34

с большой загруженностью раздела и малым количеством доступных для использования узлов. Из табл. 2 видно, что при использовании 2 и 4 узлов на задачу время расчета ниже в разделе *volta2*, но при увеличении числа используемых узлов время выполнения задач данного уровня сильнее сокращается в разделе *volta1*.

При использовании изодесмических реакций для соединений **1–5**, где в реакции участвуют 4 соединения (два реагента и два продукта), для получения конечного результата нужно провести семь промежуточных расчетов: четыре — с использованием теории функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-311+G(2d,p) и три — с использованием комбинированного метода G4MP2. Эти промежуточные расчеты проводились как в разделе *volta2* суперкомпьютера, так и на отдельном вычислительном ресурсе с характеристиками Intel(R) Xeon(R) Gold 6140 CPU @ 2.30 GHz, RAM 259 Gb, 20Tb disk space. Суммарное время, потраченное на все промежуточные расчеты на разных ресурсах, составило 68 мин для соединения **6** (меньшее число участников реакции, и следовательно меньшее число промежуточных расчетов) и около 2 час. для соединений **1–5**, что сравнимо со временем расчета с использованием комбинированного метода G4MP2 в Gaussian 09. Однако поскольку во всех использованных изодесмических реакциях в числе реагентов и продуктов присутствуют одни и те же соединения (рис. 2), расчеты для которых выполняются лишь один раз и затем используются для всех рассматриваемых систем, суммарным временем, затраченным на эти общие расчеты (59 мин), можно пренебречь. В этом случае общее время расчетов по изодесмическим реакциям для соединений **1–5** составляет около 1 час., что существенно меньше, чем при прямом использовании комбинированного метода G4MP2.

Заключение

С использованием квантово-химического программного комплекса Gaussian 09 выполнены расчеты оптимизированной структуры, ИК-спектров и энтальпии образования в газовой фазе ряда тетрациклов на основе бис(тетразоло)азинов, аннелированных незамещенными азолами. Была проанализирована закономерность изменения энтальпии образования

в зависимости от структуры молекул исследуемых соединений (количества и видов связей, структуры гетероциклов в составе тетрацикла). Среди изученных соединений самое высокое значение энтальпии образования показал трис(тетразоло)-s-триазин, в структуре которого 1,3,5-триазиновое ядро аннелировано тремя тетразольными кольцами. Для большинства изученных тетрациклических структур энтальпия образования вычислена впервые. Для всех изученных тетрациклов проанализированы расчетные ИК-спектры и выявлено соответствие характеристических частот поглощения структурным фрагментам их молекул. Показано, что вычислительные затраты при квантово-химических расчетах энтальпии образования существенно зависят как от выбранного метода, так и от конфигурации вычислительного ресурса: прямые расчеты методом G4MP2 характеризуются высокой вычислительной стоимостью, тогда как применение изодесмических реакций и собственного модуля, реализующего метод G4MP2 в программном комплексе NWChem, обеспечивают сопоставимое качество результатов при существенно меньших затратах вычислительного времени.

Расчеты с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ и анализ результатов расчетов и вычислительных затрат выполнялись при поддержке Российского научного фонда (грант 23-71-00005). Е.С. Амосова принимала участие в проведении квантово-химических расчетов, анализе их результатов и вычислительных затрат, написании и редактировании статьи. О.А. Гончарова принимала участие в анализе результатов квантово-химических расчетов и исследовании ИК-спектров. В.М. Волохов выполнял работу в соответствии с темой государственного задания, № госрегистрации 124013100856-9. Д.Б. Лемперт выполнял работу в соответствии с темой государственного задания, № госрегистрации №. 124020100045-5. В.В. Парахин участвовал в постановке научной задачи, обзоре литературы, анализе результатов, написании и редактировании статьи. В.В. Воеводин принимал участие в проведении квантово-химических расчетов и анализе вычислительных затрат.

Литература

1. Rice B.M., Pai S.V., Hare J. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations // Combust. Flame. 1999. Vol. 118. P. 445–458. DOI: 10.1016/S0010-2180(99)00008-5.
2. Byrd E.F., Rice B.M. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. P. 1005–1013. DOI: 10.1021/jp0536192.
3. Muthurajan H., Sivabalan R., Anniyappan M., *et al.* Prediction of heat of formation and related parameters of high energy materials // J. Hazard. Mater. 2006. Vol. 133. P. 30–45. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.009.
4. Zhong L., Liu D., Hu M., *et al.* First-principles calculations of solid-phase enthalpy of formation of energetic materials // Commun. Chem. 2025. Vol. 8. P. 1–7. DOI: 10.1038/s42004-025-01544-9.
5. Larin A.A., Muravyev N.V., Pivkina A.N., *et al.* Assembly of tetrazolylfuroxan organic salts: Multipurpose green energetic materials with high enthalpies of formation and excellent detonation performance // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25. P. 4225–4233. DOI: 10.1002/chem.201806378.

6. Luk'yanov O.A., Parakhin V.V., Shlykova N.I., *et al.* Energetic N-azidomethyl derivatives of polynitro hexaazaisowurtzitanes series: CL-20 analogues having the highest enthalpy // New J. Chem. 2020. Vol. 44. P. 8357–8365. DOI: 10.1039/D0NJ01453B.
7. Gao H., Zhang Q., Shreeve J.M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019) // J. Mater. Chem. A. 2020. Vol. 8. P. 4193–4216. DOI: 10.1039/c9ta12704f.
8. Wu J.T., Xu J., Li W., Li H.B. Coplanar fused heterocycle-based energetic materials // Propellants Explos. Pyrotech. 2020. Vol. 45, no. 4. P. 536–545. DOI: 10.1002/prep.201900333.
9. Wang S., Huang Y., Ma Q., Chen F.X. Theoretical research on tricyclic-based as high-energy performance energetic materials // J. Mol. Model. 2025. Vol. 31. P. 183. DOI: 10.1007/s00894-025-06401-z.
10. Kuznetsova A.N., Leonov N.E., Anikin O.V., *et al.* Parent 1,4-dihydro-[1,2,3]triazolo[4,5-d][1,2,3]triazole and its derivatives as precursors for the design of promising high energy density materials // New J. Chem. 2025. Vol. 49. P. 311–320. DOI: 10.1039/D4NJ04427D.
11. Volokhov V., Amosova E., Parakhin V., *et al.* Quantum-Chemical Study of Some Tris(pyrrolo)benzenes and Tris(pyrrolo)-1,3,5-triazines // Supercomputing. RuSCDays 2023. Vol. 14388 / ed. by V. Voevodin, S. Sobolev, M. Yakobovskiy, R. Shagaliev. Cham: Springer, 2023. P. 177–189. Lecture Notes in Computer Science. DOI: 10.1007/978-3-031-49432-1_14.
12. Volokhov V.M., Parakhin V.V., Amosova E.S., *et al.* Quantum-Chemical Study of Some Trispyrazolobenzenes and Trispyrazolo-1,3,5-triazines // Supercomput. Front. Innov. 2024. Vol. 11, no. 3. P. 64–73. DOI: 10.14529/jsfi240304.
13. Volokhov V., Amosova E., Parakhin V., *et al.* Quantum-Chemical Simulation of Some Triimidazolobenzenes and Triimidazolo-1,3,5-Triazines // Parallel Computational Technologies. PCT 2024. Vol. 2241 / ed. by L. Sokolinsky, M. Zymbler, V. Voevodin, J. Dongarra. Cham: Springer, 2024. P. 292–303. Communications in Computer and Information Science. DOI: 10.1007/978-3-031-73372-7_21.
14. Volokhov V.M., Parakhin V.V., Amosova E.S., *et al.* Comparison of Quantum-Chemical Programs and Methods for the Calculation of Enthalpies of Formation of High-Energy Tetracyclic Compounds // Supercomput. Front. Innov. 2025. Vol. 12, no. 2. P. 60–73. DOI: 10.14529/jsfi250205.
15. Volokhov V., Amosova E., Parakhin V., *et al.* Quantum-chemical study of unsubstituted tris(triazolo)benzenes and 1,3,5-triazines // Parallel Computational Technologies. PCT 2025. Vol. 2891 / ed. by L. Sokolinsky, M. Zymbler, V. Voevodin, J. Dongarra. Cham: Springer, 2026. P. 386–397. Communications in Computer and Information Science. DOI: 10.1007/978-3-032-22051-6_21.
16. Volokhov V.M., Parakhin V.V., Amosova E.S., *et al.* Quantum-chemical study of high energy derivatives of tris(triazolo)benzenes // Lobachevskii Journal of Mathematics. 2025. Vol. 46, no. 8. P. 3883–3894. DOI: 10.1134/S1995080225610100.
17. Volokhov V.M., Parakhin V.V., Amosova E.S., *et al.* Quantum-chemical study of high energy derivatives of tris(1,2,4-triazolo)-1,3,5-triazines // Lecture Notes in Computer Science. Vol. 16196. Cham: Springer, 2026. P. 159–171. DOI: 10.1007/978-3-032-13127-0_12.
18. Chen B., Lu H., Chen J., *et al.* revealing recent progress on nitrogen-rich energetic materials based on tetrazole skeleton // Top. Curr. Chem. 2023. Vol. 381. A. 25. DOI: 10.1007/s41061-023-00435-8.

19. Manzoor S., Yin X., Zhang J.G. Nitro-tetrazole based high performing explosives: Recent overview of synthesis and energetic properties // Defence Technology. 2021. Vol. 17. P. 1995–2010. DOI: 10.1016/j.dt.2021.02.002.
20. Volokhov V., Parakhin V., Amosova E., *et al.* Quantum-chemical calculations of the enthalpy of formation of isomeric 5/6/5 tricyclic tetrazolotetrazine derivatives annelated with nitroazoles // Supercomputing. RuSCDays 2024. Vol. 15406 / ed. by V. Voevodin, A. Antonov, D. Nikitenko. Cham: Springer, 2024. P. 187–201. Lecture Notes in Computer Science. DOI: 10.1007/978-3-031-78459-0_14.
21. Hammerl A., Klapötke T.M., Rocha R. Azide–tetrazole ring–chain isomerism in polyazido-1,3,5-triazines, triazido-*s*-heptazine, and diazidotetrazines // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. P. 2210–2228. DOI: 10.1002/ejic.200600100.
22. Hu A., Zhang F. Ab initio molecular dynamics simulations on sensitivity of nitrogen-rich poly-tetrazolo energetic compounds // AIP Conference Proceedings. Vol. 1195, no. 1. American Institute of Physics, 2009. P. 809–812. DOI: 10.1063/1.3295265.
23. Hu A., Zhang F. A nitrogen-rich C₃N₁₂ solid transformed from cyanuric triazide under high pressure and temperature // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. Vol. 22. A. 505402. DOI: 10.1088/0953-8984/22/50/505402.
24. Liang X.Q., Zhou J.J., Zheng Y., Ma F. Theoretical studies on the mechanism of the azido–tetrazole of azido-*s*-triazine // Natur. Prod. Commun. 2015. Vol. 10. P. 269–272. DOI: 10.1177/1934578x1501000213.
25. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., *et al.* Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
26. 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. Vol. 181. P. 1477. DOI: 10.1016/j.cpc.2010.04.018.
27. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, no. 7. P. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.
28. Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. The performance of a family of density functional methods // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, no. 7. P. 5612–5626. DOI: 10.1063/1.464906.
29. Dunning T.H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, no. 2. P. 1007–1023. DOI: 10.1063/1.456153.
30. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127, no. 12. A. 124105. DOI: 10.1063/1.2770701.
31. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. *Gn* theory // Comput. Mol. Sci. 2011. Vol. 1, no. 5. P. 810–825. DOI: 10.1002/wcms.59.
32. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126, no. 8. P. 084108. DOI: 10.1063/1.2436888.
33. CCCBDB Vibrational Frequency Scaling Factors. URL: <https://cccbdb.nist.gov/vsfx.asp> (дата обращения: 25.12.2025).

34. NIST-JANAF Thermochemical Tables. URL: <https://janaf.nist.gov/> (дата обращения: 25.12.2025).
35. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A., *et al.* Supercomputer Lomonosov-2: large-scale, deep monitoring and online analytics for the user community // Supercomput. Front. Innov. 2019. Vol. 6, no. 2. P. 4–11. DOI: 10.14529/jsfi190201.
36. Nikitenko D.A., Voevodin V.V., Zhumatiy S.A. Deep analysis of job state statistics on Lomonosov-2 supercomputer // Supercomput. Front. Innov. 2019. Vol. 5, no. 2. P. 4–10. DOI: 10.14529/jsfi180201.

Волохов Вадим Маркович, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник, отдел вычислительных ресурсов, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (Черноголовка, Российская Федерация)

Амосова Елена Сергеевна, научный сотрудник, отдел вычислительных ресурсов, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (Черноголовка, Российская Федерация)

Парахин Владимир Валерьевич, к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория органического синтеза, Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН (Москва, Российская Федерация)

Лемперт Давид Борисович, к.х.н., главный научный сотрудник, отдел горения и взрыва, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (Черноголовка, Российская Федерация)

Гончарова Ольга Андреевна, младший научный сотрудник, отдел функциональных материалов для химических источников энергии, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (Черноголовка, Российская Федерация)

Воеводин Владимир Валентинович, чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н., директор, научно-исследовательский вычислительный центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF SOME HIGH-ENERGY
AZOLO-BIS(TETRAZOLO)AZINES© 2026 V.M. Volokhov¹, E.S. Amosova¹, V.V. Parakhin², D.B. Lempert¹,
O.A. Goncharova¹, V.V. Voevodin³¹*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS
(pr. Ac. Semenova 1, Chernogolovka, 142432 Russia),*²*N.D. Zelinskiy Institute of Organic Chemistry RAS
(pr. Leninskiy 47, Moscow, 119991 Russia),*³*Research Computing Center of Lomonosov Moscow State University
(bldg. 4, Leninskie Gory 1, 119234 Russia)**E-mail: vvm@icp.ac.ru, aes@icp.ac.ru, parakhin@ioc.ac.ru,
lempert@icp.ac.ru, goa@icp.ac.ru, voevodin@parallel.ru*

Received: 17.04.2026

High-energy compounds are widely used in various branches of industry and technology, which makes the development of new substances of this type and the study of their properties a relevant task. This work presents a quantum-chemical investigation of six high-energy tetracyclic compounds based on bis(tetrazolo)azines annelated with unsubstituted azoles. The aim of the study is to determine their key energetic characteristic, the gas-phase enthalpy of formation, and to analyze its dependence on molecular structure. Calculations were performed with Gaussian 09 using the B3LYP/6-311+G(2d,p) and B3LYP/cc-pVTZ density functional theory methods and the composite G4MP2 method, as well as with a G4MP2 implementation in the NWChem software package. Enthalpies of formation were determined using atomization and isodesmic reactions. The enthalpy of formation generally increases with the nitrogen content and the number of endothermic bonds in the annelated azole fragment; the highest value was obtained for tris(tetrazolo)-s-triazine. The NWChem G4MP2 implementation gives results in good agreement with Gaussian 09 calculations, while the use of several compute nodes reduces task execution time. Infrared spectra of the studied compounds were calculated and analyzed, and characteristic absorption bands were assigned to molecular structural fragments. Quantum-chemical calculations were performed using the «Lomonosov-2» supercomputer.

Ключевые слова: quantum-chemical calculations, high-energy-density materials, enthalpy of formation, tetracyclic compounds, tris(azolo)azines, tris(tetrazolo)[1,3,5]triazine.

FOR CITATION

Volokhov V.M., Amosova E.S., Parakhin V.V., Lempert D.B., Goncharova O.A., Voevodin V.V. Quantum-chemical Study of Some High-energy Azolo-bis(tetrazolo)azines. Bulletin of the South Ural State University. Series: Computational Mathematics and Software Engineering. 2026. Vol. 15, no. 2. P. 65–81. (in Russian) DOI: 10.14529/cmse260204.

This paper is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 License which permits non-commercial use, reproduction and distribution of the work without further permission provided the original work is properly cited.

References

1. Rice B.M., Pai S.V., Hare J. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations. Combust. Flame. 1999. Vol. 118. P. 445–458. DOI: 10.1016/S0010-2180(99)00008-5.
2. Byrd E.F., Rice B.M. Improved prediction of heats of formation of energetic materials

- using quantum mechanical calculations. *J. Phys. Chem. A*. 2006. Vol. 110. P. 1005–1013. DOI: 10.1021/jp0536192.
3. Muthurajan H., Sivabalan R., Talawar M.B., *et al.* Prediction of heat of formation and related parameters of high energy materials. *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. 133. P. 30–45. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.009.
 4. Zhong L., Liu D., Hu M., *et al.* First-principles calculations of solid-phase enthalpy of formation of energetic materials. *Commun. Chem.* 2025. Vol. 8. P. 1–7. DOI: 10.1038/s42004-025-01544-9.
 5. Larin A.A., Muravyev N.V., Pivkina A.N., *et al.* Assembly of tetrazolylfuroxan organic salts: Multipurpose green energetic materials with high enthalpies of formation and excellent detonation performance. *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. P. 4225–4233. DOI: 10.1002/chem.201806378.
 6. Luk'yanov O.A., Parakhin V.V., Shlykova N.I., *et al.* Energetic N-azidomethyl derivatives of polynitro hexaazaisowurtzitanes series: CL-20 analogues having the highest enthalpy. *New J. Chem.* 2020. Vol. 44. P. 8357–8365. DOI: 10.1039/D0NJ01453B.
 7. Gao H., Zhang Q., Shreeve J.M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019). *J. Mater. Chem. A*. 2020. Vol. 8. P. 4193–4216. DOI: 10.1039/c9ta12704f.
 8. Wu J.T., Xu J., Li W., Li H.B. Coplanar fused heterocycle-based energetic materials. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2020. Vol. 45, no. 4. P. 536–545. DOI: 10.1002/prop.201900333.
 9. Wang S., Huang Y., Ma Q., Chen F.X. Theoretical research on tricyclic-based as high-energy performance energetic materials. *J. Mol. Model.* 2025. Vol. 31. P. 183. DOI: 10.1007/s00894-025-06401-z.
 10. Kuznetsova A.N., Leonov N.E., Anikin O.V., *et al.* Parent 1,4-dihydro-[1,2,3]triazolo[4,5-d][1,2,3]triazole and its derivatives as precursors for the design of promising high energy density materials. *New J. Chem.* 2025. Vol. 49. P. 311–320. DOI: 10.1039/D4NJ04427D.
 11. Volokhov V., Amosova E., Parakhin V., *et al.* Quantum-Chemical Study of Some Tris(pyrrolo)benzenes and Tris(pyrrolo)-1,3,5-triazines. *Supercomputing. RuSCDays 2023*. Vol. 14388 / ed. by V. Voevodin, S. Sobolev, M. Yakobovskiy, R. Shagaliev. Cham: Springer, 2023. P. 177–189. *Lecture Notes in Computer Science*. DOI: 10.1007/978-3-031-49432-1_14.
 12. Volokhov V.M., Parakhin V.V., Amosova E.S., *et al.* Quantum-Chemical Study of Some Trispyrazolobenzenes and Trispyrazolo-1,3,5-triazines. *Supercomput. Front. Innov.* 2024. Vol. 11, no. 3. P. 64–73. DOI: 10.14529/jsfi240304.
 13. Volokhov V., Amosova E., Parakhin V., *et al.* Quantum-Chemical Simulation of Some Triimidazolobenzenes and Triimidazolo-1,3,5-Triazines. *Parallel Computational Technologies. PCT 2024*. Vol. 2241 / ed. by L. Sokolinsky, M. Zymbler, V. Voevodin, J. Dongarra. Cham: Springer, 2024. P. 292–303. *Communications in Computer and Information Science*. DOI: 10.1007/978-3-031-73372-7_21.
 14. Volokhov V.M., Parakhin V.V., Amosova E.S., *et al.* Comparison of Quantum-Chemical Programs and Methods for the Calculation of Enthalpies of Formation of High-Energy Tetracyclic Compounds. *Supercomput. Front. Innov.* 2025. Vol. 12, no. 2. P. 60–73. DOI: 10.14529/jsfi250205.

15. Volokhov V., Amosova E., Parakhin V., *et al.* Quantum-chemical study of unsubstituted tris(triazolo)benzenes and 1,3,5-triazines. *Parallel Computational Technologies. PCT* 2025. Vol. 2891 / ed. by L. Sokolinsky, M. Zymbler, V. Voevodin, J. Dongarra. Cham: Springer, 2026. P. 386–397. *Communications in Computer and Information Science*. DOI: 10.1007/978-3-032-22051-6_21.
16. Volokhov V.M., Parakhin V.V., Amosova E.S., *et al.* Quantum-chemical study of high energy derivatives of tris(triazolo)benzenes. *Lobachevskii Journal of Mathematics*. 2025. Vol. 46, no. 8. P. 3883–3894. DOI: 10.1134/S1995080225610100.
17. Volokhov V.M., Parakhin V.V., Amosova E.S., *et al.* Quantum-chemical study of high energy derivatives of tris(1,2,4-triazolo)-1,3,5-triazines. *Lecture Notes in Computer Science*. Vol. 16196. Cham: Springer, 2026. P. 159–171. DOI: 10.1007/978-3-032-13127-0_12.
18. Chen B., Lu H., Chen J., *et al.* revealing recent progress on nitrogen-rich energetic materials based on tetrazole skeleton. *Top. Curr. Chem.* 2023. Vol. 381. A. 25. DOI: 10.1007/s41061-023-00435-8.
19. Manzoor S., Yin X., Zhang J.G. Nitro-tetrazole based high performing explosives: Recent overview of synthesis and energetic properties. *Defence Technology*. 2021. Vol. 17. P. 1995–2010. DOI: 10.1016/j.dt.2021.02.002.
20. Volokhov V., Parakhin V., Amosova E., *et al.* Quantum-chemical calculations of the enthalpy of formation of isomeric 5/6/5 tricyclic tetrazolotetrazine derivatives annelated with nitroazoles. *Supercomputing. RuSCDays* 2024. Vol. 15406 / ed. by V. Voevodin, A. Antonov, D. Nikitenko. Cham: Springer, 2024. P. 187–201. *Lecture Notes in Computer Science*. DOI: 10.1007/978-3-031-78459-0_14.
21. Hammerl A., Klapötke T.M., Rocha R. Azide–tetrazole ring–chain isomerism in polyazido-1,3,5-triazines, triazido-*s*-heptazine, and diazidotetrazines. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. P. 2210–2228. DOI: 10.1002/ejic.200600100.
22. Hu A., Zhang F. Ab initio molecular dynamics simulations on sensitivity of nitrogen-rich poly-tetrazolo energetic compounds. *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1195, no. 1. American Institute of Physics, 2009. P. 809–812. DOI: 10.1063/1.3295265.
23. Hu A., Zhang F. A nitrogen-rich C₃N₁₂ solid transformed from cyanuric triazide under high pressure and temperature. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. Vol. 22. A. 505402. DOI: 10.1088/0953-8984/22/50/505402.
24. Liang X.Q., Zhou J.J., Zheng Y., Ma F. Theoretical studies on the mechanism of the azido–tetrazole of azido-*s*-triazine. *Natur. Prod. Commun.* 2015. Vol. 10. P. 269–272. DOI: 10.1177/1934578x1501000213.
25. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., *et al.* Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
26. 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. Vol. 181. P. 1477. DOI: 10.1016/j.cpc.2010.04.018.
27. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, no. 7. P. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.

28. Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. The performance of a family of density functional methods. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, no. 7. P. 5612–5626. DOI: 10.1063/1.464906.
29. Dunning T.H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90, no. 2. P. 1007–1023. DOI: 10.1063/1.456153.
30. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory. *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 127, no. 12. A. 124105. DOI: 10.1063/1.2770701.
31. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. *Gn* theory. *Comput. Mol. Sci.* 2011. Vol. 1, no. 5. P. 810–825. DOI: 10.1002/wcms.59.
32. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory. *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 126, no. 8. P. 084108. DOI: 10.1063/1.2436888.
33. CCCBDB Vibrational Frequency Scaling Factors. URL: <https://cccbdb.nist.gov/vsfx.asp> (accessed: 25.12.2025).
34. NIST-JANAF Thermochemical Tables. URL: <https://janaf.nist.gov/> (accessed: 25.12.2025).
35. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A., *et al.* Supercomputer Lomonosov-2: Large-scale, deep monitoring and online analytics for the user community. *Supercomput. Front. Innov.* 2019. Vol. 6, no. 2. P. 4–11. DOI: 10.14529/jsfi190201.
36. Nikitenko D.A., Voevodin V.V., Zhumatiy S.A. Deep analysis of job state statistics on Lomonosov-2 supercomputer. *Supercomput. Front. Innov.* 2019. Vol. 5, no. 2. P. 4–10. DOI: 10.14529/jsfi180201.