

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ.В.В.ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ГОРН МАРГАРИТА ВИКТОРОВНА

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

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
Кандидат физико-математических наук
Киселев Виталий Георгиевич

Новосибирск, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Богатые азотом энергетические соединения	11
1.2 Современные методы квантовой химии для расчета термохимии и активационных барьеров.....	26
Глава 2. Методика исследования	45
2.1 Расчеты структуры и электронной энергии.....	45
2.2 Расчеты термодинамических потенциалов в газовой фазе	46
2.3 Расчеты констант скорости мономолекулярных реакций и их температурной зависимости в пределе высоких давлений.....	48
2.4 Тестирование расчетных методов	48
2.5 Экспериментальные методы исследования кинетики разложения нитропиразолов (дифференциальная сканирующая калориметрия)	51
Глава 3. Исследование термического разложения 1,5-диаминотетразола	53
3.1 Геометрии и термодинамические свойства изомерных форм ДАТ	53
3.2 Взаимные превращения изомеров ДАТ	54
3.3 Мономолекулярные реакции термического разложения изомеров ДАТ	56
3.4 Влияние среды на разложение изомеров ДАТ	65
3.5 Заключение	67
Глава 4. Исследование термического разложения бис- производных тетразола и триазола	70
4.1 Первичные реакции разложения 1,1'-азобистриазола.....	70
4.2 Первичные реакции разложения 1,1'-азобистетразола и его диметил- и динитро- производных.	73
4.3 1,1'-производные тетразола с различными мостиками.	76
4.4 5,5'-производные тетразола с различными мостиками.	78
4.5 Заключение	80

Глава 5. Исследование термического разложения 3,5–динитропиразола	84
5.1 Кинетика разложения 35-ДНП по данным термического анализа.....	84
5.2 Первичные реакции разложения.....	85
5.3 Заключение	90
Глава 6. Исследование термического разложения 5-амино-3,4 – динитропиразола.....	91
6.1 Кинетика разложения 5-АДП по данным термического анализа.....	91
6.2 Первичные реакции разложения.....	93
6.3 Вторичные реакции разложения.....	98
6.4 Заключение	102
Основные результаты и выводы	104
Благодарности.....	106
Список литературы	107

ВВЕДЕНИЕ

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 [1-8], либо существуют только в экстремальных условиях (например, при высоких давлениях) [9-17]. Кроме того, в последнее время были опубликованы работы о ряде солей пентазолят-аниона (N_5^-) с катионами металлов и органическими катионами [18-26].

Активно развивающиеся направления создания новых энергетических структур - увеличение удельного содержания азота [27] и удлинение непрерывной азотной цепи (до 11 атомов азота) [28, 29]. Другим подходом является введение различных энергетических или стабилизирующих функциональных групп в уже существующие соединения [30, 31]; большое количество работ посвящено получению малочувствительных сокристаллов энергетических соединений и энергетических солей [32, 33]. Помимо этого, значительные усилия в области направлены на решение проблем снижения вреда окружающей среде, безопасного хранения и использования таких материалов [34]. 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 [28, 30, 31, 33, 35, 36].

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), также протекающие при термоллизе или горении. 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 встречается кинетический анализ результатов термоаналитических экспериментов простейшими методами (например, метод Киссинджера) [37, 38], 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, поэтому их достоверность 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. Ошибка многих методов DFT в оценке энергий связи и активационных барьеров элементарных реакций может достигать 10-20 ккал/моль [39], что в свою очередь ведет к ошибкам на несколько порядков в константах скорости и равновесия. Такие ошибки полностью сводят на нет 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 многих богатых азотом энергетических соединений.

Объекты исследования

Объектами исследования стали гетероциклические энергетические соединения: диаминотетразол, биспроизводные тетразола и триазола с различными типами энергетических мостиков, и полинитропроизводные пиразола. Некоторые из этих соединений синтезированы в последние 10 лет и являются крайне чувствительными к внешним воздействиям, что затрудняет их экспериментальное исследование. Для нитропроизводных пиразола в коллаборации с коллегами-экспериментаторами из ФИЦ ХФ РАН были проведены в том числе и термоаналитические эксперименты.

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**:

- 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.
- 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.
- Для нитропиразолов провести термоаналитические эксперименты и кинетический анализ экспериментальных данных, установить достоверные кинетические параметры процесса разложения.
- 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 работы

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 диссертационного 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 термолиза 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 термолиза 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.

Публикации.

Материалы диссертации вошли в 4 статьи, опубликованных в высокорейтинговых международных рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК.

1. N.V. Muravyev, **M.V. Gorn**, I.N. Melnikov, K.A. 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.

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.

Степень достоверности и апробация результатов исследований.

Достоверность научных результатов определяется использованием высокоуровневых методов расчета, сопоставлением, где 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.

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на российских и международных научных конференциях: 23rd and 20th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (Пардубице, Чехия, 2018, 2020), 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.

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

Работа соответствует пунктам паспорта специальности №1 «атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения», №2

«пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул», №5 «поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета, динамика движения реагентов на потенциальной поверхности» №7 «связь химической и физической природы веществ и систем с их термодинамическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения»

Связь работы с научными программами и грантами

Тема диссертационной работы является составной частью тематики госзадания ИХКГ СО РАН «Теоретическое исследование молекулярных и надмолекулярных систем методами статистической механики, молекулярной динамики и квантовой химии». Отдельные части работы выполнены при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект № 19-33-50087 «Исследование термического разложения нитрозамещенных пиразолов современными методами термического анализа и квантовой химии» (2019), гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект № 20-33-90176 «Исследование термической стабильности гетероциклических высокоэнергетических соединений с помощью современных высокоточных квантовохимических методов» (2020-2022), Стипендии президента (2021-2023), гранта Российского научного фонда (РНФ), проект № 16-13-10155 «Высокоточные квантовые расчеты и компьютерное моделирование свойств молекулярных магнитных и энергетических материалов» (2016 – 2020).

Структура и объем работы.

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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литературный обзор состоит из двух частей. Первая часть посвящена работам, обсуждающим глобальные задачи поиска новых энергетических материалов, а также имеющимся в литературе данным о механизме и кинетике термического разложения исследованных нами соединений: 1,5-диаминотетразола (ДАТ), бис-производных тетразола и триазола, 3,5-динитропиразола (3,5-ДНП), 5-амино-3,4-динитропиразола (5-АДП). Были рассмотрены как экспериментальные работы, так и расчетные, и на основе обзора сформулированы поставленные в работе задачи.

Во второй части литературного обзора описаны квантовохимические методы, используемые для расчетов термодинамики. Кратко описаны основные современные высокоточные методы и принципы, лежащие в их основе.

1.1 Богатые азотом энергетические соединения

Поиск термически стабильных низкочувствительных соединений с высоким содержанием энергии действительно является сложной задачей. В этом разделе будут кратко описаны физико-химические параметры, наиболее важные для энергетических соединений, а также наиболее важные классы азотсодержащих соединений, существующих на данный момент. Порядок изложения материала в двух следующих секциях в основном соответствует обзору [29].

1.1.1. Физические характеристики энергетических соединений

Энергетические материалы аккумулируют большое количество энергии в химических связях. В зависимости от конкретных типов практического применения, энергия высвобождается быстро (взрывчатые вещества, ВВ) либо с контролируемой скоростью (топливные компоненты). Различные термодинамические и кинетические свойства порождают огромное разнообразие энергетических материалов.

Одной из наиболее важных метрик энергетических материалов (ЭМ) является удельная энергия (кДж/г) или плотность энергии (произведение удельной энергии и плотности, кДж/мл) [29]. Наиболее существенные достижения в синтезе новых ЭМ за последнее столетие связаны преимущественно с увеличением плотности самого вещества. Например, одно из самых широко используемых на данный момент ВВ – RDX (1,3,5-тринитро-1,3,5-триазанин или гексоген [40]), полученное более века назад, с плотностью энергии 9.9 кДж/мл ($\rho=1.858 \text{ г/см}^3$) [41], до сих пор является опорным для новых ЭМ и заметно превосходит традиционный TNT (тринитротолуол, 6.92 кДж/мл, $\rho=1.65 \text{ г/см}^3$) [42, 43]. В дальнейшем были получены соединения с еще большей

физической плотностью, и соответственно, большей плотностью энергии: НМХ (1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан или октоген, 10.8 кДж/мл, $\rho=1.91$ г/см³ [44, 45]) и CL-20 (2,4,6,8,10,12-гексанитрогексаазатетрациклододекан, 12.8 кДж/мл, $\rho=2.04$ г/см³ [46]). Нужно подчеркнуть, что приведенные здесь величины плотности энергии определены на основании теплот взрыва, а не сгорания.

Еще одной важной характеристикой ЭМ является кислородный баланс. Горение предполагает получение кислорода из внешней среды в качестве окислителя, а взрыв происходит при наличии окислителя в конденсированной фазе ЭМ. Чем больше кислорода требуется извне, тем больше скорость процесса будет зависеть от процессов переноса. Если же топливо и окислитель идеально сбалансированы, то внешний кислород не требуется, и разложение происходит значительно быстрее. Идеальным ВВ было бы соединение с кислородным балансом, близким к нулю. Если кислородный баланс меньше нуля, то требуется кислород извне, если выше нуля, то кислорода в молекуле достаточно для разложения ЭМ. Соединения с сильно положительным кислородным балансом называют окислителями. Количественно кислородный баланс вычисляется с использованием отношения мольной доли атомов в продуктах. Например, для разложения СННО-соединения до H₂O, N₂ и CO₂ формула кислородного баланса в массовых процентах имеет вид:

$$OB\% = -\frac{16}{M} \left(2N_C + \frac{N_H}{2} - N_O \right) \times 100\%,$$

где N_C , N_H и N_O – количество атомов углерода, водорода и кислорода в химической формуле молекулы ЭМ, а M – его молярная масса в г/моль. Общий численный коэффициент пропорционален атомной массе кислорода, а коэффициенты в каждом слагаемом соответствуют отношению количества кислорода и других атомов в продуктах. Кроме того, отметим, что некорректно сравнивать плотность энергии для ЭМ с существенно разным кислородным балансом, поскольку для некоторых соединений требуется дополнительный окислитель, а в случае высокого положительного кислородного баланса окислитель уже содержится в структуре соединения.

Одним из параметров, описывающих энергетическую эффективность энергетических соединений, является взрывная сила (explosive power) – величина, пропорциональная теплоте разложения и объему газа, образующемуся в процессе разложения, QV_0 , где Q – энтальпия взрыва, V_0 – объем выделенного газа в кг⁻¹ [47], измеряется в кДж/г², и фактически пропорциональна работе, которую может произвести ВВ за счет расширяющегося газового продукта. Идеальное ВВ должно производить большое количество газа и выделять существенное количество теплоты для его расширения.

Хотя плотность энергии является важной мерой полного количества работы, которую ЭМ может совершить, это лишь часть картины. Для эффективного ЭМ, запасенная в нем энергия должна высвободиться быстро в случае ВВ либо с контролируемой скоростью для топлив. Таким образом, кинетика взрыва оказывается крайне важна. Скорость и давление детонации – наиболее важные параметры, отражающие энергетическую эффективность ВВ. Для нового поколения ВВ в качестве референса часто используют скорость детонации RDX (8750 м/с). Еще одна характеристика ВВ – бризантность, которая отражает способность вещества к дробящему воздействию на среду, т.е. работу ударной волны в «ближней» зоне расширения продуктов детонации [29]. Для топливных компонентов важной характеристикой является удельный импульс I_{sp} – изменение импульса на единицу массы энергетического вещества, характеризует удельную тягу, которую производят газовые продукты, вылетающие из сопла двигателя [44].

Другим важным аспектом, определяющим практические применения ЭМ (возможность их транспортировки, безопасность синтеза в промышленных объемах и т.д.), является чувствительность к внешним воздействиям. Для измерения этих параметров существует понятие чувствительности – минимальная мера внешнего воздействия, приложенная к материалу, необходимая для 50% инициирования образцов в серии однотипных экспериментов. Существуют понятия чувствительности к удару (IS), трению, электростатическому разряду. Более подробно методологические и фундаментальные вопросы чувствительности ЭМ обсуждаются в недавней работе [48].

Еще одной часто обсуждаемой величиной в контексте энергетических материалов является энтальпия образования. Для соединений близкой стехиометрии бóльшая энтальпия образования означает бóльшее энергосодержание в молекуле, поэтому важной целью в области ЭМ является получение соединений с большой энтальпией образования для достижения недоступных ранее плотностей энергии. Однако, важно отметить, что энтальпия образования отсчитывается от стандартного состояния составляющих соединения химических элементов (например, диатомные молекулы в газовой фазе $H_2(g)$, $N_2(g)$, $O_2(g)$, углерод в форме графита $C(s)$ и т.п.), энтальпия образования которых по определению равна нулю. Соответственно, энтальпия образования CHNO-содержащего соединения может быть записана следующим образом:

$$\Delta H_f(C_x H_y N_z O_t) = H^0(C_x H_y N_z O_t) - x H^0(C(solid)) - \frac{y}{2} H^0(H_2(gas)) - \frac{z}{2} \Delta H^0(N_2(gas)) - \frac{t}{2} H^0(O_2(gas))$$

Соответственно, сравнивать энтальпии образования разных веществ напрямую для оценки их эффективности в общем случае некорректно. Например, рассмотрим октанитрокубан и азобис(нитротетразол) – их стандартные энтальпии образования составляют 144 ккал/моль [49] и 261 ккал/моль [50], соответственно. Можно было бы ожидать, что азобис(нитротетразол)

содержит почти в два раза больше энергии. Напротив, оказывается, что энтальпия взрыва октанитрокубана (896 ккал/моль) почти в два раза больше, чем для азобис(нитротетразола) (449 ккал/моль), то есть их практическая эффективность не совпадает с простыми оценкам, сделанными на основании энтальпий образования [29].

1.1.2. Классы энергетических соединений, содержащих сопряженные азотные цепочки различной длины

Как видно из предыдущего раздела, существует большое число характеристик ЭМ, одновременно оптимизировать которые не всегда возможно. Соответственно, ведется активная работа по созданию новых соединений, превосходящих уже существующие по ряду тех или иных параметров (например, чувствительности, энергосодержанию и т.п.). В частности, одно из направлений поиска экологически чистых альтернативных ЭМ - создание соединений с различным количеством сопряженных атомов азота в химической структуре [29, 51-54]. Например, среди ЭМ, содержащих лишь отдельные атомы азота, широко известны TNT (тринитротолуол) [42, 43], ТАТВ (триаминотринитробензол) [55] и FOX-7 (1,1-диамино-2,2-динитроэтилен) [56]. Последние два – низкочувствительные соединения с хорошими параметрами детонации [47], т.е. наличие сопряженных атомов азота само по себе не является обязательным для получения эффективных ЭМ. В то же время, использование фрагментов с сопряженными атомами азота перспективно для дизайна новых материалов из-за высоких энтальпий образования, а наличие N-N фрагментов облегчает образование молекулярного азота, выгодного с экологической и энергетической точки зрения [28]. К соединениям с двумя сопряженными атомами азота относятся упомянутые выше нитрамины (RDX, HMX, CL-20), гидразин, диазены и различные азо-соединения (например, диаминоазофуразан [57]), а также большой класс азолов, например, пиразолы или 1,2,4-триазолы. Наиболее известным примером среди последних является НТО (нитротриазолон) [58], активно применяющийся в различных энергетических композициях [44]. Нитроазолы продолжают активно исследоваться, в частности, нитрование азолов – один из широко используемых синтетических подходов для получения новых стабильных соединений [59]. Одним из ярких примеров такого рода является тринитропиразол, малочувствительное стабильное соединение ($IS \sim 18$ Дж, $t_{dec} = 263^\circ\text{C}$), обладающее прекрасным кислородным балансом [60]. Введение нитро- и аминогрупп в гетероциклические соединения приводит к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей, что повышает их физическую плотность и плотность энергии [44]. К той же группе азолов относятся нитропиразолы, исследованные в данной работе в главах 5 и 6. Дополнительным классом энергетических соединений, основанных на азолах, являются напряженные бициклы, в том числе с фуразановыми фрагментами [61].

ЭМ с тремя сопряженными атомами азота также весьма многочисленны. Среди них, например, азиды – один из наиболее давно известных классов энергетических соединений. Например, азид свинца нашел широкое применение как первичное ВВ [62, 63], однако, большинство современных работ по экологически чистым первичным ВВ относится к органическим соединениям. Примеры наиболее интересных достижений химии ЭМ этой группы – DiAT (3,6-диазидо-1,2,4,5-тетразин) [64], TATNB (триазидонитробензол) [65], обладающие хорошим кислородным балансом, однако крайне чувствительные к внешним воздействиям. Самый широко изученный класс соединений с тремя сопряженными атомами азота составляют 1,2,3-триазол и его производные [29]. Несмотря на то, что атомов азота в цикле больше, чем углерода, триазол обладает существенно отрицательным кислородным балансом (-127%), что не удовлетворяет критериям высокоэффективных ВВ. Поэтому практический интерес представляют собой замещенные производные триазола. В частности, нитро- и аминзамещенные триазолы обладают хорошими параметрами детонации [66, 67], а цианозамещенные тетразолы представляют интерес в качестве газообразующих агентов [68, 69].

Соединения с четырьмя катенированными атомами азота являются наиболее изученной группой соединений, а наибольшее число работ посвящено тетразолу и его производным [54, 70-72]. Тетразол – пятичленный гетероцикл с высоким содержанием азота и кислородным балансом -68.5% (выше, чем кислородный баланс TNT, -74%), что довольно неожиданно для молекулы, не содержащей кислорода в структуре. В отличие от других соединений с длинными азотными цепочками, тетразолы в целом относительно нечувствительны к внешним воздействиям [29]. Благодаря стабильности ароматического тетразольного цикла, тетразолы являются популярной структурной единицей во многих областях химии и биологии [73-75]. Одним из первых синтезированных соединений данного класса был 5-аминотетразол с кислородным балансом -66% [76]. В реакции с азотной кислотой он дает нитрат 5-аминотетразола (кислородный баланс -11%), полностью сбалансированный по СО, с высокой скоростью детонации и низкой чувствительностью [77]. Другим способом улучшить кислородный баланс тетразолов является окисление. Например, 5-нитротетразол обладает отличным кислородным балансом -7%, очень высокой скоростью детонации 9.45 км/с, однако, очень чувствителен к внешним воздействиям ($IS < 1$ Дж) [78]. Соли 5-нитротетразола показывают значительно более хорошую чувствительность и термостабильность [79]. Среди наиболее богатых азотом соединений был синтезирован 5-азидотетразол и его различные соли, крайне чувствительные соединения с высокими параметрами детонации [80]. Более сложные ЭМ с цепочкой из четырех атомов азота могут быть синтезированы при соединении двух тетразольных циклов энергетическими мостиками [70, 81], большое количество таких соединений синтезировано в группе проф.

Клапетке, и некоторые из них изучены в данной работе в главе 4, например, 5,5'-азобистетразол. Помимо тетразолов, среди энергетических соединений с четырьмя сопряженными атомами азота встречаются тетразины, тетразены, и азолы/азины с дополнительными функциональными группами.

Среди соединений, содержащих в своей структуре пять атомов азота в виде непрерывной цепочки нет аналогичного тетразолу стабильного гетероцикла. В основном это каким-либо образом модифицированные молекулы с меньшим количеством азота, где цепочка увеличивается при помощи заместителей или с использованием напряженных систем нескольких гетероциклов. Среди них, например, пентазены, пентазоляты и замещенные три- и тетразолы. Среди замещенных тетразолов с цепочкой из пяти атомов азота кристаллографически охарактеризовано более 250 соединений [29]. К этой группе относится и 1,5-диаминотетразол, часто представляющий интерес как компонент энергетических солей [82, 83], и изученный нами в главе 3. Соли его метил-производного оказались нечувствительными и достаточно термостабильными соединениями [84]. Динитрамидная соль представляет редкий пример энергетической ионной жидкости, нечувствительной к трению (24 Н) и относительно нечувствительной к удару (7 Дж) [85].

Для получения более длинных азотных цепочек наиболее перспективные результаты дает модификация уже существующих π -систем: например, введение нитро-заместителей, соединение нескольких систем мостиками из сопряженных атомов азота, или синтез полициклических систем. Окисление первичных аминов в аминоксиды – один из прямых способов получения катенированной азотной цепочки из 8 атомов [86]. Таким образом был получен 1,1'-азобистриазол, единственная кристаллографически охарактеризованная на данный момент молекула с восемью сопряженными атомами азота [87], изученная нами в главе 4. Аналогичным образом азо-мостиком были соединены два 2-амино-5-нитротетразола, однако эта молекула оказалась крайне чувствительной (авторы даже приводят в оригинальной работе чувствительность к удару в виде $\lllll 1$ Дж) [86]. Необычный подход к получению молекул с длинными цепочками был предложен авторами [88] и заключался в том, чтобы использовать симметричный 5-динитрометил-4,5-дигидротетразол как связующий два других гетероцикла фрагмент. Таким образом два нитроарена были присоединены к центральному тетразолу азо-мостиками. В случае соединений с цепочкой из 9 атомов азота, получение нечетного количества атомов становится сложным, поскольку обычные стратегии димеризации становятся неприменимы. Единственный известный ион подобного рода был описан в работе [89].

Получение соединений с десятью сопряженными атомами азота вновь возможно путем соединения азольных колец азо-мостиком. Таким образом был получен 1,1'-азобистетразол и

замещенный 1,1'-азобисметилтетразол, также изученные нами в Главе 4. Переход от восьми атомов в азотной цепочке к десяти путем замены триазола на тетразол привел к увеличению скорости детонации более чем на 1 км/с, с 8.0 до 9.2 км/с, что выше, например, чем для НМХ [90]. В то же время, соединение N₁₀ оказалось менее термически стабильно, чем N₈. Еще одно существенное различие оказалось в чувствительности: если азобистриазол был достаточно нечувствительным, чтобы работать с ним с соблюдением стандартных правил предосторожности, то N₁₀ детонировал уже при кристаллизации, и авторы указывают, что это самое чувствительное соединение, с которым они работали. Метилзамещенный азобистетразол имеет меньшую плотность, и соответственно, более низкую скорость детонации (7.3 км/с), однако также оказался предельно чувствительным [91]. Абсолютный рекорд по количеству сопряженных атомов азота в молекулярной структуре — молекулярный ион энергетической соли с 11 атомами азота, полученное комбинацией диазотированного 1,5-диаминотетразола (ДАТ) с еще одним ДАТ-фрагментом [92]. Сокристаллы этой соли с 5-аминотетразолом неожиданно оказались менее чувствительными, чем RDX, возможно, из-за присутствия в структуре нечувствительного 5-аминотетразола и неэнергетического аниона. Из-за низкой плотности соединения его расчетная скорость детонации также оказалось невысока (7.2 км/с).

Далее мы рассмотрим более подробно литературные данные о термической стабильности соединений, исследованных в настоящей работе.

1.1.3. Литературные данные о термоллизе 1,5-диаминотетразола

1,5-диаминотетразол (ДАТ) представляет интерес как энергетическое соединение благодаря хорошей термической стабильности и высокому содержанию азота (содержание ~ 84% по массе) [93-95]. Помимо этого, ДАТ широко используется в качестве «строительного блока» для широкого класса новых энергетических соединений [96-104].

Как и для других тетразолов, для ДАТ типична таутомерия (Схема 1.1) [105, 106]. Однако, несмотря на экспериментальные и теоретические исследования, детали таутомерных равновесий изомеров ДАТ полностью не известны. Более того, таутомерные превращения играют важную роль в механизмах термоллиза тетразола и 5-аминотетразола [107, 108], поэтому есть основания полагать, что они будут важны и в случае ДАТ.

Стандартное состояние ДАТ – кристаллическое, температура плавления 460 К [105]. Несколько таутомерных форм ДАТ обсуждались ранее в литературе. В кристаллическом состоянии рентгеноструктурный анализ показывает, что ДАТ находится в амино-форме (А1, 1,5-ДАТ, Схема 1.1) [109]. Хе и др. [106] выполнили теоретическое исследование методом

CCSD(T)/6-311G(d,p) и рассмотрели **A1** и его изомер 2,5-диаминотетразол (2,5-ДАТ, Схема 1.1). Из их расчетов следует, что 1,5-ДАТ и 2,5-ДАТ близки по энергетике (в пределах ~ 0.2 ккал/моль).

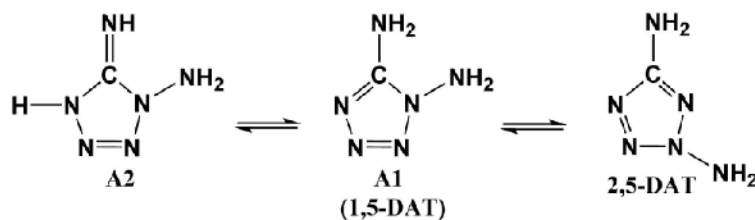


Схема 1.1 Таутомеры ДАТ, рассмотренные в литературе.

Брилл и др. [110] изучили термолитиз четырех amino-производных тетразола, включая ДАТ и 2,5-ДАТ. Авторы детектировали газофазные продукты разложения с помощью Фурье-ИК спектроскопии с одновременным измерением температуры. Для обоих соединений были предложены два конкурирующих канала разложения: один ведет к образованию HCN, NH₃ и N₂, а другой - к NH₂CN, NH₃, и N₂. На основании измеренного соотношения [NH₃]/[HCN] авторы оценили относительный вклад этих конкурирующих каналов примерно, как 1:1 и 2:1 для ДАТ и 2,5-ДАТ, соответственно.

Левчик и др. [111] отметили важность таутомерных превращений (например **A1** ↔ **A2**, Схема 1.1) в механизме термического разложения аминзамещенных тетразолов. ДАТ, по предположению авторов, существует одновременно в amino (**A1**) и imino (**A2**) формах в твердой фазе и в расплаве, испарение же смещает равновесие в сторону amino формы **A1** [111]. Авторы предположили обратимые взаимопревращения **A1** ↔ **A2** при испарении, конденсации и кристаллизации. По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) разложение ДАТ происходит в расплаве в диапазоне температур 470-540 К. Было предложено два основных канала разложения ДАТ: imino-форма **A2** разлагается с выделением HN₃ (Схема 1.2), и это доминирующий процесс на начальных стадиях термолитиза, а amino-форма **A1** разлагается с выделением N₂, ведущим к образованию нитрена [111]. Авторы предположили, что последний процесс является доминирующим на поздних стадиях термолитиза (Схема 1.3). Помимо этого, по данным масс-спектрометрии, N₂ оказался основным газовым продуктом разложения ДАТ [111].

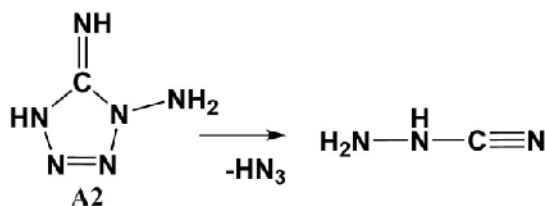


Схема 1.2 Доминирующий канал разложения 1-имино-5-амино-тетразола (**A2**), предложенный в литературе.

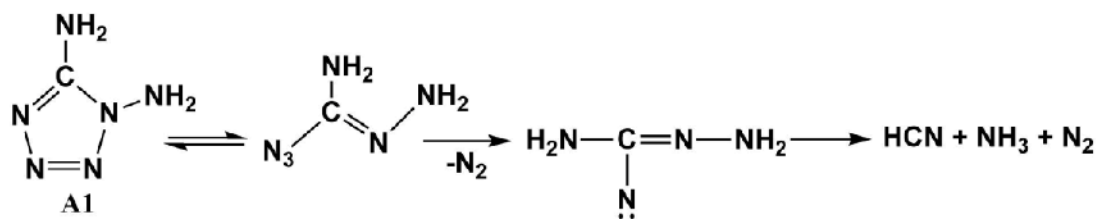


Схема 1.3. Доминирующий канал разложения 1,5-ДАТ (**A1**), предложенный в литературе.

Лесникович и др. [105] изучили термическое разложение серии 1-замещенных 5-аминотетразолов (1-R-5-АТ, R = H, CH₃, NH₂) используя экспериментальные методы (ДСК, ТГА, анализ газовых продуктов) и простые квантовохимические расчеты (MP2). HCN, NH₃, HN₃, и N₂ были детектированы среди основных газовых продуктов методами ИК-Фурье и масс-спектрометрии. Аналогично предыдущему исследованию [111], экспериментальные данные для 5-замещенных тетразолов интерпретировались в рамках двух основных каналов, представленных на схемах 1.2 и 1.3. Увеличение температуры инициирует разложение **A1** с образованием N₂ (Схема 1.3). Помимо этого, авторы [105] получили аррениусовские параметры кинетики потери массы образцов ДАТ, используя неизотермические данные ТГА. Активационная энергия (E_a) и предэкспоненциальный множитель (A), рассчитанные с использованием различных термокинетических подходов (методы Озавы, Коатса-Редферна и Флинна), близки друг к другу и лежат в пределах $E_a = 41.8\text{--}43.7$ ккал/моль и $\lg A = 15.9\text{--}16.6$.

Использование квантовохимических расчетов может весьма эффективно дополнять эксперимент при изучении элементарных реакций термолита. Однако, в недавней работе [112] авторы рассмотрели лишь одну газофазную первичную реакцию $\mathbf{A1} \rightarrow \text{NH}_2\text{N}_3 + \text{NH}_2\text{CN}$ методом CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-311G(d,p). По данным расчетов, энергия активации этой реакции в диапазоне температур 200 – 2500 К составляет 48.0 ккал/моль. Насколько нам известно, другие элементарные реакции разложения ДАТ не изучались в литературе, таутомерные превращения также подробно не изучались. Более того, реакции в Н-связанных димерах ДАТ не рассматривались вообще.

Таким образом, основными задачами нашей работы было изучить термодинамические свойства различных изомеров ДАТ и их взаимные превращения, определить интермедиаты их первичных реакций разложения и установить механизм термического разложения ДАТ с использованием современных высокоточных методов квантовой химии.

1.1.4. Литературные данные о термолите бис-производных триазола и тетразола

На схеме 1.4 представлены химические структуры ряда синтезированных (кроме **B2c**) азобистриазолов и тетразолов с длинными цепочками азота. Среди них, 1,1'-азобис-1,2,3-триазол

Поскольку структура **B2a**, содержащая N₁₀, оказалась чрезвычайно чувствительной к внешним воздействиям, были предприняты многочисленные попытки стабилизировать ее различными заместителями. Например, Тагг с соавторами [91] синтезировали 1,1'-азобис(5-метилтетразол) (**B2b**), который был несколько более термически стабилен (экзотермический пик ДСК при 127 °С). Однако, в основном из-за заметно меньшей плотности (1.48 г·см⁻³, сравн. 1.77 г·см⁻³ для **B2a**) [90] параметры детонации этого соединения (например, скорость детонации 7.3 км·с⁻¹) оказались ниже по сравнению с **B2a**, **B4** и **B1**, хотя теоретически полученная энтальпия образования **B2b** довольно высока (236 ккал/моль) [91].

В то же время, природа и положение мостика в структуре соединения существенно влияет на термическую стабильность. Например, 5,5'-гидразинбистетразол **B7** (схема 1.5) разлагается при 229°С [114] и представляет собой плавкий энергетический материал (температура плавления 207°С), нечувствительный к удару [115]. Кроме того, азокси-мостик (-N(O)=N-) в структуре энергетических соединений (например, азоксибистетразолов **B6** и **B8**, схема 1.5) считается выгодным для достижения более высоких плотностей и для улучшения параметров детонации при сохранении той же термической стабильности [116-118]. Ряд замещенных 5,5'-азоксибистетразолов был синтезирован Вангом и др. [118]. Все соединения оказались термически стабильными (температура разложения в диапазоне от 175 до 208°С) со скоростями детонации 7 – 8 км/с, что выше, чем у тринитротолуола (6.9 км/с). Однако, эти соединения показали чрезвычайно высокую чувствительность к удару (IS менее ~ 0.5 Дж) [118].

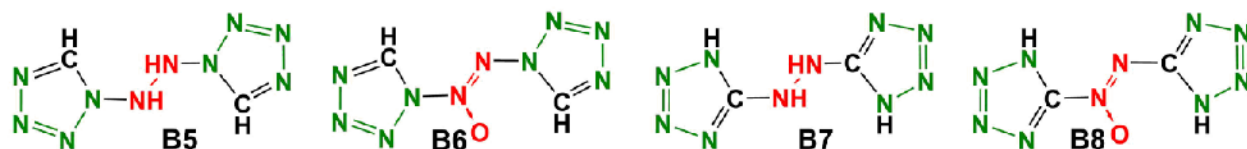


Схема 1.5 1,1'- и 5,5'-производные тетраола с гидразин- и азокси-мостиками.

Отметим, что кинетика и механизм разложения всех перечисленных соединений пока детально не изучены. Из-за их чрезвычайно низкой чувствительности к удару практически отсутствуют экспериментальные данные по кинетике разложения для всех соединений, кроме **B1**. Следовательно, квантовохимические расчеты являются незаменимым инструментом для изучения термической стабильности гетероциклических соединений с азо-, гидразин- и азокси-мостиками, содержащих длинные непрерывные азотные цепочки. Теоретических работ по исследованию разложения таких соединений также очень мало. Почти все имеющиеся расчетные результаты по термическому разложению азобистриазолов и тетразолов были получены простыми методами теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с использованием функционала B3LYP [119-122]. Например, Жао и др. [119] изучали термическое

разложение соединений **B1**, **B2a** (схема 1.4) и нескольких их изомеров. Авторы обнаружили, что наличие длинных непрерывных цепочек азота облегчает разложение за счет раскрытия кольца и последующего отрыва молекулярного азота. Для **B1** и **B2a** активационные барьеры лимитирующих стадий отрыва N_2 оказались равны 34.6 и 27.5 ккал/моль соответственно [119]. Такой же механизм разложения был предложен для **B4**. Авторы предполагают, что соединения без длинных азотных цепочек (например, производные 1,2,4-триазола) более стабильны, чем их аналоги, и разлагаются путем радикального разрыва азо-мостика [119].

Соединения **B2a** и **B2b**, а также некоторые другие N_{10} -содержащие соединения с различными заместителями были недавно изучены Хе и соавторами [120]. Авторы рассчитали энтальпии образования в газовой фазе и оценили параметры детонации. Используя различные эмпирические модели, авторы также проанализировали электростатические потенциалы в молекулах и оценили чувствительность соединений к удару; однако, значения, полученные в рамках различных эмпирических моделей, расходятся вплоть до нескольких порядков (например, H_{50} для **B2b** варьировалась от 50 до 777 см).

Чжу и др. [121] выполнили систематическое изучение бистетразолов с мостиками в положениях 1,1'- и 5,5'- с различными типами мостиков и заместителей методами DFT. Авторы рассчитали энтальпии образования, параметры детонации и энергии диссоциации связей (bond dissociation energy, BDE) для оценки устойчивости соединений. Они предположили, что связь N–N между мостиком и тетразольным кольцом является самой слабой, и обнаружили, что заместители в кольце и природа мостика существенно влияют на ее прочность. Расчеты показали, что у замещенных бистетразолов значения BDE меньше по сравнению с их незамещенными аналогами на 10–60 ккал/моль в зависимости от соединения и заместителя. По сравнению с –N=N– мостиком, –CH₂–CH₂– и –NH–NH– мостики увеличивают BDE самой слабой связи на 35 и 20 ккал/моль, соответственно, для незамещенного 1,1'-бистетразола [121].

Недавно были рассчитаны энтальпии образования в газовой фазе, а также энергии полного разложения (до газообразного N_2 и простых углеродсодержащих продуктов) для ряда монозамещенных 1,1'-азобистетразолов [122] с использованием как теории функционала плотности, так и более точного многоуровневого метода ccCA-S4 [123, 124]. Авторы указывают, что введение электрон-донорных заместителей снижает энтальпию образования и увеличивает тепловыделение разложения до конечных продуктов, тогда как введение электрон-акцепторных групп приводит к противоположным эффектам [122].

Во всех работах, кроме [122], для анализа термического разложения азобис-соединений были выполнены расчеты методами теории функционала плотности (DFT). Однако, хорошо известна невысокая точность расчетов DFT (особенно с использованием наиболее

распространенного функционала B3LYP) для изучения механизмов термического разложения энергетических материалов [125-128]. Таким образом, точные значения активационных барьеров остаются неизвестными, и механизмы термолитиза гетероциклических соединений с мостиками **B1** – **B8** (Схемы 1.4 и 1.5) на данный момент до конца не изучены. В литературе в качестве основных каналов разложения исследуемых соединений предлагались как радикальные (разрыв связи N–N между мостиком и гетероциклом) [121], так и молекулярные реакции (отщепление N₂ от азидного интермедиата) [119, 122].

Таким образом, на основе проведенного литературного анализа можно сформулировать следующие задачи. Необходимо уточнить кинетику и механизм разложения исследуемых соединений, установить ключевые интермедиаты первичных реакций разложения всех бис-тетразолов и триазолов с длинными азотными цепочками (до десяти атомов азота) и различными типами мостиков (азо-, гидразин-, азокси-, Схемы 1.4 и 1.5). Несмотря на то, что большинство исследуемых соединений в стандартном состоянии существуют при нормальных условиях в твердом либо в жидком состоянии, в настоящей работе мы сосредоточились на стационарных точках поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в газовой фазе, непосредственно связанных с кинетикой и термодинамикой разложения. Это позволит изучить реакционную способность гетероциклических соединений, содержащих длинные цепочки азота, и найти закономерности между их структурой и термической стабильностью. В отличие практически от всех существующих исследований, выполненных методами DFT, мы проводили высокоточные расчеты современным явно коррелированным методом CCSD(T)-F12 (см. более подробное описание в Главе 2).

1.1.5. Литературные данные о термолитизе 3,5-динитропиразола и 5-амино-3,4-динитропиразола

Нитропроизводные пиразола – еще один класс перспективных энергетических гетероциклических соединений благодаря их высокой энтальпии образования, термической стабильности и умеренной чувствительности к внешним воздействиям [30, 31, 36, 129, 130]. Например, 3,4-динитро-1H-пиразол является очень удобным в применении легкоплавким соединением, со значительной разницей между температурой плавления и температурой разложения (87°C и 276°C соответственно) [131]. Поэтому это соединение рассматривается как многообещающая замена тринитротолуола (TNT) и смеси тринитротолуол/гексоген (т.н. «composition B») в плавких энергетических составах [132, 133]. Термическое разложение 3,4-динитропиразола интенсивно изучалось как в неизотермических, так и в изотермических экспериментах при атмосферном давлении [134-136], несмотря на то, что испарение вносит заметный вклад в наблюдаемую кинетику [131]. На основании анализа газовых продуктов в

литературе предполагается, что радикальный отрыв $\cdot\text{NO}_2$ с дальнейшим разрывом пиразольного кольца является доминирующим каналом разложения 3,4-ДНП (Схема 1.6) [131].

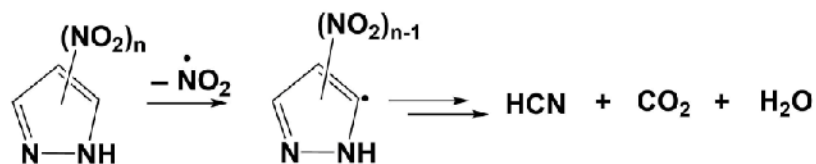


Схема 1.6. Механизм разложения, предложенный в литературе [131] для 3,4-ДНП

Изучению другого полинитропроизводного пиразола, 3,5-динитро-1Н-пиразола (35-ДНП), уделяется гораздо меньше внимания, хотя он широко используется в качестве строительного блока для новых энергетических веществ [137]. 35-ДНП даже более термически стабилен (температура начала разложения 299°C) [31], чем 3,4-изомер, но имеет значительно более высокую температуру плавления ($168\text{--}172^\circ\text{C}$) [138]. Насколько нам известно, имеется только две работы о кинетике разложения 35-ДНП. В работе [136] приведены данные неізотермического термогравиметрического анализа (ТГА) для 35-ДНП при атмосферном давлении в интервале температур $100\text{--}300^\circ\text{C}$. Была предложена эффективная модель автокаталитической реакции, соответствующая наблюдаемой кинетике потери массы. Однако на кривых ДСК наблюдался эндотермический пик в области, соответствующей основной потере массы. Более того, очень низкое значение энергии активации $E_a = 21$ ккал/моль указывает на испарение, наблюдаемое в ТГА экспериментах. Авторы [136] также выполнили расчеты методом DFT (B3LYP) и предложили в качестве основной первичной реакции разложения 3,5-ДНП изомеризацию в аци-форму с последующим отщеплением гидроксильного радикала.

Прокудин и др. [134, 139] с помощью манометрических измерений изучили кинетику изотермического разложения 35-ДНП в узком интервале температур. Кинетика изотермического разложения первого порядка имеет следующие аррениусовские параметры: $E_a = 33$ ккал/моль и $\lg A = 8.80$ в расплаве (интервал температур $230\text{--}250^\circ\text{C}$) и $E_a = 38.1$ ккал/моль и $\lg A = 8.97$ в растворе бифенила ($280\text{--}350^\circ\text{C}$). Низкие значения предэкспоненциальных факторов могут свидетельствовать о наличии вклада испарения в наблюдаемую кинетику. Авторы [134] предполагают, что механизм распада для ди- и тринитро производных пиразола аналогичен механизму разложения нитроалкенов, а именно, процесс начинается с внутримолекулярного присоединения нитрогруппы к $\text{C}=\text{C}$ связи с последующим раскрытием пиразолового цикла (схема 1.7).

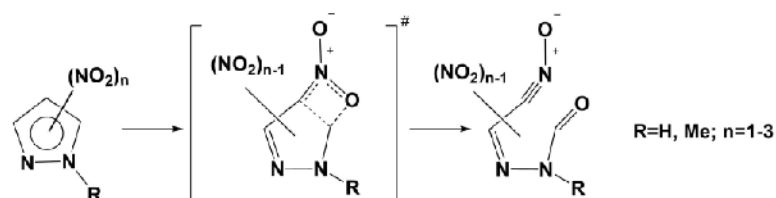


Схема 1.7. Механизм разложения ди- и тринитропиразолов, предложенный в литературе [134].

Одним из способов повысить плотность энергетических материалов является комбинация нитро- и аминио- заместителей в кольце, что приводит к появлению внутри- и межмолекулярных водородных связей [44]. 5-амино-3,4-динитропиразол (5-АДП) [59, 140] сочетает в себе преимущества полинитропроизводных пиразола (высокая энтальпия образования, термическая стабильность и умеренная чувствительность к внешним воздействиям) [30, 31, 60, 138, 140-144] и простые с точки зрения синтеза методы внедрения аминогруппы в молекулу, имеющую нитрогруппы [38, 131]. Структурный изомер 5-АДП, а именно, 4-амино-3,5-динитро-1H-пиразол (4-АДП, LLM-116), является очень перспективным нечувствительным к механическим воздействиям взрывчатым веществом [38, 143, 144]. Изучая разложение 4-АДП, некоторые исследователи предположили [135, 145], что разложение начинается с внутримолекулярного переноса водорода с образованием аци-интермедиата, с последующим отрывом молекулы воды и образованием напряженной фуразан-пиразольной структуры. (Схема 1.8). Отметим, что вода вместе с HCN и \bullet NO были детектированы методом масс-спектрометрии [146].

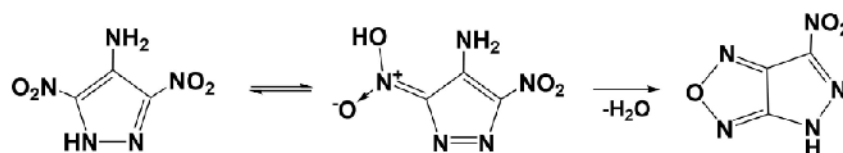


Схема 1.8 Механизм разложения 4-АДП, предложенный в литературе [135, 145].

В то же время, 5-АДП более термически стабилен и обладает еще меньшей чувствительностью к удару, чем 4-АДП, однако механизм термоллиза 5-АДП остается практически не исследованным. Насколько нам известно, в литературе обсуждаются лишь газофазные продукты разложения [147]. Кроме того, было проведено предварительное исследование термического разложения 5-АДП, где отмечается сильная автокаталитическая природа процесса разложения, описанного в рамках простой модели Киссинджера с кинетическими параметрами $E_a = 54.9$ ккал/моль, $\lg A = 23.2$ [38].

Таким образом, на основе проведенного литературного анализа видно, что не существует достоверных данных о механизме разложения 3,5-ДНП и 5-АДП. В настоящей работе мы поставили следующие задачи: изучение кинетики и механизма разложения 3,5-динитропиразола и 5-амино-3,4-динитропиразола, как методами ДСК, в том числе при повышенных давлениях для

подавления испарения, так и высокоточными методами квантовой химии (CCSD(T)-F12, DLPNO-CCSD(T)).

1.2 Современные методы квантовой химии для расчета термодинамики и активационных барьеров

Во второй части обзора мы опишем основные современные методы квантовой химии, используемые для расчетов термодинамических и кинетических свойств молекулярных соединений, и принципы, на которых они основаны. Стационарное уравнение Шредингера для многоэлектронных систем без учета релятивистских эффектов для системы из N электронов (i, j, \dots) и M ядер (α, β, \dots) имеет вид:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha<\beta} \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

Первые два слагаемых отвечают кинетической энергии электронов и ядер, третье слагаемое соответствует кулоновскому взаимодействию электронов с ядрами, а следующие два – электрон-электронному и межъядерному взаимодействиям, соответственно. Аналитическое решение уравнения Шредингера для многоэлектронных систем невозможно, в связи с чем необходимы приближенные методы его решения.

Как правило, используют ряд общих приближений: нерелятивистское приближение, приближение Борна-Оппенгеймера, разделяющее движение электронов и ядер и наиболее важное для метода Хартри-Фока одноэлектронное приближение, в рамках которого предполагается, что каждый электрон движется в среднем поле других электронов [148]. Соответственно, волновую функцию в методе Хартри-Фока (ХФ) ищут в виде детерминанта Слейтера, построенного на одноэлектронных орбиталях, которые являются решениями уравнений Хартри-Фока:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_1 \dots \varphi_N).$$

Уравнения Хартри-Фока для заданного положения ядер получаются вариационно при минимизации энергии по отношению к одноэлектронным орбиталям и имеют вид:

$$\hat{F}_i |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle$$

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{i<j} (\hat{J}_j - \hat{K}_j),$$

где \hat{F}_i – оператор Фока, \hat{h}_i – одноэлектронный гамильтониан, включающий кинетическую энергию электрона и его взаимодействие с ядрами, а операторы \hat{J} и \hat{K} , т.н. кулоновский и

обменные операторы, которые описывают электрон-электронное взаимодействие в приближении среднего поля, имеют вид:

$$\hat{J}_j \varphi_i = \int \varphi_j^*(x_2) \varphi_j(x_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(x_1) dx_2$$

$$\hat{K}_j \varphi_i = \int \varphi_j^*(x_2) \varphi_i(x_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j(x_1) dx_2,$$

где x_i – пространственные и спиновые координаты электронов. Здесь мы не будем подробно останавливаться на деталях данного метода. Отметим лишь, что метод ХФ хорошо описывает (как правило, с точностью лучше 1%) полную электронную энергию молекулярных систем. Однако, для химических задач такая точность оказывается недостаточной ввиду того, что начало отсчета энергии соответствует разнесению всех электронов и ядер на бесконечные расстояния. Абсолютные значения энергий для небольших органических молекул достигают сотен хартри (атомная единица энергии, 1 хартри = 627.51 ккал/моль), тогда ошибки достигают единиц хартри, что соответствует сотням ккал/моль, в то время как для химических задач нужна точность в единицы ккал/моль. В связи с этим ведется непрерывный поиск более точных и при этом как можно менее вычислительно затратных методов расчета электронной структуры за пределами приближения Хартри-Фока.

Современные неэмпирические квантовохимические методы можно условно разделить на две большие группы: методы, основанные на определении полной многоэлектронной волновой функции системы (пост-хартри-фоковские методы) и методы теории функционала плотности (вместо волновой функции основным объектом расчетов является электронная плотность). В данном разделе мы попытаемся кратко описать основы этих групп методов и более подробно остановимся на конкретных методах, использованных в нашей работе.

1.2.1 Электронная корреляция и обмен

Для дальнейшего обсуждения нам понадобится понятие электронной корреляции и обмена. В методе Хартри-Фока считается, что электрон движется в усредненном поле других электронов. Понятие *энергия корреляции* вводится именно как разность точной энергии и энергии, полученной в методе ХФ: $E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}$. Физически это соответствует тому, что состояние электронов взаимозависимо, «в среднем» они находятся друг от друга дальше, чем это описывается волновой функцией ХФ. Можно было бы ожидать, что корреляция между парой электронов, находящейся на одной молекулярной орбитали, вносит наибольший вклад в энергию корреляции, однако с ростом размеров молекулы, количество электронных пар, принадлежащих разным молекулярным орбитали, растет сильно быстрее, чем принадлежащих одной орбитали. Поскольку корреляция между противоположными спинами имеет как внутриорбитальный, так и

межорбитальный вклад, она будет больше, чем корреляция электронов одного спина [149]. Корреляцию за счет того, что электроны подчиняются Ферми-статистике и требуют антисимметрии волновой функции, иногда называют Ферми-корреляцией, а за счет кулоновского отталкивания – кулоновской корреляцией. В терминах электронной волновой функции, корреляция Ферми имеет два различных следствия. Во-первых, любое разложение волновой функции имеет нулевой вклад от волновых функций, составленных из произведения n -электронных орбиталей, когда два или более электронов занимают одну и ту же спиновую орбиталь [150]. Это приводит к корреляции между электронами в статистическом смысле. Второе следствие корреляции Ферми заключается в том, что требование антисимметрии вводит дополнительную корреляцию, называемую *обменной*. Если говорить о корреляции с точки зрения электронной плотности, то вероятность найти электрон в непосредственной близости к другому электрону должна быть низкой. Для электронов разного спина это явление часто называют кулоновской дыркой, а для электронов одного спина - Ферми-дыркой [150].

Помимо этого, существует нестрогое, но общепринятое деление на динамическую и статическую корреляцию [149], однако в данной работе мы будем говорить только о методах, предназначенных для учета динамической корреляции (когда поправки к волновой функции ХФ небольшие). Для учета статической корреляции используются мультikonфигурационные расчеты (когда система по своей природе не описывается корректно одним детерминантом, например, бирадикальные частицы), которые останутся за рамками данной работы.

Поскольку в методе ХФ требование антисимметричности выполнено изначально, метод ХФ точно учитывает обменную часть энергии, однако не учитывает корреляционную часть. В методах DFT, как мы увидим далее, вводится отдельное слагаемое в функционале, а именно, корреляционно-обменный функционал, конструктивное определение которого и составляет основную сложность теории (см. ниже). В пост-ХФ методах основной целью является учет корреляционной части энергии, поскольку обмен уже учтен в методе ХФ изначально.

1.2.2 Теория функционала плотности (Density functional theory, DFT)

Расчеты свойств молекул методами, основанными на поиске многоэлектронной волновой функции, несмотря на различные приближения, в большинстве своем являются вычислительно затратными для относительно больших систем. Многоэлектронная волновая функция для системы из N частиц является сложной математической конструкцией, зависящей от $3N$ пространственных координат и N спиновых. В настоящее время методы теории функционала плотности являются незаменимыми для изучения практически важных химических и биологических молекулярных систем и используются повсеместно. Методы DFT дают достаточно точные результаты для многих задач при значительно меньших вычислительных

ресурсах, чем для пост-хартри-фоковских методов. В основе теории функционала плотности лежат работы П. Хоэнберга, В. Кона и Л. Шэма [151, 152].

Основной величиной в DFT является электронная плотность, которая связана с многоэлектронной волновой функцией следующим образом:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (1.1)$$

где $\vec{x}_1 = (\vec{r}_1, \sigma_1)$ – пространственные и спиновые координаты электрона. Эта величина с точностью до множителя N соответствует вероятности найти один из N электронов в элементе объема $d\vec{r}_1$.

Точное выражение для энергии электрон-ядерной системы имеет вид:

$$E = \int \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 P_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1') \right) \Big|_{\vec{r}_1 = \vec{r}_1'} d\vec{r}_1 + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\sigma_1 d\sigma_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N$$

$$P_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = N \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{r}_1', \sigma_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\sigma_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

где ρ – электронная плотность (1.1), ρ_2 – парная электронная плотность, P_l – матрица плотности первого порядка.

Первая теорема Хоэнберга-Кона [151] утверждает, что электронная плотность определяет гамильтониан и волновую функцию системы, таким образом, возможно уйти от использования многоэлектронной волновой функции и выразить полную энергию системы как функционал электронной плотности $\rho(\vec{r})$.

$$E = E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho], \quad (1.2)$$

где $V_{ne}[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ – электростатическая энергия электронов в поле ядер, $T[\rho]$ – кинетическая энергия электронов, $V_{ee}[\rho]$ – электрон-электронное взаимодействие, а $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle$.

Вторая теорема Хоэнберга-Кона выражает вариационный принцип, основанный на электронной плотности, и утверждает, что реальное распределение электронной плотности минимизирует функционал энергии и соответствует энергии основного состояния [151]. Таким образом, для поиска энергии системы необходимо знать точный вид функционала энергии и решить задачу по минимизации этого функционала. Однако его точный вид неизвестен, что и является основной сложностью в DFT.

Теория Кона-Шэма [152] позволяет получить принципиально точные уравнения, даже более простые, чем в методе Хартри-Фока (не содержащие нелокальных слагаемых). В рамках этой теории рассматривается гипотетическая система невзаимодействующих электронов, находящихся в эффективном потенциале, с той же плотностью ρ , как у реальной системы взаимодействующих электронов. Такая система может быть точно описана одним детерминантом Слейтера, построенном на одноэлектронных волновых функциях (орбиталях) φ_i .

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n], \quad (1.3)$$

$$\rho = \sum_i |\varphi_i|^2$$

Кинетическая энергия такой системы может быть вычислена как: $T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) | \varphi_i \rangle$. С использованием этого Кон и Шэм переписали функционал энергии следующим образом:

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1.4)$$

где $J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ – классическая кулоновская часть электрон-электронного взаимодействия. Таким образом, часть кинетической энергии, которая не вошла в $T_s[\rho]$ и неклассическая часть электронного взаимодействия оказываются в отдельном слагаемом:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (1.5)$$

Это ключевая величина в теории DFT, которая называется обменно-корреляционным функционалом, способы ее записи и отличают разные методы DFT между собой. Уравнения Кона-Шэма, соответствующие такому построению функционала энергии, получаются из равенства химических потенциалов гипотетической и реальной систем, и выглядят следующим образом:

$$\hat{h}_s \varphi_i(\vec{r}, \sigma) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}, \sigma) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}, \sigma), \quad (1.6)$$

где $v_s(\vec{r})$ – эффективный потенциал, в который нужно поместить гипотетическую систему, чтобы ее электронная плотность совпала с плотностью реальной системы. Потенциал $v_s(\vec{r})$ включает в себя поле ядер, классическое кулоновское взаимодействие, и дополнительное слагаемое $v_{xc}[\rho]$ – обменно-корреляционный функционал, который в свою очередь включает в себя неклассическую часть межэлектронного взаимодействия, а также разницу кинетических энергий реальной и гипотетической системы.

$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}[\rho] \quad (1.7)$$

Таким образом, метод Кона-Шэма заключается в следующем: построить эффективный потенциал $v_s(\vec{r})$, решить уравнения Кона-Шэма для гипотетической системы, с помощью найденных орбиталей определить электронную плотность гипотетической системы, совпадающую с таковой для реальной, и затем определить энергию реальной системы через функционал $E[\rho]$. Уравнения Кона-Шэма принципиально являются точными, однако точный вид $v_{xc}[\rho]$ неизвестен, что вынуждает прибегать к различным приближениям. Для описания иерархии функционалов DFT часто используют так называемую «лестницу Якова», предложенную Джоном Пердью [153].

Первый класс приближений - приближение локальной плотности (local density approximation – LDA) [154], где обменно-корреляционная энергия описывается как интеграл функции, зависящей лишь от плотности: $E_{xc}[\rho] = \int F(\rho) d\vec{r}$. Для расчета обменной части энергии в каждой точке пространства берется аналитическое выражение для модели однородного электронного газа $E_{xc}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\vec{r}$, имеющего плотность такую же, как и реальная система в этой точке. Для корреляционной энергии было проведено численное моделирование с использованием квантовых методов Монте-Карло для однородного электронного газа различной плотности, и с использованием аналитических выражений для пределов низкой и высокой плотности получили различные аналитические выражения для $E_c[\rho]$ [155, 156]. Точность этого класса методов в применении к химическим системам довольно низкая, например, на тестовом наборе молекул MGAE109 метод LDA показал среднюю точность 16 ккал/моль в расчете на одну химическую связь для средних абсолютных отклонений расчетных и экспериментальных величин энергии атомизации [39].

Следующим усложнением (соответственно, вторым этажом «лестницы Якова») является обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation, GGA) [154], где учитывается зависимость энергии от электронной плотности и от ее градиента: $E_{xc}[\rho] = \int F(\rho, \nabla\rho) d\vec{r}$. Примеры таких функционалов – B88X [157], PBE [158], LYP [159]. Комбинация функционалов B88X и LYP привела к созданию функционала BLYP, достаточно широко используемому для DFT-расчетов с 1990ых годов.

Следующий этап развития DFT - мета-GGA функционалы, в которых дополнительно включается зависимость от производных плотности более высоких порядков: $E_{xc}[\rho] = \int F(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) d\vec{r}$. Помимо производных плотности, также вводится зависимость от плотности кинетической энергии, $\tau = \sum_i^{occip} |\nabla\varphi_i|^2$, интеграл которой по всему пространству дает кинетическую энергию невзаимодействующей системы. Такие функционалы еще лучше описывают различные системы, например, функционал TPSS на тестовом наборе активационных

барьеров показал точность 9 ккал/моль для средних абсолютных отклонений [39]. однако часто они содержат большое количество полуэмпирических параметров [160].

Наиболее популярными на практике на данный момент являются гибридные функционалы, где комбинируются достижения GGA-функционалов и точно рассчитанный методом Хартри-Фока обмен: $E_{xc}[\rho] = \int F(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} + \xi E_x^{HF}$. Самым известным из них является функционал B3LYP, с использованием которого до сих пор выполняется заметная часть работ в области квантовой химии [161, 162]. Создание такого функционала явилось прорывом в области и позволило получать результаты для больших систем с приемлемой точностью. Поскольку метод Хартри-Фока точно описывает обменную энергию и никак не учитывает корреляцию, данный класс функционалов основан на идее использовать метод Хартри-Фока для расчета обменного вклада в энергию и принципы DFT для расчета корреляционной части энергии. Обоснованием корректности данного подхода служит метод адиабатического соединения, в рамках которого рассматривают континуальный набор систем с гамильтонианом следующего вида:

$$\hat{H} = \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}(\lambda), \quad (1.8)$$

где вводят специальный параметр взаимодействия λ , показывающий изменение электрон-электронного отталкивания от $\lambda=0$ (нет взаимодействия) до $\lambda=1$ (есть взаимодействие), а плотность при этом фиксируется равной таковой для реальной системы ($\lambda=1$) при помощи выбора внешнего потенциала \hat{V}_{ext} для каждого λ . Итоговое выражение для обменно-корреляционной энергии называется формулой адиабатического соединения и записывается как:

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 W_\lambda d\lambda = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda - J[\rho],$$

где Ψ_λ – волновая функция, минимизирующая $\langle \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} \rangle$, и в то же время дает реальную плотность ρ при $\lambda=1$, т.е. Ψ_λ – собственная функция гамильтониана (1.8), соответствующая наименьшему собственному значению. Аппроксимации этого интеграла и представляют собой гибридные функционалы с различной долей точного обмена, обычно подбираемой эмпирически.

Помимо использования занятых Кон-Шэмовских орбиталей, можно построить обменно-корреляционные функционалы, которые бы также зависели и от виртуальных орбиталей. Например, можно включить в функционал часть энергии, рассчитанной методом MP2, но с использованием DFT орбиталей. Тогда обменно-корреляционный функционал примет вид [163]:

$$E_{xc} = (1 - a)E_x^{DFT} + aE_x^{HF} + (1 - b)E_c^{DFT} + bE_c^{MP2}$$

Минусом таких методов является вычислительная сложность, поскольку присутствие слагаемого, включающего расчеты по теории возмущений, требует больших вычислительных затрат в сравнении с остальными DFT методами.

На данный момент разработано большое количество различных DFT функционалов, оптимизированных под разные задачи. Многие из них содержат в себе большое количество эмпирических параметров для придания функционалу большей гибкости с целью получить более точные энергии. Однако, большое количество параметров, оптимизированных для минимизации ошибки в энергии, не гарантирует получение точного функционала энергии, существование и поиск которого и есть основная идея ДФТ. Зачастую такой подход приводит к тому, что полученные функционалы дают точные энергии, но значительно менее точные электронные плотности, что фактически означает, что мы удаляемся, а не приближаемся к существующему точному функционалу энергии. Подробный анализ существующих на данный момент функционалов и сравнение их точности при расчетах энергии и электронной плотности можно изучить в литературе [164].

В данной работе использовался мета-гибридный функционал M06-2X [165]. Он был разработан в 2006 году и специально оптимизирован для расчетов термодинамики органических соединений. Локальные части функционала M06-2X зависят от трех переменных: спиновой плотности ρ_σ , безразмерного градиента плотности $x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}$ и плотности кинетической энергии $\tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_i^{occup} |\nabla\phi_i|^2$. Обменная часть учитывается как в мета-GGA функционалах, а именно:

$$E_x^{M06} = \sum_\sigma \int F_{x_\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, x_\sigma) f(\tau_\sigma^{LSDA}, \tau_\sigma) d\vec{r}$$

где $F_{x_\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, x_\sigma)$ – плотность обменной энергии для GGA-функционала PBE, $f(\tau_\sigma^{LSDA}, \tau_\sigma)$ множитель, выражающий зависимость от плотности кинетической энергии τ_σ и плотности кинетической энергии в приближении локальной спиновой плотности:

$$\tau_\sigma^{LSDA} = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3}.$$

Точный Хартри-Фоковский обмен выражается как

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{4} \iint \frac{\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

где $\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2 \sum_i \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_i^*(\vec{r}_2)$ – одночастичная матрица плотности. Корреляционная часть этого функционала имеет более сложный вид с использованием плотности корреляционной энергии в модели однородного электронного газа для электронов разного спина:

$$E_c^{M06} = E_c^{\alpha\alpha} + E_c^{\alpha\beta} + E_c^{\beta\beta},$$

$$E_c^{\alpha\beta} = \int e_{\alpha\beta}^{UEG} [g_{\alpha\beta}(x_\alpha, x_\beta) + h_{\alpha\beta}(x_\alpha, x_\beta, z_\alpha, z_\beta)],$$

где $e_{\alpha\beta}^{UEG}$ – плотность корреляционной энергии для однородного электронного газа из работы [166], а $g_{\alpha\beta}$ и $h_{\alpha\beta}$ – сложные функции переменных $x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}$, $z_\sigma = \frac{2\tau_\sigma}{\rho_\sigma^{5/3}} - C$, содержащие зависимость от спиновой плотности, градиента спиновой плотности, плотности кинетической энергии, и некоторых эмпирических параметров.

Таким образом, обменно-корреляционный функционал метода M06-2X может быть записан как

$$E_{xc}^{M06-2X} = \frac{X}{100} E_x^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_x^{M06} + E_c^{M06},$$

где X определяет процент точного обмена и был оптимизирован на базе данных известных термодинамических величин [165]. Функционал M06-2X содержит увеличенный в два раза вклад нелокального хартри-фоковского обмена по сравнению с другими функционалами семейства M06, что и отражено в названии. По результатам тестовых расчетов на наборе молекул AE109 функционал M06-2X показал среднюю точность 0.40 ккал/моль на одну химическую связь для средних абсолютных отклонений расчетных и экспериментальных величин энергии атомизации.

1.2.3 Пост-хартри-фоковские методы, метод связанных кластеров

Другая группа методов, основанных на расчете многоэлектронной волновой функции, позволяет получить регулярную сходимость к точному решению уравнения Шредингера. Поскольку метод Хартри-Фока основан на физически корректных приближениях, он позволяет восстановить до 99% полной энергии системы. Хотя этого зачастую недостаточно для количественного решения химических задач, хартри-фоковская волновая функция и энергия являются хорошим стартовым набором для построения дальнейших приближений к точному результату. В методе Хартри-Фока предполагается, что электрон движется в усредненном поле других электронов, в реальности же состояние электронов должно некоторым образом коррелировать. Все пост-хартри-фоковские методы, таким образом, предназначены для учета энергии корреляции:

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}.$$

В рамках пост-ХФ методов волновую функцию обычно ищут в виде линейного разложения по слейтеровским детерминантам: $\Psi = A(\Psi_{HF} + \sum_i c_i \Psi_i)$, где Ψ_i – слейтеровские детерминанты, полученные заменой занятых орбиталей на виртуальные. Эти детерминанты обычно классифицируют по кратности возбуждений (одно-, двух- и т.д.), т.е. по количеству орбиталей, замененных на виртуальные. Такие возбужденные конфигурации принято обозначать

соответствующими буквами – S (single), D (double), T (triple) и т.д. Пост-ХФ методы различаются между собой способами определения коэффициентов c_i : теория возмущений Мёллера-Плессета (MP2 и более высокие порядки), метод конфигурационного взаимодействия CI (configuration interaction) и метод связанных кластеров CC (coupled cluster).

Общими требованиями при построении пост-ХФ методов являются следующие [167]:

- Метод должен быть однозначно определен для любой конфигурации ядер
- Иерархия методов должна сходиться к точному решению уравнения Шредингера
- Метод должен быть размерно согласованным (энергия системы из двух не взаимодействующих частей должна равняться сумме энергий этих частей, вычисленных отдельно)
- Метод желательно должен быть вариационным, то есть при систематическом улучшении метода приближаться к истинной энергии сверху.

Теория возмущений Мёллера-Плессета хотя и является размерно согласованной, не гарантирует приближение к истинной энергии сверху при увеличении порядка теории возмущений (как правило, осциллирует вокруг точного значения), более того, ряд теории возмущений в некоторых случаях может даже расходиться [168, 169]. Метод конфигурационного взаимодействия подразумевает прямую диагонализацию матрицы энергии, размеры матрицы очень быстро растут с ростом количества конфигурационных функций (одно-, двух-, трехкратно и т.д. возбужденных детерминантов) и с размером системы. На практике обычно используется так называемый урезанный (truncated) CI, где учитываются только конфигурации до определенной кратности возбуждения, например, можно взять только одно- и двукратно возбужденные детерминанты (CISD). Однако, в таком случае метод теряет размерную согласованность [169]. В настоящее время, наиболее точным из широко распространенных пост-ХФ методов является метод связанных кластеров (coupled cluster, CC) [170], удовлетворяющий всем выше перечисленным принципам, кроме последнего.

В методе CC волновая функция ищется уже не в виде простой линейной комбинации конфигурационных функций, а в виде:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_{HF}, \text{ где } \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots - \text{ т.н. кластерный оператор.} \quad (1.9)$$

Для получения различных конфигураций в разложении волновой функции к Хартри-Фоковской волновой функции основного состояния применяются операторы однократного, двукратного и т.д. возбуждения, которые имеют вид:

$$\hat{T}_1 = \sum_{i,a} c_i^a \hat{t}_i^a,$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} c_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab}, \quad (1.10)$$

$$\hat{T}_3 = \frac{1}{36} \sum_{i,j,k,a,b,c} c_{ijk}^{abc} \hat{t}_{ijk}^{abc},$$

где \hat{t}_i^a - оператор элементарной замены занятой орбитали φ_i на виртуальную орбиталь φ_a , \hat{t}_{ij}^{ab} - оператор элементарной замены занятых орбиталей φ_i и φ_j на виртуальные орбитали φ_a и φ_b , и т. д. Таким образом, если разложить экспоненту в ряд Тейлора, то получим с точностью до нормировки:

$$\begin{aligned} \Psi_{CC} &= (1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2} + \dots) \Psi_{HF} = (1 + \hat{T}_1 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^3}{6} + \dots) \Psi_{HF} = \\ &= \Psi_0 + \sum_{i,a} C_a^i \Psi_i^a + \frac{1}{4} \sum_{ij,ab} C_{ab}^{ij} \Psi_{ij}^{ab} + \frac{1}{36} \sum_{ijk,abc} C_{abc}^{ijk} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots \end{aligned} \quad (1.11)$$

где Ψ_i^a , Ψ_{ij}^{ab} , и т.д. – однократно, двукратно и более возбужденные конфигурации, полученные действием операторов \hat{T}_i на волновую функцию Ψ_{HF} . Отметим, что коэффициенты C_a^i , C_{ab}^{ij} и т.д. (т.н. амплитуды) представляют собой полиномы от коэффициентов c_a^i , c_{ab}^{ij} , входящих в кластерные операторы \hat{T}_i . Для их вычисления уравнение Шредингера $(\hat{H} - E)\Psi = 0$ проецируют на хартри-фоковский и возбужденные детерминанты:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{H} - E | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2) \Psi_0 \rangle &= 0 \\ \langle \Psi_i^a | \hat{H} - E | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3) \Psi_0 \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (1.12)$$

и так далее, по количеству коэффициентов. Благодаря нелинейному представлению с использованием экспоненты, все усеченные варианты метода CC (например, CCSD) являются размерно согласованными. Более того, даже если ограничиться в показателе экспоненты только \hat{T}_1 и \hat{T}_2 , в итоговую волновую функцию эффективно войдут возбуждения более высоких порядков, что дополнительно увеличивает точность метода CCSD по сравнению с CISD. С увеличением количества слагаемых в кластерном операторе и с увеличением размера базисного набора решение системы уравнений (1.12) стремится к точному решению уравнения Шредингера. На практике в операторе \hat{T} обычно ограничиваются суммой операторов однократных и двукратных возбуждений: $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, а трехкратные возбуждения для упрощения расчетов учитывают не напрямую, а по теории возмущений [171]. Такой вариант метода CC носит наименование CCSD(T). Метод связанных кластеров в версии CCSD(T) с аппроксимацией к бесконечному базисному набору [172] на данный момент является «золотым» стандартом квантовой химии и позволяет для молекул, содержащих не более 15-20 атомов второго периода, достигнуть точности расчета термодинамических параметров, сравнимой с экспериментальной (~1 ккал/моль) [173, 174]. Высокая точность метода CCSD(T) связана с

взаимной компенсацией ошибок разных знаков – недоучета энергии, отвечающей возбуждениям высших порядков (Q , 5 и т.д.) и переоценки вклада в энергию трехкратных возбуждений (T), присущей теории возмущений.

Напомним, что усеченные варианты метода CC являются одноконфигурационными, то есть не способны по своей структуре описывать системы, которые имеют многоконфигурационный характер (большой вклад статической корреляции, такие как бирадикалы, например), и работают наилучшим образом тогда, когда референсная волновая функция «удачная», т.е. система уже относительно «хорошо» описывается одним детерминантом Слейтера. Для проверки применимости метода CC в каждом конкретном случае существует т.н. T_1 -диагностика [175]. Эта диагностика показывает, насколько хорошо описывается система волновой функцией Ψ_{HF} , которая берется в качестве отправной точки метода CC . Поскольку однократно возбужденные детерминанты дают некоторую гибкость для описания мультиконфигурационного характера волновой функции, можно использовать амплитуды однократных возбуждений (коэффициенты перед соответствующими детерминантами в разложении в.ф.) для оценки того, насколько хорошо детерминант Слейтера работает в качестве референсной волновой функции. T_1 -диагностика пропорциональна евклидовой норме вектора однократно возбужденных амплитуд:

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{N_{elec}}} \|\mathbf{t}_1\|.$$

Эмпирически установлено, что невысокие значения T_1 (<0.02) подтверждают умеренный вклад однократно возбужденных детерминантов в волновую функцию, то есть хорошее описание системы одноконфигурационными методами и корректность применения метода $CCSD$ в конкретном случае [175].

Сходимость с увеличением порядка учитываемых возбуждений в методе CC быстрая. Обсудим теперь сходимость к точному решению по базисному набору. Специально для использования в пост-ХФ методах были предложены корреляционно-согласованные (correlation-consistent) базисные наборы cc -pVLZ [176], где L – кардинальное число базиса, определяющее его размер (cc -VDZ, cc -VTZ и т.д.). Такие базисы позволяют проводить аппроксимации к бесконечному базису (complete basis set) для получения наиболее точных результатов. В методе Хартри-Фока сходимость к точному решению с увеличением L примерно экспоненциальная [177], сходимость же пост-ХФ методов довольно медленная ($\sim L^{-3}$). Далее мы обсудим ее более подробно.

1.2.4 Явно коррелированные модификации метода связанных кластеров

Оператор электрон-электронного отталкивания в гамильтониане содержит слагаемые вида $\frac{1}{r_{12}}$ и, соответственно, имеет сингулярности в точках, где межэлектронные расстояния r_{12} равны нулю. Чтобы удовлетворить уравнению Шредингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$ и иметь конечное непрерывное решение для волновой функции, сингулярность в кулоновском ядре должна компенсироваться слагаемым, соответствующим кинетической энергии. Оператор кинетической энергии содержит вторую производную по координате электрона и расходится в точках разрыва первой производной. Соответственно, если выполнить разложение волновой функции в точках, где межэлектронные расстояния равны нулю, то окажется, что в этих точках точная волновая функция должна иметь разрыв производной (или излом графика функции, т.н. *cusp*). Исследуя свойства многоэлектронного уравнения Шредингера, Като [178] получил известные граничные условия (Kato's cusp condition for electron-electron coalescence):

$$\left. \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \psi(r_{12}=0) \quad (1.13)$$

Такие условия приводят к тому, что точная волновая функция должна линейно зависеть от межэлектронного расстояния при малых значениях r_{12} . Это условие, однако, не соблюдается для детерминанта Слейтера, построенного на одноэлектронных орбиталях. Данный факт и объясняет очень медленную сходимость относительно размеров базисного набора пост-ХФ разложений интерференционного типа. На рисунке 1.1 продемонстрирована сходимость метода связанных кластеров с увеличением кардиального числа базиса на примере иона He^{2+} [179].

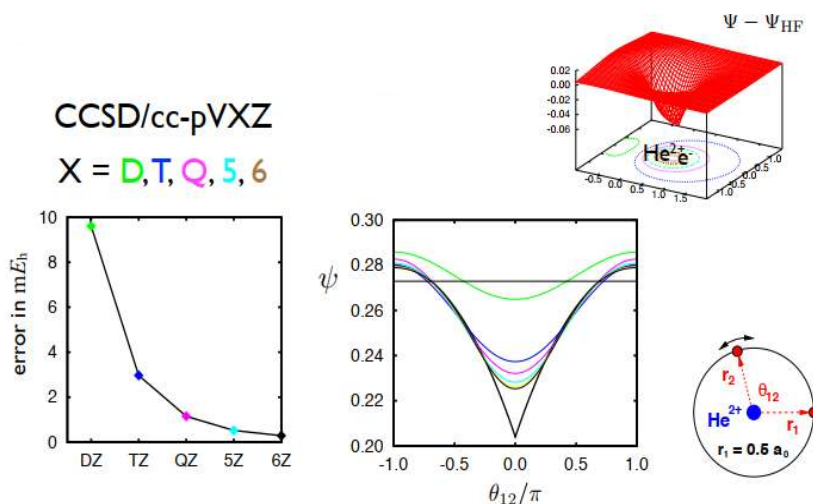


Рисунок 1.1 Сходимость метода связанных кластеров по базисному набору к точному решению уравнения Шредингера на примере иона He^{2+} . Ошибка в электронной энергии (относительно значений FCI, левый график) и волновая функция основного состояния (правый график) для двух электронов, находящихся на окружности радиуса $0.5a_0$, полученные методом CCSD с использованием базисных наборов с различным кардиальным числом X . Иллюстрация взята из источника [179].

Для решения этой проблемы был предложен класс методов, использующих волновую функцию с явной зависимостью от межэлектронных расстояний (explicitly correlated methods) [150]. При расчете энергии использование такого вида волновой функции приводит к появлению большого количества сложных интегралов, зависящих от координат трех-, четырех и т.д. электронов, что требует дополнительных приближений (например, resolution of identity, RI) [150]. Существуют разные подходы к явному учету корреляции, наиболее успешным из которых оказались парные теории, в которых r_{12} используется явно в параметризации оператора \hat{T}_2 метода связанных кластеров (1.10) в специальном геминальном базисе. В орбитальном базисе оператор \hat{T}_2 имеет вид: $\hat{T}_2|ij\rangle = \sum_{a>b} \hat{t}_{ij}^{ab}|ab\rangle$. В геминальном базисе \hat{T}_2 переписывается как $\hat{T}_2|ij\rangle = \sum_{\mu} \hat{t}_{\mu}^{ab} \hat{Q}_{12} G_{\mu}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2)$, где \hat{Q}_{12} – оператор проектирования, обеспечивающий ортогональность конфигураций подпространству одно- и двукратных возбуждений, а G_{μ} – геминальная функция, в явном виде зависящая от межэлектронного расстояния.

$$\hat{Q}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)(1 - \hat{V}_1\hat{V}_2)$$

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^n |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$$

$$\hat{V}_1 = \sum_{a=1}^n |\varphi_a\rangle\langle\varphi_a|$$

Такие строгие условия на ортогональность необходимы, чтобы убедиться, что \hat{t}_{ij}^{ab} действительно порождает двукратные возбуждения, а не однократные возбуждения с поворотом занятых орбиталей. Различные явно коррелированные методы парных теорий отличаются выбором геминальной функции и подходами к расчету интегралов. В методах R12 и F12 используется смешанный орбитальный и геминальный базис:

$$\hat{T}_2|ij\rangle = \sum_{a>b} \hat{t}_{ij}^{ab}|ab\rangle + \sum_{\mu} \hat{t}_{\mu}^{ab} \hat{Q}_{12} G_{\mu}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2)$$

Геминальная функция в методах R12 имеет вид $G_{\mu} = r_{12}|kl\rangle$, хорошо описывает корреляцию при небольших значениях r_{12} , и некорректно ведет себя на больших расстояниях. В методах F12 функция более гибкая и имеет вид $G_{\mu} = f(r_{12})|kl\rangle$, $f(r_{12}) \sim \gamma^{-1}\exp(-\gamma r_{12})$, что позволяет более корректно описывать корреляцию на малых и средних межэлектронных расстояниях.

Таким образом, для метода CCSD-F12 кластерный оператор имеет вид:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_2', \quad (1.14)$$

где \hat{T}_1 , \hat{T}_2 определяются согласно уравнениям (1.10), а \hat{T}_2' соответствует специальным двукратным возбуждениям геминального вида:

$$\hat{T}_2' = \frac{1}{8} \sum_{i,j,a,b} R_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab},$$

$$R_{ij}^{ab} = \langle ij | \hat{Q}_{12} f(r_{12}) | ab \rangle, \quad (1.15)$$

$$f(r_{12}) \sim \gamma^{-1} \exp(-\gamma r_{12})$$

В итоге в разложении волновой функции по конфигурациям появляются слагаемые, явно зависящие от r_{12} , что дает большую гибкость волновой функции и позволяет более корректно описать область пространства, соответствующую кулоновской корреляционной дырке.

Аналогично стандартной процедуре CCSD(T), для явно коррелированных F12-методов можно учесть трехкратные возбуждения по теории возмущений, для таких процедур используют обозначение CCSD(T)-F12. Данный метод был широко использован в настоящей работе. Точность CCSD(T)-F12 расчетов неоднократно проверялась на различных тестовых термодимических наборах. Было установлено, что CCSD(T)-F12 расчет с базисом aVTZ сопоставим по точности с расчетами стандартным методом CCSD(T) с базисом aV5Z [180]. Этот результат может быть обобщен: как правило, явно коррелированные методы значительно быстрее сходятся по базису: кардинальное число корреляционно-согласованных базисных наборов, необходимое для достижения заданной точности расчетов, понижается примерно на 2 единицы по сравнению со стандартными CCSD(T)-расчетами (например, базис aVQZ в расчете без явного учета корреляции примерно соответствует F12-расчету с базисом aVDZ, aV5Z - aVTZ и т.п.). Таким образом, несмотря на некоторое усложнение уравнений метода связанных кластеров (ср. (1.12) и (1.14-1.15)), за счет использования заметно меньших базисных наборов явно коррелированные модификации позволяют проводить практические CCSD(T)-расчеты для систем, содержащих большее число атомов по сравнению со стандартной процедурой при сохранении «химической точности» последней.

Кроме того, нужно отметить, что для явно коррелированных расчетов были разработаны специальные модификации корреляционно-согласованных базисных наборов cc-pVLZ-F12 [150].

1.2.5 Локальные модификации метода связанных кластеров

Для большинства химических задач методы DFT являются оптимальными с точки зрения эффективности и затрат. Однако, в каждом конкретном случае необходимо проводить тестирование на схожих соединениях, поскольку точность каждого конкретного функционала для разных систем априори определить сложно. Более того, многие функционалы специально оптимизируются для определенного рода задач. Для методов DFT, к сожалению, нет систематического способа увеличения точности или оценки достоверности полученного результата. С другой стороны, пост-ХФ методы могут быть улучшены регулярным образом, и

можно получить систематическую сходимость к точному уравнению Шредингера. Однако, такие методы вычислительно затратны, например, сложность метода CCSD(T) с ростом размеров системы растет как $\sim N^7$ [169], что существенно ограничивает область его применимости. Использование явно коррелированных модификаций методов связанных кластеров, как обсуждалось выше, позволяет значительно уменьшить размер используемого базисного набора и, соответственно, расширить область применимости CCSD(T)-расчетов на более крупные молекулярные системы, однако в общем случае не позволяет обойти проблему, связанную с довольно резким ростом сложности расчетов с увеличением размера исследуемых объектов.

Соответственно, важной методологической задачей квантовой химии последних лет являлось развитие приближений, которые бы ускоряли пост-хартри-фоковские методы без значительной потери точности. Одна из важных причин плохого масштабирования метода связанных кластеров с размером системы заключается в том, что канонические орбитали делокализованы по всей молекуле, что означает, что все орбитали вносят вклад (хоть и небольшой) в волновую функцию в заданной области пространства. Это приводит к предположению, что гораздо лучше будет работать набор локализованных орбиталей, поскольку лишь небольшое количество орбиталей будут вносить основной вклад, а остальными можно будет пренебречь. Можно также переформулировать задачу в базисе атомных орбиталей, поскольку такие базисные функции сразу локализованы в окрестностях атомных центров. В то же время, уравнения таких методов сложнее, поскольку матрица Фока диагональна лишь в канонических орбиталях. На данный момент среди таких методов были попытки использовать проектированные атомные орбитали (projected atomic orbital, PAO) [181-184], парные натуральные орбитали (pair natural orbital, PNO) [185, 186] и орбитально-специфичное виртуальное пространство (orbital specific virtual, OSV) [187, 188]. Все эти методы заменяют делокализованные занятые орбитали Хартри-Фока (все еще взаимно ортогональными) локализованными молекулярными орбиталями (LMO), полученными унитарным преобразованием первых. Тем не менее, они различаются по тому, что происходит с виртуальными орбиталями: методы PAO определяют единый глобальный набор виртуальных орбиталей (PAO) и оперируют его подмножествами, специфичными для пар и троек LMO. Методы PNO определяют отдельный специальный набор виртуальных орбиталей для каждой пары LMO. Методы OSV определяют такой набор для каждой LMO. При систематическом сравнении оказалось, что при заданной точности, расчеты с использованием PNO примерно в 4 раза менее затратны, чем с использованием PAO или OSV [189]. В последние годы возобновилась активная работа над методами, основанными на концепции PNO: в частности, было предложено использовать подход CEPA (coupled-electron pair approximation) [185], и метод, комбинирующий

идеи PAO и PNO – метод DLPNO (domain based local pair natural orbital), использованный в данной работе. В основе таких методов лежат следующие идеи по уменьшению вычислительной сложности – использование локальности (электронная корреляция сильно спадает с увеличением расстояния между электронами) и использование различных соотношений разреженности, которые возникают при приведении матриц операторов к виду, где лишь малое число элементов ненулевые [190].

Рассмотрим, как работают отношения разреженности на примере обменного интеграла. Обменный интеграл имеет вид:

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\kappa\tau} (\mu\nu|\kappa\tau)D_{\kappa\tau} = \iint \frac{\phi_{\mu}(\vec{r}_1)\phi_{\kappa}(\vec{r}_1)\phi_{\mu}(\vec{r}_2)\phi_{\tau}(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

где $D_{\kappa\tau}$ – матрица плотности, $\phi_{\mu,\nu}$ – атомные орбитали. Сложность вычисления такого интеграла – $O(N^4)$. Однако, если атомные орбитали локализованы, то будет ограниченное число элементов, для которых верно соотношение $|K_{\mu\nu}| \geq \varepsilon$ при фиксированном ε , т.к. элементы матрицы плотности спадают в молекуле экспоненциально с удалением атомов κ и τ . Таким образом, получаем отношение разреженности между индексами κ и τ , определенное матрицей плотности. Помимо этого, из-за характера кулоновского взаимодействия необходимо учитывать только те индексы κ и τ , которые «близки» к μ и ν . Таким образом, имеем три отношения разреженности между 4 индексами, что приводит к тому, что сложность вычисления такого интеграла сводится к $O(N)$. Подобным образом для достижения в итоге линейного масштабирования всех операций устанавливается полная цепочка отношений разреженности, связывающая каждый индекс любого объекта (интеграла, амплитуд и т.п.) со всеми остальными индексами, это называют принципом связанных коэффициентов [190].

Далее изложим основные принципы DLPNO-модификации метода связанных кластеров. Начальный шаг состоит в локализации занятых орбиталей, полученных из хартри-фоковского расчета. Проецируя атомные орбитали (μ, ν, \dots) на пространство локальных молекулярных орбиталей (i, j, \dots) получаем локальный базис projected atomic orbitals (PAO, $\tilde{\mu}, \tilde{\nu}, \dots$) [191]:

$$|\tilde{\mu}\rangle = \left(1 - \sum_i |i\rangle\langle i|\right) |\nu\rangle$$

Далее строятся наборы PAO (домены) для данной локальной молекулярной орбитали с использованием интеграла перекрытия (differential overlap integral, DOI) [190], чтобы определить какие PAO взаимодействуют с данной молекулярной орбиталью и, соответственно, должны присутствовать в этом домене (критерий отсечки TcutDO). DOI мал, когда отсутствует

геометрическая область, где обе функции f_i и g_k имеют существенно ненулевые значения. Помимо этого, для пар молекулярных орбиталей конструируются парные домены как объединение доменов данных молекулярных орбиталей. Далее это позволит выполнять операции внутри каждого парного домена отдельно.

$$DOI_{ik} = \sqrt{\int |f_i(\vec{r})|^2 |g_k(\vec{r})|^2 d\vec{r}}$$

Для использования локальности, необходимо исключить слабо взаимодействующие пары орбиталей. Согласно теореме Несбета [192], если подставить в уравнение Шредингера волновую функцию в виде (1.11) и спроецировать результат на волновую функцию ХФ, полная энергия корреляции электронов для всей системы является суммой парных энергий корреляции ε_{ij} :

$$E_{corr} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \varepsilon_{ij}$$

Чтобы отбросить несущественные вклады в эту сумму, проводится «прескрининг» пар орбиталей с помощью локальной модификации метода MP2, электронные пары делятся на «сильные» (парная корреляционная энергия выше порога TCutPairs) и «слабые». Только сильные пары далее рассматриваются явно методом связанных кластеров, тогда как для слабых пар оценки ε_{ij} , полученные методом MP2, добавляются к полной энергии корреляции в конце расчета.

Далее внутри каждого парного домена «сильной» пары орбиталей выполняется локальная процедура MP2 в базисе PAO. Полученные MP2 амплитуды используются для построения приближенной матрицы плотности для каждой пары. Диагонализуя эту матрицу, получают базис парных натуральных орбиталей (pair natural orbitals, PNO). Нужно отметить, что базис PAO недостаточно сильно компактифицирует матрицы операторов, в некоторых случаях приводит к появлению разрывов на поверхности потенциальной энергии, а также требует довольно больших доменов. В свою очередь, базис PNO позволяет достичь гораздо большего выигрыша в скорости вычислений, требуется меньшее количество орбиталей для каждой пары, такие орбитали локальны, ортогональны занятым орбиталам и ортонормированы внутри домена одной пары. PNO с заселенностями меньше порогового значения TCutPNO отбрасываются, для них лишь вычисляется поправка MP2. Оставшиеся PNO преобразуются к виду, в котором оператор Фока диагонален. Кластерный оператор также преобразуется в базис PNO, и уравнения метода связанных кластеров решаются далее обычным образом [193]. Наконец, в методе DLPNO-CCSD(T) трехкратные возбуждения специальным образом учитываются с использованием уже теперь не натуральных парных, а натуральных «тройных» орбиталей [194].

На данный момент эти методы реализованы в программном пакете ORCA [195], достигнута практически линейная масштабируемость метода с ростом системы, удалось свести все критерии отсечки к трем параметрам (T_{cutDO} , T_{cutpairs} , T_{cutPNO}), и подобрать величины этих параметров таким образом, что метод универсален, и пользователю не нужно варьировать эти параметры самостоятельно для различных задач. Создание такого рода методов стало настоящим прорывом и позволило использовать высокоточные пост-хартри-фоковские методы для больших (> 50 атомов), и даже биологических систем. Например, удалось выполнить расчет для молекулы белка крамбина, состоящего из 644 атомов. Каноническими методами CCSD(T) такой расчет занял бы 5 миллионов лет, а при помощи метода DLPNO-CCSD(T) удалось выполнить расчет за 3 недели [194]. По результатам тестов средняя абсолютная ошибка для расчета энергий реакций относительно канонического метода CCSD(T) составила 0.5 ккал/моль [194].

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе подробно описаны методики, использованные для расчетов термодинамики и констант скорости элементарных реакций, а также для экспериментального исследования кинетики с помощью термоаналитических процедур.

2.1 Расчеты структуры и электронной энергии

Расчеты структур всех реагентов, продуктов и переходных состояний, а также их электронных энергий выполнялись с помощью квантовохимических программных пакетов Gaussian 09 [196] (DFT), MOLPRO 2010 [197] (CCSD(T)-F12) и ORCA 4.0 [195] (DLPNO-CCSD(T)). Расчеты производились в следующей последовательности:

1. Оптимизация геометрии каждой структуры, соответствующей стационарной точке на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) методом теории функционала плотности M06-2X с базисным набором 6-311++G(2df,p) [165]. Для всех равновесных структур и переходных состояний проверялось, что они действительно являются минимумами (отсутствие мнимых частот колебаний) и седловыми точками (одна мнимая частота) на ППЭ соответственно. Для проверки корректности локализации переходного состояния выполнялись сканы вдоль координаты реакции с использованием стандартной процедуры intrinsic reaction coordinate (IRC) [198]. Энергии нулевых колебаний и термические поправки к энтальпии и свободной энергии Гиббса рассчитывались тем же методом M06-2X. Ранее в литературе было показано, что функционал M06-2X позволяет получить надежные геометрии (и в большинстве случаев даже разумные активационные барьеры) для различных задач кинетики [199, 200].
2. Электронная энергия в полученной геометрии далее уточнялась с использованием явно коррелированной версии метода связанных кластеров CCSD(T)-F12 [180] с базисным набором VDZ-F12 в случае небольших систем. В случае высоких вычислительных затрат этого метода ввиду большого размера системы (например, для реакций в димерах 5-АДП) использовалась локальная версия метода связанных кластеров DLPNO-CCSD(T) [194] с базисным набором aug-cc-pVQZ.

Мультиконфигурационный характер волновых функций реагентов, интермедиатов и переходных состояний, рассматриваемых в настоящей работе, был оценен с помощью диагностики T1 для расчетов CCSD [175]. Сравнительно невысокие значения T1, полученные во

всех случаях (<0.03), указывают на корректность использования одноконфигурационных методов.

Вычисления в основном производились на расчетном кластере лаборатории КХКМ в ИХКГ СО РАН, на кластере Иркутского суперкомпьютерного центра СО РАН [201], и на кластере Информационно-вычислительного центра НГУ [202]. Для визуализации результатов расчетов использовали программы GaussView [203] и ChemCraft [204].

2.2 Расчеты термодинамических потенциалов в газовой фазе

Термодинамические потенциалы исследованных соединений, такие как внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия Гельмгольца (F) и Гиббса (G), были вычислены по стандартным формулам статистической физики с использованием электронной энергии, колебательных частот и моментов инерции молекул, полученных в ходе квантовохимических расчетов, описанных выше:

$$F = -RT \ln Q, \quad (2.1)$$

$$U = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Q), \quad (2.2)$$

$$H = U + pV = U + RT, \quad (2.3)$$

$$G = F + pV, \quad (2.4)$$

В рамках стандартного приближения RRHO (rigid rotor-harmonic oscillator) статистическая сумма молекулы факторизуется в произведение статистических сумм соответствующих степеней свободы:

$$Q = Q_{el} Q_{vib} Q_{rot} Q_{tr},$$

причем

$$Q_{el} = g_{el} e^{-\frac{E_{el}}{kT}}$$

– статистическая сумма электронной степени свободы, а статистический фактор принимает значения $g_{el} = 1$ для молекул и $g_{el} = 2$ для радикалов с одним неспаренным электроном.

$$Q_{vib} = \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_i \frac{h\nu_i}{kT}\right) \prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}$$

– статистическая сумма $(3N-6)$ колебательных степеней свободы для нелинейной молекулы, где ν_i – частоты нормальных колебаний молекулы,

$$Q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi I_a I_b I_c}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

– вращательная статистическая сумма, отвечающая трем степеням свободы для нелинейной молекулы, где I_i – главные значения тензора моментов инерции, а статистический фактор σ – число операций вращения молекулы, переводящих ее саму в себя.

$$Q_{tr} = V \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2}$$

– статистическая сумма трехмерного поступательного движения (M – масса молекулы).

Отметим, что в стандартном квантовохимическом расчете нулевой уровень энергии соответствует системе, состоящей из невзаимодействующих электронов и ядер, то есть разнесенных на бесконечное расстояние.

Тепловой эффект реакции при произвольной температуре рассчитывался следующим образом:

$$\Delta H_{react}^T = \sum_i^{products} \left(E_{el}(X_i) + ZPVE(X_i) + (H_T(X_i) - H_0(X_i)) \right) - \sum_j^{reagents} \left(E_{el}(X_j) + ZPVE(X_j) + (H_T(X_j) - H_0(X_j)) \right),$$

где $E_{el}(X_i)$ – полная электронная энергия реагентов и продуктов, включающая энергию взаимодействия ядер, полученная из квантовохимического расчета;

$ZPVE$ – энергия нулевых колебаний молекулы $\left(\frac{1}{2} \sum h\nu_i \right)$;

$(H_T(X_i) - H_0(X_i))$ – термическая поправка к энтальпии.

Помимо газофазных реакций, для учета влияния расплава на протекающие процессы была использована широко используемая модель поляризованной среды PCM (polarizable continuum model) в варианте integral equation formalism (IEF-PCM) [205, 206]. Предполагается, что наличие сольватации приводит к дополнительному вкладу ΔG_{solv} в свободную энергию реагентов и продуктов реакций. Для расчета этого вклада расплав представляют как изотропную диэлектрическую среду. Для молекулы, находящейся в среде с заданной диэлектрической проницаемостью, строят полость, состоящую из сфер вокруг каждого атома этой молекулы, производится расчет поверхностного заряда, который создает молекула на поверхностях таких сфер. Исходя из этого распределения, рассчитывается ΔG_{solv} .

2.3 Расчеты констант скорости мономолекулярных реакций и их температурной зависимости в пределе высоких давлений

Константы скоростей мономолекулярных реакций в газовой фазе в пределе высоких давлений были рассчитаны в соответствии с канонической теорией переходного состояния (TST):

$$k(T) = \alpha \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger(T)}{kT}\right), \quad (2.5)$$

где α — статистический множитель (количество эквивалентных каналов реакции), ΔG^\ddagger — свободная энергия активации, рассчитанная с использованием электронной энергии CCSD(T)-F12 либо DLPNO-CCSD(T) и соответствующих термических поправок из DFT. Константы скорости рассчитаны в интервале температур 300-450 К с шагом в 50 К для азобиспроизводных тетразола и триазола и в диапазоне 300-750 К с шагом 150 К для нитропиразолов и затем аппроксимированы уравнением Аррениуса

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (2.6)$$

2.4 Тестирование расчетных методов

Для получения достоверных результатов мы провели тестирование различных методов DFT, которые часто используются в литературе для расчетов кинетики разложения богатых азотом гетероциклических соединений, а также различных вариантов метода связанных кластеров (CC). Мы рассмотрели геометрию и активационные барьеры реакций разложения для простых модельных систем. Типичным примером такой гетероциклической системы является фуразан, содержащий атомы C, N, O (Схема 2.1).

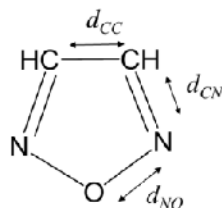


Схема 2.1. Геометрия фуразана

Геометрия фуразана была рассчитана с использованием четырех функционалов DFT, которые наиболее часто используются для оптимизации геометрии: типичный GGA-функционал (PBE), гибридный B3LYP с эмпирическими дисперсионными поправками (B3LYP-D3), а также параметрический мета-GGA функционал M06-2X. Помимо этого, была выполнена оптимизация

геометрии с использованием высокоточного метода CCSD(T)-F12/VDZ-F12. Результаты сравнения расчетных величин с экспериментальными данными приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1. Длины связей в молекуле фуразана, полученные при оптимизации геометрии разными DFT функционалами (PBE, B3LYP-D3, B3LYP, M06-2X) и методом CCSD(T)-F12/VDZ-F12. Длины связей обозначены в соответствии со Схемой 2.1.

длина связи, Å	PBE	B3LYP D3	B3LYP	M06-2X	CCSD(T)-F12/VDZ-F12	эксперимент ^a
d_{CC}	1.417	1.424	1.423	1.421	1.421	1.424
d_{CN}	1.300	1.303	1.303	1.295	1.295	1.308
d_{NO}	1.350	1.370	1.369	1.347	1.347	1.375

^a Экспериментальная геометрия по данным [207]

Видно, что все рассмотренные методы достоверно воспроизводят длины связей – отклонения от экспериментальных значений составляют менее 0.03 Å (Таблица 1). Стоит отметить, что геометрия, полученная методом M06-2X, идеально совпадает (разница <0.005 Å) с геометрией CCSD(T)-F12. При этом важно отметить, что оптимизация геометрии методом CCSD(T)-F12 возможна только для сравнительно небольших систем (до 6-7 атомов) и при этом требует огромных затрат вычислительных ресурсов. Соответственно, в данной работе для оптимизации геометрии молекул нами был использован метод M06-2X. Сравнение геометрии, полученной для ДАТ методом M06-2X, с экспериментальными данными дополнительно проведено в Главе 3, и показано их хорошее согласие.

Помимо тестирования расчетов геометрии, мы провели расчеты электронной энергии атомизации для 1,2,3-триазола, 5-аминотетразола и тетразола. Эти соединения были выбраны, поскольку, например, триазол и тетразол являются фрагментами исследуемых нами азобис-соединений. В то же время, это сравнительно небольшие молекулы, что позволяет провести высокоточные расчеты и сравнить используемые в этой работе методики с результатами высокоточной многоуровневой процедуры W1 [208]. Результаты тестовых расчетов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Электронные энергии атомизации тетразола, 5-аминотетразола и 1,2,3-триазола, рассчитанные методами M06-2X/6-311++G(2df,p), CCSD(T)-F12/aVTZ и W1.

соединение	энергия атомизации, ккал/моль		
	M06-2X	W1 ^a	CCSD(T)-F12
тетразол	668.6	667.8	667.2
5-аминотетразол	843.8	842.0	841.4
1,2,3-триазол	800.5	801.5	799.9

^a Без core-valence и релятивистских поправок

Стоит отметить, что расчет энергии атомизации является очень «жестким» термодинамическим тестом [209] – формальная реакция атомизации соответствует разрыву всех химических связей в молекуле, электронная структура реагента и продуктов отличаются значительно, и поэтому взаимная компенсация ошибок метода минимальна. Принимая во внимание этот факт, мы заключаем, что на данных тестовых системах уже M06-2X показывает вполне приемлемую точность расчетов, сопоставимую с результатами W1 и CCSD(T)-F12. Впрочем, результаты тестирования непосредственно на активационных барьерах первичных реакций разложения тетразола показывают, что M06-2X в среднем завышает их величину на 2-3 ккал/моль по сравнению с W1, в то время как CCSD(T)-F12 совпадает в пределах 1 ккал/моль [210].

На рисунке 2.1 показаны относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих разложению тетразола, рассчитанные методами M06-2X, DLPNO-CCSD(T), CCSD(T)-F12 и W1.

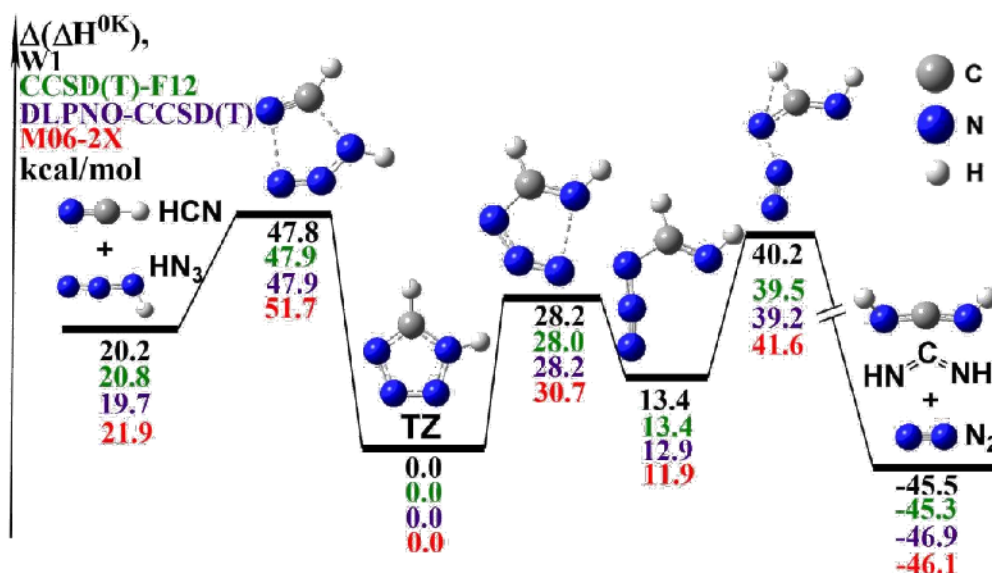


Рисунок 2.1. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих разложению тетразола. Расчеты проведены методами M06-2X/6-311++G(2df,p), DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ, CCSD(T)-F12b/VDZ-F12, W1. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для тетразола. Все значения в ккал/моль.

Как видно из рисунка 2.1, значения, полученные методом DLPNO-CCSD(T) хорошо согласуются со значениями метода W1 (до 1 ккал/моль) и метода CCSD(T)-F12 (до 0.5 ккал/моль). Соответственно, в данной работе для большей части расчетов электронной энергии был использован метод CCSD(T)-F12, а в случаях, если расчеты этим методом оказывались невозможны с точки зрения вычислительных затрат (например, реакции в димерах), использовался метод DLPNO-CCSD(T).

2.5 Экспериментальные методы исследования кинетики разложения нитропиразолов (дифференциальная сканирующая калориметрия)

Исследуемые нитропроизводные пиразолов были синтезированы группой проф. И.Л. Далингера в Институте органической химии РАН им. Зеленского, термоаналитические эксперименты проводились автором в группе проф. А.Н. Пивкиной в ФИЦ ХФ РАН им. Семенова.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – метод термоанализа, при котором образец и эталон одновременно линейно нагреваются, и измеряются потоки тепла от образца и эталона. В случае если при нагреве в образце происходят различные тепловые процессы, то сигналы с образца и эталона будут разные, что приводит к появлению пиков или провалов на кривых ДСК, в зависимости от того, экзо- или эндотермические процессы протекают в образце. Интегральные интенсивности пиков ДСК соответствуют энтальпии физических и химических процессов, протекающих в образце.

Серии экспериментов при различных скоростях нагрева также позволяют получить информацию о кинетике протекающих процессов. Одним из наиболее простых методов анализа таких данных является безмодельный изоконверсионный анализ (например, по Фридману) [211, 212]. В основе метода лежит предположение, что для разных измерений значения энергии активации одинаковы для точек с одинаковыми значениями конверсии (степени превращения). Уравнение Аррениуса для простых реакций записывается следующим образом:

$$\frac{-d(a)}{dt} = A \cdot f(a) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где a – степень превращения, в термоанализе вычисляется как доля площади под кривой, а $f(a)$ – т.н. модель реакции (реакция первого порядка, автокаталитическая реакция и т.д.). В рамках безмодельного анализа можно оценить значение энергии активации реакции по тангенсу угла наклона изоконверсионных линий. Изоконверсионные линии соединяют точки с равной степенью превращения a на экспериментальных кривых, полученных при разных скоростях нагревания образцов, построенных в координатах $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ и $1/RT$. Безмодельные методы обычно применяются для начальной оценки кинетических параметров, следующим шагом является модельный анализ, где предполагаются различные типы реакций и подбирается наиболее подходящая кинетическая модель.

Данные ДСК для кинетического анализа были получены на приборе Netzsch DSC 204 HP при атмосферном и повышенном внешнем давлении (2, 5 и 10 МПа). Влияние давления учитывалось при калибровке ДСК, хотя при 2 МПа оно оказалось пренебрежимо малым. Масса образца была выбрана равной 2-3 мг для 3,5-динитропиразола и 0.3-1.5 мг для 5-АДП при разных скоростях нагрева, чтобы избежать саморазогрева образца и сохранить низкий уровень шума

сигнала ДСК. Образцы в алюминиевых тиглях с перфорированными крышками нагревали линейно со скоростями 0,13, 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 К мин⁻¹ в потоке азота.

Кинетический анализ был выполнен на наборах данных, полученных при четырех различных скоростях нагревания, каждый эксперимент повторялся дважды, в соответствии с рекомендациями комитета ИСТАС [212]. Для термокинетического анализа использовались современные изоконверсионный и формально-кинетический подходы, реализованные в программе к.т.н. Н.В. Муравьева THINKS [213, 214]. Для кинетического анализа использовалась расширенная модель Праута-Томпкинса в наиболее гибкой форме, стандартно используемая для описания автокаталитических реакций:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n [1 - q(1 - \alpha)]^m \quad (2.7)$$

Большая часть других моделей описываются этим уравнением при определенных параметрах m , n , q . Для сравнения того, как кинетические модели описывают экспериментальные данные, использовался критерий Байеса (BIC) [213]. Такая процедура позволяет сбалансировать качество аппроксимации и количество использованных параметров.

Другой реакционной моделью, используемой в настоящей работе, была модель Манелиса-Дубовицкого-Мержанова, которая в условиях наших экспериментов сводится к конкурирующим параллельным реакциям - реакции первого порядка (k_1) и автокаталитическому процессу (k_2) (ур. (2.7) с $m = 1$, $n = 1$):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha) + k_2\alpha(1 - \alpha) \quad (2.8)$$

Более подробно все модели, использованные при кинетическом анализе экспериментальных данных, описаны в работах автора с коллегами [215, 216].

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 1,5-ДИАМИНОТЕТРАЗОЛА

3.1 Геометрии и термодинамические свойства изомерных форм ДАТ

Исследование термической стабильности диаминотетразола (ДАТ) мы начали с рассмотрения всех его возможных таутомеров. Два изомера ДАТ (**A1** и **A2**) наиболее часто обсуждаются в литературе (Схемы 1.1 – 1.3) [105, 106, 109, 111]. Вообще говоря, обе аминогруппы ДАТ могут принимать участие в таутомерных превращениях, образуя гораздо большее число гипотетических изомеров ДАТ. Мы рассмотрели 7 таутомерных форм ДАТ, оптимизировали их геометрии (Рисунок 3.1) и рассчитали газофазные термодинамические свойства (Таблица 3.1).

Рисунок 3.1 показывает геометрии этих таутомеров (а также, геометрию другого изомера 2,5-ДАТ), оптимизированную методом M06-2X/6-311++G(2df,p). Для всех рассмотренных соединений тетразольное кольцо оказалось плоским (Рисунок 3.1). Экспериментальные кристаллографические данные доступны только для 1,5-ДАТ (**A1**) [109]. Эксперимент также показывает, что тетразольное кольцо лежит в плоскости в пределах 0.001 \AA . Атом азота в 5-амино группе сопряжен с π -системой, а в 1-амино группе имеет sp^3 гибридизацию и не сопряжен (рисунок 3.1). Видно, что теоретические и экспериментальные длины связей для **A1** согласуются достаточно хорошо (в пределах 0.015 \AA) за единственным исключением C-N связи, соединяющей аминогруппу с кольцом. В этом случае теоретическая величина примерно на 0.025 \AA больше, чем экспериментальная.

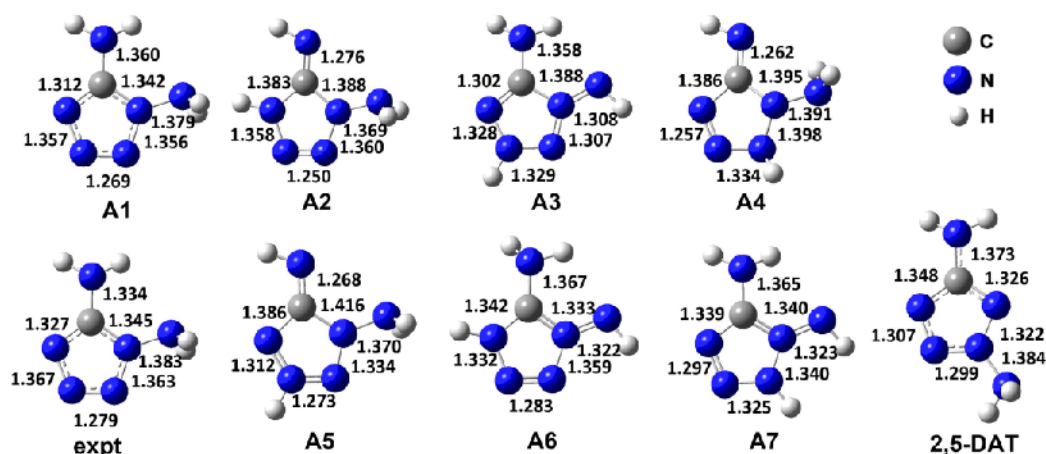


Рисунок 3.1. Геометрии (длины связей в Å) различных таутомеров ДАТ, оптимизированные методом M06-2X/6-311++G(2df,p), и экспериментальная геометрия **A1** (источник [109]).

Таблица 3.1 показывает результаты наших расчетов для относительных энтальпий в газовой фазе при 298К ($\Delta(\Delta H_{gas}^0)$) для всех таутомеров **A1-A7** и 2,5-ДАТ. Расчеты показывают, что **A1** является наиболее выгодным таутомером в газовой фазе, **A2** лежит примерно на 16 ккал/моль выше, и другие таутомеры **A3-A7** лежат существенно выше (на ~27-38 ккал/моль) по шкале энтальпии. Соответственно, мы сосредоточили усилия на детальном исследовании таутомеров **A1** и **A2**. Кроме того, энтальпии 2,5-ДАТ и 1,5-ДАТ (**A1**) оказались очень близки (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 Относительные энтальпии в газовой фазе при 298 К ($\Delta(\Delta H_{gas}^0)$) изомеров ДАТ,^a рассчитанные методом CCSD(T)-F12b/aVTZ.

Соединение	$\Delta(\Delta H_{gas}^0)^a$, ккал/моль
A1	0.0
A2	16.1
A3	27.0
A4	28.9
A5	31.3
A6	33.3
A7	38.4
2,5-ДАТ	-0.5

^a Относительные термодинамические параметры отсчитываются от **A1**.

3.2 Взаимные превращения изомеров ДАТ

На следующем этапе исследования таутомеризма ДАТ мы рассмотрели взаимные превращения таутомеров ДАТ **A1-A7** и 2,5-ДАТ. Рисунок 3.2 показывает стационарные точки на ППЭ для мономолекулярных взаимных превращений этих изомеров. Активационные барьеры всех мономолекулярных реакций оказались очень высоки (самое низкое значение соответствует превращению **A1** → **A2** и составляет ~60 ккал/моль, Рис. 3.2). В соответствии с предыдущими расчетами [106], активационный барьер 1,2-сигматропного сдвига амино-группы **A1** → 2,5-ДАТ оказался крайне высоким (~73 ккал/моль, **A-TS_{NH2}**, Рисунок 3.2).

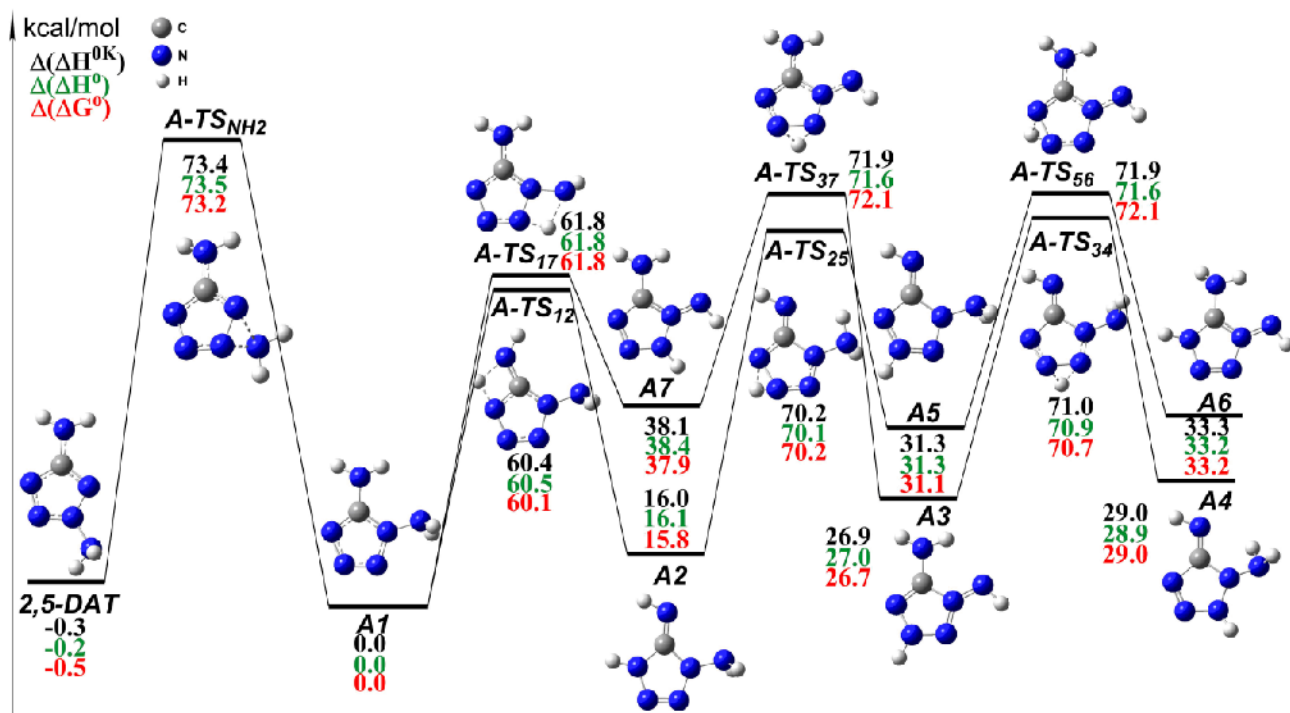


Рисунок 3.2. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие мономолекулярным реакциям взаимного превращения **A1-A7** и 2,5-ДАТ. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/aVTZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **A1**. Все значения в ккал/моль.

Однако, хорошо известно, что тетразол и 5-аминотетразол могут образовывать водородно связанные комплексы [107, 108]. Следовательно, мы рассмотрели аналогичные бимолекулярные превращения между наиболее выгодными по энергии таутомерами ДАТ (**A1** и **A2**). Рисунок 3.3 показывает стационарные точки для реакции взаимного превращения между водородносвязанными димерами **A1** (**A-D1**) и **A2** (**A-D2**). Как видно из рисунка 3.3, **AD2** необычно сильно связан – его энтальпия образования составляет ~ -28 ккал/моль (ср. ~ -12 ккал/моль в случае **A-D1**, рисунок 3.3 слева). Таким образом **A-D2** может быть термически доступен из димера **A-D1**. Рисунок 3.3 показывает, что барьер изомеризации **A-D1** \rightarrow **A-D2** (**A-TS_{D1-D2}**) составляет 16.3 ккал/моль (ср. 60.4 ккал/моль в соответствующей мономолекулярной реакции, рисунок 3.2). Этот факт означает, что **A2** не может быть изолирован при нормальных условиях, как в газовой фазе, так и в расплаве, поскольку он склонен быстро превращаться в **A1**.

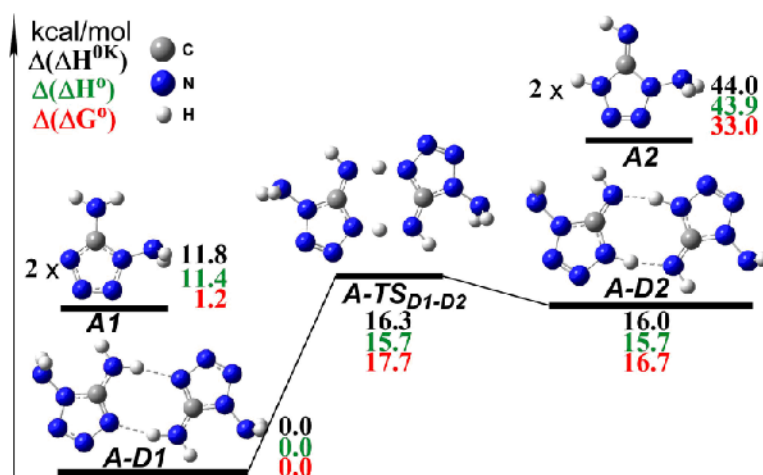


Рисунок 3.3. Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих взаимным превращениям водородносвязанных димеров **A1** и **A2**. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для димера 1,5-ДАТ (**A1**). Все значения в ккал/моль.

Таким образом, взаимное превращение таутомеров **A1** и **A2** через двойные переносы водорода в димерах имеет значительно меньшие барьеры, чем соответствующая мономолекулярная реакция, в газовой фазе и в расплаве. Очевидно, что схожие реакции взаимного превращения возможны и для других таутомеров ДАТ, однако, мы не будем детально их рассматривать ввиду невыгодной термодинамики таутомеров **A3-A7** (Таблица 3.1).

Несмотря на то, что реальные процессы в расплаве значительно сложнее, чем рассмотренные реакции, концертный двойной перенос атома водорода в водородных комплексах необходимо учитывать в механизме термоллиза ДАТ. Если бимолекулярные реакции взаимного превращения протекают значительно быстрее, чем реакции распада мономеров, то при термоллизе ДАТ сохраняется равновесие между таутомерами **A1** и **A2**. В этом случае, термическое разложение даже через термодинамически невыгодный изомер **A2** внесло бы заметный вклад в общую скорость распада ДАТ. Поэтому далее мы рассмотрим барьеры и константы скорости термического разложения различных изомеров ДАТ.

3.3 Мономолекулярные реакции термического разложения изомеров ДАТ

Мы изучили элементарные реакции разложения всех исследованных таутомеров ДАТ в газовой фазе. Однако, как видно из таблицы 3.1, таутомеры **A1** и **A2** четко отделены от остальных на шкале энтальпии. Оказалось, что реакции только этих таутомеров играют важную роль в механизме термоллиза ДАТ (каналы разложения других таутомеров представлены на рисунке 3.4). Стационарные точки на ППЭ, соответствующие наиболее выгодным каналам

мономолекулярного разложения **A1** и **A2**, показаны на рисунке 3.5. Наиболее выгодные реакции мономолекулярного распада всех изомеров ДАТ, включая **A1** и **A2**, приводят к образованию N_2 (**A-TS1b** и **A-TS4** рис. 3.5; рис. 3.4), кроме **A5** и **A3**, для которого кощертная реакция отщепления N_2 невозможна из-за их структуры. Отщепление азидов NH_2N_3 или HN_3 для всех таутомеров ДАТ происходит значительно медленнее (**A-TS3**, **A-TS5** и **A-TS6**, рис. 3.5; рис. 3.4).

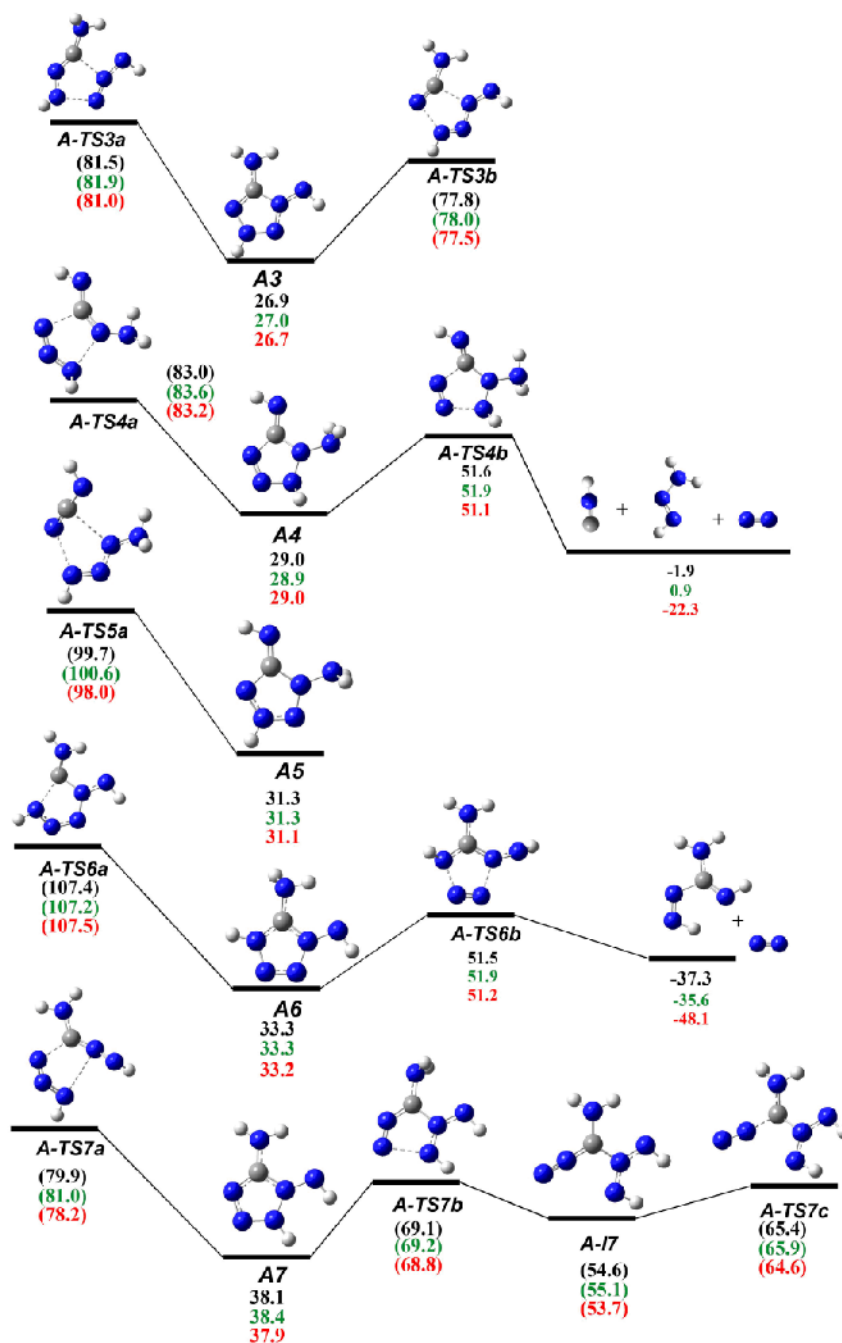


Рисунок 3.4 Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующие разложению таутомеров ДАТ. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/aVTZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для димера 1,5-ДАТ (**A1**). Все значения в ккал/моль. В скобках указаны энергии, рассчитанные методом M06-2X/6-311++G(2df,p)

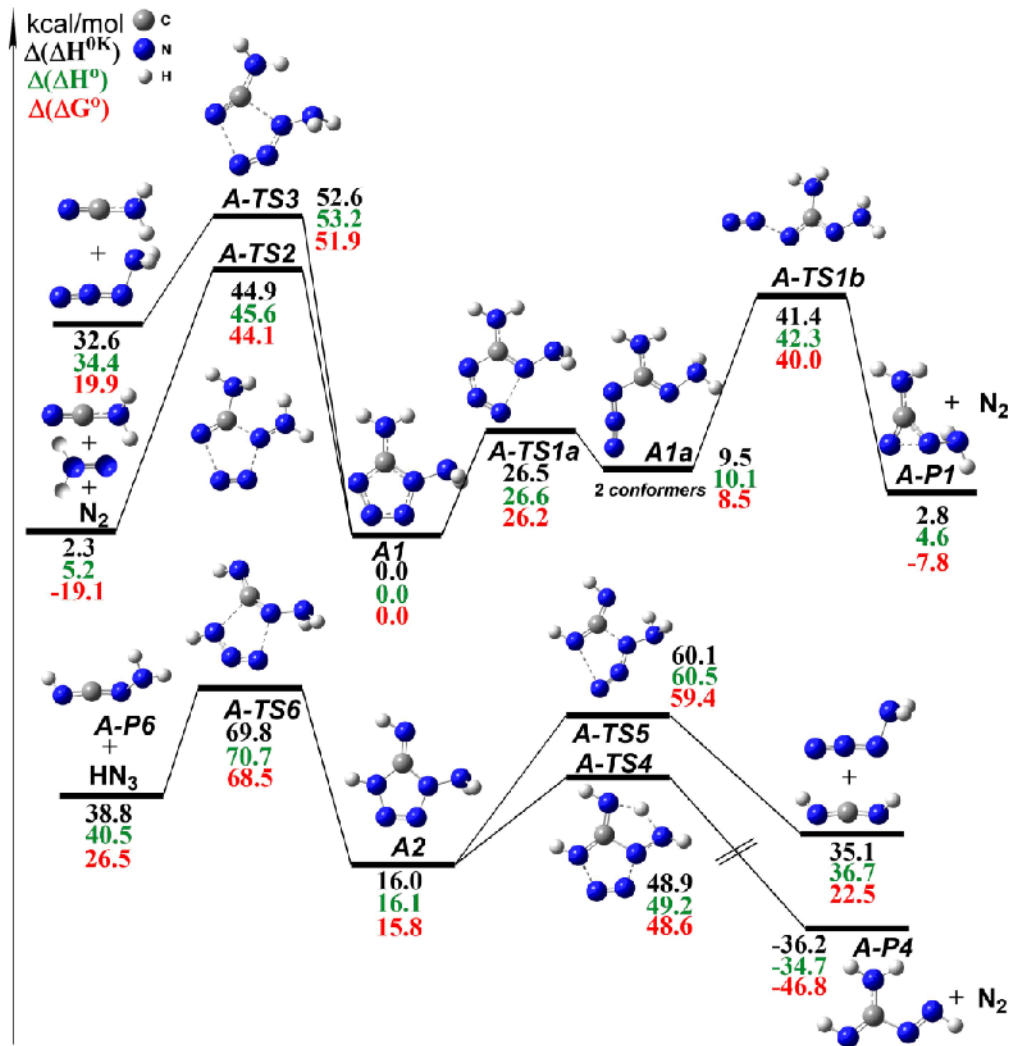


Рисунок 3.5 Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующие разложению **1** и **2**. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/aVTZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для димера 1,5-ДАТ (A1). Все значения в ккал/моль.

Используя теорию переходного состояния, мы рассчитали константы скоростей элементарных реакций в диапазоне температур 300-600 К. Затем температурные зависимости были аппроксимированы уравнением Аррениуса, рассчитанные аррениусовские параметры приведены в таблице 3.2. Отметим, что эти расчеты соответствуют пределу высоких давлений для газофазных реакций.

Таблица 3.2 Аррениусовские параметры констант скорости разложения 1,2 и 2,5-ДАТ. Переходные состояния обозначены в соответствии с рисунками 3.5 и 3.7.

Реакция	Константа скорости	$\lg A$	E_a , ккал/моль
A1 → A1a (A-TS1a)	k_{1a}	13.7	27.5
A1a → A1 (A-TS1a)	k_{-1a}	12.4	17.1
A1a → A-P1 + N ₂ (A-TS1b)	k_{1b}	13.7	28.0
A1 → A-P1 + N ₂	k_{1eff}	15.2	43.4
A1 → NH ₂ CN + N(NH ₂) + N ₂ (A-TS2)	k_2	14.7	46.8
A1 → NH ₂ CN + NH ₂ N ₃ (A-TS3)	k_3	14.5	54.2
A2 → A-P4 + N ₂ (A-TS4)	k_4	13.7	39.6
A2 → NH=C=NH + A-P2 (A-TS5)	k_5	14.0	45.4
A2 → A-P6 + HN ₃ (A-TS6)	k_6	14.9	55.6
2,5-DAT → A-P7 + N ₂ (A-TS7)	k_7	14.2	35.0
2,5-DAT → NH ₂ CN + NH ₂ N ₃ (A-TS8)	k_8	14.3	57.3

В случае **A1** существует несколько путей элиминирования N₂. Наиболее энергетически выгодным процессом является двухстадийная реакция, протекающая через раскрытие цикла с образованием промежуточного азидного интермедиата **A1a** (рисунок 3.5). Мы обнаружили четыре конформера азида **A1a**, которые разлагаются с образованием разных трехчленных циклических интермедиатов. На рисунке 3.5 показан только нижний канал разложения **A1a**. Детали взаимопревращений конформеров **A1a** представлены на рисунке 3.6. Взаимные превращения происходят через вращение азидной или амино-группы. Как видно из рисунка 3.6, вращения азидной группы вокруг одинарной связи C-N имеют значительно более низкие активационные барьеры, чем их аналоги вокруг двойной связи C=N. Следовательно, только два конформера **anti-cis-A1a** и **syn-cis-A1a** находятся в «быстром равновесии» по сравнению с временами разложения ДАТ (см. рис. 3.5). Активационные барьеры элементарных реакций распада обоих конформеров показаны на рисунке 3.7.

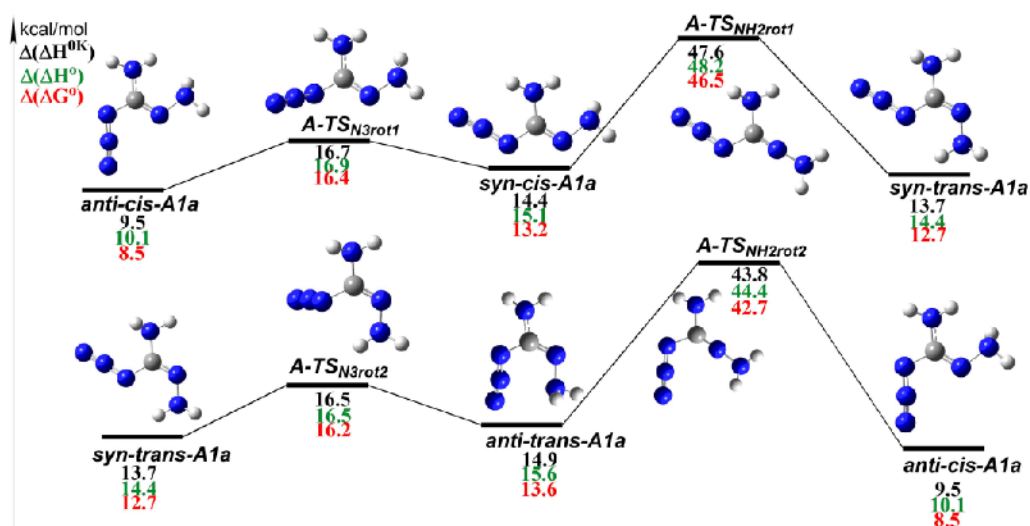


Рисунок 3.6 Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих взаимному превращению конформеров азида **A1a**. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/aVTZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для 1,5-ДАТ (**A1**). Все значения в ккал/моль.

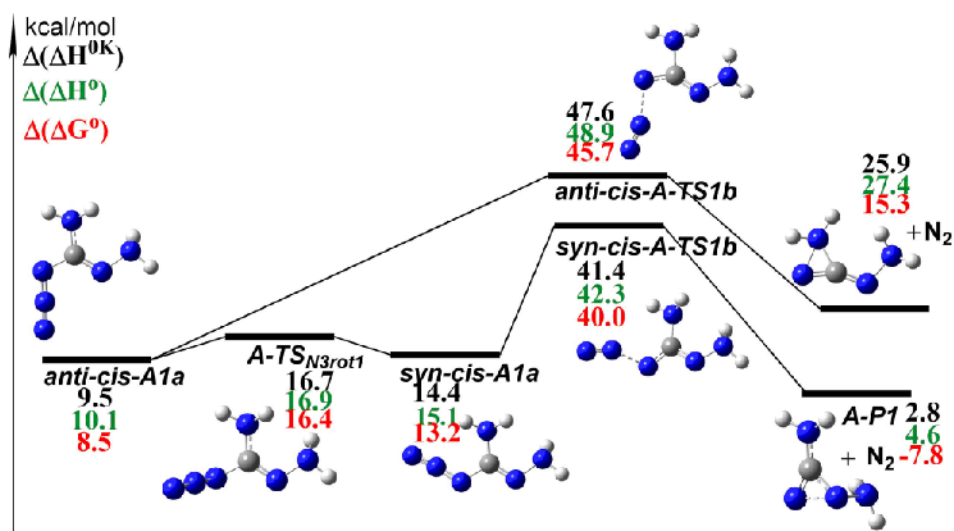


Рисунок 3.7 Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих термическому разложению и взаимному превращению конформеров **anti-cis-A1a** и **syn-cis-A1a**. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/aVTZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для 1,5-ДАТ (**A1**). Все значения в ккал/моль.

Для полноты рассмотрения, мы также рассчитали константы скорости описанных выше элементарных реакций разложения и взаимного превращения конформеров **A1a**. Полный механизм представлен на схеме 3.1, а аррениусовские параметры констант скоростей приведены в таблице 3.3.

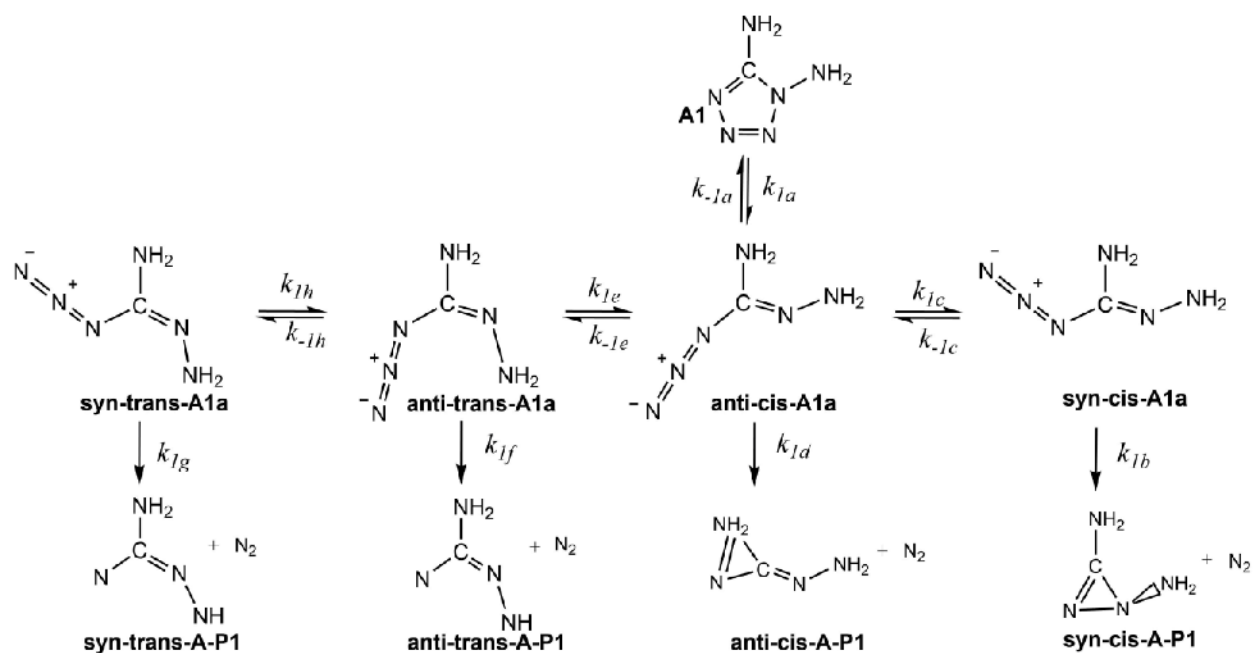


Схема 3.1 Взаимные превращения и разложение конформеров **A1a**.

Таблица 3.3. Аррениусовские параметры констант скорости элементарных реакций азидного интермедиата **A1a**.

Реакция	E_a	$\lg A$
A1 → anti-cis-A1a k_{1a}	27.5	13.7
anti-cis-A1a → A1 k_{-1a}	17.1	12.4
anti-cis-A1a → syn-cis-A1a k_{1c}	7.3	12.4
syn-cis-A1a → anti-cis-A1a k_{-1c}	2.4	12.4
anti-trans-A1a → anti-trans-A-P1 + N_2 k_{1f}	29.9	13.4
anti-cis-A1a → anti-cis-A-P1 + N_2 k_{1d}	39.8	14.7
syn-cis-A1a → syn-cis-A-P1 + N_2 k_{1b}	28.0	13.7
syn-trans-A1a → syn-trans-A-P1 + N_2 k_{1g}	29.6	13.7
anti-trans-A1a → anti-cis-A1a k_{1e}	35.1	13.4
anti-cis-A1a → anti-trans-A1a k_{-1e}	29.5	13.1
syn-trans-A1a → anti-trans-A1a k_{1h}	2.8	12.3
anti-trans-A1a → syn-trans-A1a k_{-1h}	1.5	12.0

Таким образом, конформер **anti-cis-A1a** термодинамически более выгоден на ~5 ккал/моль, но термическое разложение происходит через конформер **syn-cis-A1a**. Соответствующий активационный барьер отрыва N_2 ниже примерно на 6 ккал/моль (Рисунок

3.7). Далее мы будем обсуждать лишь свойства наиболее выгодных конформеров. Превращение **A1a** в исходное соединение (Схема 3.2, Таблица 3.2, k_{-1a}) значительно быстрее, чем его разложение на **A-P1** и N_2 ($k_{-1a} \gg k_{1b}$, Таблица 3.2). Следовательно, эффективная константа образования N_2 может быть записана как $k_{1eff} \cong \frac{k_{1a}}{k_{-1a}} k_{1b}$ (Таблица 3.2). Стоит отметить, что энергия активации элементарных реакций k_{1a} , k_{-1a} и k_{1b} (Таблица 3.2) хорошо согласуется с оценками, опубликованными Прокудиным и соавторами [217] для ряда 1,5-замещенных производных тетразола.

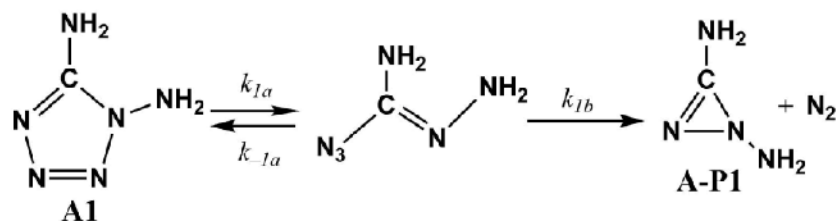


Схема 3.2. Кинетическая схема первичного канала разложения таутомера **A1**.

Отметим, что расчеты не подтверждают предложенное ранее образование нитренового интермедиата (схема 1.3) [105, 111]. Более того, в отличие от DAT (схема 3.2), двухстадийное отщепление N_2 в случае тетразола (TZ) и 5-ATZ дает нециклические продукты в результате перегруппировки, схожей с перегруппировкой Курциуса [107, 108].

Активационный барьер ближайшего конкурирующего канала разложения **A1** (**A-TS2**, Рис. 3.5) примерно на 4 ккал/моль выше, чем активационный барьер механизма со схемы 3.2. В этой реакции образуются три продукта: N_2 , цианамид и 1,1-дiazин (рис. 3.5). Отметим, что такой процесс весьма специфичен для DAT по сравнению с другими 1-замещенными тетразолами за счет повышенной стабилизации 1,1-дiazина, представляющего собой синглетный аминитрен, по сравнению с аналогичными простыми синглетными нитренами (например, $:NH$ или $:N-CH_3$) [218, 219].

Отщепление азида NH_2N_3 (**A-TS3**, рис. 3.5) примерно на 10 ккал/моль выше, чем разложение по каналу на схеме 3.2. Несмотря на то, что эта реакция была подробно изучена в недавней расчетной работе [112], она оказалась неважной с кинетической точки зрения. Отметим, что аналогичным образом элиминирование N_2 доминирует над каналами, ведущими к соответствующим азидам для TZ и 5-ATZ [107, 108].

Помимо описанного выше основного канала разложения **A1** (Схема 3.2), есть еще два других канала, протекающих через азид **A1a** (рисунок 3.8). Несмотря на то, что эти каналы кинетически не важны, их все равно стоит обсудить по нескольким причинам. Во-первых, перенос атома водорода в азиде **A1a** с последующей рециклизацией в 5-гидразино-1H-тетразол

A1c (рис. 3.8, левая часть) уже предлагался в литературе как вероятный механизм превращения ДАТ при термоллизе [105]. Однако рисунок 3.8 показывает, что соответствующие активационные барьеры (т. е. барьеры цис-транс-изомеризации **A1a**, **A-TSc-t** и переноса водорода, **A-TSh**) слишком высоки по сравнению с доминирующим каналом отрыва N_2 (ср. **A-TS1b**, Рис. 3.5).

Кроме того, была обнаружена еще одна изомерная форма азида **A1a** — цвиттерионный интермедиат **A1z** (рис. 3.8, справа). Активационный барьер переноса водорода между аминогруппами (**A-TS1z**, рисунок 3.8) близок к энтальпии реакции **A1a** → **A1z**, а учет энергии нулевых колебаний приводит к тому, что энтальпия **A-TS1z** даже несколько ниже, чем **A1z** (Рис. 3.8). В условиях термоллиза **A1z** термически доступен и может быть интермедиатом при наличии канала разложения с достаточно низкой энергией активации. Однако самый низкий канал, а именно, отрыв HN_3 , имеет активационный барьер (**A-TS2z**, рис. 3.8), который почти на 15 ккал/моль выше, чем **A-TS1b** (рис. 3.5), что делает этот канал также кинетически не важным. Реакции рециклизации обоих конформеров **A-1a** приведены на рисунке 3.9.

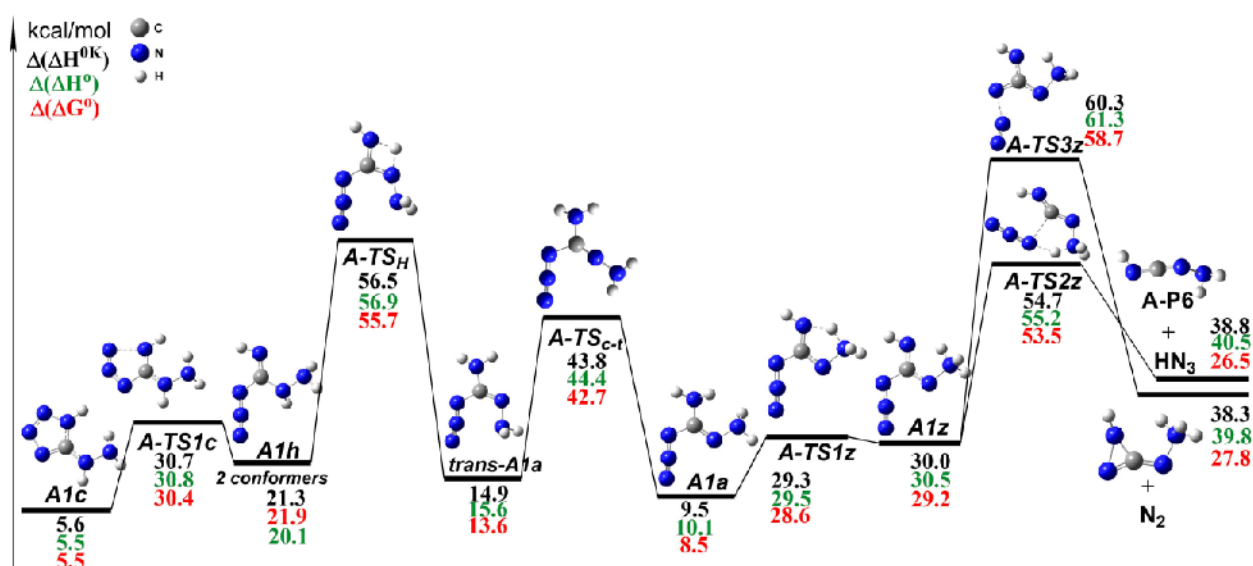


Рисунок 3.8 Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих термическому разложению ДАТ через азидный интермедиат **A1a**. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/aVTZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для 1,5-ДАТ (**A1**). Все значения в ккал/моль.

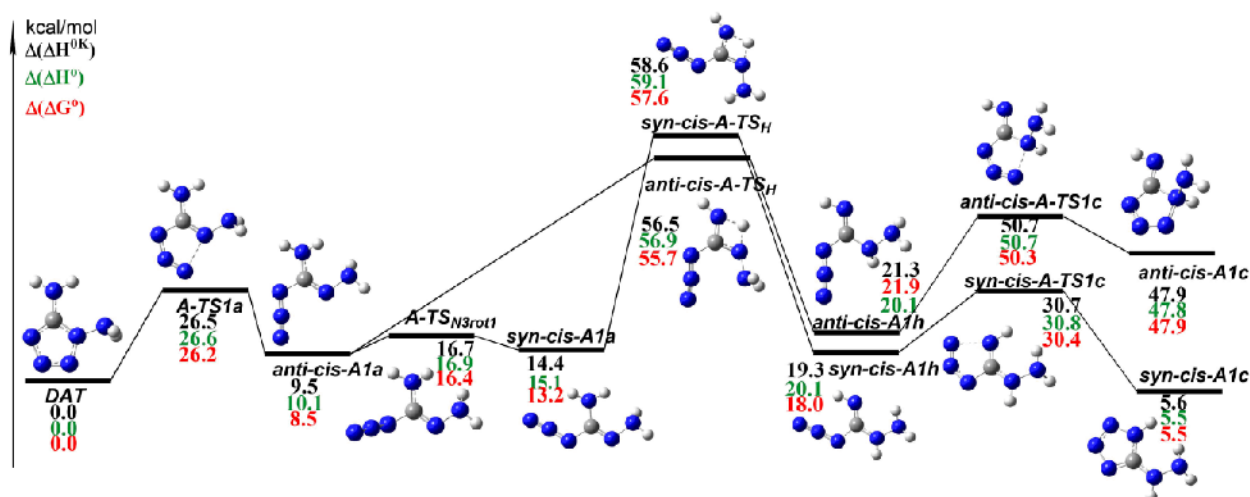


Рисунок 3.9 Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих реакциям рециклизации ДАТ. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/aVTZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для 1,5-ДАТ (**A1**). Все значения в ккал/моль.

Для таутомера **A2** концертное отщепление N_2 действительно является наиболее выгодным каналом разложения (**A-TS4**, рис. 3.5). Конкурирующие реакции отщепления азидов HN_3 и NH_2N_3 имеют заметно более высокие активационные барьеры (**A-TS5**, **A-TS6**, рис. 3.5). Таким образом, наши расчеты не подтверждают литературного предположения о том, что **A2** распадается преимущественно на HN_3 и **A-P6** (схема 1.2) [105]. Наоборот, этот канал наименее выгоден кинетически (рис. 3.5, нижняя часть). Более того, из-за высоких значений эффективных барьеров активации всех реакций разложения (**A-TS4-A-TS6**, рис. 3.5) таутомер **A2** не играет важной роли в качестве интермедиата термолита ДАТ.

Следует отметить, что у ДАТ есть еще один термодинамически выгодный изомер – 2,5-ДАТ (рис. 3.2, табл. 3.1). Для сравнения мы изучили также и его разложение. Наиболее выгодным каналом разложения 2,5-ДАТ является концертная реакция отщепления N_2 (рис. 3.10). Активационный барьер этой реакции более чем на 20 ккал/моль ниже барьера конкурирующего отщепления азида NH_2N_3 . Обратим внимание, что эффективный активационный барьер разложения 2,5-ДАТ заметно ниже, чем у **A1** (см. рис. 3.5 и 3.10). Однако, как обсуждалось выше, взаимное превращение **A1** и 2,5-ДАТ имеет очень высокий активационный барьер (~73 ккал/моль, рис. 3.2). В условиях термолита изомер 2,5-ДАТ недоступен для областей ППЭ, соответствующих **A1**. Таким образом, реакции 2,5-ДАТ не важны для кинетического механизма термолита ДАТ, но дают дополнительные представления о механизме термолита этого соединения.

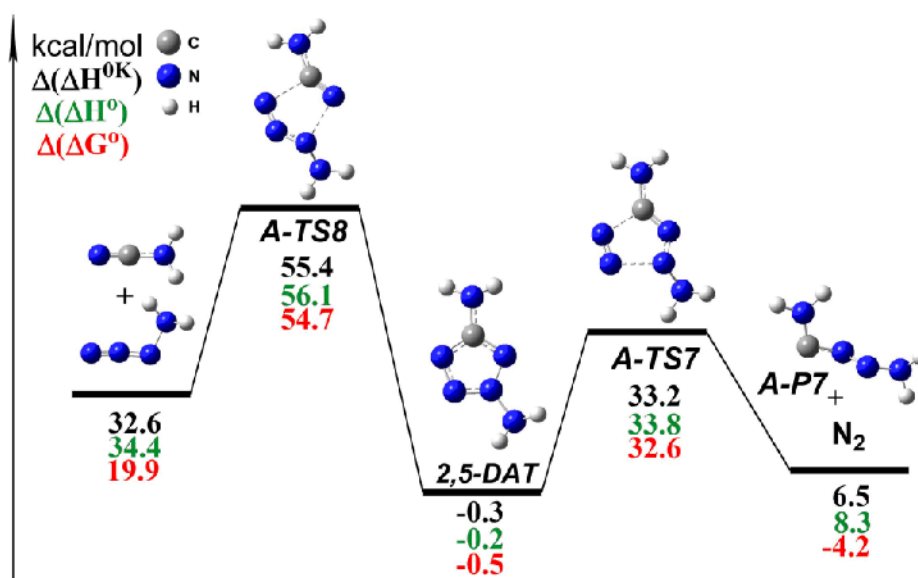


Рисунок 3.10 Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих реакциям разложения 2,5-ДАТ. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/aVTZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для 1,5-ДАТ (A1). Все значения в ккал/моль.

3.4 Влияние среды на разложение изомеров ДАТ

Все описанные выше расчеты относятся к газовой фазе. Однако, ДАТ разлагается при температурах выше точки плавления [105, 111]. Таким образом, для понимания и интерпретации экспериментальных результатов нам необходимо корректно учитывать влияние расплава. В качестве грубой оценки мы можем использовать константы скоростей в газовой фазе, однако следующий шаг – оценить влияние расплава, представив последний как изотропную диэлектрическую среду в рамках широко используемых моделей РСМ (polarizable continuum model) [205, 206]. Отметим, что такие модели позволяют корректно статистически усреднить по всем многочисленным локальным конформационным минимумам, например, в первой координационной сфере конкретной исследуемой молекулы. Мы уже явно учли некоторое влияние расплава, рассмотрев двойной перенос водорода в димерах A1 и A2. Использование более сложных моделей, например, явный учет всех молекул первой координационной сферы (с надлежащим статистическим усреднением), помещенных в изотропную среду, к сожалению, является вычислительно сложной задачей. Поскольку оценка диэлектрических свойств ДАТ также проблематична, мы провели расчеты РСМ для типичных модельных растворов с низкой ($\epsilon = 6.8$, анилин в качестве модельного растворителя) и высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 35.7$, ацетонитрил).

Расчеты показали, что учет диэлектрических свойств расплава не оказывает существенного влияния на механизм термоллиза ДАТ для обоих растворителей. Различия в свободной энергии сольватации лимитирующих переходных состояний низших энергетических каналов распада (**A-TS1b**, **A-TS2-A-TS4**, рис. 3.5) не превышают 2 ккал/моль для среды с $\epsilon = 6.8$ и остаются несущественными даже для очень высокого $\epsilon = 35.7$. Таким образом, мы использовали результаты предыдущих разделов для дальнейшего анализа.

В то же время, специфические взаимодействия в расплаве могут серьезно повлиять на механизм разложения ДАТ. Например, в случае 5-аминотетразола в водородно связанных димерах появляются совершенно новые пути распада [108]. Поскольку изомеры **A1** и **A2** также склонны к образованию водородно-связанных комплексов, мы проанализировали реакции их распада в выбранных димерах **A-D1** и **A-D2**. (рис. 3.11). Следует отметить, что даже для таутомеров **A1**, **A2** и первичных продуктов их распада можно было бы предложить огромное количество комплексов. Мы подробно изучили лишь некоторые из них, чтобы показать важные отличия от обычного рассмотрения изолированной молекулы. В качестве примера на Рис. 3.11 показаны два нижних канала разложения для димера **A-D1**, образованного двумя молекулами **A1**.

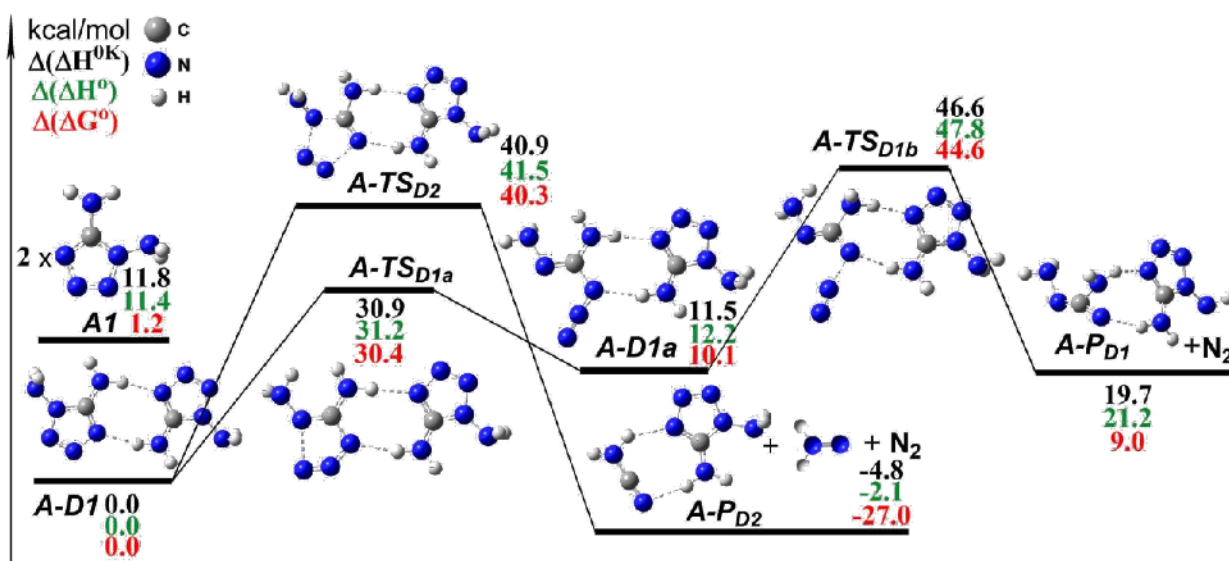


Рисунок 3.11 Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих реакциям разложения димера **A-D1**. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/aVTZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **A-D1**. Все значения в ккал/моль.

Анализ каналов распада в димерах **A-D1** и **A-D2** показывает, что основной стабильный продукт доминирующего канала, а именно N_2 , одинаков для реакций в мономерах и димерах. Кроме того, аррениусовские параметры разложения **A-D1** через **A-TSD2** равны $E_a = 42.5$

ккал/моль и $lgA = 14.4$ и очень близки к значениям для k_{1eff} ($E_a = 43.4$ ккал/моль и $lgA = 15.2$, таблица 3.2)

3.5 Заключение

Рисунки 3.4, 3.5 и 3.8 показывают, что разложение всех изомеров ДАТ ведет преимущественно к образованию N_2 , реакции с образованием азидов (NH_2N_3 или HN_3) протекают значительно медленнее. В ТГА-экспериментах с детектированием газовых продуктов методами газовой хроматографии, масс-спектрометрии и ИК-Фурье спектроскопии HCN , NH_2CN , NH_3 , HN_3 , и N_2 были детектированы в качестве конечных продуктов разложения ДАТ [105, 110]. Наиболее интенсивные полосы в ИК-спектре были отнесены к HCN и NH_3 [110]. Стоит отметить, что моды ИК-валентных колебаний азидной группы имеют высокую интенсивность, и их детектирование не исключает низкой концентрации HN_3 среди продуктов разложения. Наиболее вероятно, что все идентифицированные продукты разложения ДАТ образуются в ходе вторичных реакций.

Чтобы получить представление о первичных стадиях термолиза ДАТ, следует объединить результаты, приведенные в двух предыдущих разделах. На рис. 3.3 видно, что активационный барьер взаимного превращения изомеров **A1** и **A2** в димере **A-D1** составляет менее 20 ккал/моль, что заметно ниже, чем барьеры мономолекулярного распада **A1** и **A2** (рис. 3.5). Это означает, что взаимное превращение изомеров **A1** и **A2** в димерах происходит значительно быстрее, чем последующие мономолекулярные реакции отщепления N_2 .

Если учесть равновесие между **A1** и **A2**, эффективная константа скорости термического разложения ДАТ примет вид:

$$k_{eff} = \frac{1}{(1+K_{21})} (k_{1eff} + k_3 \cdot K_{21}),$$

где K_{21} – константа равновесия:

$$K_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{21}}{RT}\right),$$

а ΔG_{21} – разность свободных энергий Гиббса **A1** и **A2** (рис. 3.5). Учитывая, что $\Delta G_{21} \sim 16$ ккал/моль, имеем $\frac{k_3 \cdot K_{21}}{k_{1eff}} \ll 1$ во всем диапазоне температур термолиза. Таким образом, аррениусовские параметры эффективной константы скорости термолиза ДАТ такие же, как для $k_{1эфф}$ (табл. 3.2): $E_a = 43.4$ ккал/моль и $lgA = 15.2$. Также следует отметить, что учет разложения ДАТ в димерах не приводит к заметному изменению предсказанных эффективных кинетических параметров.

Как упоминалось во введении, кинетика потери массы ДАТ была получена из экспериментальных данных неизотермического ТГА [105, 111]. Авторы провели изоконверсионный кинетический анализ основной стадии потери массы (около 85% массы). Было обнаружено заметное снижение наблюдаемой энергии активации в диапазоне степеней превращения $\alpha < 0.2$ [105]. Отметим, что ранее такое поведение считалось типичным для процессов распада с обратимой стадией [220]. За этой начальной стадией шла стадия со степенями конверсии $0.2 < \alpha < 0.9$, где наблюдаемая энергия активации оставалась приблизительно постоянной. Последняя стадия была описана простой кинетической моделью первого порядка с энергиями активации и предэкспоненциальными факторами, полученными с использованием различных процедур обработки термокинетических данных в диапазоне $E_a = 41.8\text{--}43.7$ ккал/моль и $\lg A = 15.9\text{--}16.6$ [105]. Результаты наших расчетов попадают в эти диапазоны и полностью согласуются с максимальным значением энергии активации.

Следует подчеркнуть, что авторы [105] связывают начальную стадию термоллиза ДАТ ($\alpha < 0.2$) с обратимым превращением между изомерами **A1** и **A2**, сопровождающимся распадом **A2** с образованием HN_3 (схема 1.2). В свою очередь, следующая стадия ($0.2 < \alpha < 0.9$) была отнесена предположительно к разложению **A1** с образованием N_2 в соответствии со схемой 1.3. Поэтому полезно обсудить механистические аспекты термического разложения ДАТ. Расчеты показывают, что в термоллизе ДАТ преобладает единственный двухстадийный процесс (схема 3.2), состоящий из раскрытия цикла таутомера **A1** (**A-TS1a**, рис. 3.5) с последующим отрывом N_2 из азидного интермедиата **A1a** (**A-TS1b**, рис. 3.5). Все остальные каналы разложения **A1**, а также таутомера **A2**, не могут конкурировать с последним процессом (схема 3.2, рис. 3.5, табл. 3.2). Поэтому следует исключить предполагаемое участие **A2** в механизме разложения ДАТ с отщеплением азидо водорода (схема 1.2) [105]. Предполагаемая рециклизация ДАТ в 5-гидразино-1H-тетразол **A1c** [105] также кинетически невыгодна (рис. 3.9). Более того, переключение между двумя параллельными каналами разложения ДАТ (схемы 1.2 и 1.3) с одинаковыми предэкспоненциальными факторами (см. табл. 3.2) в процессе термоллиза [111] невозможно в рамках гомогенной кинетики. Напомним, что ДАТ разлагается в расплаве, а не в твердом состоянии [105]. Резкое снижение наблюдаемой энергии активации при низких степенях конверсии ($\alpha < 0.2$) может быть связано как с влиянием близко лежащей точки плавления, так и с большой погрешностью определения энергии активации при малых степенях конверсии.

Также стоит отметить, что соотношение концентраций HCN и NH_3 , как функция времени [110], не имеет прямого отношения к первичным реакциям разложения ДАТ. Как обсуждалось выше, эти частицы, скорее всего, образовались в результате вторичных реакций. Наконец, подчеркнем, что реакция $\text{A1} \rightarrow \text{NH}_2\text{N}_3 + \text{NH}_2\text{CN}$, недавно исследованная теоретически [112],

является маловажным второстепенным каналом в механизме термоллиза ДАТ (ср. k_{1eff} и k_3 , табл. 3.2).

По сравнению с ближайшими родственными соединениями диаминотетразола, тетразола и 5-аминотетразола, кинетический механизм разложения ДАТ оказался значительно проще. В случае тетразола, в эффективную константу скорости разложения вносят вклад реакции трех таутомеров, находящихся в равновесии [107]. Более того, в случае 5-аминотетразола, помимо реакций самих таутомеров, появляются совершенно новые пути разложения в водородно-связанных димерах [108]. В свою очередь, активационный барьер лимитирующей стадии разложения ДАТ (41.4 ккал/моль, **A-TS1b**, рис. 3.5) очень близок (в пределах ~ 1 ккал/моль) к его аналогам для тетразола и 5-аминотетразола. Наконец, активационный барьер отрыва N_2 (33.5 ккал/моль), который доминирует при термоллизе 2,5-ДАТ (рис. 3.10), лишь немного ниже (на ~ 2 ккал/моль), чем у 2H-таутомера 5-аминотетразола.

Таким образом, высокоточные расчеты методом CCSD(T)-F12 позволили прояснить механизм термоллиза ДАТ и разрешить противоречия в литературных источниках касательно наиболее важных реакций и интермедиатов. Использование квантовохимических расчетов очень высокого уровня и учет надлежащих реакций в кинетической схеме приводит к прекрасному согласию между расчетными и экспериментальными аррениусовскими параметрами кинетики термического разложения ДАТ. Наиболее важно, квантовохимические расчеты осветили детали механизма разложения, которые невозможно получить в термоаналитических экспериментах.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИС-ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА И ТРИАЗОЛА

4.1 Первичные реакции разложения 1,1'-азобистриазола

Исследование термолита бис-производных тетразола мы начали с рассмотрения 1,1'-азобистриазола (**V1**, Схема 1.4) и его возможных изомеров. Конформеры транс-изомера **V1** оказались термодинамически более выгодными, чем конформеры цис-формы более чем на 10 ккал/моль (Рисунок 4.1). Стоит отметить, что почти все исследуемые соединения имеют несколько конформеров. Далее будут обсуждаться свойства наиболее низких по энергии конформеров и наиболее энергетически выгодные каналы разложения.

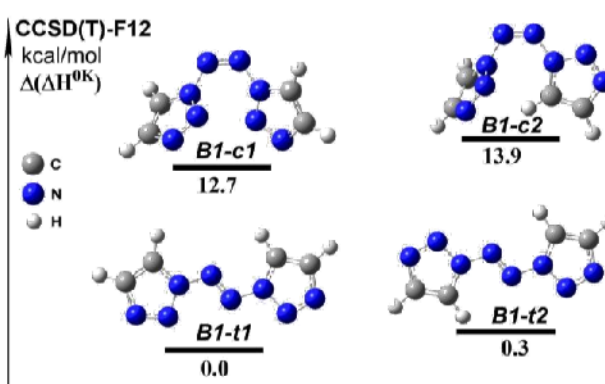


Рисунок 4.1. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе ($\Delta(H^{0K})$) для цис и транс изомеров **V1**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **V1-t1**. Все значения в ккал/моль.

Первоначально мы рассмотрели реакции радикального распада **V1** (Рисунок 4.2). Разрыв связи N-N между кольцом и азотным мостиком протекает безбарьерно, с достаточно высокой энтальпией реакции ~ 52 ккал/моль. Образующийся радикал \bullet **V1-R2** (Рисунок 4.2) нестабилен, и отрыв N_2 от него протекает с активационным барьером, близким к нулю, учет энергии нулевых колебаний приводит к тому, что барьер становится отрицательным. Следовательно, два радикала \bullet **V1-R1** и молекулярный азот образуются практически одновременно.

Реакции раскрытия кольца хорошо известны для тетразолов и триазолов [221, 222]. Мы рассмотрели эту реакцию для **V1**, и обнаружили, что образование диазо-интермедиата **V1-II** является эндотермическим процессом с невысоким барьером (~ 25 ккал/моль, **V1-TS1**, Рисунок 4.2). Разрыв слабой одинарной связи N-N в **V1-II** ведет к образованию радикалов \bullet **V1-R3** и \bullet **V1-R2a**, последний далее претерпевает быстрый отрыв N_2 с образованием \bullet **V1-R1**. Относительная энтальпия лимитирующей стадии этого канала, приводящей к образованию \bullet **V1-R3** и \bullet **V1-R2**, примерно на 7 ккал/моль выше, чем энтальпия первого радикального канала (Рисунок 4.2).

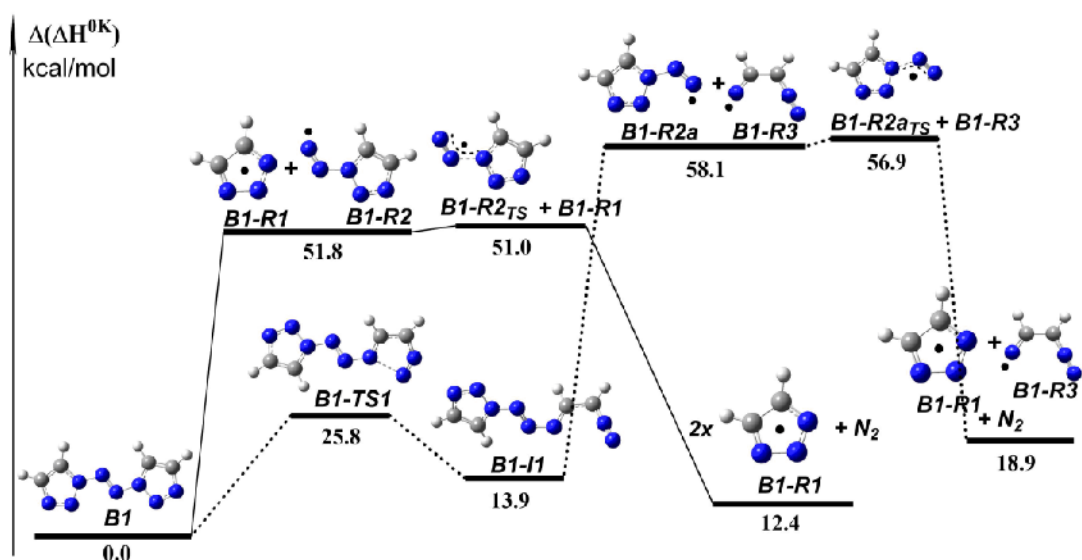


Рисунок 4.2. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе ($\Delta(\Delta H^{0K})$) для наиболее выгодных каналов радикального разложения **B1**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **B1**. Все значения в ккал/моль.

Таким образом, энтальпия первичных радикальных реакций очень высока (>50 ккал/моль). Следовательно, важно рассмотреть молекулярные реакции разложения **B1**. Как видно из Рисунка 4.3, в случае диазо-интермедиата **B1-II**, отрыв N_2 с образованием **B1-P1** действительно значительно выгоднее, чем радикальный канал (ср. Рисунок 4.2).

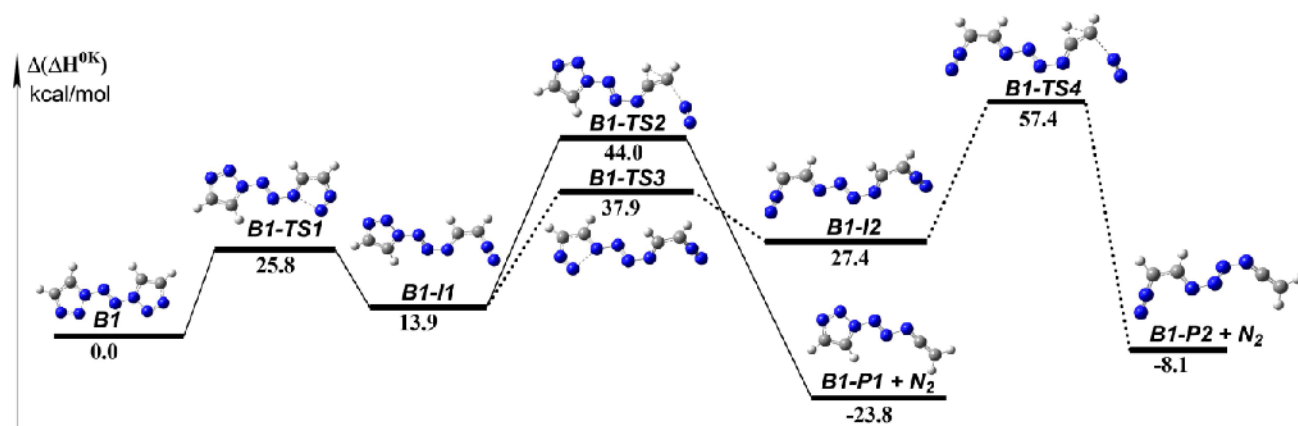


Рисунок 4.3. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе ($\Delta(\Delta H^{0K})$) для наиболее энергетически выгодных каналов молекулярного разложения **B1**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **B1**. Все значения в ккал/моль.

Диазо-интермедиат **B1-II** также может претерпевать второе раскрытие кольца с более низким активационным барьером, чем у реакции отрыва азота (**B1-TS3**, Рисунок 4.3). Однако, эффективный барьер всего процесса отрыва N_2 в этом случае более чем на 10 ккал/моль выше (**B1-TS4**, Рисунок 4.3), чем в предыдущем канале разложения (**B1-TS2**, Рисунок 4.2). С другой

стороны, активационные барьеры элементарных стадий $\mathbf{B1-I1} \rightarrow \mathbf{B1-P1} + \text{N}_2$ и $\mathbf{B1-I2} \rightarrow \mathbf{B1-P2} + \text{N}_2$ практически одинаковы (~ 30 ккал/моль, Рисунок 4.3). Разница в относительных энтальпиях $\mathbf{B1-TS2}$ и $\mathbf{B1-TS4}$ в наибольшей степени объясняется разницей в термодинамике диазо ($\mathbf{B1-I1}$) и бис-диазо ($\mathbf{B1-I2}$) интермедиатов (Рисунок 4.3).

Таким образом, реакция раскрытия кольца с последующим отрывом молекулы азота является наиболее выгодным каналом разложения азобистриазола $\mathbf{B1}$. Поскольку обратная реакция превращения $\mathbf{B1-I1}$ в исходное соединение $\mathbf{B1}$ (Схема 4.1, k_{-1a}) значительно быстрее, чем его разложение до продуктов $\mathbf{B1-P1}$ и N_2 ($k_{-1a} \gg k_{1b}$), эффективная константа образования продуктов может быть записана как $k_{1eff} \cong \frac{k_{1a}}{k_{-1a}} k_{1b}$. Мы рассчитали константу равновесия первой стадии ($\frac{k_{1a}}{k_{-1a}}$) и константу скорости второй стадии (k_{1b}) в температурном диапазоне 300 - 450 К, затем аппроксимировали температурную зависимость k_{1eff} и получили аррениусовские параметры $E_a = 46.9$ ккал/моль и $\lg A = 16.7$ (Таблица 4.1).

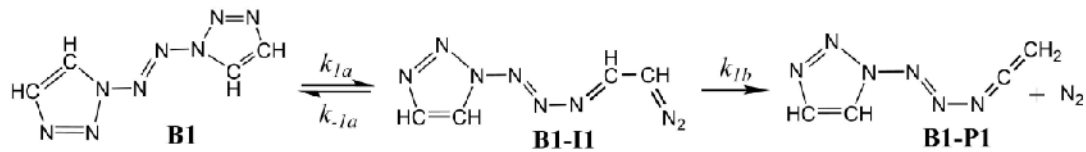


Схема 4.1. Кинетическая схема механизма разложения 1,1'-азобистриазола.

Таблица 4.1. Аррениусовские параметры эффективных констант скорости доминирующего канала разложения для всех исследуемых 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 отрыву N_2 от азиды.

4.2 Первичные реакции разложения 1,1'-азобистетразола и его диметил- и динитро-производных.

Чтобы сравнить эффективные активационные барьеры для соединений с азотными цепочками разной длины, мы рассмотрели 1,1'-азобистетразол (**B2a**), который содержит цепочку из десяти сопряженных атомов азота. Напомним, что среди исследованных соединений, **B1** и **B4** обладают цепочками из 8 атомов (Схема 1.4). Результаты рассмотрения радикальных и молекулярных каналов разложения **B2a** представлены на рисунке 3.3. Аналогично случаю **B1**, реакции радикального разложения **B2a** оказываются термодинамически невыгодными с эффективным активационным барьером наиболее выгодного радикального канала ~ 50 ккал/моль (Рисунок 4.4, ср. Рисунок 4.2)

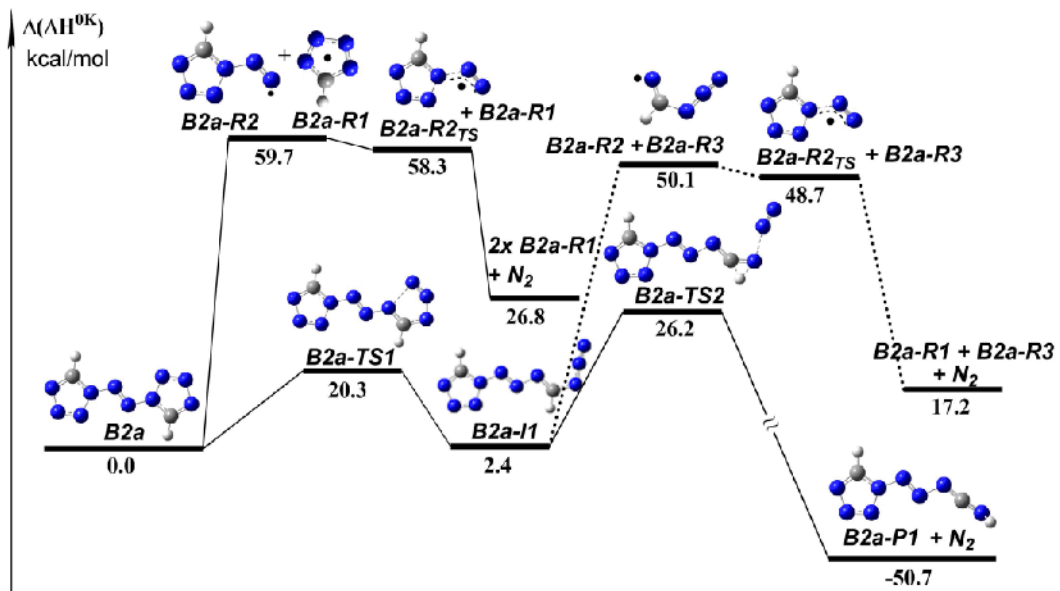


Рисунок 4.4. Относительные энтальпии при 0 К стационарных точек на ППЭ для некоторых каналов разложения 1,1'-азобистетразола, **B2a**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **B2a**. Все значения в ккал/моль.

Качественно, молекулярное разложение **B2a** протекает аналогично случаю **B1** (Рисунки 4.3 и 4.4). Второй канал разложения **B2a** с последовательным раскрытием двух колец с последующим выделением N_2 здесь не обсуждается, поскольку имеет гораздо более высокий барьер, равный 33.5 ккал/моль. В случае **B2a**, аналогично **B1**, эффективная константа образования продукта имеет вид $k_{2eff} \cong \frac{k_{2a}}{k_{-2a}} k_{2b}$, где k_{2a} и k_{-2a} - константы скорости прямой и обратной реакций раскрытия цикла, и k_{2b} - реакции отрыва азота (см. Схему 4.1).

Аппроксимация рассчитанной температурной зависимости k_{2eff} дает следующие аррениусовские параметры: $E_a = 28.4$ ккал/моль и $lg A = 15.8$ (Таблица 4.1).

Активационные энергии наиболее выгодных каналов разложения **V1** и **V2a** (46.9 и 28.4 ккал/моль, соответственно) естественным образом близки к соответствующим эффективным барьерам разложения (44.0 и 26.2 ккал/моль, Рисунки 4.3 и 4.4). Таким образом, и энергия активации, и эффективный барьер разложения азобистриазола **V1**, содержащего непрерывную цепочку N₈ из восьми сопряженных атомов азота, значительно выше (примерно на 20 ккал/моль), чем для азобис-тетразола **V2a**, содержащего цепочку N₁₀. Это также согласуется с экспериментальными значениями чувствительности этих соединений к удару: IS (impact sensitivity) < 1 Дж для **V2a** [90] и ~ 4 Дж для **V1** [87]. Отметим, что два фактора вносят вклад в снижение активационных барьеров разложения **V2a** в сравнении с **V1**: более низкие энтальпии реакции раскрытия кольца ($\Delta_{rxn}H_{RO}^{OK} = 2.4$ и 13.9 ккал/моль) и более низкий барьер отрыва N₂ (23.8 и 30.1 ккал/моль, Рисунки 4.3 и 4.4).

Также полезно сравнить эффективные активационные барьеры разложения азобистетразола **V2a** и мономера тетразола [107]. Эффективный активационный барьер разложения тетразола, рассчитанный методом W1, составляет 40.2 ккал/моль, а энтальпия перегруппировки тетразол-азид – 13.4 ккал/моль [107]. Эффективный активационный барьер разложения **V2a** значительно ниже (26.2 ккал/моль, Рисунок 4.4). В то же время, барьеры второй элементарной стадии, а именно отрыва азота от азидного интермедиата, близки – 26.8 и 23.8 ккал/моль для тетразола и **V2a** соответственно. Следовательно, основной вклад в существенное снижение эффективного барьера в случае **V2a** состоит в изменении термодинамики изомеризации тетразол-азид. Относительные энтальпии азидных форм составляют 2.4 и 13.4 ккал/моль для **V2a** и тетразола соответственно (Рисунок 4.4).

Отметим, что 5,5'-диметилзамещенный аналог соединения **V2a** (1,1'-азобис(5-метилтетразол), **V2b**, Схема 1.4) согласно литературе имеет несколько более высокую термическую стабильность (температура разложения ~130 °C в сравнении с ~80 °C для **V2a**) [91]. Согласно нашим расчетам, разложение **V2b** протекает аналогично случаю **V2a** через раскрытие тетразольного кольца с последующим выделением N₂ (Рисунок 4.5). Эффективный активационный барьер разложения **V2b** (28.5 ккал/моль) примерно на 2 ккал/моль выше, чем у **V2a** (**V2a-TS2**, Рисунок 4.3). В то же время, активационный барьер элементарной реакции отрыва N₂ практически одинаков (23.9 и 23.8 ккал/моль для **V2b** и **V2a** соответственно) и очень близок к барьеру для тетразола (26.8 ккал/моль [107]). Следовательно, изменение эффективного активационного барьера двухстадийной реакции разложения **V2b** в основном происходит за счет

более высокой энтальпии тетразол-азидной перегруппировки, чем у соединения **B2a**. Отметим, что активационная энергия разложения **B2b** составляет $E_a = 31.1$ ккал/моль (Таблица 4.1).

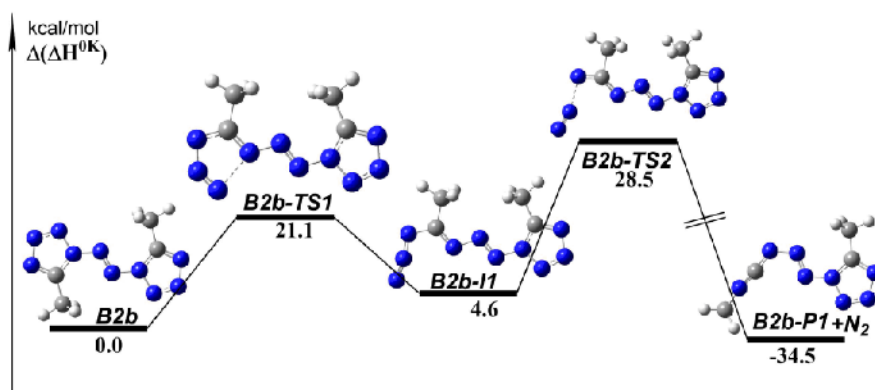


Рисунок 4.5. Относительные энтальпии при 0 К стационарных точек на ППЭ для разложения 1,1'-азобис(5-метил)тетразола, **B2b**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **B2b**. Все значения в ккал/моль.

Для сравнения мы также рассмотрели разложение динитро-замещенных азобистетразолов, таких как 1,1'- и 2,2'-азобис(5-нитротетразол) (**B2c** и **B4**, схема 1.4). Наиболее выгодный канал разложения для обоих веществ остается таким же, как и у предыдущих бис-гетероциклов **B1** и **B2(a-b)** (Рисунок 4.6, 4.7). Однако, эффективный активационный барьер 26.5 ккал/моль значительно ниже, чем в случае соединения **B1** и даже немного ниже (примерно на 1 ккал/моль) чем барьер разложения **B2a** (**B2a-TS2**, Рисунок 4.3). В свою очередь, активационная энергия разложения **B4** составляет 28.7 ккал/моль и близка к соответствующим значениям для **B2a** (Таблица 4.1). Низкие эффективные барьеры молекулярного разложения **B2c** и **B4** (~22 и 26 ккал/моль, Таблица 4.2) согласуются с предельно высокой чувствительностью этих соединений. Более того, **B4** разлагается уже при попытках его кристаллизации из раствора [86].

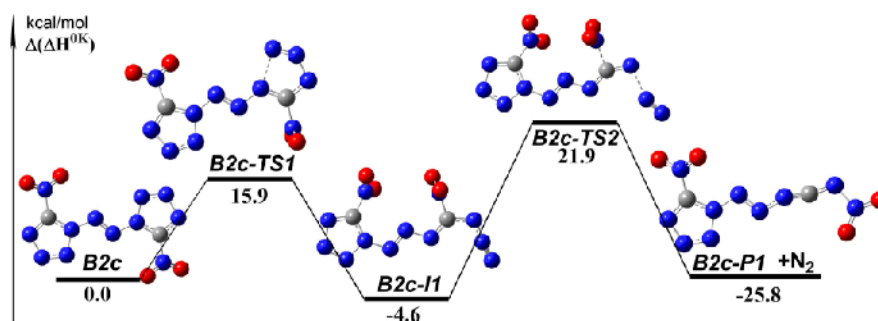


Рисунок 4.6. Относительные энтальпии при 0 К стационарных точек на ППЭ для разложения 1,1'-азобис(5-нитротетразола), **B2c**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **B2c**. Все значения в ккал/моль.

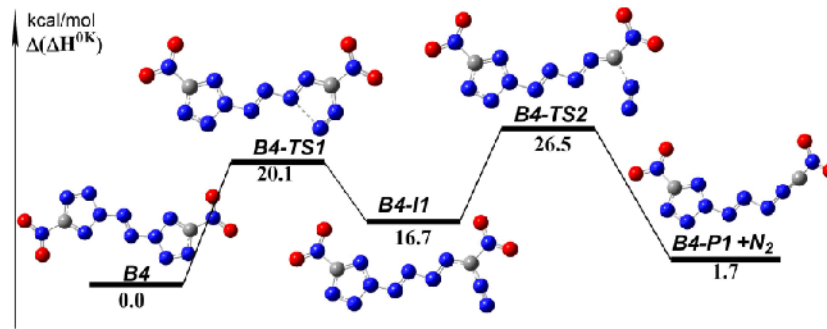


Рисунок 4.7. Относительные энтальпии при 0 К стационарных точек на ППЭ для разложения 2,2'-азобис(5-нитротетразола), **B4**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2d,f,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **B4**. Все значения в ккал/моль.

4.3 1,1'-производные тетразола с различными мостиками.

В предыдущем разделе мы предположили, что дополнительная стабилизация азидного интермедиата **B2a-I1** по сравнению с азидным изомером тетразола связана с образованием длинной сопряженной π -системы, содержащей азо-мостик и второе тетразольное кольцо. Для проверки этой гипотезы мы рассмотрели аналогичные стационарные точки на ППЭ для молекулярного разложения 1,1'-гидразинбистетразола (**B5**, Схема 1.5). Стоит отметить, что два тетразольных кольца в соединении **B5** не лежат в одной плоскости из-за sp^3 -гибридизации атомов азота мостиковой части [115].

На рисунке 4.8 показаны стационарные точки на ППЭ для наиболее выгодного канала молекулярного разложения **B5**. Активационный барьер элементарной реакции элиминирования N_2 (**B5-TS2**, 25.7 ккал/моль, Рисунок 4.8) близок к барьеру для тетразола (26.8 ккал/моль) и **B2a** (23.8 ккал/моль, Рисунок 4.4). В то же время эффективный активационный барьер разложения **B5** (32.6 ккал/моль) на ~8 ккал/моль ниже, чем для тетразола (40.2 ккал/моль), и значительно выше, чем у **B2a** (26.2 ккал/моль, Рисунок 4.4). Различия в эффективных барьерах связаны в первую очередь с разницей в энтальпии превращения тетразол-азид $\Delta_{rxn}H_{RO}^{0K}$, которая высока для тетразола (13.4 ккал/моль) [107], значительно меньше для **B5** (6.3 ккал/моль, Рисунок 4.8) и составляет всего ~2 ккал/моль для **B2a** (Рисунок 4.4). Это согласуется с гипотезой о том, что π -сопряжение через азо-мостик способствует стабилизации азидного интермедиата **B2a-I1**.

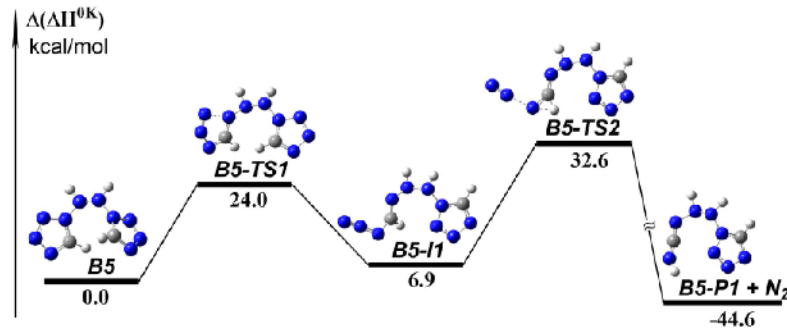


Рисунок 4.8. Относительные энтальпии при 0 К стационарных точек на ППЭ для некоторых каналов разложения 1,1'-гидразинбистетразола, **B5**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **B5**. Все значения в ккал/моль.

В связи с наличием асимметричного азокси-мостика в 1,1'-азоксибистетразоле (**B6**, схема 1.5) тетразольные кольца в **B6** не эквивалентны. Два азидных интермедиата **B6-I1a** и **B6-I1b** имеют разные относительные энтальпии (Рисунок 4.9) и характеризуются короткими расстояниями между атомами кислорода азокси группы и атомами водорода тетразола - R_{OH} составляет 2.53 Å и 2.21 Å соответственно (сумма соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов составляет 2.72 Å [223]). Таким образом, водородная связь в **B6-I1b** сильнее, чем в **B6-I1a**, что делает первое соединение более термодинамически выгодным. Барьеры отрыва N_2 для двух интермедиатов также разные и составляют 24.3 и 22.4 ккал/моль (Рисунок 4.9). Напомним, что на Рисунке 4.5, как и на всех остальных, представлены структуры энергетически наиболее выгодных конформеров для всех стационарных точек на ППЭ.

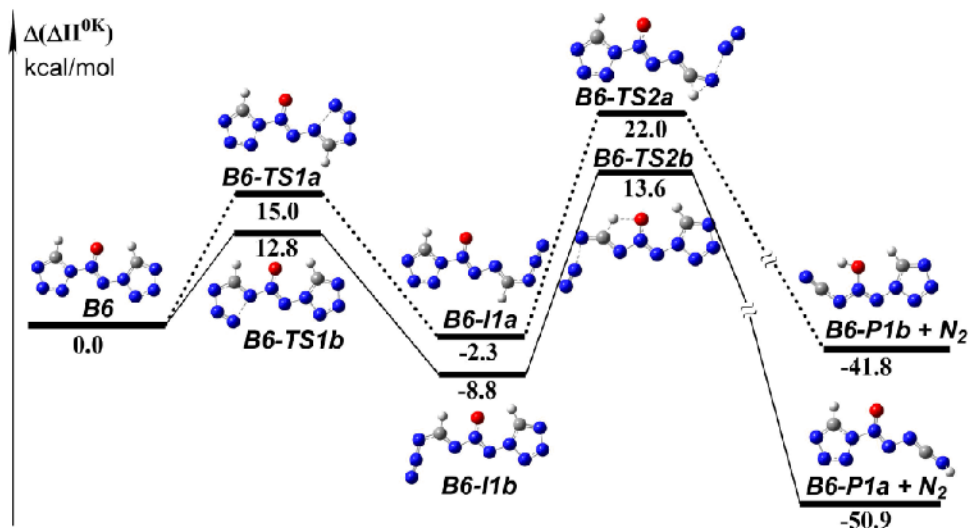


Рисунок 4.9. Относительные энтальпии при 0 К стационарных точек на ППЭ для некоторых каналов разложения 1,1'-азоксибистетразола, **B6**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **B6**. Все значения в ккал/моль.

Благодаря значительной стабилизации азидного интермедиата **B6-11b**, он становится более термодинамически выгоден, чем **B6**. В этом случае эффективный барьер наиболее выгодного канала равен барьеру элементарной реакции отщепления азота (**B6-TS2b**, 22.4 ккал/моль, Рисунок 4.9), что ниже эффективных активационных барьеров для всех остальных исследованных соединений, в том числе **B2a**, **B5** и тетразола, равных 26.2, 32.6 и 40.2 ккал/моль соответственно (таблица 4.2). Энергия активации разложения **B6** $E_a = 23.8$ ккал/моль оказалась наименьшей среди исследованных соединений (таблица 4.2). Таким образом, наши расчеты не подтверждают литературное предположение о предпочтительности азокси-мостиков по сравнению с азоаналогами для повышения детонационных свойства без снижения стабильности [116-118]. Напротив, результаты расчетов показывают, что кинетическая стабильность **B6** значительно ниже, чем у **B2a**. Более того, **B6** термически нестабилен даже при комнатной температуре, его время жизни при 300 К составляет около 10 минут.

4.4 5,5'-производные тетразола с различными мостиками.

Выше обсуждались преимущественно производные тетразола, в которых гетероциклические фрагменты соединяются мостиками в положении 1,1' (за исключением единственного 2,2'-азобис(5-нитротетразола) **B4**). В то же время, например, 5,5'-гидразин-производные тетразола являются хорошо известными термически стабильными соединениями [114]. Далее мы рассмотрим первичные реакции разложения 5,5'-азобистетразола (**B3**, схема 1.4). Как и в случае **B2a**, реакции радикального распада являются заметно эндотермическими, и наиболее выгоден канал молекулярного распада, начинающийся с реакции раскрытия цикла. Однако, его эффективный активационный барьер значительно выше, чем у **B2a**, и составляет 45.2 ккал/моль (Рисунок 4.10). Аррениусовские параметры этого процесса: $E_a = 47.5$ ккал/моль, $\lg A = 16.0$ (таблица 4.1).

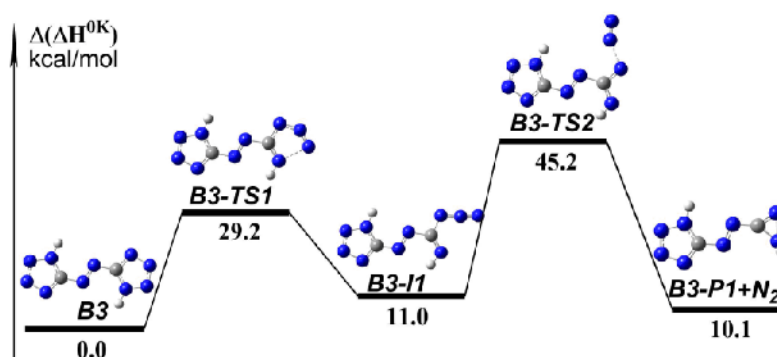


Рисунок 4.10. Относительные энтальпии при 0 К стационарных точек на ППЭ для некоторых каналов разложения 5,5'-азобистетразола, **B3**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **B3**. Все значения в ккал/моль.

Полезно также сравнить энтальпии стационарных точек на ППЭ и активационные барьеры канала молекулярного распада **B3** с их аналогами для 5-аминотетразола (5-АТ) [108]. В случае **B3**, энтальпия первой стадии (тетразол – азидная перегруппировка) составляет 11.0 ккал/моль, что на ~5 ккал/моль выше, чем в случае 5-АТ (6.3 ккал/моль) [108]. Активационный барьер отщепления азота в **B3** составляет 34.2 ккал/моль и практически равен барьеру для 5-АТ (35.4 ккал/моль) [108]. Таким образом, снижение барьера второй стадии компенсируется увеличением энтальпии интермедиата **B3-II**, и эффективный барьер всего процесса для **B3** (45.2 ккал/моль) ненамного выше (~3.5 ккал/моль), чем для 5-АТ.

Аналогичные расчеты были выполнены для 5,5'-бистетразолов **B7** и **B8** (схема 1.5). Оказалось, что оба соединения разлагаются по схожему молекулярному механизму. Эффективные барьеры всего процесса разложения составляют 39.8 ккал/моль и 43.0 ккал/моль для **B7** и **B8** соответственно. Эти значения заметно выше, чем для 5-АТ (35.4 ккал/моль), а энтальпии реакции раскрытия цикла $\Delta_{rxn}H_{RO}^{OK}$ практически равны (таблица 4.2).

Таблица 4.2. Энтальпии при 0 К реакций раскрытия кольца (изомеризация кольцо-цепочка) ($\Delta_{rxn}H_{RO}^{OK}$), активационные барьеры элементарной реакции отрыва азота ($\Delta H_{elim}^{\#}$) и эффективные барьеры молекулярного разложения ($\Delta H_{eff}^{\#}$). Все значения в ккал/моль. Экспериментальные данные о температуре разложения, полученные методом ДСК (T_{dec}^{DSC}), и чувствительности к удару (*IS*).

Соединение	$\Delta_{rxn}H_{RO}^{OK}$	$\Delta H_{elim}^{\#}$	$\Delta H_{eff}^{\#}$	T_{dec}^{DSC} , °C	<i>IS</i> , Дж
1,2,3-триазол	20.3	29.9	50.2	326 [224]	>50 [224]
1,1'-азобистриазол (B1 , N ₈)	13.9	30.1	44.0	~190 [87] ~181 [37]	4 ^a
1H-тетразол	13.4 ^b	25.6 ^b	39.0 ^b	188 [225]	<4 [225]
1,1'-азобистетразол (B2a , N ₁₀)	2.4	23.8	26.2	80 [90]	<<1 [90]
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 [226]	
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 [114]	>30 [115]
5,5'-азоксибистетразол (B8)	6.3	35.5	41.8		
1,1'-азобис(5-метилтетразол) (B2b)	4.6	23.9	28.5	127 [91]	
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 [50]	<<1 [50]

^a Рассчитано для массы копра 2.5 кг, обычно используемой в эксперименте для опубликованного значения $H_{50}=16.6$ см [87]. ^b Рассчитано методом W1 [107]. ^c Энтальпия азидного изомера ниже, чем бис-тетразола. Эффективная константа соответствует отрыву N₂ от азиды. ^d Рассчитано методом G3 [108]. ^f Соответствует 1,1'-диметил-5,5'-азотетразолу [227]. Соединение **B3** нестабильно, возможно, в силу его кислотных свойств [115].

4.5 Заключение

Результаты наших расчетов показывают, что для всех исследованных соединений наиболее выгодным каналом распада является молекулярный (например, рисунки 4.2 и 4.4). Он начинается с реакции раскрытия цикла с формированием азидных или диазо-интермедиатов ((**B1-B6**)-**I1**, рисунки 4.2-10), которые, в свою очередь, элиминируют N_2 ((**B1-B6**)-**TS2**, рисунки 4.2-10). Тем не менее, радикальные каналы также были исследованы, и энтальпия связей N-N (1,1'-мостиковые соединения) или C-N (5,5'-мостиковые соединения) между кольцом и мостиковой группой (азо, гидрозо или азокси) оказалась значительно выше, чем активационные барьеры молекулярных реакций (см. таблицу 4.3). В таблице 4.3 приведены энергии диссоциации связей (bond dissociation energy, BDE), рассчитанные методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Как и следовало ожидать, значения BDE для связей N-N значительно ниже, чем для связей C-N: на ~20 ккал/моль в азо- и гидразинбистетразолах и на ~30 ккал/моль в азоксибистетразолах (таблица 4.3).

Рассчитанные ранее в литературе значения BDE методом B3LYP также представлены в таблице 4.3 [119, 121]. Хорошо видно, что расчеты DFT в ряде случаев либо значительно занижают значения BDE (до ~22 ккал/моль для связи N-N в случае **B5**), либо, наоборот, завышают значения BDE (до ~15 ккал/моль для связи C-N в **7**). Следовательно, результаты B3LYP нельзя использовать даже для качественных оценок. Для изучения реакций радикального разложения **B1-B8** и подобных соединений действительно требуются высокоуровневые расчеты.

Таблица 4.3. Энергии связи (BDE, ккал/моль) для N-N или C-N связей между гетероциклом и мостиком.

соединение	Тип связи	BDE	
		В данной работе ^a	B3LYP ^b
1,1'-азобистриазол (B1)	N-N	51.8	
1,1'-азобистетразол (B2a)	N-N	59.7	46.8
1,1'-гидразинбистетразол (B5)	N-N	69.5	47.4
1,1'-азоксибистетразол (B6)	N-N	52.6	48.4
5,5'-азобистетразол (B3)	C-N	78.8	72.8
5,5'- гидразинбистетразол (B7)	C-N	89.2	104.7
5,5'- азоксибистетразол (B8)	C-N	83.1	98.1

^a Оптимизация геометрии и расчет ZPE выполнены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. ^b Рассчитано с базисным набором 6-31G(d) [121].

В таблице 4.1 приведены расчетные кинетические параметры для наиболее выгодного канала молекулярного распада соединений **B1-B8** (схемы 1.4, 1.5), а также 1,2,3-триазола, 1Н-

тетразола и 5-аминотетразола, выбранных как простые модельные системы для сравнения. Два важных фактора определяют кинетику разложения. Первым фактором является энтальпия реакции раскрытия цикла ($\Delta_{rxn}H_{RO}^{OK}$, таблица 4.2), т.е. тетразол-азидной изомеризации для соединений **B2a–c**, **B3** и **B5–B8**, тетразол-диазо изомеризации в случае 2,2'-азобис(5-нитротетразола) **B4** и триазол-диазо изомеризации для **B1**, соответственно. Вторым фактор – активационный барьер второй элементарной стадии, элиминирования молекулярного азота ($\Delta^{\#}H_{elim}^{OK}$, таблица 4.2). В случае эндотермической реакции раскрытия цикла кинетика определяется эффективным барьером ($\Delta^{\#}H_{eff}^{OK}$), равным сумме энтальпии первой стадии и активационного барьера второй элементарной стадии (таблица 4.2). Отметим, что активационный барьер эндотермической реакции раскрытия цикла всегда ниже, чем барьер активации последующего отщепления N_2 (ср. (**B1-B6**)-**TS1** и (**B1-B6**)-**TS2**, рисунки 4.2-10). Таким образом, открытые интермедиаты (**B1-B6**)-**I1** находятся в равновесии с реагентами (**B1-B6**) на масштабе характерных времен разложения (рисунки 4.2-10), а активационные барьеры раскрытия цикла (**B1-B6**)-**TS1** не играют существенной роли в термостабильности исследованных соединений. Только для двух соединений **B2c** и **B6** раскрытие цикла, а именно изомеризация тетразола в азид, является экзотермической реакцией (рисунки 4.6, 4.9). В этом случае эффективный барьер отрыва N_2 просто совпадает с активационным барьером второй стадии (таблица 4.2).

Из таблицы 3.1 видно, что эффективный барьер процесса молекулярного распада сильно (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 $\Delta^{\#}H_{eff}^{OK}$ (таблица 4.2).

Рассмотрим более подробно 1,1'-бистетразолы с разными мостиками: **B2a**, **B5** и **B6** (схемы 1.1 и 1.2) и сравним их с исходным тетразолом (таблица 4.2). Для этих соединений барьер второй элементарной стадии отщепления N_2 от азидного интермедиата изменяется незначительно (около 3 ккал/моль), и абсолютно одинаков для исходного тетразола и соединения **B5** с гидразиновым мостиком. Большая разница в эффективных барьерах (около 17 ккал/моль) и, следовательно, в кинетической стабильности этих соединений, обусловлена почти полностью разницей энтальпий первичной стадии $\Delta_{rxn}H_{RO}^{OK}$, а именно изомеризации тетразол – азид (разница до 22 ккал/моль, таблица 4.2). Основной вклад в снижение этой энтальпии вносит стабилизация азидных интермедиатов, связанная с образованием длинной сопряженной π -системы, содержащей мостик и второе тетразольное кольцо (ср. значения $\Delta_{rxn}H_{RO}^{OK}$ для **B2** с сопряженной π - системой и для **B5** с гидразиновым мостиком без такого сопряжения, таблица 4.2, рисунки 4.4, 4.5 и 4.8). В случае

1,1'-азоксибистетразола **B6** внутримолекулярные водородные связи также способствуют дополнительной стабилизации азида **B6-I1b**, и он даже оказывается термодинамически более выгодным, чем исходное соединение (рисунок 4.9). По нашим расчетам (таблица 4.1), соединение **B6** является наименее кинетически стабильным среди всех исследованных соединений.

Положение мостика, соединяющего гетероциклические фрагменты, также существенно влияет на кинетическую стабильность. Эффективные барьеры для 5,5'-производных значительно выше, чем для их 1,1'-аналогов, что согласуется с экспериментальными данными (таблица 4.2) [90, 114, 115]. Следует подчеркнуть, что 5,5'-производные не содержат таких длинных непрерывных цепочек азота (схемы 1.4 и 1.5). Более того, эффективные барьеры для 5,5'-производных даже выше, чем у исходного 1H-тетразола, а в случае соединения с азо-мостиком **B3** даже выше, чем у 5-АТ (таблица 4.2). Энтальпия изомеризации тетразол-азид $\Delta_{rxn}H_{RO}^{OK}$ одинакова для 5-АТ, 5,5'-гидразо- и азокси бистетразолов (**B7** и **B8**), в то время как для 5,5'-азобистетразола **3** она значительно выше и близка к значению для тетразола (таблица 4.2). Поскольку в этих соединениях N-цепочки не непрерывны, в азидных интермедиатах не образуется единая сопряженная π -система и электронный эффект гидразо- и азокси-групп подобен эффекту amino-заместителя в 5-АТ. В свою очередь, барьеры отрыва N_2 для 5,5'-производных значительно выше (на 5 – 10 ккал/моль), чем для тетразола (таблица 4.2). В этой реакции электронный эффект гидразо- и азокси-групп также подобен эффекту aminoзаместителя в 5-АТZ, тогда как электронный эффект азогруппы намного меньше.

Заместители (**B2(a-c)**, схема 1.4) также влияют на кинетику реакции разложения и, следовательно, на стабильность бистетразолов (таблица 4.2). В частности, введение метильных заместителей (**B2b**) несколько дестабилизирует азидный интермедиат и в такой же степени увеличивает эффективный активационный барьер (на 2.3 ккал/моль по отношению к **B2a**, таблица 4.2). Напротив, введение нитрогрупп (**B2c**) приводит к значительной стабилизации азидного интермедиата, делая его термодинамически выгодным, и, несмотря на некоторое увеличение барьера отрыва N_2 , не приводит к заметным изменениям кинетической стабильности **B2c** по сравнению с **B2a**.

Среди рассмотренных соединений соединение **B4** является единственным 2,2'-производным, и содержит непрерывную азотную цепочку N_8 . В отличие от других тетразолов, продуктом тетразол-азидной изомеризации в данном случае является diazosоединение **B4-I1** с высокой относительной энтальпией, промежуточной между значениями для 1,2,3-триазола и бистриазола **B1** (таблица 4.2, рисунок 4.7). Однако барьер отрыва N_2 в **B4-I1** очень низкий (~10 ккал/моль, таблица 4.2). Компенсация двух сильных разнонаправленных эффектов приводит к близким значениям эффективных барьеров для **B4** и **B2a**.

В случае 1,1'-азобистриазола **V1**, энтальпия реакции раскрытия цикла с образованием диазоинтермедиата (**V1-II**, рисунок 4.3) значительно ниже, чем в 1,2,3-триазоле (таблица 4.2). Причина этого та же, что и в случае азидных интермедиатов: стабилизация открытого интермедиата (в данном случае диазо-интермедиата **V1-II**, схема 4.1) за счет образования длинной сопряженной π -системы. В то же время, барьеры реакции отщепления N_2 одинаковы для **V1** и триазола (таблица 4.2), а разница в эффективном барьере, а значит, и в их устойчивости, определяется исключительно разницей энтальпий первичной реакция изомеризации.

Стоит отметить, что закономерности в таблице 4.2 согласуются с наблюдаемой в эксперименте низкой термической стабильностью и высокой чувствительностью к удару азобистетразолов **V2a**, **V2b** и **V4** [87, 90]. Активационный барьер лимитирующей стадии термолиза **V1** значительно выше, чем у **V2a** (рисунки 4.3 и 4.4), и близок, например, к барьеру 1,5-диаминотетразола, обладающего схожей чувствительностью (чувствительность ДАТ к удару ~ 5 Дж [48], **V1** ~ 4 Дж [87]). Таким образом, видно, что закономерности чувствительности к удару в большой степени зависят от кинетики инициирования процесса. Однако, всегда следует уделять внимание тщательному рассмотрению как физики (природа инициирующего воздействия, механизм передачи энергии и т. д.), так и химии (полный механизм разложения) процессов инициирования.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 3,5-ДИНИТРОПИРАЗОЛА

5.1 Кинетика разложения 35-ДНП по данным термического анализа

Рисунок 5.1 показывает типичные кривые ДСК и ТГА образца 3,5-динитропиразола (3,5-ДНП) при линейном нагреве. При нагреве 3,5-ДНП при атмосферном давлении сначала наблюдается плавление и далее эндотермический пик с полной потерей массы за счет испарения (Рисунок 5.1(a,b)). Температура плавления составляет 168.3 ± 0.3 °C, энтальпия плавления $\Delta_{\text{fus}}H^0 = 14.7 \pm 0.7$ кДж/моль.

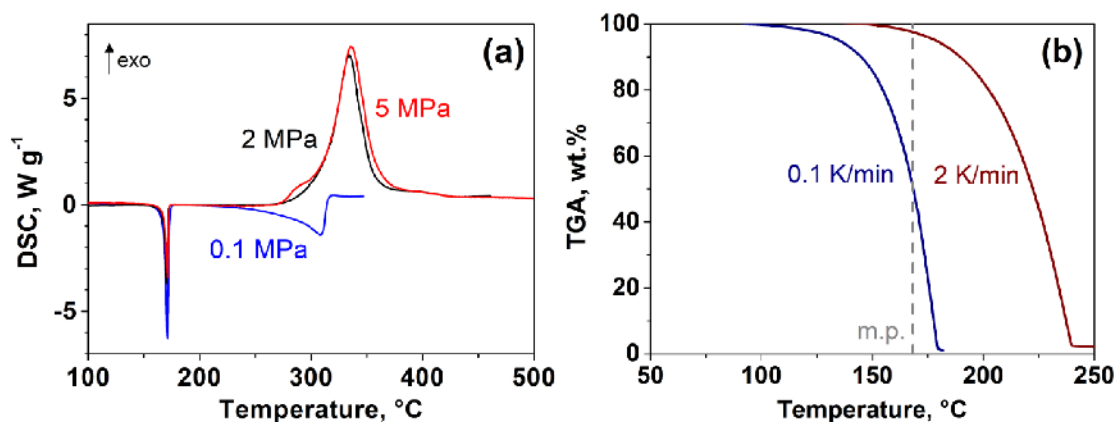


Рисунок 5.1. Термоанализ 35-ДНП: а) кривые ДСК под внешним давлением 0.1 (синяя кривая), 2 (черная кривая) и 5 МПа (красная кривая) при скорости нагрева 5 К/мин. б) ТГА кривые при атмосферном давлении при скоростях нагрева 0.1 (синяя кривая) и 2 К/мин (коричневая кривая). Температура плавления 3,5-ДНП отмечена серой штриховой линией.

Повышение внешнего давления подавляет испарение и позволяет наблюдать выделение тепла, соответствующее процессу разложения (Рисунок 5.1а). Отметим, что при разных значениях внешнего давления, тепловой эффект, а следовательно, и степень превращения, хорошо согласуются между собой.

Для кинетического анализа были взяты 2 набора данных (2 и 5 МПа) неизотермических ДСК экспериментов (скорости нагрева 0.5, 1, 2, 5 К/мин). Предварительные оценки с использованием изоконверсионного анализа по Фридману показывают, что энергия активации сохраняется практически постоянной в диапазоне степеней превращения $\alpha = 0.2 - 0.8$ (Рисунок 5.2). Значения плато активационной энергии отличаются для двух наборов данных, полученных при разных давлениях, примерно на 4 ккал/моль. Однако, разница в предэкспоненциальных множителях приводит к тому, что константа скорости практически не меняется (так называемый «компенсационный эффект») [228-230].

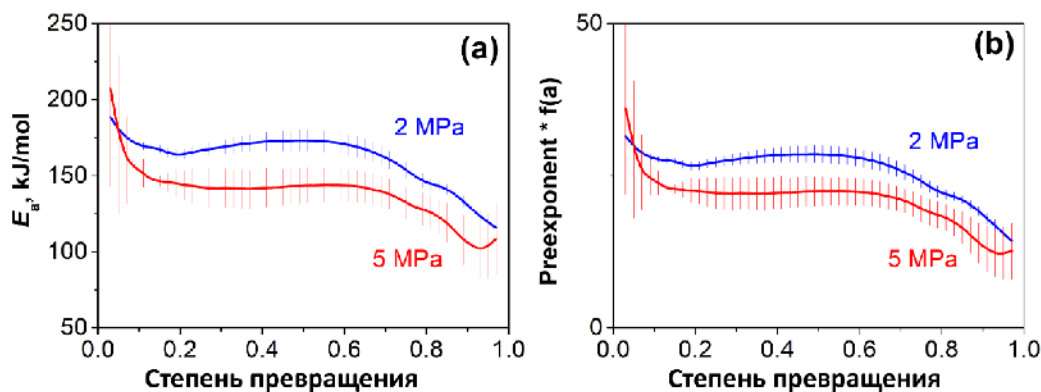


Рисунок 5.2. Энергия активации разложения 3,5-ДНП, полученная из данных ДСК при 2 и 5 МПа с использованием изоконверсионного анализа по Фридману. Сравнение графиков а) и б) показывает, что разница в активационной энергии компенсируется разницей в предэкспоненте для двух наборов данных.

Формальный кинетический анализ был проведен с использованием уравнения Праута-Томпкинса (2.7) и в модели параллельных процессов: реакции первого порядка и автокаталитической реакции. Наилучшим образом описать эксперимент удалось с применением последней модели. Кинетические параметры реакции первого порядка оказались $\lg A = 14.5$ и $E_a = 47$ ккал/моль, а параметры автокаталитической стадии $\lg A = 8.7$ и $E_a = 30$ ккал/моль. Более подробно детали эксперимента и кинетический анализ описаны в работе [215].

5.2 Первичные реакции разложения

В предыдущем разделе не было сделано никаких предположений относительно механизма разложения 3,5-ДНП. В термоаналитических методиках фиксируются лишь изменения макроскопических параметров, и вторичные реакции невозможно отделить от первичных. В предыдущих термоаналитических исследованиях для 3,5-ДНП среди газовых продуктов были обнаружены лишь молекулы исходного вещества, в отличие от других близких нитропиразолов [131]. Чтобы детально изучить детали механизма разложения, мы обратились к квантовохимическим расчетам, а именно, провели расчеты активационных барьеров первичных реакций разложения в газовой фазе и оценили влияние расплава.

Мы начали исследование с упоминаемых в литературе реакций разложения 3,5-ДНП (Рисунок 5.3). Были рассмотрены предложенные в расчётных работах по разложению нитропиразолов реакции, типичные для нитроароматических соединений, такие как разрыв связи C-NO₂ и нитро-нитритная перегруппировка [231, 232]. Помимо этого, мы рассмотрели две первичные реакции, недавно предложенные для 3,5-ДНП: изомеризация в аци-форму [136] и внутримолекулярное окисление [134].

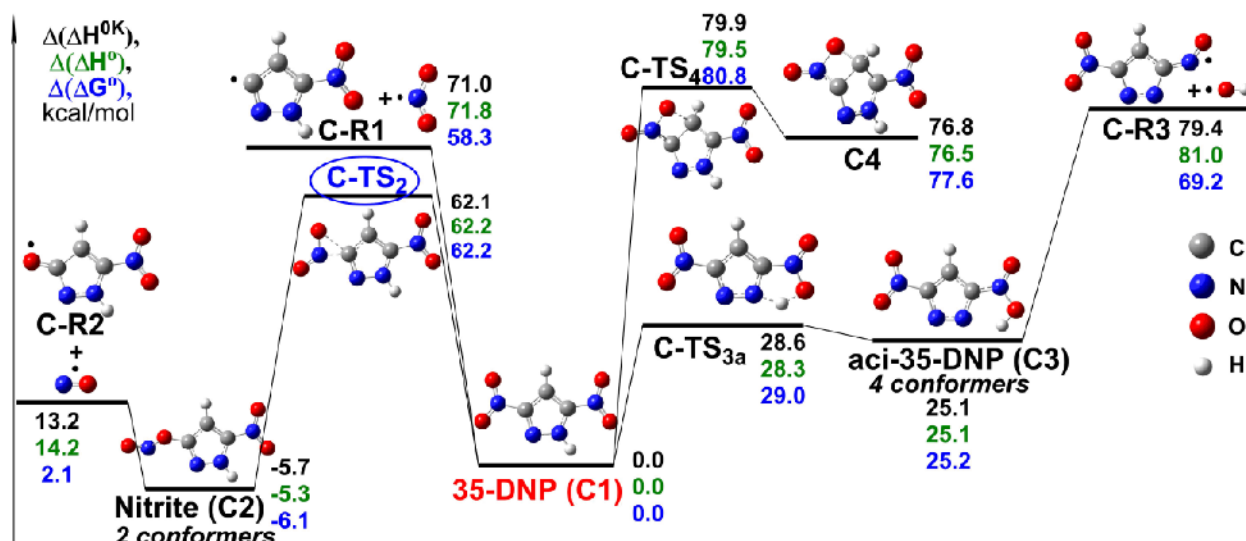


Рисунок 5.3. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие стандартным реакциям разложения 3,5-ДНП: разрыв связи C-NO₂ (1), нитро-нитритная перегруппировка (2), изомеризация в аци-форму (3), внутримолекулярное окисление (4). Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для C1. Все значения в ккал/моль.

Энтальпия разрыва связи C-NO₂ оказалась равной ~70 ккал/моль, что согласуется с типичными значениями для нитроароматических соединений и нитроалкенов [231, 233]. Активационный барьер конкурирующей нитро-нитритной перегруппировки (C-TS₂, Рисунок 5.3) оказался почти на 20 ккал/моль ниже, чем радикальная асимптота •C-R1 + •NO₂. Продукт этой реакции, нитритный интермедиат C2, далее претерпевает быстрый отрыв радикала •NO. Активационный барьер этого процесса (18.9 ккал/моль, Рисунок 5.3) показывает, что C2 нестабилен даже при комнатной температуре. Внутримолекулярная изомеризация 3,5-ДНП в аци-форму C3 протекает через C-TS_{3a} (Рисунок 5.3). Последующая реакция отрыва гидроксильного радикала •OH от C3 является сильно эндотермической (~80 ккал/моль). И наконец, активационный барьер внутримолекулярного окисления (C-TS₄, Рисунок 5.3) составляет также ~80 ккал/моль. Процессы (3) и (4) оказались кинетически не важны.

Однако, наиболее важный расчетный результат данной главы заключается в том, что ни одна из стандартных реакций (Рисунок 5.3) не является важной в механизме термоллиза 3,5-ДНП. Нам удалось обнаружить новый канал разложения, который начинается с [1,5]-сигматропного переноса водорода (C-TS_{5a}, рисунок 5.4) 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 5.3). Стоит отметить, что такая изомеризация протекает еще более эффективно в незамещенном пиразоле. По данным расчетов методом G3X, барьер такого переноса для пиразола составляет 51 ккал/моль [234]. В случае тетразола аналогичная изомеризация несколько более энергетически затратна (55.8 ккал/моль)

[107]. Отметим, что таутомерные превращения играют ключевую роль в разложении тетразола и его производных [107, 108].

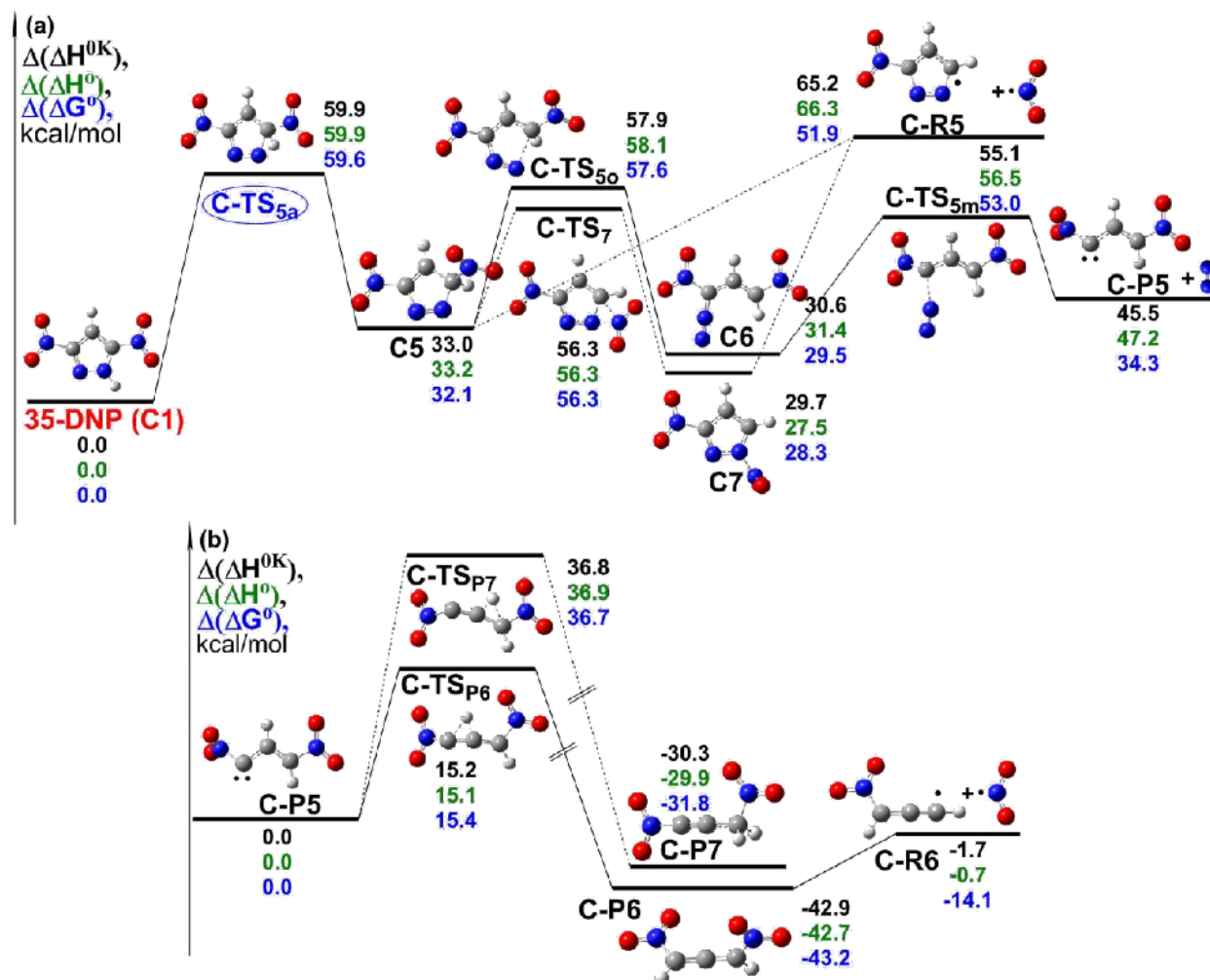


Рисунок 5.4. а) Наиболее энергетически выгодный канал разложения 3,5-ДНП. Переходное состояние (**C-TS_{5a}**) соответствует лимитирующей стадии разложения и обведено синим. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для 3,5-ДНП. б) Превращения первичного продукта **C-P5**. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **C-P5**. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2df,p). Все значения в ккал/моль.

Кинетическая схема первичных реакций разложения 3,5-ДНП показана на Схеме 5.1. Как видно из Рисунка 5.4, наиболее выгодными дальнейшими реакциями для интермедиата **C5** является раскрытие кольца (**C-TS₅₀**) с последующим отщеплением молекулярного азота (**C-TS_{5m}**) и 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 5.1, Рисунок 5.4). Интермедиат **C5** может разлагаться либо по радикальному механизму (k_{5r} , Схема 5.1), с образованием радикалов •NO₂ и •**C-R5**, либо претерпевать [2,3]-сигматропный сдвиг нитрогруппы (**C-TS₇**) с образованием 1,3-

динитро-1H-пиразола **C7**. Однако, радикальный канал оказывается на 7 ккал/моль выше, чем активационный барьер **C-TS_{5o}** (Рисунок 5.4). Последняя реакция **C5** → **C7**, хотя и немного более выгодна энергетически, чем реакция раскрытия кольца **C5** → **C6**, кинетически не важна, поскольку нет энергетически доступных выходных каналов из этого локального минимума. Наиболее выгодная реакция радикального разложения **C7** также ведет к образованию $\bullet\text{NO}_2$ и $\bullet\text{C-R5}$.

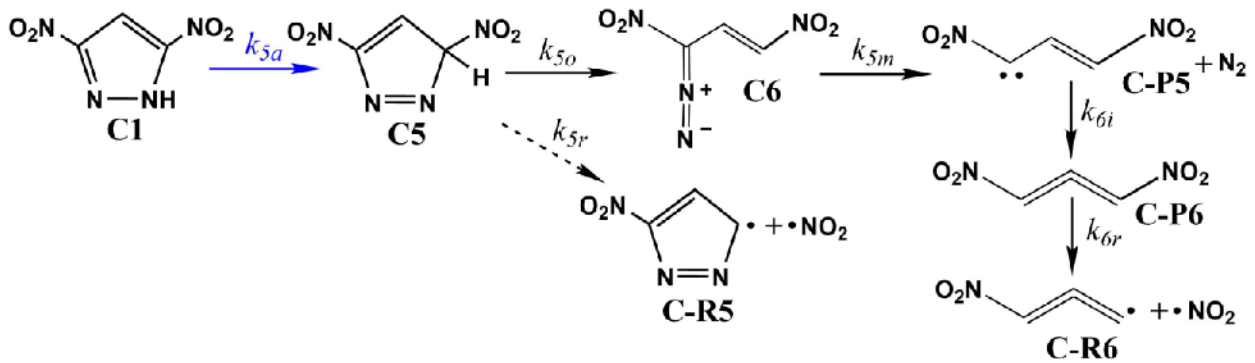


Схема 5.1. Кинетическая схема [1,5]сигматропного переноса водорода в 3,5-ДНП с последующим молекулярным разложением (раскрытие кольца k_{5o} , отрыв азота k_{5m}) и вторичные превращения первичного продукта **C-P5**. Лимитирующая стадия выделена синим цветом.

Таким образом, согласно нашим расчетам, процесс **C1** → **C-P5** + N_2 является наиболее выгодным каналом разложения 3,5-ДНП. Однако, **C-P5**, будучи синглетным карбеном ($\Delta E_{ST} = 2.8$ ккал/моль по данным CCSD(T)-F12), склонен к быстрым превращениям, а именно к внутримолекулярным переносам водорода [235]. Рисунок 5.4б показывает, что активационный барьер этой реакции действительно низок (15.2 ккал/моль) и 1,3-динитропропадиен **C-P6** образуется в очень экзотермической реакции. Возможное влияние эффектов туннелирования будет приводить к еще более быстрому превращению **C-P5** → **C-P6** [236-238]. Активационный барьер конкурирующей изомеризации **C-P5** → **C-P7** оказывается практически на 20 ккал/моль выше. Энтальпия радикальной реакции разрыва связи C-NO₂ в **C-P6** составляет около 41 ккал/моль (Рисунок 5.4б), таким образом, обе константы скорости k_{6i} и k_{6o} (Схема 5.1) намного выше, чем k_{5a} . Следовательно, первая стадия **C1** → **C-P5** + N_2 действительно является лимитирующей для всего процесса. Таким образом, можно заключить, что эффективный процесс на схеме 5.1 протекает примерно с константой скорости k_{5a} . Для большей ясности, мы привели наиболее важные кинетические параметры разложения 3,5-ДНП в таблице 5.1. Помимо энтальпий активации, были рассчитаны аррениусовские параметры констант скорости элементарных реакций в температурном диапазоне 300 – 750 К с использованием теории переходного состояния (уравнение 2.5).

Таблица 5.1. Энтальпии активации ($\Delta^\ddagger H^0$) при 298 К, аррениусовские параметры константы скорости газозафазных реакций разложения 35-ДНП (1 - 5).^a

Реакция	$\Delta^\ddagger H^0$, ккал/моль	$\lg A$	E_a , ккал/моль
35-DNP (C1) \rightarrow \bullet C-R1 + \bullet NO ₂ (k_1)	(71.8) ^b	17.0 ^c	72.0 ^d
35-DNP \rightarrow C2 (k_2)	62.2	13.5	63.2
35-DNP \rightarrow \bullet C-R3 + \bullet OH (k_{3eff})	(81.0) ^b	17.0 ^c	80.4 ^d
35-DNP \rightarrow C4 (k_4)	79.5	12.3	80.1
35-DNP \rightarrow C5 (k_{5a})	59.9	13.7	60.7
C5 \rightarrow C6 (k_{5o})	24.9	12.6*	25.7
C5 \rightarrow \bullet C-R5 + \bullet NO ₂ (k_{5r})	33.1	17.0 ^c	33.2
C6 \rightarrow C-P5 (k_{5m})	25.1	14.6	26.0
C-P5 \rightarrow C-P6 (k_{6i})	15.2	12.3	15.1
C-P6 \rightarrow \bullet C-R6 + \bullet NO ₂ (k_{6r})	(46.1)	17.0	42.1
35-DNP \rightarrow \bullet C-R6 + \bullet NO ₂ + N ₂ ($k_{5eff} = k_{5a}$)	59.9	13.7	60.7

^a Пути реакции и нумерация приведены в соответствии с рисунками 4.3 и 4.4 и схемой 4.1.

^b Для безбарьерных реакций радикального разложения, в скобках приведены энтальпии реакции ($\Delta_r H^0$) при 298 К. ^c Верхняя оценка предэкспонента на основании экспериментальных данных [231, 233] ^d Оценка активационного барьера с использованием теории переходного состояния $E_a = \Delta_r H^{0K} + RT$, T=525 К. Данные величины позволяют оценить константу скорости радикальных реакций сверху и показать, что они кинетически не важны.

Также стоит отметить, что канал разложения, схожий с представленным на схеме 5.1 (C1 \rightarrow C5 \rightarrow C6 \rightarrow C-P5 + N₂), существует и в случае незамещенного пиразола и его неэнергетического производного [239]. В отличие от 3,5-ДНП, где первое переходное состояние C-TS_{5a}, соответствующее переносу водорода, лежит по энергии выше остальных переходных состояний последующих стадий C-TS_{5o}, и C-TS_{5m} (Рисунок 5.4a), расчеты G3X предсказывают обратный порядок трех переходных состояний на шкале энергии для термолиза пиразола [234]. Аналог C-TS_{5m} соответствует лимитирующей стадии разложения пиразола с эффективным активационным барьером 68.6 ккал/моль, а аналог C-TS_{5a} имеет барьер 51 ккал/моль [234] (для сравнения с $\Delta(\Delta H^0)$ составляет 56.5 и 59.9 ккал/моль для аналогичных переходных состояний для 3,5-ДНП, Рисунок 5.4). Таким образом, вопреки простым интуитивным предположениям, нитрогруппы напрямую не участвуют в первичных реакциях разложения 3,5-ДНП (Рисунки 5.3 и 5.4). С другой стороны, присутствие этих заместителей существенно снижает барьеры канала распада пиразольного кольца, начинающегося с переноса водорода (Схема 5.1).

Все предыдущие расчеты относились к газовой фазе. Однако, поскольку 3,5-ДНП разлагается в расплаве (Рисунок 5.1), то следующий шаг – оценить влияние расплава, представив последний как изотропную диэлектрическую среду в рамках широко используемых моделей РСМ (polarizable continuum model) [205, 206]. Были проведены расчеты РСМ для типичных модельных растворов с низкой ($\epsilon = 7.2$, 1,1,2-трихлорэтан в качестве модельного растворителя) и высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 25.7$, 2-нитропропан). Расчеты демонстрируют, что учет диэлектрических свойств расплава не оказывает существенного влияния на механизм термолиза 3,5-ДНП для обоих растворителей. Для наиболее выгодных каналов разложения $\Delta(\Delta G_{sol}^0)$ не превышает 2 ккал/моль. Следовательно, результаты расчетов в газовой фазе хорошо описывают механизм термолиза 3,5-ДНП.

5.3 Заключение

Сравнение аррениусовских параметров реакции первого порядка, полученных в ДСК эксперименте, а именно, $lgA = 14.5$, $E_a = 47$ ккал/моль, с полученными расчетными величинами $lgA = 13.7$, $E_a = 60.7$ ккал/моль, демонстрирует заметное расхождение. ДСК-сигнал относится к тепловыделению, т.е. к экзотермическим процессам, протекающим в образце. В то же время, большая часть первичных реакций разложения (Рисунки 5.3 и 5.4) являются эндотермическими или обладают тепловым эффектом, близким к нулю. Помимо этого, активные частицы, образующиеся в первичных реакциях, такие как радикалы $\bullet\text{NO}_2$ и $\bullet\text{C-R6}$, могут участвовать в быстрых вторичных реакциях. Эти процессы кинетически лимитированы реакциями образования этих радикалов, например, $35\text{-DNP} \rightarrow \bullet\text{C-R6} + \bullet\text{NO}_2 + \text{N}_2$ (Схема 5.1). Эти радикалы, в свою очередь, уже участвуют в быстрых вторичных реакциях и приводят в измеряемому выделению тепла. Таким образом, хотя константы, измеренные в ДСК-эксперименте, отличаются от рассчитанной кинетики первичных реакций, они находятся в качественном согласии, и наиболее важно, дополняют кинетический эксперимент данными о механизме разложения. Возможно, следует ожидать лучшего согласия для соединений с экзотермическими первичными реакциями или же в случае термогравиметрического эксперимента, где напрямую измеряется потеря массы.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 5-АМИНО-3,4 – ДИНИТРОПИРАЗОЛА

6.1 Кинетика разложения 5-АДП по данным термического анализа

В этом разделе мы не будем детально обсуждать результаты формального кинетического анализа для разложения 5-АДП, поскольку экспериментальная кинетика оказалась заметно сложнее, чем для 3,5-ДНП, и соискатель не принимал непосредственного участия в измерениях и кинетическом анализе экспериментальных данных для 5-АДП. Приведем лишь кратко основные результаты, необходимые для дальнейшего обсуждения. Более подробно детали кинетического анализа описаны в статье автора с коллегами из лаборатории д.т.н. А.Н. Пивкиной (ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова) [216].

5-АДП не испаряется при атмосферном давлении, поэтому ДСК-эксперименты при повышенных давлениях не проводились. Термогравиметрический анализ (ТГА) показывает двухстадийный процесс разложения 5-АДП. ДСК четко показывает основной пик энерговыделения, соответствующий первой стадии потери массы (Рисунок 6.1). Второй пик при более высоких температурах очень слабый и остается неразрешенным при низких скоростях нагрева. Общая картина термического поведения 5-АДП хорошо согласуется с предыдущими литературными данными [38, 240]. Поскольку первый пик ДСК наиболее важен для термостабильности 5-АДП, мы рассмотрели его более подробно.

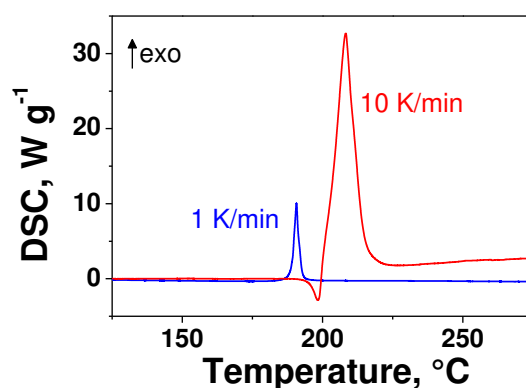


Рисунок 6.1 Результаты ДСК для 5-ДНП при скоростях нагрева 1 К/мин (синяя кривая) и 10 К/мин (красная кривая), соответствующие разложению в твердой и жидкой фазе, соответственно.

Термическое разложение 5-АДП имеет сильную автокаталитическую природу. Во избежание саморазогрева в эксперименте использовались небольшие навески (0.3 – 1.5 мг, проводилась оценка критической массы по методу [241]), для дальнейшего анализа были взяты данные для низких скоростей нагрева. На основании экспериментальных данных была предложена следующая формальная схема разложения (схема 6.1): термолит 5-АДП начинается

с реакции первого порядка в твердой фазе (k_s), далее жидкий продукт этой реакции **B** растворяет исходный реагент, и далее в жидкой фазе протекают некаталитическая (k_l) и каталитическая (k_a) стадии разложения.

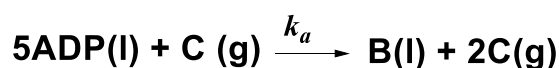
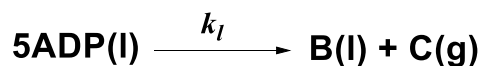
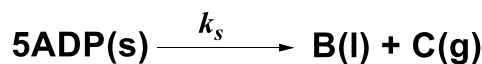


Схема 6.1 Феноменологическая схема разложения 5-АДП, предложенная на основании экспериментальных данных.

Отметим, что из термоаналитического эксперимента невозможно получить полную информацию о кинетике разложения 5-АДП, поскольку автокаталитическая реакция k_a протекает так быстро, что лимитирует кинетику процесса, и наблюдаемая энергия активации оказывается близка к энергии активации константы k_a . Наилучшим образом неизотермическую кинетику описала модель Манелиса-Дубовицкого, учитывающая автокатализ в жидкой фазе [216], и аррениусовские параметры оказались равны $E_a = 52.9$ ккал/моль, $\lg A = 23$. ДСК эксперименты в растворе дибутилфталата (температура кипения 340°C) позволили подавить автокатализ и получить константу некаталитической стадии в растворе k_l , энергия активации оказалась равной 37.2 ккал/моль.

При помощи ИК-Фурье спектрометра, соединенного с прибором ДСК, был проведен анализ газовых продуктов. В начале распада 5-АДП были детектированы $\bullet\text{NO}_2$ и HNCO (синий спектр, рисунок 6.2). Далее в максимуме пика тепловыделения были детектированы CO_2 , N_2O , CO , HCN , HNCO (красный спектр, рисунок 6.2).

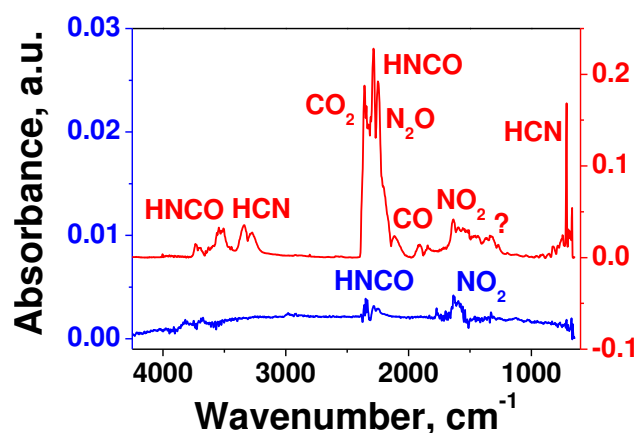


Рисунок 6.2. ИК-Фурье спектры газовых продуктов разложения 5-АДП перед пиком (синий спектр, 191°C) и на пике разложения (красный спектр, 196°C). Скорость нагрева 2 К/мин.

6.2 Первичные реакции разложения

В данной части работы мы сконцентрировались на расчетах активационных барьеров первичных мономолекулярных реакций в газовой фазе и оценили влияние расплава, используя упрощенные континуальные модели. Помимо этого, мы попытались объяснить автокаталитическую природу разложения 5-АДП на молекулярном уровне, для чего были рассмотрены реакции первичных радикальных продуктов с исходным реагентом 5-АДП.

Первоначально были исследованы различные таутомерные формы 5-АДП и их взаимные превращения. Внутримолекулярный перенос водорода через **E-TS_{4a}** (рисунок 6.3), приводящий к образованию менее термодинамически выгодного 2Н-таутомера **E4**, имеет довольно высокий активационный барьер ~ 48 ккал/моль. Внутримолекулярная изомеризация в аци-форму может протекать двумя путями: через **E-TS_{3a}** с образованием **E3**, или через два последовательных переноса водорода через **E-TS₄** и **E-TS_{4a}** с образованием **E5** (рисунок 6.3), однако, эти реакции также обладают высокими барьерами (> 30 ккал/моль).

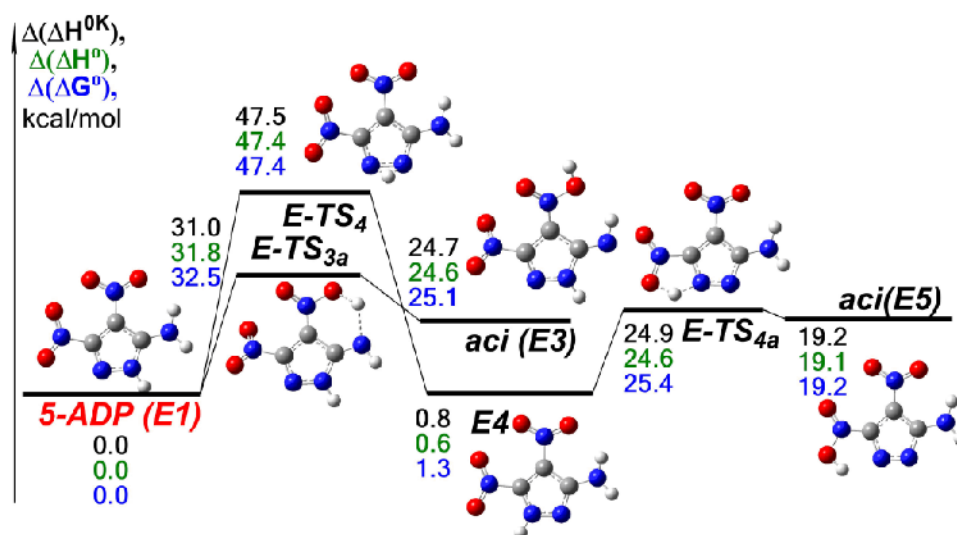


Рисунок 6.3. Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих мономолекулярным реакциям взаимного превращения таутомерных форм 5-АДП. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **E1**. Все значения в ккал/моль.

Ранее нами было показано, что взаимное превращение таутомерных форм богатых азотом гетероциклов протекает с меньшими барьерами при концертных переносах водорода в димерах [107, 210]. В связи с этим, мы рассмотрели реакции в димерах 5-АДП, и определили реакции, ведущие к образованию димера таутомеров **E4** (рисунок 6.4).

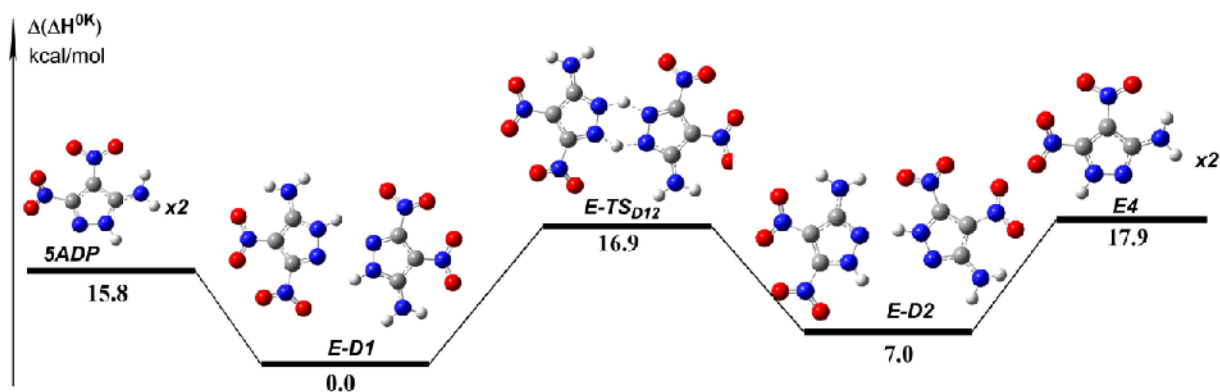


Рисунок 6.4. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие реакциям взаимного превращения таутомерных форм 5-АДП в димерах. Расчеты проведены методом DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для димера **E1**. Все значения в ккал/моль.

Когда бимолекулярные реакции взаимопревращения протекают значительно быстрее реакций термического разложения мономеров, в процессе термического разложения сохраняется равновесие между таутомерами **E1**, **E3-E5**. В таком случае, реакции разложения, протекающие даже через термодинамически невыгодные изомеры (например, **E3** или **E5**), будут вносить значительный вклад в полную скорость разложения 5-АДП. Соответственно, далее мы рассмотрели барьеры и константы скорости термического разложения разных изомеров 5-АДП. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют предположения о механизме разложения 5-АДП, однако, есть предположения о каналах разложения других нитропроизводных пиразола, таких как разрыв связи C-NO₂, нитро-нитритная и нитро-аци-нитро перегруппировки, внутримолекулярное окисление (см. Главу 1). Помимо этого, мы рассмотрели реакцию циклизации аци-формы, которая ранее предлагалась для 4-АДП [135, 145].

Рисунки 6.5 и 6.6 показывают стандартные реакции разложения 5-АДП, предложенные ранее для близких соединений в литературе. Энтальпия разрыва связи C-NO₂ составила 66.7 ккал/моль и находится в согласии типичными значениями для нитроароматических соединений, нитроалкенов и 3,5-ДНП, в частности [215, 231, 233]. Активационный барьер конкурирующей нитро-нитритной перегруппировки (**E-TS₂**, Рисунок 6.5) оказался почти на 12 ккал/моль ниже, чем радикальная асимптота **•E-R1** + **•NO₂**. После перегруппировки происходит быстрый отрыв радикала **•NO** с активационным барьером 16.8 ккал/моль (Рисунок 6.5). Активационный барьер реакции внутримолекулярного окисления (**E-TS₅**, Рисунок 6.5) оказался на 3.7 ккал/моль выше нитро-нитритной перегруппировки.

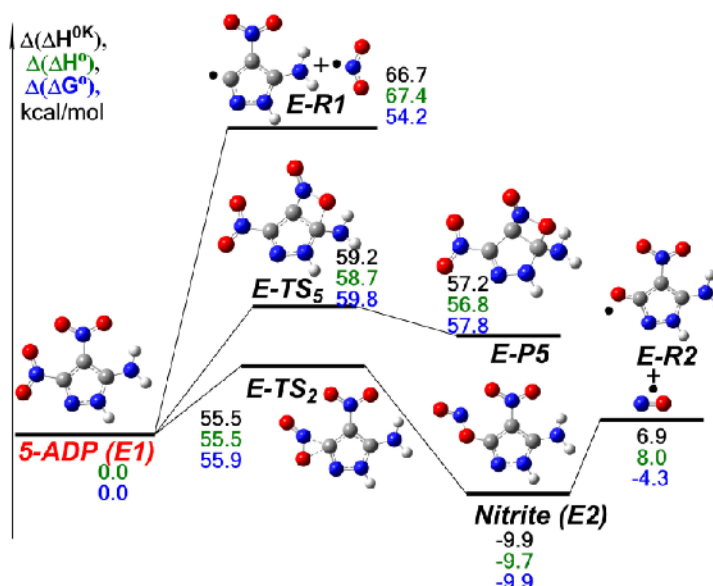


Рисунок 6.5. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие стандартным реакциям разложения 5-АДП (E1): разрыв связи C-NO₂ (1), нитро-нитритная перегруппировка (2), внутримолекулярное окисление (5). Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для E1. Все значения в ккал/моль.

Аци-интермедиаты E3 и E5 могут далее разлагаться по радикальному механизму (отрыв •OH), циклизоваться с образованием фурананового кольца, или разлагаться с выделением молекулы воды (Рисунок 6.6). Однако, эти реакции обладают высокими эффективными активационными барьерами (> 60 ккал/моль) и являются кинетически не важными.

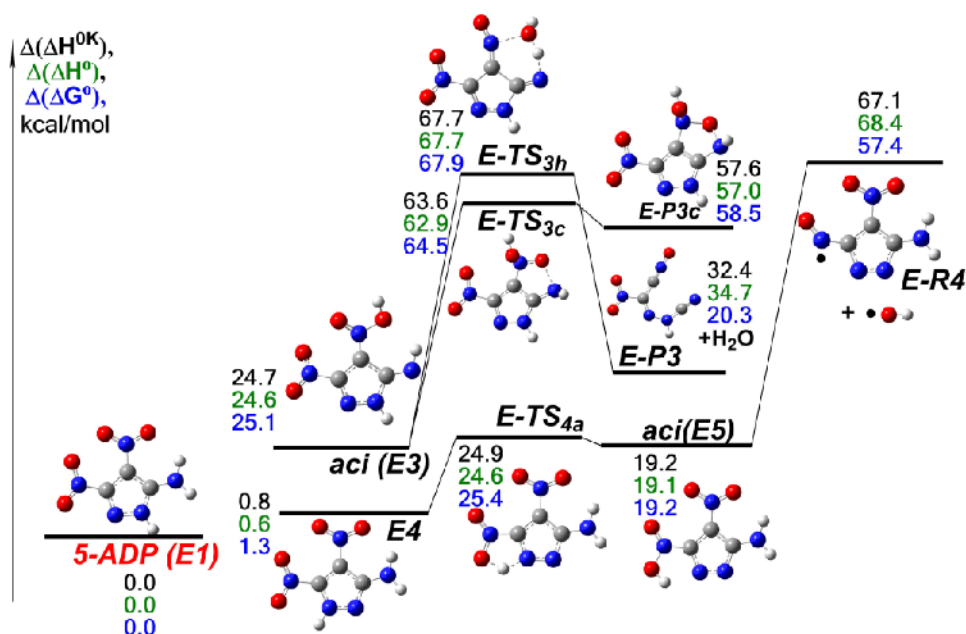


Рисунок 6.6. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие стандартным реакциям разложения таутомеров E3 и E4. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для E1. Все значения в ккал/моль.

Таким образом, ни одна из стандартных реакций (Рисунки 6.5 и 6.6) не является доминирующей в процессе термоллиза 5-АДП. Аналогично результатам, описанным в предыдущей главе, нам удалось обнаружить новые каналы разложения, которые начинаются с [1,2]-сигматропного сдвига водорода, мономолекулярного (**E-TS₄**, Рисунок 6.5) или протекающего в димерах (**E-TS₁₂**, Рисунок 6.4) с образованием 5-амино-3,4-динитро-2Н-пиразола **E4**. Далее происходит еще один [2,3]-сигматропный сдвиг водорода (**E-TS₆**, Рисунок 5.7, отмечено синим), приводящий к образованию 5-амино-3,4-динитро-3Н-пиразола **6**, который далее может разлагаться несколькими способами с образованием **•E-R7** + **•NO₂**. Лимитирующей стадией процесса является второй перенос водорода, и его эффективная энтальпия активации составляет 51.2 ккал/моль (Рисунок 6.7), что примерно на 3.5 ккал/моль ниже чем барьер нитро-нитритной перегруппировки (**E-TS₂**, Рисунок 6.5).

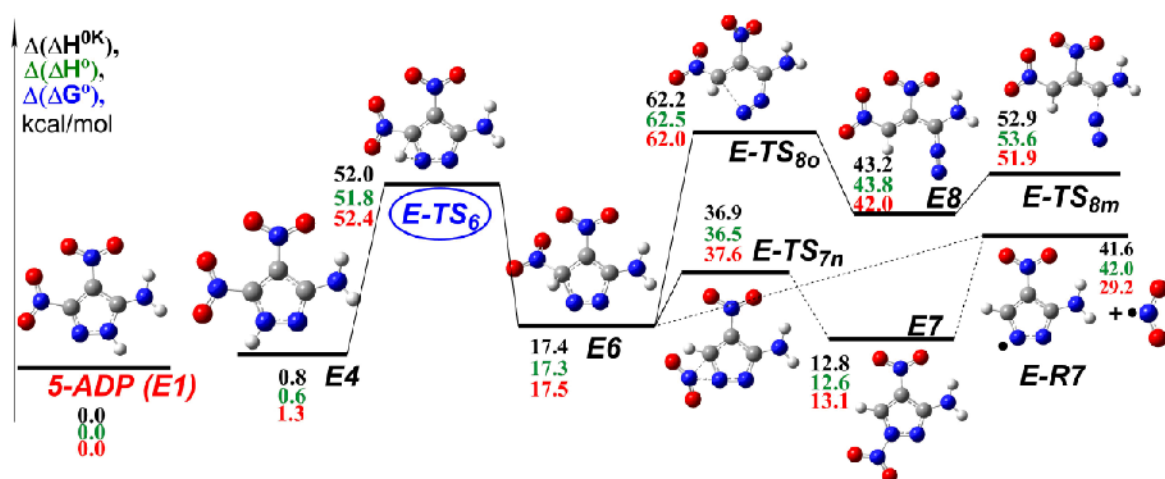


Рисунок 6.7. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие наиболее выгодному каналу термического разложения 5-АДП (**E1**). Переходное состояние (**E-TS₆**), соответствующее лимитирующей стадии разложения, помечено синим цветом. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **E1**. Все значения в ккал/моль.

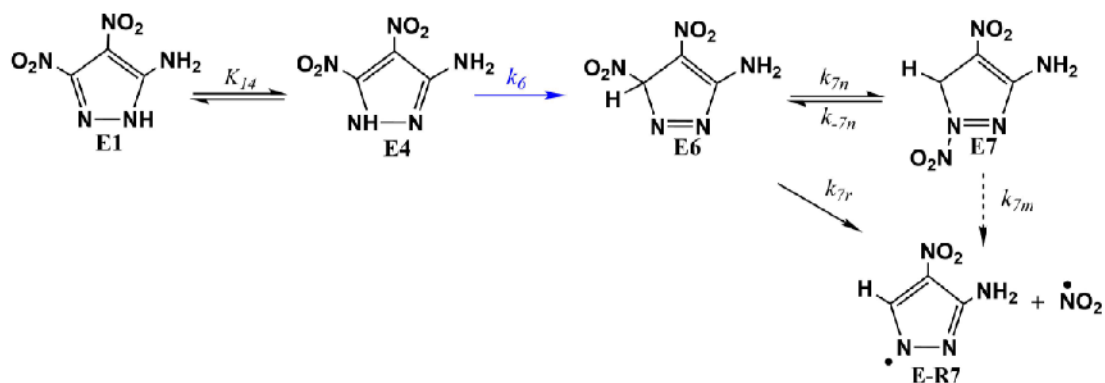


Схема 6.2. Кинетическая схема доминирующего канала разложения 5-АДП (1): последовательные переносы водорода через интермедиат **E4**, с последующим одностадийным (отрыв радикала **•NO₂**, k_{7r}) или двухстадийным (перенос нитрогруппы, k_{7n} , и отрыв **•NO₂**, k_{7m}) разложением интермедиата **E6**. Лимитирующая стадия отмечена синим.

Кинетическая схема первичных реакций разложения 5-АДП представлена на схеме 6.2. Как видно из Рисунка 6.7, наиболее выгодной реакцией разложения интермедиата **E6** является отрыв радикала $\bullet\text{NO}_2$ с образованием радикала $\bullet\text{E-R7}$. Эта реакция может быть как одностадийной, так и начинаться с переноса NO_2 -группы с образованием интермедиата **E7**. Относительные энтальпии переходных состояний первичного переноса водорода, сигматропного сдвига нитро-группы **E-TS₄**, **E-TS_{7n}**, и радикальная асимптота $\bullet\text{E-R7} + \bullet\text{NO}_2$ значительно ниже, чем **E-TS₆** (Рисунок 6.7). Таким образом, кинетика эффективного процесса $\text{E1} \rightarrow \bullet\text{E-R7} + \bullet\text{NO}_2$ формально соответствует реакции первого порядка, которая лимитируется переходным состоянием второго переноса водорода **E-TS₆** (Схема 6.2, Рисунок 6.7). Интермедиат **E6** может также разлагаться по молекулярному механизму – через раскрытие кольца с образованием интермедиата **E8** и дальнейшим выделением молекулы N_2 (**E-TS_{8o}**, **E-TS_{8m}**, Рисунок 6.7). Однако, барьер реакции раскрытия кольца на 10 ккал/моль выше, чем активационный барьер **E-TS₆** (Рисунок 6.7).

Таким образом, эффективный процесс $\text{E1} \rightarrow \bullet\text{E-R7} + \bullet\text{NO}_2$ является наиболее выгодным первичным каналом разложения 5-АДП с аррениусовскими параметрами $E_a=52.6$ ккал/моль и $\lg A = 12.9$. Аррениусовские параметры всех элементарных стадий приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Аррениусовские параметры элементарных констант реакции для всех каналов разложения 5-АДП в диапазоне температур 300-750 К, рассчитанные по теории переходного состояния.

Реакция	$\Delta^\ddagger H^0$, ккал/моль	$\lg A$	E_a , ккал/моль
5-ADP (E1) \rightarrow E4 (k_4)	47.4	13.5	48.2
E4 \rightarrow E1 (k_{-4})	46.8	14.0	47.6
E4 \rightarrow E6 (k_6)	51.2	13.3	51.9
E6 \rightarrow E7 (k_{7n})	19.2	12.7	20.0
E7 \rightarrow $\bullet\text{E-R7} + \bullet\text{NO}_2$ (k_{7m})	(29.4)^b	18.0^c	29.8^d
E6 \rightarrow $\bullet\text{E-R7} + \bullet\text{NO}_2$ (k_{7r})	(24.7) ^b	18.0 ^c	25.2 ^d
5-ADP (E1) \rightarrow $\bullet\text{E-R7} + \bullet\text{NO}_2$ (k_{eff} , E-TS6)	51.8	12.9	52.6

^a Пути реакции и нумерация приведены в соответствии со схемой 6.2 ^b В случае безбарьерных реакций радикального разложения, энтальпии реакции ($\Delta_r H^0$) при 298 К приведены в скобках.

^c Оценка предэкспонента сверху на основании экспериментальных данных [231, 233]. ^d Оценка энергии активации снизу с использованием теории переходного состояния $E_a = \Delta_r H^{0K} + RT$, $T=525$ К. Таким образом, проведена оценка константы скорости сверху, и радикальные каналы оказываются кинетически не важны.

6.3 Вторичные реакции разложения

Поскольку экспериментально наблюдался сильно автокаталитический характер разложения 5-АДП, далее были рассмотрены вторичные реакции термоллиза. Первичный продукт **•E-R7** оказался очень стабильным относительно реакций мономолекулярного разложения (Рисунок 6.8). Как видно из рисунка 6.8, каналы разложения **•E-R7**, такие как переносы водорода и реакция раскрытия цикла с дальнейшим радикальным или молекулярным разложением, обладают высокими барьерами активации (>60 ккал/моль).

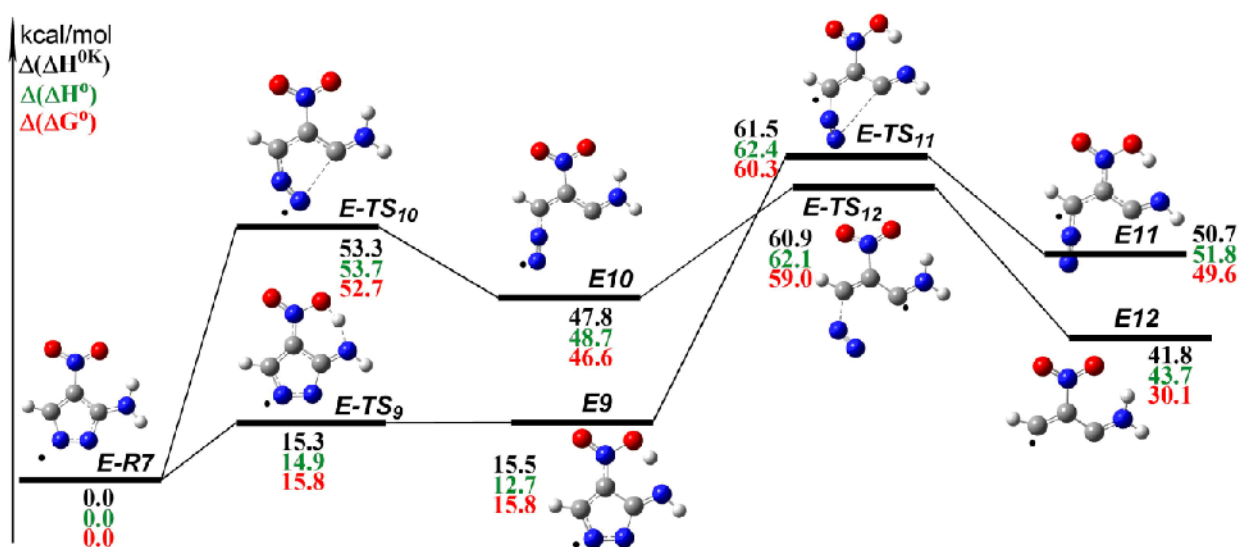


Рисунок 6.8. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие превращениям первичного радикального продукта **•E-R7**. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **•E-R7**. Все значения в ккал/моль.

В связи с необычной стабильностью **•E-R7** мы рассмотрели далее его бимолекулярные реакции с реагентом **E1**, концентрация которого остается существенной на начальных стадиях разложения 5-АДП. Как и ожидалось, **E1** и **•E-R7** образуют комплексы с водородными связями, в которых могут протекать реакции переноса водорода (Рисунок 6.9). Активационные барьеры этих реакций низки, и эти реакции приводят к легкому образованию моно- и динитро радикалов **•E-R10** и **•E-R11**. Эти радикалы оказываются в равновесии с первичным радикалом **•E-R7** и должны рассматриваться в механизме последующих вторичных процессов. Соответственно, мы рассмотрели реакции мономолекулярного разложения **•E-R10** и **•E-R11**, однако, аналогично **•E-R7**, эффективные активационные барьеры этих реакций оказались высоки (~ 56 ккал/моль). Нитро-аминопиразол **E-P7**, который образуется при переносах водорода вместе с **•E-R10** и **•E-R11**, также оказался стабильным по отношению к мономолекулярным реакциям разложения. Барьер наиболее выгодной реакции составляет ~ 62 ккал/моль.

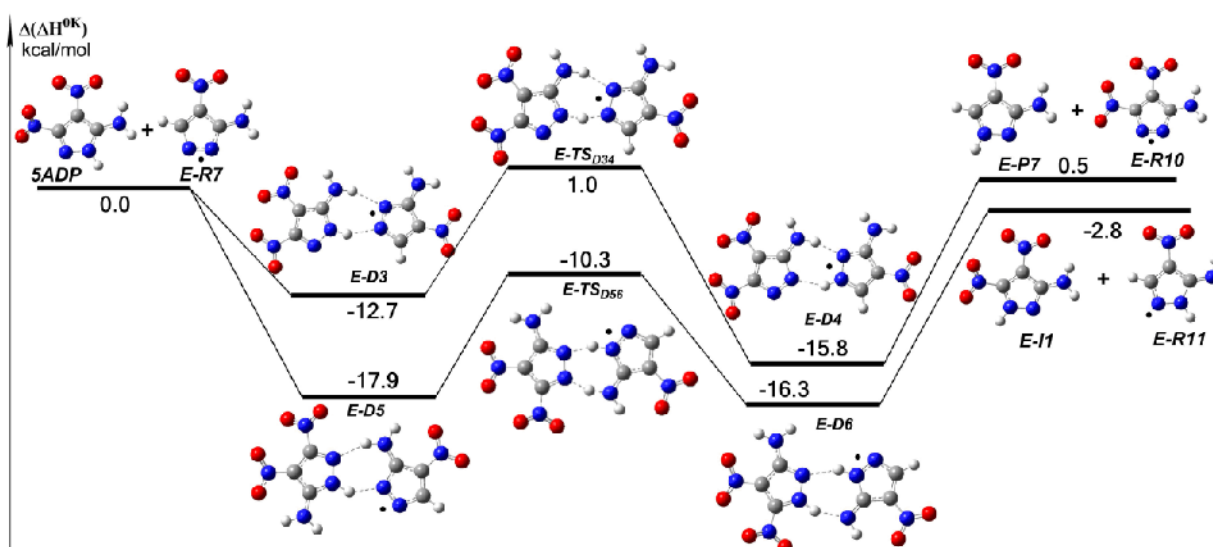


Рисунок 6.9. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие вторичным реакциям переноса водорода между 5-АДП (**E1**) и **•E-R7**. Расчеты проведены методом DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для радикальной асимптоты **E1+•E-R7**. Все значения в ккал/моль.

Таким образом, мы видим, что радикалы **•E-R7**, **•E-R11** и **•E-R10** находятся в равновесии на характерных временах разложения 5-АДП и могут принимать участие во вторичных процессах. Далее мы обратились к возможным бимолекулярным реакциям **•E-R7** и **•NO₂** с 5-АДП. Отметим, что традиционно считается, что **•NO₂** принимает участие в наиболее важных вторичных реакциях энергетических соединений [242, 243]. Следовательно, мы изучили области ППЭ, соответствующие отрыву водорода от 5-АДП радикалом **•NO₂** (Рисунок 6.10). Эти реакции имеют довольно высокие активационные барьеры (~ 25 ккал/моль), что согласуется с общими трендами, наблюдаемыми для реакций отрыва атома водорода радикалами **•NO₂** [244]. Помимо этого, нами были рассмотрены реакции присоединения радикала **•NO₂** (Рисунок 6.11). Несмотря на энергетически доступные начальные обратимые стадии, все выходные каналы имели высокие барьеры, например, барьер наиболее выгодной реакции отрыва **•NO₂** с сопутствующим раскрытием кольца составляет ~58 ккал/моль.

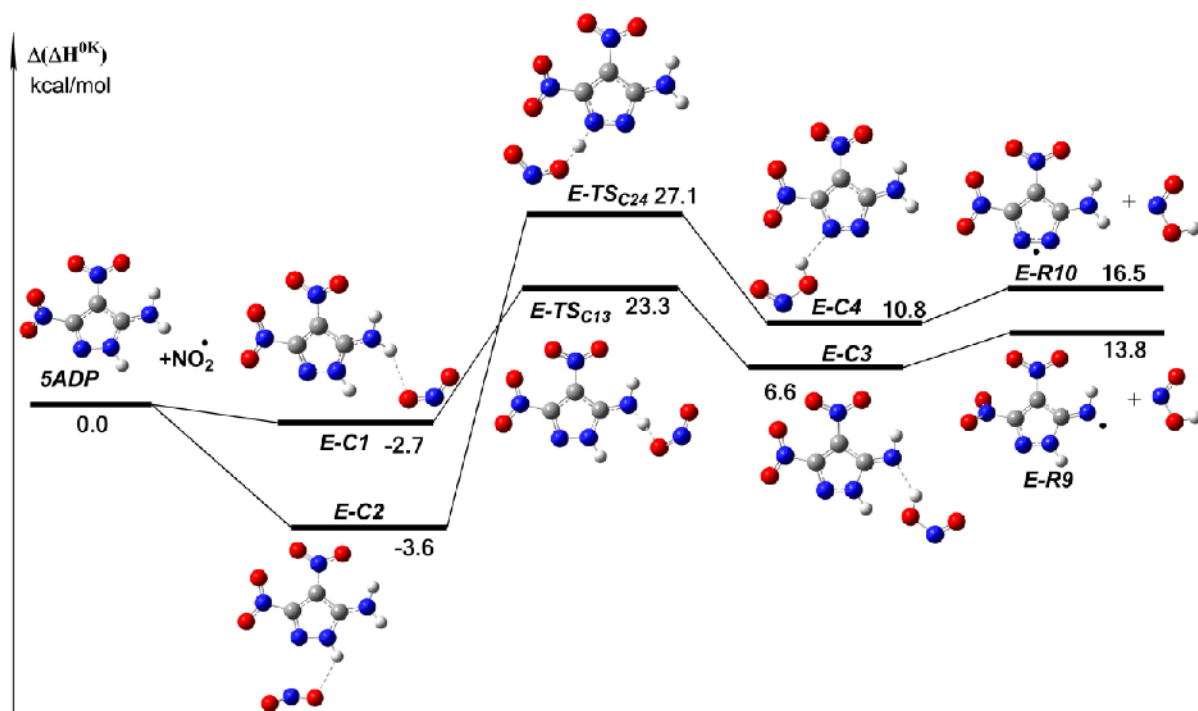


Рисунок 6.10 Стационарные точки на ППЭ, соответствующие вторичным реакциям переноса водорода между 5-АДП (**E1**) и $\bullet\text{NO}_2$. Расчеты проведены методом DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для радикальной асимптоты **E1**+ $\bullet\text{NO}_2$. Все значения в ккал/моль.

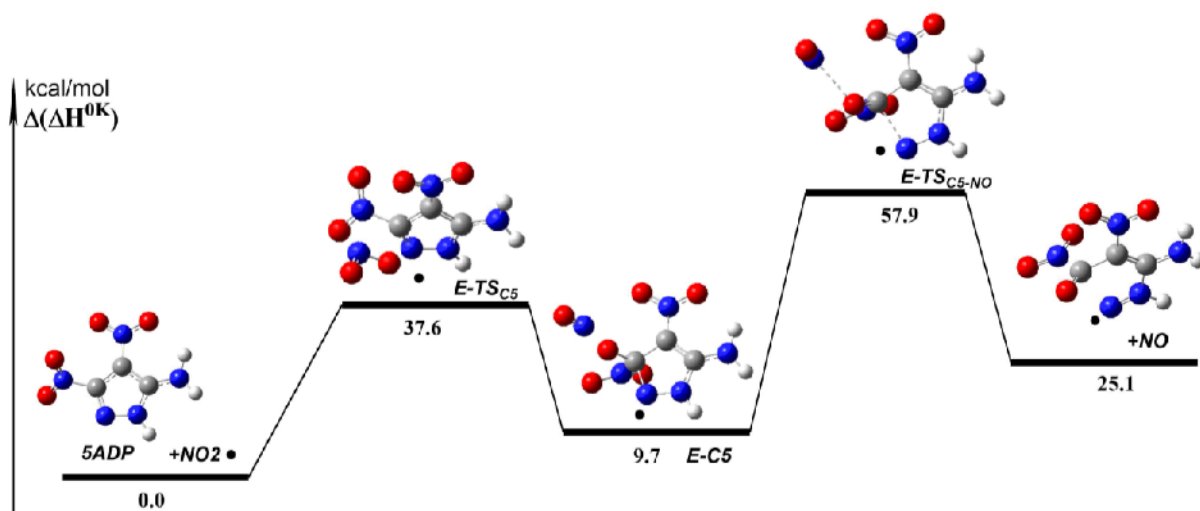


Рисунок 6.11 Стационарные точки на ППЭ, соответствующие вторичным реакциям присоединения 5-АДП (**E1**) и $\bullet\text{NO}_2$. Расчеты проведены методом DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для радикальной асимптоты **E1**+ $\bullet\text{NO}_2$. Все значения в ккал/моль.

Наиболее важным расчетным результатом для вторичных реакций является тот факт, что реакции присоединения $\bullet\text{E-R7}$ к 5-АДП являются наиболее доступными из рассмотренных. Как видно из рисунка 6.12, барьер этого процесса составляет ~ 12 ккал/моль и легко доступен при комнатной температуре, кроме того, образование конечных продуктов сильно экзотермично.

Радикальный интермедиат **•E-D7**, образующийся в результате присоединения **•E-R7** к 5-АДП, эффективно элиминирует радикал **•NO₂** (активационный барьер ~ 2 ккал/моль, рисунок 6.12).

Более того, расчеты показывают, что радикалы **•E-R9**, **•E-R10** и **•E-R11** могут реагировать с 5-АДП схожим образом, хотя и с несколько более высокими барьерами ~ 15-30 ккал/моль. Мы предполагаем, что такие реакции могут вносить существенный вклад в экспериментально наблюдаемую автокаталитическую природу разложения 5-АДП.

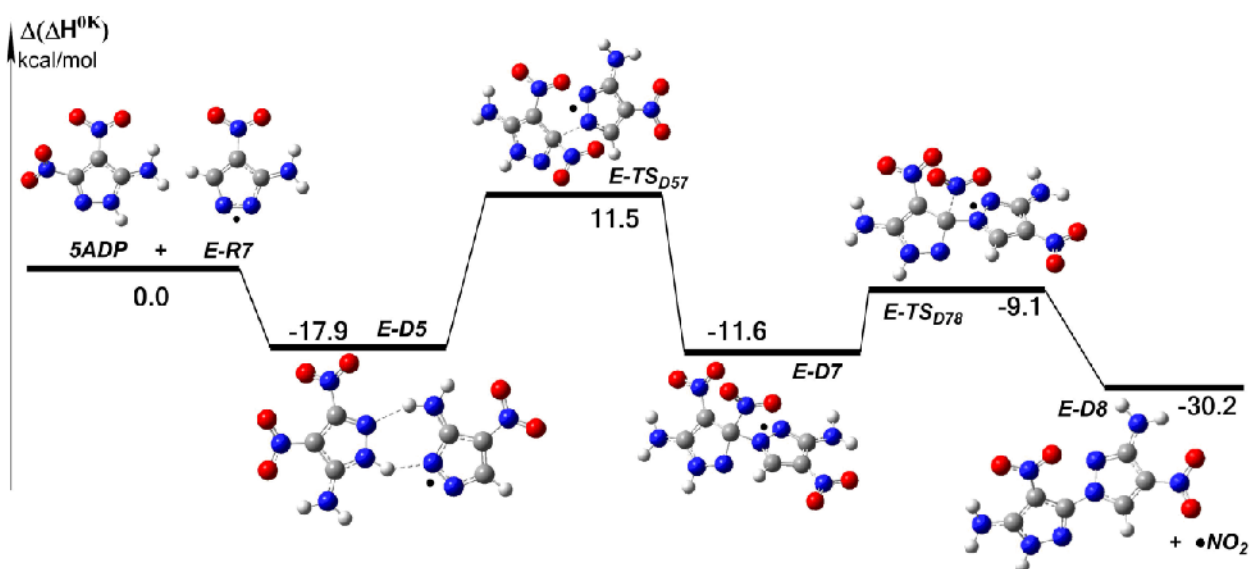


Рисунок 6.12. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие вторичным реакциям 5-АДП (**E1**) с **•E-R7**. Расчеты проведены методом DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для радикальной асимптоты **E1+•E-R7**. Все значения в ккал/моль.

Отметим, что все описанные выше расчеты относятся к газовой фазе. Однако, поскольку 5-АДП разлагается в твердой и жидкой фазе (Рисунок 6.1), необходимо было рассмотреть реакции в расплаве. Более того, в случае 5-аминотетразола [108] и 1,5-диаминотетразола [210] было показано, что доминирующая реакция разложения в димерах может отличаться от таковой в мономерах, а также, могут возникать совершенно новые каналы разложения. Следовательно, мы рассмотрели наиболее важные реакции мономера 5-АДП в димерах: отрыв **•NO₂**, переносы водорода, концертный отрыв **N₂**, нитро-нитритная перегруппировка. Активационные барьеры этих реакций не изменяются существенно (в пределах 5 ккал/моль) по сравнению с аналогичными реакциями в мономерах.

Мы также оценили влияние конденсированной фазы с использованием модели РСМ [205, 206], используя в качестве модельного растворителя нитробензол ($\epsilon = 34.8$) и 1,1,2-трихлорэтан ($\epsilon = 7.2$). Расчеты показывают, что учет возможных диэлектрических свойств расплава не меняет механизм термоллиза. Наиболее выгодным каналом разложения остается перенос водорода с

последующим отрывом $\bullet\text{NO}_2$, поэтому, для последующего анализа мы опирались на результаты, описанные в этом разделе.

6.4 Заключение

Согласно квантовохимическим расчетам, таутомеры **E1** и **E4** находятся в равновесии за счет быстрых переносов водорода в димерах (Рисунок 6.4). Среди первичных реакций разложения, наиболее выгодным является разложение таутомера **E4**, которое начинается с переноса водорода с образованием **E6** (Схема 6.2). Этот таутомер далее разлагается с образованием радикалов $\bullet\text{E-R7}$ и $\bullet\text{NO}_2$ (Рисунок 6.7). Отметим, что наши расчеты не подтверждают предположения относительно первичного канала разложения 5-АДП и близких по структуре нитропиразолов, высказанные в литературе (см. Главу 1).

Для объяснения автокаталитической природы разложения 5-АДП были рассмотрены вторичные реакции разложения. Радикал $\bullet\text{E-R7}$ оказался кинетически очень стабильным по отношению к мономолекулярным реакциям (Рисунок 6.8). Следовательно, мы рассмотрели типичные бимолекулярные реакции $\bullet\text{E-R7}$ с **E1** (присоединение, перенос атома водорода). Вторичные реакции **E1** с $\bullet\text{E-R7}$ (и с $\bullet\text{NO}_2$) могут приводить к быстрому переносу водорода и образованию радикалов $\bullet\text{E-R9}$, $\bullet\text{E-R10}$ и $\bullet\text{E-R11}$ (Рисунки 6.9 и 6.10). Эти радикалы вместе с $\bullet\text{E-R7}$ находятся в равновесии на временном масштабе первичной реакции разложения 5-АДП. $\bullet\text{E-R7}$, $\bullet\text{E-R9}$, $\bullet\text{E-R10}$ и $\bullet\text{E-R11}$ затем могут присоединяться к **E1** с дальнейшим отщеплением $\bullet\text{NO}_2$ (Рисунок 6.12).

Расчетные результаты дополняют формальную кинетическую модель (Схема 6.1) с механистической точки зрения. Первичной реакцией разложения 5-АДП является радикальный отрыв $\bullet\text{NO}_2$. Однако, этот процесс протекает по сложному механизму, показанному на схеме 6.2, и приводит к образованию $\bullet\text{E-R7}$, а не $\bullet\text{E-R1}$ в качестве первичного продукта (Рисунки 6.5 и 6.7). Более того, расчеты показали, что радикал $\bullet\text{E-R7}$ легко вступает в реакцию с 5-АДП: сильно экзотермическая реакция протекает путем присоединения и ведет к образованию другого радикала $\bullet\text{NO}_2$ и интермедиата **E-D8**. Это качественно объясняет наблюдаемую в эксперименте автокаталитическую природу разложения 5-АДП. Важно отметить, что вторичные реакции исходного реагента с радикалом $\bullet\text{NO}_2$, часто рассматриваемые в механизмах разложения энергетических соединений, не могут конкурировать с реакциями с $\bullet\text{E-R7}$ в присоединении 5-АДП (Рисунок 6.10 и 6.11). $\bullet\text{E-R7}$ и $\bullet\text{NO}_2$ образуются как первичные продукты с одинаковой скоростью (Схема 6.2), и $\bullet\text{E-R7}$ присоединяется 5АДП, образуя еще один $\bullet\text{NO}_2$. Таким образом, механизм разложения оказался более сложным, чем предполагалось по результатам формального кинетического анализа экспериментальных данных.

Рассчитанные активационные барьеры первичной (~52 ккал/моль, рис. 6.7) и вторичной (~ 12 ккал/моль, рис. 6.12) реакций разложения, однако, не совпадают с полученными экспериментально энергиями активации разложения в растворе и автокаталитической стадии разложения (раздел 6.1). В действительности, процессы, происходящие в твердой фазе и в расплаве гораздо сложнее, и модель на схеме 6.1 или модели, применявшиеся в кинетическом анализе, остаются формальными, каждая феноменологическая стадия эффективно содержит в себе несколько элементарных реакций. Например, экспериментально полученная энергия активации автокаталитической стадии (52.9 ккал/моль), очевидно, слишком высока для элементарной реакции отрыва радикала. Однако, высокие значения предэкспонента ($\lg A \sim 23$) в некоторой степени это компенсируют. Более того, значения, полученные из ДСК-экспериментов, по своей природе сильно отличаются от кинетики расхода вещества, и это не удивительно. ДСК-сигнал относится к выделению теплоты, т.е. экзотермическим реакциям, происходящим в образце. В то же время, большинство первичных реакций разложения очень эндотермичны и соответствуют процессу инициирования разложения. Таким образом, несмотря на то, что значения, полученные из ДСК экспериментов, отличны от кинетики первичных реакций разложения, эти данные являются взаимодополняющими. Возможно, следует ожидать лучшего согласия для соединений, с существенно экзотермическими первичными реакциями, или для экспериментов с использованием метода термогравиметрии, где напрямую измеряется потеря массы. Схема 6.3 обобщает результаты этой главы, полученные экспериментально и методами квантовой химии.

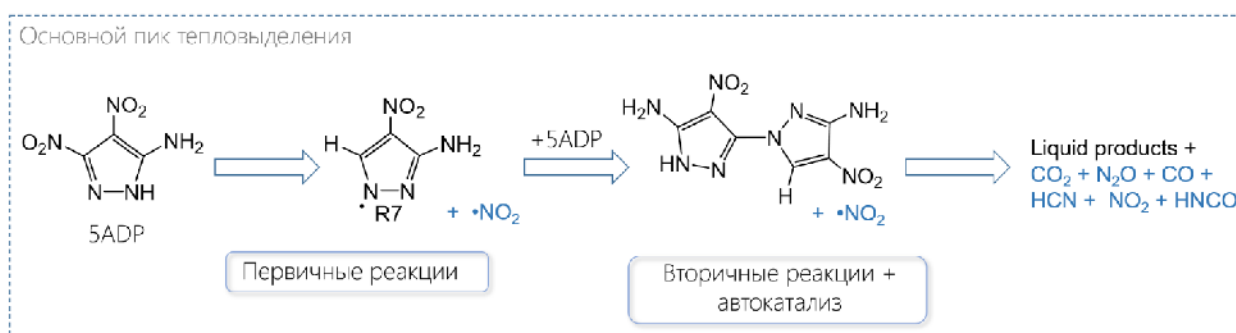


Схема 6.3 Феноменологическая схема разложения 5-АДП. Экспериментально детектированные продукты отмечены синим цветом.

ОСНОВНЫЕ 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 термолиза.

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 термолиза 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, $\lg A = 13.7$.

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, $\lg A = 12.9$. 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю, Виталию Георгиевичу Киселеву, за помощь и поддержку во всех аспектах – в учебе, науке и жизни – на длинном совместном пути от моего второго курса бакалавриата до настоящего момента.

Автор также благодарит Нину Павловну Грицан за плодотворные обсуждения, советы, поддержку при подготовке данной работы и возможность работать в ее лаборатории. Автор признателен коллеге по лаборатории Дмитрию Евгеньевичу Горбунову за техническую и моральную поддержку расчетов, помощь в освоении новых методов, и всему коллективу лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН за дружескую атмосферу на протяжении всего времени работы.

Автор выражает признательность Никите Вадимовичу Муравьеву за обучение экспериментальным техникам исследования энергетических соединений и совместную плодотворную работу в Москве. Автор благодарит также Константина Александровича Моногарова за техническую поддержку экспериментов, Игоря Николаевича Мельникова за завершение некоторых экспериментов, Аллу Николаевну Пивкину за возможность поработать в ее лаборатории и весь коллектив лаборатории энергетических материалов ФИЦ ХФ РАН за теплый прием во время стажировки и помощь на всех этапах экспериментальных исследований.

Автор признателен сотрудникам кафедры химической и биологической физики, которые обучали, наставляли и поддерживали автора на протяжении всего обучения на кафедре, и своим одногруппникам за теплую атмосферу и интересное время, проведенное вместе.

Автор выражает благодарность своей маме, Раисе Александровне Шаховой, за всяческую поддержку на длинном и сложном пути от поступления в ФМШ до нынешнего момента. Также хотелось бы поблагодарить моего мужа, Александра Горна, за все преодоленные вместе трудности и разделенные радости, от момента поступления на физический факультет НГУ до защиты диссертации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nguyen M. T. Polynitrogen compounds: 1. Structure and stability of N₄ and N₅ systems // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2003. – Vol. 244, № 1. – P. 93-113.
2. Hirshberg B., Gerber R. B., Krylov A. I. Calculations predict a stable molecular crystal of N-8 // *Nature Chemistry*. – 2014. – Vol. 6, № 1. – P. 52-56.
3. Zhang J., Zeng Z., Lin H.-Q., Li Y.-L. Pressure-induced planar N₆ rings in potassium azide // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4, № 1. – P. 4358.
4. Sun M., Yin Y., Pang Z. Predicted new structures of polymeric nitrogen under 100–600GPa // *Computational Materials Science*. – 2015. – Vol. 98. – P. 399-404.
5. Greschner M. J., Zhang M., Majumdar A., Liu H., Peng F., Tse J. S., Yao Y. A New Allotrope of Nitrogen as High-Energy Density Material // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – Vol. 120, № 18. – P. 2920-2925.
6. Adeleke A. A., Greschner M. J., Majumdar A., Wan B., Liu H., Li Z., Gou H., Yao Y. Single-bonded allotrope of nitrogen predicted at high pressure // *Physical Review B*. – 2017. – Vol. 96, № 22. – P. 224104.
7. Bondarchuk S. V., Minaev B. F. Super high-energy density single-bonded trigonal nitrogen allotrope—a chemical twin of the cubic gauche form of nitrogen // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19, № 9. – P. 6698-6706.
8. Liu S., Zhao L., Yao M., Miao M., Liu B. Novel All-Nitrogen Molecular Crystals of Aromatic N₁₀ // *Advanced Science*. – 2020. – Vol. 7, № 10. – P. 1902320.
9. Vij A., Wilson W. W., Vij V., Tham F. S., Sheehy J. A., Christie K. O. Polynitrogen chemistry. Synthesis, characterization, and crystal structure of surprisingly stable fluoroantimonate salts of N-5(+) // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123, № 26. – P. 6308-6313.
10. Dixon D. A., Feller D., Christie K. O., Wilson W. W., Vij A., Vij V., Jenkins H. D. B., Olson R. M., Gordon M. S. Enthalpies of formation of gas-phase N-3, N-3(-), N-5(+), and N-5(-) from ab initio molecular orbital theory, stability predictions for N₅+N₃- and N₅+N₅-, and experimental evidence for the instability of N₅+N₃- // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126, № 3. – P. 834-843.
11. Eremets M. I., Gavriluk A. G., Trojan I. A., Dzivenko D. A., Boehler R. Single-bonded cubic form of nitrogen // *Nature Materials*. – 2004. – Vol. 3, № 8. – P. 558-563.
12. Samartzis P. C., Wodtke A. M. All-nitrogen chemistry: how far are we from N-60? // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2006. – Vol. 25, № 4. – P. 527-552.
13. Steele B. A., Stavrou E., Crowhurst J. C., Zaug J. M., Prakapenka V. B., Oleynik I. I. High-Pressure Synthesis of a Pentazolate Salt // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29, № 2. – P. 735-741.
14. Turnbull R., Hanfland M., Binns J., Martinez-Canales M., Frost M., Marques M., Howie R. T., Gregoryanz E. Unusually complex phase of dense nitrogen at extreme conditions // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9. – P. 6.
15. Duwal S., Ryu Y. J., Kim M., Yoo C. S., Bang S., Kim K., Hur N. H. Transformation of hydrazinium azide to molecular N-8 at 40 GPa // *Journal of Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 148, № 13. – P. 7.
16. Laniel D., Geneste G., Weck G., Mezouar M., Loubeyre P. Hexagonal Layered Polymeric Nitrogen Phase Synthesized near 250 GPa // *Physical Review Letters*. – 2019. – Vol. 122, № 6. – P. 066001.

17. Steele B. A., Oleynik I. I. Computational Discovery of New High-Nitrogen Energetic Materials // *Computational Approaches for Chemistry Under Extreme Conditions* / Goldman N. – Cham: Springer International Publishing, 2019. – P. 25-52.
18. Zhang C., Yang C., Hu B. C., Yu C. M., Zheng Z. S., Sun C. G. A Symmetric $\text{Co}(\text{N}-5)(2)(\text{H}_2\text{O})(4)$ High-Nitrogen Compound Formed by Cobalt(II) Cation Trapping of a Cyclo-N-5(-) Anion // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2017. – Vol. 56, № 16. – P. 4512-4514.
19. Zhang C., Sun C. G., Hu B. C., Yu C. M., Lu M. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N-5(-) in $(\text{N}-5)(6)(\text{H}_3\text{O})(3)(\text{NH}_4)(4)\text{Cl}$ // *Science*. – 2017. – Vol. 355, № 6323. – P. 374-376.
20. Xu Y. G., Wang Q., Shen C., Lin Q. H., Wang P. C., Lu M. A series of energetic metal pentazolate hydrates // *Nature*. – 2017. – Vol. 549, № 7670. – P. 78.
21. Sun C. G., Zhang C., Jiang C., Yang C., Du Y., Zhao Y., Hu B. C., Zheng Z. S., Christe K. O. Synthesis of AgN_5 and its extended 3D energetic framework // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9.
22. Xu Y. G., Lin Q. H., Wang P. C., Lu M. Syntheses, Crystal Structures and Properties of a Series of 3D Metal-Inorganic Frameworks Containing Pentazolate Anion // *Chemistry-an Asian Journal*. – 2018. – Vol. 13, № 13. – P. 1669-1673.
23. Li J. F., Sun L., Wang X. L., Zhu H. Y., Miao M. S. Simple Route to Metal cyclo-N-5(-) Salt: High-Pressure Synthesis of CuN_5 // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122, № 39. – P. 22339-22344.
24. Yang C., Zhang C., Zheng Z. S., Jiang C., Luo J., Du Y., Hu B. C., Sun C. G., Christe K. O. Synthesis and Characterization of cyclo-Pentazolate Salts of NH_4^+ , NH_3OH^+ , N_2H_5^+ , $\text{C}(\text{NH}_2)(3)^+$, and $\text{N}(\text{CH}_3)(4)^+$ // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140, № 48. – P. 16488-16494.
25. Zhao G., Kumar D., Hu L., Shreeve J. M. A Safe and Scaled-Up Route to Inert Ammonia Oxide Hydroxylammonium Azide ($\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2$), Hydrazinium Azide (H_5N_5), and Ammonium Azide (H_4N_4) // *ACS Applied Energy Materials*. – 2019. – P.
26. Xia K., Yuan J., Zheng X., Liu C., Gao H., Wu Q., Sun J. Predictions on High-Power Trivalent Metal Pentazolate Salts // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2019. – Vol. 10, № 20. – P. 6166-6173.
27. Klapötke T. M., Martin F. A., Stierstorfer J. C_2N_{14} : An Energetic and Highly Sensitive Binary Azidotetrazole // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Vol. 50, № 18. – P. 4227-4229.
28. Zhang Q. H., Shreeve J. M. Growing Catenated Nitrogen Atom Chains // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2013. – Vol. 52, № 34. – P. 8792-8794.
29. O'Sullivan O. T., Zdilla M. J. Properties and promise of catenated nitrogen systems as high-energy-density materials // *Chemical reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 12. – P. 5682-5744.
30. Dalinger I. L., Saponitsky K. Y., Shkineva T. K., Lempert D. B., Sheremetev A. B. Bipyrazole bearing ten nitro groups – a novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6, № 30. – P. 14780-14786.
31. Bölter M. F., Harter A., Klapötke T. M., Stierstorfer J. Isomers of Dinitropyrazoles: Synthesis, Comparison and Tuning of their Physicochemical Properties // *ChemPlusChem*. – 2018. – Vol. 83, № 8. – P. 804-811.
32. Wang Q., Shao Y., Lu M. Salt formation: route to improve energetic performance and molecular stability simultaneously // *Crystal Growth & Design*. – 2019. – Vol. 20, № 1. – P. 197-205.

33. Gospodinov I., Domasevitch K. V., Unger C. C., Klapötke T. M., Stierstorfer J. r. Midway between energetic molecular crystals and high-density energetic salts: Crystal engineering with hydrogen bonded chains of polynitro bipyrazoles // *Crystal Growth & Design*. – 2020. – Vol. 20, № 2. – P. 755-764.
34. Politzer P., Murray J. S. High performance, low sensitivity: conflicting or compatible? // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2016. – Vol. 41, № 3. – P. 414-425.
35. Klapötke T. M., Krumm B., Reith T., Unger C. C. Synthetic Routes to a Triazole and Tetrazole with Trinitroalkyl Substitution at Nitrogen // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – Vol. 83, № 17. – P. 10505-10509.
36. Tang Y., Kumar D., Shreeve J. n. M. Balancing Excellent Performance and High Thermal Stability in a Dinitropyrazole Fused 1,2,3,4-Tetrazine // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139, № 39. – P. 13684-13687.
37. Jia C. H., Li Y. C., Zhang S. J., Fei T., Pang S. P. Thermogravimetric analysis, kinetic study, and pyrolysis-GC/MS analysis of 1,1'-azobis-1,2,3-triazole and 4,4'-azobis-1,2,4-triazole // *Chemistry Central Journal*. – 2018. – Vol. 12.
38. Muravyev N. V., Bragin A. A., Monogarov K. A., Nikiforova A. S., Korlyukov A. A., Fomenkov I. V., Shishov N. I., Pivkina A. N. 5 - Amino - 3,4 - dinitropyrazole as a Promising Energetic Material // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2016. – Vol. 41, № 6. – P. 999-1005.
39. Peverati R., Truhlar D. G. Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2014. – Vol. 372, № 2011. – P. 20120476.
40. Henning G. F. Verfahren zur Darstellung eines Nitrokörpers aus Hexamethylentetramin // *German Patent*. – 1898. – Vol. 104.
41. O'Sullivan O. T., Zdilla M. J. Manganese - Mediated Linkage of Perchlorate to Aminotetrazoles Produces Twice the Energy Density of the Unmetalated Salt // *Chemistry—A European Journal*. – 2017. – Vol. 23, № 57. – P. 14138-14142.
42. *Chemistry and technology of explosives*. / Urbanski T., Laverton S., Orna W.: pergamon press Oxford, 1964.
43. Wilbrand J. Notiz über trinitrotoluol // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1863. – Vol. 128, № 2. – P. 178-179.
44. *High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics*. / Agrawal J. P.: John Wiley & Sons, 2010.
45. Deschamps J. R., Frisch M., Parrish D. Thermal expansion of HMX // *Journal of Chemical Crystallography*. – 2011. – Vol. 41, № 7. – P. 966-970.
46. Nair U., Sivabalan R., Gore G., Geetha M., Asthana S., Singh H. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2005. – Vol. 41, № 2. – P. 121-132.
47. Klapötke T. M. *Energetic materials encyclopedia* // *Energetic Materials Encyclopediade Gruyter*, 2018.
48. Muravyev N. V., Meerov D. B., Monogarov K. A., Melnikov I. N., Kosareva E. K., Fershtat L. L., Sheremetev A. B., Dalinger I. L., Fomenkov I. V., Pivkina A. N. Sensitivity of energetic materials: Evidence of thermodynamic factor on a large array of CHNOFCl compounds // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 421. – P. 129804.

49. Byrd E. F., Rice B. M. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – Vol. 110, № 3. – P. 1005-1013.
50. Klapotke T. M., Piercey D. G., Stierstorfer J. Amination of energetic anions: high-performing energetic materials // *Dalton Transactions*. – 2012. – Vol. 41, № 31. – P. 9451-9459.
51. Gao H. X., Shreeve J. M. Azole-Based Energetic Salts // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 111, № 11. – P. 7377-7436.
52. Zhang Q. H., Shreeve J. M. Energetic Ionic Liquids as Explosives and Propellant Fuels: A New Journey of Ionic Liquid Chemistry // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114, № 20. – P. 10527-10574.
53. Dippold A. A., Klapotke T. M. A Study of Dinitro-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diol and Derivatives: Design of High-Performance Insensitive Energetic Materials by the Introduction of N-Oxides // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135, № 26. – P. 9931-9938.
54. Klapotke T. M. High Energy Density Materials // *Book High Energy Density Materials / Editor*, 2007. – P. 85-121.
55. Jackson C. L., Wing J. F. On tribromtrinitrobenzol // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*. – Vol. 23 –JSTOR, 1887. – P. 138-148.
56. Latypov N. V., Bergman J., Langlet A., Wellmar U., Bemm U. Synthesis and reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene // *Tetrahedron*. – 1998. – Vol. 54, № 38. – P. 11525-11536.
57. Gunasekaran A., Trudell M. L., Boyer J. H. Dense energetic compounds of C, H, N, and O atoms IV nitro and azidofurazan derivatives // *Heteroatom Chemistry*. – 1994. – Vol. 5, № 5 - 6. – P. 441-446.
58. Becuwe A., Delclos A. Low - sensitivity explosive compounds for low vulnerability warheads // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 1993. – Vol. 18, № 1. – P. 1-10.
59. Shevelev S., Dalinger I. L. New in the Chemistry of Nitropyrazoles // *Russ. J. Org. Chem.* . – 1998. – Vol. 34. – P. 1071–1080.
60. Hervé G., Roussel C., Graindorge H. Selective Preparation of 3, 4, 5 - Trinitro - 1H - Pyrazole: A Stable All - Carbon - Nitrated Arene // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49, № 18. – P. 3177-3181.
61. Tang Y., He C., Jean'ne M. S. A furazan-fused pyrazole N-oxide via unusual cyclization // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5, № 9. – P. 4314-4319.
62. Curtius T. Neues vom Stickstoffwasserstoff // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1891. – Vol. 24, № 2. – P. 3341-3349.
63. *The Inorganic Azides.* / Fair H. D., Walker R. F.: Plenum Press, 1977.
64. Marcus H. J., Remanick A. The Reaction of Hydrazine with 3, 6-Diamino-s-tetrazine1 // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1963. – Vol. 28, № 9. – P. 2372-2375.
65. Bowden F. P., Williams a. H. Initiation and propagation of explosion in azides and fulminates // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1951. – Vol. 208, № 1093. – P. 176-188.
66. Vereshchagin L., Kuznetsova N., Kirillova L., Shcherbakov V., Sukhanov G., Gareev G. Reactions of 4-nitro-1, 2, 3-triazole with alkylating agents and compounds with activated multiple bonds // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1986. – Vol. 22, № 7. – P. 745-748.
67. Zhang Y., Parrish D. A., Jean'ne M. S. Derivatives of 5-nitro-1, 2, 3-2H-triazole–high performance energetic materials // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1, № 3. – P. 585-593.

68. Zhang Y., Du Z., Han Z., Zhao Z., Yao Q. Synthesis, Characterization, and Energetic Properties of N - Rich Salts of the 4, 5 - Dicyano - 2H - 1, 2, 3 - triazole Anion // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2015. – Vol. 40, № 6. – P. 960-964.
69. Zhang Y., Du Z., Han Z., Yao Q., Hu Z. Synthesis and thermal analysis of 2-methyl-4, 5-dicyano-2H-1, 2, 3-triazole // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – Vol. 124, № 1. – P. 529-537.
70. Klapötke T. M., Witkowski T. G. Nitrogen - Rich Energetic 1, 2, 5 - Oxadiazole - Tetrazole-Based Energetic Materials // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2015. – Vol. 40, № 3. – P. 366-373.
71. Roh J., Vávrová K., Hrabálek A. Synthesis and functionalization of 5 - substituted tetrazoles // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – Vol. 2012, № 31. – P. 6101-6118.
72. Wei C.-X., Bian M., Gong G.-H. Tetrazolium compounds: synthesis and applications in medicine // *Molecules*. – 2015. – Vol. 20, № 4. – P. 5528-5553.
73. Aromí G., Barrios L. A., Roubeau O., Gamez P. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2011. – Vol. 255, № 5-6. – P. 485-546.
74. Abele E., Abele R., Lukevics E. Oximes of five-membered heterocyclic compounds with three and four heteroatoms 2. Synthesis of derivatives, reactions, and biological activity // *Chemistry of heterocyclic compounds*. – 2008. – Vol. 44, № 7. – P. 769-792.
75. Ostrovskii V., Trifonov R., Popova E. Medicinal chemistry of tetrazoles // *Russian Chemical Bulletin*. – 2012. – Vol. 61, № 4. – P. 768-780.
76. Thiele J. Ueber Nitro- und Amidoguanidin // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1892. – Vol. 270, № 1-2. – P. 1-63.
77. von Denffer M., Klapötke T. M., Kramer G., Spieß G., Welch J. M., Heeb G. Improved Synthesis and X-Ray Structure of 5-Aminotetrazolium Nitrate // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2005. – Vol. 30, № 3. – P. 191-195.
78. Koldobskii G., Gerasimova E., Khokhryakova N., Shcherbinin M., Ostrovskii V., Soldatenko D., Lebedev V. Tetrazoles: XXXVI. Synthesis, structure, and properties of 5-nitrotetrazole // *Russian journal of organic chemistry*. – 1997. – Vol. 33, № 12. – P. 1771-1783.
79. Klapötke T. M., Mayer P., Miró Sabaté C., Welch J. M., Wiegand N. Simple, Nitrogen-Rich, Energetic Salts of 5-Nitrotetrazole // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47, № 13. – P. 6014-6027.
80. Klapötke T. M., Stierstorfer J. r. The CN7- anion // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131, № 3. – P. 1122-1134.
81. Fischer N., Izsák D., Klapötke T. M., Stierstorfer J. The Chemistry of 5-(Tetrazol-1-yl)-2H-tetrazole: An Extensive Study of Structural and Energetic Properties // *Chemistry – A European Journal*. – 2013. – Vol. 19, № 27. – P. 8948-8957.
82. Klapötke T. M., Mayr N., Stierstorfer J., Weyrauther M. Maximum Compaction of Ionic Organic Explosives: Bis(hydroxylammonium) 5,5' -Dinitromethyl-3,3' -bis(1,2,4-oxadiazolate) and its Derivatives // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20, № 5. – P. 1410-1417.
83. Klapötke T. M., Stierstorfer J. The New Energetic Compounds 1,5-Diaminotetrazolium and 5-Amino-1-methyltetrazolium Dinitramide – Synthesis, Characterization and Testing // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 2008, № 26. – P. 4055-4062.
84. Klapötke T. M., Sabaté C. M. Nitrogen-Rich Tetrazolium Azotetrazolate Salts: A New Family of Insensitive Energetic Materials // *Chemistry of Materials*. – 2008. – Vol. 20, № 5. – P. 1750-1763.

85. Klapötke T. M., Mayer P., Schulz A., Weigand J. J. 1,5-Diamino-4-methyltetrazolium Dinitramide // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127, № 7. – P. 2032-2033.
86. Klapötke T. M., Piercey D. G., Stierstorfer J. Amination of energetic anions: high-performing energetic materials // *Dalton Transactions*. – 2012. – Vol. 41, № 31. – P. 9451-9459.
87. Li Y. C., Qi C., Li S. H., Zhang H. J., Sun C. H., Yu Y. Z., Pang S. P. 1,1'-Azobis-1,2,3-triazole: A High-Nitrogen Compound with Stable N-8 Structure and Photochromism // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132, № 35. – P. 12172-12173.
88. Wu B., Yang H., Ju X., Lv C., Cheng G. // *New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, Czech Republic. – 2013. – P. 407-412.
89. Li Y., Chang P., Hu J., Chen T., Wang W. Process for preparation of 1,5-di(nitramino)tetrazole 4-amino-1,2,4-triazolium salt compound with high heat generation and energy, and its potential application in explosive mixture and solid propellant. // *Book Process for preparation of 1,5-di(nitramino)tetrazole 4-amino-1,2,4-triazolium salt compound with high heat generation and energy, and its potential application in explosive mixture and solid propellant.* / Editor, 2018.
90. Klapötke T. M., Piercey D. G. 1,1'-Azobis(tetrazole): A Highly Energetic Nitrogen-Rich Compound with a N-10 Chain // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50, № 7. – P. 2732-2734.
91. Tang Y. X., Yang H. W., Shen J. H., Wu B., Ju X. H., Lu C. X., Cheng G. B. Synthesis and characterization of 1,1'-azobis(5-methyltetrazole) // *New Journal of Chemistry*. – 2012. – Vol. 36, № 12. – P. 2447-2450.
92. Tang Y. X., Yang H. W., Wu B., Ju X. H., Lu C. X., Cheng G. B. Synthesis and Characterization of a Stable, Catenated N11 Energetic Salt // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2013. – Vol. 52, № 18. – P. 4875-4877.
93. Shang J., Zhang J. G., Zhang T. L., Shu Y. J., Zhang S. W., Huang H. S. Ab initio Study of Electronic Structure and Properties of Crystalline of 1,5-Diamino-1,2,3,4-tetrazole // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2011. – Vol. 29, № 2. – P. 217-222.
94. Gaponik P. N., Karavai V. P. Synthesis and Properties of 1,5-Diaminotetrazole // *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*. – 1984. № 12. – P. 1683-1686.
95. Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Dutova T. Y., Dutov M. D., Zhang T. L., Zhang J. G. Combustion of Derivatives of 1,5-Diaminotetrazole // *Combustion Explosion and Shock Waves*. – 2011. – Vol. 47, № 1. – P. 36-44.
96. Willer R. L., Henry R. A. Tetrazolo [1,5-b] [1,2,4] triazines - an alternate synthesis and chemistry // *Journal of Organic Chemistry*. – 1988. – Vol. 53, № 22. – P. 5371-5374.
97. Fischer G., Holl G., Klapötke T. M., Weigand J. J. A study on the thermal decomposition behavior of derivatives of 1,5-diamino-1H-tetrazole (DAT): A new family of energetic heterocyclic-based salts // *Thermochimica Acta*. – 2005. – Vol. 437, № 1-2. – P. 168-178.
98. Joo Y. H., Twamley B., Garg S., Shreeve J. M. Energetic nitrogen-rich derivatives of 1,5-diaminotetrazole // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2008. – Vol. 47, № 33. – P. 6236-6239.
99. Wu B. D., Li F. G., Zhang T. L., Yang L., Zhou Z. N., Zhang J. G. Preparation, Crystal Structure, and Thermal Decomposition of the Four-coordinated Zinc Compound Based on 1,5-Diaminotetrazole // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. – 2013. – Vol. 639, № 7. – P. 1248-1253.
100. Tang Y. X., Yang H. W., Cheng G. B. Recent Advanced Strategies for Extending the Nitrogen Chain in the Synthesis of High Nitrogen Compounds // *Synlett*. – 2013. – Vol. 24, № 17. – P. 2183-2187.
101. Taha M. A. M. Use of 1,5-diaminotetrazole in the synthesis of some fused heterocyclic compounds // *Journal of the Indian Chemical Society*. – 2005. – Vol. 82, № 2. – P. 172-174.

102. Li Z. M., Yuan Y. T., Zhang Y. Q., Liu L., Zhang S. J. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Energetic Copper(II) Complex based on 3,5-Dinitrobenzoic Acid and 1,5-Diaminotetrazole // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. – 2017. – Vol. 643, № 10. – P. 647-652.
103. Bi Y. G., Feng Y. A., Li Y., Wu B. D., Zhang T. L. Synthesis, structure, and thermal decomposition of two copper coordination compounds [Cu(DAT)(2)(PA)(2)] and [Cu (DAT)(2)(HTNR)(2)] with nitrogen rich 1,5-diaminotetrazole (DAT) // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2015. – Vol. 68, № 1. – P. 181-194.
104. Fischer D., Klapotke T. M., Stierstorfer J. 1,5-Di(nitramino)tetrazole: High Sensitivity and Superior Explosive Performance // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2015. – Vol. 54, № 35. – P. 10299-10302.
105. Lesnikovich A. I., Ivashkevich O. A., Levchik S. V., Balabanovich A. I., Gaponik P. N., Kulak A. A. Thermal decomposition of aminotetrazoles // *Thermochimica Acta*. – 2002. – Vol. 388, № 1-2. – P. 233-251.
106. He P., Zhang J. G., Feng L. N., Wang K., Zhang T. L., Zhang S. W. Theoretical study on the tautomerization of 1,5-diaminotetrazole (DAT) // *Journal of Molecular Modeling*. – 2014. – Vol. 20, № 10.
107. Kiselev V. G., Cheblakov P. B., Gritsan N. P. Tautomerism and Thermal Decomposition of Tetrazole: High-Level ab Initio Study // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 115, № 9. – P. 1743-1753.
108. Kiselev V. G., Gritsan N. P. Theoretical Study of the 5-Aminotetrazole Thermal Decomposition // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – Vol. 113, № 15. – P. 3677-3684.
109. Lyakhov A. S., Gaponik P. N., Voitekhovich S. V. 1,5-Diamino-1H-1,2,3,4-tetrazole // *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*. – 2001. – Vol. 57. – P. 185-186.
110. Gao A., Oyumi Y., Brill T. B. Thermal decomposition of energetic materials 49. Thermolysis routes of mono- and diaminotetrazoles // *Combustion and Flame*. – 1991. – Vol. 83, № 3. – P. 345-352.
111. Levchik S. V., Balabanovich A. I., Ivashkevich O. A., Lesnikovich A. I., Gaponik P. N., Costa L. The thermal decomposition of aminotetrazoles. Part 2. 1-methyl-5-aminotetrazole and 1,5-diaminotetrazole // *Thermochimica Acta*. – 1993. – Vol. 225, № 1. – P. 53-65.
112. He P., Zhang J. G., Feng L. N., Wang K., Zhang T. L., Zhang S. W. Theoretical kinetic study on the decomposition of 1, 5 - diaminotetrazole // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 28, № 6. – P. 423-427.
113. Suntsova M. A., Dorofeeva O. V. Prediction of enthalpies of sublimation of high-nitrogen energetic compounds: Modified Politzer model // *Journal of Molecular Graphics & Modelling*. – 2017. – Vol. 72. – P. 220-228.
114. Spear R. J., Elischer P. P. Studies of Stab Initiation - Sensitization of Lead Azide by Energetic Sensitizers // *Australian Journal of Chemistry*. – 1982. – Vol. 35, № 1. – P. 1-13.
115. Klapotke T. M., Sabate C. M. 5,5'-hydrazinebistetrazole: An oxidation-stable nitrogen-rich compound and starting material for the synthesis of 5,5'-azobistetrazolates // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. – 2007. – Vol. 633, № 15. – P. 2671-2677.
116. Zhang J. H., Shreeve J. M. 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfurazan and Its Derivatives: An Assembly of Diverse N-O Building Blocks for High-Performance Energetic Materials // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136, № 11. – P. 4437-4445.
117. Liu Y. J., Zhang J. H., Wang K. C., Li J. S., Zhang Q. H., Shreeve J. M. Bis(4-nitraminofurazanyl-3-azoxy)azofurazan and Derivatives: 1,2,5-Oxadiazole Structures and High-Performance Energetic Materials // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2016. – Vol. 55, № 38. – P. 11548-11551.

118. Wang Q., Lu T., Wang C. B., Fan G. J., Yin H. Q., Chen F. X. Synthesis of 5,5'-azoxybistetrazole via nitration and de-oxygen rearrangement of triazene // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 41, № 20. – P. 11512-11516.
119. Zhao X. X., Qi C., Zhang R. B., Zhang S. W., Li S. H., Pang S. P. The stability and decomposition mechanism of the catenated nitrogen compounds // *Journal of Molecular Modeling*. – 2015. – Vol. 21, № 9.
120. He P., Zhang J. G., Wu L., Wu J. T., Zhang T. L. Computational design and screening of promising energetic materials: Novel azobis(tetrazoles) with ten catenated nitrogen atoms chain // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 30, № 10.
121. Zhu W. H., Zhang C. C., Wei T., Xiao H. M. Computational Study of Energetic Nitrogen-Rich Derivatives of 1,1'- and 5,5'-Bridged Ditetrazoles // *Journal of Computational Chemistry*. – 2011. – Vol. 32, № 10. – P. 2298-2312.
122. Pimienta I., Patkowski K. Heats of formation and thermal stability of substituted 1,1-Azobis(tetrazole) compounds with an extended nitrogen chain // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2019. – Vol. 119, № 4. – P. 16.
123. DeYonker N. J., Cundari T. R., Wilson A. K. The correlation consistent composite approach (ccCA): An alternative to the Gaussian-n methods // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 124, № 11. – P. 114104.
124. DeYonker N. J., Grimes T., Yockel S., Dinescu A., Mintz B., Cundari T. R., Wilson A. K. The correlation-consistent composite approach: Application to the G3/99 test set // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 125, № 10. – P. 104111.
125. Kiselev V. G., Gritsan N. P. Theoretical study of the nitroalkane thermolysis. 1. Computation of the formation enthalpy of the nitroalkanes, their isomers and radical products // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112, № 19. – P. 4458-4464.
126. Nguyen M. T., Hang T. D., Gritsan N. P., Kiselev V. G. Comment on "Computational Study on the Vinyl Azide Decomposition" // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119, № 51. – P. 12906-12907.
127. Kiselev V. G. Comment on "Decomposition mechanisms of trinitroalkyl compounds: a theoretical study from aliphatic to aromatic nitro compounds" by G. Fayet, P. Rotureau, B. Minisini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 6614 // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17, № 15. – P. 10283-10284.
128. Kiselev V. G., Goldsmith C. F. Accurate Prediction of Bond Dissociation Energies and Barrier Heights for High-Energy Caged Nitro and Nitroamino Compounds Using a Coupled Cluster Theory // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – Vol. 123, № 23. – P. 4883-4890.
129. Dalinger I. L., Suponitsky K. Y., Pivkina A. N., Sheremetev A. B. Novel Melt-Castable Energetic Pyrazole: A Pyrazolyl-Furazan Framework Bearing Five Nitro Groups // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2016. – Vol. 41, № 5. – P. 789-792.
130. Yin P., Zhang J., Mitchell L. A., Parrish D. A., Shreeve J. n. M. 3,6-Dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole-Based Multipurpose Energetic Materials through Versatile N-Functionalization Strategies // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – Vol. 55, № 41. – P. 12895-12897.
131. Bragin A., Pivkina A., Muravyev N., Monogarov K., Gryzlova O., Shkineva T., Dalinger I. Thermal Decomposition of Nitropyrazoles // *Physics Procedia*. – 2015. – Vol. 72. – P. 358-361.
132. Price D. GrIMEx: Development of a Novel, Green IM Comp B Replacement // *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium* –, 2016. –

133. Ritums J., Oscarson C., Liljedahl M., Goede P., Dudek K., Heiche U. Evaluation of 3 (5), 4-dinitropyrazole (DNP) as a new melt cast matrix // 45th Conference (International) of the Fraunhofer ICT Proceedings -, 2014. – P. 1-12.
134. Dubikhin V. V., Nazin G. M., Prokudin V. G., Aliev Z. G., Vatsadze I. A., Shevelev S. A., Dalinger I. L. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of nitropyrazoles // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – Vol. 64, № 1. – P. 127-131.
135. Sinditskii V. P., Smirnov S. P., Egorshv V. Y., Chernyi A. N., Shkineva T. K., Palysaeva N. V., Suponitsky K. Y., Dalinger I. L. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles // Thermochemica Acta. – 2017. – Vol. 651. – P. 83-99.
136. Dalinger I., Pivkina A., Gryzlova O., Korolev V., Pivina T., Nelubina Y. V., Shevelev S., Muravyev N., Monogarov K., Frolov Y. V. Polynitropyrazoles as new environment-friendly energetic materials: experimental and computer-aided study of thermal decomposition // Proc. 38th Int. Pyrotech. Semin. Denver, CO, USA. – 2012. – P. 479-493.
137. Li H., Zhang L., Petrutik N., Wang K., Ma Q., Shem-Tov D., Zhao F., Gozin M. Molecular and crystal features of thermostable energetic materials: guidelines for architecture of “bridged” compounds // ACS central science. – 2019. – Vol. 6, № 1. – P. 54-75.
138. Ek S., Latypov N. V. Four Syntheses of 4 - Amino - 3, 5 - dinitropyrazole // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2014. – Vol. 51, № 6. – P. 1621-1627.
139. Dubikhin V., Nazin G., Prokudin V., Aliev Z., Dalinger I., Shevelev S. Thermal stability of 3, 4, 5-trinitropyrazole and its ammonium salt // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – Vol. 9, № 2. – P. 211-217.
140. Lebedev V., Matyushin Y. N., Inozemtcev Y. O., Dalinger I., Shevelev S., Fomenkov I. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles // INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE-FRAUNHOFER INSTITUT FUR CHEMISCHE TECHNOLOGIE – FRAUNHOFER-INSTITUT FUR CHEMISCHE TECHNOLOGIE, 1998. – P. P180-P180.
141. Dalinger I. L., Vatsadze I. A., Shkineva T. K., Kormanov A. V., Struchkova M. I., Suponitsky K. Y., Bragin A. A., Monogarov K. A., Sinditskii V. P., Sheremetev A. B. Novel Highly Energetic Pyrazoles: N - Trinitromethyl - Substituted Nitropyrazoles // Chemistry–An Asian Journal. – 2015. – Vol. 10, № 9. – P. 1987-1996.
142. Yin P., Parrish D. A., Shreeve J. n. M. Energetic multifunctionalized nitraminopyrazoles and their ionic derivatives: Ternary hydrogen-bond induced high energy density materials // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – Vol. 137, № 14. – P. 4778-4786.
143. Li C., Liang L., Wang K., Bian C., Zhang J., Zhou Z. Polynitro-substituted bispyrazoles: a new family of high-performance energetic materials // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2, № 42. – P. 18097-18105.
144. Schulze M. C., Scott B. L., Chavez D. E. A high density pyrazolo-triazine explosive (PTX) // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, № 35. – P. 17963-17965.
145. Wang Y.-L., Zhao F.-Q., Ji Y.-P., Pan Q., Yi J.-H., An T., Wang W., Yu T., Lu X.-M. Synthesis and thermal behaviors of 4-amino-3,5-dinitro-1H-pyrazole // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2012. – Vol. 98. – P. 231-235.
146. Wang L. X., Wu J., Yi C. H., Zou H. T., Gan H. L., Li S. N. Assemblies of energetic 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan on single-walled carbon nanotubes // Computational and Theoretical Chemistry. – 2012. – Vol. 982. – P. 66-73.
147. Lobbecke S., Pfeil A., Krause H. H., Sauer J., Holland U. Thermoanalytical screening of nitrogen-rich substances // Propellants Explosives Pyrotechnics. – 1999. – Vol. 24, № 3. – P. 168-175.

148. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems // Zeitschrift für Physik. – 1930. – Vol. 61, № 1. – P. 126-148.
149. Introduction to computational chemistry. / Jensen F.: John Wiley & Sons, 2017. – 124-125 p.
150. Hattig C., Klopper W., Kohn A., Tew D. P. Explicitly correlated electrons in molecules // Chemical reviews. – 2012. – Vol. 112, № 1. – P. 4-74.
151. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. – 1964. – Vol. 136. – P. 864.
152. Kohn W., Sham L. // Phys. Rev. A. – 1965. – Vol. 140. – P. 1133.
153. Perdew J. P., Schmidt K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy // AIP Conference Proceedings. – 2001. – Vol. 577, № 1. – P. 1-20.
154. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, John Wiley & Sons: New York. / Cramer C., 2002.
155. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // Canadian Journal of Physics. – 1980. – Vol. 59. – P. 1200.
156. Perdew J. P., Wang Y. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas // Physical Review B. – 1992. – Vol. 46, № 20. – P. 12947.
157. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Physical Review A. – 1988. – Vol. 38, № 6. – P. 3098-3100.
158. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865-3868.
159. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Physical Review B. – 1988. – Vol. 37, № 2. – P. 785-789.
160. Introduction to computational chemistry. / Jensen F.: John Wiley & Sons, 2017. – 245-260 p.
161. Becke A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior // Physical Review A. – 1988. – Vol. 38, № 6. – P. 3098-3100.
162. Becke A. D. Density - functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // The Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98, № 7. – P. 5648-5652.
163. Goerigk L., Grimme S. Double - hybrid density functionals // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2014. – Vol. 4, № 6. – P. 576-600.
164. Medvedev M. G., Bushmarinov I. S., Sun J., Perdew J. P., Lyssenko K. A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional // Science. – 2017. – Vol. 355, № 6320. – P. 49-52.
165. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // Theoretical Chemistry Accounts. – 2008. – Vol. 120, № 1-3. – P. 215-241.
166. Stoll H., Pavlidou C. M. E., Preuß H. On the calculation of correlation energies in the spin-density functional formalism // Theoretica chimica acta. – 1978. – Vol. 49, № 2. – P. 143-149.
167. Pople J. A., Head - Gordon M., Raghavachari K. Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies // The Journal of Chemical Physics. – 1987. – Vol. 87, № 10. – P. 5968-5975.
168. Cremer D. Møller–Plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2011. – Vol. 1, № 4. – P. 509-530.

169. Introduction to computational chemistry. / Jensen F.: John Wiley & Sons, 2017.
170. Barthelat J. C., Pelissier M., Durand P. Analytical Relativistic Self-Consistent-Field Calculations for Atoms // *Physical Review A*. – 1980. – Vol. 21, № 6. – P. 1773-1785.
171. Raghavachari K. T., G.W.; Pople, G.A.; Headgordon, M. A 5th-order Perturbation Comparison of electron correlation theories // *Chemical Physics Letters*. – 1989. – Vol. 157, № 6. – P. 479-483.
172. Helgaker T., Klopper W., Koch H., Noga J. Basis-set convergence of correlated calculations on water // *Journal of Chemical Physics*. – 1997. – Vol. 106, № 23. – P. 9639-9646.
173. Tew D. P., Klopper W., Neiss C., Hättig C. Quintuple-zeta quality coupled-cluster correlation energies with triple-zeta basis sets // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – Vol. 9, № 16. – P. 1921-1930.
174. Kohn A. Explicitly correlated connected triple excitations in coupled-cluster theory // *Journal of Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 130, № 13.
175. Lee T. J., Taylor P. R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 1989. – Vol. 36, № S23. – P. 199-207.
176. Dunning T. H., Peterson K. A., Wilson A. K. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited // *Journal of Chemical Physics*. – 2001. – Vol. 114, № 21. – P. 9244-9253.
177. Jensen F. The basis set convergence of the Hartree-Fock energy for H-3(+), Li-2 and N-2 // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2000. – Vol. 104, № 6. – P. 484-490.
178. Kato T. On the eigenfunctions of many - particle systems in quantum mechanics // *Communications on Pure and Applied Mathematics*. – 1957. – Vol. 10, № 2. – P. 151-177.
179. Tew D. P., Klopper W., Helgaker T. Electron correlation: The many - body problem at the heart of chemistry // *Journal of computational chemistry*. – 2007. – Vol. 28, № 8. – P. 1307-1320.
180. Kong L. G., Bischoff F. A., Valeev E. F. Explicitly Correlated R12/F12 Methods for Electronic Structure // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112, № 1. – P. 75-107.
181. Saebo S., Pulay P. The local correlation treatment. II. Implementation and tests // *The Journal of Chemical Physics*. – 1988. – Vol. 88, № 3. – P. 1884-1890.
182. Sæbø S., Pulay P. Local configuration interaction: An efficient approach for larger molecules // *Chemical Physics Letters*. – 1985. – Vol. 113, № 1. – P. 13-18.
183. Schütz M., Yang J., Chan G. K.-L., Manby F. R., Werner H.-J. The orbital-specific virtual local triples correction: OSV-L(T) // *The Journal of Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 138, № 5. – P. 054109.
184. Werner H.-J., Schütz M. An efficient local coupled cluster method for accurate thermochemistry of large systems // *The Journal of Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 135, № 14. – P. 144116.
185. Neese F., Wennmohs F., Hansen A. Efficient and accurate local approximations to coupled-electron pair approaches: An attempt to revive the pair natural orbital method // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 130, № 11. – P. 114108.
186. Tew D. P., Helmich B., Hättig C. Local explicitly correlated second-order Møller–Plesset perturbation theory with pair natural orbitals // *The Journal of Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 135, № 7. – P. 074107.
187. Yang J., Kurashige Y., Manby F. R., Chan G. K. L. Tensor factorizations of local second-order Møller–Plesset theory // *The Journal of Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 134, № 4. – P. 044123.

188. Yang J., Chan G. K.-L., Manby F. R., Schütz M., Werner H.-J. The orbital-specific-virtual local coupled cluster singles and doubles method // *The Journal of Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 136, № 14. – P. 144105.
189. Krause C., Werner H.-J. Comparison of explicitly correlated local coupled-cluster methods with various choices of virtual orbitals // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 14, № 21. – P. 7591-7604.
190. Pinski P., Riplinger C., Valeev E. F., Neese F. Sparse maps—A systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. I. An efficient and simple linear scaling local MP2 method that uses an intermediate basis of pair natural orbitals // *The Journal of Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 143, № 3. – P. 034108.
191. Pulay P. Localizability of dynamic electron correlation // *Chemical Physics Letters*. – 1983. – Vol. 100, № 2. – P. 151-154.
192. Nesbet R. K. Electronic Correlation in Atoms and Molecules // *Advances in Chemical Physics*, 1965. – P. 321-363.
193. Riplinger C., Pinski P., Becker U., Valeev E. F., Neese F. Sparse maps—A systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. II. Linear scaling domain based pair natural orbital coupled cluster theory // *The Journal of Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 144, № 2. – P. 024109.
194. Riplinger C., Sandhoefer B., Hansen A., Neese F. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals // *The Journal of Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 139, № 13. – P. 134101.
195. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // *WIREs Computational Molecular Science*. – 2018. – Vol. 8, № 1. – P. e1327.
196. M. J. Frisch G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. *Gaussian 09* // *Book Gaussian 09* / Editor Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
197. H.-J. Werner P. J. K., G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Györfly, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklaß, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang. *MOLPRO, a package of ab initio programs* // *Book MOLPRO, a package of ab initio programs* / Editor. – Cardiff, UK, 2012.
198. Hratchian H. P., Schlegel H. B. Accurate reaction paths using a Hessian based predictor–corrector integrator // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – Vol. 120, № 21. – P. 9918-9924.
199. Kiselev V. G. Comment on “Decomposition mechanisms of trinitroalkyl compounds: a theoretical study from aliphatic to aromatic nitro compounds” by G. Fayet, P. Rotureau, B. Minisini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 6614 // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17, № 15. – P. 10283-10284.

200. Parkhomenko D. A., Edeleva M. V., Kiselev V. G., Bagryanskaya E. G. pH-sensitive C-ON bond homolysis of alkoxyamines of imidazoline series: a theoretical study // *J Phys Chem B*. – 2014. – Vol. 118, № 20. – P. 5542-50.
201. Irkutsk Supercomputer Center of SB RAS, <http://hpc.icc.ru> –URL: <http://hpc.icc.ru>
202. Информационно-вычислительный центр Новосибирского государственного университета, <http://nusc.nsu.ru> //.
203. R. Dennington T. K., J. Millam. GaussView, // Book GaussView, / EditorSemichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.
204. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. <http://www.chemcraftprog.com> // Book Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. <http://www.chemcraftprog.com> / Editor.
205. Mennucci B., Tomasi J. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries // *The Journal of Chemical Physics*. – 1997. – Vol. 106, № 12. – P. 5151-5158.
206. Cancès E., Mennucci B., Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics // *The Journal of Chemical Physics*. – 1997. – Vol. 107, № 8. – P. 3032-3041.
207. Vázquez J., Demaison J., López-González J., Boggs J. E., Rudolph H. Experimental and ab initio equilibrium structure and harmonic force field of 1, 2, 5-oxadiazole // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 2001. – Vol. 207, № 2. – P. 224-237.
208. Martin J. M., de Oliveira G. Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry—W1 and W2 theory // *The Journal of chemical physics*. – 1999. – Vol. 111, № 5. – P. 1843-1856.
209. Curtiss L. A., Raghavachari K., Redfern P. C., Pople J. A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation // *The Journal of Chemical Physics*. – 1997. – Vol. 106, № 3. – P. 1063-1079.
210. Shakhova M. V., Muravyev N. V., Gritsan N. P., Kiselev V. G. Thermochemistry, Tautomerism, and Thermal Decomposition of 1,5-Diaminotetrazole: A High-Level ab Initio Study // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2018. – Vol. 122, № 15. – P. 3939-3949.
211. Friedman H. L. Kinetics of thermal degradation of char - forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic // *Journal of polymer science part C: polymer symposia*. – Vol. 6 – Wiley Online Library, 1964. – P. 183-195.
212. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochimica acta*. – 2011. – Vol. 520, № 1-2. – P. 1-19.
213. Muravyev N. V., Pivkina A. N., Koga N. Critical appraisal of kinetic calculation methods applied to overlapping multistep reactions // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, № 12. – P. 2298.
214. Muravyev N. THINKS—Free open-source thermokinetic software (<http://thinks.chemphys.ru/>) // Book THINKS—Free open-source thermokinetic software (<http://thinks.chemphys.ru/>) / EditorMoscow, 2016.
215. Gorn M. V., Monogarov K. A., Dalinger I. L., Melnikov I. N., Kiselev V. G., Muravyev N. V. Pressure DSC for energetic materials. Part 2. Switching between evaporation and thermal decomposition of 3,5-dinitropyrazole // *Thermochimica Acta*. – 2020. – Vol. 690. – P. 178697.
216. N. V. Muravyev, M. V. Gorn, I. N. Melnikov, K. A. Monogarov, B. L. Korsunskii, I. L. Dalinger, A. N. Pivkina, Kiselev V. G. Autocatalytic Decomposition of Energetic Materials: Interplay of Theory

and Thermal Analysis in the Study of 5-Amino-3,4-Dinitropyrazole Thermolysis // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022.10.1039/D1CP04663B.

217. Prokudin V., Poplavsky V., Ostrovskii V. Mechanism of the monomolecular thermal decomposition of 1, 5- and 2, 5-disubstituted tetrazoles // Russian chemical bulletin. – 1996. – Vol. 45, № 9. – P. 2094-2100.

218. Davis J. H., Goddard III W. A. Electronic states of aminonitrene (1, 1-diazine). A study of the endwise bonding of dinitrogen // Journal of the American Chemical Society. – 1977. – Vol. 99, № 22. – P. 7111-7121.

219. Hoffmann M. R., Kuhler K. A theoretical study of low - lying electronic states of aminonitrene, phosphinonitrene, and phosphinocarbene // The Journal of chemical physics. – 1991. – Vol. 94, № 12. – P. 8029-8039.

220. Vyazovkin S., Lesnikovich A. Interpretation of the dependence of the effective values of kinetic parameters on the degree of transformation // Thermochemica acta. – 1988. – Vol. 128. – P. 69-73.

221. Minkin V. I., Garnovskii A. D., Elguero J., Katritzky A. R., Denisko O. V. The Tautomerism of Heterocycles: Five-membered Rings with Two or More Heteroatoms // Advances in Heterocyclic Chemistry / Katritzky A. R. Academic Press, 2000. – P. 157-323.

222. Alkorta I., Blanco F., Elguero J., Claramunt R. M. The azido-tetrazole and diazo-1,2,3-triazole tautomerism in six-membered heteroaromatic rings and their relationships with aromaticity: Azines and perimidine // Tetrahedron. – 2010. – Vol. 66, № 15. – P. 2863-2868.

223. Bondi A. van der Waals volumes and radii // The Journal of physical chemistry. – 1964. – Vol. 68, № 3. – P. 441-451.

224. Malow M., Wehrstedt K. D., Neuenfeld S. On the explosive properties of 1H-benzotriazole and 1H-1,2,3-triazole // Tetrahedron Letters. – 2007. – Vol. 48, № 7. – P. 1233-1235.

225. Klapotke T. M., Stein M., Stierstorfer J. Salts of 1H-Tetrazole - Synthesis, characterization and properties // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. – 2008. – Vol. 634, № 10. – P. 1711-1723.

226. Levchik S. V., Ivashkevich O. A., Balabanovich A. I., Lesnikovich A. I., Gaponik P. N., Costa L. Thermal Decomposition of Aminotetrazoles. 1. 5-Aminotetrazole // Thermochemica Acta. – 1992. – Vol. 207. – P. 115-130.

227. Williams M. M., McEwan W. S., Henry R. A. The Heats of Combustion of Substituted Triazoles, Tetrazoles and Related High Nitrogen Compounds // The Journal of Physical Chemistry. – 1957. – Vol. 61, № 3. – P. 261-267.

228. Koga N. A review of the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by the thermoanalytical study of solid-state reactions: The kinetic compensation effect // Thermochemica Acta. – 1994. – Vol. 244. – P. 1-20.

229. Koga N., Šesták J. Kinetic compensation effect as a mathematical consequence of the exponential rate constant // Thermochemica Acta. – 1991. – Vol. 182, № 2. – P. 201-208.

230. Vyazovkin S. Isoconversional methodology // Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes Springer, 2015. – P. 27-62.

231. Brill T. B., James K. J. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives // Chemical Reviews. – 1993. – Vol. 93, № 8. – P. 2667-2692.

232. Dalinger I., Shevelev S., Korolev V., Khakimov D., Pivina T., Pivkina A., Ordzhonikidze O., Frolov Y. Chemistry and thermal decomposition of trinitropyrazoles // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2011. – Vol. 105, № 2. – P. 509-516.

233. Назин Г. М., Манелис Г. Б. Термическое разложение алифатических нитросоединений // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 4. – С. 327-337.
234. da Silva G. Thermal decomposition of pyrazole to vinylcarbene+N₂: A first principles/RRKM study // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 474, № 1. – P. 13-17.
235. Reactive intermediate chemistry. / Moss R. A. P. M. J. M. – Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2004.
236. Kiselev V. G., Swinnen S., Nguyen V. S., Gritsan N. P., Nguyen M. T. Fast Reactions of Hydroxycarbenes: Tunneling Effect versus Bimolecular Processes // The Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Vol. 114, № 17. – P. 5573-5579.
237. Schreiner P. R. Tunneling Control of Chemical Reactions: The Third Reactivity Paradigm // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – Vol. 139, № 43. – P. 15276-15283.
238. Schreiner P. R., Reisenauer H. P., Ley D., Gerbig D., Wu C.-H., Allen W. D. Methylhydroxycarbene: Tunneling Control of a Chemical Reaction // Science. – 2011. – Vol. 332, № 6035. – P. 1300-1303.
239. Moyano E. L., Yranzo G. I., Elguero J. Flash Vacuum Pyrolysis of Pyrazoles as an Alternative Way to Study Vinylcarbenes // The Journal of Organic Chemistry. – 1998. – Vol. 63, № 23. – P. 8188-8191.
240. Lobbecke S., Schuppler H., Schweikert W., Schmid K. Thermal analysis of selected pyrazines and pyrazoles // INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE-FRAUNHOFER INSTITUT FUR CHEMISCHE TECHNOLOGIE –Berghausen; Fraunhofer-Institut fur Chemische Technologie; 1999, 2000. – P. P90-P90.
241. Sánchez-Rodríguez D., Eloussifi H., Farjas J., Roura P., Dammak M. Thermal gradients in thermal analysis experiments: criteria to prevent inaccuracies when determining sample temperature and kinetic parameters // Thermochemica Acta. – 2014. – Vol. 589. – P. 37-46.
242. Khichar M., Patidar L., Thynell S. T. Improvement and validation of a detailed reaction mechanism for thermal decomposition of RDX in liquid phase // Combustion and Flame. – 2018. – Vol. 198. – P. 455-465.
243. Patidar L., Khichar M., Thynell S. T. A comprehensive mechanism for liquid-phase decomposition of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraoctane (HMX): Thermolysis experiments and detailed kinetic modeling // Combustion and Flame. – 2020. – Vol. 212. – P. 67-78.
244. Chai J., Goldsmith C. F. Rate coefficients for fuel+NO₂: Predictive kinetics for HONO and HNO₂ formation // Proceedings of the Combustion Institute. – 2017. – Vol. 36, № 1. – P. 617-626.