

На правах рукописи

МЕЛЬНИКОВ Игорь Никитич

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРО И НИТРАМИНОПРОИЗВОДНЫХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДАННЫМ
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ВЫСОКОТОЧНЫХ
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

**Научный
руководитель:**

Киселев Виталий Георгиевич
кандидат физико-математических наук, с.н.с.
лаборатории квантовой химии и компьютерного
моделирования ИХКГ СО РАН

**Официальные
оппоненты:**

Коротких Александр Геннадьевич
доктор физико-математических наук, доцент,
профессор научно-образовательного центра И.Н.
Бутакова Инженерной школы энергетики Федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный
исследовательский Томский политехнический
университет»

Орел Владимир Борисович
кандидат химических наук, доцент,
в.н.с. лаборатории квантовохимического моделирования
молекулярных систем НИЧ Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Иркутский
государственный университет»

**Ведущая
организация:**

ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева"

Защита диссертации состоится "24" июня 2026 года в 15:00 на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2026 года

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.150.01
кандидат химических наук



И.П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Создание новых энергетических материалов (ЭМ), обладающих оптимальной энергетической эффективностью, высокой термической стабильностью и низкой чувствительностью к механическим воздействиям, является крайне актуальной научной проблемой. Одним из перспективных подходов к поиску ЭМ является синтез гетероаннелированных соединений, молекулярная структура которых состоит из различных пяти- и шестичленных гетероциклических фрагментов. Комбинирование различных гетероциклических фрагментов в молекулярной структуре соединений позволяет получать новые ЭМ с улучшенными энергетическими свойствами.

Функциональные свойства ЭМ прежде всего характеризуются параметрами детонации, однако наряду с ними также важно исследовать чувствительность к механическим и тепловым воздействиям, которая определяет безопасные условия обращения при хранении, транспортировке и промышленных операциях. Среди прочего, важной задачей является изучение и термической стабильности ЭМ. Кроме того, детальные сведения о кинетике и механизме термического разложения представляют большой интерес для построения моделей горения ЭМ, так как скорость горения определяется кинетикой элементарных реакций во фронте пламени и конденсированной фазе.

Цели и задачи исследования

Цель работы – определение кинетики и механизма термического разложения и термодинамических параметров ряда перспективных гетероциклических С- и N-нитросоединений. В качестве объектов исследования выбраны следующие энергетические материалы:

- 1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо[4,5-d]имидазол (BCHMX),
- 1,4-динитрогликолурил (DINGU),
- 1,3,4,6-тетранитрогликолурил (TNGU),
- 6,8-динитро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиридин (DNTP),
- 5,7-динитробензотриазол (DBT).

В работе использованы современные экспериментальные термоаналитические методы и высокоточные квантовохимические расчеты.

Для достижения заявленной цели поставлены и решаются следующие задачи:

1. Построение формальных глобальных кинетических моделей термического разложения BCHMX, DINGU, TNGU, DNTP и DBT с использованием экспериментальных данных термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии при атмосферном и повышенном давлении.

2. Определение механизма первичных элементарных стадий термоллиза исследуемых соединений с помощью количественных квантовохимических расчетов современными высокоточными неэмпирическими методами (прежде всего, локальными модификациями метода связанных кластеров, DLPNO-CCSD(T)).

3. Установление наиболее кинетически важных каналов вторичных реакций термоллиза бициклических нитраминов BCHMX, DINGU и TNGU и определение их активационных барьеров.

4. Тестирование различных современных эмпирических расчетных подходов для оценки энтальпии образования и энтальпии сублимации энергетических материалов.

5. Определение термодинамики исследуемых C- и N-нитросоединений с количественной точностью при помощи комбинации расчетных и экспериментальных методов (энтальпия образования в газовой и конденсированной фазе, энтальпия сублимации/испарения).

Научная новизна

1. С помощью современных высокочувствительных методов термического анализа построены формально-кинетические модели термического разложения и установлены эффективные кинетические триплеты (энергия активации, предэкспоненциальный множитель и формальная кинетическая модель). Впервые предложены кинетические модели, для построения которых использованы совместные данные сигналов ТГА и ДСК, полученные в изотермических и неизотермических условиях. Для предотвращения испарения C-нитросоединений до их разложения применен метод ДСК высокого давления. Кинетические закономерности термического разложения для TNGU, DNTP и DBT определены впервые, а для BCHMX и DINGU – существенно уточнены. Полученные кинетические закономерности позволяют прогнозировать термическое поведение исследованных соединений в различных интервалах температуры.

2. Впервые проведено высокоточное квантовохимическое моделирование областей поверхности потенциальной энергии (ППЭ), соответствующих элементарным реакциям первичного механизма разложения DINGU, TNGU, DNTP и DBT. С использованием современных количественных методов (DLPNO-CCSD(T)), обеспечивающих среднюю точность термодинамических расчетов, сравнимую с экспериментальной (~4 кДж/моль), достоверно установлены энергии связей N-NO₂ и C-NO₂ и первичные высокотемпературные процессы термоллиза в газовой фазе BCHMX, нитрогликолурилов DINGU и TNGU, а также DNTP и DBT, заключающиеся в радикальном разрыве связей N-NO₂ и C-NO₂. В случае DNTP и DBT установлены изокинетические температуры конкурирующих радикальных (разрыв C-NO₂ связи) и молекулярных (нитро-нитритная перегруппировка) каналов разложения. Определены константы скорости

первичных реакций разложения BCHMX, DINGU, TNGU, DNTP и DBT в газовой фазе, важные для описания глобальных процессов термоллиза и горения исследуемых энергетических соединений.

3. Установлено, что среди вторичных каналов разложения BCHMX, DINGU и TNGU бимолекулярная реакция первичного аминильного радикального продукта с исходной молекулой нитрамина является наиболее вероятным путем вторичных реакций термоллиза.

4. Протестированы методы оценки энтальпии образования и энтальпии сублимации энергетических материалов с помощью современных полуэмпирических и эмпирических расчетных подходов. Рекомендованы методы высокоскоростного скрининга новых ЭМ, оптимальные по соотношению вычислительных затрат и точности.

5. Впервые с помощью комбинации расчетных и экспериментальных методов определены достоверные значения энтальпии образования исследуемых соединений в газовой и конденсированной фазах. Для расчета энтальпии образования вещества в газовой фазе использованы высокоточные квантовохимические методы W1-F12 и W2-F12, а энтальпия сублимации определена экспериментально с помощью модифицированного термогравиметрического метода.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование закономерностей термического разложения ряда гетероциклических С- и N-нитросоединений. Определены формально-кинетические модели термоллиза, установлены кинетические параметры и детальный механизм первичных и вторичных реакций разложения. Полученные формально-кинетические закономерности позволяют прогнозировать термическое поведение исследованных соединений в различных условиях теплового нагружения. Предложенные кинетические модели получены с использованием экспериментальных данных, полученных в изотермических условиях и при нагревании с постоянной скоростью, что позволяет расширить температурный интервал и повысить точность моделей. Определены константы скорости первичных реакций термоллиза BCHMX, DINGU, TNGU, DNTP и DBT в газовой фазе, позволяющие установить процессы, инициирующие термоллиз, горение и взрыв исследуемых энергетических соединений. Для N-нитросоединений впервые установлены вторичные каналы разложения, важные для построения детального кинетического механизма разложения данных соединений.

Методы исследования

- Экспериментальное исследование термической стабильности гетероциклических ЭМ выполнялось комплексом методов термического анализа: (совмещенный) синхронный термический анализ ДСК/ТГ,

высококчувствительная калориметрия ДСК при атмосферном и повышенном давлении.

- Обработка экспериментальных результатов выполнялась при помощи метода Киссинджера, изоконверсионного метода Фридмана и формально-кинетического анализа с оптимизацией кинетической модели методом нелинейной регрессии.

- Теоретическая часть работы выполнена с применением квантовохимических расчетов методом DLPNO-CCSD(T), который позволяет определять значения энергии связей и активационные барьеры с точностью, близкой к «химической» (~ 4 кДж/моль).

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается:

- использованием современных высококчувствительных приборов и методов термического анализа (дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещенная с термогравиметрией, дифференциальная сканирующая калориметрия при повышенном давлении), обеспечивающих высокую степень воспроизводимости экспериментальных сигналов;

- использованием современных усовершенствованных методов термокинетического моделирования для определения кинетических параметров термического разложения и прогнозирования термической стабильности;

- применением надежных и апробированных методов современных высокоуровневых квантовохимических расчетов;

- критическим анализом полученных результатов и сравнением их с литературными данными;

- широкой апробацией материалов диссертации на научных конференциях, совещаниях и семинарах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Глобальные кинетические модели, адекватные исследуемым процессам, и эффективные параметры термического разложения (энергии активации и предэкспоненциальные множители) раствора BCHMX в дибутилфталате, твердофазного термоллиза DINGU и TNGU, термического разложения DNTP и DBT в расплаве, установленные при помощи термокинетического моделирования по данным дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии.

2. Высокоточные квантовохимические расчеты энергии связей и активационных барьеров элементарных реакций разложения в газовой фазе и модельных растворах позволяют устранить существующие в литературе противоречия относительно первичных реакций разложения BCHMX, и впервые определить реакции, инициирующие термическое разложение для DINGU, TNGU, DNTP и DBT.

3. Квантовохимические расчеты вторичных каналов разложения BСНМХ, DINGU и TNGU позволяют установить ранее не обсуждавшийся в литературе вторичный процесс термоллиза нитраминов – бимолекулярные реакции первичных аминильных радикалов с исходной молекулой нитрамина.

4. Используемые способы тестирования теоретических методов определения термохимических величин ЭМ позволяют установить фактическую точность расчета газофазной энтальпии образования с помощью нового полумэмпирического метода AIQM1, и выявить наиболее точный эмпирический метод оценки энтальпии сублимации. Рекомендованы методы для высокоскоростного скрининга термохимии новых ЭМ.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач и подготовке текста публикаций по теме диссертации. Все термоаналитические эксперименты и квантовохимические расчеты, результаты которых представлены в работе, выполнены лично автором.

Апробация результатов. Результаты исследований, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на российских и международных научных конференциях: всероссийская конференция Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем «АКС-2019» (г. Москва, 2019); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, 2019, 2021, 2022); ежегодная научная конференция отдела Горения и Взрыва ФИЦ ХФ РАН (г. Москва, 2020, 2024); IX и X Молодежная конференция ИОХ РАН (г. Москва, 2021 и 2023); VII Международная конференция "Лазерные, плазменные исследования и технологии" (г. Москва, 2021); XII International conference on chemistry for young scientists «Mendeleev 2021» (г. Санкт-Петербург, 2021); X международная конференция им. Воеводского «Физика и химия элементарных химических процессов» (VVV-2022, г. Новосибирск, 2022); Virtual Intercontinental Assembly on Calorimetry and Thermal Analysis (VIACSTA-2022, online), XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (г. Нижний Новгород, 2023), VII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Материалы и технологии XXI века» (г. Бийск, 2023), XXIV Международная конференция по химической термодинамике в России (г. Иваново, 2024), XVII Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (г. Суздаль, 2024), Всероссийская научно-техническая конференция «Успехи в специальной химии и химической технологии» (г. Москва, 2025).

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, описания методики, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов. Диссертация изложена на 152 страницах,

содержит 58 рисунков, 20 таблиц. Список литературы содержит 278 источников.

Соответствие специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа соответствует пунктам паспорта специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а именно, атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения (п. 1 паспорта специальности), пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул (п. 2 паспорта специальности), поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности (п. 5 паспорта специальности), строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций (п. 6 паспорта специальности), связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения (п. 7 паспорта специальности).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи исследования, описываются научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, методы исследования, формулируются положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследования, личный вклад автора, сведения об апробации результатов.

Первая глава посвящена литературному обзору. В *разделе 1.1* представлена краткая характеристика ЭМ и их основных свойств. В *разделе 1.2* изложены общие закономерности термического разложения ЭМ в различных агрегатных состояниях. В *разделе 1.3* систематизированы литературные данные об энергетических свойствах, термохимии, механизме и кинетике термического разложения исследуемых соединений: *раздел 1.3.1* посвящен бициклическим нитраминам, *раздел 1.3.2* – ароматическим нитросоединениям. В *разделах 1.3.3-1.3.4* дано краткое описание современного состояния исследований механизма термоллиза гетероциклических ЭМ и прогнозирования стандартной энтальпии образования ЭМ методами квантовохимического моделирования. *Раздел 1.4* посвящен обзору экспериментальных методов исследования термической стабильности ЭМ. В *разделе 1.5* представлено краткое описание основных принципов современных методов квантовохимических расчетов, используемых для моделирования каналов разложения и

определения термодинамических величин. *Разделы 1.5.1-1.5.2* посвящены описанию метода Хартри-Фока и теории функционала плотности. В *разделе 1.5.3* изложены ключевые особенности теории связанных кластеров и ее локальных модификаций, в частности представлено описание метода DLPNO-CCSD(T). *Раздел 1.6* содержит заключение по литературному обзору и обоснование необходимости проведения систематического исследования по теме диссертации.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных и теоретических методов исследования, использованных в работе. В *разделе 2.1* представлен порядок проведения термоаналитических экспериментов (*раздел 2.1.1*), термокинетических расчетов (*раздел 2.1.2*), а также процедура определения энтальпии сублимации по данным термогравиметрических измерений (*раздел 2.1.3*). Вторая часть главы посвящена методам квантовохимических расчетов. В *разделе 2.2.1* описан алгоритм исследования первичных и вторичных каналов термического разложения ЭМ при помощи высокоточных методов DLPNO-CCSD(T)/M06-2X, приведены выражения для расчета термодинамических потенциалов и уравнения теории переходного состояния для расчета констант скорости элементарных реакций. В *разделе 2.2.2* дано краткое описание модели поляризуемого континуума, используемой для оценки влияния среды на механизм разложения ЭМ. В *разделе 2.2.3* описаны процедуры расчета энтальпии образования в газовой фазе в рамках подхода энергии атомизации и метода изодесмических реакций с использованием многоуровневых квантовохимических процедур W1-F12 и W2-F12 и полуэмпирической методики AIQM1. В *разделе 2.2.4* дано описание эмпирических методов молекулярного электростатического потенциала, используемых для прогнозирования энтальпии сублимации по данным электронной структуры, рассчитанной методами DFT.

В третьей главе представлены результаты исследования термического разложения бициклических нитраминнов. *Раздел 3.1* посвящен изучению 1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо[4,5-d]имидазола (ВСНМХ). Исследование кинетики термического разложения ВСНМХ проводилось в разбавленном растворе дибutilфталата (ДБФ), содержащем 1 масс.% нитрамина (*раздел 3.1.1*). Показано, что ДСК кривые термолиза раствора наилучшим образом описываются моделью обобщенной автокаталитической реакции первого порядка, которая содержит две параллельные стадии (рисунок 1): реакция первого порядка

$$d\alpha/dt = 10^{15.7}(1 - \alpha) \exp(-168.7 \text{ кДж/моль}/RT), \quad (1)$$

и автокаталитическая реакция первого порядка

$$d\alpha/dt = 10^{5.8}\alpha(1 - \alpha) \exp(-73.1 \text{ кДж/моль}/RT). \quad (2)$$

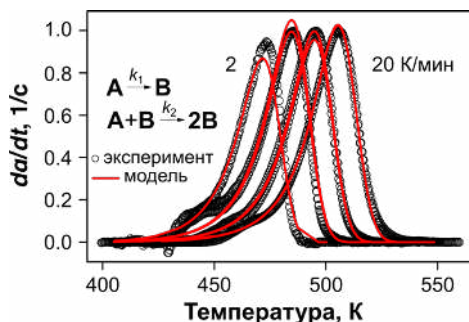


Рисунок 1 — Сопоставление нормированных экспериментальных кривых ДСК термического разложения 0.04 М раствора ВСНМХ в ДБФ и результатов кинетического моделирования

Теоретическое исследование механизма термоллиза ВСНМХ начато с анализа молекулярной структуры. В *разделе 3.1.2* сообщаются структуры и энергетические свойства восьми ранее неизвестных конформеров ВСНМХ, которые были отнесены к *цис*- и *транс*-изомерам. Установлено, что *транс*-изомеры термодинамически невыгодны (относительная энтальпия свыше 100 кДж/моль). В тоже время, *цис*-изомеры энергетически близки друг к другу (относительные энтальпии не превышают 10 кДж/моль), что указывает на доступность реакций изомеризации при термоллизе. В *разделе 3.1.3* описаны результаты моделирования первичных каналов разложения ВСНМХ в газовой фазе. С энергетической точки зрения доминирующей реакцией является радикальный разрыв связи N-NO₂ (**R1**, рисунок 2), более того, данная реакция протекает через ранее неизвестный конформер **1c** (рисунок 2). Ближайшим конкурирующим каналом разложения является молекулярное отщепление HONO с активационным барьером 181 кДж/моль (**TS2**, рисунок 2). В тоже время, реакция изомеризации в аци-форму **TS3**, ранее предлагаемая в литературе, имеет активационный барьер свыше 200 кДж/моль и является кинетически невыгодной (таблица 1).

Таблица 1 — Расчетные кинетические параметры первичных каналов разложения ВСНМХ в газовой фазе

Реакция	ΔH° , кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A, 1/c)$
1c → 1cR1eq +NO ₂ (1cR1eq)	172.8*	168.4	18.5
1a → 1aP2eq +HONO (1aTS2eq)	181.4	186.0	13.9
1a → 1aP3eq (1aTS3eq)	239.1	243.8	13.6

*Для безбарьерного радикального разрыва связи N-NO₂ приведены значения энтальпии реакций

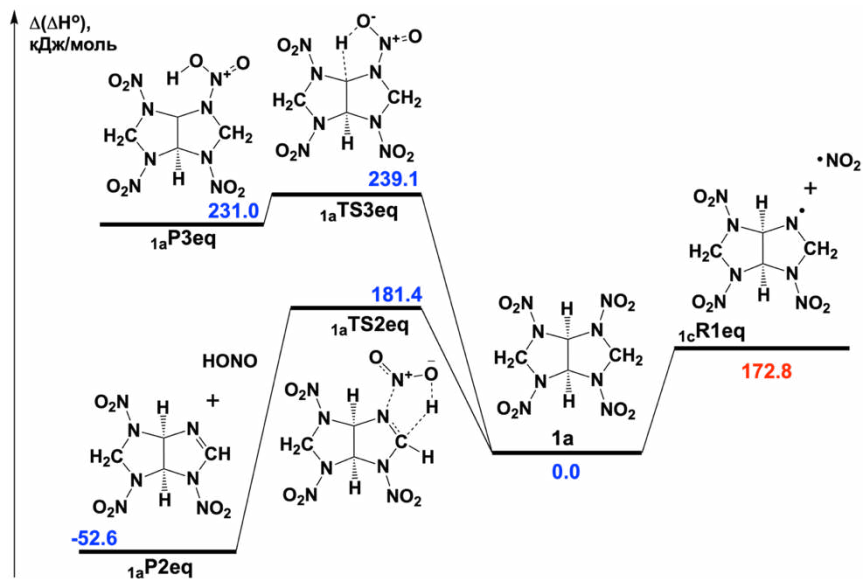


Рисунок 2 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие конкурирующим первичным каналам разложения BCHMX: радикальный разрыв связи N-NO₂ (**xR1**), отщепление HONO (**xTS2**), внутримолекулярный перенос водорода (**xTS3**). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от конформера **1a**. Радикальный разрыв связи N-NO₂ для конформера **1c** — энергетически предпочтительный первичный канал разложения BCHMX

В *разделе 3.1.4* описаны вторичные каналы разложения BCHMX, включающие мономолекулярные реакции распада первичного радикала **•R1** (рисунок 3), а также бимолекулярные взаимодействия первичных радикалов **•R1** и **•NO₂** с молекулой исходного нитрамина (рисунок 4). Энергетически предпочтительным мономолекулярным процессом является канал **TS4** (рисунок 3), начинающийся с разрыва мостиковой C-C связи, за которым следует быстрое отщепление радикала **•NO₂**. Данный канал лимитируется реакцией разрыва мостиковой C-C связи с активационным барьером 113 кДж/моль. Анализ бимолекулярных каналов выявил, что широко обсуждаемый в литературе канал взаимодействия нитрамина с радикалом **•NO₂** имеет высокий активационный барьер (таблица 2). В тоже время, ранее не рассматриваемая реакция переноса водорода между молекулой исходного BCHMX и первичным радикалом **•R1** имеет очень низкий активационный барьер – 23 кДж/моль (рисунок 4а). Затем, радикальный продукт этой реакции **•R2** эффективно отщепляет **•NO₂** в экзотермической реакции с активационным барьером 19 кДж/моль (рисунок 4б). Сравнение температурной зависимости констант скорости показало, что доминирующий вторичный канал разложения зависит от

температуры, а именно, при температуре ниже изокINETической (~620 K) доминирует бимолекулярное отщепление водорода **TS11**, однако, при $T > 620$ K преобладает мономолекулярное отщепление $\bullet\text{NO}_2$ после разрыва C-C связи.

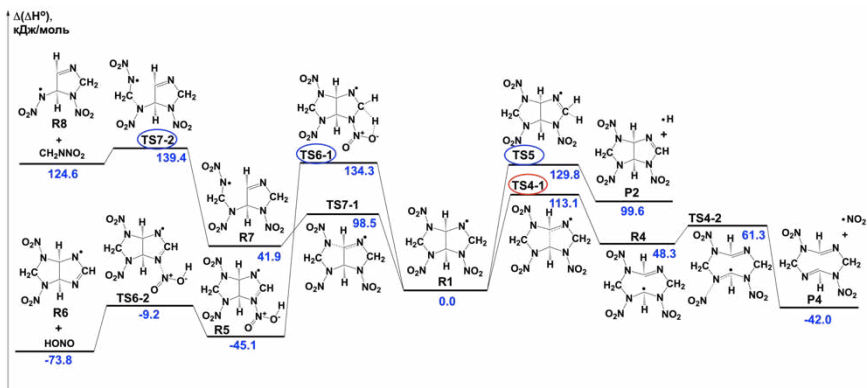


Рисунок 3 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичным мономолекулярным каналам разложения первичного радикала $\bullet_{1a}R1$. Лимитирующая стадия энергетически предпочтительного канала ($1aTS4-1$) выделена красным овалом, а лимитирующие стадии каналов $1aTS5-1aTS7$ – синим. Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от первичного радикала $\bullet_{1a}R1$

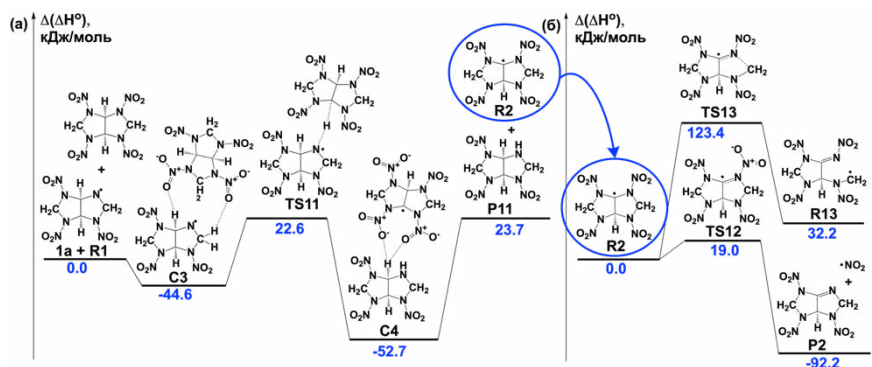


Рисунок 4 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичному бимолекулярному переносу водорода с ВСНМХ ($1a$) на радикал $\bullet_{1a}R1$ ($1aTS11$) (а) и последующие реакции радикала $\bullet_{1a}R2$ (б): отрыв нитро группы ($1aTS12$) и раскрытие цикла ($1aTS13$). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от асимптоты $1a + \bullet_{1a}R1e$ (а) и радикала $\bullet_{1a}R10$ (б)

Таблица 2 — Кинетические параметры вторичных реакций газофазного разложения ВСНМХ. В скобках указана лимитирующая стадия соответствующего канала разложения

Реакция	ΔH^\ddagger , кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A$, с ⁻¹)	$\lg(A$, см ³ с ⁻¹)
$\bullet_{1a}R1 \rightarrow \bullet_{1a}P4 + \bullet NO_2$ (TS4-1)	113.1	116.3	13.1	-
$1a + \bullet NO_2 \rightarrow \bullet_{1a}R3 + HONO$ ($1a$ TS10)	111.3	119.2	9.3*	-12.2
$1a + \bullet_{1a}R1 \rightarrow \bullet_{1a}R2 + 1aP11$ ($1a$ TS11)	22.6	30.3	5.8*	-15.8

*Значения предэкспоненциального множителя рассчитанные в приближении реакции псевдо-первого порядка

Раздел 3.2 посвящен исследованию 1,4-динитрогликолурила (DINGU) и 1,3,4,6-тетранитрогликолурила (TNGU). В разделе 3.2.1 обсуждаются результаты термокинетического моделирования твердофазного термолитиза. Термическое разложение DINGU и TNGU изучалось методом СТА при линейном нагревании и изотермических условиях. Кинетический анализ, выполненный с помощью метода Киссинджера и изоконверсионного подхода, показал, что скорость газовой выделенной (кривые ТГА) и выделения тепла (кривые ДСК) при термическом разложении нитрогликолурилов совпадают. В связи с этим, в ходе формально-кинетического моделирования экспериментальные сигналы ДСК и ТГА анализировались совместно. Предложенные кинетические модели разложения нитрогликолурилов учитывают изотермические данные ТГА и неизотермические сигналы ДСК, а также результаты оптических наблюдений за термолитизом образцов. Термическое разложение DINGU описывается моделью с двумя последовательными стадиями (рисунок 5), где первая стадия определяется в виде уравнения образования и роста зародышей с порядком $p=1.3$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.3 \cdot 10^{17.5} (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{0.2} \exp(-196.0 \text{ кДж/моль}/RT), \quad (3)$$

вторая стадия задается уравнением Праута-Томпкинса с дробными n и m :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{18.6} (1 - \alpha)^{0.5} \alpha^{0.7} \exp(-204.6 \text{ кДж/моль}/RT). \quad (4)$$

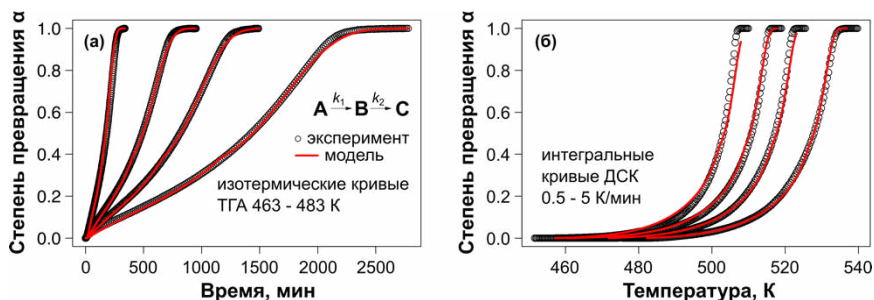


Рисунок 5 — Сопоставление экспериментальных кривых ТГА (а) и ДСК (б) термического разложения DINGU с результатами формально-кинетического моделирования

Термолиз TNGU описывается аналогичной кинетической схемой с двумя последовательными стадиями (рисунок 6). Первая стадия определяется уравнением модели реакции образования и роста зародышей с порядком $p=1.36$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.4 \cdot 10^{15.2} (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{0.3} \exp(-161.5 \text{ кДж/моль}/RT), \quad (5)$$

а вторая стадия соответствует реакции третьего порядка ($n_2=3$ и $m_2=0$):

$$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{16.2} (1 - \alpha)^{3.0} \exp(-161.5 \text{ кДж/моль}/RT). \quad (6)$$

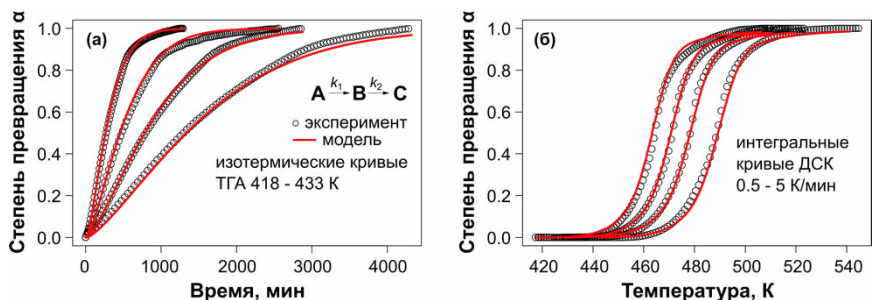


Рисунок 6 — Сопоставление экспериментальных кривых ТГА (а) и ДСК (б) термического разложения TNGU с результатами формально-кинетического моделирования

В разделе 3.2.2 методами квантовохимического моделирования исследована молекулярная структура нитрогликолурилов. Как и в случае ВСНМХ, установлено существование *цис*- и *транс*-изомеров, при этом образование *транс*-изомеров термодинамически не выгодно. Расчеты показали, что среди первичных каналов разложения нитрогликолурилов доминирует радикальный разрыв связи N-NO₂ с активационными

барьерами 190.3 и 171.8 кДж/моль для DINGU и TNGU (раздел 3.2.3, таблица 3).

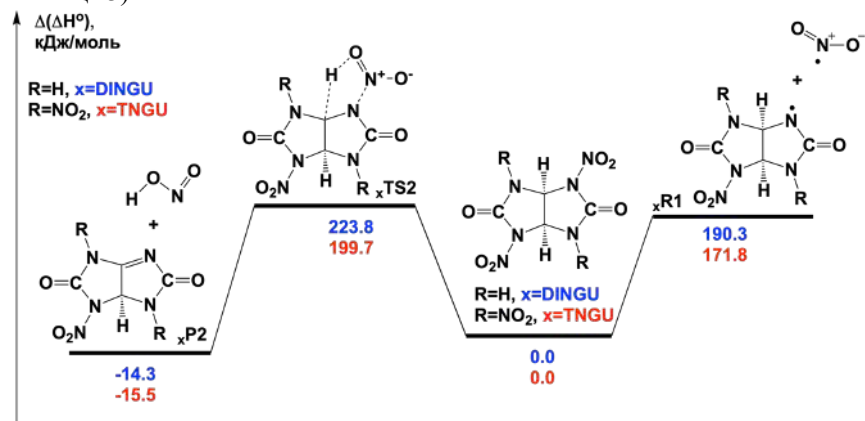


Рисунок 7 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие первичным каналам разложения DINGU (синие значения) и TNGU (красные значения): радикальный разрыв связи N-NO₂ (xR1), отщепление HONO (xTS2). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии (Δ(ΔH°)) отсчитывались от соответствующих величин DINGU и TNGU

Таблица 3 — Расчетные кинетические параметры первичных каналов разложения DINGU (3a) и TNGU (5a) в газовой фазе

Реакция	$\Delta^{\ddagger}H^{\circ}$, кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A, 1/c)$
3a → • _{3a} R1 + • NO ₂ (3aR1)	190.3*	185.8	18.6
3a → 3aP2 (3aTS2)	223.8	228.7	13.8
3a → 3aP3 (3aTS3)	282.7	287.5	13.5
5a → • _{5a} R1 + • NO ₂ (5aR1)	171.8*	166.1	18.7
5a → 5aP2 (5aTS2)	199.7	205.1	13.8
5a → 5aP3 (5aTS3)	261.4	266.5	13.6

*Для безбарьерного радикального разрыва связи N-NO₂ приведены значения энтальпии реакций

В разделе 3.2.4, по аналогии с ВСНМХ, исследованы вторичные каналы разложения нитрогликолурилов. Установлено, что среди мономолекулярных каналов распада первичного радикального продукта **•**_x**R1** энергетически предпочтительной реакцией является канал отщепления радикала **•**NO₂, протекающее после разрыва мостиковой С-С связи **xTS4**. Активационный барьер лимитирующей стадии данного канала составляет 132.7 кДж/моль для DINGU и 122.4 кДж/моль для TNGU (таблица 4). Бимолекулярные реакции отщепления атома водорода первичным радикалом **•**NO₂ от молекулы нитрогликолурила имеют

активационный барьеры свыше 100 кДж/моль (таблица 4). В тоже время, отрыв атома водорода от молекулы нитрогликолурила первичным радикалом \cdot_xR1 , приводящий к образованию углерод-центрированного радикала \cdot_xR2 , характеризуется активационным барьером ниже 30 кДж/моль ($\chi TS11$, таблица 4). Далее, от радикала \cdot_xR2 происходит быстрое отщепление радикала $\cdot NO_2$ в мономолекулярной экзотермической реакции с низкими активационными барьерами 25.3 и 8.5 кДж/моль для DINGU и TNGU, соответственно. Сравнение констант скорости вторичных каналов разложения показывает, что, как и в случае BCHMX, бимолекулярный канал $\chi TS11$ является кинетически предпочтительным процессом при низких температурах и концентрациях нитрогликолурилов, соответствующих кристаллической плотности. Однако, при изокинетической температуре 859 К для DINGU и 612 К для TNGU происходит смена доминирующего канала на мономолекулярное отщепление $\cdot NO_2$ через $\chi TS4-1$ (таблица 4).

Таблица 4 — Кинетические параметры вторичных реакций газофазного разложения DINGU (3a) и TNGU (5a). Лимитирующая стадия для каждого канала разложения указана в скобках

Реакция	ΔH^\ddagger , кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A$, $c^{-1})$	$\lg(A$, $cm^3 c^{-1})$
$\cdot_{3a}R1 \rightarrow \cdot_{3a}P4 + \cdot NO_2$ ($_{3a}TS4-1$)	132.7	136.3	13.2	-
$3a + \cdot NO_2 \rightarrow \cdot_{3a}R2 + HONO$ ($_{3a}TS10$)	125.3	133.9	9.6*	-12.1
$3a + \cdot_{3a}R1 \rightarrow \cdot_{3a}R2 + \cdot_{3a}P11$ ($_{3a}TS11$)	26.3	34.1	7.0*	-14.8
$\cdot_{5a}R1 \rightarrow \cdot_{5a}P4 + \cdot NO_2$ ($_{5a}TS4-1$)	122.4	125.9	13.1	-
$5a + \cdot NO_2 \rightarrow \cdot_{5a}R2 + HONO$ ($_{5a}TS10$)	134.1	142.6	8.7*	-12.9
$5a + \cdot_{5a}R1 \rightarrow \cdot_{5a}R2 + \cdot_{5a}P11$ ($_{5a}TS11$)	29.3	36.9	5.5*	-16.0

*Значения предэкспоненциального множителя рассчитанные в приближении реакции псевдо-первого порядка

Раздел 3.3 посвящен совместному обсуждению результатов, полученных для BCHMX и нитрогликолурилов DINGU и TNGU, а также их сравнению с доступными литературными данными. Полученные кинетические параметры термолита 0.04 М раствора BCHMX в ДБФ согласуются с литературными значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя, сообщаемыми для раствора BCHMX в *m*-динитробензоле. Поскольку BCHMX, DINGU и TNGU обладают схожей молекулярной структурой, теоретические расчеты первичных и вторичных каналов разложения показали аналогичные результаты. Доминирующим первичным каналом разложения этих соединений является радикальный

разрыв связи N-NO₂. Далее первичные радикалы $xR1$ либо взаимодействуют с молекулой исходного нитрамина, что наиболее вероятно при низких температурах и высоких концентрациях реагента, либо претерпевают мономолекулярный распад при температуре выше изокинетической (рисунок 8). Таким образом, на начальных стадиях термического разложения бициклических нитраминов эффективно конкурируют моно- и бимолекулярные процессы.

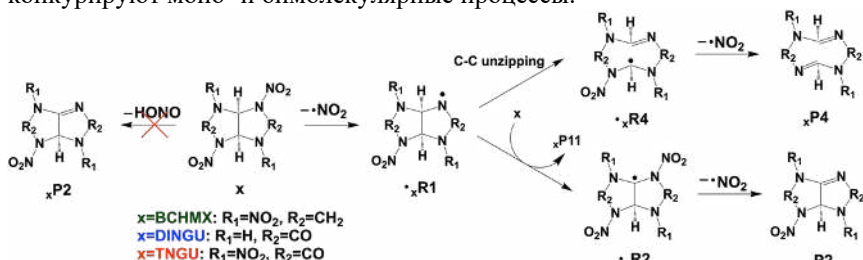


Рисунок 8 — Начальный механизм разложения нитраминов BCHMX, DINGU и TNGU

Четвертая глава посвящена исследованию термического разложения ароматических нитросоединений. В *разделе 4.1* представлены результаты для 6,8-динитро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридина (DNTP). Термическое разложение DNTP изучалось методом ДСК высокого давления, поскольку при нагревании образца в условиях атмосферного давления (0.1 МПа) регистрируется эндотерма испарения (*раздел 4.1.1*, рисунок 9а). Кривые ДСК при повышенном давлении 2.0 МПа показывают, что термическое разложение DNTP протекает в расплаве (рисунок 9б). Термолиз расплава DNTP описывается кинетической моделью с двумя глобальными стадиями (рисунок 9в). Первая стадия имеет вид обобщенной модели автокаталитической реакции первого порядка, которая включает в себя две параллельные реакции:

$$d\alpha/dt = 10^{9.9} (1 - \alpha) \exp(-146.6 \text{ кДж/моль}/RT) + 10^{7.7} \alpha (1 - \alpha) \exp(-107.1 \text{ кДж/моль}/RT), \quad (7)$$

вторая стадия описывается уравнением реакции второго порядка и характеризует завершение процесса разложения (пик II, рисунок 9б):

$$d\alpha/dt = 10^{9.4} (1 - \alpha)^2 \exp(-139.7 \text{ кДж/моль}/RT). \quad (8)$$

Исследование механизма разложения DNTP начато с анализа молекулярной структуры. В *разделе 4.1.2* рассмотрены возможные таутомеры DNTP и их взаимные превращения. Установлено, что мономолекулярные реакции таутомерных превращений кинетически не выгодны, так как имеют активационные барьеры свыше 300 кДж/моль. Далее в *разделе 4.1.3* обсуждаются первичные реакции разложения DNTP в газовой фазе и модельных растворах. Обнаружено, что энергетически

предпочтительным каналом разложения является нитро-нитритная изомеризация с активационным барьером 239 кДж/моль (DTPR**T**S5, рисунок 10). Ближайшая конкурирующая реакция – радикальный разрыв связи C-NO₂ с энтальпией реакции 280 кДж/моль (DTPR**R**4, рисунок 10). В тоже время, сравнение температурных зависимостей констант скорости позволило установить изменение доминирующего механизма реакции с молекулярной изомеризации на радикальный разрыв связи при температуре 507 К. Оценка влияния среды с помощью модели РСМ показала, что конкуренция нитро-нитритной изомеризации и радикального разрыва связи C-NO₂ в модельных растворах сохраняется.

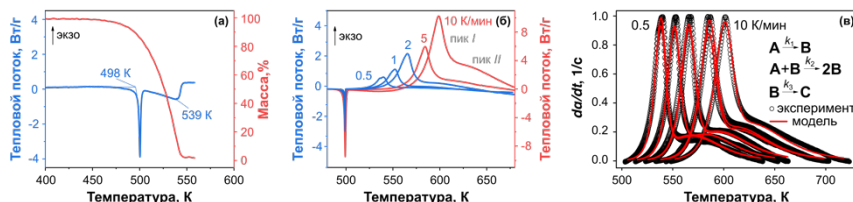


Рисунок 9 — Термическое поведение DNTP: (а) при давлении 0.1 МПа и скорости нагрева 5 К/мин; (б) кривые ДСК (не в масштабе) при давлении 2.0 МПа и скоростях нагрева 0.5-10 К/мин. (в) Сопоставление нормированных кривых ДСК термического разложения при давлении 2.0 МПа и результатов кинетического моделирования

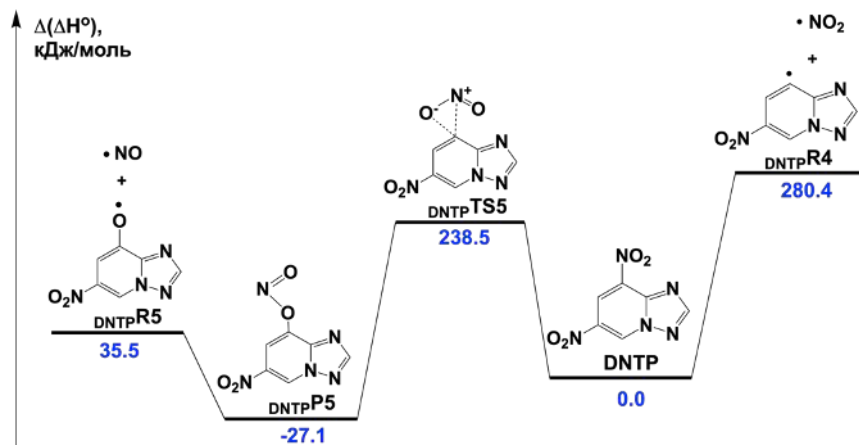


Рисунок 10 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие первичным каналам разложения DNTP: радикальный разрыв связи C-NO₂ (DTPR**R**4), нитро-нитритная изомеризация (DTPR**T**S5)

Раздел 4.2 посвящен изучению 5,7-динитробензотриазола (DBT). Термическое поведение DBT при давлении 0.1 МПа аналогично DNTP, на

кривой ДСК наблюдаются эндотермические эффекты плавления и испарения (рисунок 11а). В связи с этим, термолиз DBT также исследовался при повышенном давлении 2.0 МПа (рисунок 11б). Термолиз расплава DBT описывается моделью с двумя глобальными стадиями (рисунок 11в). Первая стадия характеризуется обобщенным уравнением автокаталитической реакции со вторым порядком по автокатализатору:

$$\begin{aligned} d\alpha/dt = & 10^{12.8}(1-\alpha)\exp(-173.9\text{ кДж/моль}/RT) \\ & + 10^{11.0}\alpha^2(1-\alpha)\exp(-136.5\text{ кДж/моль}/RT), \end{aligned} \quad (9)$$

а вторая стадия, определяется моделью реакции в виде уравнения Праута-Томпкинса с дробными порядками n и m :

$$d\alpha/dt = 10^{8.7}(1-\alpha)^{1.98}[10^{-3}(1-\alpha)]^{-0.78} \exp(-134.5\text{ кДж/моль}/RT). \quad (10)$$

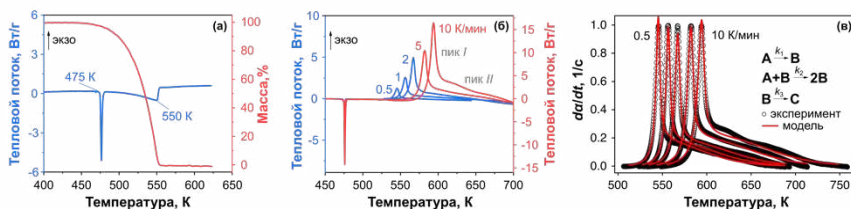


Рисунок 11 — Термическое поведение DBT: (а) при давлении 0.1 МПа и скорости нагрева 5 К/мин; (б) кривые ДСК (не в масштабе) при давлении 2.0 МПа и скоростях нагрева 0.5-10 К/мин. (в) Сопоставление нормированных кривых ДСК термического разложения при давлении 2.0 МПа и результатов кинетического моделирования

Анализ молекулярной структуры DBT (*раздел 4.2.2*) показывает, что мономолекулярные реакции таутомерных превращений имеют высокие активационные барьеры (>230 кДж/моль), тогда как бимолекулярные реакции в димерах являются энергетически предпочтительными (<120 кДж/моль). В *разделе 4.2.3* обсуждаются первичные каналы разложения, исследованные для всех таутомеров DBT в газовой фазе и в модельных растворах. Установлено, что энергетически предпочтительные каналы разложения протекают через основной таутомер 1Н-5,7. Обнаружено, что в начальном механизме разложения DBT конкурируют три реакции: энергетически предпочтительная нитро-нитритная изомеризация **двтTS7**, двухстадийное отщепление N_2 **двтTS8** и радикальный разрыв связи C-NO₂ (**двтR6**, рисунок 12). Сравнение констант скорости выявило, что нитро-нитритная изомеризация является наиболее медленным процессом, тогда как радикальный разрыв связи C-NO₂ и двухстадийное молекулярное отщепления N_2 тесно конкурируют.

В *разделе 4.3* обобщены результаты термокинетических экспериментов и квантовохимических расчетов термического разложения DNTP и DBT.

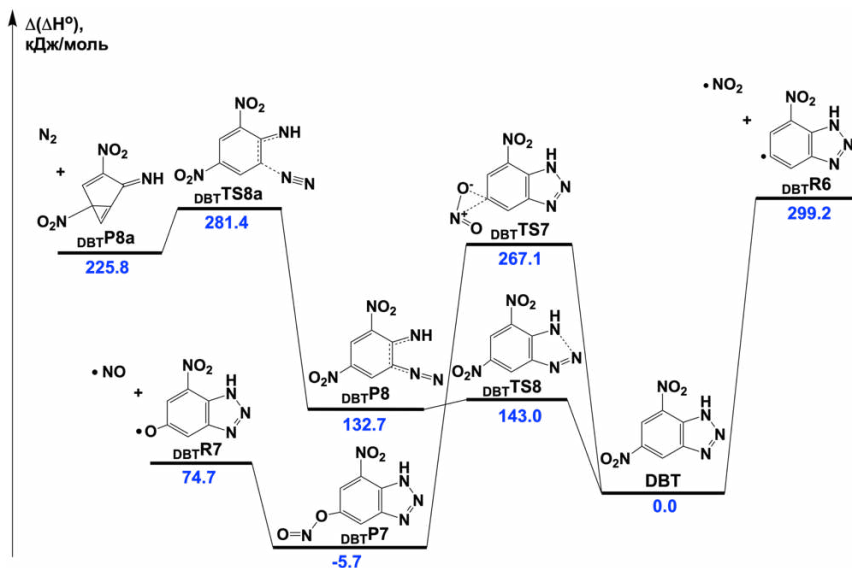


Рисунок 12 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие первичным каналам разложения DBT: радикальный разрыв связи C-NO₂ (DBTR6), нитро-нитритная перегруппировка (DBTTS7), двухстадийное отщепление N₂ (DBTTS8)

Пятая глава посвящена тестированию точности методов прогнозирования термохимических величин и определению стандартной энтальпии образования исследуемых ЭМ. В *разделе 5.1* представлены результаты тестирования точности расчета газовой энтальпии образования с помощью нового полуэмпирического метода AIQM1 в сравнении с высокоточной процедурой W1-F12 и простым полуэмпирическим методом PM3. На примере, множества фуроксанов установлено, что значения, рассчитанные по методу AIQM1, хорошо согласуются с результатами W1-F12 (рисунок 13). Кроме того, обнаружено, что метод AIQM1 в два раза точнее PM3: среднее квадратичное отклонение значений от результатов W1-F12 составляет 24 и 46 кДж/моль, соответственно. В *разделе 5.2* сообщаются результаты тестирования эмпирических методов расчета энтальпии сублимации, основанных на теории молекулярного электростатического потенциала. Сравнение точности различных методов представлено на рисунке 14. Анализ результатов показывает, что наиболее достоверные значения энтальпии сублимации ЭМ удастся рассчитать при использовании линейного пятипараметрического уравнения Дорюфеевой

$$\Delta_s^g H_m^\circ = a\rho + bS_a + c\bar{V}_s + d\sigma_{tot}^2 v + e\Pi + f. \quad (11)$$

Среднее квадратичное отклонение от надежных экспериментальных данных составляет 17 кДж/моль.

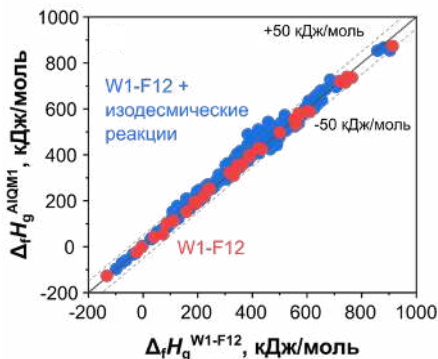


Рисунок 13 — Сопоставление значений газовой энтальпии образования фуруксанов, рассчитанных методами AIQM1 и W1-F12

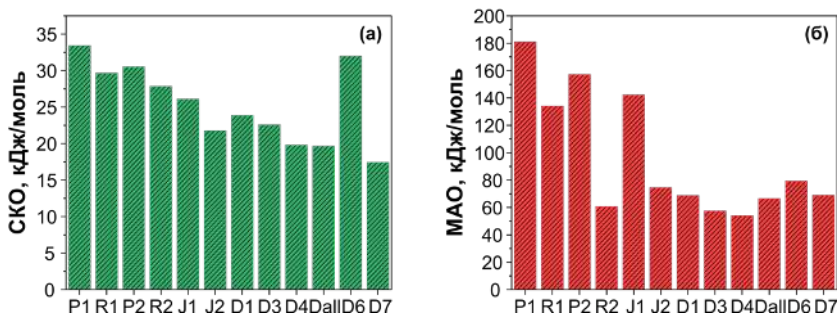


Рисунок 14 — Сравнительный анализ точности эмпирических методов расчета энтальпии сублимации: (а) среднеквадратичная ошибка (СКО), (б) максимальное абсолютное отклонение (MAO)

В *разделе 5.3* представлены значения газовой энтальпии образования исследуемых ЭМ, рассчитанные с помощью высокоточных процедур W1-F12 и W2-F12 (таблица 5). Для нахождения значений нитрогликолурилов была рассмотрена серия изодесмических реакций. В *разделе 5.4* представлены результаты экспериментального определения энтальпии сублимации BCHMX, DNTP и DBT. Значения энтальпии сублимации DINGU и TNGU определить при помощи термогравиметрических измерений не удалось из-за низкого давления насыщенных паров, поэтому данные величины были оценены по правилу Трутона-Вильямса (таблица 5). В *разделе 5.5* сообщаются и анализируются вместе с литературными данными значения стандартной энтальпии образования в конденсированной фазе, рассчитанные с помощью величин, полученных в *разделах 5.3-5.4* (таблица 5). Полученные значения позволили существенно уточнить литературные данные.

Таблица 5 — Значение термодинамических величин С- и N-нитросоединений

Соединение	$\Delta_f H_m^\circ(g)$, кДж/моль	$\Delta_s^g H_m^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f H_m^\circ(s)$, кДж/моль
BCHMX	318.7	134.7	184.1
DINGU	-155.7	143.6	-296.4
TNGU	85.2	153.4	-61.6
DNTP	308.6	118.7	189.9
DBT	308.1	116.7	191.4

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами термического анализа при атмосферном и повышенном давлении установлены кинетические закономерности термолиты BCHMX, DINGU, TNGU, DNTP и DBT. На их основе предложены модели, оптимизированные по количеству стадий и точности описания кинетики процесса термолиты. Термолит раствора BCHMX описывается моделью первого порядка с автокатализом. Скорость твердофазного разложения нитрогликолурилов лимитируется моделью реакции образования и роста зародышей. Термическое разложение DNTP и DBT в расплаве протекает с ускорением согласно обобщенной модели автокатализа.

2. С помощью высокоточных квантовохимических расчетов установлены первичные каналы термического разложения ряда исследованных ЭМ в газовой фазе и модельных растворах. Первичным каналом разложения N-нитросоединений является радикальный разрыв связи N-NO₂ с активационным барьером реакции ~172 кДж/моль для BCHMX и TNGU, и ~190 кДж/моль для DINGU. Установлено, что в первичном механизме термолиты DNTP конкурируют нитро-нитритная перегруппировка и радикальный разрыв связи C-NO₂. Радикальный механизм распада преобладает при T>500 K с активационным барьером ~280 кДж/моль. Обнаружено, что в механизме разложения DBT в экспериментальном интервале температур тесно конкурируют радикальный разрыв связи C-NO₂ с активационным барьером ~298 кДж/моль и молекулярный канал двухстадийного отщепления N₂ с эффективным барьером ~290 кДж/моль.

3. Определены ранее не обсуждавшиеся в литературе вторичные реакции термического разложения бициклических нитраминол. Доминирующим мономолекулярным каналом разложения первичного радикального продукта является разрыв мостиковой C-C связи с последующим быстрым отщеплением нитрогруппы. При концентрациях, соответствующих кристаллической плотности и температурах ниже ~600 K для BCHMX и TNGU, а также ~860 K для DINGU, доминирующей

является бимолекулярная реакция отрыва атома водорода первичным радикальным продуктом от молекулы исходного нитрамина.

4. Выполнено тестирование теоретических методов расчета газофазной энтальпии образования и прогнозирования энтальпии сублимации ЭМ. Предложена оптимальная методика для компьютерного скрининга новых ЭМ.

5. С помощью комбинации теоретических и экспериментальных методов определены достоверные значения термодимических параметров (энтальпия образования в газовой и конденсированной фазе, энтальпия фазовых переходов) для исследованных соединений.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Melnikov I.N.**, Kiselev V.G., Pivkina A.N., New Mechanistic Insights Into the Primary Thermolysis Reactions of 1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole (BCHMX) From Predictive Local Coupled Cluster Calculations // *J. Phys. Chem. A*. **2023**, *127*, 10860–10871. DOI: 10.1021/acs.jpca.3c06352.
2. **Melnikov I.N.**, Kiselev V.G., Dalinger I.L., Starosotnikov A.M., Muravyev, Pivkina N.V., A.N., Thermochemistry, Tautomerism, and Thermal Stability of 5,7-Dinitrobenzotriazoles // *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 5330. DOI: 10.3390/ijms24065330.
3. **Melnikov I.N.**, Kiselev V.G., Bastrakov M.A., Dalinger I.L., Pivkina A.N., Thermal stability of energetic 6,8-dinitrotriazolo[1,5-a]pyridines: Interplay of thermal analysis and quantitative quantum chemical calculations // *Thermochimica Acta*. **2022**, *717*, 179342. DOI: 10.1016/j.tca.2022.179342.
4. Muravyev N.V., **Melnikov I.N.**, Monogarov K.A., Kuchurov I.V., Pivkina A.N. The power of model-fitting kinetic analysis applied to complex thermal decomposition of explosives: reconciling the kinetics of bicyclo-HMX thermolysis in solid state and solution // *J Therm Anal Calorim.* **2022**, *147*, 3195–3206. DOI: 10.1007/s10973-021-10686-6.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Мельников И.Н., Муравьев Н.В., Киселев В.Г., Пивкина А.Н. Экспериментальное исследование кинетики термоллиза нитрогликольурилов методами термоанализа. Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии», Москва, Россия, 2025. С. 147.
2. Мельников И.Н., Киселев В.Г., Муравьев Н.В., Пивкина А.Н. Прогнозирование газофазной энтальпии образования при помощи современных полуэмпирических методов для высокоскоростного скрининга перспективных энергетических материалов. Сборник тезисов XVII Всероссийского симпозиума по горению и взрыву, Суздаль, Россия, 2024. С. 129.

3. Melnikov I.N., Kiselev V.G., Muravyev N.V., Pivkina A.N. Prediction of gas-phase formation enthalpies using modern semi-empirical methods for high-throughput screening of promising energetic materials. Book of abstracts XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024), Ivanovo, Russia, 2024. P. 165.
4. Мельников И.Н., Муравьев Н.В., Ферштат Л.Л., Киселев В.Г., Пивкина А.Н. Кинетика и механизм термического разложения нитрогликолурилов по данным термоаналитического эксперимента и квантовохимических расчетов. Сборник тезисов X Молодежной конференция ИОХ РАН, Москва, Россия, 2023. С. 45.
5. Мельников И.Н., Муравьев Н.В., Киселев В.Г., Пивкина А.Н. Термическая стабильность нитропроизводных тетразабициклооктана по данным высокоточных квантовохимических расчетов и термического анализа. Сборник тезисов XXVI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков, Нижний Новгород, Россия, 2023. С. 376.
6. Melnikov I.N., Kiselev V.G., Dalinger I.L., Muravyev N.V., Pivkina A.N. Thermal Stability of Dinitrotriazolopyridines and Dinitrobenzotriazoles: Interplay of Thermal Analysis and Computational Chemistry. Book of Abstracts X International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes", Novosibirsk, Russia, 2022.
7. Мельников И.Н., Киселев В.Г., Далингер И.Л., Муравьев Н.В., Пивкина А.Н. Термическая стабильность гетероциклических производных динитропиридина по данным квантовой химии и термического анализа. Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», секция «Химия», Москва, Россия, 2022. С. 773.
8. Мельников И.Н., Киселев В. Г., Далингер И.Л., Муравьев Н.В., Пивкина А.Н. Кинетика и механизм термического разложения 6,8-динитротриазоло[1,5-а]пиридинов по данным термического анализа и квантовохимических расчетов. Сборник тезисов докладов IX Молодёжной конференции ИОХ РАН, Москва, Россия, 2021. С. 83.
9. Melnikov I.N., Kiselev V.G., Dalinger I.L., Muravyev N.V., Pivkina A.N. Thermal stability of novel energetic 6,8-dinitrotriazolo[1,5-a]pyridines from quantum chemistry and thermal analysis. Book of abstracts XII International conference on chemistry for young scientists «Mendeleev-2021», St. Petersburg, Russia, 2021. P. 143.
10. Мельников И.Н. Термическая стабильность бициклооктогена по результатам термоаналитических экспериментов и квантовохимических расчетов. Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, «Ломоносов-2021», секция «Химия», Москва, Россия, 2021. С. 940.

11. Мельников И.Н., Муравьев Н.В., Кучуров И.В., Пивкина А.Н., Киселев В.Г. Кинетика и механизм первичных реакций разложения бициклооктогена по данным высокоточных квантовохимических расчетов. Сборник трудов Всероссийской конференции «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» (АКС-2019), Москва, Россия, 2019. С. 275.