

На правах рукописи



ГОРН Маргарита Викторовна

**ВЫСОКОТОЧНЫЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ПЕРВИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) и Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Новосибирском национальном исследовательском университете (Новосибирский государственный университет)

**Научный
руководитель**

Киселев Виталий Георгиевич

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

**Официальные
оппоненты**

Азязов Валерий Николаевич

доктор физико-математических наук, доцент, директор Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, г. Самара

Медведев Михаил Геннадьевич

кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, руководитель группы №24 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва

**Ведущая
организация**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», г. Москва

Защита диссертации состоится “ 18 ” января 2023 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 “ 17 ” ноября 2022 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Поиск новых термически стабильных и низкочувствительных к внешним воздействиям энергетических соединений и изучение уже существующих является важной задачей науки о материалах. Ведется поиск новых соединений с высоким удельным энергетическим содержанием, перспективных для использования в качестве компонентов ракетного топлива и взрывчатых веществ. Такие соединения могут использоваться в горнодобывающей области, для демонтажа сооружений, сварки взрывом. Традиционные компоненты топлив и взрывчатые вещества выделяют энергию за счет окисления углеводородного скелета. В настоящее время ведется активная работа по созданию нового класса богатых азотом соединений, а именно азотсодержащих гетероциклов и их производных. Энергия в таких соединениях выделяется за счет высокой теплоты образования, которая достигается большим количеством связей N-N и N=N в молекулах. Среди продуктов разложения таких соединений преобладает молекулярный азот, что делает эти материалы экологически безопасными и весьма перспективными компонентами экологически чистых энергетических смесей. На данный момент такие соединения уже используются, например, в автомобильных подушках безопасности.

В то же время, синтез чистых полиазотистых соединений затруднен из-за их плохой термической стабильности и высокой чувствительности к внешним воздействиям. Большинство из соединений, полностью состоящих из азота, либо предсказаны только теоретически, либо существуют только в экстремальных условиях (например, при высоких давлениях). Кроме того, в последнее время были опубликованы работы о ряде солей пентазолят-аниона (N_5^-) с катионами металлов и органическими катионами.

Активно развивающиеся направления создания новых энергетических структур - увеличение удельного содержания азота и удлинение непрерывной азотной цепи в составе гетероциклических соединений (до 11 атомов азота). Другим подходом является введение различных энергетических или стабилизирующих функциональных групп в уже существующие богатые азотом соединения; большое количество работ посвящено получению

малочувствительных сокристаллов энергетических соединений и энергетических солей. Помимо этого, значительные усилия в области направлены на решение проблем снижения вреда окружающей среде, безопасного хранения и использования таких материалов. В связи с этим, особый интерес представляют богатые азотом гетероциклические соединения, такие как триазолы, тетразолы, пиразолы и др., ввиду их высокой энтальпии образования, термической стабильности и низкой чувствительности к механическим воздействиям.

Для более эффективного поиска новых энергетических соединений необходима детальная кинетическая информация о процессах, протекающие при их разложении, поскольку важнейшие энергетические параметры, такие как, например, скорость горения, определяются константами скорости реакций, протекающих в пламени и конденсированной фазе. Знание констант скорости первичных реакций также необходимо для решения задач безопасного хранения и транспортировки энергетических соединений. Однако, в процессах горения и взрыва одновременно протекает огромное количество элементарных реакций и получить данные о всех константах экспериментально практически невозможно. Помимо этого, в эксперименте затруднительно разделить химические и физические процессы (например, сублимация или испарение), часто параллельно протекающие при термоллизе энергетических соединений. Экспериментальные данные, полученные с помощью широко используемых для изучения разложения энергетических соединений методов термического анализа – термогравиметрии (TGA) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) – сложно интерпретировать с точки зрения механизма разложения, а кинетические параметры сильно зависят от методики проведения эксперимента и конкретной модели, используемой для обработки результатов. В литературе в основном используется кинетический анализ результатов термоаналитических экспериментов простейшими методами (например, метод Киссинджера), результаты при разных скоростях нагрева и внешних условиях зачастую заметно различаются и не могут быть использованы для достоверной экстраполяции за пределы температурного диапазона эксперимента. Поэтому задача квантовохимического расчета термодинамических величин и

констант скорости элементарных реакций эффективно дополняет экспериментальные исследования и потому чрезвычайно актуальна.

Степень разработанности темы исследования

Как уже упомянуто выше, в литературе преобладают экспериментальные работы, в которых кинетический анализ выполнен наиболее простыми методами, достоверность которых может вызывать сомнения. В свою очередь, для расчетных исследований в литературе наиболее часто используются наименее затратные вычислительно методы теории функционала плотности (например, с функционалом B3LYP), которые, однако, не могут обеспечить достаточной точности термодинамических расчетов. Ошибки многих методов DFT в оценке энергий связи и активационных барьеров реакций разложения энергетических молекул (например, полинитроалифатических соединений) могут достигать 10-20 ккал/моль, что в свою очередь ведет к ошибкам в несколько порядков для констант скорости элементарных реакций. Ошибки такого масштаба полностью дезавуируют предсказательную способность расчетных методов в отношении механизма разложения энергетических соединений, где потенциально могут конкурировать несколько каналов разложения. Вследствие вышеизложенных проблем, на данный момент в литературе нет единого представления о механизме разложения большого числа богатых азотом энергетических соединений.

Цель работы:

Методами квантовой химии и, для некоторых систем, методами термического анализа установить механизмы первичных процессов термоллиза для нескольких групп энергетических соединений: диаминотетразола, бис-производных тетразола и триазола, 3,5-динитропиразола и 5-аминодинитропиразола.

Для достижения этой цели решены следующие **задачи**:

1. Установить доминирующие первичные реакции термического разложения для всех исследуемых соединений, определить переходные состояния, интермедиаты и продукты этих реакций, рассчитать активационные барьеры и константы скорости первичных реакций разложения, предложить конкретный механизм первичных стадий разложения.
2. Для бис-производных тетразола и триазола установить связь между структурой и свойствами, а именно, установить влияние на эффективную константу скорости разложения длины

непрерывных азотных цепочек в структуре, различных типов мостиков и заместителей. Установить корреляцию полученных расчетных данных с имеющимися в литературе данными о чувствительности бис-производных тетразола и триазола.

3. Для нитропиразолов провести термоаналитические эксперименты и кинетический анализ экспериментальных данных, установить достоверные кинетические параметры процесса разложения.
4. Для объяснения автокаталитической природы разложения 5-амино-3,4-динитропиразола (5-АДП) помимо первичных рассмотреть также вторичные реакции, в том числе бимолекулярные реакции 5-АДП с первичными продуктами.

Научная новизна

Научная новизна работы определяется исследованием термического разложения новых классов высокоэнергетических соединений, представляющих практический интерес. Для таких соединений отсутствуют достоверные экспериментальные и расчетные данные о константах скорости первичных реакций разложения и их температурных зависимостях. Также новизна определяется установленными на основе проведенных исследований механизмами первичных процессов разложения этих веществ.

Теоретическая и практическая значимость

В работе проведено квантовохимическое и термоаналитическое исследование разложения серии новых и перспективных гетероциклических энергетических соединений, определены кинетические параметры и установлен детальный механизм первичных процессов разложения этих соединений. Знание детального механизма разложения позволит в будущем вести поиск новых энергетических соединений и направленно варьировать их кинетическую стабильность. Полученные данные позволили установить связь химической структуры и энергетических свойств исследованных соединений. Для бис-производных тетразола и триазола показано, что оценка относительной энтальпии азидного интермедиата может быть использована для быстрой оценки стабильности таких соединений. Для нитропиразолов обнаружены новые каналы разложения, которые ранее не обсуждались в литературе. Показана высокая точность (до 1 ккал/моль) наиболее современных методов квантовой химии (таких как CCSD(T)-F12 и DLPNO-CCSD(T)) для решения подобных задач.

Методология и методы исследования

Методология исследования включает в себя квантовохимические расчеты геометрии, термодинамических свойств, активационных барьеров и констант скорости с использованием как теории функционала плотности (M06-2X), так и высокоточных пост-хартри-фоковских методов (CCSD(T)-F12, DLPNO-CCSD(T)). Поиск стационарных точек на поверхности потенциальной энергии, отвечающих различным конформерам, производился вручную. Для расчета констант скорости и их температурных зависимостей была использована теория переходного состояния.

Квантовохимические расчеты, выполненные автором, проведены с использованием оборудования лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН, информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета, Сибирского и Иркутского Суперкомпьютерных центров СО РАН.

Методология также включает в себя термоаналитическое исследование с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, которое было выполнено в коллаборации с лабораторией энергетических материалов ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова.

Положения, выносимые на защиту

1. Развитие и тестирование методики исследования механизмов термолитического разложения энергетических соединений с использованием современных высокоуровневых методов квантовой химии с целью получения термодинамических и кинетических данных с "химической" точностью (~1 ккал/моль).
2. Результаты теоретического исследования механизма первичных реакций разложения 1,5-диаминотетразола, позволившие устранить существовавшие в литературе противоречия.
3. Результаты квантовохимического моделирования первичных реакций разложения бис-тетразолов и триазолов, позволившие установить количественные закономерности процессов разложения в ряду этих соединений, коррелирующие с имеющимися экспериментальными данными об их чувствительности и термостабильности. Предложен быстрый способ оценки кинетической стабильности данного типа соединений путем расчета относительной энтальпии азидного интермедиата.

4. Кинетические параметры процессов термоллиза 3,5-динитропиразола и 5-аминодинитропиразола, полученные на основе исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии, в том числе при повышенном давлении.
5. Результаты расчетов современными высокоуровневыми методами позволили эффективно дополнить имеющиеся экспериментальные данные и обнаружить новые, ранее не известные в литературе первичные каналы разложения нитропиразолов, оказавшиеся доминирующими в механизме их разложения, а также обнаружить новые вторичные реакции, которые должны вносить существенный вклад в автокаталитическую природу разложения нитропиразолов.

Достоверность работы

Достоверность научных результатов определяется использованием современных высокоуровневых методов расчета, сопоставлением, где это было возможно, полученных в работе данных и выводов с имеющимися в литературе представлениями. Достоверность также подтверждается мировым научным сообществом в виде публикации результатов работы в рецензируемых журналах высокого уровня.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на российских и международных научных конференциях: 20th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (Пардубице, Чехия, 2018), 16th and 17th Fock Meetings on Theoretical, Quantum, and Computational Chemistry (Сочи, 2018, Великий Новгород, 2021), IX Молодежная конференция ИОХ РАН, посвященная 160-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского (Москва, 2021, работа удостоена диплома третьей степени), 9th Molecular Quantum Mechanics Conference (Гейдельберг, Германия, 2019), Всероссийская конференция «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» (АКС-2019, Москва), 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (Самара, 2022). Также работа автора была удостоена диплома первой степени на конкурсе молодых ученых ИХКГ СО РАН.

Личный вклад соискателя

Автор участвовал в постановке задач, обсуждении результатов и подготовке текста публикаций по теме диссертации. Все квантовохимические расчёты, результаты которых приведены в

работе, выполнены лично автором. Термоаналитические эксперименты для 3,5-динитропиразола выполнены лично автором.

Структура и объём диссертации

Работа состоит из введения, обзора литературы, методики исследования, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 121 странице, содержит 39 рисунков, 16 схем и 10 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 244 источника.

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 описываются актуальность и разработанность темы, 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. *Раздел 1.1* посвящен задаче поиска новых энергетических соединений, изложены основные параметры энергетических соединений, которые важны для решения этой задачи, описаны существующие классы азотсодержащих энергетических соединений (*разделы 1.1.1 – 1.1.2*). В этом же разделе (*разделы 1.1.3 – 1.1.5*) изложены имеющиеся на

данный момент литературные экспериментальные и расчетные данные о разложении исследуемых соединений. В *разделе 1.2* описываются основные современные методы квантовой химии, используемые для расчета термодинамических свойств. В *разделе 1.2.1* обсуждаются понятия энергии электронной корреляции и обмена и методы учета этих вкладов. Теория функционала плотности, основные принципы, лежащие в ее основе, иерархия функционалов и функционал M06-2X, использованный в данной работе, описаны в *разделе 1.2.2*. *Раздел 1.2.3* посвящен пост-Хартри-Фоковским методам, в частности описаны физические принципы, лежащие в основе метода связанных кластеров. В *разделе 1.2.4* изложены принципы модификации метода связанных кластеров с явным учетом электронной корреляции (F12). В *разделе 1.2.5* изложены принципы локальных версий метода связанных кластеров, в частности метода DLPNO-CCSD(T).

Вторая глава посвящена краткому описанию методик, использованных для расчетов термодинамики и констант скорости элементарных реакций, а также для экспериментального исследования кинетики с помощью термоаналитических процедур. *Раздел 2.1* описывает детали расчета структуры и электронной энергии, в *разделе 2.2* приведены формулы расчета термодинамических потенциалов в газовой фазе. В *разделе 2.3* описан расчет констант скорости мономолекулярных реакций и их температурной зависимости в пределе высоких давлений, *раздел 2.4* посвящен тестированию расчетных методик на более простых системах. *Раздел 2.5* кратко описывает экспериментальные методы исследования кинетики разложения нитропиразолов, а именно дифференциальную сканирующую калориметрию и кинетический анализ полученных данных.

Третья глава посвящена представлению и обсуждению полученных результатов для термического разложения 1,5-диаминотетразола (ДАТ). В *разделе 3.1* рассмотрены возможные таутомерные формы ДАТ, их геометрии и термодинамические свойства. В *разделе 3.2* исследованы взаимные превращения этих таутомеров. Мономолекулярные реакции таутомерных превращений оказываются термодинамически невыгодны (барьеры > 60 ккал/моль). В то же время, в условиях термоллиза ДАТ присутствует равновесие между наиболее выгодными таутомерами: амино-

формой **A1** и имино-формой **A2** за счетconcertного двойного переноса атома водорода в димерах (Рисунок 1).

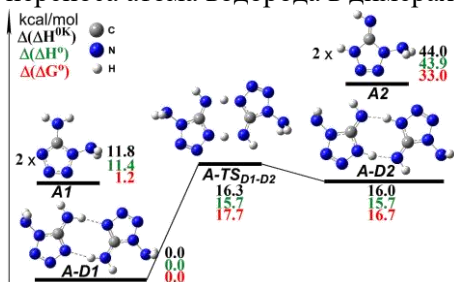
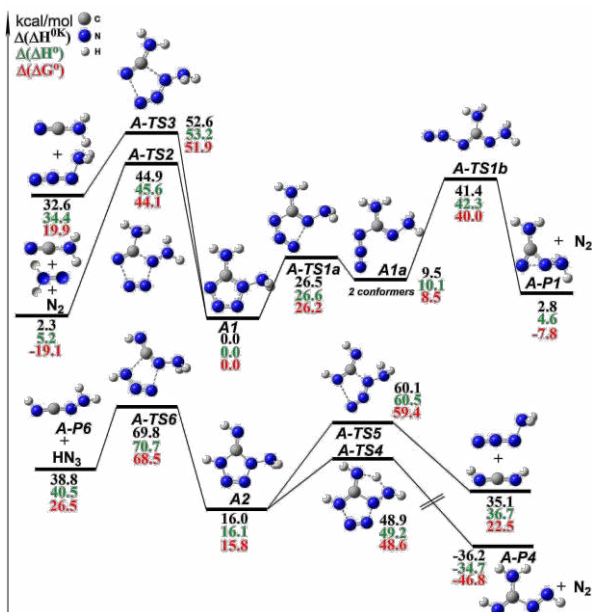


Рисунок 1. Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих взаимным превращениям водородно-связанных димеров **A1** и **A2**.

Далее в *разделе 3.3* рассмотрены мономолекулярные реакции разложения всех таутомеров ДАТ, были рассчитаны аррениусовские параметры констант скорости элементарных реакций. Наиболее выгодные реакции мономолекулярного распада всех изомеров ДАТ, включая **A1** и **A2**, приводят к образованию N_2 (**A-TS1b** и **A-TS4**, Рисунок 2). Отщепление азидов NH_2N_3 либо HN_3 для всех таутомеров ДАТ происходит значительно медленнее. Наиболее энергетически выгодным процессом является двухстадийная реакция, протекающая через раскрытие тетразольного цикла с образованием промежуточного азидного интермедиата **A1a** (рисунок 2).

Рисунок 2. Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующие разложению 1 и 2.



Превращение **A1a** в исходное соединение (Схема 1, k_{-1a}) протекает значительно быстрее, чем его разложение до **A-P1** и N_2 ($k_{1a} \gg k_{1b}$). Следовательно, эффективная константа образования N_2 может быть записана как $k_{1eff} \cong \frac{k_{1a}}{k_{-1a}} k_{1b}$, а эффективные аррениусовские параметры оказались равны $lgA=15.2$, $E_a=43.4$ ккал/моль.

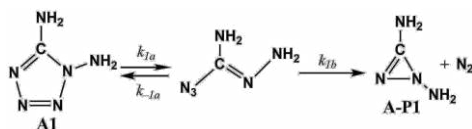


Схема 1. Кинетическая схема первичного канала разложения таутомера **A1**.

В этом же разделе обсуждаются таутомерные формы интермедиата **A1a** и их превращения, которые, однако, оказываются кинетически не важны.

В *разделе 3.4* рассмотрено влияние среды на разложение изомеров ДАТ при помощи модели PCM (Polarizable Continuum Model), а также с рассмотрением каналов распада в димерах. В *разделе 3.5* приводятся основные выводы этой главы, проводится сравнение полученных результатов с литературными данными.

Четвертая глава посвящена исследованию термического разложения бис- производных тетразола и триазола. В *разделе 4.1* рассмотрены возможные изомеры 1,1'-азобистриазола (**B1**) и реакции их разложения. Были рассмотрены реакции радикального распада, энтальпия первичных радикальных реакций очень высока (>50 ккал/моль). Реакция раскрытия тетразольного цикла с последующим отрывом молекулярного азота является наиболее выгодным каналом разложения азобистриазола **B1** (Рисунок 3).

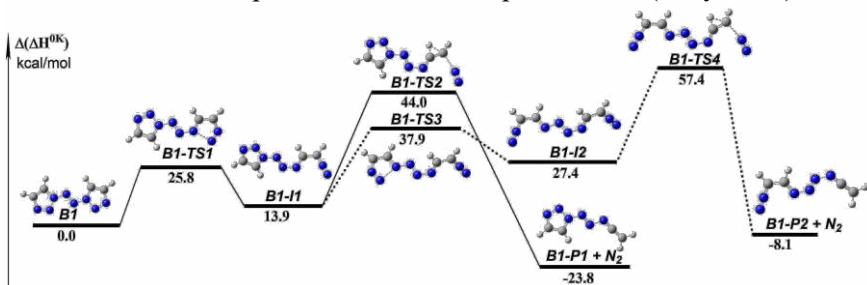


Рисунок 3. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе ($\Delta(\Delta H^{0K})$) для наиболее энергетически выгодных каналов молекулярного разложения **B1**.

Для эффективной константы скорости разложения в данном канале (Схема 2) были получены аррениусовские параметры: $E_a = 46.9$ ккал/моль и $lgA = 16.7$ (Таблица 1).

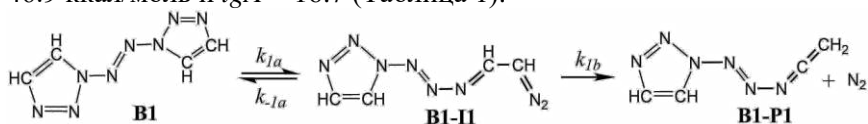


Схема 2. Кинетическая схема механизма разложения 1,1'-азобистризола.

Таблица 1. Аррениусовские параметры эффективных констант скорости доминирующего канала термического разложения для всех исследуемых бис-соединений.

Соединение	$lg A$	E_a , ккал/моль
1,1'-азобистриазол (B1 , N_8 цепочка)	16.9	46.9
1,1'-азобистетразол (B2a , N_{10})	15.8	28.4
1,1'-азобис(5-метилтетразол) (B2b , N_{10})	16.7	31.0
1,1'-азобис(5-нитротетразол) (B2c , N_{10}) ^a	14.4	28.0
1,1'-гидразинбистетразол (B5 , N_{10})	15.9	34.9
1,1'-азоксибистетразол (B6 , N_{10}) ^a	14.6	23.8
2,2'-азобис(5-нитротетразол) (B4 , N_8)	15.8	28.7
5,5'-азобистетразол (B3)	16.0	47.5
5,5'- гидразинбистетразол (B7)	15.4	41.9
5,5'- азоксибистетразол (B8)	16.1	44.1

^a Энтальпия азидного изомера ниже, чем энтальпия бис-тетразола. Эффективная константа скорости соответствует элементарной реакции элиминирования N_2 из азидного интермедиата.

Раздел 4.2 посвящен реакциям разложения 1,1'-азобистетразола, содержащего цепочку из 10 сопряженных атомов азота, и его диметил- и динитро-производных (**B2a-c**). Качественно, механизмы разложения этих соединений аналогичны случаю **B1**, аррениусовские параметры их разложения приведены в таблице 1. Как энергия активации, так и эффективный барьер разложения азобистризола **B1**, содержащего непрерывную цепочку N_8 из восьми сопряженных атомов азота, значительно выше (примерно на 20 ккал/моль), чем для азобистетразола **B2a**, содержащего цепочку N_{10} . Это также согласуется с экспериментальными значениями

чувствительности этих соединений к удару: IS (impact sensitivity) < 1 Дж для **V2a** и ~ 4 Дж для **V1**. Отметим, что два фактора вносят вклад в снижение активационных барьеров разложения **V2a** в сравнении с **V1**: более низкие энтальпии реакции раскрытия цикла ($\Delta_{rxn}H_{RO}^{OK} = 2.4$ и 13.9 ккал/моль) и более низкий барьер отрыва N_2 (23.8 и 30.1 ккал/моль). По результатам сравнения эффективных активационных барьеров разложения азобистетразола **V2a** и мономера тетразола, было выдвинуто предположение, что дополнительная стабилизация азидного интермедиата **V2a-I1** по сравнению с азидным изомером тетразола связана с образованием длинной сопряженной π -системы, содержащей азо-мостик и второе тетразольное кольцо.

В разделе 4.3 были рассмотрены 1,1'-производные тетразола с различными мостиками, в том числе был рассмотрен 1,1'-гидразинбистетразол (**V5**), в котором отсутствует широкая π -система. Разложение протекает также через раскрытие тетразольного цикла с последующим выделением молекулярного азота. Активационный барьер элементарной реакции элиминирования N_2 (25.7 ккал/моль) близок к барьеру для тетразола (26.8 ккал/моль) и **V2a** (23.8 ккал/моль). В то же время, эффективный активационный барьер разложения **V5** (32.6 ккал/моль) на ~8 ккал/моль ниже, чем для тетразола (40.2 ккал/моль), и значительно выше, чем у **V2a** (26.2 ккал/моль). Различия в эффективных барьерах связаны в первую очередь с разницей в энтальпии превращения тетразол-азид $\Delta_{rxn}H_{RO}^{OK}$, которая высока для тетразола (13.4 ккал/моль), значительно меньше для **V5** (6.3 ккал/моль) и составляет всего ~2 ккал/моль для **V2a**. Это согласуется с гипотезой о том, что π -сопряжение через азо-мостик способствует стабилизации азидного интермедиата **V2a-I1**.

Раздел 4.4 посвящен 5,5'-производным тетразола с различными мостиками. Все соединения разлагаются по схожему молекулярному механизму, в таблице 2 приведены параметры разложения для всех рассмотренных соединений.

Таблица 2. Энтальпии при 0 К реакций раскрытия кольца (изомеризация кольцо-цепочка) ($\Delta_{rxn}H_{RO}^{0K}$), активационные барьеры элементарной реакции отрыва азота ($\Delta^{\#}H_{elim}^{0K}$) и эффективные барьеры молекулярного разложения ($\Delta^{\#}H_{eff}^{0K}$). Все значения в ккал/моль. Экспериментальные данные о температуре разложения, полученные методом ДСК (T_{dec}^{DSC}), и чувствительности к удару (*IS*).

Соединение	$\Delta_{rxn}H_{RO}^{0K}$	$\Delta H_{elim}^{\#}$	$\Delta H_{eff}^{\#}$	T_{dec}^{DSC} , °C	<i>IS</i> , Дж
1,2,3-триазол	20.3	29.9	50.2	326 ^e	>50 ^e
1,1'-азобистриазол (B1 , N ₈)	13.9	30.1	44.0	~190 ^e ~181 ^e	4 ^a
1H-тетразол	13.4 ^b	25.6 ^b	39.0 ^b	188 ^e	<4 ^e
1,1'-азобистетразол (B2a , N ₁₀)	2.4	23.8	26.2	80 ^e	<<1 ^e
1,1'-гидразинбистетразол (B5)	6.9	25.7	32.6		
1,1'-азоксибистетразол (B6)	-8.8	22.4	22.4 ^c		
5-аминотетразол	6.3 ^d	35.4 ^d	41.7 ^d	~207 ^e	
5,5'-азобистетразол (B3 , N ₄)	14.7	34.2	45.2	~150 ^f	
5,5'-гидразинбистетразол (B7)	6.2	33.6	39.8	229 ^e	>30 ^e
5,5'-азоксибистетразол (B8)	6.3	35.5	41.8		
1,1'-азобис(5-метилтетразол) (B2b)	4.6	23.9	28.5	127 ^e	
1,1'-азобис(5-нитротетразол) (B2c)	-4.6	26.5	26.5 ^c		
2,2'-азобис(5-нитротетразол) (B4)	16.7	9.8	26.5	50 ^e	<<1 ^e

^a Рассчитано для массы копра 2.5 кг, обычно используемой в эксперименте для опубликованного значения $H_{50}=16.6$ см. ^b Рассчитано методом W1 ^c Энтальпия азидного изомера ниже, чем бис-тетразола. Эффективная константа соответствует отрыву N₂ от азида. ^d Рассчитано методом G3. ^f Соответствует 1,1'-диметил-5,5'-азотетразолу. Соединение **B3** нестабильно, возможно, ввиду его кислотных свойств. ^e Литературные данные.

Раздел 4.5 посвящен подробному обсуждению полученных результатов. Эффективный активационный барьер молекулярного распада резко (до 30 ккал/моль) меняется в ряду исследованных соединений (от ~22 до 50 ккал/моль). Этот факт согласуется с большой разницей в кинетической стабильности этих соединений. При этом температура начала разложения изменяется от 229 до 80°C, что качественно коррелирует с эффективными барьерами $\Delta^{\#}H_{eff}^{0K}$

(таблица 2). Длина азотной цепи, положение мостика, тип мостика и наличие заместителей существенно влияют на кинетику реакции разложения.

Пятая глава посвящена термическому разложению 3,5-динитропиразола (3,5-ДНП). В *разделе 5.1* кратко приведены экспериментальные данные и кинетический анализ. *Раздел 5.2* посвящен рассмотрению первичных реакций разложения. Реакции, ранее предложенные в литературе (Рисунок 4), оказались невыгодными.

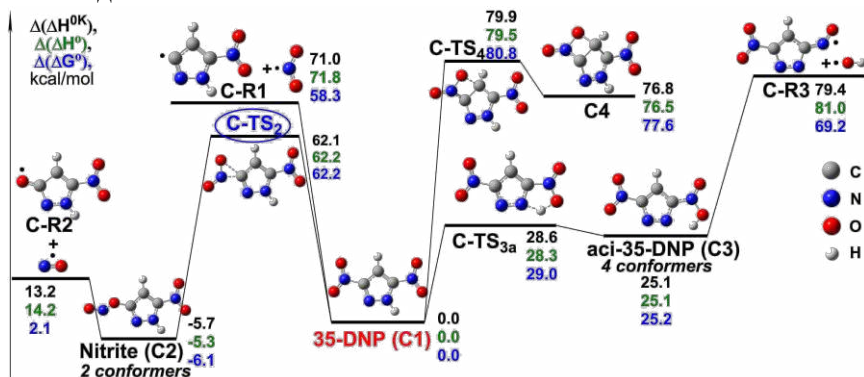


Рисунок 4. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие стандартным реакциям разложения 3,5-ДНП: разрыв связи C-NO₂ (1), нитро-нитритная перегруппировка (2), изомеризация в аци-форму (3), внутримолекулярное окисление (4).

Нам удалось обнаружить новый канал разложения, который начинается с [1,5]-сигматропного переноса водорода (C-TS_{5a}, рисунок 5) и ведет к образованию 3,5-динитро-3Н-пиразола **C5**. Энтальпия активации этого процесса составляет 59.9 ккал/моль, что примерно на 2 ккал/моль ниже, чем у нитро-нитритной перегруппировки (C-TS₂, Рисунок 4).

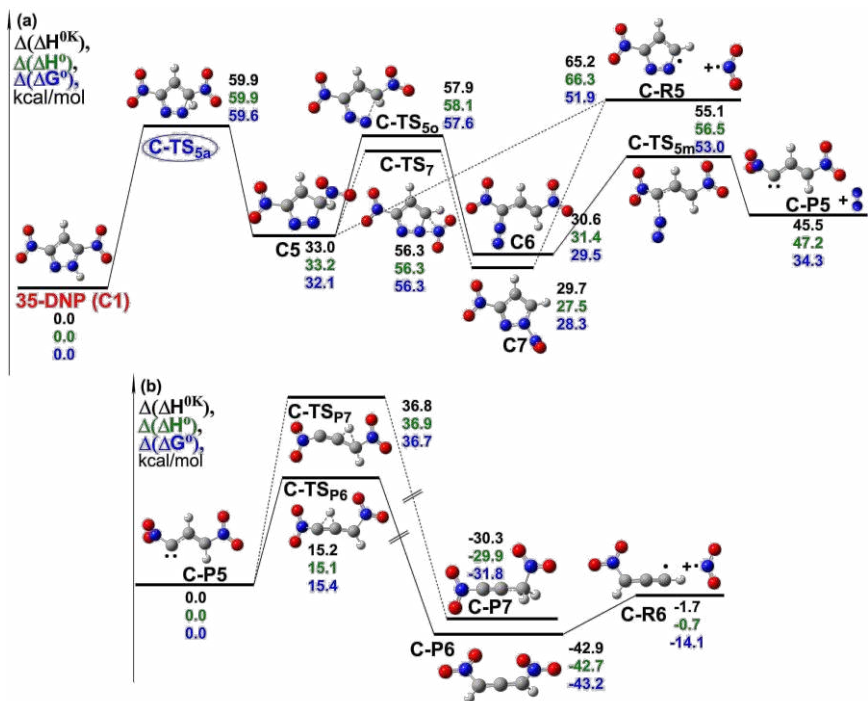


Рисунок 5. а) Наиболее энергетически выгодный канал разложения 3,5-ДНП. Переходное состояние (C-TS_{5a}) соответствует лимитирующей стадии разложения и обведено синим. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для 3,5-ДНП. б) Превращения первичного продукта C-P5. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для C-P5.

Как видно из Рисунка 5, наиболее выгодными дальнейшими реакциями для интермедиата C5 является раскрытие цикла (C-TS₅₀) с последующим отщеплением молекулярного азота (C-TS_{5m}) с образованием карбена C-P5. Каждое из переходных состояний C-TS_{5a}, C-TS₅₀, и C-TS_{5m} лежит на шкале свободной энергии ниже, чем предыдущее, следовательно, кинетика эффективного процесса C1 → C-P5 + N₂ соответствует формально трем необратимым реакциям с лимитирующим переходным состоянием C-TS_{5a} (Схема 3, Рисунок 5). Аррениусовские параметры эффективной константы разложения оказались равными $\lg A = 13.7$, $E_a = 60.7$ ккал/моль.

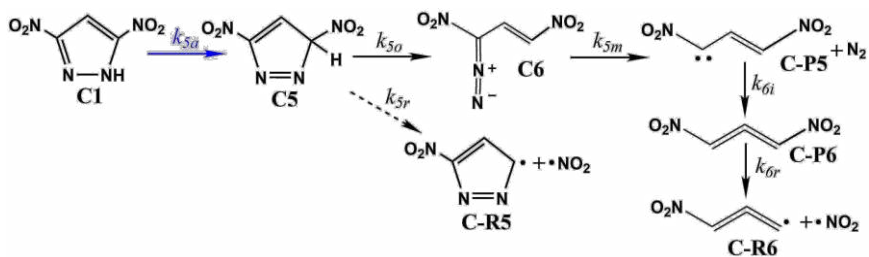


Схема 3. Кинетическая схема [1,5]сигматропного переноса водорода в 3,5-ДНП с последующим молекулярным разложением (раскрытие кольца k_{5o} , отрыв азота k_{5m}) и вторичные превращения первичного продукта C-P5. Лимитирующая стадия выделена синим цветом.

Раздел 5.3 является заключительным и содержит обсуждение и сопоставление экспериментальных и расчетных данных для разложения 3,5-ДНП.

Шестая глава посвящена термическому разложению 5-амино-3,4-динитропиразола (5-АДП). *Раздел 6.1* кратко излагает полученные экспериментальные данные и кинетический анализ. Теоретическое исследование термолита 5-АДП было начато с первичных реакций, *раздел 6.2*. Были рассмотрены различные таутомерные формы, реакции их взаимного превращения (в т.ч. в димерах) и реакции их разложения. Таутомеры 1 и 4 оказались в быстром равновесии за счет реакций переноса водорода в димерах (Рисунок 6). Реакции разложения, ранее предложенные в литературе, оказались невыгодны (Рисунок 7).

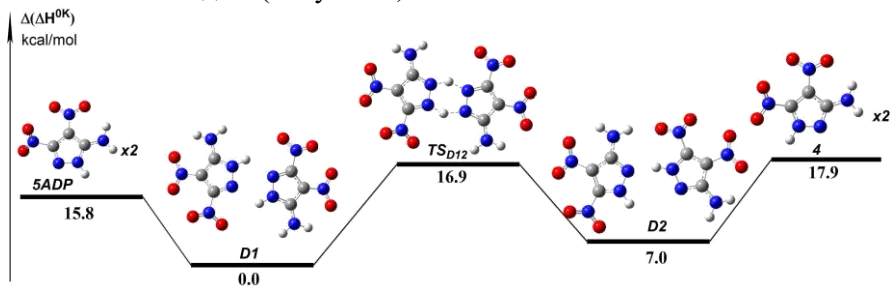


Рисунок 6. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие реакциям взаимного превращения таутомерных форм 5-АДП в димерах.

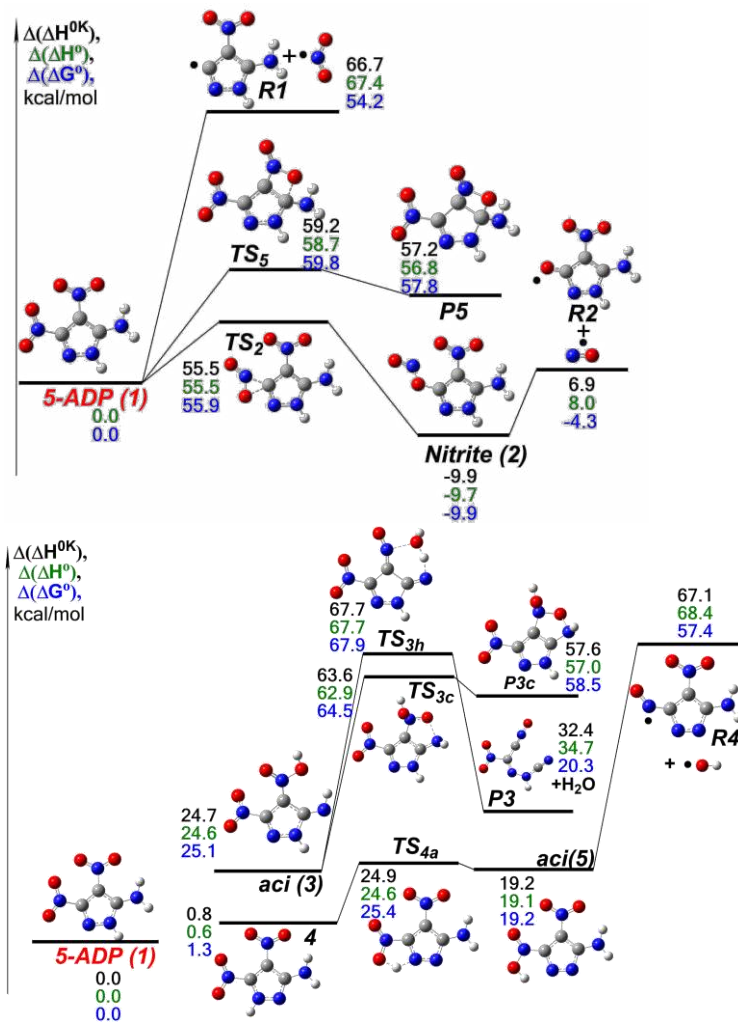


Рисунок 7. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие стандартным реакциям разложения 5-АДП (1): разрыв связи C-NO₂, нитро-нитритная перегруппировка, внутримолекулярное окисление, переносы водорода, реакция рециклизации.

Нам удалось обнаружить новые каналы разложения 5-АДП (Рисунок 8), которые начинаются с [1,2]-сигматропного сдвига водорода, мономолекулярного или протекающего в димерах (TSD₁₂, Рисунок 2) с образованием 5-амино-3,4-динитро-2H-пиразола 4.

Далее происходит еще один [2,3]-сигматропный сдвиг водорода (TS6, Рисунок 3, отмечено синим), ведущий к образованию 5-амино-3,4-динитро-3Н-пиразола 6, который далее может разлагаться по нескольким каналам с образованием $\bullet R7 + \bullet NO_2$. Лимитирующей стадией процесса является вторая реакция переноса водорода, эффективная энтальпия активации которого составляет 52 ккал/моль (Рисунок 8), что примерно на 3.5 ккал/моль ниже, для барьер нитро-нитритной перегруппировки.

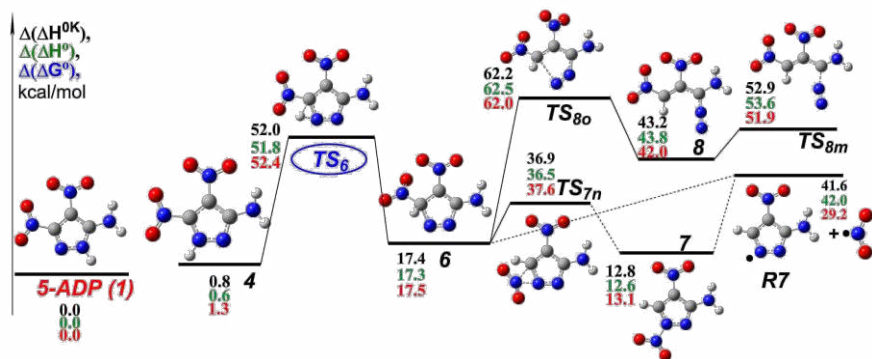


Рисунок 8. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие наиболее выгодному каналу термического разложения 5-АДП (1). Переходное состояние (TS6), соответствующее лимитирующей стадии разложения, помечено синим цветом.

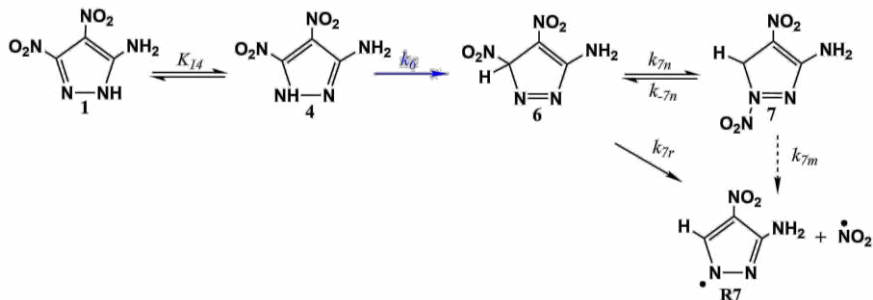


Схема 4. Кинетическая схема доминирующего канала разложения 5-АДП (1).

Кинетическая схема первичных реакций разложения 5-АДП представлена на схеме 4. Таким образом, эффективный процесс $1 \rightarrow \bullet R7 + \bullet NO_2$ является наиболее выгодным первичным каналом

разложения 5-АДП с аррениусовскими параметрами $E_a = 52.6$ ккал/моль и $lgA = 12.9$.

Поскольку экспериментально наблюдался сильно автокаталитический характер разложения 5-АДП, в разделе 6.3 были рассмотрены вторичные реакции разложения. Наиболее важным расчетным результатом для вторичных реакций является тот факт, что реакции присоединения первичного радикального продукта $\bullet R7$ к 5-АДП являются наиболее доступными из рассмотренных. Как видно из рисунка 5, барьер этого процесса составляет ~ 12 ккал/моль и легко доступен при комнатной температуре, кроме того, образование конечных продуктов сильно экзотермично. Радикальный интермедиат $\bullet D7$, образующийся в результате присоединения $\bullet R7$ к 5-АДП, эффективно элиминирует радикал $\bullet NO_2$ (активационный барьер ~ 2 ккал/моль, рисунок 9). Мы предполагаем, что подобные реакции могут отвечать за автокаталитическую природу разложения.

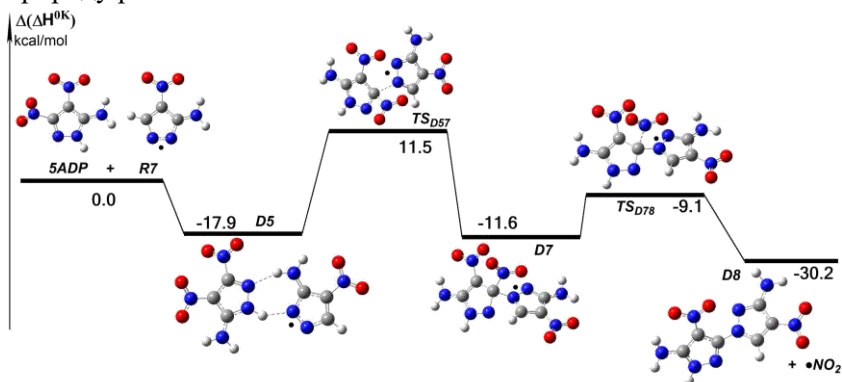


Рисунок 9. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие вторичным реакциям 5-АДП (1) с $\bullet R7$.

Раздел 6.4 содержит обобщение результатов, полученных в шестой главе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В данной работе как теоретически, с использованием высокоуровневых методов квантовой химии, так и экспериментально, с использованием современных методов термического анализа, было детально изучено термическое разложение ряда высокоэнергетических гетероциклических соединений, установлены кинетические параметры и доминирующие первичные каналы их термоллиза.

1. Для диаминотетразола (ДАТ) с помощью высокоуровневых квантовохимических расчетов установлено, что наиболее термодинамически выгодный таутомер ДАТ – амино-форма, энтальпия имино-формы выше на ~ 15 ккал/моль, другие таутомеры лежат значительно выше по энергии (>30 ккал/моль). Амино и имино-формы находятся в «быстром» (на масштабе характерных времен термического разложения) равновесии за счет реакций переноса атома водорода в димерах. Расчеты позволили прояснить противоречивые представления о механизме термоллиза ДАТ, существовавшие в литературе. Установлено, что термическое разложение ДАТ протекает через раскрытие цикла в амино-форме с последующим отщеплением молекулярного азота; рассчитаны аррениусовские параметры эффективной константы скорости ($E_a = 43.4$ ккал/моль, $\lg A = 15.2$) данного процесса, которые хорошо согласуются с наиболее достоверными экспериментальными данными.
2. Для серии энергетических биспроизводных тетразола и триазола с различными мостиками (азо-, гидразин-, азокси-) на основе расчетов методом CCSD(T)-F12 установлено, что они разлагаются по двухстадийному молекулярному механизму – раскрытие цикла с дальнейшим отщеплением молекулярного азота от интермедиата. Получены аррениусовские параметры эффективной константы скорости первичных реакций разложения, которые согласуются с экспериментальными данными о чувствительности этих соединений. Было установлено, что среди двух величин, определяющих эффективный барьер разложения исследованных соединений, наиболее важной является относительная энтальпия азидного интермедиата, в то время как активационный барьер элементарной стадии отрыва N_2 слабо меняется в ряду однотипных производных. Показано, что 5,5'-соединения более термически стабильны, чем 1,1'-производные, на стабильность существенно влияет не только положение, но и природа мостика (разница энергий активации до 10 ккал/моль).

3. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии при повышенном давлении проведен термический анализ разложения 3,5-динитропиразола (3,5-ДНП). Экспериментальные данные наилучшим образом описываются в рамках модели параллельных процессов: реакции первого порядка и автокаталитической реакции. С помощью высокоуровневых квантовохимических расчетов установлен детальный механизм первичного канала разложения 3,5-ДНП, который ранее в литературе не обсуждался и протекает через 1,5-сигматропный сдвиг атома водорода с последующими реакциями элиминирования молекулярного азота и радикала $\bullet\text{NO}_2$. На основе расчетов определены аррениусовские параметры эффективной константы скорости первичного процесса разложения: $E_a = 60.7$ ккал/моль, $lgA = 13.7$.
4. Расчетными методами установлено, что среди первичных реакций разложения 5-амино-3,4-динитропиразола (5-АДП) доминирует не рассматривавшийся ранее в литературе канал с последовательным двукратным сигматропным сдвигом атома водорода с последующим радикальным распадом интермедиата с выделением $\bullet\text{NO}_2$. Аррениусовские параметры эффективной константы скорости процесса составляют $E_a = 52.6$ ккал/моль, $lgA = 12.9$. Обнаружено, что первичный радикальный продукт диссоциации эффективно присоединяется к исходному 5-АДП, формируя интермедиат, который быстро разлагается с выделением $\bullet\text{NO}_2$. Эта реакция протекает существенно быстрее предполагаемой в литературе реакции исходного соединения (5-АДП) с радикалом $\bullet\text{NO}_2$ и должна вносить существенный вклад в автокаталитическую природу разложения 5-АДП.

Публикации автора по теме диссертации

1. N.V. Muravyev, **M.V. Gorn**, I.N. Melnikov, K.S. Monogarov, B.L. Korsunskii, I.L. Dalinger, A.N. Pivkina, V.G. Kiselev, Autocatalytic Decomposition of Energetic Materials: Interplay of Theory and Thermal Analysis in the Study of 5-Amino-3,4-Dinitropyrazole Thermolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 16325–16342. DOI: 10.1039/D1CP04663B
2. **M.V. Gorn**, N.P. Gritsan, C.F. Goldsmith, V.G. Kiselev, Thermal Stability of Bis-Tetrazole and Bis-Triazole Derivatives with Long Catenated Nitrogen Chains: Quantitative Insights from High-Level Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 7665–7677. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c04985.
3. **M.V. Gorn**, K.A. Monogarov, I.L. Dalinger, I.N. Melnikov, V.G. Kiselev, N.V. Muravyev, Pressure DSC for energetic materials. Part 2. Switching between evaporation and thermal decomposition of 3, 5-dinitropyrazole. *Thermochim. Acta* **2020**, *690*, 178697. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178697
4. **M.V. Shakhova (Gorn)**, N.V. Muravyev, N.P. Gritsan, V.G. Kiselev, Thermochemistry, tautomerism, and thermal decomposition of 1, 5-diaminotetrazole: A high-level ab initio study. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 3939–3949. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b01608.

Тезисы докладов автора и работы в сборниках трудов конференций по теме диссертации

1. M. V. Gorn, K. A. Monogarov, I. L. Dalinger, N. V. Muravyev, V. G. Kiselev, Thermal Decomposition of Dinitropyrazoles: New Insights from Predictive Electronic Structure Theory and Thermal Analysis, 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (ComPhysChem'22), Samara, Russia, 2022.
2. M. V. Gorn, V. G. Kiselev, N. P. Gritsan, Thermokinetic and quantum chemical study of nitrogen-rich energetic compounds thermal decomposition, 17-th V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry, Veliky Novgorod, Russia, 2021.
3. M. V. Gorn, K. A. Monogarov, I. L. Dalinger, V. G. Kiselev, N. V. Muravyev, Thermal decomposition of nitropyrazoles: interplay of predictive electronic structure theory and thermal analysis, Proceedings of the 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (Eds. J. Pachman, J. Selesovsky), p.p. 56–65, ISBN 978-80-7560-285-5, University of Pardubice, Czech Republic, 2020.
4. M. V. Shakhova (Gorn), V. G. Kiselev, D. E. Gorbunov, Thermolysis of nitrogen-rich energetic heterocyclic compounds: high-level ab initio calculations, Book of abstracts of the 9th Molecular Quantum Mechanics Conference, Heidelberg, Germany, 2019.
5. М.В. Горн, В.Г. Киселев, Термическая стабильность высокоэнергетических производных тетразола и фуразана по данным высокоточных квантовохимических расчетов, Сборник тезисов Всероссийской конференции «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» (АКС-2019), С. 180-184. Москва, Россия, 2019.
6. M. V. Shakhova (Gorn), V. G. Kiselev, D. E. Gorbunov, N. P. Gritsan, Thermal stability of nitrogen-rich energetic compounds: highly accurate quantum chemical calculations, Book of abstracts of the 16th V.A. Fock Meeting on Theoretical,

- Quantum and Computational Chemistry (Eds. A.L. Tchougreeff), p.27, ISBN 978-5-91789-261-0, Sochi, Russia, 2018.
7. M.V. Shakhova (Gorn), V.G. Kiselev, Thermal decomposition of nitrogen-rich energetic compounds: new insights from high-level ab initio calculations, Proceedings of the 20th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (Eds. J. Pachman, J. Selesovsky), p.p. 976-983, ISBN 978-80-7560-056-1, University of Pardubice, Czech Republic, 2017.
 8. М.В. Шахова (Горн), Теоретическое исследование первичных реакций разложения богатых азотом новых высокоэнергетических соединений, сборник тезисов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017», ISBN 978-5-906946-69-0, Москва, Россия, 2017.
 9. М.В. Шахова (Горн), В.Г. Киселев, Высокоточные расчеты кинетики и механизма термолита богатых азотом новых высокоэнергетических соединений, сборник тезисов X-Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017», Санкт-Петербург, Россия, 2017.
 10. M.V. Shakhova (Gorn), V.G. Kiselev, Thermal decomposition of nitrogen-rich high-energetic compounds: new insights from high-level ab-initio calculations, Book of abstracts of the 8th Molecular Quantum Mechanics, p.203, Uppsala, Sweden, 2016.