

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 536.66+538.915+662.238

На правах рукописи

МЕЛЬНИКОВ ИГОРЬ НИКИТИЧ

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

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

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Киселев Виталий Георгиевич

Москва 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Перечень сокращений и обозначений.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Энергетические материалы и их основные характеристики.....	11
1.2 Общие закономерности термического разложения энергетических материалов.....	13
1.3 Литературные данные о кинетике термоллиза исследуемых соединений.....	16
1.3.1 Бициклические нитраминаы.....	16
1.3.2 Ароматические нитросоединения.....	20
1.3.3 Теоретические данные о механизме термоллиза гетероциклических ЭМ.....	21
1.3.4 Прогнозирование энтальпии образования ЭМ в газе и твердой фазе.....	23
1.4 Современные методы термического анализа: применение для определения кинетики и механизма термического разложения.....	24
1.5 Методы расчета электронной структуры.....	30
1.5.1 Метод Хартри-Фока.....	30
1.5.2 Теория функционала плотности.....	31
1.5.3 Теория связанных кластеров и ее локальные модификации.....	36
1.6 Заключение к Главе 1.....	42
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1 Термоаналитические эксперименты.....	43
2.1.1. Материалы, приборы и условия экспериментов.....	43
2.1.2. Термокинетический анализ.....	44
2.1.3 Определение энтальпии сублимации.....	48
2.2 Квантовохимические расчеты.....	50
2.2.1 Моделирование первичных и вторичных каналов разложения.....	50
2.2.2 Оценка влияния среды: модель поляризуемого континуума.....	55
2.2.3 Определение энтальпии образования в газовой фазе.....	56
2.2.4 Теоретическая оценка энтальпии сублимации.....	58
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРАМИНОВ.....	61
3.1 Термическое разложение бициклооктогена.....	61
3.1.1 Кинетика термического разложения в растворе при атмосферном давлении.....	61
3.1.2 Молекулярная структура и конформеры.....	64
3.1.3 Первичные реакции разложения.....	66
3.1.4 Вторичные реакции разложения.....	68

3.1.5 Первичные каналы разложения в модельных растворах.....	74
3.2 Термическое разложение нитрогликолюрилов.....	76
3.2.1 Кинетика термического разложения в твердой фазе при атмосферном давлении.....	76
3.2.2 Молекулярная структура и конформеры.....	85
3.2.3 Первичные реакции разложения.....	86
3.2.4 Вторичные реакции разложения.....	88
3.2.5 Первичные каналы разложения в модельных растворах.....	92
3.3 Обсуждение результатов.....	93
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ.....	97
4.1 Термическое разложение динитротриазолопиридина.....	97
4.1.1 Кинетика термического разложения в расплаве при повышенном давлении....	97
4.1.2 Молекулярная структура и таутомеры.....	100
4.1.3 Первичные реакции разложения в газовой фазе и модельных растворах.....	101
4.2 Термическое разложение динитробензотриазола.....	103
4.2.1 Кинетика термического разложения в расплаве при повышенном давлении. .	103
4.2.2 Молекулярная структура и таутомеры.....	107
4.2.3 Первичные реакции разложения в газовой фазе и модельных растворах.....	109
4.3 Обсуждение результатов.....	112
ГЛАВА 5. ТЕРМОХИМИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	114
5.1 Тестирование полуэмпирической методики расчета энтальпии образования в газовой фазе.....	114
5.2 Тестирование эмпирической методики прогнозирования энтальпии сублимации.....	119
5.3 Газофазная энтальпия образования С- и N- нитросоединений.....	123
5.4 Экспериментальное определение энтальпии сублимации С- и N- нитросоединений. .	125
5.5 Оценка твердофазной энтальпии образования С- и N- нитросоединений.....	127
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	129
БЛАГОДАРНОСТИ.....	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131

Перечень сокращений и обозначений

- ДТГ – первая производная по времени сигнала ТГА
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
МАО – максимальное абсолютное отклонение
ППЭ – поверхность потенциальной энергии
САО – среднее абсолютное отклонение
СКО – среднеквадратичная ошибка
СТА – синхронный термический анализ
ТГА- термogrавиметрический анализ
ХФ – метод Хартри-Фока
ЭМ – энергетические материалы
ЯМР – ядерный магнитный резонанс
ВСНМХ – 1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо[4,5-d]имидазол, бициклооктоген
ДВТ – 5,7-динитробензотриазол
ДФТ – теория функционала плотности
DINGU – 1,4-динитрогликолурил
DMNA – диметилнитрамин
DNTP – 6,8-динитро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиридин
ePT – расширенное уравнение Праута-Томпкинса
НМХ – октоген
КJMAE – обобщенное уравнение Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами-Ерофеева
PCM – модель поляризуемого континуума
RDX – гексоген
TNGU – 1,3,4,6-тетранитрогликолурил
35DNP – 3,5-динитропиридин
13DNB – 1,3-динитробензол
124Trz – 1,2,4-триазол
123Trz – 1,2,3-триазол

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Создание новых энергетических материалов (ЭМ), обладающих оптимальной энергетической эффективностью, высокой термической стабильностью и низкой чувствительностью к механическим воздействиям, является крайне актуальной научной проблемой. Одним из перспективных подходов к поиску ЭМ является синтез гетероаннелированных соединений, молекулярная структура которых состоит из различных пяти- и шестичленных гетероциклических фрагментов. Комбинирование различных гетероциклических фрагментов в молекулярной структуре соединений позволяет получать новые ЭМ с улучшенными энергетическими свойствами [1–4].

Функциональные свойства ЭМ прежде всего характеризуются параметрами детонации, однако наряду с ними также важно исследовать чувствительность к механическим и тепловым воздействиям, которая определяет безопасные условия обращения при хранении, транспортировке и промышленных операциях. Среди прочего, важной задачей является изучение и термической стабильности ЭМ. Кроме того, детальные сведения о кинетике и механизме термического разложения представляют большой интерес для построения моделей горения ЭМ, так как скорость горения определяется кинетикой элементарных реакций во фронте пламени и конденсированной фазе [5–7].

Цели и задачи исследования

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

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

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

Для достижения заявленной цели поставлены и решаются следующие задачи:

1. Построение формальных глобальных кинетических моделей термического разложения BCHMX, DINGU, TNGU, DNTP и DBT с использованием экспериментальных данных

термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии при атмосферном и повышенном давлении.

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

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

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

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

Научная новизна

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

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

связи) и молекулярных (нитро-нитритная перегруппировка) каналов разложения. Определены константы скорости первичных реакций разложения BCHMX, DINGU, TNGU, DNTP и DBT в газовой фазе, важные для описания глобальных процессов термолита и горения исследуемых энергетических соединений.

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость работы

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

Методы исследования

- Экспериментальное исследование термической стабильности гетероциклических ЭМ выполнялось комплексом методов термического анализа: (совмещенный) синхронный

термический анализ ДСК/ТГ, высокочувствительная калориметрия ДСК при атмосферном и повышенном давлении.

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

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

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается:

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

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

- применением надежных и апробированных методов современных высокоуровневых квантовохимических расчетов;

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

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

Положения, выносимые на защиту

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

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

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

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

Личный вклад автора

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

Апробация результатов

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

Публикации

Материалы диссертации вошли в 4 статьи, опубликованные в высокорейтинговых международных рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованные ВАК:

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

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

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

Объем и структура диссертации

Работа состоит из введения, литературного обзора, описания методики, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов. Диссертация изложена на 152 страницах, содержит 58 рисунков и 20 таблиц. Список литературы содержит 278 источников.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Энергетические материалы и их основные характеристики

Энергетическими материалами (ЭМ) называют индивидуальные химические соединения или их смеси, обладающие большим количеством энергии, запасенной в химических связях. Высвобождение энергии ЭМ происходит за счет сложной многостадийной реакции разложения вещества, которая может быть инициирована посредством внешнего воздействия: механического (удар, трение), теплового или электростатического. Процесс разложения может протекать как в виде медленного термического разложения, так и в форме горения и детонации, при этом все три режима взаимосвязаны и могут претерпевать взаимные переходы [8]. Особенностью двух последних режимов является наличие фронта превращения, который отделяет непрореагировавшее вещество от продуктов реакции и перемещается по образцу ЭМ.

Часто в литературе ЭМ разделяют на три категории: взрывчатые вещества, топлива и пиротехнические составы. В свою очередь, взрывчатые вещества разделяют на две основные категории: первичные и вторичные. Первичные взрывчатые вещества (инициирующие) обладают высокой чувствительностью к физическому воздействию и, как следствие, небезопасны для хранения или обращения с ними в больших количествах. Вторичные взрывчатые вещества нечувствительны, поэтому их можно безопасно хранить и снаряжать в больших количествах. Взрывчатые вещества характеризуются быстрым превращением конденсированного вещества в газ, который оказывает разрушающее воздействие на окружающую среду. Топлива используются для создания тяги за счет работы, создаваемой расширяющимися газообразными продуктами разложения. Пиротехнические составы — это механические смеси веществ, горение которых происходит без участия внешнего окислителя и сопровождается эффектами выделения тепла, света, звука, газа или их комбинации. С химической точки зрения, энергетические материалы обладают большим разнообразием. Детальная классификация ЭМ рассматривается в работах [9–11]. В данной работе мы сосредоточимся на рассмотрении соединений из группы вторичных взрывчатых веществ гетероциклической структуры.

Гетероциклические ЭМ представляют собой обширный класс органических соединений, в которых углеводородный каркас является топливной составляющей, а эксплозофорные функциональные группы ($-\text{NO}_2$, $-\text{ONO}_2$, N_3 , $-\text{N}=\text{N}-$, $\text{N}-\text{O}$, $-\text{NF}_2$) или фрагменты (NHNO_2 , $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{H}$ и $\text{N}(\text{O})=\text{NNO}_2$), присоединенные ковалентно или ионно к молекулярному каркасу, выполняют функцию окислителя. Высвобождение энергии происходит в результате реакции окисления атомов углерода и водорода с образованием стабильных газообразных

продуктов CO, CO₂, N₂, H₂O и др [12]. К настоящему времени синтезировано множество гетероциклических ЭМ на основе пяти- (пиразол, имидазол, оксодаiazол, триазол, тетразол) и шестичленных (пиридин, пиазин, тетразин и др.) гетероциклических каркасов, сопряженных через C-C, C-N, N-N связи, мостиковые фрагменты -N=N- или путем гетероаннелирования [1, 2, 13–16]. Среди достоинств таких соединений отмечают высокую плотность, положительную энтальпию образования, высокую термическую стабильность и низкую чувствительность к механическим воздействиям [1, 12].

Функциональные свойства ЭМ принято характеризовать при помощи детонационных параметров, таких как скорость детонации D , давление в точке Чепмена-Жуге P_{CJ} , теплота взрыва Q , удельный импульс I_{rel} и метательная способность η . Детонационные параметры определяются при помощи специально разработанных экспериментальных [17] и теоретических подходов [18]. Экспериментальное определение детонационных параметров требует наличие большого количества вещества (~10-100 г), что в случае новых ЭМ зачастую затруднено, поэтому их свойства оценивают с помощью расчетных полуэмпирических или эмпирических методов, реализованных в различных программных пакетах EXPLO5 [19], СНЕЕТАН [20] и др. Кроме того, для этой цели наиболее часто используют эмпирический метод Камлета-Якобса [21]. Детальный анализ различных методов прогнозирования детонационных свойств ЭМ рассматривается в недавней работе [18].

Теоретические методы прогнозирования детонационных параметров тесно связаны с молекулярной структурой соединения и его кристаллической упаковкой, которые определяются энтальпией образования ΔH_f^0 и плотностью ρ . Кроме того, значения этих двух величин используются для первичной оценки перспективности свойств новых ЭМ.

Энтальпия образования ЭМ количественно характеризует энергию, запасенную в химических связях соединения, которая высвобождается при разложении. Традиционно энтальпию образования принято определять на основе калориметрических экспериментов сгорания. Однако, данный подход не всегда применим для новых соединений, синтезированных в малых количествах, поэтому используют теоретическую оценку по методу вклада групп [22] либо на основе комбинации квантовохимических расчетов для газовой фазы и расчетов энтальпии сублимации для кристаллической фазы [23].

Другим важным свойством ЭМ, непосредственно влияющим на возможность практического применения соединений, является чувствительность к внешним воздействиям. Чувствительность характеризует критический уровень воздействия на вещество, при котором может быть инициирован процесс горения или детонации. Выделяют несколько видов воздействия, для которых принято сообщать чувствительность, механическое – удар и трение, электростатическое, и тепловое [24]. В качестве количественной величины чувствительности к

механическим воздействиям общепринято минимальное значение силы или энергии воздействия на материал, которое с вероятностью 50% приводит к реагированию вещества в серии одинаковых экспериментов. Однако, наиболее важным фактором химического превращения ЭМ является нагрев. Чувствительность к тепловому воздействию принято называть термической стабильностью, которая характеризуется с помощью экстраполированного начала экзотермического пика термического разложения вещества, определяемого методом ДСК при нагревании с постоянной скоростью [25]. Кинетические закономерности разложения ЭМ используют как для прогнозирования безопасных условий обращения с опасными материалами, так и построения моделей горения топлив. В следующих разделах мы более детально рассмотрим методы, применяемые для решения этой задачи.

1.2 Общие закономерности термического разложения энергетических материалов

Многолетний опыт исследований закономерностей термического разложения ЭМ, систематизированный в работах [26–31], показывает, что распад ЭМ представляет собой сложный многостадийный физико-химический процесс. Детальный механизм разложения включает десятки элементарных реакций, которые могут протекать последовательно или параллельно. Каждая из элементарных реакций характеризуется своим набором кинетических параметров и температурной зависимостью. Конкуренция различных реакций обусловлена сложным полифункциональным строением ЭМ. Доминирующая роль конкретной реакции зависит как от агрегатного состояния реагента, так и условий протекания процесса (температура, давление).

Термическое разложение ЭМ довольно часто начинается с эндотермической реакции разрыва наиболее слабой связи в молекуле. В свою очередь, механизм химической реакции определяется молекулярным строением вещества. Типичными начальными стадиями разложения являются радикальные реакции разрыва связей C-NO₂ (нитроароматические соединения), N-NO₂ (нитрамины), O-NO₂ (нитроэфиры) либо молекулярных реакций согласованного раскрытия циклов (фуроксаны), отщепление N₂ (триазолы) и др. [26–29]. В тоже время, высвобождение энергии, запасенной в химических связях ЭМ, происходит при протекании вторичных экзотермических реакций, которые имеют значительно меньшие активационные барьеры. При этом, основной характеристикой реакции является константа скорости первой некаталитической стадии, которая преобладает в начале разложения [32].

Закономерности термического разложения ЭМ изучаются во всех трех агрегатных состояниях вещества. Исследования газофазных реакций имеют фундаментальный характер и направлены на установление реакций, инициирующих термическое разложение, а также дают

механистическое представление о процессах, протекающих в конденсированной фазе [27]. Кинетика реакций в жидкой фазе (расплаве) необходима для количественного моделирования процесса горения ЭМ [33–35]. В свою очередь, твердофазные процессы представляют интерес для определения безопасных условий обращения с ЭМ [27, 36]. Далее мы рассмотрим ключевые особенности процесса разложения для каждой фазы.

Наиболее простой вид механизма термического разложения ЭМ реализуется в газовой фазе при низком давлении, когда удастся исключить влияние среды, кристаллической решетки и бимолекулярные реакции. Многие ЭМ при нагревании легко переходят в газовую фазу без разложения, что используется для изучения закономерностей термолиза в парах. Оптимизация экспериментальных условий (давление, температура, введение ингибиторов цепных реакций и др.) позволяет из сложного многостадийного процесса выделить первую мономолекулярную стадию и определить ее кинетические параметры. Первичные мономолекулярные стадии в механизме разложения различных ЭМ достаточно разнообразны: например, гомолитический разрыв наиболее слабой связи с образованием свободных радикалов, перегруппировки, молекулярный распад, синхронное раскрытие циклов и др. Мономолекулярный характер реакции может сохраняться на протяжении всего процесса, когда скорость реакции и состав продуктов не зависят от давления. Такие реакции были установлены при распаде нитроалканов, азидов и фуроксанов [28, 37].

Термическое разложение в жидкой фазе исследуется в расплавах и разбавленных растворах ЭМ. Принято считать, что в большинстве случаев при переходе от газовой фазы к жидкому состоянию механизм реакции сохраняется. В частности, такие результаты получены для мономолекулярных радикальных реакций разрыва слабой связи и концертного раскрытия циклов [37]. С другой стороны, может происходить изменение механизма в связи с растворением газообразных продуктов в исходном образце. Жидкофазный термолиз ЭМ также осложняется автокаталитическими процессами, которые, как правило, носят кислотно-основной характер. Кроме того, разложение значительной части ЭМ сопровождается образованием оксидов азота, которые являются эффективными окислителями. Поэтому наличие в молекулах ЭМ легко окисляющихся групп (-ОН, -NH₂, -С(Н)О) служит причиной ускорения реакции [37, 38].

Термолиз ЭМ в жидкой фазе сопровождаются проявлением неспецифических и специфических эффектов среды. Например, одним из ключевых факторов, влияющих на скорость реакции, является полярность растворителя: установлено, что термолиз ЭМ ускоряется в расплавах и растворах полярных растворителей [37, 39]. В то же время, снижение скорости реакции при увеличении полярности растворителя объясняют уменьшением дипольного момента переходного состояния [40, 41].

Изучение закономерностей разложения ЭМ в разбавленных растворах позволяет исключить влияние эффектов кристаллической решетки, примесей и каталитических реакций. Кинетика таких реакций обычно описывается уравнением реакции первого порядка [32]. При исследовании термолита ЭМ в растворах предполагают инертность растворителя по отношению к исследуемому веществу. Однако, отсутствие взаимодействия трудно достоверно исключить при повышенных температурах эксперимента. Вопрос влияния растворителя на скорость разложения и механизм остается малоизученным. Систематический анализ влияния природы растворителя на скорость разложения обсуждается в обзоре [26] на примере гексогена (RDX). Отмечается, что полярные растворители по отношению к гексогену являются инертными, то есть скорость распада не изменяется по сравнению с расплавом. При этом во всех растворителях, содержащих реакционно способные связи С-Н, скорость распада увеличивается и проявляется дейтериевый кинетический изотопный эффект. На основе полученных результатов, авторы предполагают мономолекулярный механизм распада RDX для инертных растворителей и цепной механизм для растворителей, увеличивающих скорость распада. Влияние полярности растворителей на скорость разложения нитропиразолов и фуросанов исследовалась в недавних работах Назина [40, 41].

Термическое разложение ЭМ в твердой фазе происходит значительно медленнее, чем в жидкой и газовой фазах. Замедление реакции связывают с тормозящим эффектом кристаллической решетки, который определяется как отношение констант скорости разложения в жидкой фазе (k_l) к твердой фазе (k_s) [42]. Твердофазный термолит ЭМ, как правило сопровождается рядом физических процессов, которые могут влиять на величину экспериментального сигнала. Корсунский и Назин выделяют три ключевых эффекта, влияющих на скорость твердофазного разложения ЭМ [32].

- 1) Сублимация и разложение вещества в газовой фазе. При низких температурах сублимация практически не влияет на процесс разложения, однако, при температурах исследования термического разложения её роль возрастает, причем с ростом температуры она становится более выраженной. Для реакций радикального разрыва связей выполняется соотношение $k_g \approx k_l$. В свою очередь, константа скорости k_l типично связана с k_s , как $k_l/k_s \approx 100$. Таким образом, данное соотношение справедливо для отношения констант гомолитических реакций в газе и твердости $k_g/k_s \approx 100$. Роль газовой реакции уменьшается с уменьшением отношения k_l/k_s , что часто наблюдается для легкоплавких соединений, а также в некоторых реакциях, протекающих по согласованному механизму при $k_g < k_l$.
- 2) Эффект предплавления. Появление зародышей жидкой фазы в период предплавления существенно влияет на скорость реакций разложения. Как правило, при температуре на

10–15 градусов ниже T_m реакция ускоряется, и константа скорости k_s становится равной k_l . Использование констант скорости, полученных в области предплавления для построения аррениусовской зависимости даёт завышенное значение энергии активации. Между тем, измерения k_s часто проводятся именно в области предплавления, поскольку вдали от T_m реакция протекает слишком медленно.

- 3) Способ кристаллизации. Реакция в твёрдой фазе протекает преимущественно на дислокациях, сосредоточенных на поверхности зерен. Размеры зерен зависят от условий кристаллизации и варьируются в диапазоне от 200 до 1000 нм. Крупные зерна образуются при медленном охлаждении раствора или медленном испарении растворителя; и малые – при кристаллизации из пересыщенных растворов. По скорости разложения такие образцы могут существенно различаться. Любые примеси в кристаллах, включая остатки растворителя и воды, увеличивают скорость разложения. Поэтому измерения следует проводить на тщательно очищенных и высушенных образцах.

1.3 Литературные данные о кинетике термоллиза исследуемых соединений

1.3.1 Бициклические нитраминны

Среди гетероциклических соединений циклические нитраминны являются перспективными высокоэффективными ЭМ. К таким соединениям относятся структурные аналоги октогена (НМХ): 1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо[4,5-d]имидазол (бициклооктоген, ВСНМХ), 1,4-динитротетрагидроимидазо[4,5-d]имидазол-2,5(1Н,3Н)-дион (динитрогликолурил, DINGU) и 1,3,4,6-тетранитротетрагидроимидазо[4,5-d]имидазол-2,5(1Н,3Н)-дион (тетранитрогликолурил, Sorguyl, TNGU, Рисунок Рисунок). Способ получения DINGU открыт в 1888 г. [43], тогда как методы синтеза TNGU [44, 45] и ВСНМХ [46, 47] описаны во второй половине XX столетия. Модифицированные методы синтеза бициклических нитраминов предложены в работах [48–53].

Экспериментально измеренная кристаллическая плотность ВСНМХ составляет 1.86 г/см³ [54], DINGU – 1.94 г/см³ [49] и TNGU – 2.02 г/см³ [45]. Эти значения сопоставимы с плотностью НМХ (1.92 г/см³ [55]) и CL-20 (2.04 г/см³ [56]). Тем не менее, оценка энергетического потенциала данных соединений затруднена, так как сообщаемые в литературе значения энтальпии образования имеют широкий разброс (Таблица Таблица 1).



Рисунок 1 — Структурные формулы бициклических нитраминов BCHMX, DINGU, TNGU и родственных моноциклических нитраминов RDX (гексоген) и HMX (октоген)

Молекулярная структура DINGU и ВСНМХ по данным рентгеноструктурных исследований [54, 53, 78] представляет собой напряженный бициклический каркас в форме «бабочки». Квантовохимические расчеты [79] показывают, что молекулярная структура TNGU имеет аналогичный вид. Кроме того, DINGU и TNGU в газовой фазе могут существовать в форме *цис*- и *транс*-изомеров [76, 79, 80].

Термическое разложение ВСНМХ экспериментально исследовалось в твердой фазе [67, 69, 70], в растворах [67, 68] и в расплаве [81]. Сведения о газофазном термоллизе ВСНМХ отсутствуют из-за низкого значения давления насыщенных паров [68]. Литературные данные демонстрируют широкий разброс кинетических параметров термического разложения ВСНМХ в конденсированной фазе, которые установлены с помощью манометра Бурдона [67, 68], термоаналитических методов [69, 70] и бомбы постоянного давления [81]. Значения энергии активации по разным источникам составляют от 163 до 233 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель $lg(A, 1/c)$ варьируется от 13 до 23 (Таблица Таблица 1). При этом для описания кинетики процесса предлагаются модель реакции первого порядка [67, 68] и формальная модель с двумя параллельными стадиями (Таблица Таблица 1) [70].

Механизм разложения ВСНМХ также строго не определен. Принято считать [53, 68], что первичным каналом разложения является разрыв связи N-NO₂, что типично для вторичных нитраминов [26, 37], энергия активации реакции термолиза которых, как правило, лежит в интервале 159-175 кДж/моль [26, 37].

Существующие теоретические данные по механизму термолиза ВСНМХ ограничены. Годдард и др. [75] по данным DFT-MD моделирования с использованием функционала PBE-*ulg/6-31++G(d,p)* предложили двухстадийный первичный механизм – изомеризация в аци-форму (внутримолекулярный перенос атома водорода на нитрогруппу) с последующим отрывом NO₂ с активационным барьером лимитирующей стадии 161 кДж/моль. Предлагаемый механизм разложения выглядит противоречивым, так как сообщаемая аци-изомеризация имеет низкий барьер обратной стадии ~3 кДж/моль, что делает отрыв NO₂ маловероятными. Кроме того, конкурирующий канал отщепления HONO имеет более энергетически предпочтительный активационный барьер ~140 кДж/моль.

Кинетика термического разложения DINGU в твердой фазе широко изучалась экспериментально в изотермических [67, 72] и неизотермических [73] условиях при помощи изотермической манометрии [67], термоаналитических экспериментов [72, 73] и ИК-спектроскопии [72]. Как и в случае ВСНМХ, кинетические параметры термолиза DINGU варьируются в широком диапазоне от 160 до 219 кДж/моль, а $lg(A, 1/c)$ изменяется от 14.7 до 19.7 [67, 72, 73] (Таблица Таблица 1). Для описания термического разложения предлагаются различные одностадийные кинетические модели реакции: первого порядка [67], Аврами-

Ерофеева второго порядка (модель образования и роста зародышей) [72], а также формальная модель, построенная по данным, полученным при одной скорости нагрева [73]. Следует отметить, что последний подход не соответствует современным рекомендациям комитета по кинетике Международного общества по термическому анализу и калориметрии (ICTAC) [82]. Сведения о термоллизе DINGU в растворах в литературе отсутствуют из-за его слабой растворимости в органических растворителях [43, 67], в то же время, отмечается, что DINGU разлагается в кипящей воде с выделением CO_2 и N_2O [43]. Экспериментальные данные о разложении DINGU в газовой фазе не сообщаются.

Механизм разложения DINGU исследовался при помощи ИК-спектроскопии [67, 72, 83] и масс-спектрометрии [84]. Степанов и др. [67] предполагают, что в механизме первичного разложения DINGU конкурируют гомолиз связи N-NO_2 и разрыв связи N-C(O) в имидазольном цикле. Брилл и др. [83] по данным ИК-спектроскопии при высокоскоростном нагреве со скоростью 110 К/с обнаружили, что при разложении наблюдаются продукты, соответствующие реакции разрыва связи N-NO_2 . Аналогичный механизм термоллиза предполагается в работе [72]. Чжао и др. [73] предполагают, что на начальной стадии разложения DINGU происходит отщепление двух радикалов NO_2 с последующим внутримолекулярным переносом атомов водорода. В работе [84] механизм фрагментации DINGU и его ^{15}N - и ^2H -меченых аналогов исследовали с помощью различных методов масс-спектрометрии. Авторы [84] предполагают, что механизм разложения DINGU начинается с элиминирования радикала OH и разрыва связи C-N .

Свойства TNGU, в том числе его термическая стабильность, менее изучены. Так, эффективные кинетические параметры твердофазного разложения TNGU, сообщаются в единственной работе [51], к тому же эти данные получены обработкой ДСК-измерений с помощью простого кинетического подхода – метода Киссинджера (Таблица Таблица 1). Механизм разложения TNGU также изучен методом ИК-спектроскопии при высокоскоростном нагреве, обнаружена конкуренция двух процессов: гомолиза связи N-NO_2 с выделением NO_2 и элиминирования N_2O , которое приписывается реакциям раскрытия цикла TNGU [83]. Теоретические исследования механизма разложения нитрогликолурилов ограничены DFT оценкой энергии диссоциации связи N-NO_2 (Таблица Таблица 1).

Отметим, что исследования механизма термоллиза бициклических нитраминов ограничиваются в основном оценкой энергии диссоциации связи N-NO_2 и рассмотрением только первичных каналов разложения. Однако, вторичные реакции важны для понимания наблюдаемого в эксперименте автокаталитического характера разложения, а также для построения моделей термоллиза и горения ЭМ при различных условиях.

1.3.2 Ароматические нитросоединения

Второй класс исследуемых соединений – ароматические С-нитросоединения, которые содержат пяти- и шестичленные гетероциклические фрагменты. В настоящей работе детально исследованы 6,8-динитро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридин (DNTP) и 5,7-динитробензотриазол (DBT, Рисунок Рисунок 2). Способ получения DNTP недавно разработан в ИОХ РАН [85], тогда как метод синтеза DBT впервые описан в 1897 г. [86], а затем модифицирован в работах [87–89]. Рассматриваемые соединения обладают умеренной кристаллической плотностью $\sim 1.66 \text{ г/см}^3$, сопоставимой с плотностью TNT (1.65 г/см^3) и характеризуются положительной энтальпией образования 192 и 179 кДж/моль для DNTP и DBT, соответственно [66, 90].

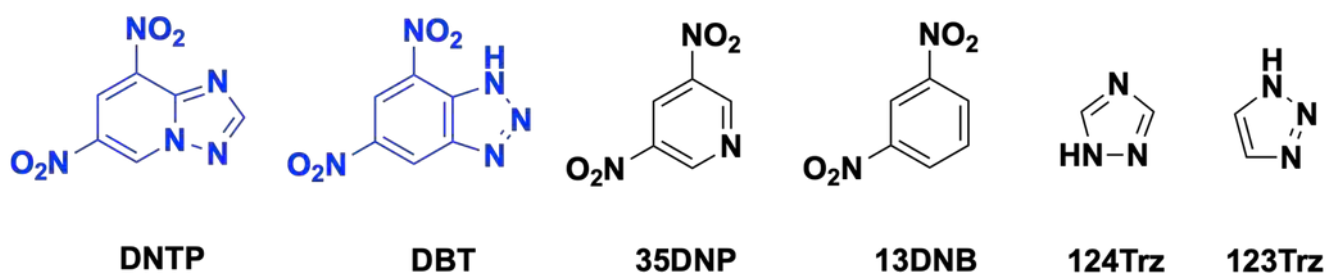


Рисунок 2 — Молекулярная структура DNTP, DBT и родственных гетероциклических соединений 3,5-динитропиридина (35DNP), 1,3-динитробензола (13DNB), 1,2,4-триазола (124Trz) и 1,2,3-триазола (123Trz)

Нитропроизводные триазолопиридина и бензотриазола относятся к перспективными ЭМ с низкой чувствительностью к механическим воздействиям и высокой термической стабильностью [13, 91, 92, 66]. По данным ДСК при скорости нагревания 5 К/мин температура начала термического разложения DNTP составляет 571 К [93], а DBT – 564 К [90]. Эти значения являются единственной доступной информацией о термической стабильности данных соединений. Данные о механизме разложения в литературе присутствуют лишь для родственных гетероциклических соединений (Рисунок Рисунок 2), а именно: 3,5-динитропиридина (35DNP), 1,3-динитробензола (13DNB), 1,2,3-триазола (123Trz) и 1,2,4-триазола (124Trz).

Согласно данным манометрических экспериментов, термическое разложение 35DNP в газовой фазе протекает по мономолекулярному механизму разрыва связи С-NO₂ с энергией активации 276 кДж/моль и предэкспоненциальным множителем $\lg(A, 1/c)=16.8$ [94]. Теоретическая оценка энергии диссоциации связи С-NO₂ для 35DNP по теории возмущений Мёллера-Плессета (MP2) составляет 259 кДж/моль [95]. Термолиз 13DNB исследовался в газовой фазе методами манометрии [96] и лазерного пиролиза [97]. В этих работах предполагается, что лимитирующей реакцией является радикальный разрыв связи С-NO₂ с кинетическими параметрами $E_a=285 \text{ кДж/моль}$, $\lg(A, 1/c)=16.9$ [96] и $E_a=293 \text{ кДж/моль}$, $\lg(A,$

1/с)=14.5 [97], соответственно. Теоретическая оценка энергии диссоциации связи C-NO₂ для 13DNB по данным DFT (B3LYP) расчетов составляет 269 кДж/моль [98].

Первичный механизм термоллиза триазолов теоретически изучен более детально. В работе [99] при помощи DFT расчетов методом B3LYP/6-31G(d) показано, что разложение 1,2,4-триазола начинается с внутримолекулярного переноса атома водорода с активационным барьером ~230 кДж/моль. Да Силва и др. [100] по результатам расчетов методом G3B3 предложили реакцию ретро[3+2]-циклоприсоединения в механизме разложения 124Trz, что приводит к образованию молекулярных фрагментов NHNCH и HCN, с энергией активации 301 кДж/моль, и реакцию раскрытия цикла с последующим отщеплением N₂ с активационным барьером 222 кДж/моль для 123Trz. Недавно авторы работы [101] с помощью высокоточных расчетов DLPNO-CCSD(T) подтвердили ранее предложенные механизмы разложения триазолов в работах [99, 100] и уточнили активационные барьеры, составляющие 218 кДж/моль для 124Trz и 189 кДж/моль для 123Trz.

Отметим, что ранее в работах [102, 103] исследовался механизм пиролиза и фотолиза ряда бензотриазолов, не содержащих explosive функциональные группы, при этом роль первичного механизма приписывается отщеплению N₂, однако, кинетика первичной реакции и возможные конкурирующие каналы не обсуждаются.

Еще одной интересной особенностью бензотриазолов является их склонность к циклической таутомерии [104–106], предполагающей существование нескольких различных таутомерных форм, которые могут быть идентифицированы по положению атома водорода в триазольном цикле. Молекулярную структуру DBT долгое время связывали с 4,6-динитробензотриазолом (1H-4,6-таутомер) [86–88]. Однако в 2002 г. Грэхем и др. [89] с помощью DFT (B3LYP/6-31G(d)) расчетов показали, что таутомер 5,7-динитро-1H-бензотриазола (1H-5,7-таутомер) должен соответствовать наиболее выгодной энергетически структуре DBT. Затем Эхлер и др. [90] с помощью рентгеноструктурного анализа экспериментально подтвердили молекулярную структуру DBT. Однако, роль таутомерных превращений в механизме распада бензотриазолов до сих пор остается не исследованной.

1.3.3 Теоретические данные о механизме термоллиза гетероциклических ЭМ

К настоящему моменту, теоретическими методами наиболее широко изучен механизм термоллиза вторичных нитраминов RDX [107–110] и HMX [111–115], включающий как первичные, так и вторичные каналы разложения. В работах [108, 112, 113, 116] показано, что доминирующим первичным каналом разложения RDX и HMX является радикальный разрыв связи N-NO₂, однако, авторы работ [109, 114, 117] показывают, что в первичном механизме

энергетически предпочтительно молекулярное отщепление HONO. Интересно отметить, что недавно при помощи DFT расчетов была показана доминирующая роль радикального разрыва связи N-NO₂ в первичном механизме аналогов RDX, содержащих функциональные фрагменты N₃, NF₂, NH₂, NHNO₂, NNNH₂, CH(NO₂)₂, C(NO₂)₃, NO₂ и ONO₂ [110]. Рассмотрим более подробно механизмы термоллиза, предлагаемые для RDX и HMX.

В пионерских работах Мелиуса [118, 119] предложен мономолекулярный механизм разложения RDX и HMX, начинающийся с разрыва связи N-NO₂, за которым следует раскрытие цикла через разрыв связи C-N, который приводит к образованию стабильных продуктов H₂CNNO₂ и H₂CN в последующих реакциях. Кроме того, Мелиус предложил объяснение автокаталитического механизма через реакцию отщепления атома водорода первичным радикальным продуктом •NO₂ от исходной молекулы нитрамина [118, 119]. Далее мономолекулярные механизмы разложения RDX и β-HMX (конформер «кресло») были детально исследованы в работах Годдарда и др. [108, 112] с помощью DFT (B3LYP) расчетов. В обоих случаях обнаружено, что реакция раскрытия цикла через разрыв связи C-N является наиболее энергетически выгодным каналом распада первичного радикала, образующегося после разрыва связи N-NO₂. При этом промежуточный радикальный продукт с открытым циклом разлагается через отщепление HCN или H₂C=N-NO₂. Труонг и др. [113] показали, что данный механизм справедлив и для другого конформера HMX, соответствующего α-полиморфу (конформер «лодка»). В недавних работах Танелл и др. [114, 117] детально исследовали механизмы термического разложения RDX и HMX в газовой и жидкой фазе. Авторы [114, 117] предполагают, что молекулярное отщепление HONO с последующим раскрытием цикла является энергетически предпочтительным механизмом в расплаве, а радикальный разрыв связи N-NO₂ остается основным каналом газофазного разложения HMX. Помимо этого, авторы сообщают о возможных автокаталитических механизмах, включающих бимолекулярные реакции между продуктом первичного молекулярного канала с HONO или ONNO₂. Ирикура [120] детально исследовал бимолекулярные реакции в механизме разложения RDX и предложил автокаталитический цикл с участием первичного радикального продукта, образующегося в результате отщепления радикала •NO₂ от молекулы гексогена. Таким образом, для моноциклических нитраминов в литературе предложены различные первичные и вторичные каналы разложения, однако общепринятого механизма до сих пор не существует.

Современные работы также направлены на изучение механизма термоллиза новых гетероциклических ЭМ. Например, в недавних работах [101, 121–123] детально исследованы первичные каналы разложения моноциклических азолов при помощи методов CBS-QB3 и DLPNO-CCSD(T). Показано, что разложение незамещенных азолов протекает через канал раскрытия пятичленного цикла с разрывом O-N или O-C связей с активационными барьерами

182-215 кДж/моль для оксадиазолов [121], а в случае пиразола, триазолов и тетразолов через канал отщепления N₂ с барьерами 160-273 кДж/моль [101, 123]. Распад мононитрозамещенных триазолов также протекает через отщепление N₂ с барьерами 160-246 кДж/моль [101], тогда как разложение нитропиразолов и нитрооксадиазолов начинается с канала нитро-нитритной перегруппировки с барьерами 260-318 кДж/моль [121, 122]. В тоже время, механизм разложения 5-амино-3,4-динитропиразола изучен более детально с помощью CCSD(T)-F12 расчетов [124]. Авторы [124] сообщают как необычный первичный канал разложения – сигматропный сдвиг атома водорода с последующим радикальным разрывом связи N-NO₂, так и вторичный канал – бимолекулярная реакция присоединения первичного радикального продукта к молекуле реагента.

1.3.4 Прогнозирование энтальпии образования ЭМ в газе и твердой фазе

Определение достоверных значений энтальпии образования вещества в конденсированной фазе $\Delta_f H_m^\circ(s)$ является одной из важных задач в области ЭМ. Экспериментально величину $\Delta_f H_m^\circ(s)$ стандартно определяют при помощи калориметрии сгорания. Однако, применение данного метода для новых ЭМ затруднено по ряду причин: синтез образцов в миллиграммовых количествах, неполнота сгорания образцов, склонность веществ к детонации. Поэтому, твердофазную энтальпию образования ЭМ нередко оценивают по закону Гесса путем комбинации газофазной энтальпии образования $\Delta_f H_m^\circ(g)$ и энтальпии сублимации вещества $\Delta_s^g H_m^\circ$:

$$\Delta_f H_m^\circ(s) = \Delta_f H_m^\circ(g) - \Delta_s^g H_m^\circ. \quad (1)$$

Для расчетного определения величины газофазной энтальпии образования используют два подхода. Первый из них, метод энергии атомизации, не требует априорных данных и каких-либо экспериментальных величин, однако его точность снижается по мере увеличения размера молекулярной системы. Например, ошибки расчетных термодимических величин для ЭМ средних размеров (~20 атомов), полученных многоуровневыми методами G3 и G4, могут превышать 50 кДж/моль [125]. Преодолеть данную проблему удастся при использовании более точных многоуровневых методов Wn [126, 127] и их явно коррелированных модификаций [128], средняя ошибка которых на тестовых наборах составляет менее 4 кДж/моль. Однако, вычислительные затраты делают эти подходы доступными только для веществ, содержащих не более 10–15 тяжелых атомов. Второй подход – метод изодесмических реакций, который позволяет преодолеть проблему масштабирования, однако выбор конкретных изодесмических реакций влияет на точность рассчитываемой величины [125]. Эволюция квантовохимических

методов, предназначенных для точного прогнозирования энтальпии образования, обсуждается в обзорах [129, 130]. Отметим, что в последние годы активно развиваются методы расчета газовой энтальпии образования с помощью локального подхода DLPNO-CCSD(T) [131].

В отличие от газовой энтальпии образования, прямых количественных методов расчета энтальпии сублимации, рутинно применимых для широкого круга соединений, в настоящее время не существуют. Известны лишь некоторые сообщения для достаточно простых модельных систем [132]. В реальной практике чаще всего используются различные эмпирические оценки. Одним из популярных подходов является метод Политцера [133], устанавливающий корреляцию между энтальпией сублимации и значениями электростатического потенциала на изоповерхности электронной плотности. Данный метод получил развитие в работах Райс [134, 135] и Дорофеевой [136, 137], где были выполнены репараметризация уравнения и увеличено число дескрипторов молекулярного электростатического потенциала. В литературе предлагаются различные варианты репараметризации уравнения Политцера [133–135, 137–139], оптимизированные для различных классов ЭМ. Несмотря на это, оригинальный метод Политцера достаточно широко применяется для компьютерного скрининга и дизайна ЭМ с набором параметров, предложенных Райс [135]. Существенным недостатком данного подхода является неконтролируемая точность, которая требует переопределения корреляционных коэффициентов при смене химического класса соединений.

1.4 Современные методы термического анализа: применение для определения кинетики и механизма термического разложения

Экспериментальные методы определения кинетических закономерностей распада ЭМ основаны на регистрации физических величин, которые изменяются при протекании процесса, например, давление газообразных продуктов, масса образца, температура, скорость теплового потока и др. Регистрируемые величины носят «глобальный» характер, так как описывают множество элементарных химических реакций, каждая из которых имеет свою константу скорости и температурную зависимость [27, 29], а кинетические параметры, называют «глобальными» или «эффективными» [140].

В обзоре Оксли [141] предлагается классификация экспериментальных методов, используемых для определения термической стабильности ЭМ, на основе размера пробы исследуемых образцов. Выделяется три группы методов: микро-, мало- и среднемасштабные. Микромасштабные испытания проводятся с образцами массой не более 5 мг. К первой группе относятся термоаналитические методы: дифференциальный термический анализ (ДТА),

дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА), а также классические изотермические и аналитические методы. В маломасштабных испытаниях исследуются образцы с массами от 40 мг до 5 г. К ним относят метод Хенкина [142], одномерное испытание на время взрыва (ODTX) [143], тест химической реактивности (CRT) [144], адиабатическую реакционную калориметрию (ARC) [145] и методы определения стабильности в вакууме (VST) [146]. Среднемасштабные тесты включают метод Коэнена, малоразмерные испытания на самовоспламенение (SCB) и тесты в герметичных контейнерах, в которых исследуются образцы массой от 30 до 1 кг. Далее мы более подробно рассмотрим микромасштабные методы, которые наиболее широко применяются для кинетических исследований.

Традиционно, термическое разложение ЭМ исследуют с помощью манометрического метода, который основан на регистрации изменения давления газообразных веществ в замкнутом объеме как функции времени [29]. Образец ЭМ помещается в тонкостенный стеклянный сосуд, как правило, объемом $\sim 15-20$ см³ с серповидной мембраной, сопряженный с компенсационным манометром Бурдона. Далее реакционный сосуд вакуумируют, запаивают и помещают в термостатируемую ванну. Давление выделяющихся газов, как правило, регистрируется в изотермических условиях. Манометрический метод обладает высокой чувствительностью, которая позволяет наблюдать разложение вещества при очень малой степени превращения $\sim 0.01\%$ и измерять константы скорости в статических условиях в диапазоне $10^{-4} - 10^{-10}$ с⁻¹. Аппаратное исполнение допускает запись кинетических кривых разложения при давлениях 0.1-10 МПа [2]. В большинстве случаев кривые газовыделения несут суммарную информацию о стадиях, сопровождающихся изменением концентрации газообразных продуктов. Кинетические кривые зачастую описывают простыми моделями – уравнением реакции первого порядка или реакцией автокатализа первого порядка [29, 147, 148]. Достижение полной степени превращения в изотермических опытах при низких температурах требует длительного времени, поэтому часто ограничиваются описанием только начального участка кривой газовыделения. Величину полного газовыделения определяют при повышенных температурах без учета зависимости от температуры и изменения состава продуктов реакции. Основное ограничение манометрического метода состоит в том, что он не позволяет регистрировать стадии, протекающие без газовыделения [29]. Достоверность кинетических параметров, установленных с помощью манометрического метода, критикуется в обзоре Брилля [27], поскольку наблюдаемая скорость реакции может быть искажена гетерогенным катализом, происходящим при взаимодействии паров ЭМ со стенкой реакционного сосуда. Несмотря на указанные недостатки, манометрический метод широко применяется для исследования кинетики разложения новых ЭМ. Например, группой Синдицкого изучена кинетика разложения

нитропиразолов [147, 149, 150], фуразанов [151, 152] и производных тетразинов [153, 137]. В недавних работах группы Назина сообщаются закономерности начального разложения 1,1-диамино-2,2-диэтилена (FOX-7) в парах [154] и конденсированной фазе [155]. Исследования группы Кругляковой направлены на установление закономерностей термоллиза производных триазола [156] и вторичных нитраминов [157, 148] в твердой фазе, расплаве и разбавленных растворах.

Термоаналитические методы, в отличие от манометрии, применяются для регистрации процессов, происходящих в конденсированной фазе. Наблюдение за изменением массы образца в зависимости от заданной температурной программы выполняется с помощью прибора термогравиметрического анализа (ТГА). Изменение массы образца может происходить в результате испарения, сублимации, дегидратации, разложения или окисления. Основным измерительным блоком прибора ТГА являются термовесы, которые представляют собой электронные микровесы высокого разрешения, связанные с нагревателем и программируемым блоком управления. Различные варианты технического исполнения приборов ТГА обсуждаются в монографии [158]. Термогравиметрический анализ широко применяется для исследования кинетики разложения ЭМ как в изотермических условиях [72, 159], так и в режиме нагрева с постоянной скоростью. Например, в недавних работах Варгиса сообщаются закономерности разложения производных триазола [160] и тетразола [161], установленные по данным неизотермических ТГА экспериментов и изоконверсионного кинетического анализа. Термогравиметрический метод также используется для нахождения кинетических закономерностей сублимации и испарения ЭМ [162].

Дифференциальный термический анализ основан на измерении разности температур между образцом и инертным эталоном в условиях одной и той же температурной программы. В настоящее время метод ДТА практически не используется для исследования ЭМ, вместо него применяют дифференциальную сканирующую калориметрию, которая основана на измерении разности теплового потока между образцом и эталоном как функции времени и/или температуры. Метод ДСК обладает более высокой чувствительностью к обнаружению слабых тепловых эффектов, чем ДТА, а также позволяет количественно определять величину этих эффектов. Дифференциальные методы термического анализа регистрируют термические эффекты, сопровождающиеся как поглощением тепла – эндотермические эффекты плавления, испарения, сублимации и фазовых переходов, так и выделением тепла – экзотермические эффекты кристаллизации и разложения.

В соответствии с конструктивными особенностями различают два вида приборов: ДСК компенсации теплового потока и ДСК компенсации мощности. Конструкция прибора компенсации теплового потока унаследована от прибора ДТА, где нагрев образца и эталона

осуществляется за счет общего нагревательного элемента (Рисунок Рисунок 3). Принципиальное отличие прибора ДСК компенсации мощности состоит в использовании двух индивидуальных нагревательных элементов для образца и эталона. В ходе измерения образец и эталон поддерживаются при одинаковой температуре ($\Delta T = T_s - T_r = 0$, где T_s и T_r – температура образца и эталона). Изменение температуры образца вследствие физических или химических процессов приводит к нарушению температурного равновесия, что служит сигналом для «включения» одного из нагревателей. В результате этого на нагревательный элемент ячейки с более низкой температурой подается дополнительная мощность, необходимая для поддержания температурного равновесия между образцом и эталоном на протяжении всего эксперимента [163].

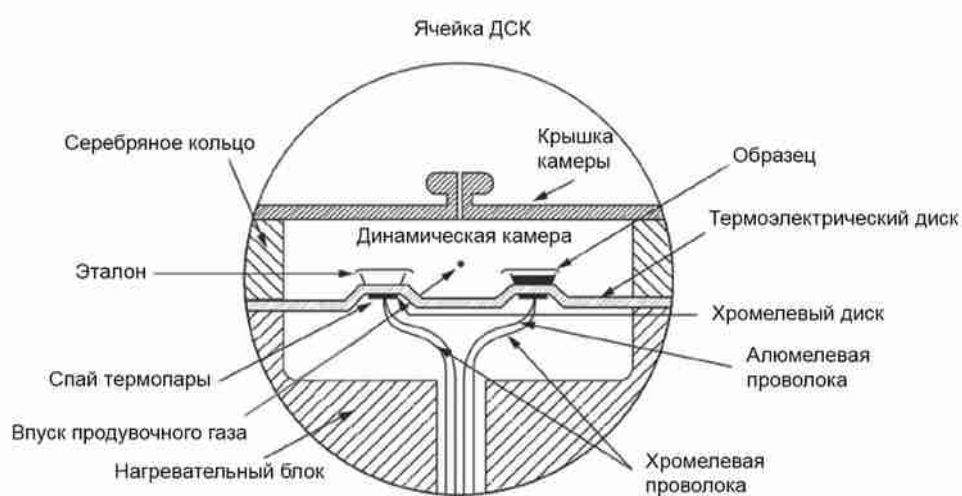


Рисунок 3 – Схема устройства ДСК компенсации теплового потока

Достоверность определяемых кинетических параметров сильно зависит от качества экспериментальных данных, на которое влияют характеристики образца и прибора. Основными приборными факторами являются калибровка измерительной системы, температура, скорость нагрева, газовая атмосфера, скорость потока продувочного газа и давление внутри измерительной ячейки. Характеристики образца включают массу, форму и размер частиц образца, а также вид и конфигурацию тиглей [164].

Термоаналитические исследования ЭМ обычно проводят с использованием алюминиевых или корундовых (Al_2O_3) тиглей с перфорированными крышками. Отверстие в крышке позволяет избежать возникновения избыточного давления внутри тигля, которое может привести к его разрушению [163]. С другой стороны, размер отверстия в крышке влияет на скорость испарения или сублимации образца. Зависимость термического поведения образца от диаметра отверстия в крышке тигля исследовалось в недавней работе Бернхэма и др. [165] на примере 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола. Авторы показали, что при постоянной скорости

нагрева и фиксированной массе образца уменьшение размера отверстия приводит к увеличению регистрируемой энтальпии процесса, т.е., эндотермическая сублимация, наблюдаемая в открытых тиглях, сменяется на экзотермическое разложение в тиглях с минимальным диаметром отверстия в крышке или герметично закрытых тиглях. Ранее аналогичные результаты были получены в ряде работ при кинетических исследованиях ЭМ в различных видах тиглей – открытых, закрытых и с перфорированными крышками [166–169]. В работах Уайта и др. [166, 167] показано, что при нагревании RDX и NTO в открытых тиглях регистрируются эндотермические эффекты, связанные с испарением и сублимацией, тогда как в закрытых тиглях образцы экзотермически разлагаются. В тоже время, в тиглях с перфорированными крышками конкурируют оба процесса, причем их соотношение зависит от скорости нагрева и массы образца. Таким образом, использование закрытых тиглей позволяет изучать кинетические закономерности разложения легколетучих ЭМ, однако, такие эксперименты накладывают жесткие ограничения на выбор массы образца, например, для RDX использовались образцы массой около 120 мкг [166]. Преодолеть данное ограничение удастся путем проведения ДСК измерений с использованием герметичных тиглей высокого давления. Конструкционные особенности таких тиглей позволяют удерживать давление газообразных продуктов разложения до 10-15 МПа, однако, это приводит к снижению чувствительности регистрируемого сигнала из-за более высокого термосопротивления тигля. Вторым существенным недостатком является отсутствие возможности контролировать давление внутри тигля на протяжении измерения. Кинетические исследования термического разложения ЭМ в герметичных тиглях сообщаются в ограниченном числе работ [170–173]. В частности, Лонг и Уайт применили этот метод для исследования кинетики разложения легколетучих ЭМ 2,4,6-тринитротолуола (TNT) [173] и 1,3,3-тринитроазетидина (TNAZ) [172]. Жао и др. использовали герметичные тигли при изучении закономерностей термолиза диаминофуразана [170] и бис-производных фуразана [171], испаряющихся до разложения в стандартных алюминиевых тиглях.

Другой важной модификацией метода ДСК является ДСК высокого давления (HP-DSC). Измерительная ячейка прибора располагается внутри толстостенной стальной оболочки, где контролируемым образом создается повышенное давление с помощью инертного газа. Максимальное рабочее давление таких приборов составляет 10-15 МПа. Метод ДСК высокого давления исключает недостатки, связанные с использованием закрытых и герметичных тиглей, но при этом сопровождается повышенным расходом инертного газа, необходимого для создания повышенного давления.

В работе [174] выделяются три ключевых эффекта проявляющиеся в термоаналитических экспериментах при повышенном давлении. Во-первых, повышенное

давление позволяет подавить (сместить в область более высоких температур) испарение или сублимацию вещества. Во-вторых, повышенное давление приводит к изменению температуры плавления вещества, которую принято описывать эмпирической зависимостью Саймона-Глатцеля:

$$T_m(P) = T_m^0 \left(\frac{P}{a} + 1 \right)^{1/b}, \quad (2)$$

где T_m^0 – температура плавления при атмосферном давлении, a и b – параметры, определяемые структурой соединения. В-третьих, повышенное давление может влиять на кинетику химических реакций. Влияние давления на кинетические закономерности термического разложения твердых веществ подробно рассматривается в обзоре [175]. В общем случае скорость химической реакции описывается уравнением

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) h(P), \quad (3)$$

где $k(T)$ – температурная зависимость константы скорости, $f(\alpha)$ – кинетическая модель реакции, $h(P)$ – зависимость скорости реакции от давления. Функция $h(P)$ используется для описания процессов, зависящих от парциального давления газообразных продуктов или реагентов, например, реакций окисления и восстановления, обратимых и автокаталитических реакций термического разложения [140].

В обзоре [175] отмечается, что давление инертного газа оказывает непрямой эффект на кинетику процесса разложения за счет возникновения диффузионного барьера, который препятствует оттоку газообразных продуктов из зоны реакции. В результате замедляются обратимые реакции и возрастает вероятность автокаталитических процессов, вызванных взаимодействием газообразных продуктов разложения с исходным веществом либо конденсированными продуктами.

Несмотря на доступность коммерческих приборов ДСК высокого давления, кинетика термического разложения ЭМ при различных давлениях сообщается в ограниченном числе работ, которые включают закономерности термолиза индивидуальных ЭМ [169, 174, 176, 177] и топлив [178–180]. Муравьев и соавторы использовали ДСК высокого давления для установления кинетики разложения легколетучих соединений 3,4-динитропиразола [177] и 3-метилфуроксана [181]. В работах Жао и др. [182, 183] показано, что кривые ДСК, полученные при атмосферном и повышенном давлении описываются различными кинетическими закономерностями. Однако, кинетические модели, учитывающие зависимость от давления, в настоящее время в литературе не предлагаются.

Таким образом, метод ДСК высокого давления является оптимальным экспериментальным подходом для определения кинетических закономерностей разложения легколетучих ЭМ.

Экспериментальные сведения о реакционном механизме термического разложения ЭМ устанавливаются с помощью динамического анализа выделяющихся газов. Регистрация газообразных продуктов разложения осуществляют с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) или масс-спектрометрии (МС). Однако применимость этих методов ограничена, поскольку они позволяют наблюдать только стабильные и долгоживущие соединения, образующиеся в результате вторичных реакций. Вследствие этого, установить первоначальный механизм разложения по спектрам конечных газовых продуктов не представляется возможным. Как правило, среди газообразных продуктов разложения ЭМ обнаруживаются оксиды углерода (CO, CO₂), азота (NO, N₂O, NO₂), вода, аммиак (NH₃), синильная кислота (HCN) и др. Применению ИК-Фурье спектроскопии и масс-спектрометрии для анализа разложения ЭМ различных классов посвящены обзоры [11, 184].

1.5 Методы расчета электронной структуры

1.5.1 Метод Хартри-Фока

Методы квантовохимического моделирования построены на нахождении решения стационарного нерелятивистского уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (4)$$

где $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$ – волновая функция, зависящая от всех координат ядер \vec{R} и электронов \vec{r} , \hat{H} – оператор Гамильтона, описывающий полную энергию системы:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} = \hat{p} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \hat{p} \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{iA} \frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}, \quad (5)$$

где \hat{T}_e, \hat{T}_n – операторы кинетической энергии движения электронов и ядер, $\hat{V}_{ee}, \hat{V}_{nn}$ – операторы кулоновского отталкивания для подсистем электронов и ядер, \hat{V}_{ne} – оператор взаимного притяжения электронов и ядер [185]. Решение уравнения Шредингера для многоатомных молекул представляет крайне сложную задачу, которую возможно решить только приближенными методами. Стандартными общими допущениями для многих квантовохимических подходов являются нерелятивистское приближение и приближение Борна-Оппенгеймера, позволяющее разделить движение электронов и атомных ядер и перейти к рассмотрению электронного гамильтониана $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne}$.

В основе практически всех современных квантовохимических подходов к решению уравнения (4) для многоатомных молекул лежит метод Хартри-Фока (ХФ, метод самосогласованного поля). По физическому смыслу метода ХФ, состояние каждого электрона i описывается одноэлектронной орбиталью φ_i в среднем поле других электронов. Решение задачи ХФ ищут в виде пробной волновой функции, представляемой в виде детерминанта Слейтера

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_1(\vec{x}_1), \varphi_2(\vec{x}_2), \dots, \varphi_N(\vec{x}_N)), \quad (6)$$

где φ_i – одноэлектронная орбиталь i -го электрона, получаемая из решения уравнений Хартри-Фока, \vec{x}_i – совокупность пространственных и спиновых координат электрона i . Система уравнений ХФ строится при помощи вариационного принципа путем минимизации полной электронной энергии системы по отношению к набору орбиталей:

$$\hat{F}_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (7)$$

где \hat{F}_i – оператор Фока, описывающий кинетическую энергию электрона и его притяжение к ядрам с помощью одноэлектронного гамильтониана \hat{h}_i , а также взаимодействие с остальными электронами через кулоновский (\hat{J}) и обменный (\hat{K}) операторы:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}), \quad (8)$$

$$\hat{J}_{ij} \varphi_i(x_i) = \int \varphi_j^i(x_j) \varphi_j(x_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_i(x_i) dx_j, \quad (9)$$

$$\hat{K}_{ij} \varphi_i(x_i) = \int \varphi_j^i(x_j) \varphi_i(x_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_j(x_i) dx_j. \quad (10)$$

Метод ХФ (фактически – среднего поля) является физически обоснованным и, как правило, описывает полную электронную энергию равновесных молекулярных систем с точностью более 99%. Разность между электронной энергией ХФ и точной энергией системы называют энергией корреляции

$$E_{corr} = E - E_{HF}. \quad (11)$$

Проблема, однако, состоит в том, что нулю отсчета энергии в уравнении (4) соответствует полная ионизация системы и разнесения ядер на бесконечное расстояние. Для химических процессов же практически всегда важны относительные энергии двух электронных состояний. Энергия электронной корреляции (11), как правило, составляющая по порядку величины 0.1-1% от полной, дает вклад в относительные величины, достигающий нескольких сотен кДж/моль, что оказывает большое влияние на точность определения энергетических барьеров химических

реакций и энергии диссоциации связей. Поэтому для точного описания термодинамики и кинетики реакций критически необходимо включение в расчет электронной корреляции [186]. Далее мы рассмотрим два наиболее популярных подхода к ее учету.

1.5.2 Теория функционала плотности

Методы теории функционала плотности (density functional theory, DFT) базируются на предположении, что вместо полной многоэлектронной волновой функции $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ для полного описания свойств многоэлектронной системы достаточно электронной плотности $\rho(\vec{r})$, которая определяется как функция трех пространственных координат:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi|^2 d\sigma_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (12)$$

где Ψ – многоэлектронная волновая функция, $\vec{x}_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$ – совокупность пространственных и спиновых координат электронов, N – число электронов. Более конкретно, в основе подхода DFT лежат две теоремы Хоэнберга-Кона [185]. Первая теорема утверждает, что для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале V_{ext} , потенциал V_{ext} определяется функцией электронной плотности основного состояния $\rho_0(\vec{r})$ [185]. В случае системы электронов и ядер, внешний потенциал отвечает электрон-ядерному взаимодействию \hat{V}_{ne} . Другими словами, существует взаимно-однозначное соответствие между гамильтонианом электронной системы (4) и электронной плотностью основного состояния системы. Гамильтониан электронной системы включает операторы кинетической энергии, кулоновского отталкивания электронов и оператора внешнего поля (кулоновское притяжение электронов к ядрам и взаимное отталкивание ядер):

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}. \quad (13)$$

Зная гамильтониан системы, можно выразить полную электронную энергию через электронную плотность:

$$E = E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{ext}[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (14)$$

где $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ – функционал Хоэнберга-Кона, $V_{ext}[\rho_0] = \int v_{ext}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}$ – потенциал внешнего поля, который имеет явное представление через электронную плотность.

Вторая теорема Хоэнберга-Кона устанавливает вариационный принцип, согласно которому при заданном внешнем потенциале V_{ext} и электронной плотности основного состояния $\rho_0(\vec{r})$, для произвольной пробной электронной плотности, удовлетворяющей условию нормировки $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$, функционал энергии принимает минимальное значение для истинной плотности

$\rho_0(\vec{r})$: $E_0 = E[\rho_0(\vec{r})] \leq E[\rho(\vec{r})]$ [185]. Таким образом, для нахождения электронной энергии основного состояния необходимо найти электронную плотность, минимизирующую функционал электронной энергии.

Основой для практического применения теории функционала плотности стала теория Кона-Шэма, в которой по аналогии с теорией Хартри-Фока было предложено введение одноэлектронных орбиталей. Формализм теории Кона-Шэма строится на рассмотрении гипотетической подсистемы невзаимодействующих электронов во внешнем потенциале, у которой электронная плотность основного состояния совпадает с реальной системой [187]. Гамильтониан системы невзаимодействующих электронов описывается в виде суммы одноэлектронных операторов, собственные функции которых являются детерминантами Слейтера, составленных из одноэлектронных орбиталей $\varphi_i(\vec{x})$:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n). \quad (15)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i|^2. \quad (16)$$

Электронная плотность системы Кона-Шэма выражается через одноэлектронные орбитали как:

Кинетическая энергия подсистемы невзаимодействующих электронов определяется как

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| \frac{-1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle. \quad (17)$$

Величина $T_s[\rho]$, как правило, незначительно отличается от истинной кинетической энергии $T[\rho]$. Разница между точной кинетической энергией и энергией системы Кона-Шэма включается в обменно-корреляционный функционал. Учитывая вышесказанное, уравнение (14) можно переписать следующим образом:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho], \quad (18)$$

где $J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\vec{r})\rho_2(\vec{r})}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ – классическая часть кулоновского электрон-электронного отталкивания. Слагаемое $V_{xc}[\rho]$ называют обменно-корреляционным функционалом

$$V_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]). \quad (19)$$

В свою очередь, энергия и кон-шэмовские орбитали могут быть найдены из решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма [187]:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ext}(r) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc} \right] \varphi_i(\vec{x}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{x}). \quad (20)$$

Система нелинейных уравнений Кона-Шэма описывает поведение невзаимодействующих электронов в эффективном локальном потенциале. Для точного функционала, а следовательно, и точного локального потенциала, эти орбитали дают точную плотность основного состояния (16) и точную энергию основного состояния (18). Отметим, что уравнения Кона-Шэма имеют ту же структуру, что и уравнения Хартри-Фока (7)-(8), с той разницей, что нелокальный обменный оператор (10) заменен на локальный обменно-корреляционный потенциал.

Таким образом, основная задача DFT сводится к нахождению корректного представления обменно-корреляционного потенциала, аналитический вид которого в общем случае не известен [185]. Многообразие различных формулировок DFT принято классифицировать при помощи «лестницы Якова», предложенной Джоном Пердью [188], где каждая новая ступень учитывает достижения предыдущей ступени и приближает к достижению «химической точности» ~ 4 кДж/моль (1 ккал/моль). В работе [189] предлагается современный вариант «лестницы Якова», учитывающий недавно разработанные методы. На нижней ступени располагается метод локальной плотности (LDA), основанный на рассмотрении однородного электронного газа с постоянной электронной плотностью ρ . Для данного приближения Дираком получены точные значения обменного [190] вклада в полную электронную энергию, а корреляционная часть численно рассчитана Воско, Вилком и Нусэйром [191]. Основным недостатком метода LDA состоит в том, что он не учитывает изменение (довольно резкое, например, для атома водорода - экспоненциальное) электронной плотности в реальных молекулах. К следующей ступени относят обобщенное градиентное приближение (GGA), где обменно-корреляционный функционал является функцией как плотности $\rho(\vec{r})$, так и ее градиента $\nabla \rho(\vec{r})$. Среди методов GGA широкое применение нашли функционалы BLYP [192], BP86 [193] и PBE [194]. Функционалы третьей ступени (meta-GGA) также учитывают зависимость от вторых производных электронной плотности $V_{xc}[\rho] = F(\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho)$, а также плотности кинетической энергии $\tau = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \Psi_i|^2$. Примерами таких функционалов являются TPSS [195] и M06L [196]. Четвертую ступень «лестницы Якова» занимают гибридные функционалы, особенностью которых является учет хартри-фоковского обменного вклада на орбиталях Кона-Шэма. Теоретическое обоснование включения такого слагаемого в функционалы дает так называемый принцип адабатического соединения [197]. К популярным гибридным методам относятся B3LYP [198] и M06-2X [199]. На пятой ступени располагаются наиболее точные методы DFT с дважды гибридными функционалами, которые учитывают

нелокальный вклад в корреляцию по теории возмущений MP2. Дважды гибридными методами являются недавно разработанные функционалы B2PLYP [200], PWPB95 [201], ω B97X-2 [202].

Остановимся на более подробном рассмотрении мета-гибридного функционала M06-2X [199], используемого в данной работе. Локальная часть функционала зависит от спиновой

плотности ρ_σ , ее градиента ($x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}$, где $\sigma = \alpha, \beta$) и плотности кинетической энергии

$\tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \Psi_{i\sigma}|^2$. Обменная часть функционала M06-2X представляет собой линейную

комбинацию обменных функционалов M05 [199] и VSXC [203]

$$E_X = \sum_\sigma \int \left[F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma) f(\omega_\sigma) + \varepsilon_{X\sigma}^{LDA} h_X(x_\sigma, z_\sigma) \right] dr. \quad (21)$$

Корреляционный функционал складывается из отдельных корреляционных энергий электронов с параллельными ($\alpha\alpha$ и $\beta\beta$) и антипараллельными ($\alpha\beta$) спинами

$$E_C = E_C^{\alpha\beta} + E_C^{\alpha\alpha} + E_C^{\beta\beta}, \quad (22)$$

где корреляционная энергия электронов имеет вид

$$E_C^{\sigma\sigma} = \int e_{\sigma\sigma}^{UEG} \left[g_{\sigma\sigma}(x_\sigma) + h_{\sigma\sigma}(x_\sigma, z_\sigma) \right] D_\sigma dr, \quad (23)$$

и

$$E_C^{\alpha\beta} = \int e_{\alpha\beta}^{UEG} \left[g_{\alpha\beta}(x_\alpha, x_\beta) + h_{\alpha\beta}(x_{\alpha\beta}, z_{\alpha\beta}) \right] dr, \quad (24)$$

D_σ – поправочный коэффициент на самовзаимодействие, $e_{\sigma\sigma}^{UEG}$, $e_{\alpha\beta}^{UEG}$ – плотность корреляционной энергии однородного электронного газа (UEG) для параллельных и антипараллельных спинов,

$g_{\sigma\sigma}$ и $h_{\sigma\sigma}$ – функции, зависящие от градиента плотности и безразмерного параметра

$z_\sigma = \frac{2\tau_\sigma}{\rho_\sigma^{5/3}} - C_F$. Окончательный вид функционала обменно-корреляционной энергии выглядит

следующим образом:

$$E_{XC} = \frac{X}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100} \right) E_X + E_C, \quad (25)$$

где E_X^{HF} – нелокальная обменная энергия Хартри-Фока, X – вклад обменной энергии в гибридный функционал, составляющий 54%.

По данным обширных тестов на наборе GMTKN55 [189], функционал M06-2X входит в число рекомендованных для практического применения, тогда как широко используемые функционалы PBE и B3LYP показали низкую эффективность определения высоты

ативационных барьеров реакций. В частности, для тестового набора ВН76 максимальное абсолютное отклонение составляет 20.7 кДж/моль (B3LYP), 43.5 кДж/моль (PBE) и 9.7 кДж/моль (M06-2X).

Основное достоинство подхода DFT состоит в учете корреляционной энергии с сохранением примерной вычислительной сложности хартри-фоковских расчетов. Это позволяет исследовать крупные молекулярные системы, состоящие из десятков и сотен неводородных атомов. Метод DFT хорошо описывает геометрию молекулярной структуры, распределение электронной плотности в основном состоянии, термодимические и спектроскопические характеристики. Однако, основным недостатком методов DFT является отсутствие регулярного подхода к повышению точности определения электронной энергии [185], что приводит к неконтролируемому занижению или завышению энергии активации химических реакций. Точность расчета активационных барьеров сильно зависит от вида обменно-корреляционного функционала. Таким образом, методы DFT в настоящее время не способны обеспечить «химическую» точность (~4 кДж/моль), необходимую для корректного определения аррениусовских параметров элементарных реакций.

1.5.3 Теория связанных кластеров и ее локальные модификации

Альтернативой методам DFT для определения энергии электронной корреляции молекулярных систем является использование пост-хартри-фоковских методов для уточнения вида полной многоэлектронной волновой функции. Основные группы подходов для определения вклада динамической корреляции составляют метод конфигурационного взаимодействия, теория возмущений и теория связанных кластеров [185]. Для современных количественных расчетов в основном используется последний метод, который мы рассмотрим более детально.

В рамках теории связанных кластеров (coupled cluster, CC) волновую функцию представляют в виде экспоненциального анзаца [204]:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0, \quad (26)$$

где референсная волновая функция Φ_0 определяется из решения электронной задачи методом Хартри-Фока, $e^{\hat{T}}$ – кластерный оператор. Оператор \hat{T} состоит из суммы операторов n -кратных возбуждений

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n, \quad (27)$$

где n – полное число электронов в системе. Кластерный оператор \hat{T}_i , действующий на референсную волновую функцию Φ_0 , порождает детерминанты Слейтера для всех i

возбужденных конфигураций. Например, операторы одно-, двух- и многократных возбуждений имеют вид:

$$\hat{T}_1 = \sum_{i,a} \hat{t}_i = \sum_i \sum_a t_i^a \hat{a}_a^{+\hat{i}\hat{a}_i}, \hat{i} \quad (28)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \hat{t}_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^{+\hat{i}\hat{a}_b^{+\hat{a}_j}}, \hat{i} \hat{j} \quad (29)$$

$$\hat{T}_n = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{i,j,\dots} \sum_{a,b,\dots} t_{ij,\dots}^{ab,\dots} \hat{a}_a^{+\hat{i}\hat{a}_b^{+\hat{a}_c^{+\dots\hat{a}_j}}, \hat{i} \hat{j} \quad (30)$$

где индексы i, j, k, \dots обозначают занятые орбитали, а a, b, c, \dots соответствуют виртуальным орбиталям. Искомые коэффициенты $\{t_i^a\}$ и $\{t_{ij}^{ab}\}$ называют кластерными амплитудами. Совокупное действие операторов вторичного квантования $\hat{a}_a^{+\hat{i}\hat{a}_i}$ и \hat{a}_i (операторы рождения и уничтожения) на занятую орбиталь φ_i приводит к ее замене в слейтеровском детерминанте на виртуальную φ_a [186].

Разложение экспоненциального анзаца (26) в ряд Тейлора позволяет получить комбинацию операторов возбуждения, действующих на референсную волновую функцию:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0 = \left(1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots\right) \Phi_0 = \hat{i} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 + \dots\right) \Phi_0 = \hat{i} (1 + \hat{C}_1 + \hat{i} \quad (31)$$

Полученное представление Ψ_{CC} можно рассматривать как специальную параметризацию волновой функции конфигурационного взаимодействия $\Psi_{CI} = (1 + \hat{C}) \Phi_0$. Первое слагаемое из выражения (31) дает референсную волновую функцию Φ_0 , оператор $\hat{C}_1 = \hat{T}_1$ производит все однократно возбужденные состояния Φ_i^a . Оператор $\hat{C}_2 = \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2$ генерирует все двукратно возбужденные состояния Φ_{ij}^{ab} , которые включают связанные \hat{T}_2 и несвязанные \hat{T}_1^2 . Оператор $\hat{C}_3 = \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3$ отвечает за все трехкратно возбужденные состояния, которые также включают «connected» (\hat{T}_3) и «disconnected» возбуждения ($\hat{T}_2 \hat{T}_1, \hat{T}_1^3$). Возбужденные состояния более высокого порядка определяются аналогичным образом.

Уравнения для нахождения энергии E_{CC} и амплитуд $\{t_{ij}^{ab}\}$ получают путем подстановки волновой функции (26) в уравнение Шредингера с последующей проекцией на хартри-фокковский и возбужденные детерминанты

$$\langle \Phi_0 \vee \hat{H} \hat{i} e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 \hat{i} e^{\hat{T}} \vee \Phi_0 \rangle \quad (32)$$

$$\langle \Phi_i^a \vee \hat{H} \hat{i} e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_i^a \hat{i} e^{\hat{T}} \vee \Phi_0 \rangle \quad (33)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} \vee \hat{H} \hat{\iota} e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_{ij}^{ab} \hat{\iota} e^{\hat{T}} \vee \Phi_0 \rangle \quad (34)$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} \vee \hat{H} \hat{\iota} e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{\iota} e^{\hat{T}} \vee \Phi_0 \rangle. \quad (35)$$

Подставляя в уравнение (32) разложение экспоненциального оператора (31) и учитывая тот факт, что гамильтониан содержит только одно- и двухэлектронные операторы, получаем уравнение для нахождения корреляционной энергии

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 \vee \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_i \sum_a t_i^a \langle \Phi_0 \vee \hat{H} | \Phi_i^a \rangle + \sum_{i,j} \sum_{a,b} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Phi_0 \vee \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle. \quad (36)$$

Стоит подчеркнуть, что бесконечное разложение оператора \hat{T} (31) сводится к функциям первых двух членов \hat{T}_1 и \hat{T}_2 в уравнении (36). Таким образом, корреляционная энергия метода связанных кластеров полностью определяется амплитудами однократных и двукратных возбуждений, а также набором матричных элементов, которые сводятся к двухэлектронным интегралам. Детальный вывод уравнений для нахождения кластерных амплитуд рассматривается в обзорах [204, 205].

Включение в \hat{T} всех компонентов кластерных операторов \hat{T}_n производит все возможные n -кратные возбужденные детерминанты, которые позволяют получить точную волновую функцию, эквивалентную таковой для полного конфигурационного взаимодействия (CI), однако вычислительно данный подход доступен только для очень малых систем. В связи с этим на практике используют усеченные (truncated) кластерные операторы, которые учитывают несколько первых слагаемых, например, $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, что соответствует методу связанных кластеров с одно- и двукратными возбуждениями (Coupled Cluster method with Single and Double excitations, CCSD) [206]. В рамках метода CCSD уравнения (32-35) приобретают вид:

$$\left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} - E \left| \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) \right| \Phi_0 \right\rangle = 0 \quad (37)$$

$$\left\langle \Phi_i^a \left| \hat{H} - E \left| \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) \right| \Phi_0 \right\rangle = 0 \quad (38)$$

$$\left\langle \Phi_i^a \left| \hat{H} - E \left| \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) \right| \Phi_0 \right\rangle = 0. \quad (39)$$

Из уравнений (37-39) видно, что волновая функция CCSD включает операторы возбуждения более высокого порядка (третьего и четвертого), чем усечение оператора метода конфигурационного взаимодействия \hat{C} (см. уравнение (31)).

Полноценный учет тройных возбуждений в рамках метода CCSDT в вычислительном отношении является очень затратным, так как время вычислений растет пропорционально $O(N^8)$, где N – число электронов в системе [185]. Более эффективным оказывается учет тройных возбуждений по теории возмущений, что соответствует методу CCSD(T) [207]. Метод CCSD(T) в сочетании с экстраполяцией к полному базисному набору (CBS) является современным «золотым» стандартом квантовой химии. Качественно хорошую среднюю точность расчетов CCSD(T) можно объяснить взаимной компенсацией ошибок, связанных, с одной стороны, с недоучетом вкладов возбуждений высших порядков (трехкратных и т.д.), а с другой – переоценкой вклада в энергию корреляции, типичной для теории возмущений при расчете (T). Вычислительная сложность канонического варианта метода CCSD(T) оценивается как $O(N^7)$.

Тем не менее, до недавнего времени применение методов связанных кластеров было ограничено малыми молекулярными системами, содержащими до ~ 10 неводородных атомов. Ограничение было связано с использованием специальных корреляционно-согласованных базисных наборов (cc-pVnZ) большого размера с поляризационными функциями высших угловых моментов $n = T, Q$, обладающих медленной сходимостью по кардинальному числу n [208].

Следующим значительным шагом в развитии методов теории связанных кластеров стала разработка методов локальной корреляции, которые позволяют эффективно учесть только наиболее важные вклады парных возбуждений в волновую функцию. Большой вклад в разработку таких методов внесла группа Неезе [209–211].

Наибольшее распространение в настоящее время получила модификация DLPNO (domain-based local pair natural orbital) метода связанных кластеров, реализованная в программном пакете ORCA. Ключевая идея методов DLPNO состоит в построении пар натуральных орбиталей (PNO) с последующим разложением PNO-орбиталей по набору локально спроецированных орбиталей (PAO), которые охватывают пространство виртуальных орбиталей. Фактически, PNO представляют собой набор коррелированных орбиталей, степень локальности которых зависит от конкретной рассматриваемой электронной пары. Приближение DLPNO позволяет максимально использовать локальность орбиталей, сохраняя при этом компактность полной волновой функции.

Первый шаг расчета DLPNO-CCSD заключается в локализации занятых орбиталей посредством проецирования атомных орбиталей $|i\rangle$ на пространство локальных молекулярных орбиталей $|\mu\rangle$, в результате этого формируется базис локально спроецированных атомных орбиталей (PAO)

$$|i\tilde{\mu}\rangle = \left(1 - \sum_i |i\rangle\langle i|\right)|\mu\rangle. \quad (40)$$

Построенные таким образом РАО обладают локальностью вблизи «родительского» атома, охватывают виртуальное пространство, ортогональны пространству занятых орбиталей, неортогональны друг другу и линейно зависимы. После чего, для каждой занятой орбитали $|i\rangle$ строится корреляционный домен $\{A\}_i$ атома A , где $|i\rangle$ обладают значительной амплитудой. Первоначально в результате объединения доменов индивидуальных орбиталей формируются домены пар $\{A\}_{ij} = \{A\}_i \cup \{A\}_j$. Затем, для каждой пары электронов ij определяется расширенный домен, который представляет собой объединение доменов орбиталей i и j , а также включает все атомы из доменов всех орбиталей k , так чтобы ни одна из пар ij , ik и kj не была исключена из расчёта. Расширенный домен необходим для создания обширного буферного пространства, используемого при вычислении взаимодействия между парами. Достаточно консервативный выбор размера доменов позволяет определять каноническую корреляционную энергию с точностью $\sim 99.9\%$.

На втором шаге расчета DLPNO-CCSD выполняется скрининг электронных пар, позволяющий выделить пары со «слабой» и «сильной» корреляцией. Скрининг в два этапа с помощью теории возмущений MP2. На первом этапе энергия корреляции слабовзаимодействующей пары электронов оценивается с использованием разложения единицы (RI, resolution of identity) и разложения по локальным специфическим орбиталам (OSV)

$$\varepsilon_{ij}^{SC-MP2} \approx -4 \sum_{\tilde{a}_i, \tilde{b}_j} \frac{(i\tilde{a}_i|j\tilde{b}_j)^2}{\varepsilon_{\tilde{a}_i} + \varepsilon_{\tilde{b}_j} - F_{ii} - F_{jj}} \quad (41)$$

где F_{ii} – диагональные элементы матрицы Фока. Энергия орбиталей OSV $\varepsilon_{\tilde{a}_i}$ определяется с помощью преобразования орбиталей OSV к каноническим после их усечения. Локальные орбитали OSV строятся путем разложения OSV по РАО, ограниченным доменом диагональной пары ii

$$|i\tilde{a}_i\rangle = \sum_{\tilde{\mu}' \in |i\rangle} d_{\tilde{\mu}'a}^i |\tilde{\mu}'\rangle. \quad (42)$$

На этапе предварительного отбора определяются слабовзаимодействующие пары, для которых распределения зарядов $i\tilde{a}_i$ и $j\tilde{b}_j$ не перекрываются. Второй шаг алгоритма использует биполярное разложение, которое состоит из диполь-дипольной оценки интегралов $(i\tilde{a}_i|j\tilde{b}_j)$, для которой парная энергия OSV-диполя определяется как:

$$\varepsilon_{ij}^{OSV-DIP} = \frac{-8}{R_{ij}^3} \sum_{\tilde{a}_i, \tilde{b}_j} \frac{((i|\tilde{r}|\tilde{a}_i)\langle j|\tilde{r}|\tilde{b}_j\rangle)^2}{\varepsilon_{\tilde{a}_i} + \varepsilon_{\tilde{b}_j} - F_{ii} - F_{jj}} \quad (43)$$

где R_{ij} расстояние между центрами локализованных занятых орбиталей i и j . По результатам вычислений $\varepsilon_{ij}^{OSV-DIP}$, пары с энергией корреляции больше порогового значения $T_{CutPairs}$ используются в дальнейших расчетах по теории связанных кластеров. Если абсолютное значение $\varepsilon_{ij}^{OSV-DIP}$ меньше $0.01T_{CutPairs}$, то пара отбрасывается, однако, при этом для всех отброшенных пар рассчитывается сумма значений $\varepsilon_{ij}^{OSV-DIP}$, которая используется в качестве поправки на ошибку усечения. Для всех оставшихся пар вычисляется значение $\varepsilon_{ij}^{SC-MP2}$ (41). Если величина $\varepsilon_{ij}^{SC-MP2} \geq T_{CutPairs}$, тогда пара сохраняется в дальнейших расчетах, определяются ее PNO, и она используется в расчетах CCSD. В противном случае значения $\varepsilon_{ij}^{SC-MP2}$ суммируются в поправку для «значимых» пар, которая затем учитывается в полной энергии.

На третьем шаге строятся PNO для пар электронов, выбранных в результате скрининга. Для данных пар электронов определяются обменные операторы $K_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}}^{ij}$, где базисные функции $\tilde{\mu}$ и $\tilde{\nu}$ ограничены доменом пар ij . Этот шаг включает ортогонализацию пар с использованием локальной кулоновской метрики $V_{KL}^{-1/2}(ij)$. Кроме того, для рассматриваемого домена строится набор избыточных PAO, который позволяет получить $K_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}}^{ij}$ с индексами $\tilde{\mu}$ и $\tilde{\nu}$, ограниченными делокализованным доменом пар. Локальные PAO подвергаются каноническому преобразованию, чтобы в пределах домена ij они диагонализировали оператор Фока $F_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}}$. В результате этого для каждой пары ij определяются полуканонические амплитуды LMP2 $t_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}}^{ij} = -K_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}}^{ij} / (\varepsilon_{\tilde{\mu}} + \varepsilon_{\tilde{\nu}} - F_{ii} - F_{jj})$, где $\varepsilon_{\tilde{\mu}} = F_{\tilde{\mu}\tilde{\mu}}$ и энергии парной корреляции $\varepsilon_{ij}^{SC-LMP2}$. Затем с использованием амплитуд определяются плотности пар

$$D^{ij} = \tilde{t}^{ij} t^{ij+\tilde{\iota}+\tilde{\iota}^*} \quad (44)$$

и выполняется их диагонализация для нахождения PNO и их числа заполнения n^{ij} :

$$D^{ij} d^{ij} = n^{ij} d^{ij} \quad (45)$$

Таким образом, для каждой пары электронов ij PNO раскладываются по PAO домена ij

$$|\tilde{\iota} \tilde{a}_{ij}\rangle = \sum_{\tilde{\mu} \in |ij|} d_{\tilde{\mu}\tilde{\alpha}}^{ij} |\tilde{\mu}\rangle, \quad (46)$$

далее PNO с числами заполнения меньше порогового значения T_{CutPNO} отбрасываются, а оставшиеся используются для нахождения амплитуды базиса PNO $t_{\tilde{a}\tilde{b}}^{ij}$, которые затем используются при решении уравнения метода связанных кластеров. Уравнения CCSD решаются стандартным способом с использованием алгоритма прямой инверсии в итеративном подпространстве (DIIS) с предварительным преобразованием кластерного оператора в базисе PNO. В рамках метода DLPNO-CCSD(T) парные натуральные орбитали PNO заменяются на

тройные TNO, которые необходимы для нахождения амплитуд тройных возбуждений по теории возмущений [210].

В итоге точность процедуры DLPNO контролируется тремя безразмерными параметрами: T_{CutPNO} , $T_{CutPairs}$ и T_{CutDO} [211]. Величины T_{CutPNO} и $T_{CutPairs}$ контролируют длину разложения PNO и количество электронных пар, которые включаются в итерации CCSD. Третий порог, T_{CutDO} , контролирует размеры доменов. Дополнительные усечения, используемые в методе DLPNO-CCSD(T), определяются через значения трех основных пороговых величин.

Согласно ряду тестов на молекулах органических соединений, средняя точность энергетических расчетов методом DLPNO-CCSD(T) составляет ~ 2 кДж/моль [212]. Помимо сохранения высокой точности расчета электронной энергии метод DLPNO-CCSD(T) позволяет заметно снизить временные затраты и увеличить размер исследуемой системы по сравнению с каноническим методом CCSD(T) (Рисунок Рисунок 4) [210]. Таким образом, метод DLPNO-CCSD(T) является эффективным инструментом количественных расчетов.

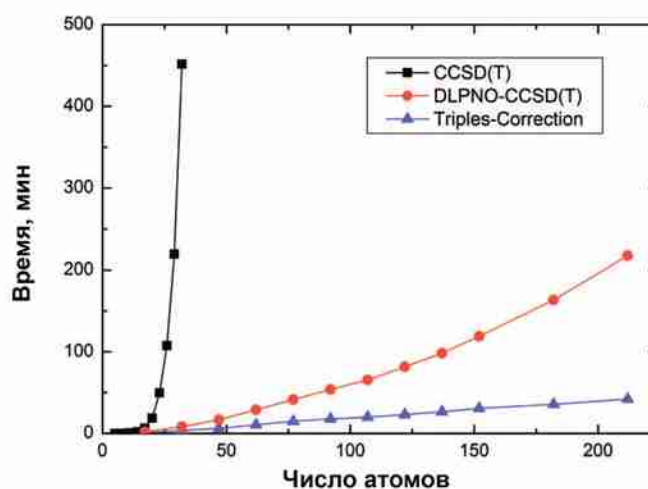


Рисунок 4 — Сравнение масштабируемости методов CCSD(T) и DLPNO-CCSD(T) на примере цепных углеводородов $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CH}_3$. Иллюстрация взята из работы [210]

1.6 Заключение к Главе 1

Анализ литературы показывает, что кинетика и механизм термического разложения ЭМ широко изучаются с помощью различных экспериментальных и теоретических методов. Однако, данные работы не лишены недостатков, которые, как правило, связаны с применением простых, недостаточно точных методов обработки экспериментальных данных, а также использованием недостаточно точных методов расчета электронной структуры соединений. В связи с этим даже для широко исследованных моноциклических нитраминов до сих пор не установлен общепринятый механизм термолита.

Объекты исследования данной работы также исследованы слабо. Доступные в литературе данные о кинетике и начальном механизме разложения бициклических нитраминов ВСНМХ, DINGU и TNGU противоречивы. В то же время, закономерности термического разложения как недавно синтезированного DNTP, так и открытого более ста лет назад DBT остаются слабо изученными. Литературные значения термодинамических величин также варьируются в широком диапазоне, что приводит к ошибочной оценке детонационных параметров. В частности, разброс значений твердофазной энтальпии образования для TNGU превышает 300 кДж/моль (Таблица Таблица 1). Поэтому необходимо детальное исследование этих соединений с применением современных методов термического анализа и высокоточных квантовохимических расчетов.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Термоаналитические эксперименты

2.1.1. Материалы, приборы и условия экспериментов

Образцы исследуемых ЭМ (Рисунки Рисунок 1 и Рисунок 2) были синтезированы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Строение и чистота соединений подтверждены совокупностью данных ЯМР спектроскопии ^1H , ^{13}C и ^{14}N , масс-спектрометрией высокого разрешения и элементным анализом [93, 213, 214].

Экспериментальное исследование термического разложения ЭМ выполнялось при помощи прибора синхронного термического анализа (СТА, Netzsch STA 449 F1), одновременно регистрирующего сигналы изменения массы образца (ТГА) и теплового потока (ДСК), и дифференциального сканирующего калориметра высокого давления (Netzsch DSC 204 HP), позволяющего проводить измерения как при атмосферном, так и при повышенном давлении до 15 МПа. Все термоаналитические эксперименты и последующий кинетический анализ выполнялись в соответствии с рекомендациями комитета по кинетике Международного общества по термическому анализу и калориметрии (ICTAC) [82, 140]. Приборы термического анализа предварительно калибровались по температуре и теплоте плавления ряда эталонных высокочистых металлов In, Zn, Sn и Bi. Измерения выполнялись в динамической среде – в потоке аргона 50 мл/мин на приборе СТА и в потоке азота 150 мл/мин на приборе ДСК. Эксперименты проводились при постоянной скорости нагрева в температурном диапазоне 303–773 К и изотермических условиях. Для минимизации нежелательных эффектов, связанных с термоинерцией прибора и саморазогревом образца (вспышкой), использовались малые массы навески. Масса образца m , позволяющая получить ДСК сигнал с амплитудой экзотермического пика $W \leq 5$ мВт (по стандарту ASTM E698 – не более 8 мВт [215]) при скорости нагрева β , оценивалась по формуле:

$$m = \frac{m_0 W \beta_0}{W_0 \beta}, \quad (47)$$

где m_0 – масса образца в предварительном измерении со скоростью нагрева β_0 , с амплитудой сигнала W_0 . Образцы с массой навески, рассчитанной по уравнению (47), помещались в стандартные алюминиевые тигли (объемом 85 и 25 мкл для приборов СТА и ДСК, соответственно) с перфорированными крышками (диаметр отверстия в крышке – 250 мкм). Измерения при каждой скорости нагрева выполнялись не менее двух раз. Детали термоаналитических экспериментов представлены в таблице Таблица 2.

Термоаналитические эксперименты для определения энтальпии сублимации выполнялись на приборе СТА (Netzsch STA 449 F3) при линейном нагревании образцов в открытых тиглях. Опыты для легколетучих веществ (DNTP, DBT) проводились в потоке аргона 70 мл/мин. Труднолетучие образцы (BCHMX, DINGU и TNGU) исследовались при пониженном давлении 0.2 Па, которое достигалось путем удаления газовой среды вакуумным насосом на протяжении всего измерения. Измерения проводились при низких скоростях нагрева для избежания термического разложения образцов, что контролировалось по отсутствию экзотермических эффектов на кривых ДСК и сохранению цвета образца в прерванном измерении.

Таблица 2 — Условия проведения термоаналитических экспериментов

Соединение	Метод	Давление, МПа	Скорость нагрева, К/мин	Температура изотерм, К	Масса образца, мг
BCHMX	СТА	0.1	5	-	1.9
		$2 \cdot 10^{-7}$	0.2, 0.5, 0.75, 1	-	5.2-19.7
	ДСК	0.1	2, 5, 10, 20	-	0.35*
DINGU	СТА	0.1	0.5, 1, 2, 5	463, 468, 473, 483	0.6-4.2
	ДСК	2.0	0.5, 1, 2, 5	-	0.2-1.2
TNGU	СТА	0.1	0.5, 1, 2, 5	418, 423, 428, 433	0.6-2.9
	ДСК	2.0	0.5, 1, 2, 5	-	0.4-1.6
DNTP	СТА	0.1	1, 2, 5, 10	-	1.3-6.2
	ДСК	2.0	0.5, 1, 2, 5, 10	-	0.3-6.2
DBT	СТА	0.1	0.5, 1, 2, 5, 10	-	1.5-4.8
	ДСК	2.0	0.5, 1, 2, 5, 10	-	0.2-3.9

* 1 масс.% раствор BCHMX в дибутилфталате

2.1.2. Термокинетический анализ

Определение кинетического триплета термолиза ЭМ, состоящего из энергии активации E_a , предэкспоненциального множителя A и кинетической модели $f(\alpha)$ [140], выполнялось согласно алгоритму, представленному схематично на рисунке Рисунок 5. На первом этапе исследования проводилось нагревание образцов в приборе СТА при атмосферном давлении с целью выявления испарения образца до начала термолиза, поскольку этот процесс искажает регистрируемые значения массы образца и теплового потока. Наличие испарения материала определялось по потере массы образца, сопровождаемой эндотермическим эффектом, близким к энтальпии испарения вещества. При отсутствии испарения эксперименты проводились при атмосферном давлении в приборе СТА или ДСК (блок А, Рисунок Рисунок 5). В случае полного или частичного испарения вещества измерения выполнялись при повышенном давлении 2.0 МПа (блок В, Рисунок Рисунок 5).

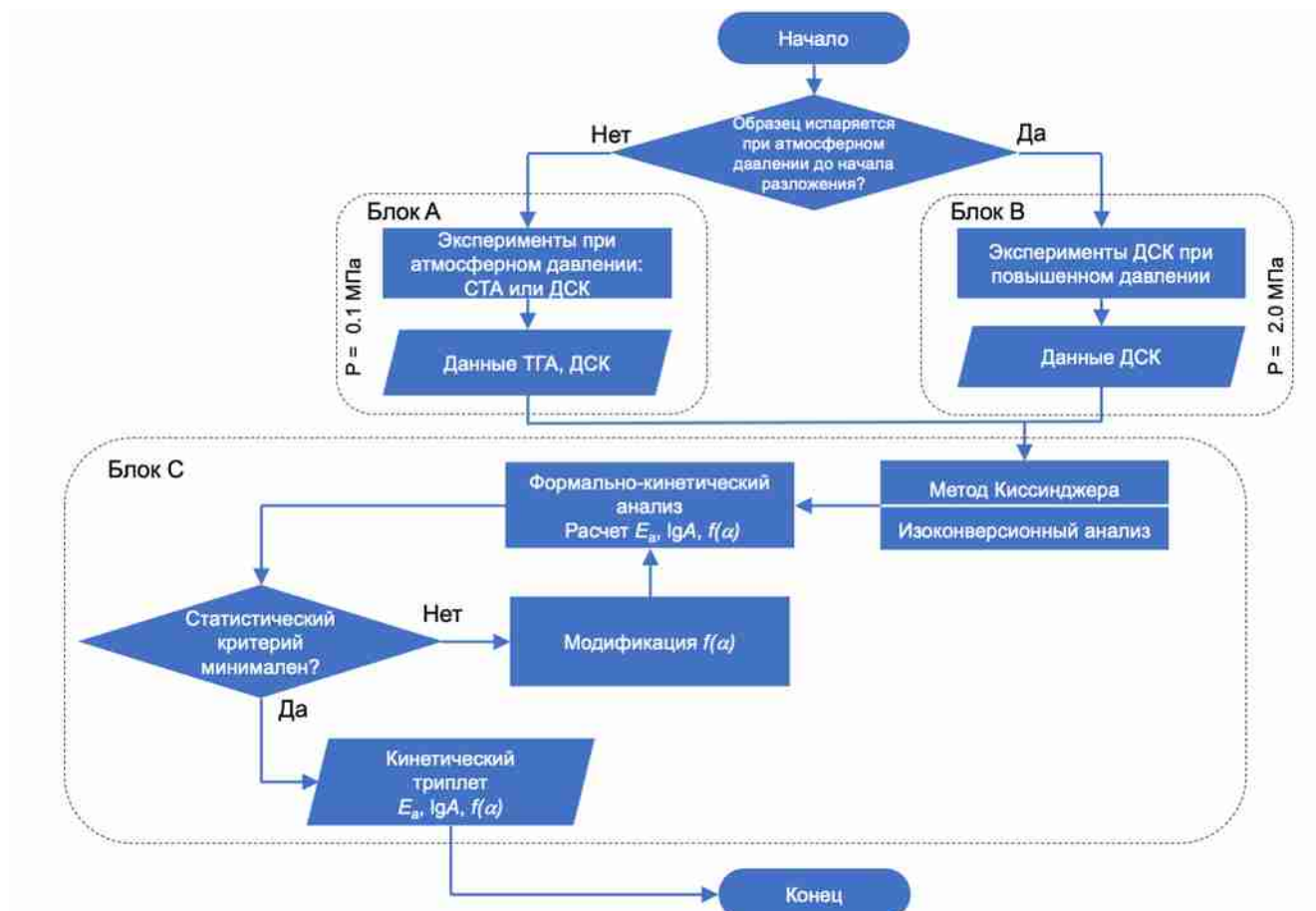


Рисунок 5 — Алгоритм экспериментального определения кинетических параметров термического разложения ЭМ: блок А – получение массива данных СТА или ДСК при атмосферном давлении, блок В – получение массива данных ДСК при повышенном давлении, блок С – расчет кинетических характеристик реакции термолита

В результате выполнения блоков А и В (Рисунок Рисунок 5) получены массивы данных изменения массы образца $\Delta m(T(t))$ и/или теплового потока $\Delta \Phi(T(t))$, где температура линейно связана со временем $T(t)=T_0+\beta t$. Полученные данные преобразовывались в безразмерную величину – степень превращения α согласно уравнениям:

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t \Phi(T(t)) dt}{\int_{t_0}^{t_f} \Phi(T(t)) dt} = \frac{H}{H_{tot}}, \quad (48)$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} = \frac{\Delta m}{\Delta m_{tot}}, \quad (49)$$

где ΔH – парциальная площадь под кривой ДСК, ΔH_{tot} – полное количество тепла, которое выделяется или поглощается в ходе реакции, $\Phi(T(t))=dH/dt$ – тепловой поток, регистрируемый прибором ДСК (Рисунок Рисунок 6а); m_0 и m_f – масса образца в начальный и конечный момент

измерения, m – масса образца в момент времени t (Рисунок Рисунок 6б) [216]. Степень превращения характеризует глубину протекания реакции в пределах от 0 до 1, где $\alpha=0$ соответствует началу реакции, а $\alpha=1$ – полному завершению процесса.

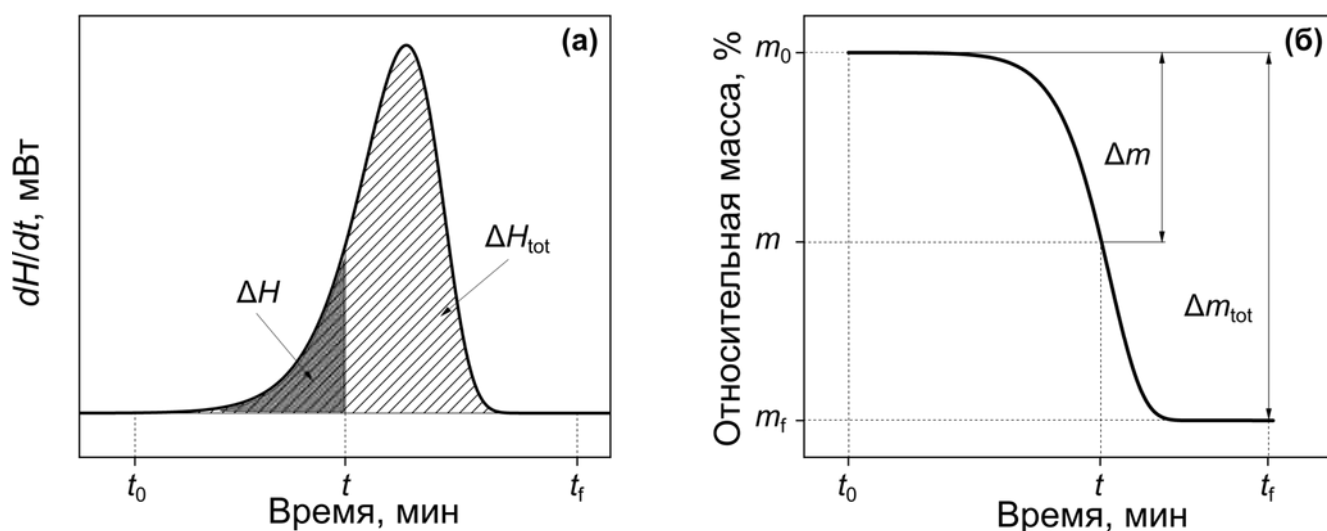


Рисунок 6 — Типичный вид кривых ДСК (а) и ТГА (б)

Скорость реакции (скорость изменения степени превращения da/dt) связана с Аррениусовской зависимостью константы скорости от температуры $k(T)$ и кинетической моделью $f(\alpha)$ в следующей форме:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Af(\alpha)\exp(-E_a/RT). \quad (50)$$

Первая операция блока С (Рисунок Рисунок 5) – оценка кинетических параметров с помощью метода Киссинджера [217], который позволяет рассчитать эффективную энергию активации E_a и предэкспоненциальный множитель A по зависимости смещения температуры пика ДСК (T_p) при изменении скорости нагревания β :

$$E_a = -R d \ln \frac{(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} \cdot \beta \quad (51)$$

Отметим, что метод Киссинджера неприменим непосредственно к данным ТГА, однако, кинетические параметры можно оценить по первой производной dm/dt (ДТГ). Метод Киссинджера определяет кинетические параметры только в точке максимума скорости реакции, которая соответствует пику сигнала ДСК или ДТГ.

На следующем шаге (блок С, Рисунок Рисунок 5) кинетика термического разложения исследовалась при помощи безмодельного изоконверсионного анализа Фридмана [218], в основе которого лежит предположение, что одной и той же степени превращения α в различных экспериментах соответствует одинаковая энергия активации E_a . Логарифмируя уравнение (50), получим:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha) \cdot A_\alpha] - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}, \quad (52)$$

где индекс i соответствует номеру эксперимента. Слагаемое $\ln[f(\alpha) \cdot A_\alpha] = const$, так как $f(\alpha)$ и A_α не зависят от температуры и скорости нагрева. В координатах $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$ от $1/T_{\alpha,i}$ уравнение (52) приобретает вид линейной зависимости, а энергия активации для любого значения α определяется как тангенс угла наклона

$$E_a = -R \left[\frac{\partial \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i}}{\partial (1/T)} \right]_{\alpha,i}. \quad (53)$$

Затем, используя результаты безмодельного кинетического анализа по методу Киссинджера и Фридмана в качестве начального приближения, мы проводили формально-кинетическое моделирование с оптимизацией модели методом нелинейной регрессии [219]. Поиск модели проводился с использованием расширенного уравнения Праута-Томпкинса (ePT, 54) [220], которое позволяет описать основные теоретические модели путем варьирования параметров n, m, q :

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n [1-q(1-\alpha)]^m. \quad (54)$$

Например, при $n = m = q = 1$ уравнение (54) приобретает вид автокаталитической реакции первого порядка:

$$f(\alpha) = \alpha(1-\alpha). \quad (55)$$

Моделирование выполнялось в рамках подхода «bottom up», заключающегося в последовательном увеличении числа стадий в кинетической схеме до тех пор, пока не удастся описать экспериментальные данные наилучшим образом, используя минимальное число стадий. Поиск модели начинался с рассмотрения одностадийных моделей, описываемых уравнением (54). Модификация модели осуществлялась путем введения новых стадий, изменения взаимосвязей между ними (параллельные независимые, параллельные конкурирующие и последовательные реакции), либо редуцированием модели реакции от общей формы (54) к более простым теоретическим моделям (Рисунок Рисунок 5). При построении кинетических моделей твердофазного термолитиза ЭМ уравнение (54) заменялось на модель реакции образования и роста зародышей с использованием обобщенного уравнения Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами-Ерофеева (КЖМАЕ):

$$f(\alpha) = p(1-\alpha)^i i, \quad (56)$$

где параметр p обычно принимает значения от 1 до 4 [221–224]. Значение параметра p зависит от размерности зародыша (λ) и скорости его роста (γ), например, $p = \lambda + \gamma = 2$ соответствует либо мгновенному образованию зародыша с последующим двумерным ростом, либо образованию одномерного зародыша и его линейному росту.

Кинетические модели образцов, претерпевающих термическое разложение в расплаве, модифицировались путем замены первой стадии в форме уравнения (54) на обобщенную модель автокаталитической реакции (AC(ν)) [37], которая представляет собой две конкурирующие параллельные реакции:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha) + k_2\alpha^\nu(1-\alpha), \quad (57)$$

где ν порядок реакции по автокатализатору. Уравнение (57) является частным случаем модели с двумя параллельными реакциями, которую можно получить, используя уравнение (54) с параметрами $q_1 = q_2 = 1$, $n_1 = n_2 = 1$ и $m_1 = \nu$.

Оценка качества описания экспериментальных данных и сравнение различных моделей осуществлялось при помощи статистического критерия Байеса (BIC):

$$BIC = N \ln \left(\frac{RSS}{N} \right) + K \ln N, \quad (58)$$

где N – число точек экспериментальных данных, RSS – сумма квадратов невязок, показывающая отклонение модели от экспериментальных данных $RSS = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2$, $K = J + 1$, где J – число оптимизируемых параметров модели [225]. Из двух моделей, построенных на одних и тех же термоаналитических данных, модель с меньшим значением критерия Байеса является наиболее точной. Финальная модель выбиралась с учетом критерия Байеса и физической природы процесса.

Все термокинетические расчеты проводились с использованием программного обеспечения THINKS [226].

2.1.3 Определение энтальпии сублимации

Энтальпия сублимации (испарения) определялась косвенным способом по экспериментальным данным ТГА, согласно методу, предложенному в работах Прайса [227, 228]. Анализ экспериментальных данных потери массы образца при нагревании основан на уравнении Лэнгмюра, для нахождения давления насыщенных паров P при испарении со свободной поверхности S в вакууме:

$$\frac{-dm}{dt} = \gamma P S \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (59)$$

где $\frac{-dm}{dt}$ – скорость потери массы образца, γ – коэффициент испарения, M – молярная масса образца, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Коэффициент испарения для вакуума принято считать равным единице, однако, при испарении вещества в поток газа-носителя необходимо учитывать значение γ . Зависимость давления насыщенных паров от температуры описывается уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln(P) = B - \Delta H / RT, \quad (60)$$

где ΔH – молярная энтальпия сублимации ($\Delta_s^g H_m$) в случае твердых веществ или энтальпия испарения ($\Delta_l^g H_m$) в случае жидкостей, B – постоянная интегрирования. Комбинирование уравнений (59) и (60) позволяет получить зависимость, связывающую скорость потери массы образца с энтальпией сублимации $\Delta_s^g H_m$ при средней температуре эксперимента T_{ave} :

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \sqrt{T}\right) = a - \frac{\Delta_s^g H_m(T_{ave})}{RT}, \quad (61)$$

где a – эмпирическая постоянная ($a = \ln(\gamma S \sqrt{M/2\pi R}) + B$). Экспериментальные данные, преобразованные по уравнению (61), аппроксимируются линейной зависимостью в координатах $\left(\ln\left(\frac{dm}{dt} \sqrt{T}\right), 1/T\right)$, откуда значение энтальпии сублимации (испарения) определяется как тангенс угла наклона этой зависимости. Данный метод позволяет пренебречь нахождением давления насыщенных паров, а также не требует определения площади поверхности испарения S и коэффициента испарения γ [229]. Кроме того, данная методика не учитывает явным образом диффузию паров вещества в газовую среду, что не приводит к заметному изменению величины $\Delta_s^g H_m^\circ$ (поправка на энергию диффузии составляет около 1-2 кДж/моль) [229].

Энтальпия сублимации, рассчитанная по уравнению (61), соответствует средней температуре эксперимента T_{ave} , которая выше 298 К. Коррекция значения энтальпии на стандартные условия (температура 298.15 К, давление 0.1 МПа) выполнялась с помощью уравнения Кирхгофа:

$$\Delta_s^g H_m^\circ = \Delta_s^g H_m(T_{ave}) + \int_{298.15}^{T_{ave}} (c_p^s - c_p^g) dT. \quad (62)$$

Поскольку значения теплоемкости c_p^s и c_p^g для исследуемых соединений неизвестны, второе слагаемое в уравнении (62) заменялось на полуэмпирическую оценку, которая предполагает постоянную разность между теплоемкостью вещества в газе и твердом состоянии [230]

$$\Delta_s^g H_m^\circ = \Delta_s^g H_m(T_{ave}) + 0.032(T_{ave} - 298.15). \quad (63)$$

Энтальпия сублимации испаряющихся образцов (DNTP и DBT) рассчитывалась путем коррекции энтальпии испарения $\Delta_l^g H_m^\circ$ на теплоту плавления $\Delta_s^l H_m^\circ$, установленную по данным ДСК при давлении 2.0 МПа:

$$\Delta_s^g H_m^\circ = \Delta_l^g H_m^\circ + \Delta_s^l H_m^\circ. \quad (64)$$

Используемая методика определения энтальпии сублимации протестирована на ряде CHNO соединений, для которых известны достоверные значения $\Delta_s^g H_m^0$. Для тестового набора данных среднее абсолютное отклонение составляет 0.8 кДж/моль, а максимальное отклонение – 11.4 кДж/моль [231].

В тех случаях, когда энтальпию сублимации не удастся определить по экспериментальным кривым ТГА (DINGU и TNGU), например, когда вместо сублимации при пониженном давлении наблюдается разложение вещества, т.е., требуется давление ниже 0.2 Па – недоступное для используемого прибора, эта величина оценивалась с помощью эмпирического правила Трутона-Вильямса, модифицированного для CHNO соединений [231]:

$$\Delta_s^g H_m^\circ = 0.15 \cdot T_m + 3.27 \cdot [H] + 5.30 \cdot [N] + 3.30 \cdot [O], \quad (65)$$

где T_m – температура плавления или экстраполированное начало разложения вещества при скорости нагрева 5 К/мин. Среднее абсолютное отклонение от экспериментальных данных для данного метода составляет 2 кДж/моль, максимальное отклонение 30 кДж/моль [231].

2.2 Квантовохимические расчеты

2.2.1 Моделирование первичных и вторичных каналов разложения

Теоретическое исследование механизма разложения выполнялось при помощи многоуровневых квантовохимических расчетов с последующим нахождением кинетических параметров элементарных реакций согласно схеме (Рисунок Рисунок 7).

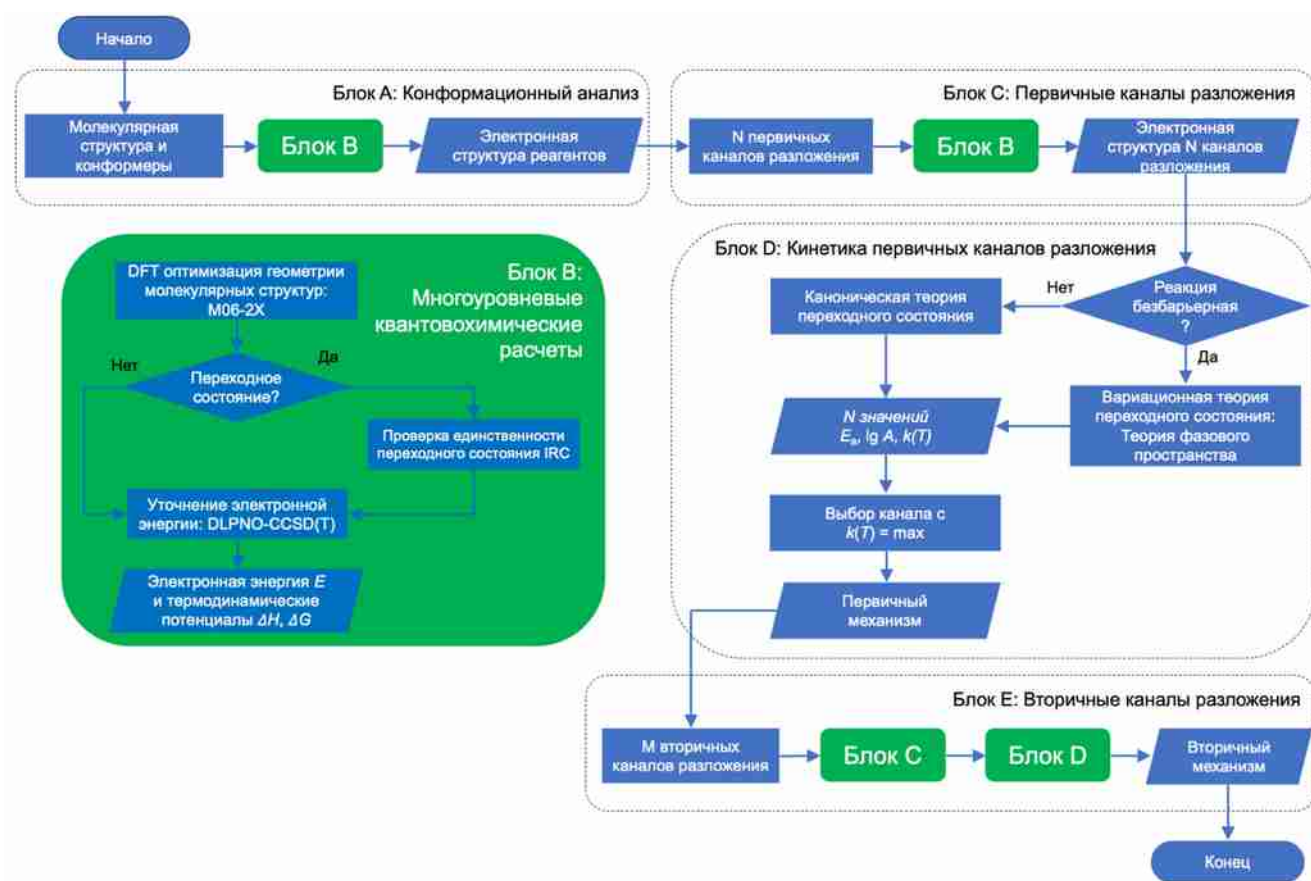


Рисунок 7 — Алгоритм теоретического исследования первичных каналов термического разложения ЭМ: блок А – конформационный анализ реагентов; блок В – многоуровневые квантовохимические расчеты; блок С – моделирование первичных каналов разложения; блок Д – расчет кинетических параметров первичных каналов; блок Е – моделирование вторичных каналов разложения

На первом шаге выполнялся конформационный анализ (блок А, Рисунок Рисунок 7) молекулярных структур исследуемых веществ (реагентов) по генетическому алгоритму, реализованному в программном коде Fafoom [232]. Поиск конформеров осуществлялся путем варьирования углов поворота функциональных групп относительно плоскости каркаса молекулы с последующей оптимизацией геометрии с помощью теории функционала плотности (DFT) и уточнением электронной энергии согласно блоку В (Рисунок Рисунок 7).

Блок В (Рисунок Рисунок 7) представляет собой многоуровневые квантовохимические вычисления. На первом уровне выполнялись расчеты методом DFT с обменно-корреляционным функционалом M06-2X [199] и базисным набором 6-311++G(2df,p) [233]. В ходе DFT вычислений проводилась оптимизация геометрии молекулярных структур реагентов, продуктов и переходных состояний, а также рассчитывались колебательные частоты и температурные поправки термодинамических потенциалов. Затем равновесные структуры реагентов, продуктов и интермедиатов проверялись на соответствие минимумам поверхности потенциальной энергии (ППЭ), т.е. на отсутствие мнимых частот в колебательном спектре. Структуры переходных

состояний проверялись на соответствие седловым точкам ППЭ, т.е., на наличие одной мнимой частоты. Корректность локализации всех переходных состояний подтверждалась с использованием стандартной процедуры внутренней координаты реакции (IRC), состоящей в градиентном «спуске» из седловой точки к реагентам и продуктам реакции [234]. На следующем уровне квантовохимических расчетов уточнялось значение электронной энергии при помощи локальной модификации метода связанных кластеров DLPNO-CCSD(T) с «сезонно» расширенным базисным набором jun-cc-pVQZ [235]. Использование данной методики необходимо для надежного определения энергии диссоциации связей и активационных барьеров с «химической» точностью ~4 кДж/моль. Для ускорения сходимости различных компонентов энергии DLPNO-CCSD(T) использовалось приближение RIJK с вспомогательными базисными наборами (aug-cc-pVQZ/JK и aug-cc-pVQZ/C в номенклатуре Orca [236]) при вычислении кулоновских и обменных интегралов [237]. Возможный многоконфигурационный характер пост-хартри-фоковских волновых функций оценивали с помощью T1-диагностики [238]. Значения T1 во всех случаях не превосходят 0.03, что указывает на корректность использования однодетерминантного (single-reference) подхода к учету электронной корреляции. Недавнее тестирование данного метода на ряде каркасных и полициклических ЭМ [239, 240] показало высокую точность расчета активационных барьеров и термодинамических величин. Все расчеты электронных структур выполнялись в программных пакетах Gaussian 16 [241] и Orca 4.2.1 [236].

Значения термодинамических потенциалов (свободная энергия Гиббса и Гельмгольца, внутренняя энергия и энтальпия) определялись по результатам квантовохимических расчетов с помощью статистической суммы движения молекулы по уравнениям статистической термодинамики [185] (66-69) в приближении многоатомного идеального газа.

$$F = -RT \ln Q, \quad (66)$$

$$U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right), \quad (67)$$

$$H = U + PV = U + RT, \quad (68)$$

$$G = F + PV. \quad (69)$$

Статистическая сумма отдельной молекулы рассчитывалась в рамках приближения жёсткий ротатор-гармонический осциллятор (RRHO) для идеального газа [185], которое позволяет разделить вклады поступательного, вращательного, колебательного и электронного движений:

$$Q = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} Q_{el}. \quad (70)$$

Статистическая сумма трехмерного поступательного движения молекулы Q_{trans} в объеме V определяется как:

$$Q_{trans} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (71)$$

Вращательная составляющая энергии нелинейной многоатомной молекулы имеет вид:

$$Q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi I_x I_y I_z}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (72)$$

где I_x, I_y, I_z – главные значения тензора момента инерции, σ – число симметрии, равное числу операций вращения, переводящих молекулу саму в себя. Множитель Q_{vib} определяет вклад колебательной энергии. Многоатомная нелинейная молекула имеет $3N-6$ степеней свободы с нормальными частотами колебаний ν_i , температурная зависимость которых определяется как

$$Q_{vib} = \exp\left(\frac{-1}{2} \sum_i \frac{h\nu_i}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - \exp\left(\frac{-h\nu_i}{k_B T}\right)\right)^{-1}, \quad (73)$$

где первый множитель $Q_{vib}^{ZPE} = \exp\left(\frac{-1}{2} \sum_i \frac{h\nu_i}{k_B T}\right)$ – статистическая сумма энергии нулевых колебаний $ZPE = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i$. Множитель Q_{el} отвечает за энергетический вклад движения электронов в энергию молекулы. Возбуждение электронных степеней свободы происходит при $E_{el} \gg k_B T$, поэтому электронные степени свободы обычно считают замороженными, а статистическая сумма определяется кратностью вырождения основного состояния g_{el} :

$$Q_{el} = g_{el} \exp\left(\frac{-E_{el}}{k_B T}\right) \approx g_{el}. \quad (74)$$

Как правило, кратность вырождения принимает значение $g_{el}=1$ для молекул с замкнутой электронной оболочкой и $g_{el}=2$ для радикалов с одним неспаренным электроном.

На основе полученной электронной структуры реагентов выполнялись расчеты первичных каналов разложения (блок С) по алгоритму блока В (Рисунок Рисунок 7). Тепловой эффект каналов разложения $\sum_i X_i \rightarrow \sum_j X_j$ определяется разностью электронных энергий $E_{el}(X_j)$ и температурных поправок к энтальпии $\Delta H_{corr}^T(X_j) = H_T(X_j) - H_0(X_j)$:

$$\Delta H_{react}^T = \sum_j \left(E_{el}(X_j) + ZPE(X_j) + \Delta H_{corr}^T(X_j) \right) - \sum_i \left(E_{el}(X_i) + ZPE(X_i) + \Delta H_{corr}^T(X_i) \right), \quad (75)$$

где i – реагенты, j – продукты реакции, ZPE – энергия нулевых колебаний молекулы, определяемая как $ZPE = \frac{1}{2} \sum_i h \nu_i$.

На следующем шаге выполнялись расчеты кинетических параметров первичных каналов разложения (блок D, Рисунок Рисунок 7). Константы скорости мономолекулярных реакций в газовой фазе определялись с помощью канонической теории переходного состояния в пределе высоких давлений:

$$k(T) = \alpha \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger(T)}{k_B T}\right), \quad (76)$$

где α – статистический фактор (количество эквивалентных каналов реакции), $\Delta G^\ddagger(T)$ – свободная энергия активации, рассчитанная с использованием электронной энергии DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-VQZ и соответствующих термодинамических поправок M06-2X/6-311G++(2df,p). Константы скорости рассчитывались в интервале температуры 300-1000 К с шагом 100 К, а затем аппроксимировались по уравнению Аррениуса:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (77)$$

Константы скорости безбарьерных радикальных реакций разрыва связи C-NO₂ и N-NO₂ оценивались с помощью вариационной теории переходного состояния в рамках теории фазового пространства (phase space theory) [242, 243], согласно которой взаимодействие между радикалами можно описать в форме потенциала вида:

$$U = \frac{-C_n}{r^n}, \quad (78)$$

где r – расстояние между центрами масс взаимодействующих фрагментов. Значения параметров $C_n = 6.0$ и $n = 5.0$ подбирались путем параметризации константы скорости радикального разрыва связи N-NO₂, полученной из многоконфигурационных расчетов для RDX [116].

Исследование вторичных каналов разложения N-нитросоединений выполнялось согласно блоку E схемы на рисунке Рисунок 7, в котором повторяются операции блоков C и D, где реагентами выступают продукты доминирующей первичной реакции (мономолекулярные) или их смесь с непрореагировавшим веществом (бимолекулярные).

Константы скорости вторичных бимолекулярных реакций рассчитывали по теории переходного состояния с учетом полных статистических сумм реагентов Q_A , Q_B и переходного состояния Q^\ddagger :

$$k_{bimol}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} V_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger(T)}{k_B T}\right). \quad (79)$$

Квантовохимические расчеты выполнялись на вычислительном кластере лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН и на кластере Информационно-вычислительного центра НГУ [244].

2.2.2 Оценка влияния среды: модель поляризуемого континуума

Оценка влияния среды на механизм разложения ЭМ осуществлялась с помощью континуальной диэлектрической модели РСМ (polarized continuum model) в интегральном формализме (IEF-PCM, integral equation formalism) [245, 246], реализованной в программном пакете Gaussian [241]. С этой целью проводилось повторное выполнение блока С (Рисунок Рисунок 7) в рамках модели РСМ. В расчетах рассматривались модельные растворы ЭМ с варьируемым значением диэлектрической проницаемости ϵ , так как ее точные значения для расплавов исследуемых соединений неизвестны.

В модели РСМ растворитель представляется неявным образом в виде изотропной диэлектрической среды, внутри которой строится молекулярная полость Ω , образованная пересекающимися сферами, построенными вокруг каждого атома молекулы растворенного вещества. Для такой системы решается уравнение Шредингера (4) с эффективным гамильтонианом вида

$$\hat{H}^{eff} = \hat{H}^0 + \hat{V}^R, \quad (80)$$

где \hat{H}^0 – гамильтониан молекулы в вакууме, \hat{V}^R – оператор электростатического взаимодействия между растворенным веществом и раствором. Значения оператора \hat{V}^R находятся из решения электростатического уравнения Пуассона, связывающего распределение плотности заряда раствора $\rho_M(\vec{r})$ с диэлектрической проницаемостью среды $\epsilon(\vec{r})$, которая зависит от области пространства:

$$-\vec{\nabla} \times [\epsilon(\vec{r}) \vec{\nabla} V(\vec{r})] = 4\pi \rho_M(\vec{r}), \quad (81)$$

$$\epsilon(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & \vec{r} \in \Omega \\ \epsilon, & \vec{r} \notin \Omega \end{cases}. \quad (82)$$

Решением задачи Пуассона (81-82) является потенциал $V(\vec{r})$, который представляется в виде суммы потенциалов раствора $V_M(\vec{r})$ и потенциала, создаваемого распределением заряда на границе между растворителем и растворенным веществом, т.е., на поверхности полости Ω

$$V(\vec{r}) = V_M(\vec{r}) + V_\sigma(\vec{r}) = V_M(\vec{r}) + \int \frac{\sigma(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} d^2s. \quad (83)$$

Помимо непосредственно электростатического вклада в свободную энергию сольватации, РСМ-модели учитывают неэлектростатические слагаемые, обусловленные эффектами отталкивания G_{rep} и дисперсионными взаимодействиями G_{dis} , а также энергией образования молекулярной полости в растворителе G_{cav} :

$$G_{sol} = G_{el} + G_{rep} + G_{dis} + G_{cav}. \quad (84)$$

Способы учета неэлектростатических вкладов подробно обсуждаются в обзоре [247].

2.2.3 Определение энтальпии образования в газовой фазе

Стандартная энтальпия образования ЭМ в газовой фазе $\Delta_f H_g^\circ$ (давление 0.1 МПа и температура 298 К) рассчитывалась в рамках подхода энергии атомизации [248] и метода изодесмических реакций [249]. Подход энергии атомизации состоит в рассмотрении формальной реакции диссоциации молекулы на составляющие атомы в основном электронном состоянии. Значение энтальпии образования молекулы $C_a H_b N_c O_d$ при 0 К определяется уравнением:

$$\Delta_f H^{0K}(C_a H_b N_c O_d) = a \cdot \Delta_f H^{0K}(C) + b \cdot \Delta_f H^{0K}(H) + c \cdot \Delta_f H^{0K}(N) + d \cdot \Delta_f H^{0K}(O) - D_0, \quad (85)$$

где $\Delta_f H^{0K}(X)$ – энтальпия образования изолированного атома X , D_0 – энергия атомизации, определяемая из квантовохимических расчетов как разность между суммарной энергией атомов, образующих молекулу, и энергией молекулы:

$$D_0 = a \cdot E_e(C) + b \cdot E_e(H) + c \cdot E_e(N) + d \cdot E_e(O) - E(C_a H_b N_c O_d), \quad (86)$$

где $E_e(X)$ – электронная энергия атома X , $E(C_a H_b N_c O_d) = E_0 + ZPE$ – электронная энергия молекулы с учетом энергии нулевых колебаний. Затем для нахождения стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_g^\circ$ значение $\Delta_f H^{0K}$ корректируется с помощью соответствующих температурных поправок $\Delta H_{corr}^{298K}(X_i)$:

$$\Delta_f H_g^\circ(C_a H_b N_c O_d) = \Delta_f H^{0K}(C_a H_b N_c O_d) + \Delta H_{corr}^{298K}(C_a H_b N_c O_d) - a \cdot \Delta H_{corr}^{298K}(C) - b \cdot \Delta H_{corr}^{298K}(H) - c \cdot \Delta H_{corr}^{298K}(N) - d \cdot \Delta H_{corr}^{298K}(O). \quad (87)$$

Экспериментальные значения энтальпии образования атомов при 0 К взяты из базы данных NIST-JANAF [250]: $\Delta_f H_g^{0K} [H] = 216.04$ кДж/моль, $\Delta_f H_g^{0K} [C] = 711.19$ кДж/моль, $\Delta_f H_g^{0K} [N] = 470.82$ кДж/моль и $\Delta_f H_g^{0K} [O] = 246.79$ кДж/моль.

Электронная энергия молекулы E_0 определялась с помощью многоуровневых явно коррелированных квантовохимических процедур W1-F12 и W2-F12 [127, 128] и полуэмпирического метода AIQM1 [251]. Расчеты с помощью многоуровневых процедур W1-F12 и W2-F12 производятся в два этапа. На первом шаге выполнялась оптимизация молекулярной геометрии и расчет термических поправок на уровне DFT методом B3LYP-D3BJ/def2-TZVPP [252] с масштабирующим коэффициентом 0.99 для ZPE. На втором шаге с использованием равновесной геометрии, оптимизированной в DFT, рассчитывалась «single-point» электронная энергия молекулы E_0 с помощью процедур W1-F12 и W2-F12, которая определяется как комбинация решения нескольких «элементарных» расчетов с поправками, учитывающими электронную корреляцию и релятивистские коррекции:

$$E_0^{Wn-F12} = E_{HF} + \Delta E_{CCSD} + \Delta E_T + \Delta E_{CV} + \Delta E_{SR}. \quad (88)$$

Рассмотрим подробно процедуру W1-F12, а затем кратко обсудим особенности W2-F12. Значение E_{HF} определяется с использованием уравнения двухточечной экстраполяции к полному базисному набору (CBS):

$$E(L) = E_{CBS} + A / L^\alpha, \quad (89)$$

где L – максимальное значение углового момента в базисном наборе. В методе W1-F12 экстраполируются энергии, рассчитанные методами HF/сс-pVDZ-F12 и HF/сс-pVTZ-F12 (далее HF/V{D,T}Z-F12) с показателем степени $\alpha=5.0$. Поправки $\Delta E_{CCSD} = E_{CCSD} - E_{HF}$ и $\Delta E_T = E_{CCSD(T)} - E_{CCSD}$ рассчитываются в приближении «замороженного ядра» (frozen-core, FC), т.е. корреляционные эффекты учитываются только для валентных электронов. Значение ΔE_{CCSD} определяется из экстраполяции решений на базисных наборах V{D,T}Z-F12 по формуле (89) с $\alpha=3.67$, а энергия валентной корреляции тройных возбуждений ΔE_T определяется путем экстраполяции решений задачи CCSD(T) на базисных наборах aug-сс-pV{D,T}Z с $\alpha=3.22$. Поправка, учитывающая корреляционное взаимодействие между внутренней оболочкой атома и валентными электронами, рассчитывалась как разность между энергиями CCSD(T) с учетом полностью коррелированных и валентных электронных оболочек $\Delta E_{CV} = E_{CCSD(T)}^{full} - E_{CCSD(T)}^{FC}$. Вклад внутренней оболочки в компоненты CCSD и (T) определяется из расчетов с базисным набором PWCVTZ. Последний член уравнения (88) $\Delta E_{SR} = E_{CCSD(T)}^{SR} - E_{CCSD(T)}^{NR}$ определяет вклад скалярного релятивистского эффекта, который рассчитывается как разность между

релятивистским (SR) CCSD(T)/A'VDZ-DK и нерелятивистским (NR) CCSD(T)/A'VDZ расчетами.

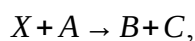
В методе W2-F12 значение E_{HF} рассчитывается непосредственно методом HF/VQZ-F12, а значение E_{CCSD} экстраполируется из расчетов с базисными наборами большего размера V{T,Q}Z-F12 с $\alpha=5.94$, а вклад E_T рассчитывается методом CCSD(T)/VTZ-F12 с масштабирующим коэффициентом 0.987. Вклад внутренней оболочки в корреляционную энергию CCSD определяется с использованием базисного набора A'PWCVTZ (комбинация VTZ для водорода и aug-cc-pwCVTZ для более тяжелых элементов), тогда как вклад (T) рассчитывается с использованием базисного набора PWCVTZ. Скалярные релятивистские поправки вычисляются так же, как и в теории W1-F12. Отметим, что в данной работе для обоих методов диагональная поправка Борна-Оппенгеймера, используемая в оригинальном формализме методов W1-F12 и W2-F12, не учитывалась. Многоуровневые расчеты W1-F12 и W2-F12 выполнялись при помощи пакета Molpro 2010 [253].

Электронная энергия, определяемая методом AIQM1 [251], складывается из трех компонент: полуэмпирического гамильтониана метода ODM2, нейросетевого потенциала ANI-1x и явного учета дисперсионной поправки уровня D4:

$$E_0^{AIQM1} = E_{ODM2} + E_{NN} + E_{D4}. \quad (90)$$

Нейросетевой потенциал состоит из ансамбля восьми нейронных сетей, обученных на 5 млн. нейтральных CHNO соединений, содержащих до 8 атомов. Обучающее множество включает 0.5 млн молекулярных геометрий, рассчитанных на уровне CCSD(T)/CBS, и 4.6 млн значений электронных энергий, полученных методом ω B97X/def2-TZVPP. Оптимизация геометрии, расчет электронной энергии и термических поправок выполнялись методом AIQM1. Колебательные частоты и энергия нулевых колебаний учитываются без масштабирующего коэффициента. Применимость метода AIQM1 ограничена CHNO соединениями. Драл и др. [254] продемонстрировали, что AIQM1 позволяет рассчитывать энтальпию образования CHNO соединений различных классов с «химической» точностью. Полуэмпирические расчеты выполнялись с помощью программного кода MLAtom 3.0 [255].

Метод изодесмических реакций основан на рассмотрении гипотетических реакций «разделения связей», в которых сохраняется число формальных химических связей каждого типа [249]. Рассмотрим уравнение реакции, удовлетворяющее данному принципу:



где X – соединение с искомой энтальпией образования. Согласно закону Гесса, энтальпия образования молекулы X определяется по уравнению:

$$\Delta_f H_g^\circ(X) = \Delta_f H_g^\circ(B) + \Delta_f H_g^\circ(C) - \Delta_f H_g^\circ(A) - \Delta_r H^\circ, \quad (91)$$

где $\Delta_f H_g^\circ(B)$, $\Delta_f H_g^\circ(C)$ и $\Delta_f H_g^\circ(A)$ – энтальпии образования продуктов и реагентов, $\Delta_r H^\circ$ – энтальпия реакции. Значения энтальпии образования реагентов определялись в подходе энергии атомизации с помощью высокоточных квантовохимических процедур W1-F12 и W2-F12, а энтальпия реакция рассчитывалась по уравнению (75) с использованием электронной энергии DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ и термических поправок B3LYP-D3BJ/def2-TZVPP.

2.2.4 Теоретическая оценка энтальпии сублимации

Теоретические расчеты энтальпии сублимации выполнялись в рамках модели молекулярного электростатического потенциала, предложенной Политцером [133]. Молекулярный электростатический потенциал $V(\vec{r})$, создаваемый в пространстве ядрами и электронами, определяется уравнением:

$$V(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|}, \quad (92)$$

где Z_A - заряд ядра A, расположенного в точке \vec{R}_A , $\rho(\vec{r}')$ – электронная плотность. Молекулярная изоповерхность S_a определяется как область пространства, соответствующая контуру электронной плотности 0.001 а.е. Электростатический потенциал на изоповерхности молекулы характеризуют с помощью нескольких параметров: локальной полярности Π (среднее отклонение потенциала на изоповерхности), меры вариации потенциала σ_{tot}^2 и параметра баланса ν , показывающего соотношение между областями изоповерхности с положительными и отрицательными значениями потенциала. Значения параметров потенциала определяются согласно уравнениям (93-95) по результатам квантовохимических расчетов с использованием программного пакета MultiWFN [256]:

$$\Pi = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |V(\vec{r}_i) - \bar{V}_S|, \quad (93)$$

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_{+i^2} + \sigma_{-i^2} + \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m i^2, \quad (94)$$

$$\nu = \sigma_{+i^2} \frac{\sigma_{-i^2}}{[\sigma_{tot}^2]^2} + \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m i^2, \quad (95)$$

где $V(\vec{r}_i)$ – значение потенциала $V(\vec{r})$ в точке \vec{r}_i на изоповерхности, $\bar{V}_S = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V(\vec{r}_i)$ – среднее значение потенциала на изоповерхности, $V^{+\dot{i}}(\vec{r}_i)$ и $V^{-\dot{i}}(\vec{r}_i)$ – положительные и отрицательные значения потенциала на изоповерхности, а $\bar{V}_S^{+\dot{i}}$ и $\bar{V}_S^{-\dot{i}}$ – их средние значения:

$$\bar{V}_S^{+\dot{i}} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m V^{+\dot{i}}(\vec{r}_i) \quad (96)$$

$$\bar{V}_S^{-\dot{i}} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n V^{-\dot{i}}(\vec{r}_j) \quad (97)$$

Электронная структура соединений рассчитывалась с помощью методов DFT B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP и M06-2X/6-311++G(2df,p). Далее с использованием параметров электростатического потенциала рассчитывалась энтальпия сублимации с помощью корреляционного уравнения Политцера [133]:

$$\Delta_s^g H_m^\circ = a S_a^2 + b \sqrt{\sigma_{tot}^2} v + c, \quad (98)$$

и модифицированных уравнений, предложенных Дорофеевой [136, 257]

$$\Delta_s^g H_m^\circ = a S_a^2 + b \sqrt{\sigma_{tot}^2} v + c + d \Pi, \quad (99)$$

$$\Delta_s^g H_m^\circ = a \rho + b S_a + c \bar{V}_S + d \sigma_{tot}^2 v + e \Pi + f, \quad (100)$$

где ρ – кристаллическая плотность соединения, a , b , c , d , e и f – корреляционные коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов на основе экспериментальных значений для тестового набора соединений.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРАМИНОВ

3.1 Термическое разложение бициклооктогена

3.1.1 Кинетика термического разложения в растворе при атмосферном давлении

Согласно алгоритму рисунка Рисунок 5, исследование термического разложения ВСНМХ начали с определения термического поведения при атмосферном давлении (Рисунок Рисунок 8а). Кривая ДСК показывает, что термические эффекты не наблюдаются до начала разложения при температуре ~ 500 К. Экзотермическому эффекту разложения соответствует потеря массы образца 92% на кривой ТГА (Рисунок Рисунок 8а). Следовательно, в применении повышенного давления нет необходимости. Исследование кинетики термического разложения ВСНМХ выполнялось в 0.04 М растворе дибутилфталата (ДБФ, $\epsilon=6.44$), содержащем 1 масс.% нитрамина. Линейный нагрев растворителя (температура кипения 612 К [258]) со скоростью 10 К/мин демонстрирует его стабильность до температуры ~ 570 К, после которой наблюдается эндотермический процесс испарения с температурой пика 621 К, как показано на рисунке Рисунок 8б. Температура экзопиков термолиза раствора образца изменяется в интервале 473-505 К, в зависимости от скорости нагревания. Детали исследования представлены в работе [213].

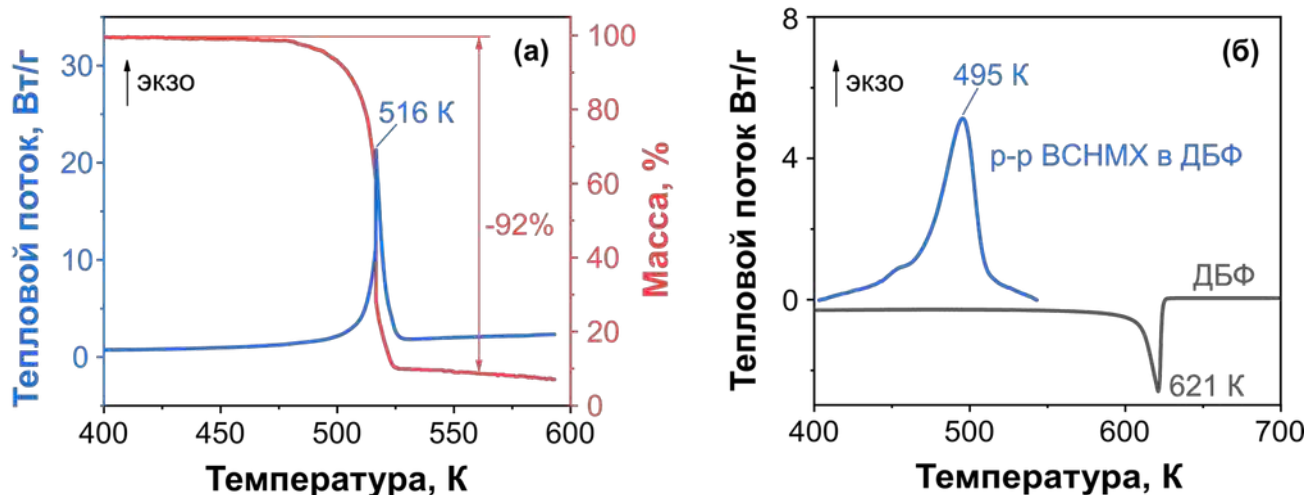


Рисунок 8 — Термическое поведение ВСНМХ при атмосферном давлении: (а) кривые ДСК (синяя) и ТГА (красная) нагревания образца при скорости 5 К/мин; (б) ДСК кривые ДБФ и 0.04 М раствор ВСНМХ в ДБФ, при скорости нагрева 10 К/мин

В результате анализа данных ДСК по методу Киссинджера получены значения энергии активации $E_a=137.2\pm 11.6$ кДж/моль и предэкспоненциального множителя $\lg(A, 1/c)=12.5\pm 1.2$ (Рисунок Рисунок 9а). Изоконверсионный анализ по методу Фридмана показывает, что при степенях превращения $\alpha=0.2-0.7$ энергия активации принимает постоянное значение, равное $E_a=129.8\pm 0.8$ кДж/моль (Рисунок Рисунок 9б). Полученные результаты указывают на одну

доминирующую стадию процесса. Следовательно, предпосылки для описания термолитического разложения раствора ВСНМХ в ДБФ с помощью сложных многостадийных кинетических моделей отсутствуют. Поэтому при формально-кинетическом моделировании рассмотрены общепринятые модели, используемые для описания термолитического разложения растворов ЭМ в изотермических условиях, а именно, модель реакции первого порядка ($f(\alpha) = 1 - \alpha$) и модель автокаталитической реакции первого порядка (уравнение 57, $\nu=1$) [37]. Анализ одностадийных кинетических моделей показывает, что модель реакции первого порядка (модель В-I, Таблица Таблица 3) удовлетворительным образом описывает экспериментальные кривые. В то же время, аналогичная модель, заданная в виде уравнения Праута-Томпкинса (54) с дробными значениями n_1 и m_1 (модель В-II), оказывается статистически более значимой в соответствии с критерием Байеса. Однако, наиболее точное описание экспериментальных кривых ДСК обеспечивает модель В-III, включающая две параллельные стадии (Таблица Таблица 3). Первая стадия модели В-III имеет вид некаталитической реакции первого порядка:

$$d\alpha / dt = 10^{10.2} (1 - \alpha) \exp(-118.5 \text{ кДж/моль} / RT), \quad (101)$$

а вторая стадия является автокаталитическим процессом первого порядка:

$$d\alpha / dt = 10^{12.9} (1 - \alpha) \alpha \exp(-138.2 \text{ кДж/моль} / RT). \quad (102)$$

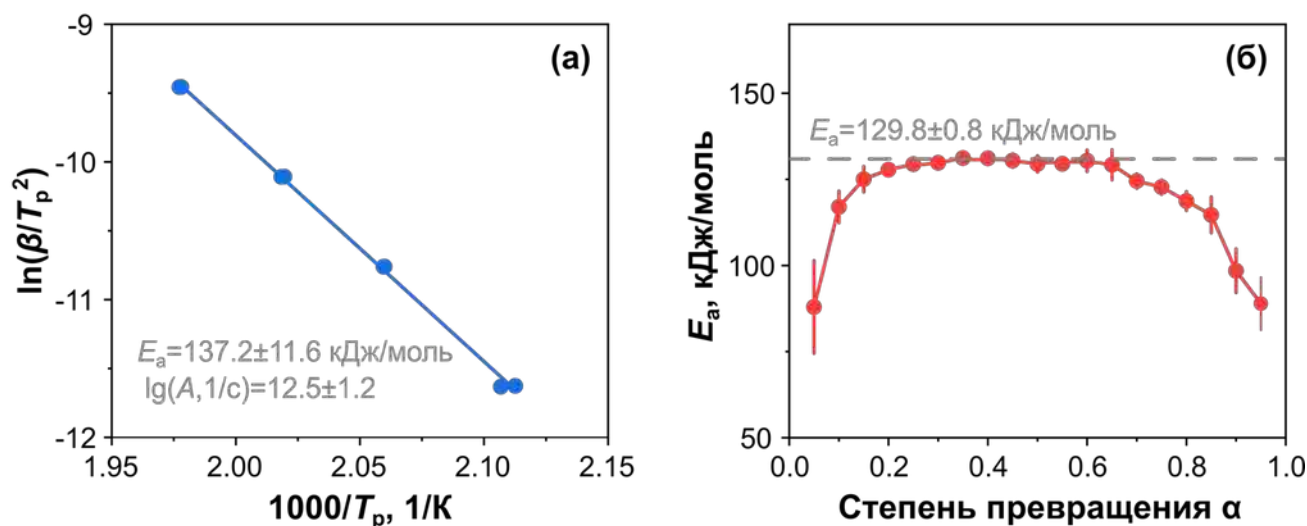


Рисунок 9 — Определение кинетических параметров термического разложения 0.04 М раствора ВСНМХ в ДБФ при давлении 0.1 МПа и скоростях нагрева 2-20 К/мин: (а) график Киссинджера; (б) эффективная энергия активации, рассчитанная с помощью изоконверсионного метода Фридмана

Сопоставление нормированных кривых ДСК (экспериментальные данные, нормированные на коэффициент $W = 1/(y_{max} - y_{min})$, где y_{min} и y_{max} – максимальное и минимальное значение кривой ДСК) и кинетической модели В-III, приведено на рисунке Рисунок 10а. Анализ кинетической модели для 0.04 М раствора ВСНМХ в ДБФ, показывает, что вклад каталитической реакции

(102) остается заметным. Например, при средней температуре эксперимента 473 К константа скорости каталитической стадии в $k_2/k_1 \approx 3.3$ раза больше, чем для некаталитической реакции (уравнение 101).

Важно подчеркнуть, что модель В-III не позволяет явным образом выделить кинетические параметры для некаталитической стадии (уравнение 101), поскольку значения E_a и $\lg A$ первой и второй стадии тесно взаимосвязаны и компенсируют друг друга. Это объясняется изменением температуры при оптимизации модели на неизотермических данных, что отсутствует при анализе изотермических экспериментов. В связи с этим, для уточнения кинетической модели неизотермические кривые ДСК были дополнены изотермическими данными термоллиза 1 масс.% раствора ВСНМХ в бензоле при температуре 443 и 453 К из работы [68]. Термокинетическое моделирование совместного набора данных выполнялось согласно схеме ePT || ePT. При этом использовалось допущение, что значения предэкспоненциального множителя каталитической стадии могут отличаться для каждого из наборов данных. В результате оптимизации параметров модели, уравнения приобретают следующий вид

$$d\alpha/dt = 10^{15.7} (1-\alpha) \exp(-168.7 \text{ кДж/моль} / RT), \quad (103)$$

$$d\alpha/dt = 10^{5.8/4.8} \alpha (1-\alpha) \exp(-73.1 \text{ кДж/моль} / RT). \quad (104)$$

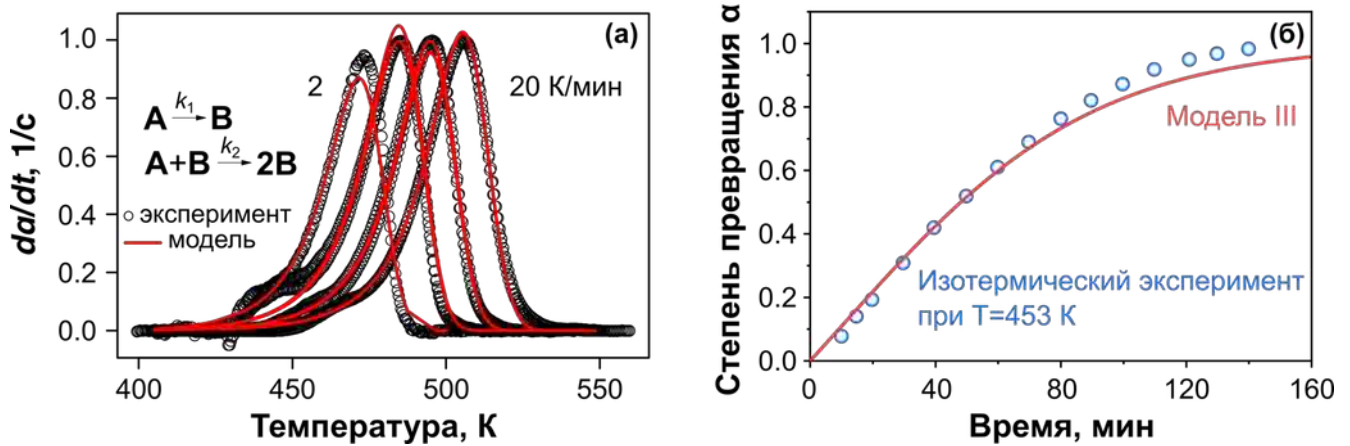


Рисунок 10 — (а) Сопоставление нормированных экспериментальных кривых ДСК термического разложения 0.04 М раствора ВСНМХ в ДБФ (прореженные черные точки) и результатов кинетического моделирования (красные кривые, модель В-III); (б) сопоставление модифицированной модели (красная кривая В-IV) и данных изотермического термоллиза раствора ВСНМХ в 1,3-динитробензоле при температуре 453 К [68] (синие точки)

Модифицированная кинетическая модель (модель В-IV, Таблица Таблица 3) хорошо согласуется с изотермическими данными термоллиза раствора ВСНМХ (Рисунок Рисунок 10б) и не приводит к заметному изменению качества описания неизотермических данных ДСК (подробнее в работе [213]). Уточненные кинетические параметры для некаталитической стадии составляют $E_a=168.7 \pm 1.4$ кДж/моль и $\lg(A, 1/c)=15.7 \pm 0.2$. Отметим, что полученные значения в

пределах погрешности согласуются с результатами работы Кругляковой и др. [67], которые сообщаются для термоллиза раствора ВСНМХ в 1,3-динитробензоле в изотермических условиях (Таблица Таблица 1).

Таблица 3 — Кинетические параметры термического разложения 0.04 М раствора ВСНМХ в ДБФ, полученные при оптимизации различных кинетических моделей. Предлагаемая оптимальная модель выделена серым цветом

Имя модели	В-I	В-II	В-III	В-IV
Кинетическая модель ^a	F1	ePT	ePT ePT	ePT ePT
$\lg(A_1, 1/c)$	15.14±0.31	11.6±0.1	10.2±0.1	15.7±0.2
E_{a1} , кДж/моль	160.6±1.2	127.7±0.6	118.5±0.1	168.7±1.4
n_1	1 ^b	0.72±0.01	1 ^b	1 ^b
m_1	0 ^b	0.23±0.01	0 ^b	0 ^b
q_1	1 ^b	0.999	1 ^b	1 ^b
$\lg(A_2, 1/c)$	-	-	12.9±0.1	5.8±0.3/ 4.8±0.3
E_{a2} , кДж/моль	-	-	138.2±0.2	73.1±2.6
n_2	-	-	1 ^b	1 ^b
m_2	-	-	1 ^b	1 ^b
q_2	-	-	1 ^b	1 ^b
BIC ^c	-10725.5	-19620.6	-22304.3	-

^a Кинетическая модель F1 соответствует уравнению модели реакции первого порядка; ePT – расширенному уравнению Праута-Томпкинса (54). Взаимосвязь между стадиями модели описывается в виде параллельных реакций «||». ^b Параметры, зафиксированные при оптимизации модели. ^c Информационный критерий Байеса.

3.1.2 Молекулярная структура и конформеры

Конформационный анализ молекулярной структуры ВСНМХ (1), выполненный по алгоритму, подробно изложенному в разделе 2.2 (Рисунок Рисунок 7), позволил установить молекулярные структуры восьми ранее не известных конформеров (Рисунок Рисунок 11). Конформер **1a**, обладающий наименьшей энтальпией, соответствует ранее описанной структуре кристаллического полиморфа ВСНМХ [53, 54], поэтому он был выбран для отсчета относительной энтальпии конформеров $\Delta(\Delta H^\circ)$, структура которых определена впервые. Полученные в результате расчетов значения относительной газофазной энтальпии $\Delta(\Delta H^\circ)$ и энтальпий диссоциации связи N-NO₂ ($\Delta_{\text{гxn}}H^\circ$) при 298 К представлены в таблице Таблица 4.

Новые конформеры ВСНМХ можно разделить на две группы в соответствии с взаимной ориентацией атомов водорода относительно плоскости цикла. Первую группу составляют *цис*-изомеры **1a-1e** (Рисунок Рисунок 11a), в которых атомы водорода, связанные с углеродным мостиком, расположены по одну сторону плоскости бициклического каркаса. Как следует из

таблицы Таблица 4, относительные газофазные энтальпии *цис*-изомеров лежат в узком диапазоне, не превышающем 10 кДж/моль. Этот факт свидетельствует о том, что все *цис*-изомеры **1a-1e** энергетически доступны в механизме термоллиза ВСНМХ, т.е. исходный конформер ВСНМХ **1a** может легко перегруппироваться в любой из конформеров **1b-1e** при термоллизе. Кроме того, из результатов видно, что асимптота радикального распада с наименьшей энтальпией диссоциации связи N-NO₂ соответствует новому конформеру **1c**, а не изученному ранее **1a** [75]. Поэтому, если предположить термодинамическое равновесие между конформерами **1a-1d** в ходе разложения, то все они могут участвовать в газофазном механизме термоллиза, причем наиболее важным с кинетической точки зрения является ранее неизвестный конформер **1c** (Таблица Таблица 4). Заметим, что разница в значениях энтальпии радикальных асимптот ($\Delta_{\text{гxn}}H^\circ$) незначительна и составляет ~ 2 кДж/моль.

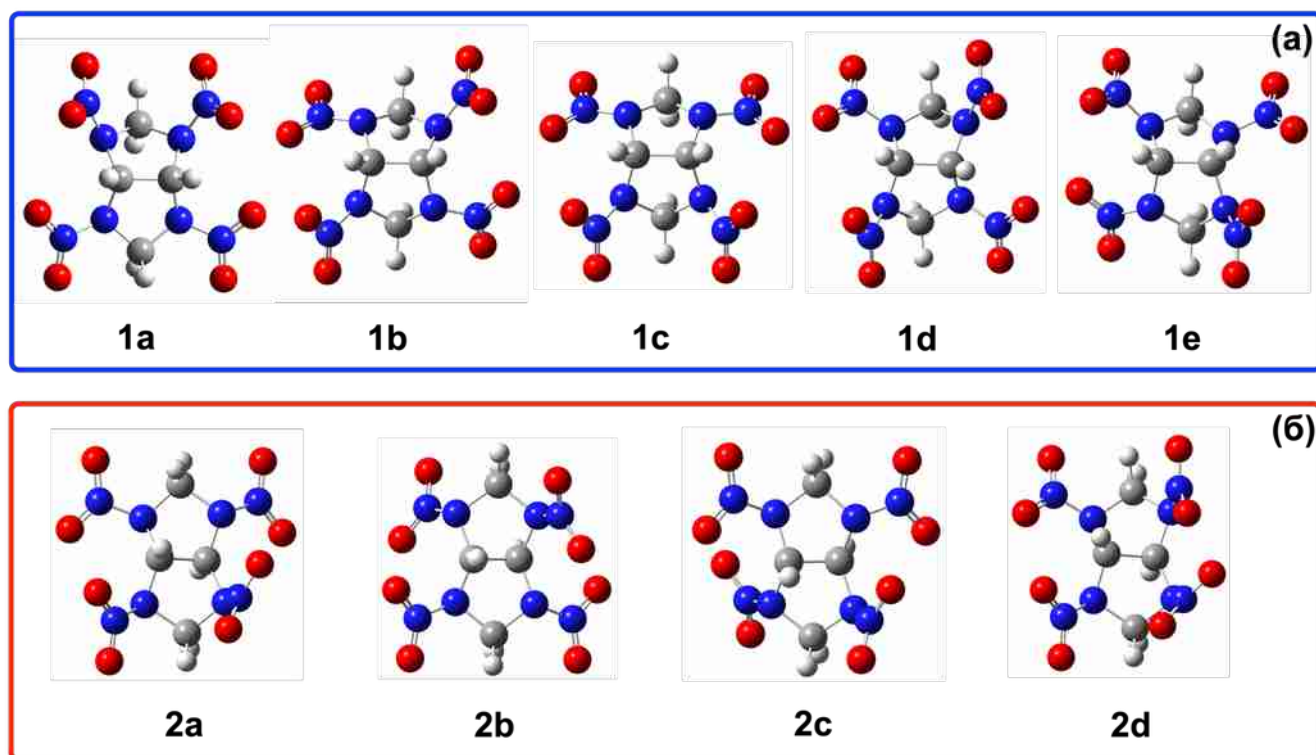


Рисунок 11 — Молекулярные структуры конформеров ВСНМХ в газовой фазе, оптимизированные методом M06-2X/6-311++G(2df,p): а) **1a-1e** — *цис*-изомеры, б) **2a-2d** — *транс*-изомеры

Вторую группу составляют *транс*-изомеры **2a-2d** (Рисунок Рисунок 11б), в которых атомы водорода, связанные с углеродным мостиком, ориентированы в противоположных направлениях относительно плоскости бициклического каркаса. Значения относительной энтальпии *транс*-изомеров значительно превышают эту величину для *цис*-изомеров (~ 100 кДж/моль) из-за более высокой молекулярной деформации, которая приводит к практически плоской геометрии молекулярного каркаса. В отличие от *цис*-изомеров, *транс*-изомеры имеют более низкую молекулярную симметрию, а положения нитрогрупп не

эквивалентны. Отметим, что молекулярная структура и свойства *транс*-изомеров аналогичны ранее описанным *транс*-изомерам родственных ВСНМХ соединений DINGU и TNGU [76, 79]. В то же время энтальпия диссоциации ($\Delta_{\text{гxn}}H^\circ$) связи N-NO₂ на 15-50 кДж/моль ниже по сравнению с *цис*-изомерами (Таблица Таблица 4), следовательно, *транс*-изомеры **2a–2d** кинетически менее стабильны. Однако, высокие значения относительной энтальпии *транс*-изомеров приводят, в свою очередь, к высоким эффективным барьерам реакций термоллиза, поэтому далее в механизме разложения рассматриваются *цис*-изомеры **1a–1e**.

Таблица 4 — Значения относительной энтальпии конформеров ВСНМХ в газовой фазе ($\Delta(\Delta H^\circ)$) и энтальпии диссоциации связи N-NO₂ ($\Delta_{\text{гxn}}H^\circ$) при 298 К, рассчитанные методом DLPNO-CCSD(T)/jun-VQZ. Энтальпии конформеров отсчитываются относительно уровня **1a**

Соединение	Изомер	$\Delta(\Delta H^\circ)$, кДж/моль	$\Delta_{\text{гxn}}H^\circ$, кДж/моль
1a	<i>цис</i>	0	174.0
1b		0.3	174.8
1c		4.0	172.8
1d		5.0	173.1
1e		9.3	173.7
2a	<i>транс</i>	101.9	159.2
2d		117.9	141.6
2e		117.7	146.4
2f		134.7	122.6

3.1.3 Первичные реакции разложения

В первичном механизме газофазного разложения ВСНМХ были рассмотрены мономолекулярные каналы: радикальный разрыв связи N-NO₂ (xR1 , x обозначает номер конформера **1a–1e**), молекулярное отщепление HONO (xTS2), изомеризация в аци-форму (xTS3). Отметим, что для всех каналов разложения рассмотрены все неэквивалентные аксиальные (ориентированные перпендикулярно плоскости молекулы) и экваториальные (ориентированные в одной плоскости с молекулярным каркасом) положения нитрогрупп, обозначаемые как **ax** и **eq** соответственно.

Первоначально был рассмотрен широко обсуждаемый для нитраминов радикальный разрыв связи N-NO₂ [26, 37], приводящий к образованию радикалов $\bullet\text{xR1}$ и $\bullet\text{NO}_2$. Среди *цис*-изомеров ВСНМХ конформер **1c** доминирует в области ППЭ, связанной с радикальным каналом разложения с энтальпией реакции (относительно конформера **1a**) 172.8 кДж/моль (1cR1eq , Рисунок Рисунок 12). Полученное значение энтальпии связи несколько превышает предыдущие оценки, сообщаемые по DFT расчетам, составляющие 159 и 163 кДж/моль [74, 75].

С энергетической точки зрения наиболее близкой конкурирующей реакцией является канал молекулярного отщепления HONO. Данная реакция может протекать несколькими способами, а именно: в отщеплении принимают участие либо атомы водорода, связанные с углеродным мостиком (${}_{1a}\text{TS2-br}$), либо атомы с $-\text{CH}_2-$ фрагмента имидазольного цикла (${}_{1a}\text{TS2}$). В первом случае активационный барьер на 24 кДж/моль выше радикальной асимптоты ${}_{1c}\text{R1}\cdot + \cdot\text{NO}_2$ (Таблица Таблица 5), тогда как второй путь имеет заметно меньший барьер – 181.4 кДж/моль (Рисунок Рисунок 12, Таблица Таблица 5). Таким образом, канал ${}_{1a}\text{TS2eq}$ является энергетически предпочтительным вариантом отщепления HONO. Рассчитанное значение активационного барьера отщепления HONO более чем на 55 кДж/моль превышает литературное значение, полученное по данным DFT расчетов [75]. Кроме того, разность между значениями относительной энтальпии каналов ${}_{1c}\text{R1}\cdot + \cdot\text{NO}_2$ и ${}_{1a}\text{TS2}$ оказалась равной 8.6 кДж/моль в пользу первого канала, тогда как по данным DFT вторая реакция на 21.3 кДж/моль выгоднее [75]. Изомеризация в аци-форму (${}_{1a}\text{TS3eq}$) имеет активационный барьер свыше 200 кДж/моль (Таблица Таблица 5) и является кинетически несущественной.

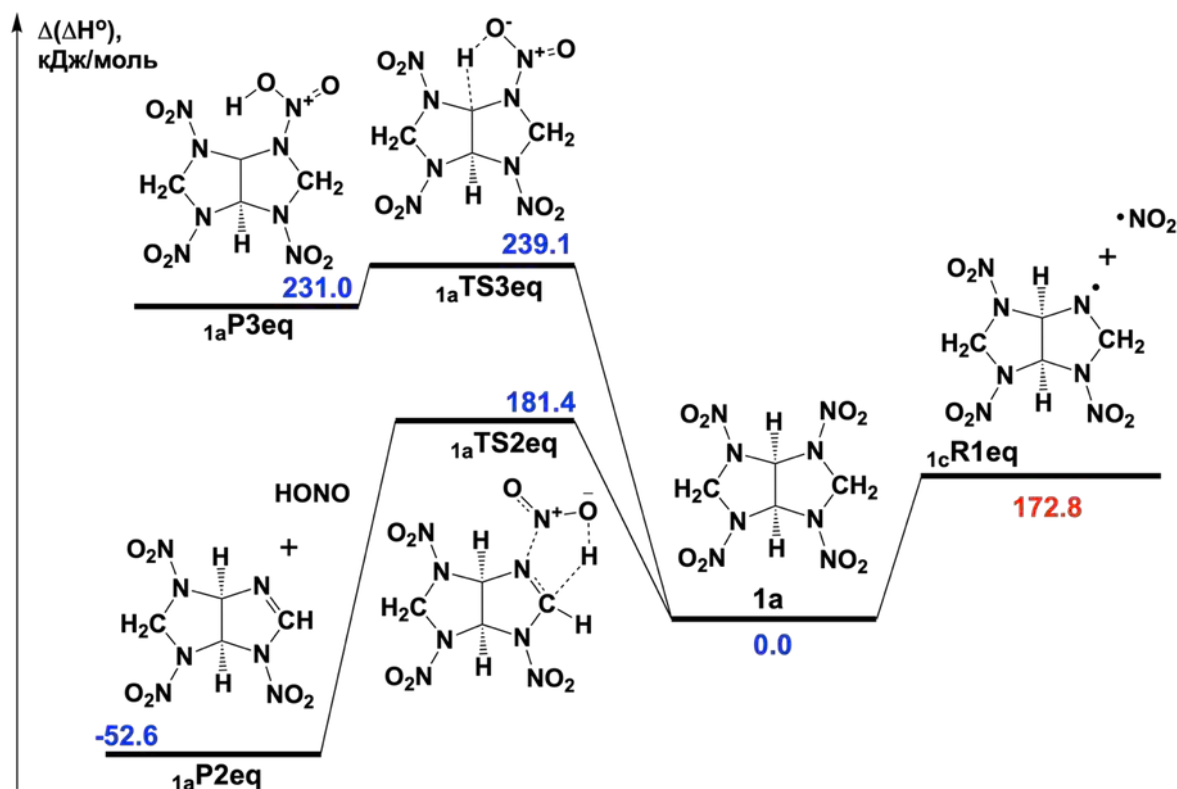


Рисунок 12 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие конкурирующим первичным каналам разложения BCHMX: радикальный разрыв связи N-NO₂ (χR1), отщепление HONO (χTS2), внутримолекулярный перенос водорода (χTS3). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от конформера ${}_{1a}$. Радикальный разрыв связи N-NO₂ для конформера ${}_{1c}$ – энергетически предпочтительный первичный канал разложения BCHMX

Далее, согласно алгоритму рисунка Рисунок 7, были рассчитаны константы скорости всех конкурирующих первичных каналов разложения ВСНМХ по уравнениям (76-78), представленные в таблице Таблица 5. Сравнение температурной зависимости констант скорости конкурирующих первичных каналов разложения (Рисунок Рисунок 13) показывает, что радикальный разрыв связи N-NO₂ является наиболее быстрым процессом в температурном интервале 300-1000 К, благодаря самому низкому активационному барьеру и самому высокому значению предэкспоненциального множителя среди всех рассмотренных реакций (Таблица Таблица 5).

Таблица 5 — Расчетные кинетические параметры первичных каналов разложения ВСНМХ в газовой фазе. Реакции представлены для энергетически предпочтительного положения нитрогруппы: аксиального (**ax**) либо экваториального (**eq**)

Реакция	ΔH° , кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A, 1/c)$
1a → 1aR1eq +NO ₂ (1aR1eq)	174.0 ^a	169.7	18.8
1b → 1bR1ax +NO ₂ (1bR1ax)	174.8 ^a	170.2	18.3
1c → 1cR1eq +NO ₂ (1cR1eq)	172.8 ^a	168.4	18.5
1d → 1dR1ax +NO ₂ (1dR1ax)	173.1 ^a	168.8	18.8
1e → 1cR1ax +NO ₂ (1cR1ax)	173.7 ^a	169.3	18.5
1a → 1aP2ax-br +HONO (1aTS2ax-br)	196.5	201.1	13.4
1a → 1aP2eq +HONO (1aTS2eq)	181.4	186.0	13.9
1a → 1aP3eq (1aTS3eq)	239.1	243.8	13.6

^a Для безбарьерного радикального разрыва связи N-NO₂ приведены значения энтальпии реакции.

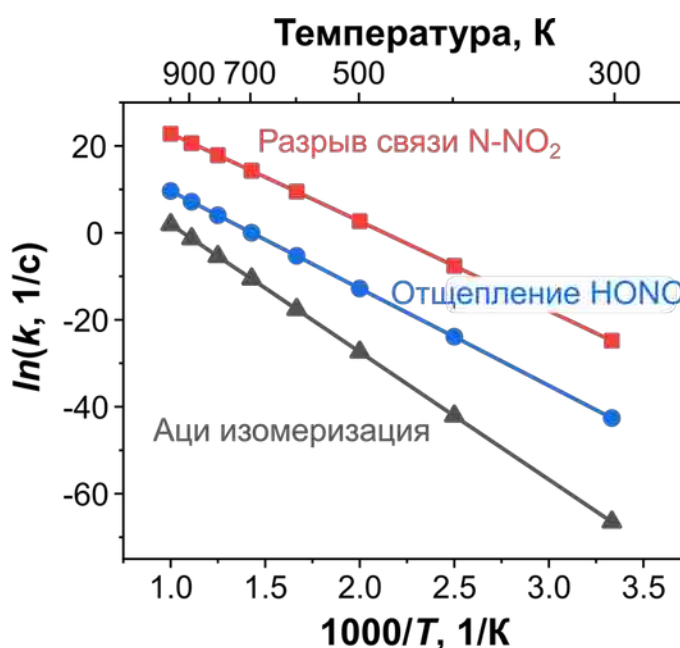


Рисунок 13 — Температурная зависимость констант скорости первичных каналов разложения ВСНМХ. Радикальный разрыв связи N-NO₂ – наиболее выгодный первичный канал разложения в температурном интервале 300-1000 К

3.1.4 Вторичные реакции разложения

Изучение вторичных каналов разложения начали с серии мономолекулярных реакций **•_{1a}R1**: разрыв связей C-C (**_{1a}TS4**), C-N (**_{1a}TS7**) в β-положении по отношению к радикальному центру и отщепления радикалов (**_{1a}TS5**, **_{1a}TS6**). Полный набор вторичных каналов разложения ВСНМХ обсуждается в работе [259], здесь мы рассмотрим наиболее важные из них. Отметим, что ранее ряд вторичных каналов разложения исследовался для моноциклических нитраминов RDX [108, 109, 117] и НМХ [112–114], при этом обычно предполагается, что в мономолекулярном механизме разложения НМХ и RDX распад первичных радикалов, подобных **•_xR1**, протекает через β-разрыв связи C–N [108, 112].

В механизме распада первичного радикального продукта ВСНМХ (радикал **•_xR1**) идентифицированы два наиболее вероятных канала. Первый из них начинается с разрыва мостиковой связи C–C через **_{1a}TS4-1** с активационным барьером 113.1 кДж/моль (Рисунок Рисунок 14). В этой реакции радикальный центр переносится на фрагмент -CH- с образованием короткоживущего интермедиата **•_{1a}R4**, а затем наиболее энергетически выгодным выходным каналом является быстрое отщепление радикала **•NO₂** ($\Delta H^\ddagger=13$ кДж/моль, **_{1a}TS4-2**, Рисунок Рисунок 14). Таким образом, первичная реакция разложения ВСНМХ через **•_{1a}R1** приводит к эффективному отщеплению двух радикалов **•NO₂**, которая кинетически лимитируется константой скорости первой стадии (Таблица Таблица 5), поскольку обе элементарные стадии необратимы (Рисунки Рисунок 12 и Рисунок 14).

Вторым энергетически выгодным каналом распада **•_{1a}R1**, лежащим энергетически несколько выше на ППЭ, чем **_{1a}TS4-1**, является отщепление водорода от ближайшей к радикальному центру CH₂-группы через **_{1a}TS5** (Рисунок Рисунок 14). Энтальпия активации реакции **_{1a}TS5** составляет 129.8 кДж/моль, а энтальпия реакции ~100 кДж/моль. Данная реакция вместе с первичным радикальным разрывом связи N-NO₂ эффективно приводит к тому же продукту **_{1a}P2**, что и первичное отщепление HONO через **_{1a}TS2** (Рисунок Рисунок 12). В этом случае эффективный активационный барьер отщепления HONO также определяется реакцией радикального разрыва связи N–NO₂ (Таблица Таблица 5).

Интересно отметить, что более высокий по энергии канал, начинающийся с переноса водорода на нитрогруппу ($\Delta H^\ddagger=134,3$ кДж/моль, **_{1a}TS6-1**, Рисунок Рисунок 14, слева), приводящий к образованию интермедиата **•_{1a}R6**, энергетически близок к **_{1a}TS5**. Далее от

радикала $\bullet_{1a}R5$ эффективно отщепляется HONO с образованием радикального продукта $\bullet_{1a}R6$ ($\Delta H^\ddagger=36$ кДж/моль, ${}_{1a}TS6-2$, Рисунок Рисунок 14).

Раскрытие имидазольного цикла радикального продукта $\bullet_{1a}R1$ путем β -разрыва C-N связи, происходит через низколежащее переходное состояние ${}_{1a}TS7-1$ (98.5 кДж/моль, Рисунок Рисунок 14), которое сопровождается последующим выделением метилен-нитрамина ($H_2C=N-NO_2$) через переходное состояние ${}_{1a}TS7-2$ с высоким активационным барьером (139.4 кДж/моль). В отличие от аналогичных реакций в случае RDX и HMX [108, 112], канал β -разрыва C-N связи не является важным с кинетической точки зрения. Таким образом, мономолекулярные каналы распада первичного радикального продукта имеют высокие эффективные активационные барьеры (свыше 100 кДж/моль), а радикал $\bullet_{1a}R1$ остается стабильным по отношению к возможным каналам мономолекулярного распада. Учитывая этот факт, далее мы рассмотрели бимолекулярные вторичные реакции с участием первичных радикалов.

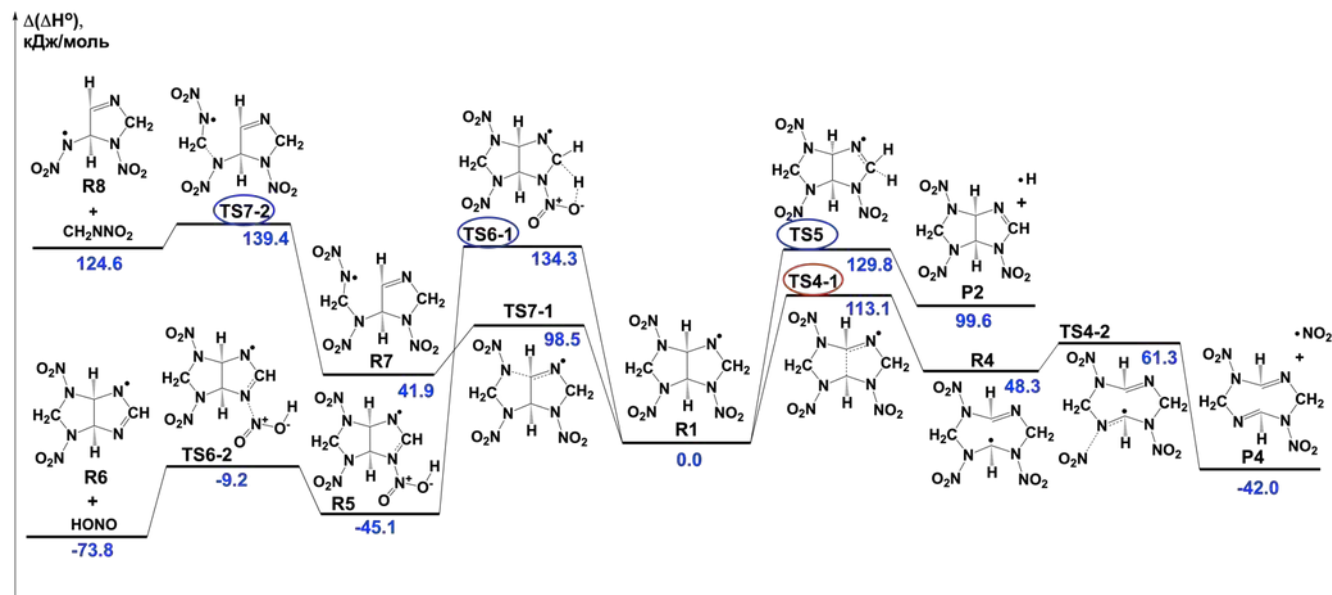


Рисунок 14 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичным мономолекулярным каналам разложения первичного радикала $\bullet_{1a}R1$. Лимитирующая стадия энергетически предпочтительного канала (${}_{1a}TS4-1$) выделена красным, лимитирующие стадии каналов ${}_{1a}TS5-{}_{1a}TS7$ – синим. Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от первичного радикала $\bullet_{1a}R1$. Разрыв C-C связи ${}_{1a}TS4-1$ с последующим отщеплением $\bullet NO_2$ – энергетически предпочтительный вторичный мономолекулярный канал

В предположении, что концентрация BCHMX на начальной стадии разложения остается высокой и при первичном разрыве связи N- NO_2 радикалы $\bullet_{1a}R1$ и $\bullet NO_2$ образуются в равной концентрации, были изучены вторичные бимолекулярные реакции исходной молекулы BCHMX с первичными радикалами $\bullet_{1a}R1$ и $\bullet NO_2$. Принято считать, что радикал $\bullet NO_2$ принимает участие в наиболее важных вторичных реакциях разложения нитраминов [119, 120, 260], поэтому

первоначально исследовались области ППЭ, связанные с отрывом атома водорода от молекулы ВСНМХ радикалом $\bullet\text{NO}_2$ (Рисунок Рисунок 15). Отметим, что бимолекулярные реакции ВСНМХ и радикалов $\bullet\text{NO}_2$ протекают через пререакционные комплексы с водородными связями, которые являются локальными минимумами на ППЭ (С1, Рисунок Рисунок 15). Аналогично первичному каналу отщепления HONO, данная реакция может протекать двумя способами: с участием атома водорода, связанного с $-\text{CH}_2-$ фрагментом имидазольного цикла (1_aTS10) или с углеродным мостиком (1_aTS10a). В первом случае, отщепление атома водорода от молекулы ВСНМХ радикалом $\bullet\text{NO}_2$ приводит к образованию радикала $\bullet_{1a}\text{R3}$ и HONO с эффективным активационным барьером 111.3 кДж/моль и энтальпией реакции 64.1 кДж/моль (Рисунок Рисунок 15). В тоже время, канал 1_aTS10a , приводящий к образованию радикала $\bullet_{1a}\text{R2}$, имеет более высокий активационный барьер (~ 130 кДж/моль, Таблица Таблица 6). Отметим, что активационный барьер 1_aTS10 близок к аналогичной величине для НМХ (108.4 кДж/моль) [114]. Кроме того, бимолекулярное элиминирование HONO через 1_aTS10 энергетически выгоднее, чем мономолекулярное отщепление HONO через 1_aTS2 (Рисунок Рисунок 12). Тем не менее, важно отметить, что скорость первого процесса зависит от концентрации реагентов.

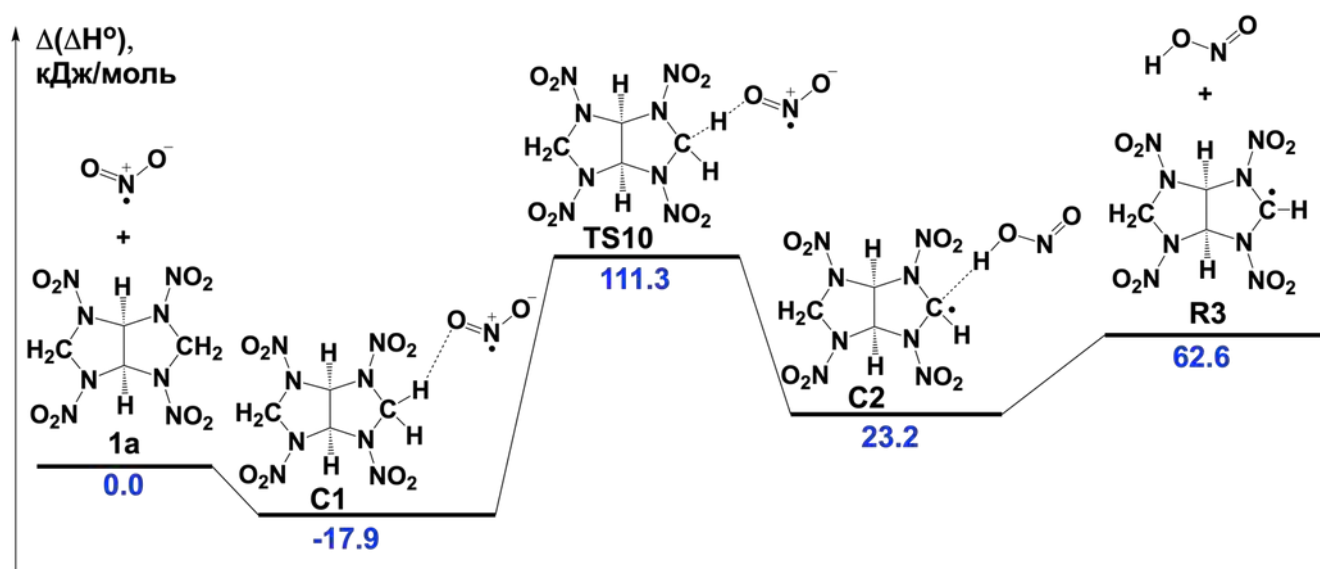


Рисунок 15 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичному бимолекулярному отщеплению водорода от молекулы ВСНМХ (**1a**) первичным радикалом $\bullet\text{NO}_2$ (1_aTS10). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от асимптоты **1a**+ $\bullet\text{NO}_2$

Наиболее интересный результат данного раздела состоит в том, что реакция переноса водорода между молекулой исходного реагента ВСНМХ (**1a**) и первичного радикального продукта $\bullet_{1a}\text{R1}$, протекающая через переходное состояние 1_aTS11 , имеет очень низкий активационный барьер 22.6 кДж/моль (Рисунок Рисунок 16a). В результате этой реакции образуются молекула нитрамина 1_aP11 и углерод-центрированный радикал $\bullet_{1a}\text{R2}$. Барьер данной реакции значительно ниже значений для первичных мономолекулярных реакций

(Рисунок Рисунок 12), а также барьера ${}_{1a}\text{TS10}$ (Рисунок Рисунок 15). Следовательно, бимолекулярный перенос водорода ${}_{1a}\text{TS11}$ является наиболее энергетически выгодной реакцией среди всех рассмотренных вторичных каналов (Рисунки Рисунок 14-Рисунок 16). Далее интермедиат $\bullet_{1a}\text{R2}$ эффективно элиминирует $\bullet\text{NO}_2$ в экзотермической реакции (${}_{1a}\text{TS12}$, Рисунок Рисунок 16б) с энтальпией около -92 кДж/моль и очень низким активационным барьером (~ 20 кДж/моль, Рисунок Ошибка: источник перекрёстной ссылки не найденб). Тогда как, конкурирующая реакция раскрытия цикла ${}_{1a}\text{TS13}$ имеет значительно более высокий активационный барьер 123.4 кДж/моль (Рисунок Рисунок 16б). Таким образом, молекулы ВСНМХ, участвующие во вторичных бимолекулярных реакциях с первичным радикальным продуктом $\bullet_{1a}\text{R1}$, последовательно теряют атом водорода и радикал $\bullet\text{NO}_2$. Этот процесс эффективно дает те же продукты, что и первичное мономолекулярное отщепление HONO через ${}_{1a}\text{TS2}$ (Рисунок Рисунок 12) и вторичное отщепление водорода ${}_{1a}\text{TS5}$ (Рисунок Рисунок 14). Однако бимолекулярный канал имеет гораздо меньший эффективный барьер ~ 23 кДж/моль на начальных стадиях распада. Отметим, что аналогичный канал отрыва атома водорода от имидазольного фрагмента $-\text{CH}_2-$ (${}_{1a}\text{TS11a}$) имеет несколько более высокий активационный барьер, составляющий ~ 43 кДж/моль (Таблица Таблица 6). Таким образом, эффективное двухстадийное отщепление HONO является доминирующим вторичным каналом разложения ВСНМХ.

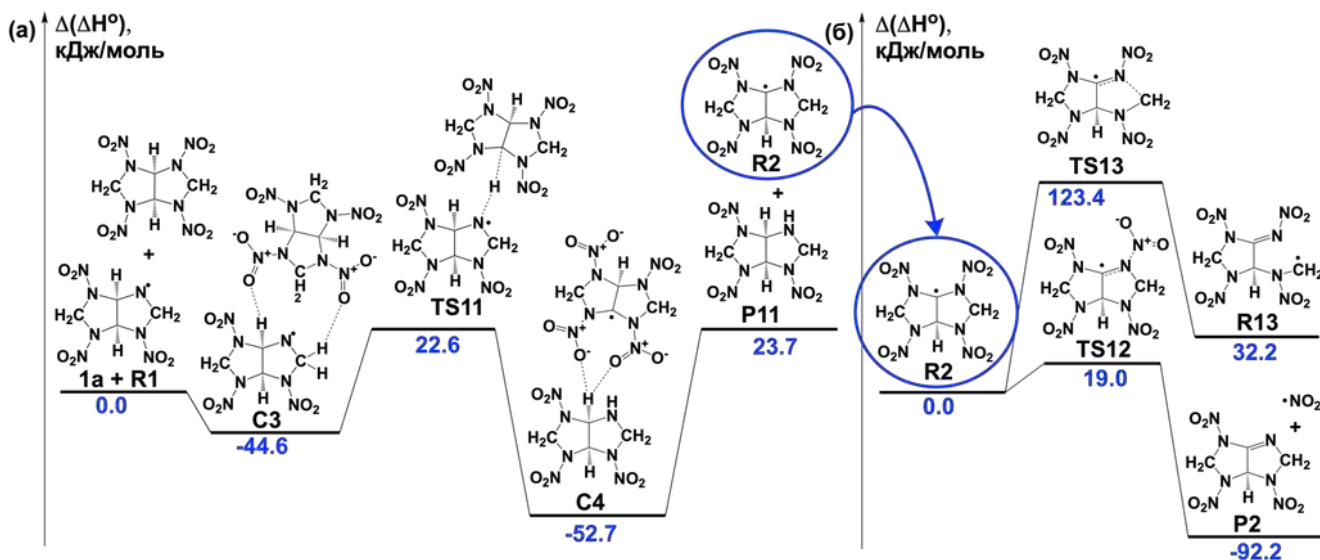


Рисунок 16 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичному бимолекулярному переносу водорода с ВСНМХ ($1a$) на радикал $\bullet_{1a}\text{R1}$ (${}_{1a}\text{TS11}$) (а) и последующие реакции радикала $\bullet_{1a}\text{R2}$ (б): отрыв нитро группы (${}_{1a}\text{TS12}$) и раскрытие цикла (${}_{1a}\text{TS13}$). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от асимптоты $1a + \bullet_{1a}\text{R1e}$ (а) и радикала $\bullet_{1a}\text{R10}$ (б)

С энергетической точки зрения вторичные мономолекулярные реакции ВСНМХ (${}_{1a}\text{TS5-1}$, ${}_{1a}\text{TS7}$, Рисунок Рисунок 14) менее предпочтительны по сравнению с их бимолекулярными

аналогами (${}_{1a}\text{TS11}$, Рисунок Рисунок 16), однако, скорости последних процессов естественным образом зависят от концентрации реагентов. Поэтому для выявления наиболее важных вторичных реакций были рассчитаны константы скорости энергетически выгодных мономолекулярных и бимолекулярных каналов, с использованием активационных барьеров лимитирующих стадий (например, ${}_{1a}\text{TS11}$, Рисунок Рисунок 16) в рамках теории переходного состояния (уравнения 76 и 79).

Для сопоставления констант скорости вторичных моно- и бимолекулярных реакций, последние рассматривались в приближении псевдопервого порядка, так как на начальных стадиях разложения концентрация исходного реагента ВСНМХ остается высокой. Например, для канала ${}_{1a}\text{TS11}$ кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{d[\cdot R_1]}{dt} = -k_{\text{bimol}}[\text{ВСНМХ}][\cdot R_1] \approx -k_{\text{eff}}[\cdot R_1], \quad (105)$$

где k_{bimol} – константа скорости бимолекулярной реакции, рассчитанная по уравнению (79). Начальную концентрацию ВСНМХ оценивали по кристаллической плотности в твердом состоянии 1.86 г/см^3 . Зависимости констант скорости от температуры для наиболее важных вторичных каналов представлены в координатах Аррениуса на рисунке Рисунок 17.

Сравнение констант скорости показывает, что β -разрыв связи С-С через ${}_{1a}\text{TS4-1}$ с последующим отщеплением $\cdot\text{NO}_2$ является наиболее быстрой мономолекулярной реакцией. В тоже время, бимолекулярное отщепление водорода ${}_{1a}\text{TS11}$ (Таблица Таблица 6, Рисунок Рисунок 17) является доминирующим процессом среди всех рассмотренных вторичных каналов. Заметим, что предэкспоненциальный множитель канала ${}_{1a}\text{TS11}$ почти на шесть порядков ниже столкновительного предела газофазных бимолекулярных реакций ($\sim 10^{10} \text{ см}^3/\text{с}$ [261]). Это, в свою очередь, приводит к более низким значениям предэкспонента эффективной константы скорости псевдопервого порядка. Низкое значение энергии активации канала ${}_{1a}\text{TS11}$ определяет его доминирующую роль при низких температурах и концентрациях, соответствующих кристаллической плотности ВСНМХ. При температуре около 620 К бимолекулярный механизм становится кинетически менее предпочтительным по сравнению с мономолекулярным элиминированием $\cdot\text{NO}_2$ через ${}_{1a}\text{TS4-1}$ (Рисунок Рисунок 17). Таким образом, в механизме первичных реакций термолита ВСНМХ существенно конкурируют мономолекулярные и бимолекулярные каналы.

Таблица 6 — Расчетные кинетические параметры вторичных реакций газофазного разложения ВСНМХ

Реакция	ΔH^\ddagger , кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A, 1/\text{с})$	$\lg(A, \text{см}^3/\text{с})$
$\cdot{}_{1a}\text{R1} \rightarrow {}_{1a}\text{P4} + \cdot\text{NO}_2$ (TS4-1)	113.1	116.3	13.1	-
$\cdot{}_{1a}\text{R1} \rightarrow {}_{1a}\text{P2} + \cdot\text{H}$ (TS5)	129.8	130.6	12.9	-

$\bullet_{1a}R1 \rightarrow \bullet_{1a}R6 + HONO$ (TS6-1)	134.3	137.4	12.9	-
$\bullet_{1a}R1 \rightarrow \bullet_{1a}R8 + CH_2NNO_2$ ($_{1a}TS7-2$)	139.4	143.4	14.4	-
$1a + \bullet NO_2 \rightarrow \bullet_{1a}R3 + HONO$ ($_{1a}TS10$)	111.3	119.2	9.3 ^a	-12.2
$1a + \bullet NO_2 \rightarrow \bullet_{1a}R2 + HONO$ ($_{1a}TS10a$)	129.4	137.3	8.5 ^a	-13.0
$1a + \bullet_{1a}R1 \rightarrow \bullet_{1a}R2 + \text{}_{1a}P11$ ($_{1a}TS11$)	22.6	30.3	5.8 ^a	-15.8
$1a + \bullet_{1a}R1 \rightarrow \bullet_{1a}R3 + \text{}_{1a}P11a$ ($_{1a}TS11a$)	43.3	51.0	6.2 ^a	-15.4

^a Значения предэкспоненциального множителя, рассчитанные в приближении реакции псевдо-первого порядка.

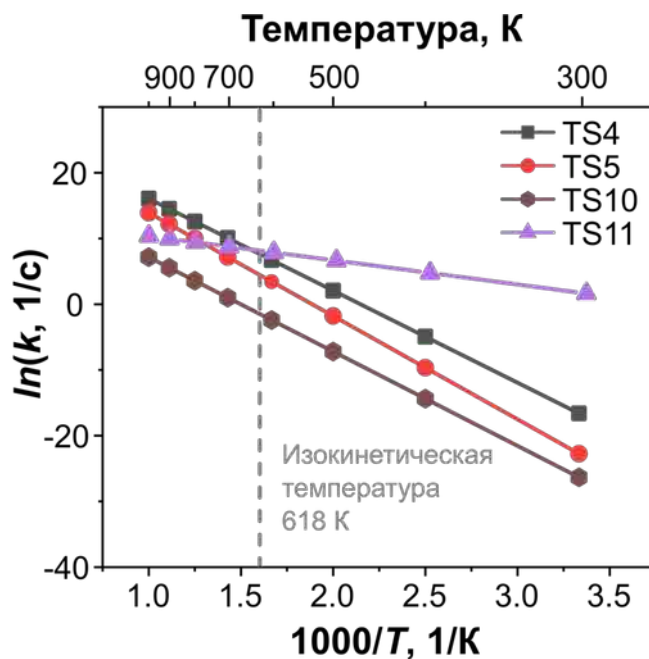


Рисунок 17 — Температурная зависимость констант скорости конкурирующих вторичных каналов разложения VCHMX. Бимолекулярное отщепление водорода ($_{1a}TS11$) кинетически доминирует при $T < 620$ K, а при $T > 620$ K доминирует мономолекулярное отщепление $\bullet NO_2$ после разрыва C-C связи ($_{1a}TS4$)

3.1.5 Первичные каналы разложения в модельных растворах

Выше механизм разложения VCHMX рассматривался только для газовой фазы, поэтому чтобы получить представление о механизме термоллиза в расплаве и растворе, были проведены расчеты с использованием модели поляризуемого континуума (PCM) для модельных растворов бензола ($\epsilon=2.27$), о-дихлорбензола ($\epsilon=9.99$), 2-пропанола ($\epsilon=19.26$) и диметилсульфоксида ($\epsilon=46.82$). Расчеты по модели PCM показывают, что свободная энергия сольватации вносит незначительный вклад (менее 8 кДж/моль для всех кинетически важных каналов, Рисунок Рисунок 18) в свободную энергию активации Гиббса и не приводит к каким-либо количественным изменениям в механизме даже для высокополярного растворителя (ДМСО), подробнее в [259]. Таким образом, радикальный разрыв связи N-NO₂ остается доминирующей начальной стадией термоллиза VCHMX как в газовой фазе, так и в модельных растворах.

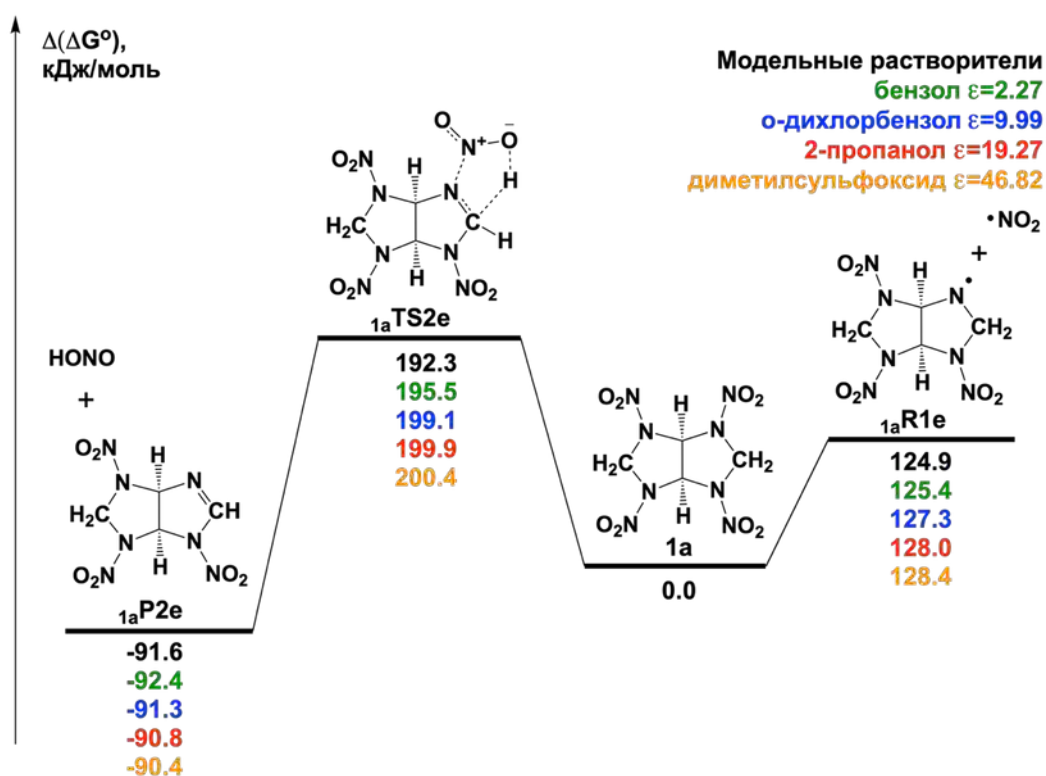


Рисунок 18 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие конкурирующим первичным каналам разложения ВСНМХ в модельных растворах бензола, о-дихлорбензола, 2-пропанола и диметилсульфоксида: радикальный разрыв связи N-NO₂ (**1aR1**) и отщепление HONO (**1aTS2**). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные значения ($\Delta(\Delta G^\circ)$) отсчитывались от конформера **1a**

3.2 Термическое разложение нитрогликольурилов

3.2.1 Кинетика термического разложения в твердой фазе при атмосферном давлении

На рисунке Рисунок 19 представлены кривые ДСК и ТГА, полученные при нагревании образцов DINGU и TNGU, со скоростью 5 К/мин при давлении 0.1 и 2.0 МПа. При атмосферном давлении нитрогликольурилы показывают схожее термическое поведение: на кривых ДСК регистрируются одиночные экзотермические эффекты (синие кривые), которым соответствует значительная потеря массы образцов в одну стадию (красные кривые). Последующий затяжной спад кривых ТГА, по-видимому, связан с пиролизом углеродсодержащего остатка (Рисунок Рисунок 19). Термическое разложение DINGU регистрируется при температуре свыше 500 К (Рисунок Рисунок 19а) с тепловым эффектом 980 ± 40 Дж/г, тогда как термолиз более энергонасыщенного TNGU ожидается происходит раньше, при температуре около 450 К с энтальпией процесса 890 ± 60 Дж/г (Рисунок Рисунок 19б). Отметим, что регистрируемая теплота разложения нитрогликольурилов намного ниже, чем у ВСНМХ (2800 ± 300 Дж/г) в аналогичных условиях [213].

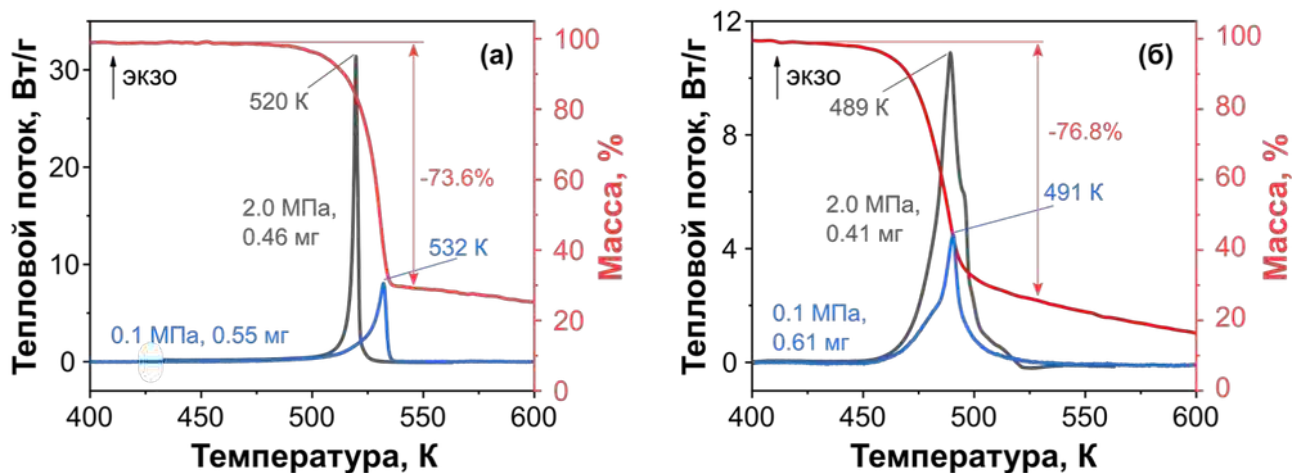


Рисунок 19 — Термическое поведение DINGU (а) и TNGU (б) при линейном нагреве со скоростью 5 К/мин при давлении 0.1 и 2.0 МПа

Для оценки влияния внешнего давления на термолиз нитрогликольурилов были выполнены ДСК измерения при повышенном давлении 2.0 МПа. Эксперименты показывают, что экзотермический эффект разложения DINGU сдвигается в область более низких температур вместе с увеличением амплитуды экзопика и теплоты реакции до 1230 ± 80 Дж/г (Рисунок Рисунок 19а). Наблюдаемые эффекты указывают на важность газофазных реакций при разложении DINGU. В случае TNGU, повышенное давление приводит к заметному увеличению теплоты разложения до 1840 ± 300 Дж/г (серая кривая, Рисунок Рисунок 19б).

Экспериментальные кривые термолиза нитрогликольурилов в изотермических условиях при температурах 463-483 К для DINGU и 418-433 К для TNGU представлены на

рисунке Рисунок 20. Кривые ТГА демонстрируют одну затяжную стадию потери массы образца с $\Delta m \sim 70\%$. Изменение массы образцов количественно согласуется с результатами неизотермических опытов (Рисунок Рисунок 19).

Визуальное наблюдение за изменением морфологии образцов с помощью оптического микроскопа при нагревании со скоростью 5 К/мин в приборе ДСК позволило установить, что термическое разложение нитрогликолурилов протекает в твердой фазе и сопровождается изменением цвета образца.

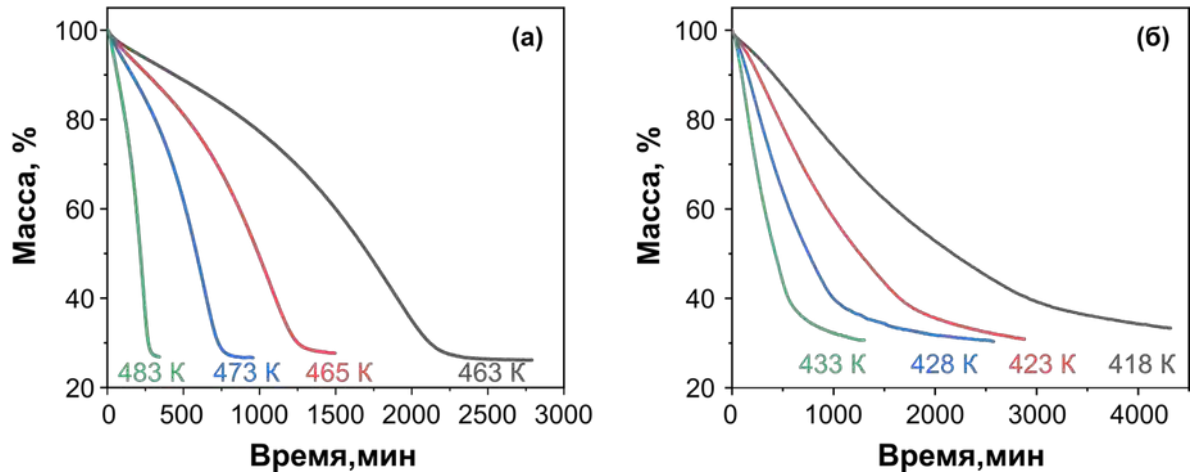


Рисунок 20 — Кривые ТГА термического разложения DINGU (а) и TNGU (б) в изотермических условиях при давлении 0.1 МПа

Согласно схеме на рисунке Рисунок 5, первичная оценка кинетических параметров получена с помощью метода Киссинджера, примененного к неизотермическим данным ДСК и первой производной ТГА (ДТГ, Рисунок Рисунок 21). Кинетические параметры, рассчитанные на основе различных экспериментальных сигналов, оказались идентичными как для DINGU ($E_a^{\text{ДСК}}=195\pm 14$ кДж/моль, $\lg(A^{\text{ДСК}}, 1/c)=16.94\pm 0.03$ и $E_a^{\text{ТГА}}=198\pm 13$ кДж/моль, $\lg(A^{\text{ТГА}}, 1/c)=17.25\pm 0.03$) так и для TNGU ($E_a^{\text{ДСК}}=166\pm 4$ кДж/моль, $\lg(A^{\text{ДСК}}, 1/c)=15.52\pm 0.01$ и $E_a^{\text{ТГА}}=167\pm 7$ кДж/моль, $\lg(A^{\text{ТГА}}, 1/c)=15.74\pm 0.02$). Полученные результаты указывают на наличие одной доминирующей стадии в механизме термического разложения обоих нитрогликолурилов. Рассчитанные значения энергии активации для DINGU хорошо согласуются с литературными данными [67, 73], за исключением величин, сообщаемых по данным изотермических экспериментов в работе [72]. В то же время, кинетические параметры TNGU, представленные в единственной доступной работе [51], заметно превосходят полученные значения (Таблица Таблица 1). Метод Киссинджера, примененный к кривым ДСК при давлении 2.0 МПа, показывает такой же наклон зависимостей для DINGU и TNGU, как и при атмосферном давлении (Рисунок Рисунок 21). Сдвиг зависимости для DINGU обусловлен смещением температуры пиков экзотермических эффектов (Рисунок Рисунок 21а). Рассчитанные значения кинетических параметров по кривым ДСК при повышенном давлении

составляют $E_a^{\text{ДСК}}=191\pm 21$ кДж/моль и $\lg(A^{\text{ДСК}}, 1/c)=17.08\pm 0.05$ для DINGU и $E_a^{\text{ДСК}}=162\pm 6$ кДж/моль и $\lg(A^{\text{ДСК}}, 1/c)=15.07\pm 0.02$ для TNGU. Таким образом, термолиз нитрогликольурилов при давлении 0.1 и 2.0 МПа характеризуется близкими кинетическими параметрами. Поэтому далее мы сосредоточились на анализе данных, полученных при давлении 0.1 МПа.

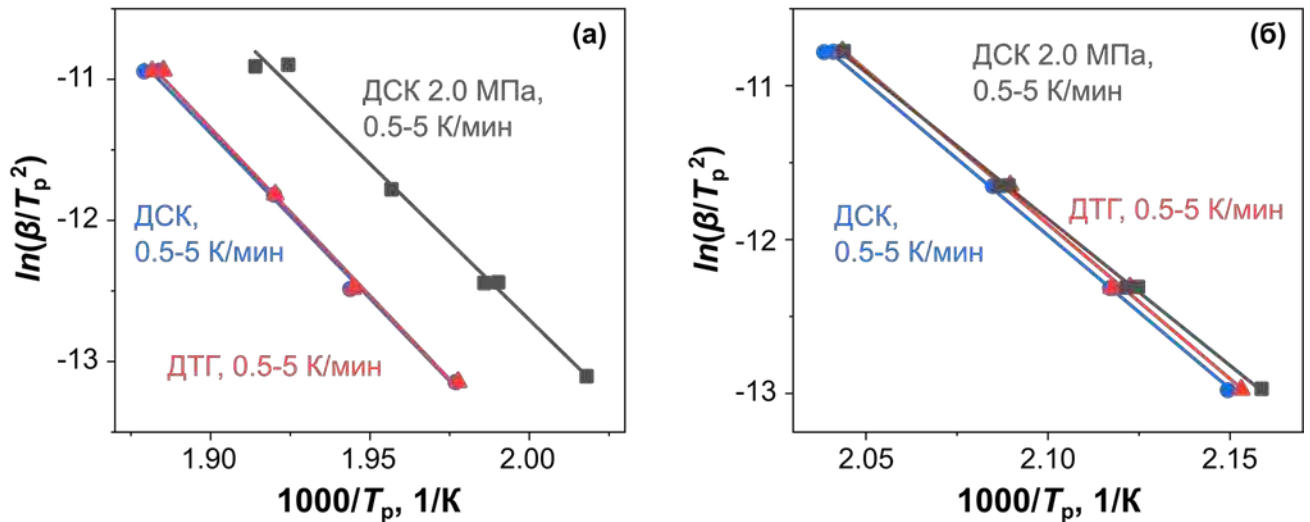


Рисунок 21— График Киссинджера термического разложения DINGU (а) и TNGU (б) в твердой фазе, построенный по данным ДСК (синие точки), ДТГ (красные точки) и ДСК при повышенном давлении 2.0 МПа (серые точки)

Изоконверсионный анализ выявил схожий вид зависимостей энергии активации от степени превращения, рассчитанных по неизотермическим данным ДСК и ТГА, для обоих соединений (Рисунки Рисунок 22а и Рисунок 22в). Термолиз DINGU начинается с энергией активации ~ 220 кДж/моль, которая затем снижается до ~ 180 кДж/моль при степени превращения $\alpha \sim 0.5$. К концу процесса разложения энергия активации стабилизируется на уровне около 165 и 174 кДж/моль, согласно данным ДСК и ТГА, соответственно (Рисунок Рисунок 22а). Изоконверсионный анализ изотермических данных ТГА (Рисунок Рисунок 20а) свидетельствует об одностадийном характере разложения DINGU с энергией активации $E_a=195\pm 4$ кДж/моль (Рисунок Рисунок 22б). Полученное значение согласуется с неизотермическими данными и литературными значениями [67, 73].

Изоконверсионные зависимости TNGU, представленные на рисунке Рисунок 22в, указывают на доминирующую стадию термолиза при степени превращения $0.25 < \alpha < 0.7$, которой соответствуют значения $E_a \sim 161$ и 169 кДж/моль по данным ДСК и ТГА. Подобно DINGU, изоконверсионный анализ изотермических данных ТГА показывает одностадийный механизм реакции (Рисунок Рисунок 22г). Среднее значение энергии активации составляет $E_a=150\pm 12$ кДж/моль, что заметно ниже средних значений, рассчитанных по неизотермическим данным (Рисунок Рисунок 22в). Результаты изоконверсионного анализа неизотермических

кривых ДСК и ТГА согласуются с оценкой кинетических параметров по методу Киссинджера, что подтверждает наличие одной доминирующей стадии в механизме термоллиза. С другой стороны, изоконверсионные зависимости показывают изменение энергии активации, что указывает на сложный многостадийный характер процесса.

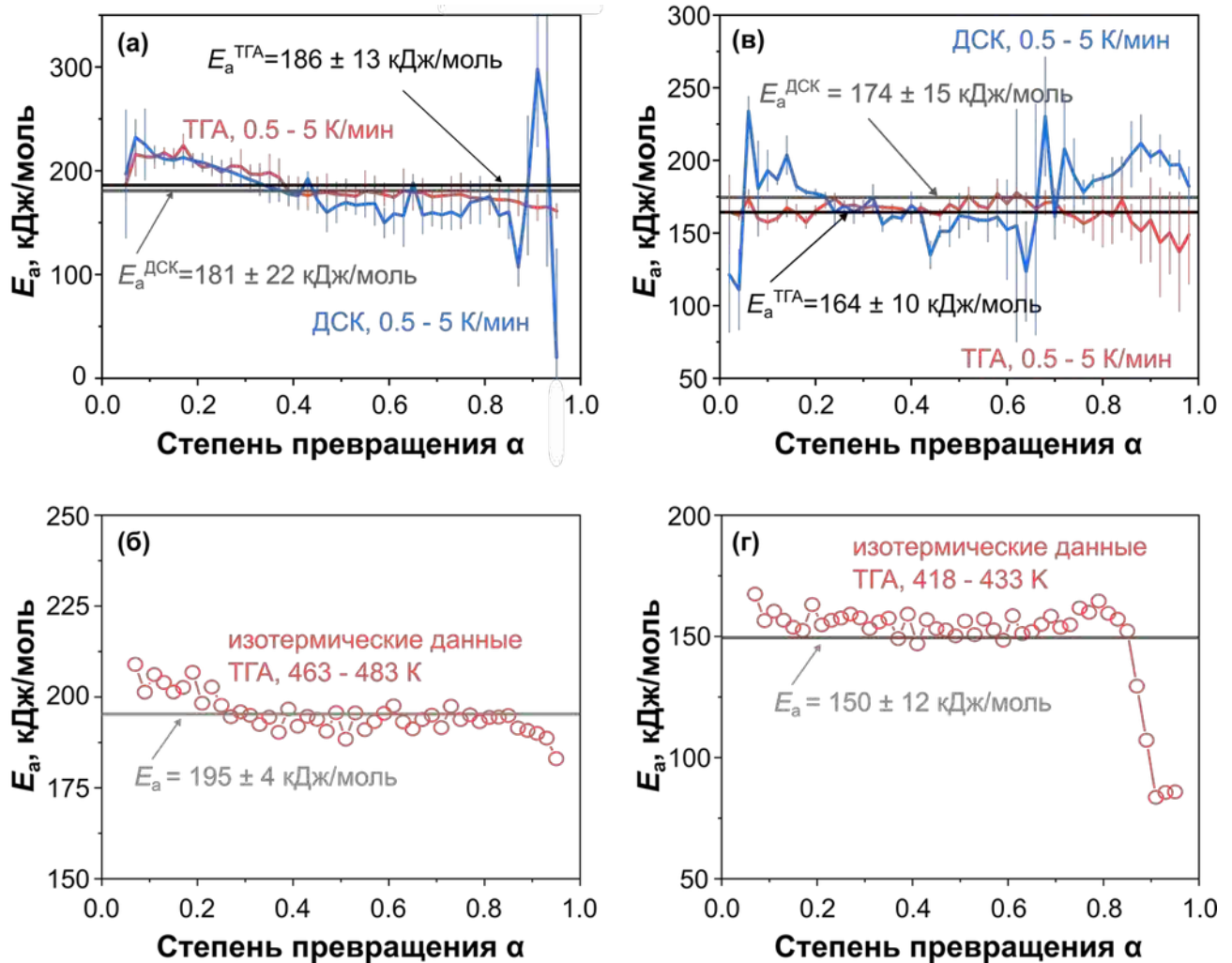


Рисунок 22 — Эффективная энергия активации термического разложения DINGU (а, б) и TNGU (в, г), рассчитанная по неізотермическим данным ДСК (синяя кривая), ТГА (красная кривая) и изотермическим кривым ТГА с помощью изоконверсионного метода Фридмана. Горизонтальные линии соответствуют среднему значению энергии активации

По итогам первой стадии кинетического анализа (Рисунок Рисунок 5, блок С) разложения нитрогликольбурилов установлено, что неізотермические данные ДСК и ТГА описываются схожими зависимостями. Формально-кинетический анализ индивидуальных сигналов ДСК и ТГА, преобразованных к одному виду данных – интегральному (зависимость степени превращения от температуры или времени) или дифференциальному (зависимость скорости изменения степени превращения da/dt от температуры или времени), приводит к одним и тем же моделям. Поэтому построение финальных кинетических моделей выполнялось с использованием объединенного набора данных ДСК и ТГА. Применяемый подход недавно

был предложен в работе [262] при описании кинетики термического разложения богатых азотом ЭМ.

Анализ совместного набора неизотермических данных ДСК и ТГА показывает, что применение одностадийных моделей не позволяет достоверно описать кинетику процесса ни для DINGU, ни TNGU. В связи с этим, в качестве начального приближения рассматривалась кинетическая схема с двумя независимыми параллельными стадиями $ePT+ePT$ (уравнение 54), которой соответствуют формальные реакции $A \rightarrow B$ и $C \rightarrow D$, где C – «эффективный» полупродукт реакции, образование которого не учитывается в модели. Результаты моделирования представлены в таблице Таблица 7. Из таблицы Таблица 7 видно, что модели D-I и T-I, в соответствии со статистическим критерием Байеса, наилучшим образом описывают распад нитрогликолурилов в неизотермических условиях. Однако, кинетическая схема $ePT+ePT$ в данном случае обеспечивает только математическое описание процесса без учета экспериментально наблюдаемых особенностей термолиза. Рассмотрим далее кинетические схемы с двумя последовательными стадиями $ePT \rightarrow ePT$ и $KJMAE \rightarrow ePT$. Отметим, что замена первой стадии в схеме $ePT \rightarrow ePT$ на обобщенное уравнение $KJMAE$ модели реакции образования и роста зародышей (56) выполнялось с учетом экспериментальных наблюдений, указывающих на топохимический характер термолиза. Оптимизация таких моделей для DINGU показывает, что наилучшее соответствие неизотермическим данным обеспечивает кинетическая схема $KJMAE \rightarrow ePT$ (модель D-III, Таблица). Первая стадия модели D-III соответствует модели реакции зародышеобразования и роста (уравнение 56) с показателем $p=1.26$ и кинетическими параметрами $E_a=203.3 \pm 1.4$ кДж/моль и $lg(A, 1/c)=18.3 \pm 0.4$. Вторая стадия определяется уравнением Праута-Томпкинса (54) с дробными показателями $n=0.5$ и $m=0.7$, и кинетическими параметрами $E_a=194.5 \pm 1.0$ кДж/моль и $lg(A, 1/c)=17.7 \pm 0.2$.

Далее, по аналогии с ВСНМХ (Раздел 3.1.1) был исследован совместный набор данных, включающий изотермические данные ТГА и неизотермические данные ДСК, поскольку совместное рассмотрение изотермических и неизотермических сигналов позволяет расширить температурный интервал и повысить точность модели. Термокинетическое моделирование с рассмотрением кинетических схем $ePT \rightarrow ePT$ и $KJMAE \rightarrow ePT$ приводит к моделям D-IV и D-V, которые аналогичны D-II и D-III (Таблица). Первая стадия модели D-IV соответствует модели реакции нулевого порядка, т.е. $f(\alpha)=1$, которой, как правило, описывается кинетика процессов сублимации или испарения [231]. Однако, сублимация DINGU в экспериментах при давлении 0.1 МПа не наблюдается. Поэтому независимо от значения критерия Байеса (модель D-IV, Таблица), в качестве финальной модели была выбрана более физически обоснованная модель D-V. Данная модель описывается уравнениями реакции образования и роста зародышей:

$$d\alpha/dt = 1.3 \cdot 10^{17.5} (1-\alpha)^{1.5}, \quad (106)$$

и реакции в виде уравнения Праута-Томпкинса:

$$d\alpha/dt = 10^{18.6} (1-\alpha)^{0.5} \alpha^{0.7} \exp(-204.6 \text{ кДж/моль} / RT). \quad (107)$$

Таким образом, замена неизотермических данных ТГА на изотермические приводит к незначительным изменениям в аррениусовских параметрах, при этом параметры модели p , n_2 и m_2 остаются постоянными (Таблица). Сопоставление экспериментальных кривых термического разложения DINGU при линейном нагревании и в изотермических условиях с результатами формально-кинетического моделирования представлено на рисунке Рисунок 23.

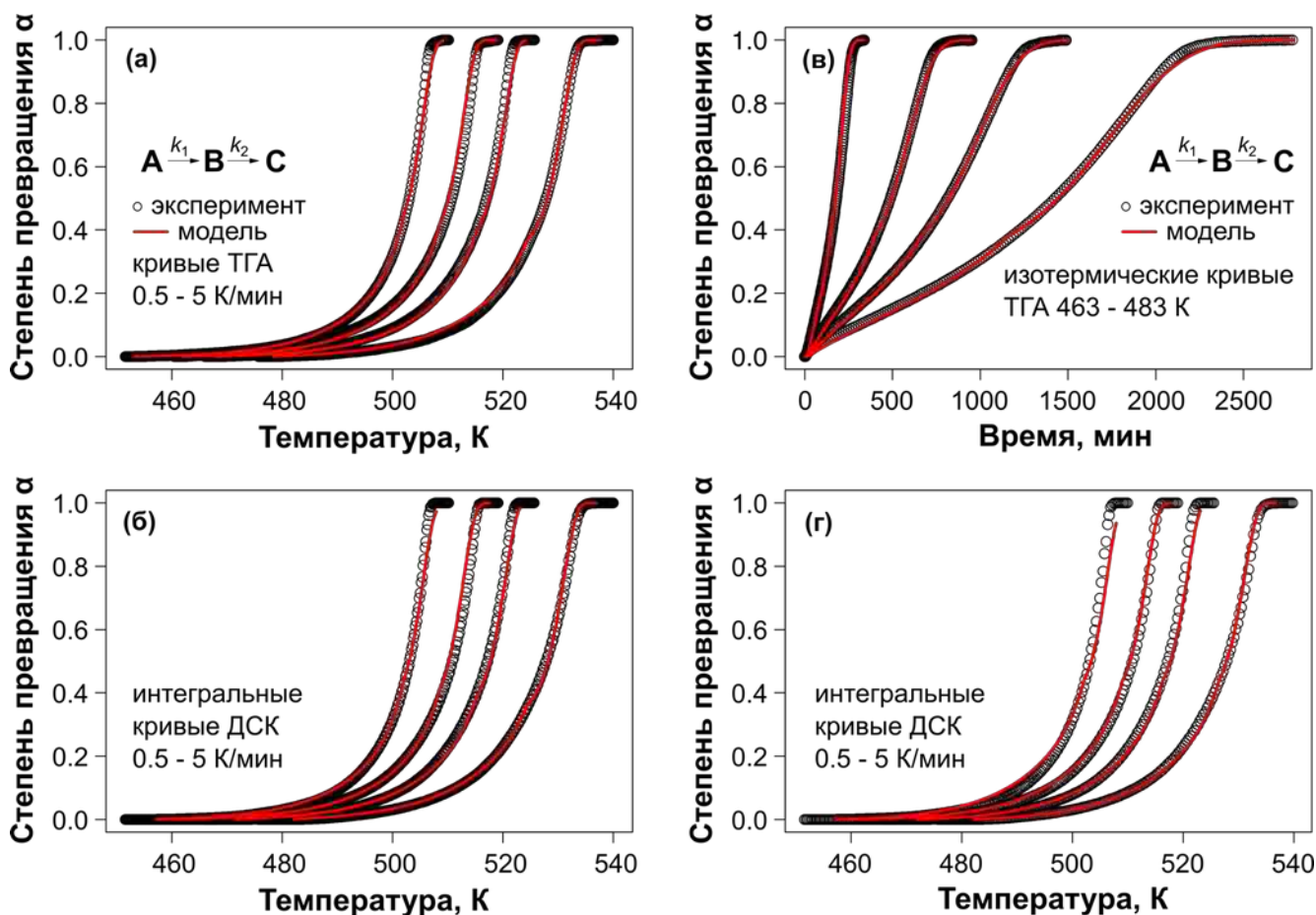


Рисунок 23 — Сопоставление экспериментальных кривых ДСК и ТГА термического разложения DINGU (прореженные черные точки) и результатов формально-кинетического моделирования (красные кривые): модель D-III (а, б) и модель D-V (в, г)

Формально-кинетический анализ разложения TNGU показывает, что наилучшее соответствие неизотермическим экспериментальным данным обеспечивается кинетической схемой $ePT \rightarrow ePT$ (модель T-II, Таблица). Примечательно, что обе стадии описываются одним и тем же набором аррениусовских параметров ($E_a = 170.3 \pm 0.3$ кДж/моль и $\lg(A, 1/c) = 16.1 \pm 0.1$), тогда как показатели n и m принимают различные значения, что указывает на различный механизм стадий. С другой стороны, переход к кинетической схеме $KJMAE \rightarrow ePT$ приводит к

более физически обоснованной модели при незначительном ухудшении качества описания экспериментальных данных (модель Т-III, Таблица). Аналогично модели Т-II, обе стадии описываются одним значением энергии активации ($E_a=168.2\pm 0.5$ кДж/моль, Таблица). При этом первая стадия представляет собой реакцию образования и роста зародышей с порядком $p=1.7$, а вторая – соответствует модели реакции третьего порядка ($n_2=3$ и $m_2=0.6$). Таким образом, модель Т-III наиболее достоверно описывает кинетику термического разложения TNGU при нагреве с постоянной скоростью.

Следуя той же процедуре, что и для DINGU, далее рассмотрен совместный набор данных, включающий изотермические кривые ТГА и неизотермические кривые ДСК. Формально-кинетический анализ показывает, что для совместного описания экспериментальных сигналов требуется двухстадийная кинетическая модель, тогда как для индивидуальных изотермических данных достаточно одностадийной модели реакции. Обнаружено, что наиболее физически обоснованная модель следует той же кинетической схеме $KJMAE \rightarrow ePT$, что и модель Т-III для неизотермических данных (Таблица). Подобно модели Т-III, первая стадия следует уравнению KJMAE с порядком $p = 1.36$:

$$d\alpha/dt = 1.4 \cdot 10^{15.2} (1-\alpha)^{1.36} \exp(-E_a/RT), \quad (108)$$

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

$$d\alpha/dt = 10^{16.2} (1-\alpha)^{3.0} \exp(-161.5 \text{ кДж/моль}/RT). \quad (109)$$

Как и в случае модели Т-III, обе стадии модели Т-V описываются одним значением энергии активации (Таблица). Этот факт подтверждается результатами изоконверсионного кинетического анализа (Рисунок Рисунок 22). Заметим, что вклад первой стадии реакции для изотермических данных составляет 0.99 от общей степени превращения, т.е. для достоверного кинетического описания кривых ТГА вторая стадия не требуется (Таблица). В тоже время, для кривых ДСК полученных при линейном нагреве вклад второй стадии значителен ($w_{ДСК} \sim 0.5$). Финальная кинетическая модель TNGU, построенная с использованием изотермических и неизотермических данных, представлена на рисунке Рисунок .

Таким образом, установлены кинетические закономерности термического разложения нитрогликолурилов, учитывающие особенности сигналов ТГА и ДСК при линейном нагреве и изотермических условиях, а также топохимическую природу процесса (Рисунки Рисунок 23 и Рисунок). Финальные кинетические модели для обоих соединений включают две последовательные стадии, где первой стадией является процесс образования и роста зародышей.

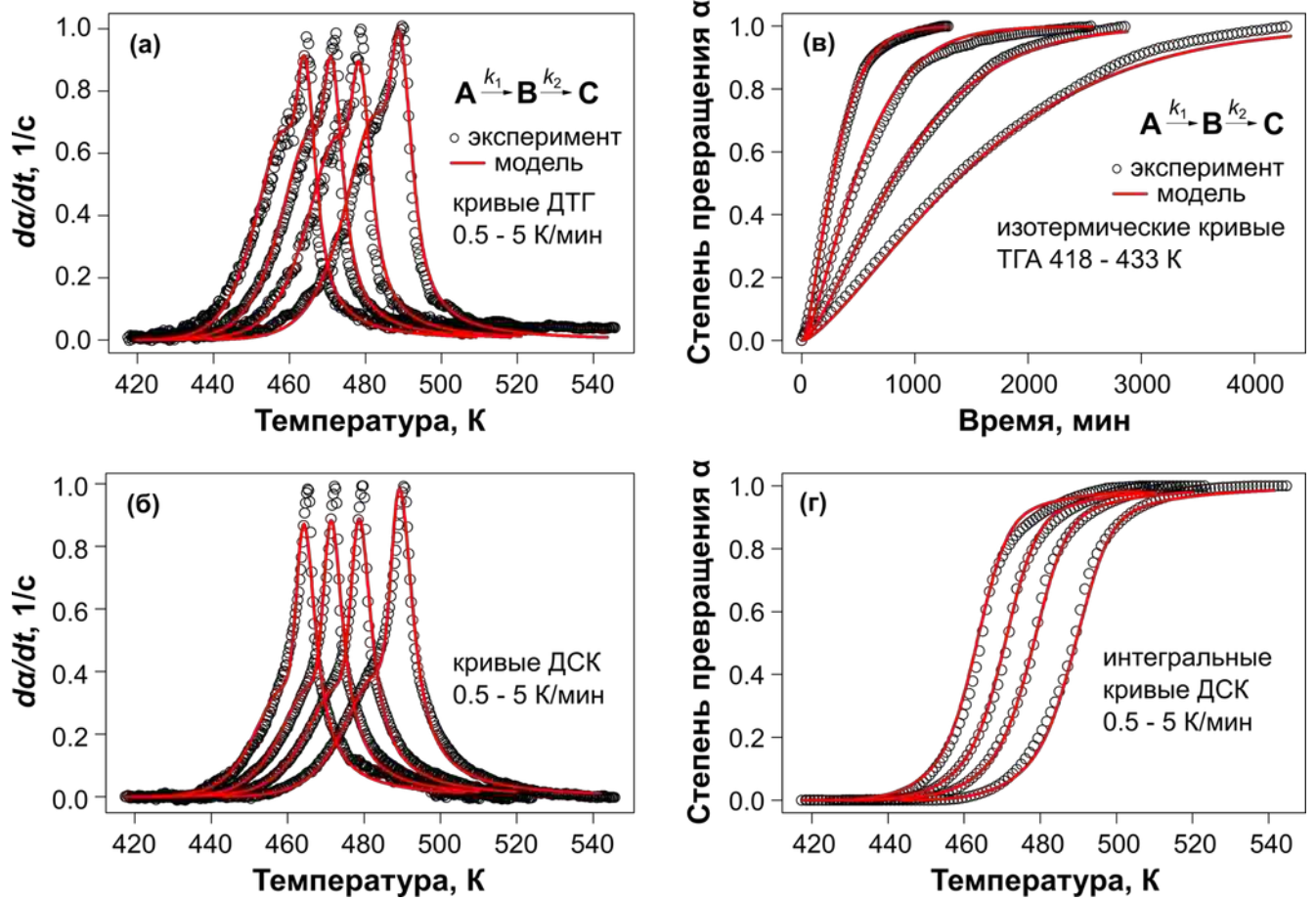


Рисунок 24 — Сопоставление экспериментальных кривых ДСК и ТГА термического разложения TNGU (прореженные черные точки) и результатов формально-кинетического моделирования (красные кривые): модель Т-III (а, б), модель Т-V (в, г)

Таблица 7 — Кинетические параметры термического разложения DINGU и TNGU при атмосферном давлении, полученные при оптимизации различных кинетических моделей. Параметры оптимальных моделей выделены серым цветом

Образец	DINGU					TNGU				
	ТГА+ ДСК	ТГА+ ДСК	ТГА+ ДСК	изо ТГА+ ДСК	изо ТГА+ ДСК	ТГА+ ДСК	ТГА+ ДСК	ТГА+ ДСК	изо ТГА+ ДСК	изо ТГА+ ДСК
Имя модели	D-I	D-II	D-III	D-IV	D-V	T-I	T-II	T-III	T-IV	T-V
Кинетическая модель ^a	ePT+ePT	ePT→ePT	KJMAE → ePT	ePT→ePT	KJMAE → ePT	ePT+ePT	ePT→ePT	KJMAE → ePT	ePT→ePT	KJMAE → ePT
$lg(A_1, 1/c)$	17.8±0.2	18.6±0.1	18.3±0.4	17.6±0.1	17.5±0.3	16.00±0.1	16.1±0.1	16.1±0.1	15.2±0.1	15.2±0.1
$E_{a1}, \text{кДж/моль}$	210.5±0.8	211.2±0.5	203.3±1.4	200.8±0.5	196.0±1.2	168.7±0.2	170.3±0.3	168.2±0.5	161.4±0.3	161.5±0.4
n_1 / p_1	0 ^b	0 ^b	1.26±0.02	0 ^b	1.31±0.02	0.36±0.01	0.33±0.01	1.70±0.02	0.60±0.01	1.36±0.01
m_1	0 ^b	0 ^b	-	0 ^b	-	0 ^b	0 ^b	-	0.15±0.01	-
q_1	1 ^b	1 ^b	-	1 ^b	-	1 ^b	1 ^b	-	1 ^b	-
$lg(A_2, 1/c)$	18.1±0.1	27.5±0.5	17.7±0.2	25.6±0.5	18.6±0.1	16.8±0.1	16.1±0.1	16.7±0.1	16.2±0.1	16.2±0.1
$E_{a2}, \text{кДж/моль}$	195.6±0.4	298.4±2.0	194.5±1.0	312.2±1.9	204.6±0.4	168.7±0.2	170.3±0.3	168.2±0.5	161.4±0.3	161.5±0.4
n_2	1 ^b	1 ^b	0.50±0.04	1 ^b	0.50±0.03	3 ^b	3 ^b	3 ^b	3 ^b	3 ^b
m_2	1 ^b	1 ^b	0.74±0.01	0.56±0.01	0.70±0.01	1 ^b	0.26±0.01	0.64±0.01	0 ^b	0 ^b
q_2	1 ^b	1 ^b	1 ^b	1 ^b	1 ^b	1 ^b	1 ^b	1 ^b	1 ^b	1 ^b
$w_{\text{ДСК}}^c$	0.453±0.005	0.757±0.004	0.39±0.01	0.682±0.005	0.40±0.01	0.498±0.004	0.443±0.007	0.42±0.01	0.40±0.01	0.48±0.01
$w_{\text{ТГА}}^c$	0.461±0.005	0.770±0.004	0.39±0.01	-	-	0.733±0.004	0.718±0.005	0.63±0.01	-	-
$w_{\text{изо ТГА}}^c$	-	-	-	0.577±0.007	0.32±0.01	-	-	-	0.89±0.01	0.99±0.01
BIC^d	-38910	-36866	-37259	-39023	-37265	-31080	-29204	-28205	-38608	-38146

^a Кинетическая модель обозначаемая «ePT» соответствует расширенному уравнению Праута-Томпкина (54); «KJMAE» – уравнению Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами-Ерофеева (56). Взаимосвязь между стадиями модели описывается в виде независимых параллельных «+» и последовательных «→» реакций. ^b Параметры, зафиксированные при оптимизации модели. ^c w – вклад первой стадии модели в полную степень превращения, рассчитанный по неизотермическим данным ДСК, ТГА и изотермическим ТГА. ^d Информационный критерий Байеса, который позволяет сопоставлять точность моделей, построенных на одном наборе данных.

3.2.2 Молекулярная структура и конформеры

Конформационный анализ DINGU и TNGU, выполненный в соответствии с рисунком Рисунок 7, подтверждает существование в газовой фазе *цис*- и *транс*-изомеров, ранее предсказанных в литературе [76, 79, 80]. Кроме того, установлены два новых конформера TNGU, один из которых относится к *цис*-, а второй к *транс*-изомерам (**5b** и **6b**, рисунок Рисунок 25). Молекулярная структура конформеров DINGU (**3a-4c**) и TNGU (**5a-6b**), соответствующая стационарным точкам на ППЭ представлена на рисунке Рисунок 25. Конформеры **3a** и **5a**, обладающие наименьшим значением энтальпии, выбраны для отсчета относительной энтальпии конформеров. Стоит отметить, что конформер **3a** также соответствует кристаллической структуре DINGU [78].

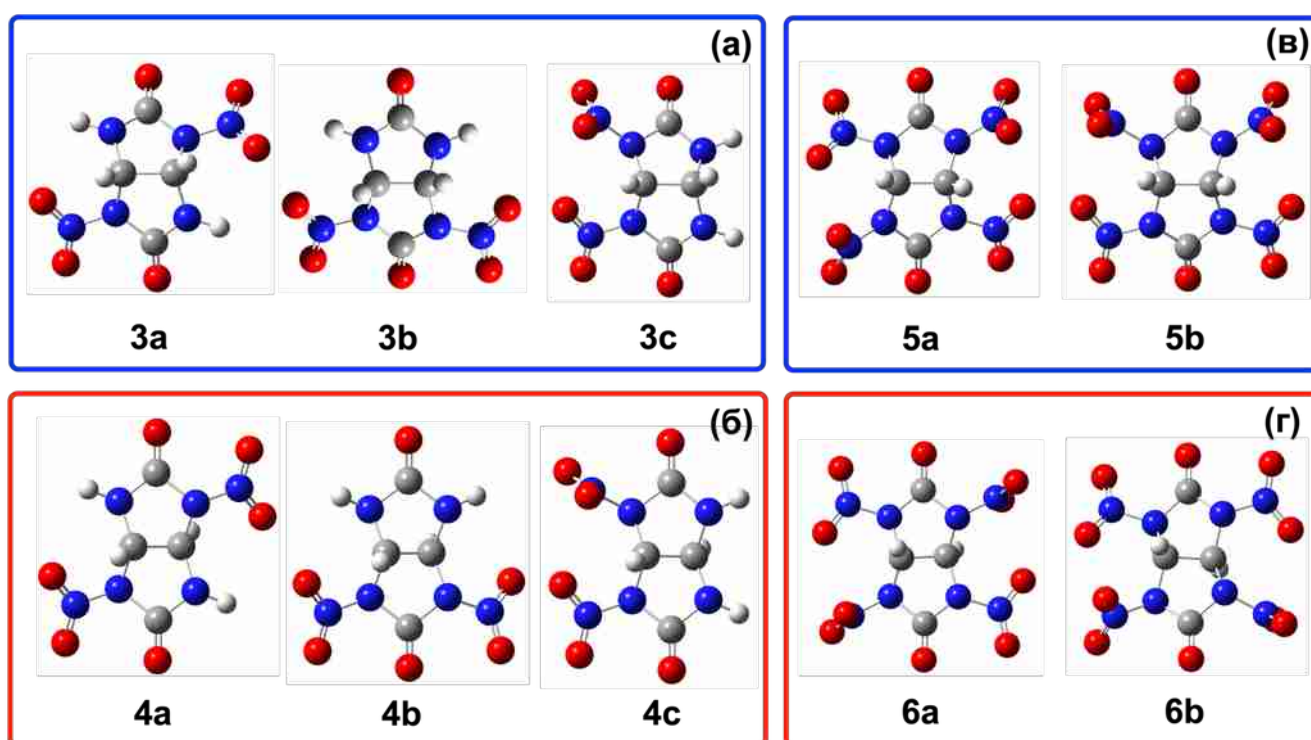


Рисунок 25 — Молекулярные структуры конформеров DINGU и TNGU в газовой фазе, оптимизированные методом M06-2X/6-311++G(2df,p): а) **3a-3c** – *цис*-изомеры DINGU, б) **4a-4c** – *транс*-изомеры DINGU, в) **5a-5b** – *цис*-изомеры TNGU, г) **6a-6b** – *транс*-изомеры TNGU

Как и в случае ВСНМХ, *цис*-изомеры нитрогликольурилов обладают молекулярной структурой с мостиковыми атомами водорода, ориентированными в одной плоскости. Относительные энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) *цис*-изомеров TNGU лежат в очень узком интервале, тогда как значения для DINGU варьируются в диапазоне ~ 30 кДж/моль (Таблица Таблица 8). Данное различие энтальпий связано с тем, что структуры **3a**, **3b** и **3c** являются стереоизомерами и их взаимные трансформации затруднены. Близкие значения $\Delta(\Delta H^\circ)$ для изомеров **5a** и **5b** означают, что они легко могут претерпевать взаимные перегруппировки в механизме термоллиза TNGU. Оценка энтальпии диссоциации связи N-NO₂ ($\Delta_{\text{рхн}}H^\circ$) показывает, что среди изомеров

DINGU **3c** является наименее стабильным, а радикальная асимптота для **3b** превосходит значение для **3a** на 1 кДж/моль (Таблица Таблица 8). Значения $\Delta_{\text{гхп}}H^\circ$ для *цис*-изомеров TNGU также различаются на 1 кДж/моль, что соответствует величине $\Delta(\Delta H^\circ)$ (Таблица Таблица 8).

Значения относительной энтальпии *транс*-изомеров **4a-4c** и **6a-6b** на ~90-100 кДж/моль превосходят величину для *цис*-изомеров (Таблица Таблица 8) из-за более напряженной бициклической структуры. Энтальпия диссоциации связи N-NO₂ *транс*-изомеров на 5-10 кДж/моль ниже значений для *цис*-изомеров (Таблица Таблица 8), что указывает на их более низкую кинетическую стабильность. Отсутствие локализованного переходного состояния между *цис*- и *транс*-изомерами наряду с высокими значениями $\Delta(\Delta H^\circ)$ для последних свидетельствуют о крайне низкой вероятности образования *транс*-изомеров при термоллизе DINGU и TNGU. Таким образом для дальнейшего изучения механизма термоллиза выбраны *цис*-изомеры **3a** и **5a**.

Таблица 8 — Относительные энтальпии конформеров DINGU и TNGU в газовой фазе ($\Delta(\Delta H^\circ)$) и энтальпии диссоциации связи N-NO₂ ($\Delta_{\text{гхп}}H^\circ$) при 298 К, рассчитанные методом DLPNO-CCSD(T)/jun-VQZ. Энтальпии конформеров отсчитываются относительно уровня **3a** и **5a**

Соединение	Изомер	$\Delta(\Delta H^\circ)$, кДж/моль	$\Delta_{\text{гхп}}H^\circ$, кДж/моль
3a	<i>цис</i>	0	190.3
3b		9.8	191.4
3c		29.9	179.8
4a	<i>транс</i>	97.9	185.9
4b		107.2	179.6
4c		126.5	170.7
5a	<i>цис</i>	0	171.8
5b		1.0	172.9
6a	<i>транс</i>	92.5	162.2
6b		91.0	161.3

3.2.3 Первичные реакции разложения

В первичном механизме разложения нитрогликольурилов рассмотрены широко обсуждаемые в литературе реакции для нитраминов: радикальный разрыва связи N-NO₂ (xR1 , где $\text{x}=\mathbf{3a}$ для DINGU и $\text{x}=\mathbf{5a}$ для TNGU), молекулярное отщепление HONO (xTS2) и изомеризация в аци-форму (xTS3). Радикальный разрыв связи N-NO₂ протекает с энтальпией реакции 190.3 и 171.8 кДж/моль для DINGU и TNGU соответственно (Рисунок Рисунок 26). Отметим, что рассчитанные значения заметно превышают величины, ранее сообщаемые в литературе по данным DFT расчетов 140.2 и 163 кДж/моль для DINGU [76] и 139 кДж/моль для TNGU [77]. Конкурирующее молекулярное отщепление HONO xTS2 имеет активационные барьеры на 30 кДж/моль выше, чем для соответствующих радикальных асимптов (Рисунок Рисунок 26). Изомеризация в аци-форму xTS3 является наименее выгодной первичной

реакцией в механизме разложения DINGU и TNGU с барьерами 283 и 261 кДж/моль соответственно, что на 90 кДж/моль выше, чем радикальные асимптоты разрыва связи N-NO₂.

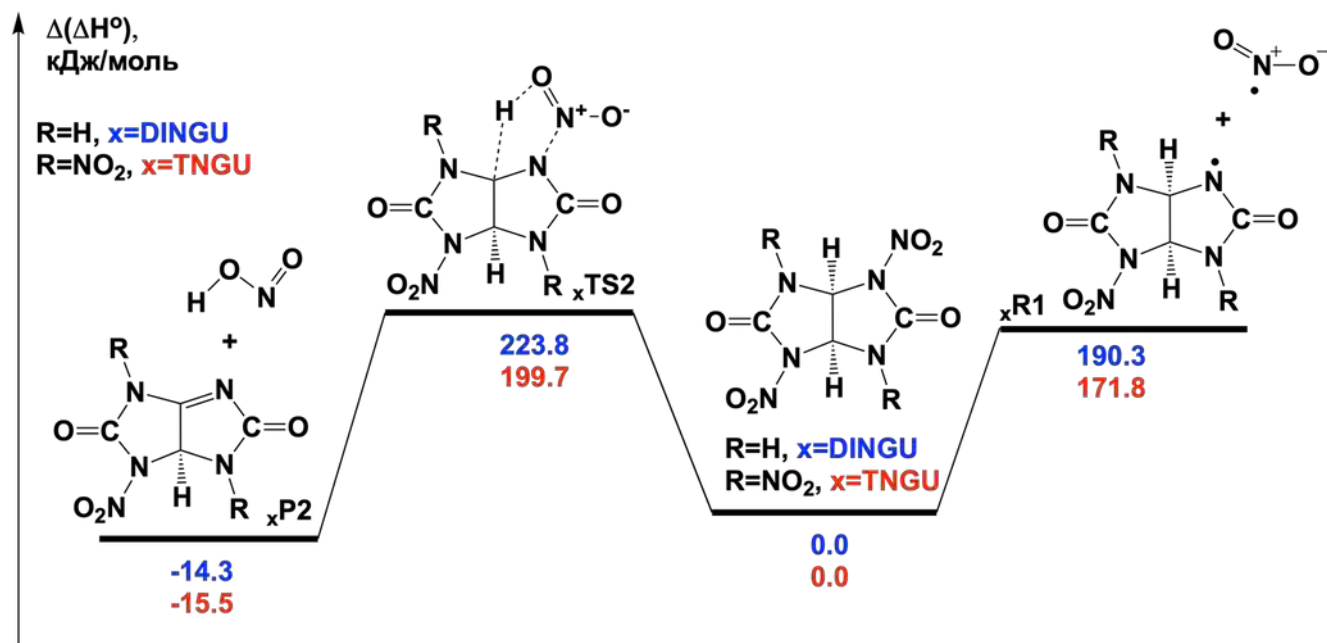


Рисунок 26 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие первичным каналам разложения DINGU (синие значения) и TNGU (красные значения): радикальный разрыв связи N-NO₂ ($xR1$), отщепление HONO ($xTS2$). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от соответствующих величин DINGU и TNGU

Расчеты констант скорости показывают, что радикальный разрыв связи N-NO₂ имеет предэкспоненциальный множитель на 5 порядков выше, чем молекулярные каналы (отщепление HONO и аци-изомеризация, Таблица), что характерно для радикальных реакций [26, 27]. Сравнение констант скорости в координатах Аррениуса (Рисунок Рисунок 27) показывает, что первая реакция является наиболее быстрым каналом в температурном диапазоне 300-1000 К. Таким образом, радикальный разрыв связи N-NO₂ является первичной стадией разложения DINGU и TNGU в газовой фазе.

Таблица 9 — Расчетные кинетические параметры первичных каналов разложения DINGU и TNGU в газовой фазе

Соединение	Реакция	$\Delta^\ddagger H^\circ$, кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A, 1/c)$
DINGU	$3a \rightarrow \bullet_{3a}R1 + \bullet NO_2$ ($_{3a}R1$)	190.3 ^a	185.8	18.6
	$3a \rightarrow_{3a}P2$ ($_{3a}TS2$)	223.8	228.7	13.8
	$3a \rightarrow_{3a}P3$ ($_{3a}TS3$)	282.7	287.5	13.5
TNGU	$5a \rightarrow \bullet_{5a}R1 + \bullet NO_2$ ($_{5a}R1$)	171.8 ^a	166.1	18.7
	$5a \rightarrow_{5a}P2$ ($_{5a}TS2$)	199.7	205.1	13.8
	$5a \rightarrow_{5a}P3$ ($_{5a}TS3$)	261.4	266.5	13.6

^a Для безбарьерного радикального разрыва связи N-NO₂ приведены энтальпии реакций.

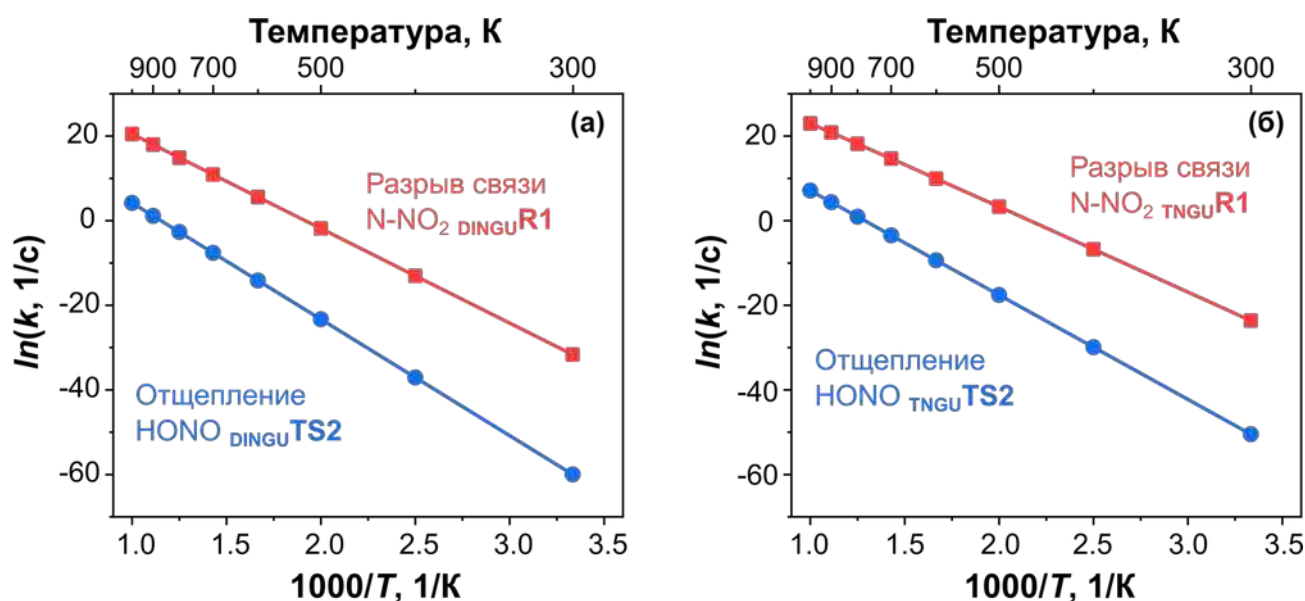


Рисунок 27 — Температурная зависимость констант скорости первичных каналов разложения DINGU (а) и TNGU (б). Радикальный разрыв связи N-NO₂ является наиболее быстрой первичной реакцией для обоих соединений

3.2.4 Вторичные реакции разложения

Среди вторичных каналов разложения DINGU и TNGU были исследованы мономолекулярные и бимолекулярные реакции с участием первичных радикалов $\cdot\text{R1}$ и NO₂ по аналогии с BCHMX (Раздел 3.1.4). Наиболее энергетически предпочтительный канал мономолекулярного распада первичных радикальных продуктов $\cdot\text{R1}$ начинается с β -разрыва мостиковой C-C связи $\chi\text{TS4-1}$ с активационными барьерами 132.7 и 122.4 кДж/моль для DINGU и TNGU, соответственно (Рисунок Рисунок 28). В результате данной стадии образуются углерод-центрированные радикалы $\cdot\text{R4}$, затем от которых быстро отщепляются радикалы $\cdot\text{NO}_2$ с барьерами $\Delta H^\ddagger=15$ и 0.5 кДж/моль ($\chi\text{TS4-2}$, Рисунок Рисунок 28). Отметим, что в результате первичного разрыва связи N-NO₂ и канала χTS4 молекулы нитрогликолурилов эффективно теряют два радикала $\cdot\text{NO}_2$, при этом процесс кинетически лимитируется первичным разрывом связи N-NO₂ (Таблица).

С энергетической точки зрения, наиболее близким каналом к χTS4 является отщепление водорода от углеродного мостика χTS5 с активационным барьером 154 и 169 кДж/моль для DINGU и TNGU (Рисунок Рисунок 28). В результате данной реакции и первичного разрыва связи N-NO₂ молекула нитрогликолурила эффективно теряет HONO и образуется тот же продукт χP2 , что и при первичном отщеплении HONO через χTS2 (Рисунок Рисунок 26). При этом двухстадийное отщепление HONO лимитируется первичной радикальной реакцией $\cdot\text{R1}$ (Таблица). Следовательно, двухстадийное отщепление HONO имеет более низкий активационный барьер, чем первичное отщепление HONO через χTS2 (Рисунок Рисунок 26).

Следующим мономолекулярным каналом распада первичных радикалов \bullet_xR1 является реакция раскрытия цикла радикального продукта через β -разрыв C-N связи, аналогичная реакциям для RDX и HMX [108, 112, 113]. Реакции β -разрыва связи имеют невысокие барьеры ($xTS6-1$, Рисунок Рисунок 28, слева), однако, последующие выходные каналы $xTS6-2$, ведущие к образованию изоциановой кислоты ($HN=C=O$) для DINGU и нитрил-изоцианата ($NO_2-N=C=O$) для TNGU происходят с высокими активационными барьерами ~ 170 кДж/моль (Рисунок Рисунок 28). Следовательно, данный канал не является важным с кинетической точки зрения. Таким образом, мономолекулярные каналы имеют активационные барьеры свыше 100 кДж/моль, а первичные радикалы $\bullet_{3a}R1$ и $\bullet_{5a}R1$ остаются устойчивыми к мономолекулярным каналам распада. Поэтому далее были рассмотрены бимолекулярные каналы.

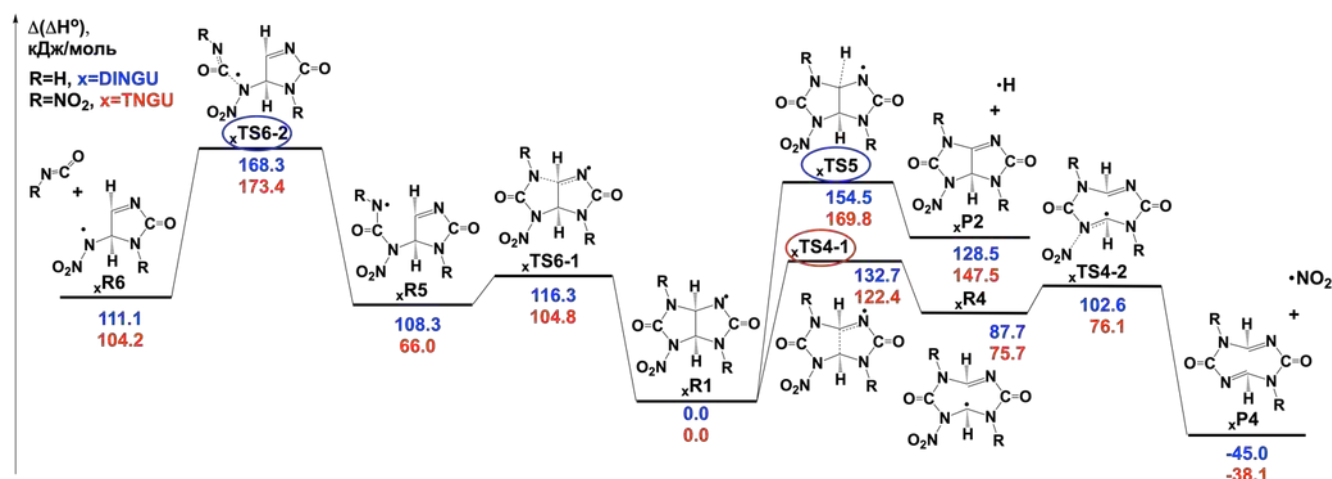


Рисунок 28 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичным мономолекулярным каналам разложения DINGU (синие значения) и TNGU (красные значения). Лимитирующая стадия энергетически предпочтительного канала ($xTS4-1$) выделена красным, лимитирующие стадии каналов $xTS5$ - $xTS6$ — синим. Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от соответствующего первичного радикала \bullet_xR1 . Энергетически предпочтительным каналом является отщепление NO_2 после разрыва мостиковой C-C связи $xTS4$

В результате первичного разрыва связи N- NO_2 образуется равное количество радикалов \bullet_xR1 и \bullet_{NO_2} . Учитывая, что концентрация непрореагировавшего вещества на начальных стадиях разложения остается высокой, целесообразно исследовать бимолекулярные реакции между первичными радикалами и реагентом. Начнем с широко обсуждаемой реакции для нитраминов — отщепления атома водорода радикалом \bullet_{NO_2} от молекул DINGU и TNGU. Отщепление атома водорода от DINGU радикалом \bullet_{NO_2} может происходить несколькими способами. В первом случае в реакции участвует водород, связанный с углеродным мостиком ($3aTS10$). Данный канал приводит к образованию углерод-центрированного радикала $\bullet_{3a}R2$ и HONO с активационным барьером ~ 125 кДж/моль ($3aTS10$, Таблица Таблица 10). В тоже время, отщепление водорода,

связанного с азотом ${}_{3a}\text{TS10a}$, приводит к образованию азот-центрированного радикала $\bullet_{3a}\text{R2a}$ с высоким активационным барьером ~ 200 кДж/моль. Отщепление атома водорода от TNGU происходит аналогично первой реакции с барьером 134 кДж/моль (${}_{5a}\text{TS10}$, Таблица Таблица 10). Бимолекулярное элиминирование HONO через ${}_x\text{TS10}$ оказывается энергетически выгоднее первичного канала ${}_x\text{TS2}$. Активационный барьер ${}_{3a}\text{TS10}$ ниже барьеров мономолекулярных каналов, тогда как барьер ${}_{5a}\text{TS10}$ на 12 кДж/моль превосходит значение для отщепления $\bullet\text{NO}_2$ через ${}_{5a}\text{TS4}$ (Рисунок Рисунок 28).

Аналогично результатам раздела 3.1.3, бимолекулярный перенос атома водорода между исходной молекулой нитрогликолурила и радикалом $\bullet_x\text{R1}$ (${}_x\text{TS11}$) приводит к образованию молекулы нитрамина и радикала $\bullet_x\text{R2}$ (Рисунок Рисунок 29). Как и в случае ${}_x\text{TS10}$, данная реакция для DINGU может происходить несколькими способами. Перенос водорода, связанного с углеродным мостиком ${}_{3a}\text{TS11}$, является экзотермической реакцией с энтальпией -36 кДж/моль и низким активационным барьером, составляющим 26.3 кДж/моль (Рисунок Рисунок 29). Реакция ${}_{3a}\text{TS11a}$, с участием водорода, связанного с азотом, напротив, является эндотермической с более высоким активационным барьером (Таблица Таблица 10). В случае TNGU бимолекулярный перенос водорода ${}_{5a}\text{TS11}$ – экзотермический процесс, аналогичный ${}_{3a}\text{TS11}$, с энтальпией реакции -49.5 кДж/моль и активационным барьером 29.3 кДж/моль (Рисунок Рисунок 29). Далее от короткоживущего радикала $\bullet_x\text{R2}$ быстро отщепляется радикал $\bullet\text{NO}_2$ в мономолекулярной экзотермической реакции ${}_x\text{TS12}$ с энтальпией ~ -100 кДж/моль и низкими активационными барьерами 25.3 и 8.5 кДж/моль для DINGU и TNGU, соответственно. В то же время, конкурирующее раскрытие цикла радикала ${}_x\text{TS13}$ имеет активационный барьер свыше 130 кДж/моль и кинетически не выгодно (Рисунок Рисунок 29). Следовательно, молекулы нитрогликолурилов, участвующие во вторичных бимолекулярных реакциях с первичными радикалами $\bullet_x\text{R1}$, последовательно теряют атом водорода и $\bullet\text{NO}_2$, что эквивалентно первичному каналу отщепления HONO ${}_x\text{TS2}$ (Рисунок Рисунок 26) и вторичному отщеплению водорода ${}_x\text{TS5}$ (Рисунок Рисунок 28). При этом эффективный барьер образования продукта ${}_x\text{P2}$ значительно ниже и составляет ~ 52 и 38 кДж/моль для DINGU и TNGU. Таким образом, канал ${}_x\text{TS11}$ является наиболее энергетически предпочтительным вторичным процессом среди рассмотренных реакций.

Расчеты констант скорости вторичных каналов разложения выполнены согласно теории переходного состояния (уравнения 76 и 79). Для того, чтобы установить доминирующий вторичный механизм, константы скорости мономолекулярных каналов сопоставлялись со значениями бимолекулярных каналов, рассчитанными в приближении реакции псевдопервого порядка по уравнению (105) (Раздел 3.1.4). Полученные значения кинетических параметров представлены в Таблице Таблица 10, а зависимости констант скорости от температуры для

наиболее важных вторичных каналов представлены в координатах Аррениуса на рисунке Рисунок 30.

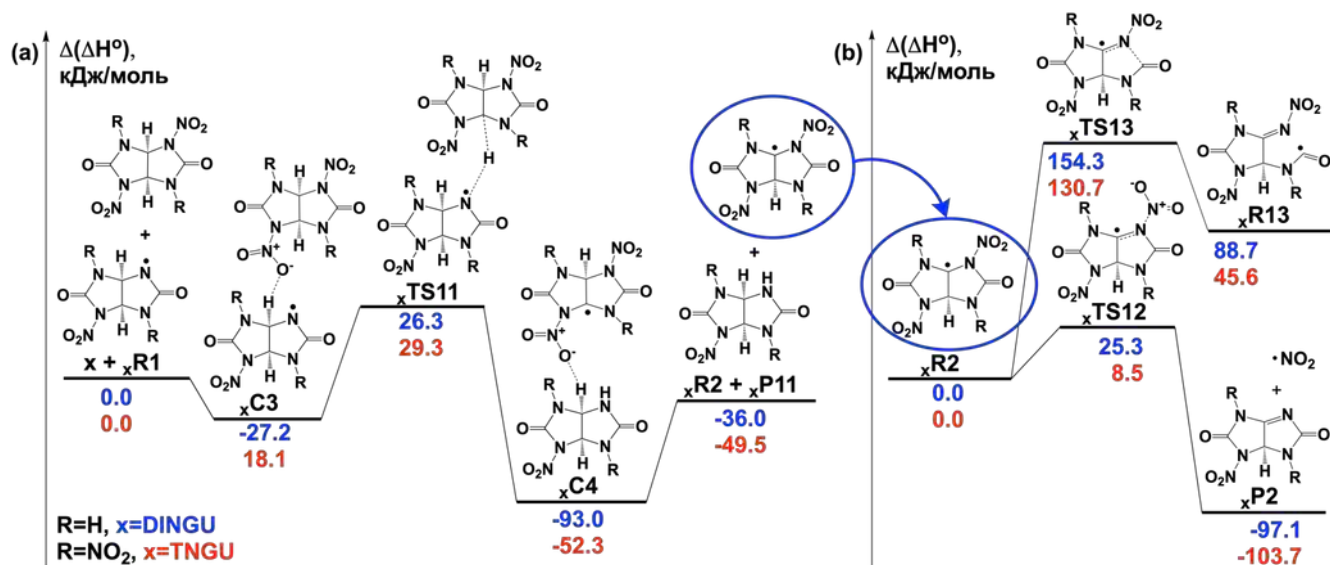


Рисунок 29 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичному бимолекулярному переносу водорода с молекулы нитрогликолурила DINGU (синие значения) или TNGU (красные значения) на радикал \bullet_xR1 (\bullet_xTS11) (а) и последующие реакции радикала \bullet_xR2 (б): отрыв нитро группы (\bullet_xTS12) и раскрытие цикла (\bullet_xTS13). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от асимптоты $x + \bullet_xR1$ (а) и радикала \bullet_xR2 (б)

Аналогично случаю BCHMX, самой быстрой мономолекулярной вторичной реакцией для DINGU и TNGU является β -разрыв C-C связи через \bullet_xTS4-1 с последующим отщеплением $\bullet NO_2$, тогда как бимолекулярный перенос атома водорода \bullet_xTS11 — энергетически предпочтительный процесс среди всех рассмотренных вторичных каналов (Таблица Таблица 10). Расчеты показывают, что константа скорости бимолекулярного канала \bullet_xTS11 подавлена по сравнению с диффузионным пределом для бимолекулярных реакций ($\sim 10^{-10}$ см³/с [261]) на 5 и 6 порядков для DINGU и TNGU, соответственно, что приводит к более низким значениям предэкспоненциального множителя эффективной константы реакции псевдопервого порядка (Таблица Таблица 10). Рисунок Рисунок 30 показывает, что бимолекулярный канал \bullet_xTS11 является кинетически предпочтительным процессом при низких температурах и концентрациях нитрогликолурилов, соответствующих кристаллической плотности. Однако при изокINETической температуре ~ 860 К для DINGU и ~ 610 К для TNGU, происходит смена доминирующего канала на мономолекулярное отщепление $\bullet NO_2$ через \bullet_xTS4-1 . Таким образом, на начальных стадиях разложения нитрогликолурилов эффективно конкурируют моно- и бимолекулярные процессы.

Таблица 10 — Кинетические параметры вторичных реакций газовой фазы разложения DINGU и TNGU. В скобках указана лимитирующая стадия соответствующего канала разложения

Соединение	Реакция	ΔH^\ddagger , кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A,$ 1/с)	$\lg(A,$ см ³ /с)
DINGU	$\bullet_{3a}R1 \rightarrow_{3a}P4 + \bullet NO_2$ ($_{3a}TS4-1$)	132.7	136.3	13.2	-
	$\bullet_{3a}R1 \rightarrow_{3a}P5 + \bullet H$ ($_{3a}TS5$)	154.5	158.3	13.2	-
	$\bullet_{3a}R1 \rightarrow_{3a}R6 + HCNO$ ($_{3a}TS6-2$)	168.3	172.5	14.8	-
	$3a + \bullet NO_2 \rightarrow_{3a}R2 + HONO$ ($_{3a}TS10$)	125.3	133.9	9.6 ^a	-12.1
	$3a + \bullet NO_2 \rightarrow_{3a}R2a + HONO$ ($_{3a}TS10a$)	196.7	204.6	9.0 ^a	-12.8
	$3a + \bullet_{3a}R1 \rightarrow_{3a}R2 +_{3a}P11$ ($_{3a}TS11$)	26.3	34.1	7.0 ^a	-14.8
	$3a + \bullet_{3a}R1 \rightarrow_{3a}R2a +_{3a}P11$ ($_{3a}TS11a$)	77.3	26.1	8.0 ^a	-13.7
TNGU	$\bullet_{5a}R1 \rightarrow_{5a}P4 + \bullet NO_2$ ($_{5a}TS4-1$)	122.4	125.9	13.1	-
	$\bullet_{5a}R1 \rightarrow_{5a}P5 + \bullet H$ ($_{5a}TS5$)	169.8	175.8	13.1	-
	$\bullet_{5a}R1 \rightarrow_{5a}R6 + NO_2CNO$ ($_{5a}TS6-2$)	173.4	177.4	14.2	-
	$5a + \bullet NO_2 \rightarrow_{5a}R2 + HONO$ ($_{5a}TS10$)	134.1	142.6	8.7 ^a	-12.9
	$5a + \bullet_{5a}R1 \rightarrow_{5a}R2 +_{5a}P11$ ($_{5a}TS11$)	29.3	36.9	5.5 ^a	-16.0

^a Значения предэкспоненциального множителя рассчитанные в приближении реакции псевдопервого порядка.

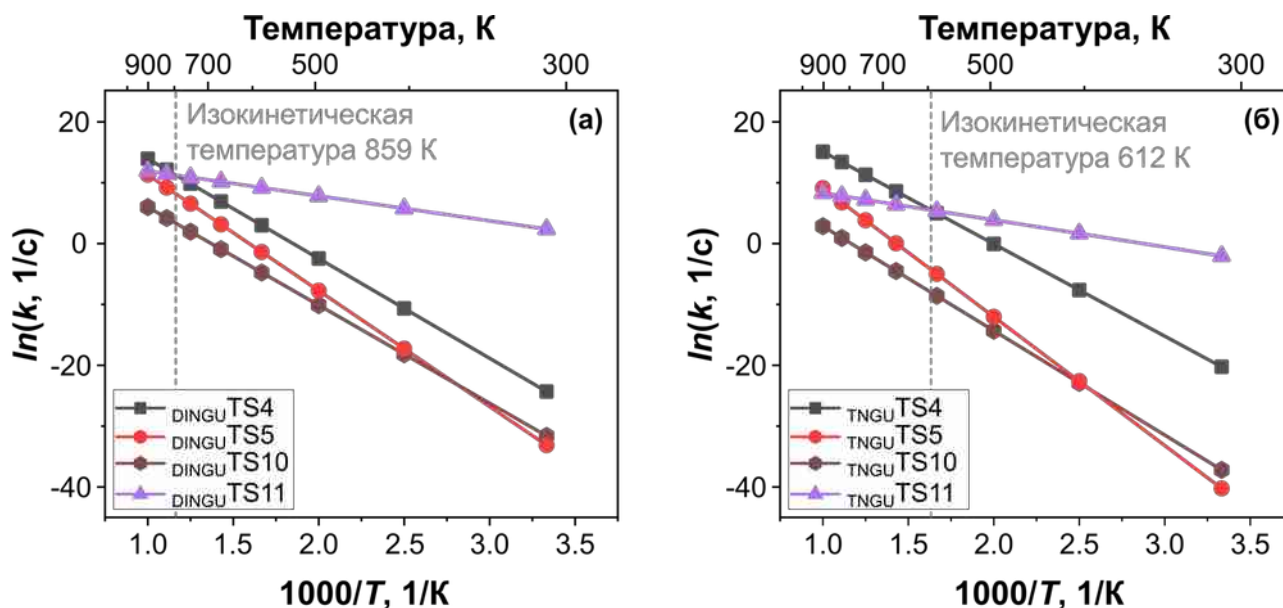


Рисунок 30 — Температурная зависимость констант скорости конкурирующих вторичных каналов разложения DINGU (а) и TNGU (б). Бимолекулярное отщепление водорода $\chi TS11$ доминирующий канал при $T < 859$ и 612 К для DINGU и TNGU, а при более высокой температуре доминирует мономолекулярное отщепление $\bullet NO_2$ ($\chi TS4-2$) следующее за разрывом мостиковой С-С связи

3.2.5 Первичные каналы разложения в модельных растворах

На следующем шаге исследования оценивалось влияния среды на первичный механизм разложения DINGU и TNGU с помощью модели поляризуемого континуума для ряда модельных растворителей с различной диэлектрической проницаемостью: бензола ($\epsilon=2.27$), о-

дихлорбензола ($\epsilon=9.99$), 2-пропанола ($\epsilon=19.26$) и диметилсульфоксида ($\epsilon=46.82$). Результаты расчетов показывают, что вклад энергии сольватации в свободную энергию Гиббса для конкурирующих каналов в первичном механизме разложения незначителен и не превышает 10 кДж/моль, при этом доминирующая роль радикального разрыва связи N-NO₂ сохраняется (Таблица Таблица 11).

Таблица 11 — Оценка влияния среды для конкурирующих первичных каналов разложения DINGU и TNGU в модельных растворах бензола ($\epsilon=2.27$), о-дихлорбензола ($\epsilon=9.99$), 2-пропанола ($\epsilon=19.26$) и диметилсульфоксида ($\epsilon=46.82$)

Соединение	Реакция	$\Delta(\Delta G)$, кДж/моль				
		$\epsilon=0$	$\epsilon=2.27$	$\epsilon=9.99$	$\epsilon=19.26$	$\epsilon=46.82$
DINGU	$3a \rightarrow \bullet_{3a}R1 + \bullet NO_2$ ($3aR1$)	145.7	145.0	145.2	145.4	145.5
	$3a \rightarrow 3aP2$ ($3aTS2$)	236.6	238.0	238.9	239.0	239.1
TNGU	$5a \rightarrow \bullet_{5a}R1 + \bullet NO_2$ ($5aR1$)	125.4	127.4	129.1	127.5	128.0
	$5a \rightarrow 5aP2$ ($5aTS2$)	207.9	211.1	214.8	215.6	216.1

3.3 Обсуждение результатов

С использованием современных методов термокинетического моделирования, в данной главе построены кинетические модели термического разложения 0.04 М раствора ВСНМХ в ДБФ (Таблица Таблица 3) и твердофазного термолиза DINGU и TNGU (Таблица). Кинетические модели, построенные для рассматриваемых ЭМ, учитывают не только особенности термоаналитических сигналов ДСК и ТГА, но и агрегатное состояние образцов. Также стоит отметить, что финальные кинетические модели получены при совместном анализе изотермических и неизотермических данных. Используемый подход моделирования позволяет расширить узкий температурный интервал, составляющий, как правило 20-30 К, и тем самым повысить точность модели для прогнозирования термического поведения. Заметим, что ранее в литературе не рассматривался совместный кинетический анализ изотермических и неизотермических данных. Отметим, что в работах Вязовкина и Уайта [263, 264] выполнялось сравнение кинетических моделей полученных по изотермическим и неизотермическим сигналам ТГА с помощью устаревшего метода Коутса-Редферна на примере динитрамида аммония и НМХ.

Кинетическая модель термолиза 0.04 М раствора ВСНМХ в ДБФ построена с использованием неизотермических сигналов ДСК и изотермических данных, полученных с помощью манометра Бурдона в работе [68]. Модель В-IV (Таблица Таблица 3), наиболее точно воспроизводящая экспериментальные данные, представляет собой две параллельные стадии, описываемые уравнением обобщенной автокаталитической реакции, что типично для расплавов

и растворов ЭМ [37]. Кроме того, предложенная модель позволила выделить кинетические параметры некаталитической стадии термолиза.

Закономерности термического разложения нитрогликолурилов определены по изотермическим данным ТГА и кривым ДСК при постоянной скорости нагрева. Финальные кинетические модели DINGU и TNGU включают две последовательные стадии, первая из которых подчиняется модели реакции образования и роста зародышей с показателем $p=1.31$ для DINGU и 1.36 для TNGU. Интересно отметить, что ранее для твердофазного разложения ВСНМХ была предложена трехстадийная модель, где первая стадия также описывается моделью реакции образования и роста зародышей (уравнение 56) с показателем $p=3$ [213].

Ранее в работе [72] для описания изотермического термолиза DINGU была предложена модель топохимической реакции в виде уравнения Авраами-Ерофеева второго порядка (A2), что соответствует уравнению 56 при $p=2$. Однако, кинетические параметры, рассчитанные с помощью нее (Таблица Таблица 1), заметно ниже полученных в настоящей работе (Таблица) и литературных значений [67, 73]. С помощью финальной модели D-V (Таблица) выполнено прогнозирование термического поведения DINGU в изотермических условиях (температурные интервалы 484-500 и 458-471 К), соответствующих работе [72]. Согласно модели D-V, изображённой на рисунке Рисунок 31а, процесс термолиза DINGU при температурах от 484-500 К должен происходить вдвое быстрее, чем это описывают литературные кривые ТГА. С другой стороны, изотермические данные ИК, сообщаемые для температурного диапазона 458-471 К, показывают заметно более быстрый термолиз, чем модель D-V (Рисунок Рисунок 31б). Детальный анализ данных из работы [72] показывает, что при более низких температурах ИК экспериментов достигается большая степень превращения за меньшее время. В действительности все должно быть наоборот: чем ниже температура изотермического эксперимента, тем больше времени требуется для достижения полной степени превращения в ходе реакции. Наблюдаемые расхождения указывают на неточности либо в экспериментальных данных, либо в кинетических моделях, сообщаемых в работе [72].

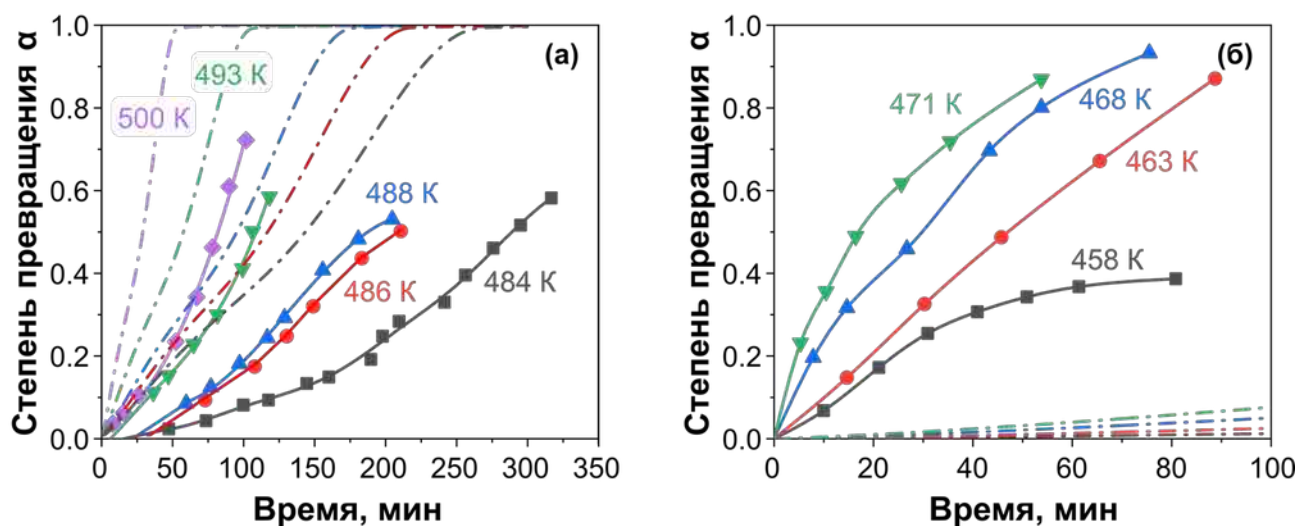


Рисунок 31 — Сопоставление литературных данных термического разложения DINGU (сплошные кривые с маркерами) [72] и прогнозирования термического поведения согласно модели D-V (Таблица , пунктирные линии)

Поскольку ВСНМХ и нитрогликолурилы DINGU и TNGU обладают схожей молекулярной структурой, в результатах квантовохимических расчетов прослеживаются аналогии. Конформационный анализ показывает, что указанные ЭМ обладают *цис*- и *транс*-изомерами с аналогичными энергетическими характеристиками (Таблицы Таблица 4 и Таблица 8). Во всех случаях *транс*-изомеры обладают более высокой относительной энтальпией и более низкой энтальпией реакции радикального разрыва связи N-NO₂ по сравнению с *цис*-изомерами (Таблицы Таблица 4 и Таблица 8). Отметим, что *цис*- и *транс*-изомеры могут быть выделены как самостоятельные соединения, например, как в случае 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазадекалина (TNAD) [265].

Высокоточные квантовохимические расчеты механизма термического разложения ВСНМХ, DINGU и TNGU показывают, что соответствующие сечения ППЭ как для первичных (Рисунки Рисунок 12 и Рисунок 26), так и вторичных реакций (Рисунки Рисунок 15 и Рисунок 28), имеют аналогичный вид. Среди первичных каналов разложения доминирующей реакцией является радикальный разрыв связи N-NO₂ с энтальпией реакции 174, 190 и 172 кДж/моль для ВСНМХ, DINGU и TNGU (Рисунки Рисунок 12 и Рисунок 26). Рассчитанные значения энтальпии связи N-NO₂ согласуются с характерными величинами энергии активации циклических нитраминнов 160-190 кДж/моль, полученными в манометрических экспериментах как в газовой фазе, так и в инертных растворах [26, 37]. Отметим, что энтальпия радикальной реакции для TNGU (172 кДж/моль) близка к значению для ВСНМХ (174 кДж/моль). Относительные константы скорости радикального разрыва связи N-NO₂ при температуре 493 К составляют $k_{\text{DINGU}}=1$, $k_{\text{ВСНМХ}}=52.3$ и $k_{\text{TNGU}}=139.5$.

Активационные барьеры основного конкурирующего канала отщепления HONO для всех бициклических нитраминнов более чем на 10 кДж/моль превышают радикальную

асимптоту (Таблица Таблица 5 и). Отметим, что ранее в работе Годдарда и др. [75] по данным DFT расчетов был предложен двухстадийный начальный механизм разложения ВСНМХ, начинающийся с внутримолекулярной изомеризации в аци-форму и последующим отщеплением радикала $\bullet\text{NO}_2$, с активационным барьером лимитирующей стадии $E_a=161$ кДж/моль. Однако, высокоточные расчеты (DLPNO-CCSD(T)) показывают, что этот канал (χTS3) имеет заметно более высокий активационный барьер 239 кДж/моль как для ВСНМХ, так и для нитрогликолурилов (свыше 250 кДж/моль, Таблица). Таким образом, изомеризация в аци-форму кинетически не важна в первичном механизме разложения бициклических нитраминов.

Ранее в литературе было показано, что распад первичных радикалов, подобных $\bullet\chi\text{R1}$, в случае моноциклических нитраминов RDX и HMX происходит через раскрытие цикла путем β -разрыва C-N связи [108, 112, 113]. В случае бициклических нитраминов, расчеты показали, что энергетически предпочтительный мономолекулярный канал протекает через β -разрыв мостиковой C-C связи с последующим быстрым отщеплением второго радикала $\bullet\text{NO}_2$ (χTS4 , Рисунки Рисунок 14 и Рисунок 28). Отметим, что ранее аналогичный канал обсуждался в механизме разложения CL-20 [266], в котором «верхняя» связь C-C изовюрцитанового каркаса легко разрывается после реакции первичного разрыва связи N-NO₂. Конкурирующие каналы распада $\bullet\chi\text{R1}$ имеют активационные барьеры лимитирующих стадий свыше 130 кДж/моль (Рисунки Рисунок 14 и Рисунок 28).

В литературе широко обсуждается, что наиболее важные вторичные реакции разложения нитраминов протекают с участием первичного радикала $\bullet\text{NO}_2$ [119, 120, 260]. В данном случае, расчеты бимолекулярных каналов показывают, что непрореагировавшие молекулы ВСНМХ, DINGU и TNGU эффективно взаимодействуют с первичными радикалами $\bullet\chi\text{R1}$ в результате чего происходит образование молекулы нитрамина и нового углерод-центрированного радикала $\bullet\chi\text{R2}$, от которого быстро в экзотермической реакции отщепляется радикал $\bullet\text{NO}_2$ и образуется продукт, аналогичный таковому для одностадийного отщепления HONO (Рисунки Рисунок 16 и Рисунок 29).

Стоит отметить, что первичные радикальные продукты $\bullet\chi\text{R1}$ и $\bullet\text{NO}_2$ образуются с одинаковой скоростью (Рисунки Рисунок 12 и Рисунок 26), но реакции с участием $\bullet\chi\text{R1}$ протекают быстрее (Таблица Таблица 6 и Таблица 10), поэтому расходование исходного нитрамина через канал χTS11 кинетически предпочтительнее. Ранее, аналогичный канал был предложен для RDX в работах Мелиуса [118, 119], однако в данном случае реакции бициклических нитраминов идут с радикалом $\bullet\chi\text{R1}$, а не с $\bullet\text{NO}_2$. Обнаруженный механизм может качественно объяснить самоускорение реакции, наблюдаемое в эксперименте при термическом разложении ВСНМХ в растворах [68, 213]. Таким образом, предложенный

механизм вторичных реакций разложения нитраминів BCHMX, DINGU и TNGU включает в себя два конкурирующих канала, скорости которых зависят от концентрации исходного нитрамина и температуры (Рисунок Рисунок 32).

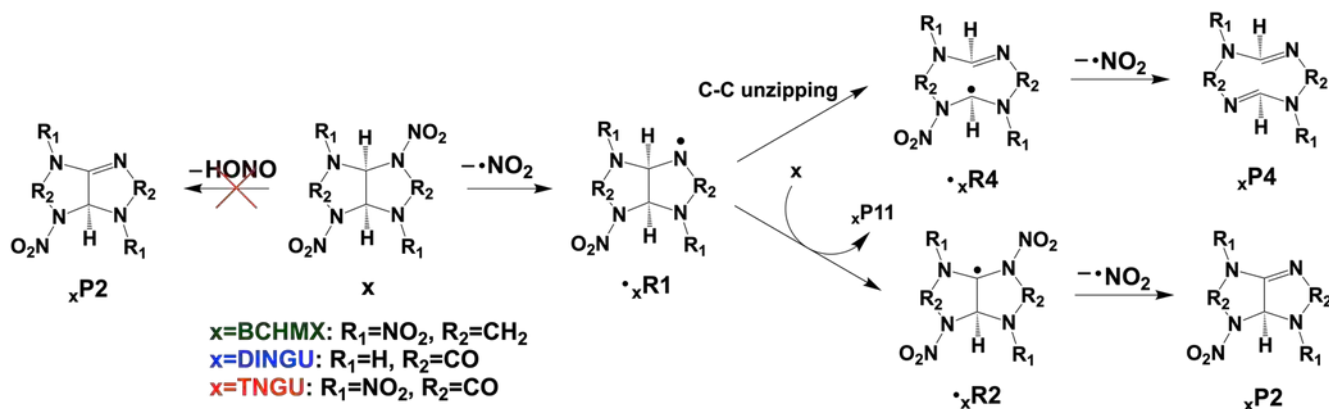


Рисунок 32 — Установленный начальный механизм разложения бициклических нитраминів BCHMX, DINGU и TNGU по данным квантовохимических расчетов

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

4.1 Термическое разложение динитротриазолопиридина

4.1.1 Кинетика термического разложения в расплаве при повышенном давлении

Линейный нагрев образца DNTP со скоростью 5 К/мин при атмосферном давлении выявляет два эндотермических эффекта на кривой ДСК (Рисунок Рисунок 33а). Первый эндотермический эффект соответствует плавлению DNTP при 498.0 ± 0.2 К (литературное значение 501.2 К [85]) с энтальпией плавления $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 23.2 \pm 0.9$ кДж/моль, а второй – испарению, которое сопровождается полной потерей массы образца при ~ 550 К (Рисунок Рисунок 33а, красная кривая). Поэтому, для исследования кинетики «чистого» термического разложения, согласно алгоритму на рисунке Рисунок 5, необходимо применение метода ДСК при повышенном давлении. Эксперименты ДСК при давлении 2.0 МПа и скорости нагревания 0.5-10 К/мин показывают, что разложение DNTP протекает в расплаве и описывается двумя частично перекрывающимися экзотермическими пиками (Рисунок Рисунок 33б). Экзопик I соответствует основному тепловыделению, тогда как пик II – отражает тепловыделение при вторичных реакциях разложения. Регистрируемая теплота разложения составляет 414 ± 49 кДж/моль.

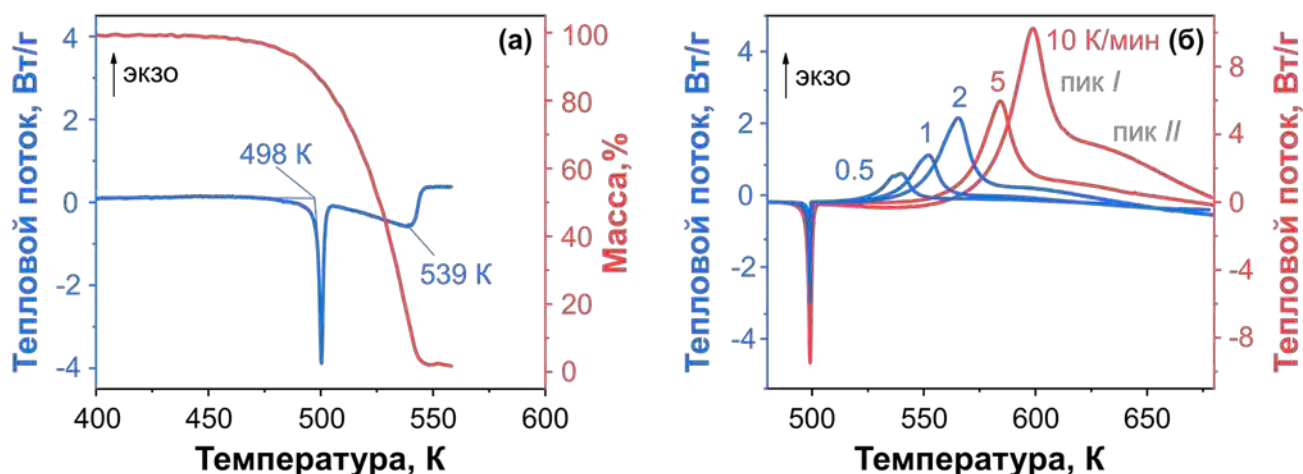


Рисунок 33 — Термическое поведение DNTP: (а) кривые ДСК (синяя) и ТГА (красная) при давлении 0.1 МПа и скорости нагрева 5 К/мин; (б) кривые ДСК (не в масштабе) при давлении 2.0 МПа и скоростях нагрева 0.5-10 К/мин

Анализ кривых ДСК по методу Киссинджера дает значения кинетических параметров, соответствующие экзопику I, равные $E_a = 122.5 \pm 3.5$ кДж/моль и $\lg(A, 1/\text{с}) = 8.5 \pm 0.3$ (Рисунок Рисунок 34а). Изоконверсионная зависимость энергии активации, представленная на рисунке Рисунок 34б, указывает на сложный характер термоллиза DNTP. Начальная стадия разложения до $\alpha < 0.35$ характеризуется постоянной энергией активации $E_a = 111.2 \pm 2.2$ кДж/моль, которая близка к оценке по методу Киссинджера при $\alpha = 0.4$ (Рисунок Рисунок 34а). После чего, энергия активации снижается и достигает минимума 86.7 ± 5.8 кДж/моль при $\alpha = 0.5$ с последующим ростом до 130.4 ± 2.1 кДж/моль при $\alpha \sim 0.65$ и стабилизацией к концу

процесса. Таким образом, кинетическая модель термоллиза расплава DNTP должна содержать как минимум две стадии.

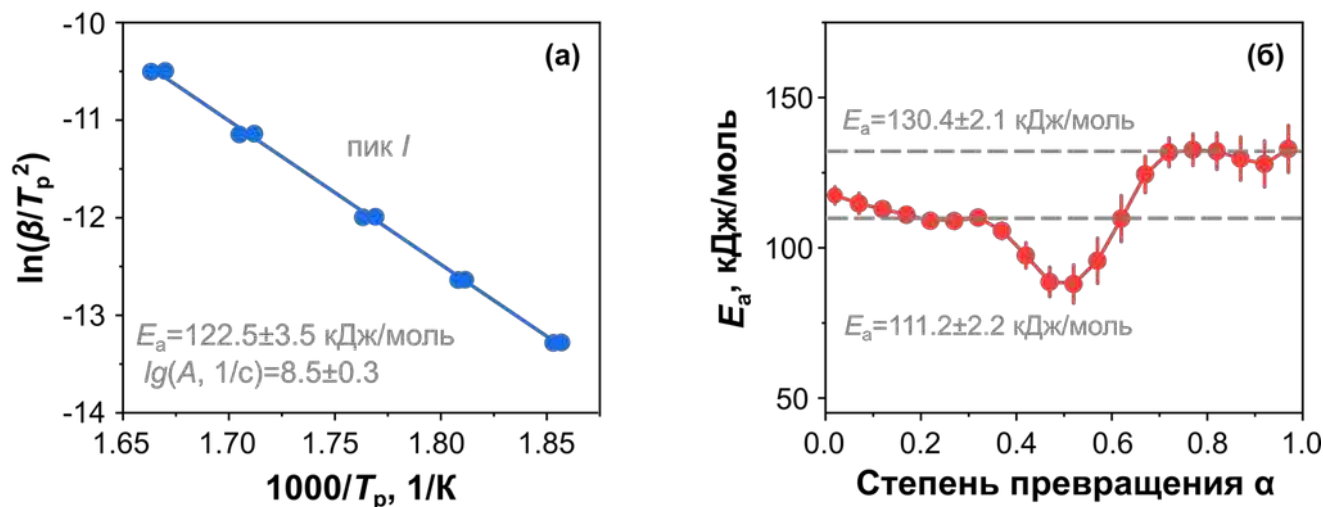


Рисунок 34 — (а) График Киссинджера термического разложения DNTP в расплаве при давлении 2.0 МПа и скоростях нагрева 0.5-10 К/мин; (б) эффективная энергия активации термического разложения DNTP, рассчитанная по данным ДСК с помощью изоконверсионного метода Фридмана

Построение формально-кинетической модели выполнялось в соответствии с алгоритмом, представленном на рисунке Рисунок 5. С учетом двухпиковой формы кривых ДСК (Рисунок Рисунок 33б) и результатов изоконверсионного анализа (Рисунок Рисунок 34б), поиск модели был начат с рассмотрения двухстадийных кинетических схем. Результаты оптимизации кинетических моделей представлены в таблице Таблица 12. Модель DNTP-I описывает схему с независимыми параллельными стадиями, модель DNTP-II – с последовательными реакциями. Согласно критерию Байеса, модели DNTP-I и DNTP-II с близкой точностью описывают кривые ДСК. Из таблицы Таблица 12 видно, что модели DNTP-I и DNTP-II характеризуют первую стадию (пик I) одним и тем же набором кинетических параметров $E_{a1} = 115.6 \pm 0.2$ кДж/моль и $\lg(A_1, 1/c) = 8.52 \pm 0.02$ со значениями n_1 и m_1 близкими к единице, что указывает на автокаталитическую реакцию первого порядка (уравнение 55). Редукция первой стадии к автокаталитической модели первого порядка в форме уравнения (54) с постоянными значениями n_1 и m_1 приводит к ухудшению качества описания экспериментальных кривых (Таблица Таблица 12, модель DNTP-III). В то же время, замена уравнения Праута-Томпкинса (54) на уравнение обобщенной модели автокаталитической реакции (57) приводит к модели DNTP-IV, которая наиболее точным образом описывает экспериментальные данные (Рисунок Рисунок 35) в соответствии с информационным критерием Байеса (Таблица Таблица 12). Таким образом, термическое разложение DNTP в расплаве при повышенном давлении описывается кинетической схемой с двумя глобальными стадиями. Первая стадия

характеризуется обобщенной моделью автокаталитической реакции первого порядка AC (уравнение 57):

$$\begin{aligned} d\alpha/dt = & 10^{9.9}(1-\alpha)\exp(-146.6 \text{ кДж/моль}/RT) + i \\ & 10^{7.7}\alpha(1-\alpha)\exp(-107.1 \text{ кДж/моль}/RT), \end{aligned} \quad (110)$$

а вторая стадия подчиняется модели реакции второго порядка, описывающей пик II:

$$d\alpha/dt = 10^{9.4}(1-\alpha)^2 \exp(-139.7 \text{ кДж/моль}/RT). \quad (111)$$

Отметим, что при средней температуре эксперимента 600 К скорость некаталитической реакции первой стадии (уравнение 110) на порядок медленнее, а отношение констант составляет $k_2/k_1 \sim 18.4$.

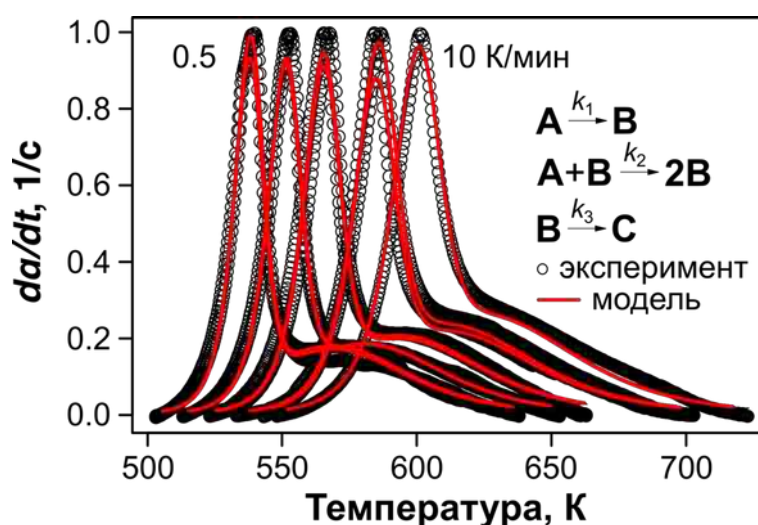


Рисунок 35 — Сопоставление нормированных кривых ДСК термического разложения Dntp при давлении 2.0 МПа (прореженные черные точки) и результатов кинетического моделирования (красные кривые, модель Dntp-III)

Таблица 12 — Кинетические параметры термического разложения Dntp в расплаве при повышенном давлении 2.0 МПа, полученные при оптимизации различных кинетических моделей. Параметры оптимальной модели выделены серым цветом.

Имя модели	Dntp-I	Dntp-II	Dntp-III	Dntp-IV
Кинетическая модель ^a	ePT+ePT	ePT→ePT	ePT→ePT	AC→ePT
$\lg(A_1, 1/c)$	8.53±0.02	8.52±0.02	8.58±0.03	9.9±0.1/ 7.74±0.04
$E_{a1}, \text{кДж/моль}$	115.6±0.2	115.6±0.2	114.3±0.3	146.6±1.2/ 107.1±0.4
n_1	0.95±0.01	0.74±0.01	1 ^b	1/1
m_1	0.814±0.004	0.825±0.004	1 ^b	0/1
q_1	0.999	0.99	0.99	-
$\lg(A_2, 1/c)$	6.93±0.09	5.14±0.07	4.84±0.09	9.4±0.1
$E_{a2}, \text{кДж/моль}$	111±1	85.5±0.8	82.8±1.1	139.7±1.1

n_2	1.68±0.03	1 ^b	1 ^b	2 ^b
m_2	0.10±0.02	-0.28±0.01	-0.26±0.01	0 ^b
q_2	0.999	0.99	0.99	-
w^c	0.437±0.003	0.432±0.003	0.425±0.004	0.561±0.002
BIC^d	-68166.8	-69029.7	-61350.9	-71720.2

^a Кинетическая модель, обозначаемая ePT соответствует расширенному уравнению Праута-Томпкинса (54); AC – уравнению обобщенной модели автокатализа (57). Взаимосвязь между стадиями модели описывается в виде независимых параллельных «+» или последовательных «←→» реакций. ^b Параметры, зафиксированные при оптимизации модели. ^c w - вклад первой стадии модели в полную степень превращения. ^d Информационный критерий Байеса.

4.1.2 Молекулярная структура и таутомеры

В соответствии с алгоритмом на рисунке Рисунок 7, теоретическое исследование механизма термического разложения DNTP было начато с анализа молекулярной структуры и возможных реакций изомеризации. Расчеты показывают, что мономолекулярные реакции переноса атома водорода $DNTP_{TS1-DNTP_{TS3}}$ имеют высокие активационные барьеры (>300 кДж/моль, Рисунок Рисунок 36), а термодинамика продуктов также энергетически не выгодна. Поэтому в дальнейшем исследовании механизма разложения рассматривали только основной таутомер DNTP.

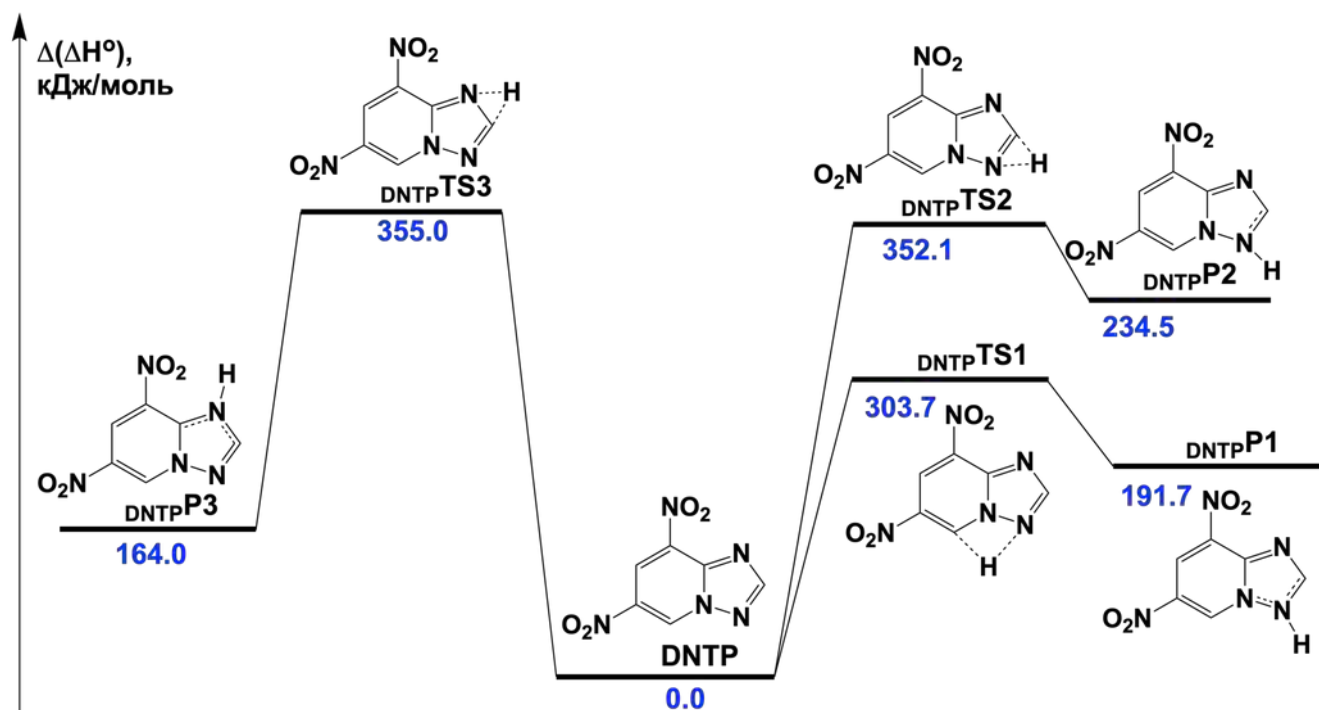


Рисунок 36 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие мономолекулярным реакциям таутомерных переходов DNTP. Расчеты выполнены методом DLNNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) (приведены не в масштабе) отсчитывались от величины DNTP. Высокие

активационные барьеры (>300 кДж/моль) доказывают низкую вероятность мономолекулярных реакций изомеризации

4.1.3 Первичные реакции разложения в газовой фазе и модельных растворах

В начальном механизме разложения DNTP изучен ряд мономолекулярных реакций, ранее описанных в литературе для родственных нитроароматических соединений и триазолов [100, 99, 95], включающий радикальный разрыв связи C-NO₂, нитро-нитритную перегруппировку, и раскрытие триазольного цикла.

Радикальный разрыв связи C-NO₂ приводит к образованию гетероциклического радикала $\bullet_{\text{DNTP}}\mathbf{R4}$ и $\bullet\text{NO}_2$ (Рисунок Рисунок 37) со значением энтальпии реакции 280.4 кДж/моль. Среди молекулярных каналов разложения наиболее энергетически близкой реакцией к радикальному разрыву связи является нитро-нитритная перегруппировка $\text{DNTP}\mathbf{TS5}$ с барьером на ~40 кДж/моль ниже радикальной асимптоты $\bullet_{\text{DNTP}}\mathbf{R4}+\bullet\text{NO}_2$ (Рисунок Рисунок 37). Продукт этой реакции, нитрит $\text{DNTP}\mathbf{P2}$, быстро отщепляет радикал $\bullet\text{NO}$ (Рисунок Рисунок 37). Активационные барьеры других каналов разложения DNTP оказались значительно выше радикальной асимптоты $\bullet_{\text{DNTP}}\mathbf{R4}+\bullet\text{NO}_2$ [93]. Следовательно, все они кинетически несущественны.

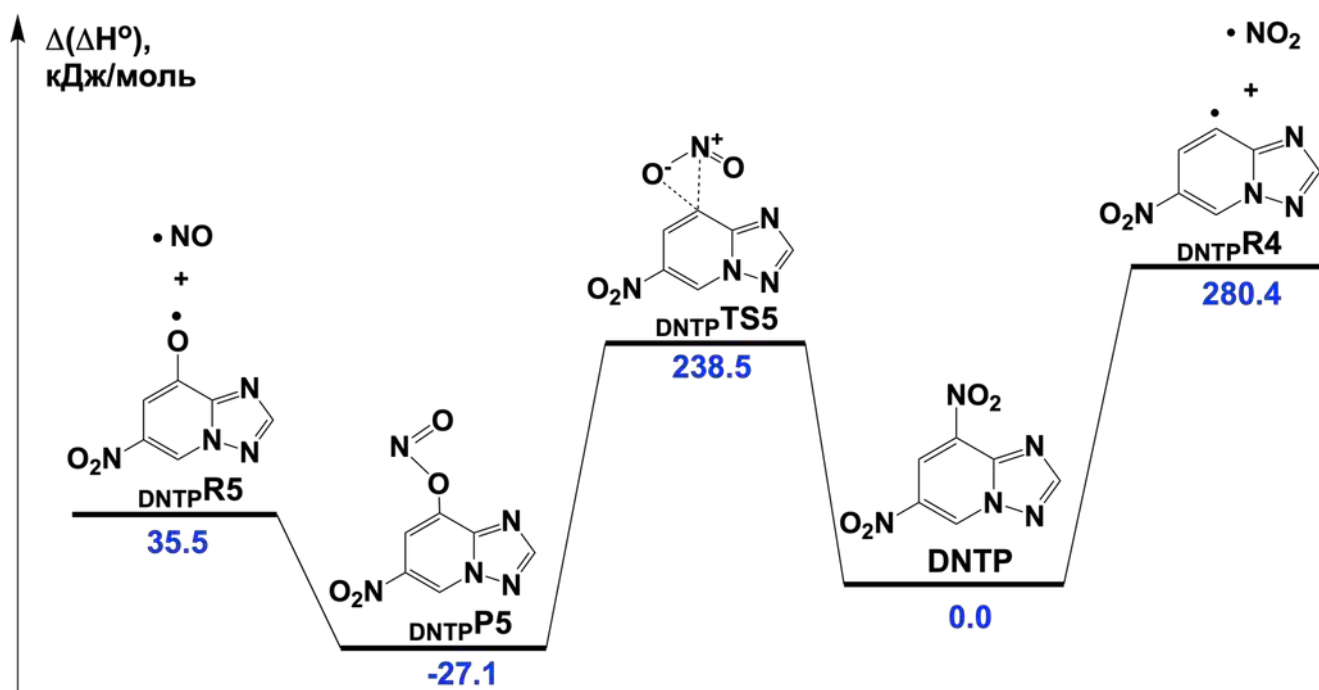


Рисунок 37 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие конкурирующим первичным каналам разложения DNTP: радикальный разрыв связи C-NO₂ ($\text{DNTP}\mathbf{R4}$), нитро-нитритная изомеризация ($\text{DNTP}\mathbf{TS5}$). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от величины для DNTP. Нитро-нитритная перегруппировка $\text{DNTP}\mathbf{TS5}$ - энергетически предпочтительный первичный канал разложения

Расчет констант скорости по теории переходного состояния (уравнения 76-78) показывает, что радикальный разрыв связи C-NO₂ характеризуется самым высоким предэкспоненциальным множителем среди первичных каналов, тогда как предэкспонент $\text{DNTP}\mathbf{TS5}$ на три порядка ниже (Таблица Таблица 13). Полученные значения $\lg(A, 1/c)$

радикального канала хорошо согласуются с экспериментальными данными для нитрозамещенных производных бензола [27, 28]. Сопоставление температурных зависимостей констант скорости в координатах Аррениуса (Рисунок Рисунок 38) показывает, что доминирующий канал разложения изменяется при изокинетической температуре ~ 500 К. Данный факт обусловлен более высоким предэкспоненциальным множителем радикального механизма, который компенсирует разницу активационных барьеров ~ 40 кДж/моль. Таким образом, нитро-нитритная перегруппировка (красный график, Рисунок Рисунок 38) является доминирующей реакцией при низких температурах, а радикальный разрыв связи C-NO₂ (синий график, Рисунок Рисунок 38) доминирует при высоких температурах (>500 К).

Таблица 13 — Расчетные кинетические параметры первичных каналов разложения DNTP в газовой фазе

Реакция	$\Delta^\ddagger H^\circ$, кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A, 1/c)$
$\text{DNTP} \rightarrow \bullet_{\text{DNTP}}\text{R4} + \bullet\text{NO}_2$ ($\text{DNTP}\text{R4}$)	280.4 ^a	278.4	17.69
$\text{DNTP} \rightarrow \text{DNTP}\text{P5}$ ($\text{DNTP}\text{TS5}$)	238.5	246.5	14.40

^a Для безбарьерного радикального разрыва связи C-NO₂ приведена энтальпия реакции

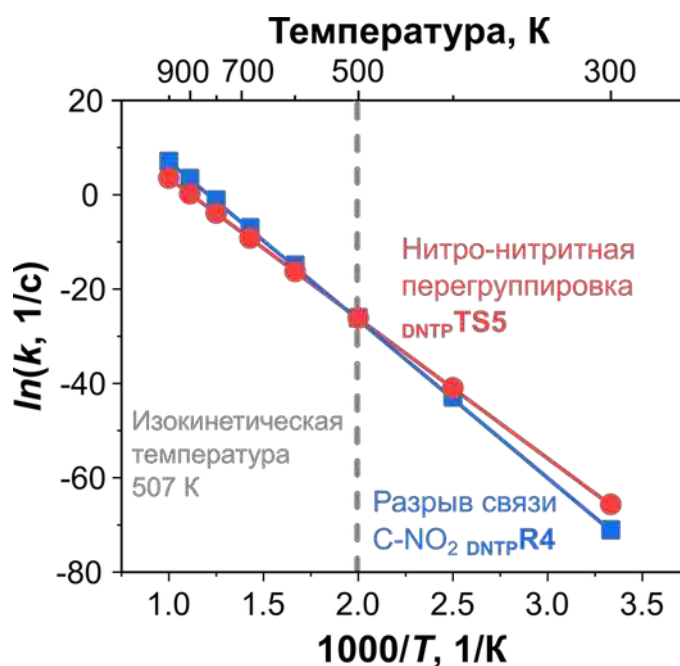


Рисунок 38 — Температурная зависимость констант скорости конкурирующих первичных каналов разложения DNTP. Нитро-нитритная перегруппировка ($\text{DNTP}\text{TS5}$) — доминирующая реакция при $T < 507$ К, а радикальный разрыв связи C-NO₂ ($\text{DNTP}\text{R4}$) при $T > 507$ К

Все расчеты, рассмотренные выше, относятся к механизму разложения DNTP в газовой фазе, однако термолит, наблюдаемый в эксперименте, протекает в расплаве (Раздел 4.1.1). Поэтому для уточнения механизма разложения в расплаве выполнены расчеты с помощью модели поляризуемого континуума PCM [245, 246] для модельных растворителей с различной полярностью: $\epsilon=1.96$ (циклопентан), $\epsilon=19.26$ (2-пропанол) и $\epsilon=46.83$ (диметилсульфоксид, ДМСО). Расчеты показывают, что поправка на энергию сольватации (ΔG_{sol}) приводит к

незначительному увеличению свободной энергии Гиббса (не более 15 кДж/моль для высокополярного ДМСО), при этом эффективные соотношения констант между конкурирующими каналами не изменятся (Рисунок Рисунок 39). Таким образом, нитро-нитритная перегруппировка и разрыв связи C-NO₂ остаются конкурирующими реакциями в расплаве. Отметим, что аналогичные результаты ранее были получены для ряда богатых азотом нитросоединений [267, 268].

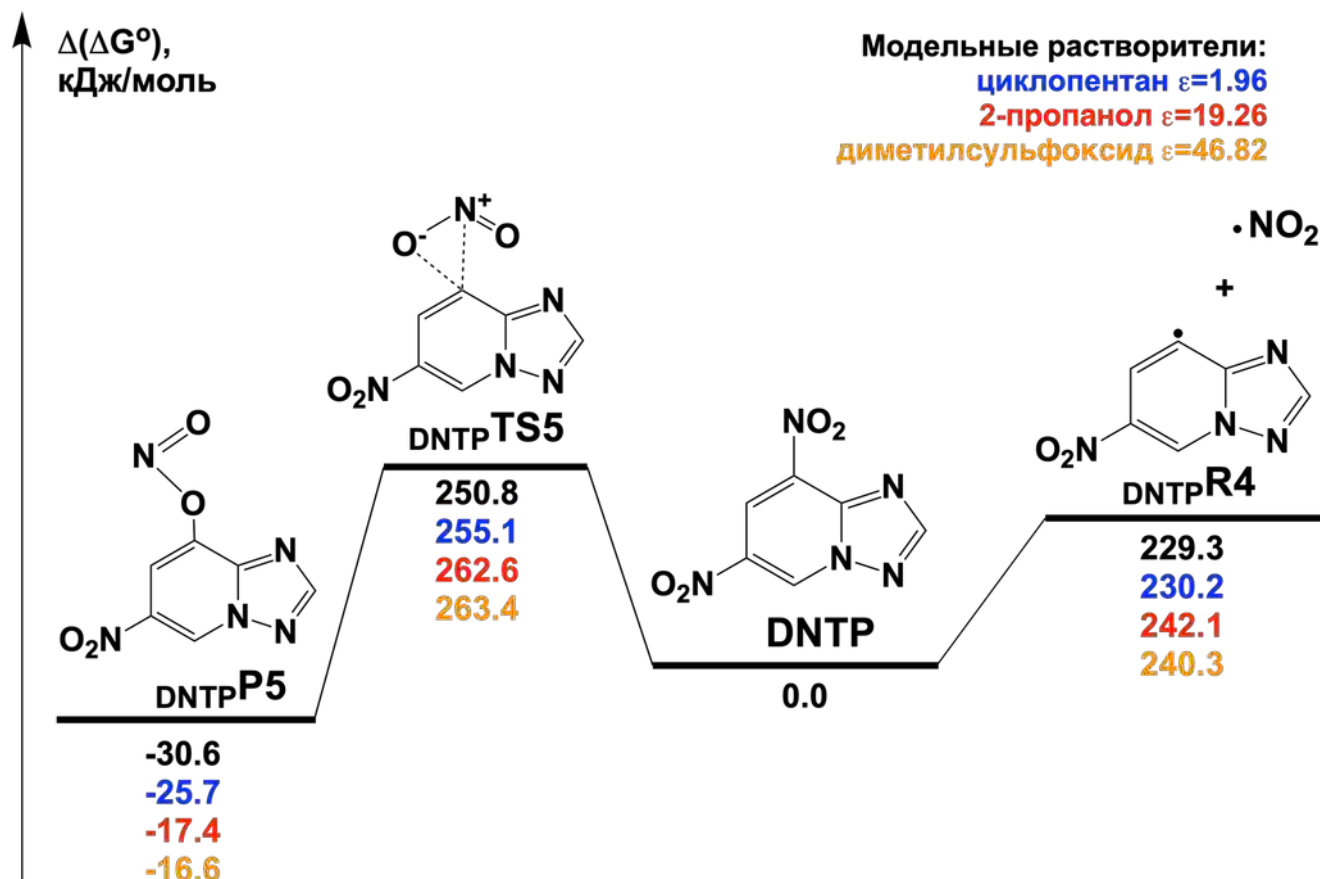


Рисунок 39 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие конкурирующим первичным каналам разложения DNTP в модельных растворах циклопентана, 2-пропанола и диметилсульфоксида: радикальный разрыв связи C-NO₂ (DNTP R4) и нитро-нитритная перегруппировка (DNTP TS5). Расчеты выполнены методом M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные значения энергии Гиббса ($\Delta(\Delta G^\circ)$) отсчитывались от величины для DNTP

4.2 Термическое разложение динитробензотриазола

4.2.1 Кинетика термического разложения в расплаве при повышенном давлении

При нагреве DBT со скоростью 5 К/мин в приборе СТА при атмосферном давлении наблюдаются два эндотермических эффекта на кривой ДСК (Рисунок Рисунок 40а, синяя кривая). Первый эффект соответствует плавлению образца при температуре 475.0 ± 0.1 К с энтальпией процесса $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 27.2 \pm 1.3$ кДж/моль. Полученная температура несколько превышает представленные в литературе значения 466, 471 и 469-470 К [87, 89, 90]. Второй

эндотермический эффект связан с испарением, которое сопровождается полной потерей массы образца при температуре ~ 560 К (Рисунок Рисунок 40а, красная кривая). В связи с этим, как и в случае DNTP (Раздел 4.1), термическое разложение DBT исследовалось методом ДСК при повышенном давлении 2.0 МПа.

В экспериментах ДСК при давлении 2.0 МПа и скорости нагревания 0.5-10 К/мин термическое разложение DBT регистрируется в расплаве и описывается экзотермическим эффектом с двумя частично перекрывающимися пиками (Рисунок Рисунок 40б). Пик *I* имеет острую форму и соответствует основному процессу энерговыделения, тогда как пик *II* имеет меньшую амплитуду без видимого максимума с широким и затяжным спадом к базовой линии. Тепловой эффект термического разложения составляет 671 ± 39 кДж/моль. Заметим, что термическое поведение DBT во многом сходно с DNTP (Раздел 4.1.1).

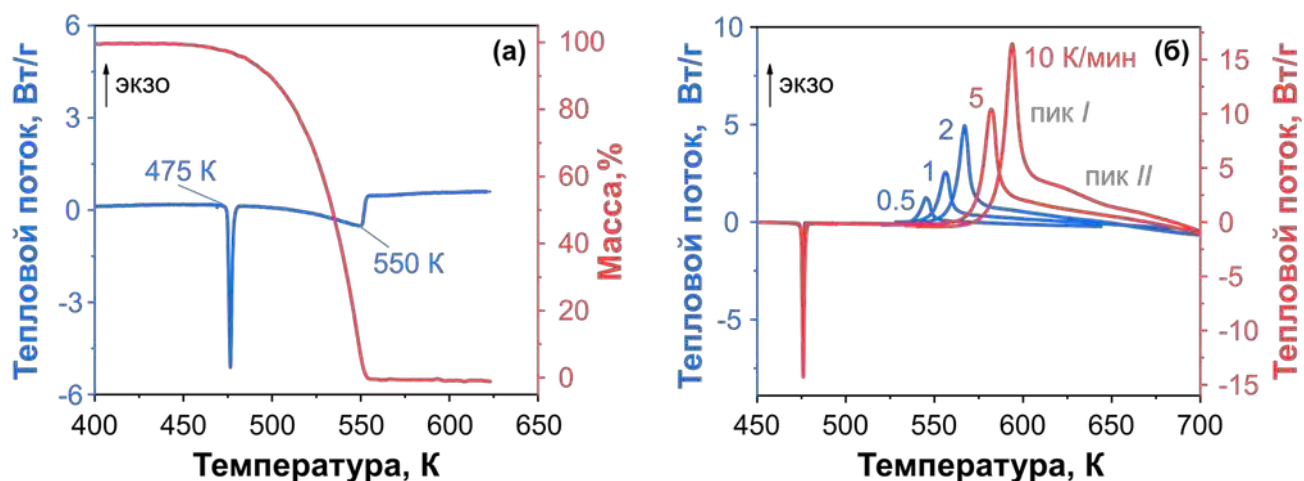


Рисунок 40 — Термическое поведение DBT: (а) кривые ДСК (синяя) и ТГА (красная) при давлении 0.1 МПа и скорости нагрева 5 К/мин; (б) кривые ДСК (не в масштабе) при давлении 2.0 МПа и скоростях нагрева 0.5-10 К/мин

Оценка кинетических параметров по методу Киссинджера дает значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для экзопика *I*, равные $E_a = 157 \pm 1$ кДж/моль и $\lg(A, 1/c) = 11.8 \pm 0.1$ (Рисунок Рисунок 41а). Изоконверсионный анализ по Фридману (Рисунок Рисунок 41б) показывает заметное изменение энергии активации на протяжении всего процесса, при этом наблюдаются две области с постоянной энергией активации, что может указывать на активационные барьеры доминирующих стадий процесса [216]. При малых степенях превращения $\alpha < 0.2$ энергия активации стабилизируется на уровне 146 ± 2 кДж/моль, что на 10 кДж/моль отличается от оценки по методу Киссинджера, полученной для степени превращения $\alpha = 0.25 \pm 0.02$ (Рисунок Рисунок 41а). Дальнейшее протекание реакции сопровождается снижением энергии активации до минимального значения ~ 96 кДж/моль при $\alpha = 0.34$, которое, по-видимому, происходит из-за конкуренции различных реакций. Затем энергия активации возрастает до первоначального значения $E_a = 146 \pm 1$ кДж/моль и остается

постоянной при степени превращения $\alpha \sim 0.55-0.75$. После этого энергия активации возрастает до 170 кДж/моль в конце процесса.

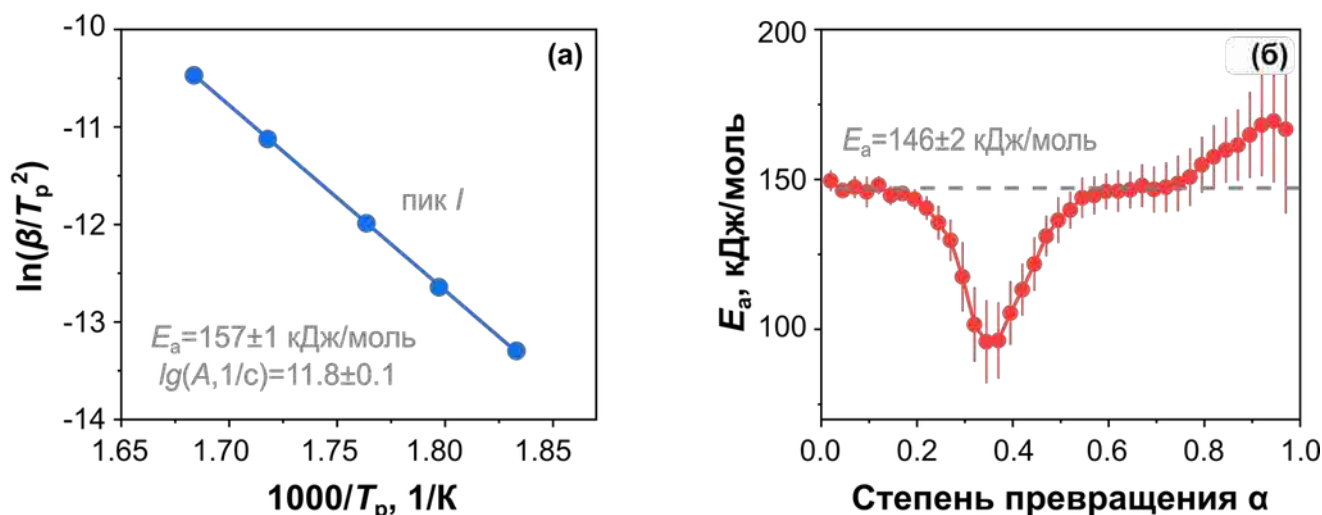


Рисунок 41 — (а) График Киссинджера термического разложения DBT в расплаве при давлении 2.0 МПа и скоростях нагрева 0.5-10 К/мин; (б) эффективная энергия активации термического разложения DBT, рассчитанная по данным ДСК с помощью изоконверсионного метода Фридмана

Выше изоконверсионный анализ показал, что в термолизе расплава DBT можно выделить две стадии с постоянной энергией активации (Рисунок Рисунок 41б). На основе полученных результатов в ходе моделирования был исследован ряд двухстадийных кинетических схем с различным сопряжением реакций. Согласно информационному критерию Байеса, среди рассмотренных моделей, наилучшее соответствие экспериментальным данным предлагает кинетическая схема с двумя последовательными реакциями (Таблица Таблица 14, модель DBT-II). Первая стадия модели DBT-II имеет следующие параметры: $E_{a1} = 153.7 \pm 0.3$ кДж/моль, $lg(A_1, 1/c) = 12.56 \pm 0.02$, $n_1 = 0.99 \pm 0.03$, $m_1 = 1.95 \pm 0.02$, $q_1 = 0.9$. Заметим, что оптимизированные значения параметров n_1 и m_1 близки к целым значениям. Следовательно, первая стадия может быть редуцирована к модели автокаталитической реакции со вторым порядком по автокатализатору. Поэтому по аналогии с DNTP, первая стадия модели, описываемая уравнением (54), была заменена на уравнение обобщенной модели автокатализа (57). Оптимизация модифицированной модели была выполнена при значениях параметра $\nu = 1$ и $\nu = 2$ в уравнении (57). Из таблицы Таблица 14 видно, что наилучшее соответствие между моделью и экспериментальными данными ДСК достигается при использовании значения $\nu = 2$ (модель DBT-IV), что согласуется с параметрами модели DBT-II. Сопоставление кривых ДСК и модели DBT-IV представлено на рисунке Рисунок 42. Таким образом, предложенная кинетическая модель термолиза DBT в расплаве содержит две последовательные стадии. Согласно кинетической схеме $AC \rightarrow ePT$, первая стадия определяется уравнением автокаталитической реакции со вторым порядком по автокатализатору вида:

$$d\alpha/dt = 10^{12.8}(1-\alpha)\exp(-173.9 \text{ кДж/моль} / RT) + 10^{11.0}\alpha^2(1-\alpha)\exp(-136.5 \text{ кДж/моль} / RT), \quad (112)$$

а вторая стадия описывается уравнением Праута-Томпкинса, которое эффективно характеризует экзопик II и затухание процесса:

$$d\alpha/dt = 10^{8.7}(1-\alpha)^{1.98} [10^{-3}(1-\alpha)]^{-0.78} \exp(-134.5 \text{ кДж/моль} / RT). \quad (113)$$

Отметим, что модель реакции, аналогичная уравнению (112), ранее предлагалась для распада жидкого нитрометана [28]. Анализ модели DBT-IV показывает, что скорость автокаталитической стадии первой глобальной реакции на два порядка выше, чем скорость некаталитической стадии (уравнение 112), при этом отношение констант составляет $k_2/k_1 \approx 59$.

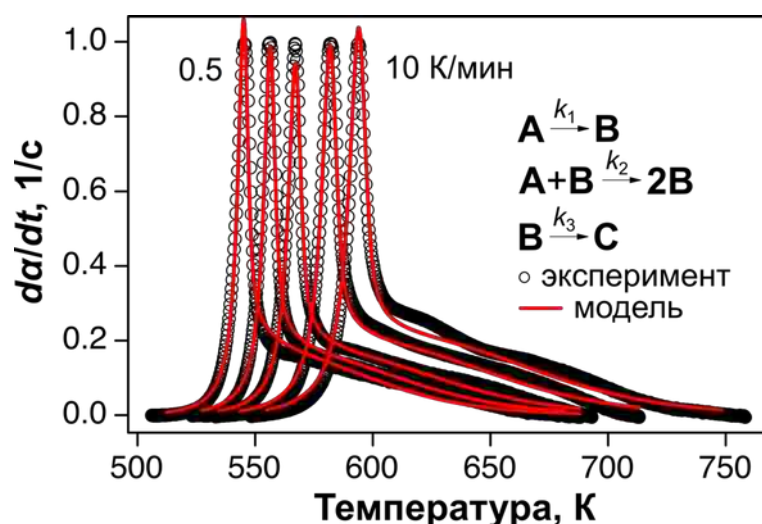


Рисунок 42 — Сопоставление нормированных кривых ДСК термического разложения DBT при давлении 2.0 МПа (прореженные черные точки) и результатов кинетического моделирования (красные кривые, модель DBT-IV)

Таблица 14 — Кинетические параметры термического разложения DBT в расплаве при повышенном давлении 2.0 МПа, полученные при оптимизации различных кинетических моделей. Предлагаемая модель выделена серым цветом

Имя модели	DBT-I	DBT-II	DBT-III	DBT-IV
Кинетическая модель ^a	ePT+ePT	ePT→ePT	AC→ePT	AC→ePT
$lg(A_1, 1/c)$	12.61±0.02	12.56±0.02	18.0±0.4/ 11.15±0.07	12.82±0.09/ 11.04±0.07
$E_{a1}, \text{кДж/моль}$	155.8±0.2	153.7±0.3	241.9±4.8/ 141.2±0.8	173.9±0.9/ 136.5±0.8
n_1	1.26±0.03	0.99±0.03	1/1	1/1
m_1	1.046±0.006	1.95±0.02	0/1	0/2
q_1	0.999 ^b	0.9	—	—
$lg(A_2, 1/c)$	8.6±0.1	5.6±0.2	9.7±0.2	8.7±0.2
$E_{a2}, \text{кДж/моль}$	126.7±1.6	90.9±2.0	144.4±2.3	134.5±1.8
n_2	3.00±0.07	1.28±0.05	2.50±0.07	1.98±0.05
m_2	0.35±0.02	-0.31±0.01	-0.25±0.04	-0.78±0.06

w_1^c	0.300±0.003	0.284±0.004	0.347±0.005	0.274±0.007
q_2	0.999 ^b	0.9	0.999	0.999
BIC^d	-40489.3	-43590.5	-41524.4	-45643.4

^a Кинетическая модель, обозначаемая ePT, соответствует расширенному уравнению Праута-Томпкина (54); AC – уравнению обобщенной модели автокатализа (57). Взаимосвязь между стадиями модели описывается в виде независимых параллельных «+» или последовательных «—» реакций. ^b Параметры зафиксированные при оптимизации модели. ^c w - вклад первой стадии модели в полную степень превращения. ^d Информационный критерий Байеса.

4.2.2 Молекулярная структура и таутомеры

В соответствии со схемой на рисунке Рисунок 7, изучение механизма разложения динитробензотриазола начали с анализа молекулярной структуры. Были рассмотрены три различные таутомерные формы, различающиеся положением атома водорода в триазольном цикле, а именно 1H-5,7-таутомер, 2H-4,6-таутомер и 1H-4,6-таутомер (Рисунок Рисунок 43). Однократный мономолекулярный перенос водорода через DBTTS1 приводит к 2H-4,6-таутомеру с высоким активационным барьером ~235 кДж/моль, тогда как последующий перенос водорода через DBTTS2 с аналогичным барьером (~240 кДж/моль) дает 1H-4,6-таутомер (Рисунок Рисунок 43). Расчеты показывают, что 1H-5,7-таутомер является наиболее энергетически предпочтительной структурой DBT. Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими DFT расчетами для DBT [89], а также с результатами рентгеноструктурных исследований [90]. Поэтому 1H-5,7-таутомер выбран для расчета относительных энергетических величин различных каналов разложения.

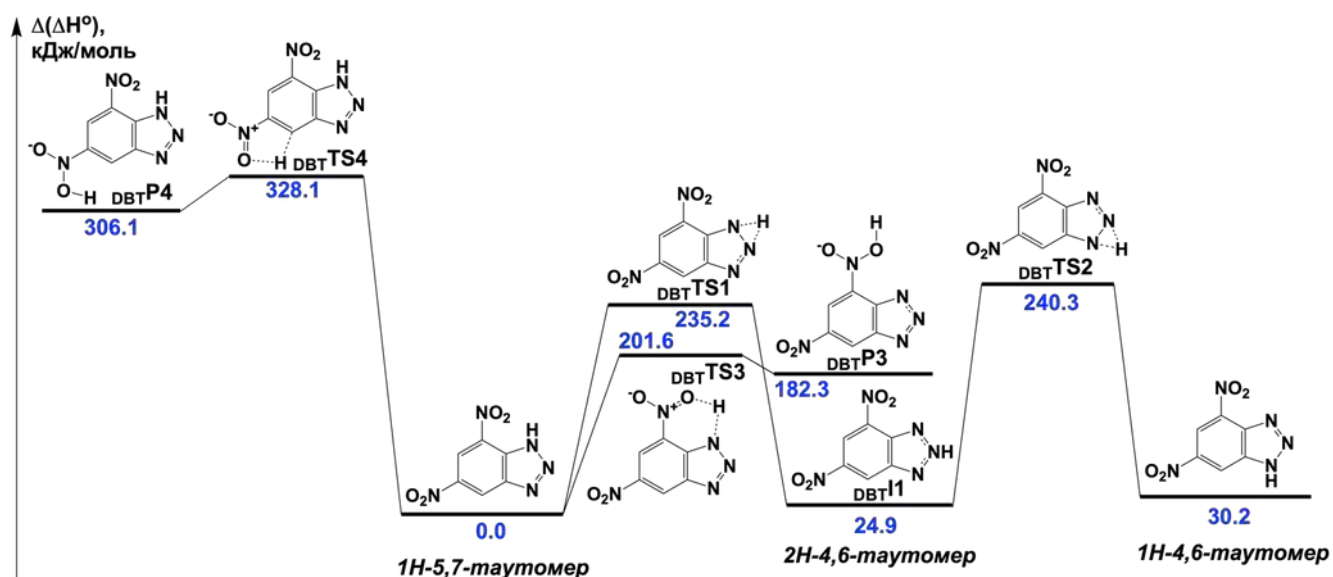


Рисунок 43 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие мономолекулярным реакциям таутомерных переходов и изомеризации в аци-формы для DBT. Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии (Δ(ΔH°)) отсчитываются от соответствующей величины таутомера 1H-5,7 для DBT. Таутомер 1H-5,7 является наиболее энергетически предпочтительной структурой для DBT

Помимо этого, изучены реакции внутримолекулярной изомеризации в аци-форму **DBT^{TS3}** и **DBT^{TS4}** и перенос водорода с бензольного кольца на триазольный фрагмент **DBT^{TS5}** (Рисунок Рисунок 43). Аци-изомеризация **DBT^{TS3}** имеет активационный барьер на ~ 40 кДж/моль ниже таутомерных превращений (**DBT^{TS1}** и **DBT^{TS2}**). Однако, ввиду низкого активационного барьера обратной реакции (~ 20 кДж/моль), интермедиат **DBT^{P3}** должен быстро перегруппировываться в исходный реагент. Активационные барьеры изомеризаций **DBT^{TS4}** и **DBT^{TS5}** (394 кДж/моль) превышают 300 кДж/моль, поэтому интермедиаты **DBT^{P4}** и **DBT^{P5}** в механизме разложения DBT кинетически неважны. Таким образом, только продукт аци-изомеризации **DBT^{P3}** может играть заметную роль в последующем механизме разложения.

Таутомерные взаимопревращения также могут протекать через бимолекулярные реакции в димерах. В недавних работах [124, 267] показано, что согласованный двойной перенос водорода в димерах часто происходит с более низкими активационными барьерами, чем аналогичные мономолекулярные реакции. В данном случае мы рассмотрели согласованный двойной перенос водорода в димерах от 1H-5,7-таутомера с образованием таутомерных форм 2H-4,6 и 1H-4,6 (Рисунок Рисунок 44). Установлено, что активационные барьеры **DBT^{TS_{D12}}** и **DBT^{TS_{D34}}** в 2-3 раза ниже, чем для мономолекулярных процессов. Следовательно, если таутомерные взаимопревращения протекают быстрее, чем мономолекулярные пути распада, то таутомерные формы находятся в равновесии при термоллизе DBT. Поэтому таутомеры 2H-4,6 и 1H-4,6 также могут вносить вклад в первичный механизм разложения.

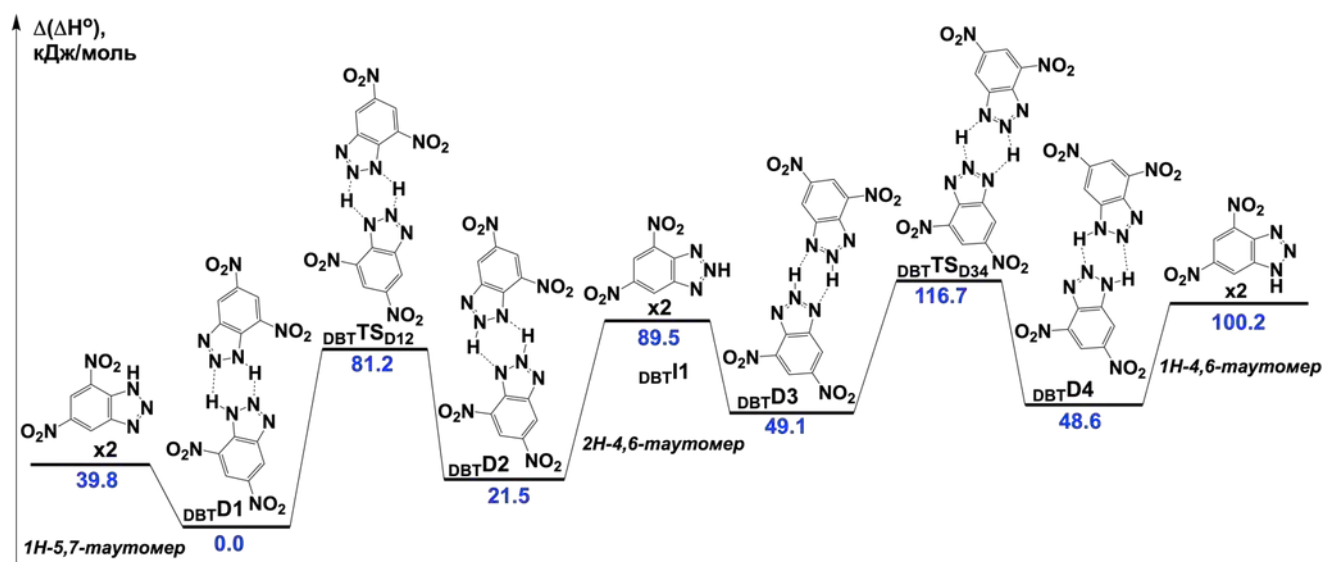


Рисунок 44 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие реакциям взаимного превращения таутомерных форм DBT в димерах. Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитываются от соответствующей величины димера **DBT^{D1}**. Таутомерные превращения в димерах энергетически предпочтительнее мономолекулярных реакций изомеризации

4.2.3 Первичные реакции разложения в газовой фазе и модельных растворах

В первичном механизме термоллиза изучены каналы разложения, предложенные в литературе для родственных нитроароматических соединений: радикальный разрыв связи C-NO₂, нитро-нитритная перегруппировка и реакции с участием аци-интермедиата, а также канал раскрытия триазольного цикла, который широко обсуждается для триазола и бензотриазолов [102, 103, 269–271].

Рассмотрим механизм распада 1Н-5,7-таутомера DBT. При безбарьерном радикальном разрыве связи C-NO₂ образуются гетероциклический радикал **•_{DBT}R6** и **•NO₂** с энтальпией реакции 299.2 кДж/моль (Рисунок Рисунок 45). Активационный барьер конкурирующей нитро-нитритной перегруппировки **_{DBT}TS7** на 32 кДж/моль ниже радикальной асимптоты **•_{DBT}R6** + **•NO₂** (Рисунок Рисунок 45). Нитрит **_{DBT}P7**, образующийся в первичной реакции, эффективно отщепляет радикал **•NO** с энтальпией реакции ~80 кДж/моль (Рисунок Рисунок 45). Отщепление N₂ от динитробензотриазола протекает через две последовательные элементарные стадии. Сначала происходит раскрытие триазольного цикла (**_{DBT}TS8**) с образованием диазоинтермедиата **_{DBT}P8**, который имеет низкий активационный барьер обратной реакции E_a ~10 кДж/моль, а затем вторая реакция **_{DBT}TS8a** приводит к отрыву N₂ и образованию **_{DBT}P8a** (Рисунок Рисунок 45). Поскольку реакция, протекающая через переходное состояние **_{DBT}TS8**, обратима, кинетика отщепления N₂ определяется эффективным активационным барьером лимитирующей стадии **_{DBT}TS8a**. Данный барьер составляет 281.4 кДж/моль, что на ~15 кДж/моль выше нитро-нитритной перегруппировки **_{DBT}TS7**, и на 18 кДж/моль ниже радикальной асимптоты (Рисунок Рисунок 45).

Расчеты первичного механизма разложения для таутомеров 2Н-4,6, 1Н-4,6 и аци-интермедиата **_{DBT}P3** показали заметно более высокие эффективные активационные барьеры (выше 300 кДж/моль) для наиболее важных каналов, подробнее в работе [214]. Таким образом, самые низкие активационные барьеры соответствуют 1Н-5,7-таутомеру.

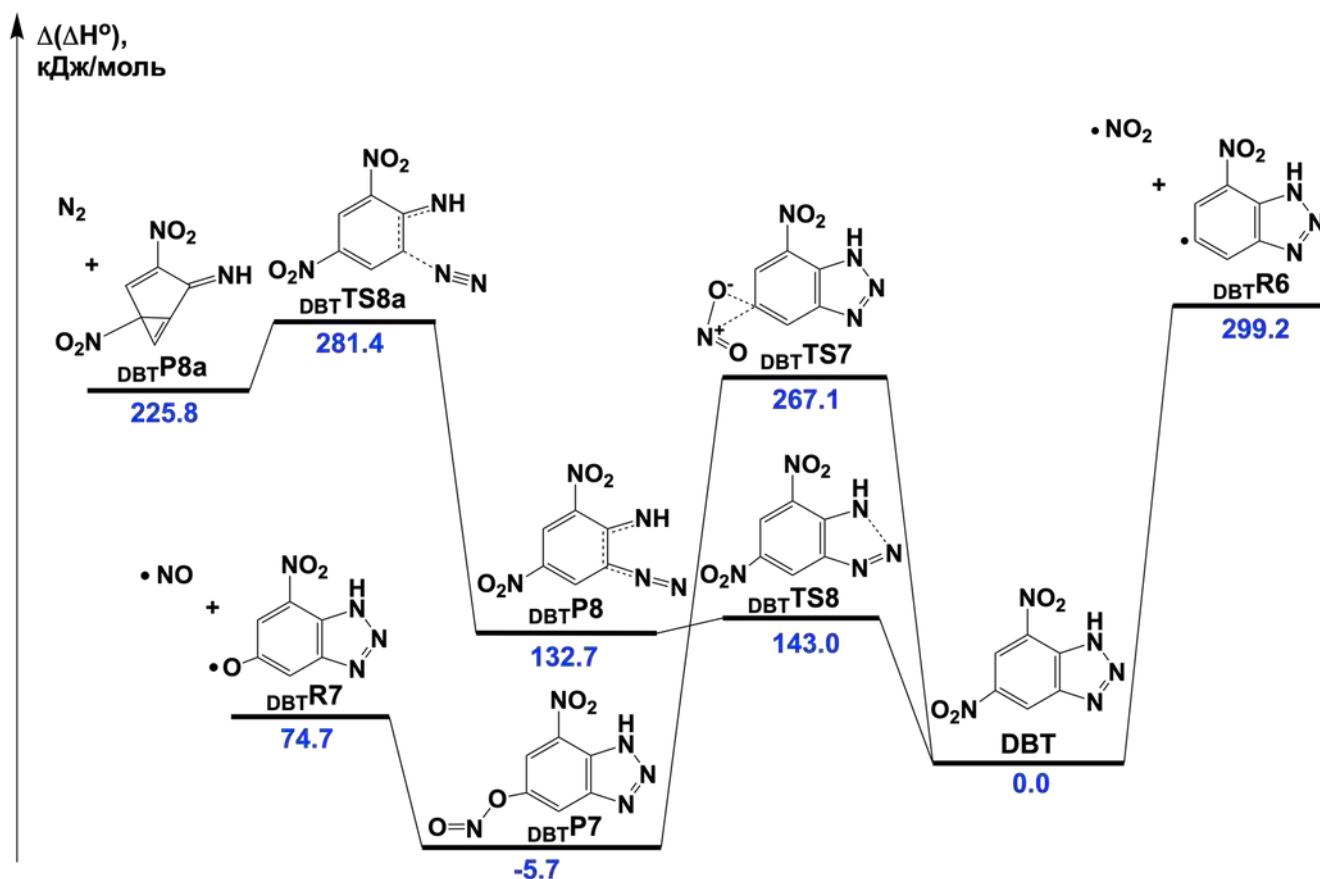


Рисунок 45 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие первичным каналам разложения DBT: радикальный разрыв связи C-NO₂ (DBTR6), нитро-нитритная перегруппировка (DBTTS7), раскрытие триазольного цикла с последующим выделением N₂ (DBTTS8). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии (Δ(ΔH°)) отсчитываются от величины таутомера 1H-5,7 DBT. Нитро-нитритная перегруппировка DBTTS7 энергетически предпочтительный первичный канал

Константы скорости конкурирующих реакций в первичном механизме разложения были рассчитаны по уравнениям (76-78) и представлены в таблице Таблица 15. Так как двухстадийное отщепление N₂ протекает через обратимую стадию DBTTS8, эффективная константа скорости данного процесса определялась как $k_{eff} \cong \frac{k_1}{k_{-1}} k_{lim \ddot{i}}$, где $\frac{k_1}{k_{-1}}$ – константа равновесия первой стадии (k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакции) и $k_{lim \ddot{i}}$ – константа лимитирующей реакции DBTTS8a. С энергетической точки зрения, нитро-нитритная перегруппировка DBTTS7 является наиболее благоприятным первичным каналом разложения DBT, за которым следует двухстадийное отщепление N₂ через DBTTS8 и разрыв связи C-NO₂ DBTR6 (Рисунок Рисунок 45). С другой стороны, значение предэкспоненциального множителя отщепления N₂ совпадает с величиной для радикального канала DBTR6 (Таблица Таблица 15). Сопоставление констант скорости в аррениусовских координатах (Рисунок) показывает, что все три канала имеют близкие константы скорости температурах 300-400 К. Более того, расчеты показывают, что нитро-нитритная перегруппировка сменяется радикальным разрывом связи C-

NO₂ при изокINETической температуре 307 К (Рисунок). Однако, самым быстрым процессом во всем исследуемом температурном диапазоне является двухстадийное отщепление N₂ (зеленый график, Рисунок).

Таблица 15 — Расчетные кинетические параметры первичных каналов разложения DBT в газовой фазе

Реакция	$\Delta^{\ddagger}H^{\circ}$, кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A, 1/c)$
DBT →• DBTR6 +• NO₂ (DBTR6)	299.2 ^a	297.6	18.10
DBT → DBTP7 (DBTTS7)	267.1	271.2	13.61
DBT → DBTP8 (DBTTS8a)	281.4	289.4	18.11

^a Для безбарьерного радикального разрыва связи N-NO₂ приведена энтальпия реакции

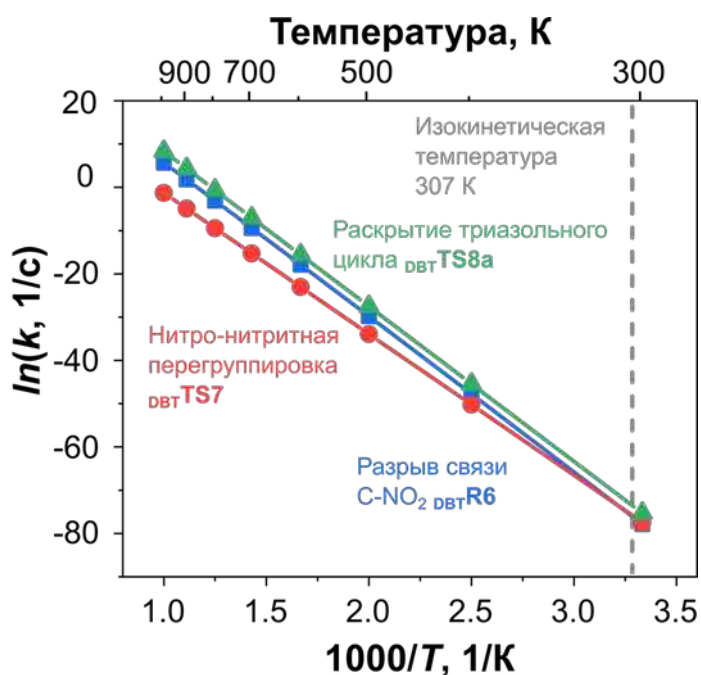


Рисунок 46 — Температурная зависимость констант скорости конкурирующих первичных каналов разложения DBT. Двухстадийное отщепление N₂ (**DBTTS8**) – доминирующая первичная реакция

Термоаналитические эксперименты показывают, что термоллиз DBT протекает в расплаве (Рисунок Рисунок 40б). Поэтому для оценки влияния среды на механизм разложения были выполнены расчеты с использованием модели РСМ для модельных растворов, аналогичных DNTP (Раздел 4.1.3). Расчеты показали, что вклад энергии сольватации в свободную энергию активации не значителен (менее 8 кДж/моль). Интересно отметить, что таутомеры 2Н-4,6 и 1Н-4,6 становятся термодинамически более доступными в растворах с высокой полярностью (2-пропанол и ДМСО), однако доминирующая роль таутомера 1Н-5,7 сохраняется. Таким образом, нитро-нитритная перегруппировка **DBTTS7**, радикальный разрыв связи C-NO₂ **DBTR6** и двухстадийное отщепление N₂ **DBTTS8** остаются конкурирующими процессами термоллиза в расплаве.

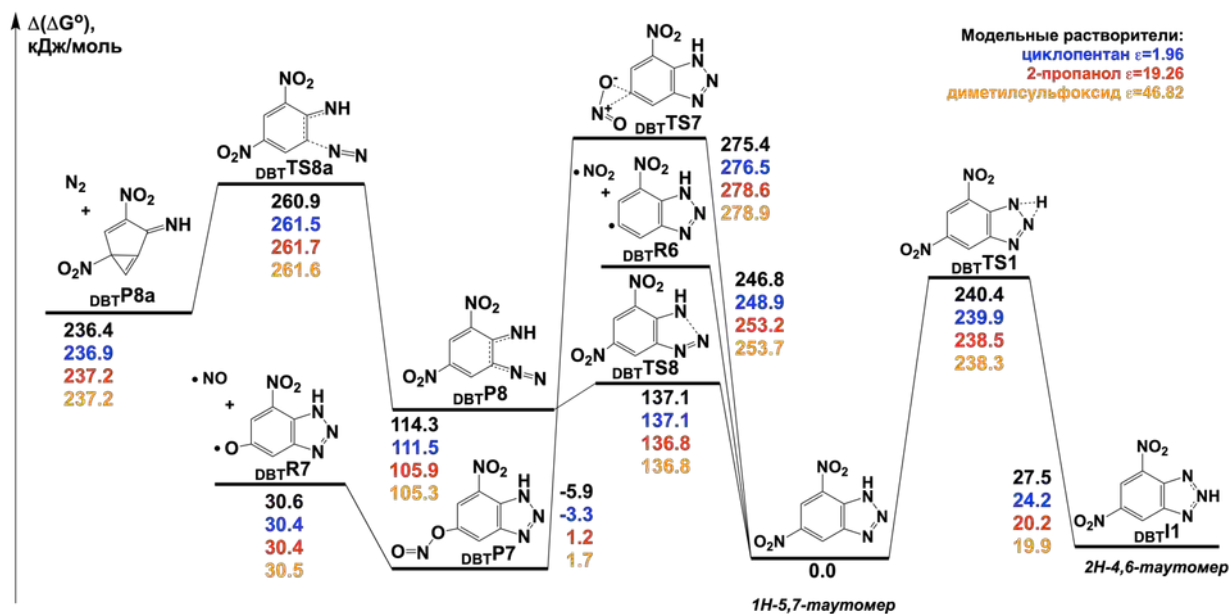


Рисунок 47 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие конкурирующим первичным каналам разложения DBT в модельных растворах циклопентана, 2-пропанола и диметилсульфоксида: радикальный разрыв связи C-NO₂ (DBT[•]R6) и нитро-нитритная перегруппировка (DBT[•]TS7). Расчеты выполнены методом M06-2X/6-311++G(2df,p). Относительные значения энергии Гиббса ($\Delta(\Delta G^\circ)$) отсчитывались от величины для DBT

4.3 Обсуждение результатов

Поскольку DNTP и DBT являются структурными изомерами, в результатах термокинетических экспериментов и квантовохимических расчетов прослеживается ряд аналогий. Так, например, при нагревании в условиях атмосферного давления оба соединения испаряются до начала разложения, а кривые ДСК при повышенном давлении имеют аналогичные профили (экзотермический эффект с двумя частично перекрывающимися пиками) термолиза в расплаве (Рисунки Рисунок 33 и Рисунок 40). В связи с этим различные методы кинетического анализа приводят к аналогичным результатам (Рисунки Рисунок 34-Рисунок 35 и Рисунок 41-Рисунок 42). Finalный вид формально-кинетических моделей термолиза DNTP и DBT также аналогичен: кинетическая схема с двумя последовательными эффективными стадиями – обобщенной моделью автокатализа с порядком ν по автокатализатору и реакцией в форме уравнения Праута-Томпкинса (AC→ePT). Первая стадия термолиза DNTP описывается уравнением (57) со значением $\nu=1$ (Таблица Таблица 12), в тоже время модель DBT-IV (Таблица Таблица 14) имеет второй порядок по автокатализатору, т.е. $\nu=2$.

Отметим, что DNTP обладает несколько меньшей термической стабильностью по сравнению с DBT, на что указывает экстраполированная температура начала разложения 561 и

573 К при скорости нагрева 5 К/мин, так и отношение констант скорости некаталитической стадии первой реакции при температуре 600 К $k_1^{\text{DNTP}}/k_1^{\text{DBT}} \cong 0.3$.

Как и другие бензотриазолы [104–106], DBT склонен к таутомерным превращениям, тогда как для DNTP реакции изомеризации кинетически не выгодны. Отметим, что энергетически предпочтительные реакции таутомеризации DBT протекают в димерах (Рисунок Рисунок 44). Аналогичные результаты ранее наблюдались для гетероциклических ЭМ [124, 267]. Однако, дальнейшие расчеты показывают, что механизм разложения протекает через основной таутомер 1H-5,7 (Рисунок Рисунок 45).

Результаты расчетов первичного механизма разложения приводят к аналогичному виду сечений ППЭ с конкурирующими каналами: радикальный разрыв связи C-NO₂, нитро-нитритная перегруппировка, отщепление N₂ (Рисунки Рисунок 37 и Рисунок 45). Рассчитанные значения энтальпии разрыва связи C-NO₂ для DNTP и DBT согласуются с экспериментальными величинами, полученными для родственных нитроароматических соединений в парах (газовой фазе), включая 3,5-динитропиридин (35DNP) и 1,3-динитробензол (13DNB) ~290 кДж/моль [94, 96]. Тем не менее, механизм термического разложения DNTP и DBT различен. В случае DNTP конкурируют нитро-нитритная перегруппировка и радикальный разрыв связи C-NO₂ (Рисунок Рисунок 38), а в механизме DBT доминирует канал двухстадийного отщепления N₂ (Рисунок). Отметим, что ранее в литературе данная реакция предлагалась в качестве начального механизма пиролиза и фотолиза бензотриазолов, не содержащих эксплозофорные функциональные группы [102, 103].

Совместное рассмотрение результатов термокинетических экспериментов в расплаве и квантовохимического моделирования в газовой фазе и модельных растворах показывает, что в механизме разложения DNTP в экспериментальном интервале температур тесно конкурируют радикальный разрыв связи C-NO₂ и молекулярная нитро-нитритная изомеризация, а в случае DBT – радикальный разрыв связи C-NO₂ и молекулярный канал двухстадийного отщепления N₂.

ГЛАВА 5. ТЕРМОХИМИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1 Тестирование полуэмпирической методики расчета энтальпии образования в газовой фазе

Достоверные значения энтальпии образования в газовой фазе ($\Delta_f H_g^\circ$) принято определять теоретически с помощью высокоточных многоуровневых квантовохимических процедур, таких как G4, Wn, CBS и др. Однако, для решения некоторых задач, например, скрининга новых материалов, данные методы оказываются вычислительно затратными. В связи с этим, большое внимание уделяется разработке методов с оптимальным балансом между точностью расчета и вычислительными затратами. Одним из таких классов являются полуэмпирические методы квантовохимических расчетов. В данном разделе представлены результаты тестирования точности расчета $\Delta_f H_g^\circ$ с использованием нового полуэмпирического метода AIQM1 [251].

Тестирование точности метода AIQM1 выполнялось на двух тестовых наборах ЭМ. Первый набор содержит 256 производных 1,2,5-оксадиазол-N-оксида (фуроксана) с различными функциональными заместителями в положениях R₁ и R₂ (Рисунок Рисунок 48). Размер рассматриваемых молекул варьируется от 8 до 38 тяжелых атомов. Значения, полученные методом AIQM1, сопоставлялись с результатами простого полуэмпирического метода PM3 [272] и высокоточной многоуровневой процедуры W1-F12. Для соединений, содержащих более 20 тяжелых атомов, процедура W1-F12 применялась в рамках подхода изодесмических реакций (Рисунок Рисунок 49).

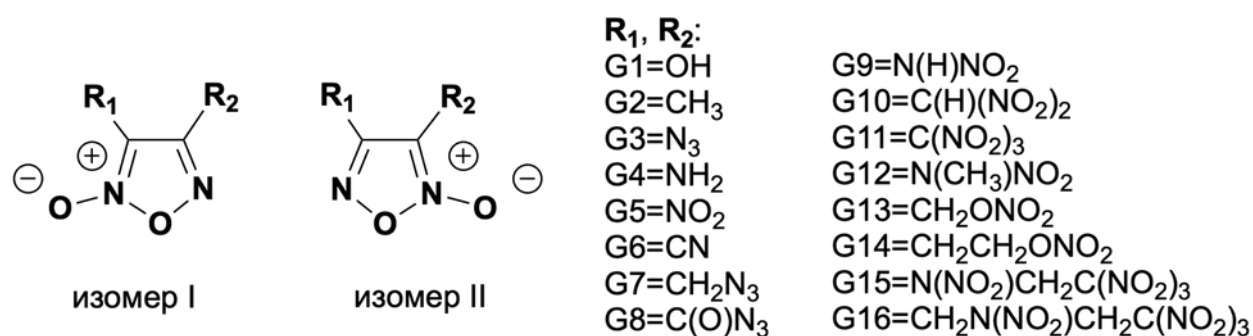


Рисунок 48 — Структурные формулы изомеров фуроксана и функциональные заместители

На рисунке Рисунок 50а представлено сравнение расчетных значений газовой фазной энтальпии образования, полученных методами AIQM1 и W1-F12. Как видно из представленных данных, результаты обоих методов хорошо согласуются друг с другом. Анализ результатов выявил среднее абсолютное отклонение (САО) значений AIQM1 от результатов W1-F12 на уровне 16 кДж/моль (68% соединений не превышают данный порог), среднеквадратичное отклонение (СКО) – 24 кДж/моль, при этом максимальное абсолютное отклонение (МАО) достигает 105 кДж/моль. Полученные результаты для множества фуроксанов не соответствуют

«химической» точности метода AIQM1, заявленной в работе [254]. Однако, это расхождение может быть обусловлено тем, что нейросетевая часть потенциала метода AIQM1 обучалась на множестве малых соединений, содержащих до 8 тяжелых атомов [251]. В то же время, сопоставление с полуэмпирическим методом PM3 подтверждает высокую точность нового метода AIQM1 (Рисунок Рисунок 50б). Среднее абсолютное отклонение (САО) значений PM3 от высокоточной процедуры W1-F12 составляет 37 кДж/моль, а максимальное отклонение достигает 238 кДж/моль, что значительно превышает величину ошибки для метода AIQM1.

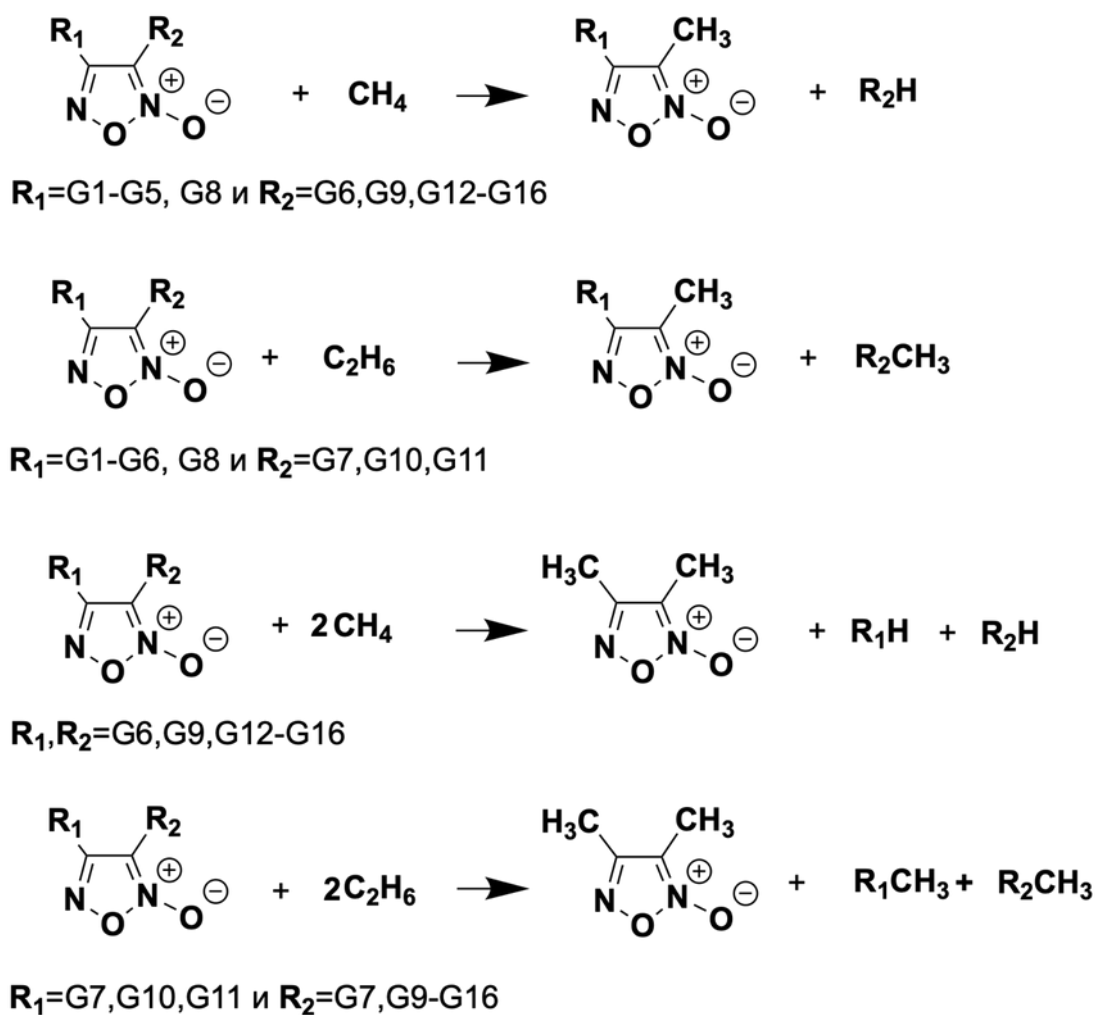


Рисунок 49 — Изодесмические реакции, использованные при расчете энтальпии образования производных 1,2,5-оксадиазол-N-оксидов

В недавней работе [18] установлено, что ошибка в определении энтальпии образования ЭМ 50 кДж/моль приводит к незначительной ошибке в расчетных параметрах детонации: 0.1 км/с для скорости детонации и 0.7 ГПа для давления в точке Чепмена-Жуге. Статистический анализ полученных результатов показывает, что данному критерию удовлетворяют 94% значений, полученных с помощью метода AIQM1 (Рисунок Рисунок 50б). Таким образом, полуэмпирический метод AIQM1 хорошо подходит для высокоскоростного скрининга перспективных ЭМ.

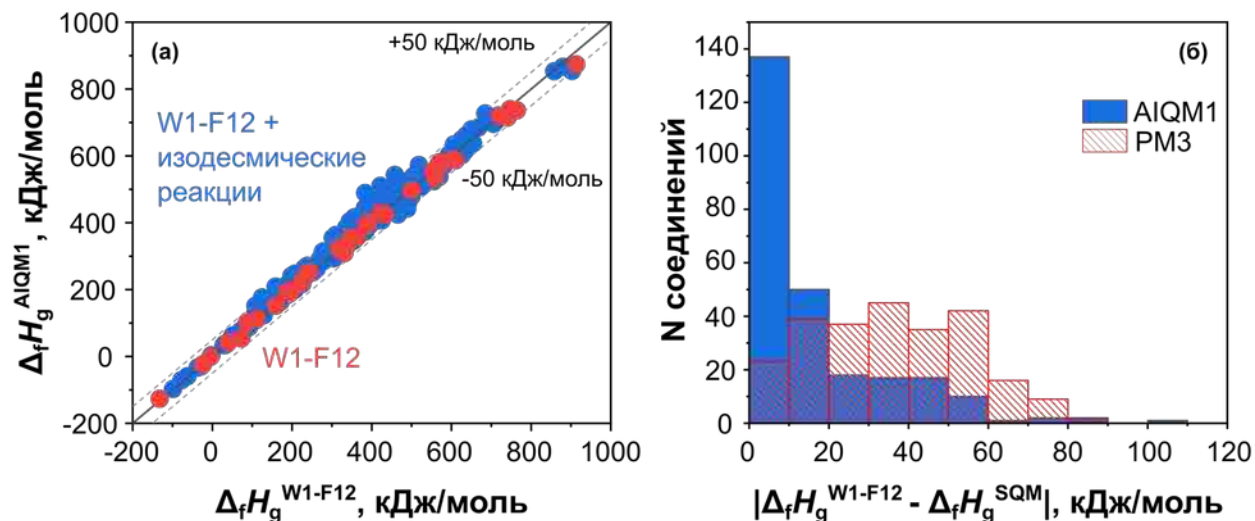


Рисунок 50 — (а) Сопоставление значений газовой энтальпии образования фуруксанов, рассчитанных методами AIQM1 и W1-F12. (б) Сравнение абсолютного отклонения значений энтальпии образования, рассчитанной полуэмпирическими методами AIQM1 и PM3 от W1-F12

Для выявления природы больших отклонений значений энтальпии образования, полученных с помощью тестируемого метода AIQM1, мы проанализировали зависимость ошибки расчета энтальпии образования ($\delta \Delta_f H_g^{W1-F12} - \Delta_f H_g^{AIQM1} \vee \delta$) от величины стандартного отклонения нейросетевого потенциала (Рисунок Рисунок 51). В работе [254] отмечается, что между ошибкой расчета энтальпии образования и стандартным отклонением нейросетевого потенциала наблюдается слабая корреляция. В то же время, разработчики метода AIQM1 установили пороговое значение стандартного отклонения, составляющее 1.7 кДж/моль, при превышении которого значение энтальпии образования обладает высокой степенью неопределенности. Анализ полученных результатов показывает, что для всех рассматриваемых фуруксанов величина стандартного отклонения выше 2 кДж/моль, что превышает пороговое значение. Из рисунка Рисунок 51 видно, что ошибке расчета энтальпии образования в 50 кДж/моль соответствуют значения стандартного отклонения до 120 кДж/моль. Более того, установлено, что высокое стандартное отклонение (свыше 30 кДж/моль) наблюдается только для фуруксанов, содержащих функциональные заместители с тринитрометильным ($-C(NO_2)_3$) фрагментом (Рисунок Рисунок 51). При стандартном отклонении свыше 100 кДж/моль прослеживается строгая зависимость роста ошибки расчета энтальпии образования. Подчеркнем, что ранее в работе [254] высокие значения стандартного отклонения нейросетевого потенциала также наблюдались для ЭМ из набора данных NEDM-45. Таким образом, несмотря на высокие значения стандартного отклонения нейросетевой части метода AIQM1, рассчитанные значения энтальпии образования хорошо согласуются с результатами метода W1-F12 и удовлетворяют критерию ошибки прогнозирования энтальпии образования [18]. Полученные результаты показывают, что минимальное значение стандартного отклонения

нейросетевого потенциала не дает гарантии минимальной ошибки по сравнению с высокоточной неэмпирической методикой W1-F12.

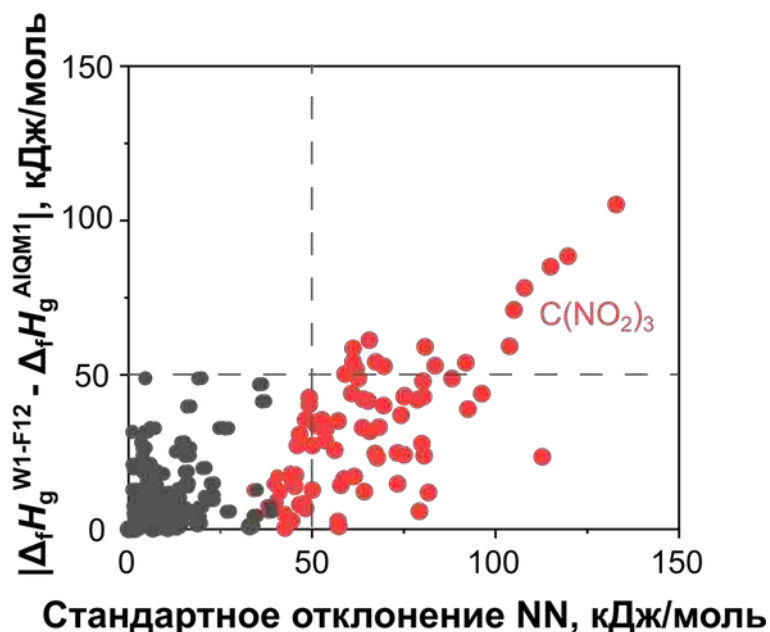


Рисунок 51 — Зависимость ошибки расчета энтальпии образования (абсолютного отклонения значений энтальпии образования AIQM1 от W1-F12) от стандартного отклонения нейросетевой части потенциала AIQM1

Далее, для того, чтобы расширить тестовое множество соединений, мы рассмотрели набор значений стандартной энтальпии образования ЭМ в конденсированной фазе ($\Delta_f H_m^\circ(s)$), использовавшийся в работе [18] для калибровки теоретических методов расчета параметров детонации. Из рассматриваемого набора данных были исключены соли и соединения, содержащие атомы F, S и Cl. Таким образом, второй тестовый набор составляют 166 значений $\Delta_f H_m^\circ(s)$ для CHNO соединений различных классов (линейные, гетероциклические и каркасные структуры, содержащие амино-, нитро-, азидные и нитроэфирные фрагменты). Рассматриваемый набор данных включает как экспериментальные значения, и так и эмпирические оценки. Энтальпия образования в конденсированной фазе определялась путем комбинации газофазных значений, рассчитанные методом AIQM1, и энтальпии сублимации, оцененной с помощью модифицированного уравнения Трутона-Вильямса (65), согласно уравнению (1). Сопоставление рассчитанных значений и литературных данных представлено на рисунке Рисунок 52. Результаты показывают, что теоретические значения $\Delta_f H_m^\circ(s)$ согласуются с литературными в пределах ± 100 кДж/моль. Среднее абсолютное отклонение расчетных значений составляет 52 кДж/моль, которому удовлетворяют значения для 87% рассматриваемых соединений. Из рисунка Рисунок 52 видно, что для ряда соединений отклонение заметно превосходит 100 кДж/моль. Анализ результатов показывает, что выбросы носят случайный характер и соответствуют соединениям различной химической природы:

простым линейным молекулам (MGDN), гетероциклическим соединениям (NTNT, DNATA, 2AzODNT) и структурам, содержащим тринитрометильные фрагменты (BTNEA, TTET) (Рисунок Рисунок 53). Полученные результаты указывают на необходимость проверки данных значений стандартной энтальпии образования в конденсированной фазе с помощью высокоточных и надежных методик. Исключение явно выпадающих значений (отклонение свыше 100 кДж/моль) приводит к значениям САО=31 кДж/моль, СКО=39 кДж/моль и МАО=95 кДж/моль. Таким образом, точность оценки стандартной энтальпии образования в конденсированной фазе по уравнению (1) удовлетворяет критерию ошибки ± 50 кДж/моль, а точность метода AIQM1 можно оценить на уровне 32 кДж/моль.

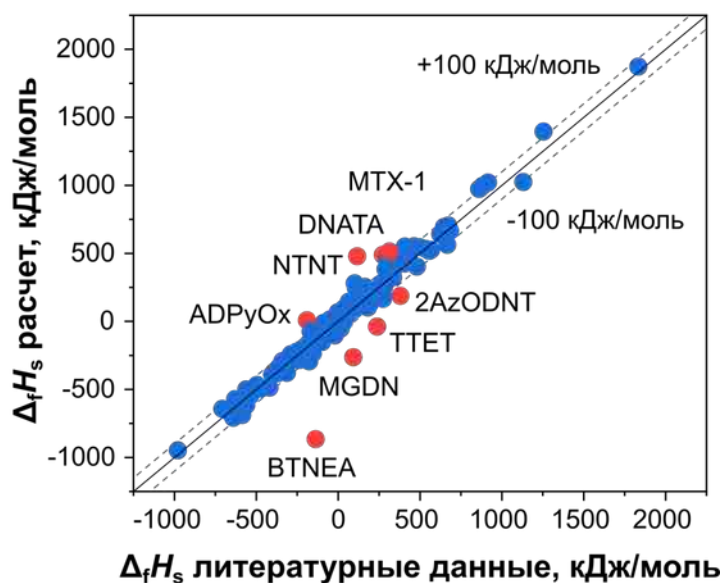


Рисунок 52 — Сопоставление расчетных и литературных [18] значений стандартной энтальпии образования в конденсированной фазе. Красные маркеры соответствуют соединениям с отклонением расчетных значений более чем на 100 кДж/моль

Таким образом, рассмотренный метод AIQM1 подходит для высокоскоростного скрининга новых ЭМ. Однако, для соединений, содержащих тринитрометильные фрагменты, значение энтальпии образования следует уточнять с использованием высокоточных квантовохимических методов.

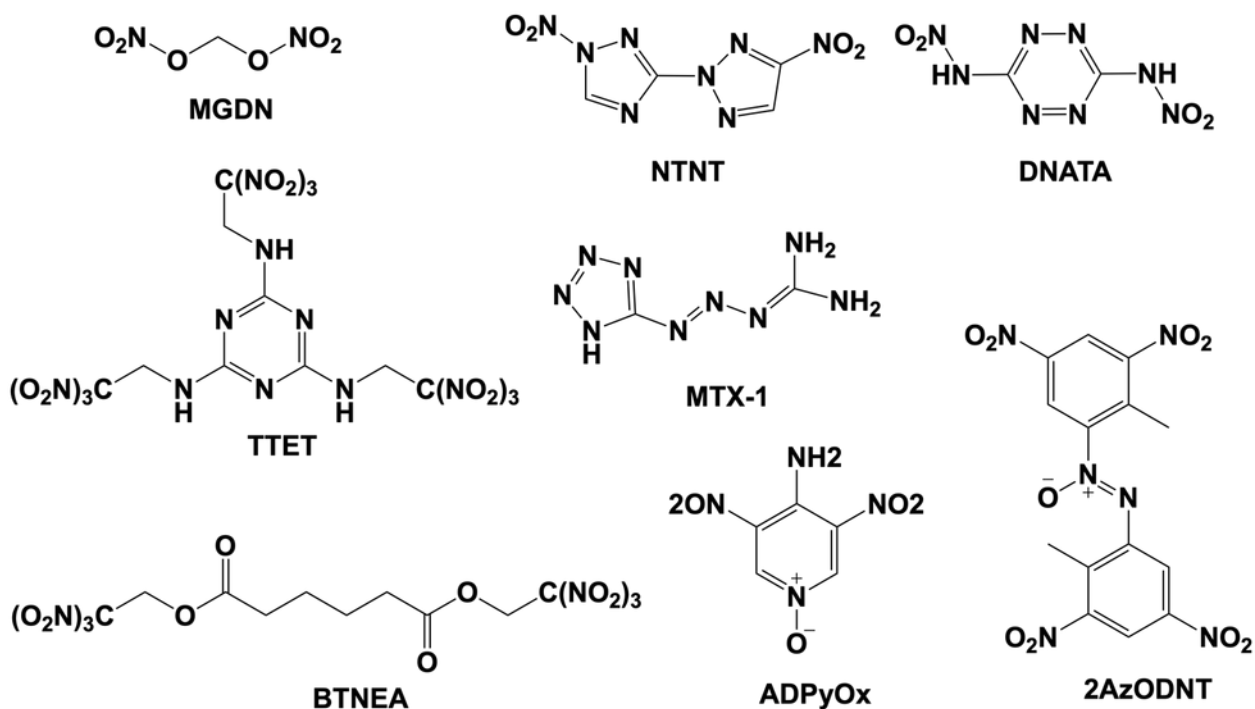


Рисунок 53 — Молекулярные структуры соединений, для которых ошибка прогнозирования энтальпии образования в конденсированной фазе превышает 100 кДж/моль

5.2 Тестирование эмпирической методики прогнозирования энтальпии сублимации

В данном разделе мы сосредоточились на тестировании эмпирического метода Политцера (уравнение 98) и его модификаций, предложенных Дорофеевой (уравнения 99 и 100). В таблице Таблица 16 систематизированы различные варианты параметризации уравнений (98-100), предлагаемые в литературе. Представленные значения корреляционных коэффициентов (a , b , c , d , e , f), установлены с использованием экспериментальных значений энтальпии сублимации органических соединений различных классов: линейных, гетероциклических и каркасных ЭМ (P1, R1, P2, R2, L1, L2, D7) [133–135, 137–139], высокоазотистых гетероциклических соединений (J1, J2, D3 и D4) [136, 273], полициклических насыщенных углеводородов (K1) [274] и напряженных каркасных углеводородов (Dall) [275]. Отметим, что методы J1, J2, D2, D5 и D6 оптимизированы для прогнозирования энтальпии сублимации соединений определенных классов: производных тетразина [273], гуанидина [276], гидразина [277] и адамантана [257].

Таблица 16 — Значения корреляционных коэффициентов уравнений (98-100), предложенные в литературе

Уравнение	Метод	a	b	c	d	e	f	Источник
(98)	P1	$1.99 \cdot 10^{-3}$	8.87	-9.41	-	-	-	[133]
	R1	$1.77 \cdot 10^{-3}$	10.79	-28.17	-	-	-	[134]
	P2	$1.85 \cdot 10^{-3}$	8.62	-10.39	-	-	-	[138]
	R2	$1.12 \cdot 10^{-3}$	6.90	12.41	-	-	-	[135]

	J1	$1.67 \cdot 10^{-3}$	9.47	0.84	-	-	-	[273]
	J2	$1.26 \cdot 10^{-3}$	9.52	1.22	-	-	-	[273]
	K1	$1.29 \cdot 10^{-3}$	-0.02	13.22	-	-	-	[274]
	D1	$1.28 \cdot 10^{-3}$	19.47	-44.97	-	-	-	[278]
	D2	$1.50 \cdot 10^{-3}$	58.99	-32.10	-	-	-	[276]
	D3	$1.00 \cdot 10^{-3}$	8.87	11.84	-	-	-	[136]
	L1	$7.53 \cdot 10^{-4}$	1.05	26.36	-	-	-	[139]
(99)	D4	$1.09 \cdot 10^{-3}$	7.63	-3.41	1.45	-	-	[136]
	D5	$1.32 \cdot 10^{-3}$	5.58	3.25	-18.52	-	-	[277]
	Dall	$1.02 \cdot 10^{-3}$	-2.11	18.11	4.56	-	-	[275]
	L2	$7.95 \cdot 10^{-4}$	0.75	1.51	17.99	-	-	[139]
(100)	D6	95.22	0.42	7.99	1.11	-2.62	-135.89	[257]
	D7	54.15	0.34	-3.04	0.50	1.37	-63.63	[137]

Сравнение точности различных вариантов параметризации уравнений (98-100) на обучающих выборках показывает, что среднеквадратичная ошибка (СКО) варьируется от 4 до 15 кДж/моль, при этом минимальное значение СКО сообщается для шестипараметрического уравнения Дорофеевой (100) и коэффициентов D6 (Таблица Таблица 17). При этом наибольшие значения СКО и максимальной абсолютной ошибки (МАО) соответствуют методам R1, L1 и L2 как на обучающем, так и на тестовом множестве соединений (Таблица Таблица 17). Стоит подчеркнуть, что коэффициенты методов L1 и L2 оптимизированы на самом большом обучающем множестве.

Тестирование уравнений (98-100) выполнялось по принципу «черного ящика» без корректировки значений корреляционных коэффициентов. В качестве тестовой выборки использованы достоверные экспериментальные значения энтальпии сублимации для 62 органических CHNO соединений, среди которых 51 ЭМ [231]. В результате расчетов установлено, что использование уравнений (98) и (99) вместе с коэффициентами K1, D2, L1, D5 и L2 (Таблица Таблица 16) приводит к заведомо неверным значениям энтальпии сублимации. Среднее абсолютное отклонение (САО) для данных наборов коэффициентов превышает 50 кДж/моль, а максимальное – 100 кДж/моль, что значительно превышает значения САО и МАО, сообщаемые для соответствующих обучающих и тестовых множеств (Таблица Таблица 17). Полученные расхождения расчетных и экспериментальных значений свидетельствуют о несоответствии между тестовым множеством и выборками соединений, использованных для определения коэффициентов. Например, коэффициенты D2 и D5 оптимизировались по экспериментальным значениям для линейных [276] и простых циклических ЭМ [277], а набор K1 – с использованием значений для полициклических углеводородов [274]. Поэтому данные наборы коэффициентов были исключены из дальнейшего анализа.

Сравнение точности расчета энтальпии сублимации с помощью уравнений (98-100) и различных наборов корреляционных коэффициентов (Таблица Таблица 16) представлено на

рисунке Рисунок 54. Сравнение различных вариантов параметризации уравнения (98) показывает, что наиболее достоверные значения энтальпии сублимации удается получить при использовании набора коэффициентов J2. Среднеквадратичная ошибка (СКО) составляет 16.6 кДж/моль, а максимальное отклонение – 74.5 кДж/моль (Рисунок Рисунок 54). Примечательно, что коэффициенты J2 определены с использованием 9 экспериментальных значений для гетероциклических ЭМ (Таблица Таблица 16). В то же время, для широко используемого в литературе набора R2 СКО составляет 23.1 кДж/моль, однако, максимальное отклонение выше – 60.8 кДж/моль. Полученные значения СКО превосходят значения, сообщаемые на обучающем множестве ~5-10 кДж/моль, тогда как величина MAO возрастает минимум в два раза (Таблица Таблица 17). Четырехпараметрическому уравнению Дорофеевой (99) соответствуют два набора коэффициентов D4 и Dall (Таблица Таблица 16), которые на тестовой выборке демонстрируют аналогичную точность согласно значениям CAO и СКО (Рисунок Рисунок 54). В то же время, модель D4 демонстрирует наименьшее значение MAO (Рисунок Рисунок 54в) среди всех рассматриваемых вариантов параметризации уравнений (98-100).

Таблица 17— Сравнение точности различных вариантов параметризации уравнений (98-100) прогнозирования энтальпии сублимации, сообщаемые в литературе для обучающих и тестовых наборов

Уравнение	Метод	Размер обучающего набора	Размер тестового набора	CAO ^a	СКО ^b	MAO ^c	Источник
				кДж/моль			
(98)	P1	34	5	8.1/ 11.8	10.2/ 15.2	26.8/ 24.0	[133]
	R1	36	18	-/ 11.2	15.1/ 43.1	51.9/ 48.1	[134]
	P2	66	105	-/ 11.7	-	-	[138]
	R2	23	6	10.6/ 17.6	13.0/ 19.6	29.3/ 28.5	[135]
	J1	15	-	11.2	12.8	24.3	[273]
	J2	9	-	8.6	10.5	17.6	[273]
	K1	22	5	5.0/ 5.8	6.8/ 6.2	22.5/ 9.2	[274]
	D1	17	-	9.7	12.5	23.3	[278]
	D2	23	-	5.7	7.4	12.3	[276]
	D3	148	37	8.9/ 9.9	10.9/ 11.7	30.6/ 24.2	[136]
	L1 ^d	1131	260	8.4/ 14.2	12.2/ 25.9	75.5/ 133	[139]

			24	-/18.4	-/23.4	-/60	
(99)	D4	148	37	8.7/ 9.6	10.4/ 11.2	22.9/ 21.6	[136]
	D5	36	-	6.1	7.6	19.1	[277]
	Dall	12	13	8.8/ 10.4	10.9/ 12.5	24.7/ 23.0	[275]
	L2 ^d	1131	260	8.0/ 14.6	11.5/ 26.8	78.2/ 138	[139]
24			-/16.3	-/20.1	-/51		
(100)	D6	23	-	2.5	3.7	13.4	[257]
	D7	400	22	-/ 6.9	10.6/ 8.1	-/ 16.3	[137]

^a CAO – среднее абсолютное отклонение. ^b MAO – максимальное абсолютное отклонение. ^c СКО – среднеквадратичная ошибка. ^d Тестирование точности методов L1 и L2 выполнялось на двух независимых наборах данных. Значения отклонений для обучающего и тестового множества разделены через “/”.

Расчеты энтальпии сублимации по уравнению (100) и наборов коэффициентов D6 и D7 демонстрируют противоположные результаты. Метод D6 показывает максимальные значения CAO и СКО среди всех рассматриваемых, тогда как для D7 эти значения минимальны (Рисунок Рисунок 54). Полученные результаты, демонстрируют непригодность коэффициентов D6 для прогнозирования энтальпии сублимации ЭМ, так как они оптимизированы на множестве каркасных углеводородов (адамантанов) [257]. В то же время, точность метода D7 по MAO незначительно уступает D4 (68 и 54 кДж/моль, соответственно).

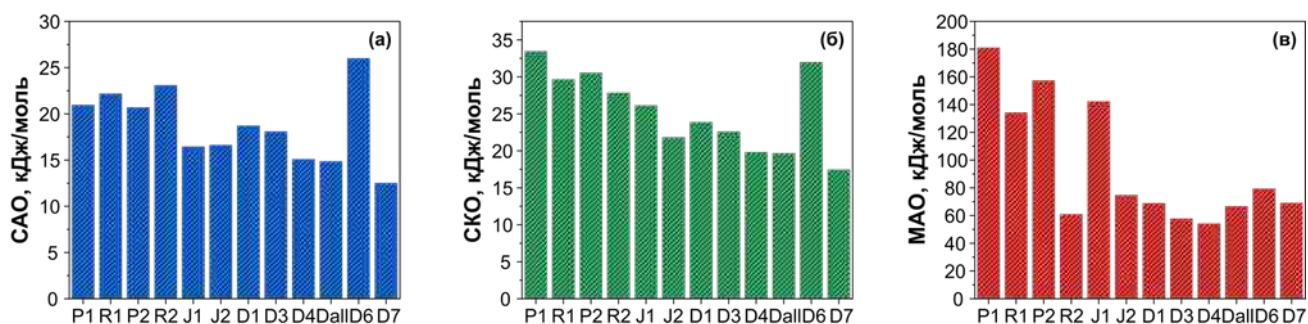


Рисунок 54 — Сравнительный анализ точности расчета энтальпии сублимации по уравнениям (98-100) с различными наборами корреляционных коэффициентов: (а) среднее абсолютное отклонение (CAO), (б) среднеквадратичная ошибка (СКО), (в) максимальное абсолютное отклонение (MAO)

Анализ результатов показывает, что наибольшее отклонение от экспериментальных значений (MAO) наблюдается для краун-эфира – дибензо-18-краун-6 (DB18C6) при использовании методов P1, R1, P2, J1, J2, D4, Dall (Таблица Таблица 16), однако для методов R2 и D3 максимальная ошибка соответствует НМХ, а для D6 гетероциклическому соединению –

1,2,9,10-тетранитродипиразол[1,5-d:5',1'-f][1,2,3,4]-тетразину (TNDPT). Таким образом, сравнительный анализ корреляционных уравнений молекулярного электростатического потенциала показывает, что наиболее достоверные значения энтальпии сублимации ЭМ позволяет рассчитать метод D7, предложенный Дорофеевой и др. [137].

Далее, используя уравнение (100) и набор коэффициентов D7, мы сравнили эффективность использования функционала B3LYP для расчета электронной структуры соединений с результатами, полученными по методу M06-2X. Из рисунка Рисунок 55 видно, что использование DFT функционалов B3LYP и M06-2X для расчета электронной структуры соединений и параметров электростатического потенциала приводит к аналогичным значениям энтальпии сублимации. Значение СКО для обоих функционалов составляет 17.5 кДж/моль. Максимальное отклонение наблюдается для 1,9-диазидо-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонана (DATN) и составляет 68.8 кДж/моль для B3LYP и 69.5 кДж/моль для M06-2X. Следовательно, функционал M06-2X подходит для прогнозирования энтальпии сублимации по уравнениям (98-100).

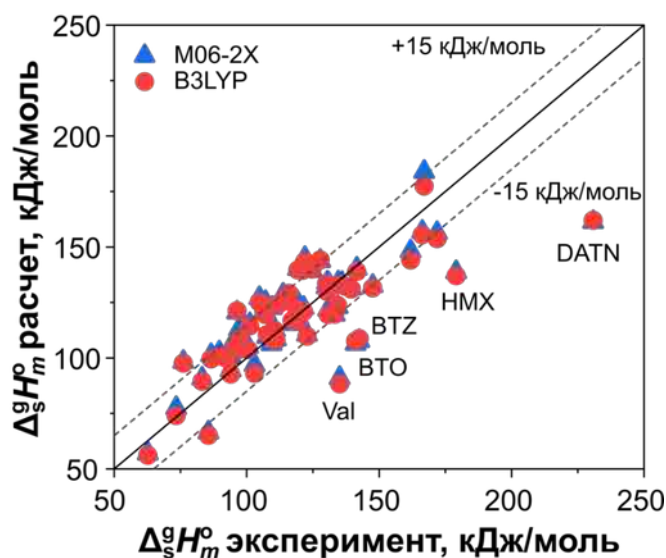


Рисунок 55 — Сопоставление значений энтальпии сублимации, рассчитанных по уравнению (3) и набора коэффициентов D7 и экспериментальных из работы [231]

5.3 Газофазная энтальпия образования С- и N- нитросоединений

Далее с использованием высокоточных квантовохимических расчетов и надежных термоаналитических экспериментов были определены достоверные значения термодинамических величин для С- и N- нитросоединений, исследованных в главах 3 и 4. Энтальпия образования в газовой фазе ($\Delta_f H_g^\circ$) для ВСНМХ, DNTP и DBT рассчитывалась с помощью многоуровневого процедуры W1-F12 и энергии атомизации (Таблица). Значения $\Delta_f H_g^\circ$ для DINGU и TNGU

определялись с помощью подхода изодесмических реакций с использованием энергии атомизации, рассчитанной методами W1-F12 и W2-F12. Использование изодесмических реакций обусловлено высокой вычислительной сложностью Wn-F12 расчетов для соединений, содержащих более 20 тяжелых атомов. Структурные формулы реагентов и продуктов рассматриваемых реакций представлены на рисунке Рисунок 56.

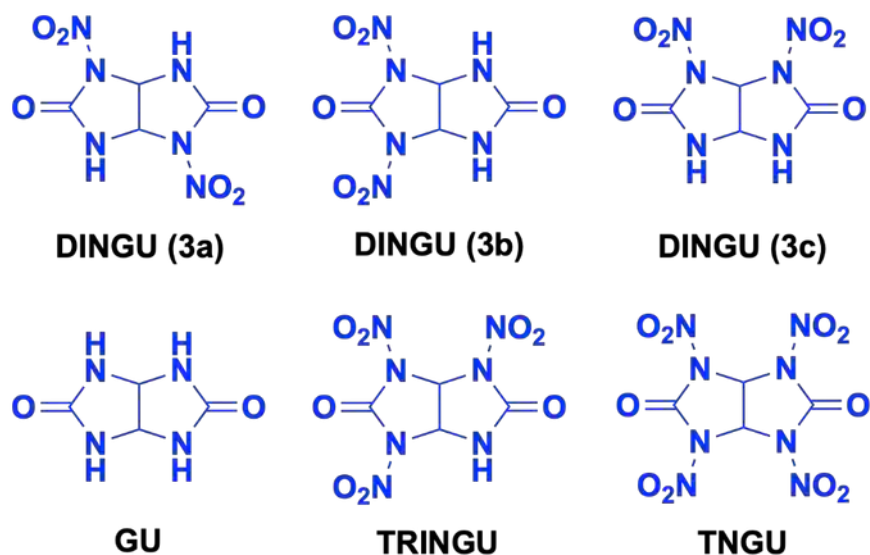


Рисунок 56 — Структурные формулы реагентов изодесмических реакций

Определение значений $\Delta_f H_g^\circ$ для нитрогликолурилов начали с тестирования расчетной процедуры изодесмических реакций на примере *цис*-изомеров DINGU **3a**, **3b** и **3c** (Рисунок Рисунок 25). Для этой цели рассмотрены реакции вида:



где GU – гликолурил и MONGU – мононитрогликолурил. Энтальпия изодесмической реакции (114) определялась методами W1-F12, W2-F12 и DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. Расчеты показывают, что различия между значениями энтальпии реакции (114), рассчитанной методами W1-F12 (-3.4 кДж/моль), W2-F12 (-3.6 кДж/моль) и DLPNO-CCSD(T) (-3.2 кДж/моль) составляет менее 0.5 кДж/моль. Таким образом, подтверждается взаимная согласованность между методиками Wn-F12 и DLPNO-CCSD(T). Полученные значения энтальпии образования по методам энергии атомизации и изодесмических реакций для изомера DINGU **3a** различаются менее чем на 1 кДж/моль (Таблица), что подтверждает корректность выбора вида изодесмических реакций и использования энтальпии реакции из расчетов DLPNO-CCSD(T). Рассчитанные значения энтальпии образования представлены в таблице .

Газофазная энтальпия образования TNGU определялась по аналогичной процедуре при помощи набора изодесмических реакций:





где TRINGU – тринитрогликолурил (Рисунок Рисунок 56). Изодесмические реакции (115 и 117) рассматривались для всех *цис*-изомеров DINGU **3a**, **3b** и **3c**. Значения энтальпии образования, рассчитанные по реакциям (115-117), различаются менее, чем на 3 кДж/моль, поэтому окончательное значение $\Delta_f H_g^\circ$ для TNGU получено путем усреднения (Таблица).

Значения энтальпии образования дополнительно были определены с помощью полуэмпирического метода AIQM1. Из таблицы видно, что наибольшие отклонения между результатами высокоточных расчетов Wn-F12 и AIQM1 наблюдаются для бициклических нитраминов TNGU и BCHMX, которые составляют 31 и 20 кДж/моль. В то же время, величина отклонения для других рассматриваемых соединений не превышает 10 кДж/моль. Полученные результаты подтверждают выводы раздела 5.1.

Таблица 18 — Энтальпия образования в газовой ($\Delta_f H_g^\circ$), рассчитанная различными методами

Соединение	$\Delta_f H_g^\circ$, кДж/моль				
	W1-F12	W2-F12	W1-F12*	W2-F12*	AIQM1
BCHMX	318.7	-	-	-	338.2
GU	-308.4	-309.2	-	-	-313.1
MONGU	-232.4	-234.2	-	-	-232.7
DINGU (3a)	-152.8	-155.7	-153.2	-156.1	-146.2
DINGU (3b)	-142.0	-	-142.8	-	-142.9
DINGU (3c)	-122.3	-	-124.9	-	-121.9
TRINGU	-29.6	-	-	-	-26.0
TNGU	-	-	91.8	85.2	116.1
DNTP	308.6	-	-	-	318.6
DBT	308.1	-	-	-	316.7

*Значения, полученные с использованием изодесмических реакций (114-117).

5.4 Экспериментальное определение энтальпии сублимации С- и N- нитросоединений

Линейный нагрев бициклических нитраминов при скорости 5 К/мин и давлении 0.1 МПа приводит к экзотермическим эффектам разложения, которым соответствует значительная потеря массы образцов (Рисунок Рисунок 8 и Рисунок 19). В связи с этим, для определения энтальпии сублимации ($\Delta_s^g H_m^\circ$) требуется проведение ТГА экспериментов при пониженном давлении, которое позволяет наблюдать сублимацию образцов до термического разложения. Значение энтальпии сублимации для BCHMX определено по данным термогравиметрических экспериментов при давлении 0.2 Па и скоростях нагрева 0.2-1 К/мин (Рисунок Рисунок 57). Рассчитанное значение по уравнению (61) составляет $\Delta_s^g H_m^\circ = 134.7 \pm 2.5$ кДж/моль (Таблица Таблица 19). В то же время, эндотермические эффекты сублимации DINGU и TNGU не удается наблюдать даже при пониженном давлении (0.2 Па) из-за низкого давления

насыщенных паров. Поэтому значение $\Delta_s^g H_m^\circ$ для нитрогликолурилов оценивалось с помощью полуэмпирического уравнения (65), где вместо температуры плавления T_m использовалась экстраполированная температура начала разложения, определенная по кривым ДСК при скорости нагрева 5 К/мин (Таблица Таблица 19).

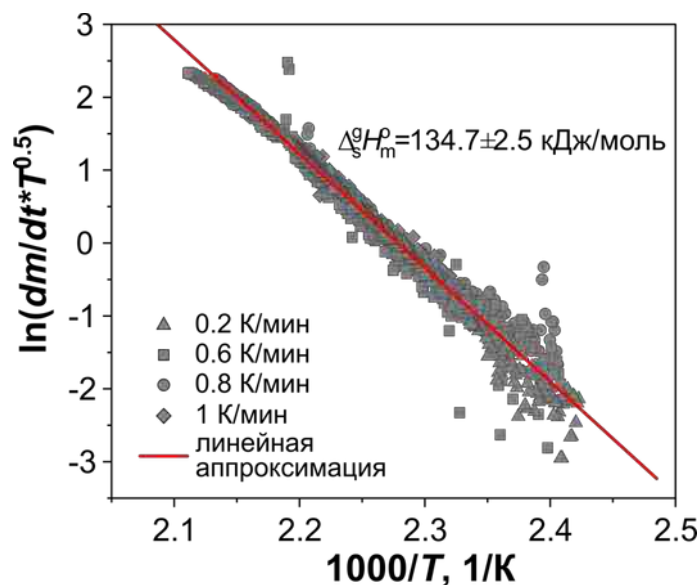


Рисунок 57 — Экспериментальные данные потери массы образца при сублимации ВСНМХ, преобразованные согласно уравнению (61)

Термограммы образцов DNTP и DBT, полученные при нагреве с постоянной скоростью при давлении 0.1 МПа (Рисунки Рисунок 33 и Рисунок 40), демонстрируют эндотермические эффекты испарения. Сопоставление кривых ДСК при атмосферном и повышенном давлении показывает, что испарение образцов ЭМ происходит при более низкой температуре, чем начало подъема кривых ДСК, соответствующее экзотермическим эффектам разложения при той же скорости нагрева. Следовательно, термическое разложение не оказывает влияния на величину энтальпии испарения $\Delta_s^g H_m^\circ$, определяемую при атмосферном давлении согласно алгоритму, описанному в разделе 2.1.3. В результате анализа экспериментальных данных (Рисунок Рисунок 58) установлены значения энтальпии испарения, составляющие $\Delta_s^l H_m^\circ = 104.8 \pm 8.1$ кДж/моль для DNTP и $\Delta_s^l H_m^\circ = 99.1 \pm 1.9$ кДж/моль для DBT. Далее для нахождения энтальпии сублимации величина энтальпии испарения дополнялась значением теплоты плавления $\Delta_s^l H_m^\circ$, установленной по данным ДСК при повышенном давлении 2.0 МПа и скорректированной на нормальные условия ($\Delta_s^l H_m^\circ = 13.79 \pm 1.6$ кДж/моль для DNTP и $\Delta_s^l H_m^\circ = 17.7 \pm 1.3$ кДж/моль для DBT). Полученные экспериментальные значения $\Delta_s^g H_m^\circ$ и эмпирическая оценка по уравнению (65) для всех соединений представлены в таблице Таблица 19.

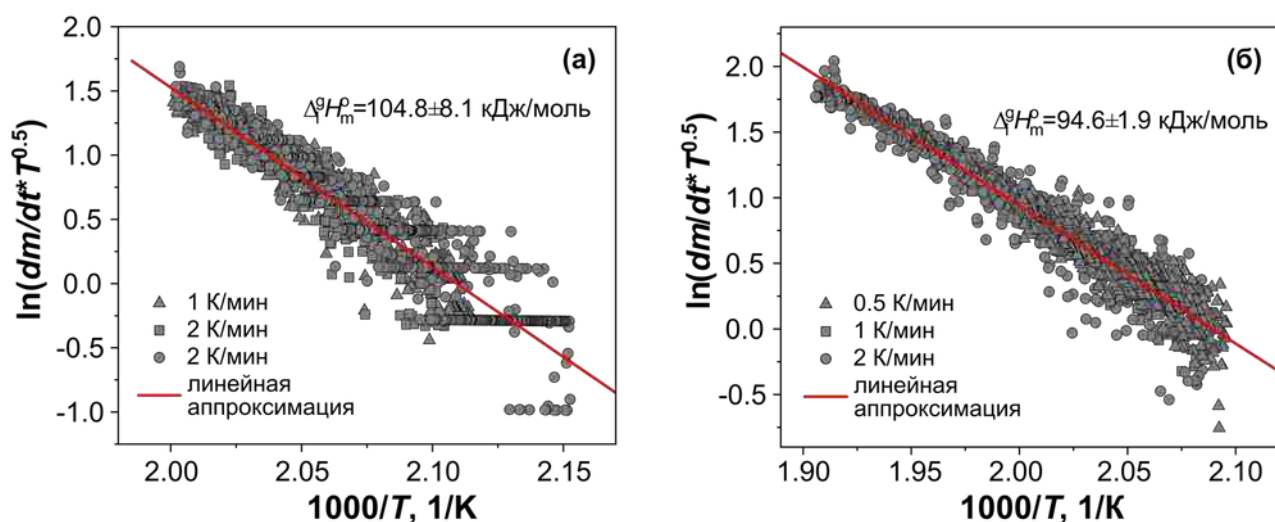


Рисунок 58 — Экспериментальные данные потери массы образца при испарении для DNTP (а) и DBT (б), преобразованные по уравнению (61)

Значения энтальпии сублимации также были оценены с помощью эмпирического уравнения Дорофеевой (100) и набора коэффициентов D7 (Таблица Таблица 16). Сопоставление экспериментальных значений и теоретических оценок показывает, что наибольшее отклонение наблюдается для DBT и составляет 14.4 кДж/моль (Таблице Таблица 19), что удовлетворяет СКО метода D7, установленному на тестовом наборе (Рисунок Рисунок 54). В тоже время, полуэмпирическое уравнение (65) дает более точные значения для С-нитросоединений с отклонением 4 и 6 кДж/моль.

Таблица 19 — Энтальпия сублимации $\Delta_s^g H_m^\circ$ С- и N- нитросоединений, установленная при помощи различных методов

Соединение	$\Delta_s^g H_m^\circ$, кДж/моль ^a	$\Delta_s^g H_m^\circ$, кДж/моль ^b	$\Delta_s^g H_m^\circ$, кДж/моль ^c
ВСНМХ	134.7 ± 2.5	164.6	125.3
DINGU	-	143.6	125.0
TNGU	-	153.4	126.8
DNTP	118.7 ± 9.7	124.2	110.1
DBT	116.7 ± 3.2	120.8	102.3

^a Значения получены по данным термогравиметрических экспериментов.

^b Значения получены с помощью модифицированного уравнения Трутона-Вильямса (65).

^c Значения получены с помощью эмпирической оценки по уравнению Дорофеевой (100).

5.5 Оценка твердофазной энтальпии образования С- и N- нитросоединений

Значения стандартной энтальпии образования в твердой фазе получены путем комбинации газофазной энтальпии образования, установленной из квантовохимических расчетов, и энтальпии сублимации, полученной из термоаналитических экспериментов согласно уравнению (1). Рассчитанные значения $\Delta_f H_m^\circ(s)$ вместе с литературными данными представлены в таблице. Полученное значение $\Delta_f H_m^\circ(s)$ для ВСНМХ наиболее близко к

экспериментальной величине, сообщаемой Матюшиным (206 кДж/моль) [80]. Энтальпия образования нитрогликолурилов близка к величинам, сообщаемым Клапотке и соавторами (-282 кДж/моль для DINGU и -40 кДж/моль для TNGU) [64], которые получены путем комбинации газофазной энтальпии из расчетов CBS-4М и оценки энтальпии сублимации по правилу Трутона. В то же время, различия между рассчитанными и литературными значениями $\Delta_f H_m^\circ(s)$ для DNTP и DBT составляют менее 10 кДж/моль. Достоверность полученных значений твердофазной энтальпии образования обусловлена использованием надежной тщательно протестированной методики [231], включающей высокоточные квантовохимические расчеты и современные термоаналитические эксперименты.

Таблица 20 — Сравнение значений твердофазной энтальпии образования, рассчитанных в данной работе с литературными значениями

Соединение	$\Delta_f H_m^\circ(g)$, кДж/моль	$\Delta_s^g H_m^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f H_m^\circ(s)$, кДж/моль	
			Рассчитанные значения	Литературные данные
BSHMX	318.7 ^a	134.7 ^d	184.1	125 [57] 206 [58] 237 [59] 296 [60]
DINGU	-155.7 ^b	143.6 ^e	-296.4	-313 [61] -344 [58] -192 [62] -177 [63] -282 [64]
TNGU	85.2 ^c	153.4 ^e	-61.6	50 [58] 16 [58] -33 [58] -292 [57] 57 [61] 42 [65] -40 [64]
DNTP	308.6 ^a	118.7 ^d	189.9	192 [66]
DBT	308.1 ^a	116.7 ^d	191.4	179 [66]

^a Значения $\Delta_f H_m^\circ(g)$, рассчитанные методом W1-F12. ^b Значения $\Delta_f H_m^\circ(g)$, рассчитанные методом W2-F12. ^c Значения $\Delta_f H_m^\circ(g)$, рассчитанные с помощью подхода изодесмических реакций с использованием результатов метода W2-F12. ^d Значения $\Delta_f H_m^\circ(g)$, полученные по данным термогравиметрических экспериментов. ^e Значения $\Delta_f H_m^\circ(g)$, полученные с помощью модифицированного метода Трутона- Вильямса.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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

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

3. Определены ранее не обсуждавшиеся в литературе вторичные реакции термического разложения бициклических нитраминав. Доминирующим мономолекулярным каналом разложения первичного радикального продукта является разрыв мостиковой C-C связи с последующим быстрым отщеплением нитрогруппы. При концентрациях, соответствующих кристаллической плотности и температурах ниже ~600 К для ВСНМХ и TNGU, а также ~860 К для DINGU, доминирующей является бимолекулярная реакция отрыва атома водорода первичным радикальным продуктом от молекулы исходного нитрамина.

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

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю Киселеву Виталию Георгиевичу за неоценимую помощь и поддержку при выполнении работы. Автор благодарит Пивкину Алевтину Николаевну за возможность проведения междисциплинарных исследований в лаборатории энергетических материалов ФИЦ ХФ РАН, мудрые советы и конструктивную критику при обсуждении работы. Автор выражает признательность Муравьеву Никите Вадимовичу за помощь в освоении методов термокинетического анализа, активное участие в обсуждении работы и ценные предложения, способствовавшие развитию данной работы. Автор благодарит Моногарова Константина Александровича за обучение основам термического анализа и техническую поддержку при проведении экспериментов. Автор благодарен всему коллективу лаборатории энергетических материалов ФИЦ ХФ РАН за дружелюбную атмосферу и поддержку. Автор выражает признательность Горн Маргарите Викторовне за ценные консультации по вопросам квантовохимических расчетов и Горбунову Дмитрию Евгеньевичу за техническую поддержку расчетов на вычислительном кластере.

Автор выражает огромную благодарность родителям Мельникову Никите Пимоновичу и Мельниковой Татьяне Павловне за поддержку, терпение и одобрение выбранного курса жизненного пути. Автор также выражает большую признательность друзьям Габову Артему, Грибову Никите, Гуторовой Александре, Маренину Алексею, Маслову Денису, Намжилову Бато и Шафиеву Альберту за моральную поддержку и ценные жизненные советы в трудные моменты, возникавшие при прохождении данного пути.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Злотин С.Г. Нитросоединения — структурная основа перспективных энергоемких материалов и многоцелевые реагенты для органического синтеза / С.Г. Злотин, И.Л. Далингер, Н.Н. Махова, В.А. Тартаковский // *Успехи химии*. – 2020. – Т. 89. – № 1. – С. 1–54.
2. Kuchurov I.V. Prospective Symbiosis of Green Chemistry and Energetic Materials / I.V. Kuchurov, M.N. Zharkov, L.L. Fershtat, N.N. Makhova, S.G. Zlotin // *ChemSusChem*. – 2017. – Vol. 10. – № 20. – P. 3914–3946.
3. Larin A.A. Energetic heterocyclic N-oxides: synthesis and performance / A.A. Larin, L.L. Fershtat // *Mendeleev Commun.* – 2022. – Vol. 32. – № 6. – P. 703–713.
4. Егоров М.П. Современные тенденции развития органической химии: вклад Института органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук / М.П. Егоров, В.П. Анаников, Э.Г. Баскир, С.Е. Боганов, В.И. Богдан, А.Н. Верещагин, В.А. Виль, И.Л. Далингер, А.Д. Дильман, О.Л. Елисеев, С.Г. Злотин, Е.А. Князева, В.М. Коган, Л.О. Кононов, М.М. Краюшкин, В.Б. Крылов, Л.М. Кустов, В.В. Левин, Б.В. Личицкий, М.Г. Медведев, Н.Э. Нифантьев, О.А. Ракитин, А.М. Сахаров, И.В. Свитанько, Г.А. Смирнов, А.Ю. Стахеев, М.А. Сыроешкин, А.О. Терентьев, Ю.В. Томилов, Е.В. Третьяков, И.В. Трушков, Л.Л. Ферштат, В.А. Чалый, В.З. Ширинян // *Изв. АН сер. хим.* – 2024. – Т. 73. – № 9. – С. 2423–2532.
5. Yetter R.A. Development of gas-phase reaction mechanisms for nitramine combustion / R.A. Yetter, F.L. Dryer, M.T. Allen, J.L. Gatto // *J. Propuls. Power.* – 1995. – Vol. 11. – № 4. – P. 683–697.
6. Beckstead M.W., Puduppakkam K., Thakre P., Yang V. Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2007. – Vol. 33. – № 6. – P. 497–551.
7. Zhang H. Modeling the combustion chemistry of typical nitramine monopropellants: A critical review / H. Zhang, Y. Zhang, X. Zhang // *FirePhysChem.* — 2025. — P. S2667134425000549.
8. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ / К.К. Андреев. – Москва: Наука, 1966. – 346 с.
9. Agrawal J.P. High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics. High energy materials / J.P. Agrawal — Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 464 p.
10. O’Sullivan O.T. Properties and Promise of Catenated Nitrogen Systems As High-Energy-Density Materials / O.T. O’Sullivan, M.J. Zdilla // *Chem. Rev.* – 2020. – Vol. 120. – № 12. – P. 5682–5744.
11. Benhammada A. Thermal decomposition of energetic materials using TG-FTIR and TG-MS: a state-of-the-art review / A. Benhammada, D. Trache // *Appl. Spectrosc. Rev.* – 2019. – P. 1–54.
12. Gao H. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019) / H. Gao, Q. Zhang, J.M. Shreeve // *J. Mater. Chem. A.* – 2020. – Vol. 8. – № 8. – P. 4193–4216.

13. Badgujar D.M. Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview / D.M. Badgujar, M.B. Talawar, S.N. Asthana, P.P. Mahulikar // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 151. – № 2–3. – P. 289–305.
14. Ma Q. Strategies for constructing melt-castable energetic materials: A critical review / Q. Ma, Z. Zhang, W. Yang, W. Li, J. Ju, G. Fan // *Energetic Materials Frontiers.* – 2021. – Vol. 2. – № 1. – P. 69–85.
15. Agrawal J.P. Recent trends in high-energy materials / J.P. Agrawal // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 1998. – Vol. 24. – № 1. – P. 1–30.
16. Ravi P. Review on Melt Cast Explosives / P. Ravi, D.M. Badgujar, G.M. Gore, S.P. Tewari, A.K. Sikder // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2011. – Vol. 36. – № 5. – P. 393–403.
17. Viswanath D.S. Emerging Energetic Materials: Synthesis, Physicochemical, and Detonation Properties / D.S. Viswanath, T.K. Ghosh, V.M. Boddu – Springer Dordrecht, 2018. – 478 p.
18. Muravyev N.V. Progress and performance of energetic materials: open dataset, tool, and implications for synthesis / N.V. Muravyev, D.R. Wozniak, D.G. Piercey // *J. Mater. Chem. A.* – 2022. – Vol. 10. – № 20. – P. 11054–11073.
19. Sućeska M. Calculation of Detonation Parameters by EXPLO5 Computer Program / M. Sućeska // *Materials Science Forum.* — 2004. — Vol. 465-466. – P. 325–330.
20. Cheetah: A Next Generation Thermochemical Code / Fried L., Souers P. – Livermore, Lawrence Livermore National Laboratory, 1994. – 27 p.
21. Kamlet M.J. Chemistry of Detonations. I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C–H–N–O Explosives / M.J. Kamlet, S.J. Jacobs // *J. Chem. Phys.* – 1968. – Vol. 48. – № 1. – P. 23–35.
22. Keshavarz M.H. The properties of energetic materials: sensitivity, physical and thermodynamic properties / M.H. Keshavarz, T.M. Klapötke. – Berlin: De Gruyter, 2018. – 193 p.
23. Khakimov D.V. Thermochemistry and crystal structure predictions of energetic derivatives of formamidinium salts / D.V. Khakimov, T.S. Pivina // *New J. Chem.* – 2023. – Vol. 47. – № 7. – P. 3535–3540.
24. Zeman S. Sensitivities of High Energy Compounds/ S. Zeman // *High Energy Density Materials: Structure and Bonding* / ed. T.M. Klapötke. –Springer Berlin, Heidelberg, 2007. – Vol. 125. – P. 195–271.
25. Muravyev N.V. Sensitivity of energetic materials: Evidence of thermodynamic factor on a large array of CHNOFCl compounds / N.V. Muravyev, D.B. Meerov, K.A. Monogarov, I.N. Melnikov, E.K. Kosareva, L.L. Fershtat, A.B. Sheremetev, I.L. Dalinger, I.V. Fomenkov, A.N. Pivkina // *Chemical Engineering Journal.* – 2021. – Vol. 421. – P. 129804.

26. Шу Ю. Механизм термического разложения вторичных нитраминов / Ю. Шу, Б.Л. Корсунский, Г.М. Назин // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73. – № 3. – С. 320–335.
27. Brill T.B. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives / T.B. Brill, K.J. James // *Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 93. – № 8. – P. 2667–2692.
28. Назин Г.М. Термическое разложение алифатических нитросоединений / Г.М. Назин, Г.Б. Манелис // *Успехи химии*. – 1994. – Т. 63. – № 4. – С. 327–337.
29. Смирнов Л.П. Химическая физика разложения энергетических материалов. Проблемы и перспективы / Л.П. Смирнов // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73. – № 11. – С. 1210–1232
30. Назин Г.М. Термическая стабильность высокоэнергетических соединений / Г.М. Назин, В.Г. Прокудин, Г.Б. Манелис // *Изв. АН сер. хим.* – 2000. – Т. 49. – № 2. – С. 201–204.
31. Oxley J.C. A survey of the thermal stability of energetic materials / J.C. Oxley // *Theoretical and Computational Chemistry*. – Elsevier, 2003. – Vol. 12. – P. 5–48.
32. Назин Г.М. Определение термической стабильности взрывчатых веществ методом опорного ряда / Г.М. Назин, Б.Л. Корсунский // *Химическая физика*. – 2021. – Т. 15. – № 3. – P. 53–59.
33. Patidar L. 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 / L. Patidar, M. Khichar, S.T. Thynell // *Combust. Flame*. – 2020. – Vol. 212. – P. 67–78.
34. Beckstead M.W. Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients / M.W. Beckstead, K. Puduppakkam, P. Thakre, V. Yang // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2007. – Vol. 33. – № 6. – P. 497–551.
35. Khichar M. Improvement and validation of a detailed reaction mechanism for thermal decomposition of RDX in liquid phase / M. Khichar, L. Patidar, S.T. Thynell // *Combust. Flame*. – 2018. – Vol. 198. – P. 455–465.
36. Behrens R. Thermal decomposition processes of energetic materials in the condensed phase at low and moderate temperatures / R. Behrens // *Advanced Series in Physical Chemistry. Overviews of Recent Research on Energetic Materials*. – World Scientific, 2005. – Vol. 16. — P. 29-73.
37. Манелис Г.Б. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов. – Москва: Наука, 1995. – 224 с.
38. Дубовицкий Ф.И. Кинетика термического разложения N-нитросоединений / Ф.И. Дубовицкий, Б.Л. Корсунский // *Успехи химии*. – 1981. – Т. 50. – № 10. – С. 1828–1871.
39. Дубихин В.В. Кинетика и механизм термического разложения нитропроизводных пиразола / В.В. Дубихин, Г.М. Назин, В.Г. Прокудин, З.Г. Алиев, И.А. Вацадзе, С.А. Шевелев, И.Л. Далингер // *Изв. АН сер. хим.* – 2015. – Т. 64. – № 1. – С. 126–131.

40. Назин Г.М. Влияние полярности растворителя на скорость термического разложения нитропиразолов / Г.М. Назин, В.В. Дубихин, И.Л. Далингер, А.И. Казаков, А.В. Набатова // *Химическая физика*. – 2021. – Т. 40. – № 1. – С. 30–36.
41. Назин Г.М. Зависимость скорости разложения фуруксанов от полярности растворителя / Г.М. Назин, А.И. Казаков, А.В. Набатова, Л.Л. Ферштат, А.А. Ларин // *Химическая физика*. – 2024. – Т. 43. – № 4. – С. 37–42.
42. Буров Ю.М. Торможение мономолекулярных реакций в твердой фазе / Ю.М. Буров, Г.М. Назин, Г.Б. Манелис // *Изв. АН сер. хим.* – 1999. – Т. 48. – № 7. – С. 1261–1265.
43. Franchimont A.P.N. Quelques nouveaux dérivés de l'urée / A.P.N. Franchimont, E.A. Klobbie // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. – 1888. – Vol. 7. – № 1. – P. 12–24.
44. Patent FR 2435651. Tetranitroglycoluril for Explosives: / J. Boileau, J.M.L. Emeury, P.A. Kehren, 21.02.1975.
45. Patent US 4487938. Tetranitroglycoluril and Method of Preparation Thereof / J. Boileau, J.M.L. Emeury, P.A. Kehren, 11.12.1984.
46. Koppes W.M. Synthesis and structure of some peri-substituted 2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octanes / W.M. Koppes, M. Chaykovsky, H.G. Adolph, R. Gilardi, C. George // *J. Org. Chem.* – 1987. – Vol. 52. – № 6. – P. 1113–1119.
47. Patent US 5659032. Process for the synthesis of 2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetraazabicyclo (3.3.0)-octane / G. Eck, M. Piteau, 19.08.1997.
48. Zhongji P. The Synthetic Study of Tetranitroglycoluril and Its Hydrolized Product / P. Zhongji, W. Daozheng // *Acta Armamentarii* – 1980. – Vol. 1. – № 3. – P. 23–27.
49. Boileau J. Dérivés nitrés acétylés du glycolurile / J. Boileau, M. Carail, E. Wimmer, R. Gallo, M. Pierrot // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 1985. – Vol. 10. – № 4. – P. 118–120.
50. Sherrill W.M. Method for the Synthesis of Tetranitroglycoluril from Imidazo-[4,5-*d*]-imidazoles with Loss of Dinitrogen Oxide / W.M. Sherrill, E.C. Johnson, J.E. Banning // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2014. – Vol. 39. – № 5. – P. 670–676.
51. Zheng Z.-H. Modified synthesis and thermal analysis of tetranitroglycoluril / Z.-H. Zheng, J.-L. Wang, Y.-X. Li, Y.-H. Wang, D.-L. Cao // *Chin. J. Energ. Mater.* 2015. – Vol. 23. – № 5. – P. 438–442.
52. Zharkov M.N. Nitration of glycoluril derivatives in liquid carbon dioxide / M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin, V.A. Tartakovsky // *Mendeleev Commun.* – 2015. – Vol. 25. – № 1. – P. 15–16.
53. Klasovity D. cis-1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-*d*]imidazole (BCHMX), its properties and initiation reactivity / D. Klasovity, S. Zeman, A. Růžička, M. Jungová, M. Roháč // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 164. – № 2–3. – P. 954–961.

54. Gilardi R. *cis*-2,4,6,8-Tetranitro-1*H*,5*H*-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane, the energetic compound 'bicyclo-HMX' / R. Gilardi, J.L. Flippen-Anderson, R. Evans // *Acta Crystallogr. E.* – 2002. – Vol. 58. – № 9. — P. 972-974.
55. Deschamps J.R. Thermal Expansion of HMX / J.R. Deschamps, M. Frisch, D. Parrish // *J. Chem. Crystallogr.* – 2011. – Vol. 41. – № 7. – P. 966–970.
56. Nielsen A.T. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines / A.T. Nielsen, A.P. Chafin, S.L. Christian, D.W. Moore, M.P. Nadler, R.A. Nissan, D.J. Vanderah, R.D. Gilardi, C.F. George, J.L. Flippen-Anderson // *Tetrahedron.* – 1998. – Vol. 54. – № 39. – P. 11793–11812.
57. Golfier M. New Energetic Molecules and Their Applications in Energetic Materials / M. Golfier, H. Graindorge, Y. Longvialle, H. Mace // *Proc. 29th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 1998.* – P. 3.
58. Kempa P. B., Bathelt H., Volk F., Weindel M., *ICT Database of Thermochemical Values, Version 7.0, 2004.*
59. Elbeih A. Sensitivity and Detonation Characteristics of Selected Nitramines Bonded by Sylgard Binder / A. Elbeih, Mohamed M. M., T. Wafy // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2016. – Vol. 41. – № 6. – P. 1044–1049.
60. Zeman S. *cis*-1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-*d*]imidazole (BCHMX) as a part of explosive mixtures / S. Zeman, A.K. Hussein, A. Elbeih, M. Jungova // *Def. Technol.* – 2018. – Vol. 14. – № 5. – P. 380–384.
61. Kehren J.P. Explosives Nouveaux de la Famille du Glycoluril / J.P. Kehren // *Proc. Int. Annual Conference of ICT, 1976.*
62. Deneuille P. Comparison of TATB and DINGU Explosive Properties / P. Deneuille, C. Gaudin, Y. de Longueville, J. Mala // *Proceedings Seventh Symposium (Intl.) on Detonation. Annapolis, Maryland, 1981* – P. 540-547.
63. Stinecipher M.M. Sensitivity and Performance Characterization of DINGU / M.M. Stinecipher, L.A. Stretz // *Proceedings Eighth Symposium (Intl.) on Detonation. New Mexico, 1985* – P. 351-356.
64. Fischer D. Oxalylhydrazinium Nitrate and Dinitrate—Efficiency Meets Performance / D. Fischer, T.M. Klapötke, J. Stierstorfer // *J. Energ. Mater.* – 2014. – Vol. 32. – № 1. – P. 37–49.
65. Turkel M.-L. Application du code thermochimique carte: études de sensibilité et comparaison à des résultats de relèvement de cylinder HDP IV / Turkel M.-L., Charlet F., et al. // *Proc. Actes du Quatrième Symposium International sur le Comportement des Milieux Denses sous Hautes Pressions Dynamiques, Tours, France, 1995.*
66. Bastrakov M.A. Synthesis of new 2-substituted 6,8-dinitro[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyridines / M.A. Bastrakov, A.M. Starosotnikov, I.V. Fedyanin, I.L. Dalinger // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2021. – Vol. 57. – № 1. – P. 95–98.

67. Степанов Р.С. Кинетика термораспада некоторых *n*-нитраминов с двумя конденсированными пятичленными циклами / Р.С. Степанов, Л.А. Круглякова, А.М. Астахов // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – № 12. – С. 2063.
68. Гончаров Т.К. Термическое разложение *cis*-2,4,6,8-тетранитро-1H,5H-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октана / Т.К. Гончаров, В.В. Дубихин, Г.М. Назин, В.Г. Прокудин, З.Г. Алиев // Изв. АН сер. хим. – 2011. – Т. 60. – № 6. – С. 1113–1118.
69. Yan Q.-L. Thermodynamic properties, decomposition kinetics and reaction models of BCHMX and its Formex bonded explosive / Q.-L. Yan, S. Zeman, R. Svoboda, A. Elbeih // Thermochim. Acta. – 2012. – Vol. 547. – P. 150–160.
70. Elbeih A. Kinetic Parameters of PBX Based on *Cis*-1,3,4,6-tetranitroocta-hydroimidazo-[4,5-d]imidazole Obtained by Isoconversional Methods using Different Thermal Analysis Techniques / A. Elbeih, M. Abd-Elghany, T.M. Klapötke // Propellants Explos. Pyrotech. – 2017. – Vol. 42. – № 5. – P. 468–476.
71. Zeman S. Thermogravimetric analysis of some nitramines, nitrosamines and nitroesters / S. Zeman // Thermochim. Acta. – 1993. – Vol. 230. – P. 191–206.
72. Khire V. Spectro-thermal decomposition study of 1,4-dinitroglycoluril (DINGU) / V. Khire, M. Talawar, K. Prabhakaran, T. Mukundan, E. Kurian // J. Hazard. Mater. – 2005. – Vol. 119. – № 1–3. – P. 63–68.
73. Zhao F.-Q. Kinetics and mechanism of the exothermic first-stage decomposition reaction of dinitroglycoluril / F.-Q. Zhao, H. Rong-Zu, P. Chen, Y. Luo, S.-L. Gao, J.-R. Song, Q.-Z. Shi // Chin. J. Chem. – 2010. – Vol. 22. – № 7. – P. 649–652.
74. Chen F. A first-principles investigation of the hydrogen bond interaction and the sensitive characters in *cis*-1,3,4,6-tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole: Structural and Electronic Properties of BCHMX Crystal / F. Chen, X.-L. Cheng // Int. J. Quantum Chem. – 2011. – Vol. 111. – № 15. – P. 4457–4464.
75. Ye C.-C. Initial Decomposition Reactions of Bicyclo-HMX [BCHMX or *cis* -1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5- *d*]imidazole] from Quantum Molecular Dynamics Simulations / C.-C. Ye, Q. An, W.A. Goddard, T. Cheng, S. Zybin, X. Ju // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119. – № 5. – P. 2290–2296.
76. Türker L. Ab initio and DFT study on 1,4-dinitroglycoluril configurational isomers: *cis*-DINGU and *trans*-DINGU / L. Türker, T. Atalar // J. Hazard. Mater. – 2006. – Vol. 137. – № 1. – P. 47–56.
77. Москвина Е.С. Изучение устойчивости циклических *n*-нитраминов квантово-химическими методами / Е.С. Москвина, Т.В. Петухова // Современные проблемы естественных наук и медицины Сборник статей Всероссийской научной конференции с международным участием. Йошкар-Ола, 2021. – С. 506–509.

78. Boileau J. Structure of 1,4-dinitroglycoluril / J. Boileau, E. Wimmer, R. Gilardi, M.M. Stinecpher, R. Gallo, M. Pierrot // *Acta Crystallogr. C.* – 1988. – Vol. 44. – № 4. – P. 696–699.
79. Türker L. A DFT study on TNGU isomers and aluminized cis -TNGU composites / L. Türker // *Def. Technol.* – 2018. – Vol. 14. – № 2. – P. 109–118.
80. Türker L. Trans -dinitroglycoluril isomers-A DFT treatment / L. Türker // *Def. Technol.* – 2017. – Vol. 13. – № 1. – P. 6–15.
81. Sinditskii V.P. Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave / V.P. Sinditskii, V.Yu. Egorshchikov, V.V. Serushkin, A.I. Levshenkov, M.V. Berezin, S.A. Filatov, S.P. Smirnov // *Thermochim. Acta.* — 2009. — Vol. 496. — № 1-2. — P. 1–12.
82. Koga N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics / N. Koga, S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favregeon, N.V. Muravyev, L.A. Perez-Maqueda, C. Saggese, P.E. Sánchez-Jiménez // *Thermochim. Acta.* – 2023. – Vol. 719. – P. 179384.
83. Oyumi Y. Thermal Decomposition of Energetic Materials XXVIII. Predictions and results for nitramines of bis-imidazolidinedione: DINGU, TNGU and TDCD / Y. Oyumi, T.B. Brill // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 1988. – Vol. 13. – № 3. – P. 69–73.
84. Yinon J. Mass spectral fragmentation pathways in some glycoluril-type explosives. A study by collision-induced dissociation and isotope labeling / J. Yinon, S. Bulusu, T. Axenrod, H. Yazdekhashti // *Organic Mass Spectrometry* – 1994. – Vol. 29. – № 11. – P. 625–631.
85. Starosotnikov A.M. Synthesis of N-Bridged 6,8-Dinitrotriazolo[1,5-a]pyridines / A.M. Starosotnikov, M.A. Bastrakov, D.A. Knyazev, I.V. Fedyanin, V.V. Kachala, I.L. Dalinger // *ChemistrySelect.* – 2019. – Vol. 4. – № 4. – P. 1510–1515.
86. Nietzki R. Die reduction des Pikramids / R. Nietzki, H. Hagenbach // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 1897. – Vol. 30. – № 1. – P. 539–545.
87. Coburn M.D. Nitro derivatives of 1-picrylbenzotriazole / M.D. Coburn // *J. Heterocycl. Chem.* – 1973. – Vol. 10. – № 5. – P. 743–746.
88. Altmann K.L. Chemistry of Tetraazapentalenes / K.L. Altmann, A.P. Chafin, L.H. Merwin, W.S. Wilson, R. Gilardi // *J. Org. Chem.* – 1998. – Vol. 63. – № 10. – P. 3352–3356.
89. Graham D. Controlled Synthesis of Electron Deficient Nitro-1H-benzotriazoles / D. Graham, C.J. McHugh, D.R. Tackley // *Heterocycles.* – 2002. – Vol. 57. – № 8. – P. 1461.
90. Ehlers D. Investigations of the Vicarious C-Aminations of 5,7-Dinitrobenzotriazole and 4,6-Dinitrobenzotriazol-3-ium-1-oxide and Their Energetic Properties / D. Ehlers, T.M. Klapötke, C. Pflüger // *Chem. Eur. J.* – 2015. – Vol. 21. – № 45. – P. 16073–16082.
91. Srinivas D. Synthesis of Amino, Azido, Nitro, and Nitrogen-Rich Azole-Substituted Derivatives of 1H-Benzotriazole for High-Energy Materials Applications / D. Srinivas, V.D. Ghule, S.P. Tewari, K. Muralidharan // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – № 47. – P. 15031–15037.

92. Klapötke T.M. Energetic Materials Based on 5,7-Dinitrobenzotriazole and 4,6-Dinitrobenzotriazole-3-ium 1-Oxide Derivatives / T.M. Klapötke, C. Pflüger, M.W. Reintinger // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2016. — Vol. 2016. — № 1. — P. 138–147.
93. Melnikov I.N. Thermal Stability of Energetic 6,8-Dinitrotriazolo[1,5-a]pyridines: Interplay of Thermal Analysis and Quantitative Quantum Chemical Calculations / I.N. Melnikov, V.G. Kiselev, M.A. Bastrakov, I.L. Dalinger, A.N. Pivkina // *Thermochim. Acta.* — 2022. — Vol. 717. — P. 179342.
94. Шарнин Г.П. Экспериментальное и теоретическое изучение термостабильности нитропиридинов / Г.П. Шарнин, В.В. Зверев, И.Ш. Сайфуллин, И.С. Гайсин, И.Ф. Фаляхов, В.В. Дубихин // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1981. — Т. 30. — № 3. — С. 521–524.
95. Li B. Theoretical calculations about nitro-substituted pyridine as high-energy-density compounds (HEDCs) / B. Li, M. Zhou, J. Peng, L. Li, Y. Guo // *J. Mol. Model.* — 2019. — Vol. 25. — № 1. — P. 23.
96. Матвеев В.Г. Разложение производных нитробензола в газовой фазе по радикальному механизму / В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.Б. Назин // *Изв. АН сер. хим.* — 1978. — № 4. — С. 783.
97. Gonzalez A.C. Mechanism of decomposition of nitroaromatics. Laser-powered homogeneous pyrolysis of substituted nitrobenzenes / A.C Gonzalez., C.W. Larson, D.F. McMillen, D.M. Golden // *J. Phys. Chem.* — 1985. — Vol. 89. — № 22. — P. 4809–4814.
98. Shao J. Density functional calculations of bond dissociation energies for removal of the nitrogen dioxide moiety in some nitroaromatic molecules / J. Shao, X. Cheng, X. Yang // *J. Mol. Struct.* — 2005. — Vol. 755. — № 1-3. — P. 127–130.
99. Kowhakul W. Thermal decomposition mechanisms of 1 H -1,2,4-triazole derivatives: A theoretical study / W. Kowhakul, D. Inoue, Y. Nakagawa, H. Masamoto, M. Shigematsu // *J. Loss Prev. Process Ind.* — 2017. — Vol. 50. — P. 37–54.
100. da Silva G. Retro-[3 + 2]-Cycloaddition Reactions in the Decomposition of Five-Membered Nitrogen-Containing Heterocycles / G. da Silva, J.W. Bozzelli // *J. Org. Chem.* — 2008. — Vol. 73. — № 4. — P. 1343–1353.
101. Lu M. Thermochemistry and Initial Decomposition Pathways of Triazole Energetic Materials / M. Lu, P. Zhou, Y. Yang, J. Liu, B. Jin, K. Han // *J. Phys. Chem. A.* — 2020. — Vol. 124. — № 15. — P. 2951–2960.
102. Bégué D. Iminocyclohexadienylidenes: Carbenes or Diradicals? The Hetero-Wolff Rearrangement of Benzotriazoles to Cyanocyclopentadienes and 1 H -Benzo[b]azirines / D. Bégué, H. Santos-Silva, A. Dargelos, C. Wentrup // *J. Phys. Chem. A.* — 2017. — Vol. 121. — № 32. — P. 5998–6003.
103. Wentrup C. Pyrolysis of benzotriazoles. 1-Acyl- and 1-alkoxycarbonylbenzotriazoles: Hetero-Wolff rearrangement to N-acyl- and N-alkoxycarbonyl-fulvenimines and free radical routes to

- cyanocyclopentadienes / C. Wentrup, B. Freiermuth, N. Aylward // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2017. – Vol. 128. – P. 187–195.
104. Larina L.I. Tautomerism and Structure of Azoles / L.I. Larina // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. — Elsevier, 2018. – Vol. 124. – P. 233–321.
106. Santa María D. The structure and properties of 5,6-dinitro-1H-benzotriazole / D. Santa María, R.M. Claramunt, M.C. Torralba, M.R. Torres, I. Alkorta, J. Elguero // *J. Mol. Struct.* – 2016. – Vol. 1113. – P. 153–161.
106. Quesada-Moreno M.M. The synergy of different solid-state techniques to elucidate the supramolecular assembly of two 1 *H*-benzotriazole polymorphs / M.M. Quesada-Moreno, J.R. Avilés-Moreno, J.J. López-González, J. Zúñiga Fco, D.S. María, R.M. Claramunt, F. Reviriego, I. Alkorta, J. Elguero // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 21. – № 36. – P. 19879–19889.
107. Wu C.J. Ab Initio Study of RDX Decomposition Mechanisms / C.J. Wu, L.E. Fried // *J. Phys. Chem. A*. – 1997. – Vol. 101. – № 46. – P. 8675–8679.
108. Chakraborty D. The Mechanism for Unimolecular Decomposition of RDX (1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazine), an ab Initio Study / D. Chakraborty, R.P. Muller, S. Dasgupta, W.A. Goddard // *J. Phys. Chem. A*. – 2000. – Vol. 104. – № 11. – P. 2261–2272.
109. Molt R.W. Gas phase RDX decomposition pathways using coupled cluster theory / R.W. Molt, T. Watson, A.P. Bazanté, R.J. Bartlett, N.G.J. Richards // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18. – № 37. – P. 26069–26077.
110. Shang F. Theoretical study on initial decomposition paths of energetic materials featuring RDX ring / F. Shang, Y. Shi, C. Wang, H. Liu, M. Lv // *Int. J. Quantum Chem.* – 2024. – Vol. 124. – № 1. – P. e27320.
111. Lewis J.P. Voth Ab Initio Calculations of Reactive Pathways for α -Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (α -HMX) / J.P. Lewis, K.R. Glaesemann, K. VanOpdorp, G.A. Voth // *J. Phys. Chem. A*. – 2000. – Vol. 104. – № 48. – P. 11384–11389.
112. Chakraborty D. Mechanism for Unimolecular Decomposition of HMX (1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine), an ab Initio Study / D. Chakraborty, R.P. Muller, S. Dasgupta, W.A. Goddard // *J. Phys. Chem. A*. – 2001. – Vol. 105. – № 8. – P. 1302–1314.
113. Zhang S. Theoretical Study of Mechanisms, Thermodynamics, and Kinetics of the Decomposition of Gas-Phase α -HMX (Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) / S. Zhang, H.N. Nguyen, T.N. Truong // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – Vol. 107. – № 16. – P. 2981–2989.
114. Patidar L. Identification of initial decomposition reactions in liquid-phase HMX using quantum mechanics calculations / L. Patidar, M. Khichar, S.T. Thynell // *Combust. Flame*. – 2018. – Vol. 188. – P. 170–179.

115. Ye L. Reaction mechanism and kinetic modeling of gas-phase thermal decomposition of prototype nitramine compound HMX / L. Ye, Z. Zhang, F. Wang, X. Wang, Y. Lu, L. Zhang // *Combust. Flame.* – 2024. – Vol. 259. – P. 113181.
116. Chen X., Predictive kinetics for the thermal decomposition of RDX / X. Chen, F.C. Goldsmith // *Proc. Combust. Inst.* – 2019. – Vol. 37. – № 3. – P. 3167–3173.
117. Patidar L. Quantum mechanics investigation of initial reaction pathways and early ring-opening reactions in thermal decomposition of liquid-phase RDX / L. Patidar, S.T. Thynell // *Combust. Flame.* – 2017. – Vol. 178. – P. 7–20.
118. Melius C.F. Thermochemistry of the decomposition of nitramines in the gas phase / C.F. Melius, J.S. Binkley // *Symposium (International) on Combustion.* – 1988. – Vol. 21. – № 1. – P. 1953–1963.
119. Melius C.F. Thermochemical Modeling: I. Application to Decomposition of Energetic Materials / C.F. Melius // *Chemistry and Physics of Energetic Materials.* – Dordrecht: Springer Netherlands, 1990. – P. 21–49.
120. Irikura K.K. Aminoxyl (Nitroxyl) Radicals in the Early Decomposition of the Nitramine RDX / K.K. Irikura // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – Vol. 117. – № 10. – P. 2233–2241.
121. Zhu S. Initial Steps and Thermochemistry of Unimolecular Decomposition of Oxadiazole Energetic Materials: Quantum Chemistry Modeling / S. Zhu, W. Yang, Q. Gan, C. Feng // *J. Phys. Chem. A.* – 2021. — Vol. 125. – № 36. – P. 7929–7939.
122. Zhu S. Comparative Quantum Chemistry Study on the Unimolecular Decomposition Channels of Pyrazole and Imidazole Energetic Materials / S. Zhu, W. Yang, Q. Gan, C. Feng // *J. Phys. Chem. A.* – 2021. – Vol. 125. – № 48. – P. 10340–10350.
123. Kiselev V.G. Tautomerism and Thermal Decomposition of Tetrazole: High-Level ab Initio Study / V.G. Kiselev, P.B. Cheblakov, N.P. Gritsan // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – Vol. 115. – № 9. – P. 1743–1753.
124. Muravyev N.V. Autocatalytic decomposition of energetic materials: interplay of theory and thermal analysis in the study of 5-amino-3,4-dinitropyrazole thermolysis / N.V. Muravyev, M.V. Gorn, I.N. Melnikov, K.A. Monogarov, B.L. Korsunskii, I.L. Dalinger, A.N. Pivkina, V.G. Kiselev // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022. – Vol. 24. – № 26. – P. 16325–16342.
125. Suntsova M.A. Use of G4 Theory for the Assessment of Inaccuracies in Experimental Enthalpies of Formation of Aliphatic Nitro Compounds and Nitramines / M.A. Suntsova, O.V. Dorofeeva // *J. Chem. Eng. Data.* – 2014. – Vol. 59. – № 9. – P. 2813–2826.
126. Parthiban S. Assessment of W1 and W2 theories for the computation of electron affinities, ionization potentials, heats of formation, and proton affinities / S. Parthiban, J.M.L. Martin // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 114. – № 14. – P. 6014–6029.

127. Martin J.M.L. Towards standard methods for benchmark quality *ab initio* thermochemistry—W1 and W2 theory / J.M.L. Martin, G. De Oliveira // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 111. – № 5. – P. 1843–1856.
128. Karton A. Explicitly correlated W_n theory: W1-F12 and W2-F12 / A. Karton, J.M.L. Martin // *J. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 136. – № 12. – P. 124114.
129. Karton A. A computational chemist's guide to accurate thermochemistry for organic molecules: A computational chemist's guide to accurate thermochemistry for organic molecules / A. Karton // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2016. – Vol. 6. – № 3. – P. 292–310.
130. Guo S. A review of quantum chemical methods for treating energetic molecules / S. Guo, J. Liu, W. Qian, W. Zhu, C. Zhang // *Energetic Materials Frontiers.* – 2021. – Vol. 2. – № 4. – P. 292–305.
131. Paulechka E. Efficient DLPNO–CCSD(T)-Based Estimation of Formation Enthalpies for C-, H-, O-, and N-Containing Closed-Shell Compounds Validated Against Critically Evaluated Experimental Data / E. Paulechka, A. Kazakov // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – Vol. 121. – № 22. – P. 4379–4387.
132. Nguyen A.L.P. Prediction of lattice energy of benzene crystals: A robust theoretical approach / A.L.P. Nguyen, T.G. Mason, B.D. Freeman, E.I. Izgorodina // *J. Comput. Chem.* – 2021. – Vol. 42. – № 4. – P. 248–260.
133. Politzer P. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation / P. Politzer, J.S. Murray, M. Edward Grice, M. Desalvo, E. Miller // *Mol. Phys.* – 1997. – Vol. 91. – № 5. – P. 923–928.
134. Rice B. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations / B. Rice // *Combustion and Flame.* – 1999. – Vol. 118. – № 3. – P. 445–458.
135. Byrd E.F.C. Improved Prediction of Heats of Formation of Energetic Materials Using Quantum Mechanical Calculations / E.F.C. Byrd, B.M. Rice // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – Vol. 110. – № 3. – P. 1005–1013.
136. Suntsova M.A. Prediction of enthalpies of sublimation of high-nitrogen energetic compounds: Modified Politzer model / M.A. Suntsova, O.V. Dorofeeva // *J. Mol. Graph. Model.* – 2017. – Vol. 72. – P. 220–228.
137. Rudakov G.F. Energetic compounds based on a new fused Bis[1,2,4]Triazolo[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-Tetrazine / G.F. Rudakov, V.P. Sinditskii, I.A. Andreeva, A.I. Botnikova, P.R. Veselkina, S.K. Kostanyan, N.V. Yudin, V.V. Serushkin, G.V. Cherkaev, O.V. Dorofeeva // *Chem. Eng. J.* – 2022. – Vol. 450. – P. 138073.
138. Politzer P. Computational prediction of standard gas, liquid, and solid-phase heats of formation and heats of vaporization and sublimation / P. Politzer, Y. Ma, P. Lane, M.C. Concha // *Int. J. Quantum Chem.* – 2005. – Vol. 105. – № 4. – P. 341–347.

139. Liu R. QSPR models for sublimation enthalpy of energetic compounds / R. Liu, Y. Tang, J. Tian, J. Huang, C. Zhang, L. Wang, J. Liu // *Chem. Eng. J.* – 2023. – Vol. 474. – P. 145725.
140. Vyazovkin S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli // *Thermochim. Acta.* – 2011. – Vol. 520. – № 1–2. – P. 1–19.
141. Oxley J.C. The Thermal Stability of Explosives / J.C. Oxley // *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry.* — Elsevier, 2003. – Vol. 2. – P. 349–369.
142. Henkin H. Rates of Explosive Decomposition of Explosives. Experimental and Theoretical Kinetic Study as a Function of Temperature / H. Henkin, R. McGill // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1952. – Vol. 44. – № 6. – P. 1391–1395.
143. Hsu P.C. Study of thermal sensitivity and thermal explosion violence of energetic materials in the LLNL ODTX system / P.C. Hsu, G. Hust, M.X. Zhang, T.K. Lorenz, J.G. Reynolds, L. Fried, H.K. Springer, J.L. Maienschein // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2014. – Vol. 500. – № 5. – 052019.
144. Chemical Reactivity Test (CRT) / F. Zaka. – Livermore, Lawrence Livermore National Laboratory, 2016. – 17 p.
145. Bodman G.T. Use of ARC in screening for explosive properties / G.T. Bodman, S. Chervin // *J. Hazard. Mater.* – 2004. – Vol. 115. – № 1–3. – P. 101–105.
146. Zeman S. A modified vacuum stability test in the study of initiation reactivity of nitramine explosives / S. Zeman, A. Elbeih, A. Hussein, T. Elshenawy, M. Jungova, Q.L. Yan // *Thermochimica Acta.* – 2017. – Vol. 656. – P. 16–24.
147. Sinditskii V.P. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles / V.P. Sinditskii, S.P. Smirnov, V.Yu. Egorshv, A.N. Chernyi, T.K. Shkineva, N.V. Palysaeva, K.Yu. Suponitsky, I.L. Dalinger // *Thermochim. Acta.* – 2017. – Vol. 651. – P. 83–99.
148. Круглякова Л.А. Кинетика и механизм термораспада бис-*R*-замещенных гем-динитроэтил-*N*-нитраминов / Л.А. Круглякова, К.В. Пехотин, О.А. Голубцова // *Физика горения и взрыва.* – 2023. – Т. 59. – № 1. – С. 65-70.
149. Serushkin V.V. Thermal and combustion behavior of novel oxygen-rich energetic pyrazoles / V.V. Serushkin, V.P. Sinditskii, T.H. Hoang, S.A. Filatov, A.S. Shipulina, I.L. Dalinger, A.Kh. Shakhnes, A.B. Sheremetev // *J. Therm. Anal. and Calorim.* – 2018. – Vol. 132. – № 1. – P. 127–142.
150. Sinditskii V.P. Nitroderivatives of *N*-pyrazolyltetrazoles: Thermal decomposition and combustion / V.P. Sinditskii, A.D. Smirnova, V.V. Serushkin, N.V. Yudin, I.A. Vatsadze, I.L. Dalinger, V.G. Kiselev, A.B. Sheremetev // *Thermochim. Acta.* – 2021. – Vol. 698. – P. 178876.
151. Sinditskii V.P. Thermal Decomposition Kinetics and Decomposition Mechanism of (Dinitropyrazolyl)Azoxyfurazanes / V.P. Sinditskii, L.Ya. Melnikova, A.D. Smirnova, N.V. Yudin, A.A. Konnov, I.L. Dalinger, M.S. Klenov // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2025. – Vol. 57 – P. 571-588.

152. Sheremetev A.B. Nitroxy- and azidomethyl azofurazans as advanced energetic materials / A.B. Sheremetev, S.F. Mel'nikova, E.S. Kokareva, R.E. Nekrutenko, K.V. Strizhenko, K.Y. Suponitsky, T.D. Pham, A.N. Pivkina, V.P. Sinditskii // *Def. Technol.* – 2022. – Vol. 18. – № 8. – P. 1369–1381.
153. Rudakov G.F. In search of the most thermostable 1,1,1-trinitrocompounds: polynitroethyl-substituted sym-tetrazine and bistriazolotetrazine / G.F. Rudakov, V.P. Sinditskii, V.V. Serushkin, V.Yu. Egorshchikov, S.S. Zinchenko, A.I. Botnikova, A.I. Kalinichenko, P.R. Veselkina, S.A. Aksenova // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2024. – Vol. 149. – № 5. – P. 2119–2136.
154. Назин Г.М. Кинетика разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX -7): 5. Упругость паров и реакция в газовой фазе / Г.М. Назин, А.И. Казаков, Т.С. Ларинова, А.В. Набатова, Н.Н. Волкова // *Химическая физика.* – 2024. – Т. 43. – № 5. – С. 12-19.
155. Назин Г.М. Кинетика разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX -7): 6. Период индукции на ранних стадиях реакции в твердом состоянии / Г.М. Назин, А.И. Казаков, А.В. Набатова, Н.Н. Волкова, Г.В. Шилов // *Химическая физика.* – 2024. – Т. 43. – № 7. – С. 3-9.
156. Круглякова Л.А. Кинетика и механизм термораспада 1-(динитрометил)-3-г-1h-1,2,4-триазолов / Л.А. Круглякова, Р.С. Степанов, К.В. Пехотин, О.А. Голубцова // *Журнал общей химии.* – 2020. – Т. 90. – № 5. – С. 675–680.
157. Степанов Р.С. О механизме автокаталитического термораспада некоторых вторичных нитраминонов / Р.С. Степанов, Л.А. Круглякова // *Журнал общей химии.* 2017. – Т. 87. – № 2. – С. 225-229.
158. Brown M.E. *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications* / ed. M.E. Brown. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. – 264 p.
159. Prabhakaran K.V. Spectroscopic and thermal studies on 1,4,5,8-tetranitro tetraaza decalin (TNAD) / K.V. Prabhakaran, N.M. Bhide, E.M. Kurian // *Thermochim. Acta.* – 1995. – Vol. 249. – P. 249–258.
160. Venugopal S. Insights into triazole-based energetic material design from decomposition pathways of triazole derivatives / S. Venugopal, S. Saha, N. Kumbhakarna, A.A. Vargeese // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2025. – Vol. 27. – № 8. – P. 4269–4277.
161. Venugopal S. Decomposition Mechanism of Alkylidene Bridged Tetrazoles With Different Carbon Chain Lengths / S. Venugopal, A.A. Vargeese // *ChemPhysChem.* – 2025. – Vol. 26. – № 4. – P. e202400943.
162. Suşeska M. Kinetics and heats of sublimation and evaporation of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) / M. Suşeska, M. Rajiř, S. Matečič-Mušaniř, S. Zeman, Z. Jalový // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2003. – Vol. 74. – № 3. – P. 853–866.

163. Abd-Elghany M. A review on differential scanning calorimetry technique and its importance in the field of energetic materials / M. Abd-Elghany, T.M. Klapötke // *Phys. Sci. Rev.* – 2018. – Vol. 3. – № 4. – P. 20170103.
164. Vyazovkin S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations / S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M.L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Suñol // *Thermochim. Acta.* – 2014. – Vol. 590. – P. 1–23.
165. Koroglu B. Comparative analysis of sublimation and thermal decomposition of TATB / B. Koroglu, A.K. Burnham, I. Mashiana, A. Racoveanu, C. Arose, J.C. Crowhurst, J.G. Reynolds // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2024. – Vol. 49. – № 2. – P. e202300124.
166. Long G.T. Competitive Vaporization and Decomposition of Liquid RDX / G.T. Long, S. Vyazovkin, B.A. Brems, C.A. Wight // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – № 11. – P. 2570–2574.
167. Long G.T. Thermal Activation of the High Explosive NTO: Sublimation, Decomposition, and Autocatalysis / G.T. Long, B.A. Brems, C.A. Wight // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. – № 15. – P. 4022–4026.
168. Gańczyk K. Thermal properties of TEX decomposition or sublimation / K. Gańczyk, A. Zygmunt, T. Gołofit // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – Vol. 125. – № 2. – P. 967–975.
169. Burnham A.K. Effect of pressure on TATB and LX-17 thermal decomposition / A.K. Burnham, V.L. Stanford, S. Vyazovkin, E.M. Kahl // *Thermochim. Acta.* – 2021. – Vol. 699. – P. 178908.
170. Li Y. Hermetic Thermal Behavior of 3,4-Diaminofurazan (DAF) / Y. Li, X. Wang, K. Xu, B. Wang, J. Song, F. Zhao // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2016. – Vol. 41. – № 5. – P. 888–892.
171. Feng Z.-C. Hermetic thermal behaviors and specific heat capacities of bis(aminofurazano)furazan and bis(nitrofurazano)furazan / Z.-C. Feng, M.-Y. Du, L.-J. Zhai, K.-Z. Xu, J.-R. Song, F.-Q. Zhao // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2018. – Vol. 133. – № 3. – P. 1379–1385.
172. Long G.T. Thermal Decomposition of a Melt-Castable High Explosive: Isoconversional Analysis of TNAZ / G.T. Long, C.A. Wight // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. – № 10. – P. 2791–2795.
173. Long G.T. Autocatalytic thermal decomposition kinetics of TNT / G.T. Long, B.A. Brems, C.A. Wight // *Thermochim. Acta.* – 2002. – Vol. 388. – № 1–2. – P. 175–181.
174. Muravyev N.V. HP-DSC study of energetic materials. Part I. Overview of pressure influence on thermal behavior / N.V. Muravyev, K.A. Monogarov, A.A. Bragin, I.V. Fomenkov, A.N. Pivkina // *Thermochim. Acta.* – 2016. – Vol. 631. – P. 1–7.
175. Vyazovkin S. Kinetic effects of pressure on decomposition of solids / S. Vyazovkin // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 2020. – Vol. 39. – № 1. – P. 35–66.
176. Chen P. Thermal decomposition kinetics of triethylene glycol dinitrate / P. Chen, F. Zhao, Y. Luo, R. Hu, S. Li, Y. Gao // *Chin. J. Chem.* – 2004. – Vol. 22. – № 10. – P. 1078–1082.

177. Gorn M.V. Pressure DSC for energetic materials. Part 2. Switching between evaporation and thermal decomposition of 3,5-dinitropyrazole / M.V. Gorn, K.A. Monogarov, I.L. Dalinger, I.N. Melnikov, V.G. Kiselev, N.V. Muravyev // *Thermochim. Acta.* – 2020. – Vol. 690. – P. 178697.
178. Zhang F. Thermal Decomposition Kinetics of Nitroguanidine Propellant under Different Pressures / F. Zhang, Z. Liu, P. Du // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2018. – Vol. 43. – № 4. – P. 390–397.
179. Yi J.-H. BTATz-CMDB propellants: High-pressure thermal properties and their correlation with burning rates / J.-H. Yi, F.-Q. Zhao, Y.-H. Ren, B.-Z. Wang, C. Zhou, X.-N. Ren, S.-Y. Xu, H.-X. Hao, R.-Z. Hu // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2011. – Vol. 104. – № 3. – P. 1029–1036.
180. Yi J. Effects of pressure and TEGDN content on decomposition reaction mechanism and kinetics of DB gun propellant containing the mixed ester of TEGDN and NG / J. Yi, F. Zhao, S. Xu, L. Zhang, H. Gao, R. Hu // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 165. – № 1–3. – P. 853–859.
181. Muravyev N.V. Two sides of thermal stability of energetic liquid: Vaporization and decomposition of 3-methylfuroxan / N.V. Muravyev, I.N. Melnikov, D.A. Chaplygin, L.L. Fershtat, K.A. Monogarov // *J. Mol. Liq.* – 2022. – Vol. 342. – P. 118059.
182. Yan B. Thermal behavior, non-isothermal decomposition reaction kinetics and thermal-safety evaluation on N-2,4-dinitrophenyl-3,3-dinitroazetidide under two different pressures / B. Yan, H.X. Ma, N.N. Zhao, T. Mai, J.R. Song, F.Q. Zhao, R.Z. Hu // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2012. – Vol. 110. – № 3. – P. 1253–1257.
183. Zhang H. Thermodynamic properties of 1,3-di (azido-acetoxy)-2-methyl-2-nitropropane / H. Zhang, L. Yang, P.T. Cui, F.Q. Zhao, Y.L. Wang, H.X. Gao // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2019. – Vol. 138. – № 5. – P. 3023–3029.
184. El-Sayed S.A. Review of thermal decomposition, kinetics parameters and evolved gases during pyrolysis of energetic materials using different techniques / S.A. El-Sayed // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2022. – Vol. 161. – P. 105364.
185. Jensen F. Introduction to computational chemistry / F. Jensen – Wiley, 2017. — 599 p.
186. Cramer C.J. Essentials of computational chemistry: theories and models / C.J. Cramer –Wiley, 2014. – 624 p.
187. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140. – № 4. – P. A1133–A1138.
188. Perdew J.P. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy / J.P. Perdew; K. Schmidt // *AIP Conf. Proc.* – 2001. – Vol. 577. – P. 1–20.
189. Goerigk L. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions / L. Goerigk, A. Hansen,

- C. Bauer, S. Ehrlich, A. Najibi, S. Grimme // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 19. – № 48. – P. 32184–32215.
190. Slater J.C. A Simplification of the Hartree-Fock Method / J.C. Slater // *Phys. Rev.* – 1951. – Vol. 81. — № 3. – P. 385–390.
191. Perdew J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 45. – № 23. – P. 13244–13249.
192. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // *Phys. Rev. A.* – 1988. – Vol. 38. – № 6. – P. 3098–3100.
193. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / J.P. Perdew // *Phys. Rev. B.* – 1986. – Vol. 33. – № 12. – P. 8822–8824.
194. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865–3868.
195. Tao J. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids / J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91. – № 14. – P. 146401.
196. Zhao Y. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 125. – № 19. – P. 194101.
197. Parr R.G. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* / R.G. Parr, W. Yang — Oxford University Press, 1995. – 352 p.
198. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98. – № 7. – P. 5648–5652.
199. Zhao Y. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions / Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123. – № 16. – P. 161103.
200. Grimme S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation / S. Grimme // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 124. – № 3. – P. 034108.
201. Goerigk L. Efficient and Accurate Double-Hybrid-Meta-GGA Density Functionals—Evaluation with the Extended GMTKN30 Database for General Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions / L. Goerigk, S. Grimme // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – Vol. 7. – № 2. – P. 291–309.
202. Chai J.-D. Long-range corrected double-hybrid density functionals / J.-D. Chai, M. Head-Gordon // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 131. – № 17. – P. 174105.
203. Becke A.D. A new inhomogeneity parameter in density-functional theory / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 109. – № 6. – P. 2092–2098.

204. Crawford T.D. An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists / T.D. Crawford, H.F. Schaefer // *Reviews in Computational Chemistry*. – Wiley, 2000. – Vol. 14. – P. 33–136.
205. Bartlett R.J. Coupled-cluster theory in quantum chemistry / R.J. Bartlett, M. Musiał // *Rev. Mod. Phys.* – 2007. – Vol. 79. – № 1. – P. 291–352.
206. Purvis G.D. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples / G.D. Purvis, R.J. Bartlett // *J. Chem. Phys.* – 1982. – Vol. 76. – № 4. – P. 1910–1918.
207. Raghavachari K. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories / K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 157. – № 6. – P. 479–483.
208. Kong L. Explicitly Correlated R12/F12 Methods for Electronic Structure / L. Kong, F.A. Bischoff, E.F. Valeev // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112. – № 1. – P. 75–107.
209. Neese F. Efficient and accurate approximations to the local coupled cluster singles doubles method using a truncated pair natural orbital basis / F. Neese, A. Hansen, D.G. Liakos // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 131. – № 6. – P. 064103.
210. Riplinger C. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals / C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 139. – № 13. – P. 134101.
211. Riplinger C. Sparse maps—A systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. II. Linear scaling domain based pair natural orbital coupled cluster theory / C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E.F. Valeev, F. Neese // *J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 144. – № 2. – P. 024109.
212. Liakos D.G. Neese F. Exploring the Accuracy Limits of Local Pair Natural Orbital Coupled-Cluster Theory / D.G. Liakos, M. Sparta, M.K. Kesharwani, J.M.L. Martin // *J. Chem. Theory Comput.* – 2015. – Vol. 11. – № 4. – P. 1525–1539.
213. Muravyev N.V. The power of model-fitting kinetic analysis applied to complex thermal decomposition of explosives: reconciling the kinetics of bicyclo-HMX thermolysis in solid state and solution / N.V. Muravyev, I.N. Melnikov, K.A. Monogarov, I.V. Kuchurov, A.N. Pivkina // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2022 –Vol. 147. – P. 3195–3206.
214. Melnikov I.N. Thermochemistry, Tautomerism, and Thermal Stability of 5,7-Dinitrobenzotriazoles / I.N. Melnikov, V.G. Kiselev, I.L. Dalinger, A.M. Starosotnikov, N.V. Muravyev, A.N. Pivkina // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – Vol. 24. – № 6. – P. 5330.
215. ASTM E698-05 Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials. – ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2005. – 8 p.
216. Vyazovkin S. Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes / S. Vyazovkin. – Springer International Publishing, 2015. – 239 p.

217. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis / H.E. Kissinger // *Anal. Chem.* – 1957. – Vol. 29. – № 11. – P. 1702–1706.
218. Friedman H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H.L. Friedman // *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* – 2007. – Vol. 6. – № 1. – P. 183–195.
219. Opfermann J. Kinetic Analysis Using Multivariate Non-linear Regression. I. Basic concepts / J. Opfermann // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2000. – Vol. 60. – № 2. – P. 641–658.
220. Burnham A.K. Critical Review of the Global Chemical Kinetics of Cellulose Thermal Decomposition / A.K. Burnham, X. Zhou, L.J. Broadbelt // *Energy & Fuels.* – 2015. – Vol. 29. – № 5. – P. 2906–2918.
221. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А.Н. Колмогоров // *Изв. АН СССР сер. матем.* – 1937. – Т. 1. – № 3. — С. 355–359.
222. Johnson W.A. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth / W.A. Johnson, R.F. Mehl // *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* — 1939. — Vol. 135. – P. 416–442.
223. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory / M. Avrami // *J. Chem. Phys.* – 1939. – Vol. 7. – № 12. – P. 1103–1112.
224. Ерофеев Б. В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ / Б. В. Ерофеев // *Доклады АН СССР.* – 1946. — Т. 52. – № 6. – С. 515–518.
225. Roduit B. Prediction of thermal stability of materials by modified kinetic and model selection approaches based on limited amount of experimental points / B. Roduit, M. Hartmann, P. Folly, A. Sarbach, R. Baltensperger // *Thermochim. Acta.* – 2014. – Vol. 579. – P. 31–39.
226. THINKS – Free Open-Source Thermokinetic Software, Muravyev N.V. Moscow, 2016.
227. Price D.M. Calorimetry of two disperse dyes using thermogravimetry / D.M. Price, M. Hawkins // *Thermochim. Acta.* – 1998. – Vol. 315. – № 1. – P. 19–24.
228. Price D.M. Vapor pressure determination by thermogravimetry / D.M. Price // *Thermochim. Acta.* – 2001. – Vol. 367–368. – P. 253–262.
229. Ramos F. Evaluation of sublimation enthalpy by thermogravimetry: Analysis of the diffusion effects in the case of methyl and phenyl substituted hydantoins / F. Ramos, J.M. Ledo, H. Flores, E.A. Camarillo, J. Carvente, M.P. Amador // *Thermochim. Acta.* – 2017. – Vol. 655. – P. 181–193.
230. Chickos J.S. Heat capacity corrections to a standard state: a comparison of new and some literature methods for organic liquids and solids / J.S. Chickos, S. Hosseini, D.G. Hesse, J.F. Liebman // *Struct. Chem.* – 1993. – Vol. 4. – № 4. – P. 271–278.
231. Muravyev N.V. Learning to fly: thermochemistry of energetic materials by modified thermogravimetric analysis and highly accurate quantum chemical calculations / N.V. Muravyev, K.A.

- Monogarov, I.N. Melnikov, A.N. Pivkina, V.G. Kiselev // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021. – Vol. 23. – № 29. – P. 15522–15542.
232. Supady A. First-Principles Molecular Structure Search with a Genetic Algorithm / A. Supady, V. Blum, C. Baldauf // *J. Chem. Inf. Model.* – 2015. – Vol. 55. – № 11. – P. 2338–2348.
233. Frisch M.J. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets / M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 80. – № 7. – P. 3265–3269.
234. Hratchian H.P. Accurate reaction paths using a Hessian based predictor–corrector integrator / H.P. Hratchian, H.B. Schlegel // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120. – № 21. – P. 9918–9924.
235. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 / F. Neese // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2018. – Vol. 8. – № 1.
236. Neese F. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger // *J. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 152. – № 22. – P. 224108.
237. Kossmann S. Comparison of two efficient approximate Hartree–Fock approaches / S. Kossmann, F. Neese // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 481. – № 4-6. – P. 240–243.
238. Lee T.J. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods / T.J. Lee, P.R. Taylor // *Int. J. Quantum Chem.* – 2009. – Vol. 36. – № 23. – P. 199–207.
239. Kiselev V.G. Accurate Prediction of Bond Dissociation Energies and Barrier Heights for High-Energy Caged Nitro and Nitroamino Compounds Using a Coupled Cluster Theory / V.G. Kiselev, C.F. Goldsmith // *J. Phys. Chem. A.* – 2019. – Vol. 123. – № 23. – P. 4883–4890.
240. Kiselev V.G. Accurate Thermochemistry of Novel Energetic Fused Tricyclic 1,2,3,4-Tetrazine Nitro Derivatives from Local Coupled Cluster Methods / V.G. Kiselev, C.F. Goldsmith // *J. Phys. Chem. A.* – 2019. – Vol. 123. – № 45. – P. 9818–9827.
241. Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

242. Pechukas P. On Detailed Balancing and Statistical Theories of Chemical Kinetics / P. Pechukas, J.C. Light // *J. Chem. Phys.* – 1965. – Vol. 42. – № 9. – P. 3281–3291.
243. Pechukas P. Statistical Theory of Chemical Kinetics: Application to Neutral-Atom—Molecule Reactions / P. Pechukas, J.C. Light, C. Rankin // *J. Chem. Phys.* – 1966. – Vol. 44. – № 2. – P. 794–805.
244. Информационно-вычислительный центр Новосибирского государственного университета, <http://nusc.nsu.ru>.
245. Cancès E. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics / E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 107. – № 8. – P. 3032–3041.
246. Mennucci B. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries / B. Mennucci, J. Tomasi // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 106. – № 12. – P. 5151–5158.
247. Mennucci B. Polarizable continuum model / B. Mennucci // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2012. – Vol. 2. – № 3. – P. 386–404.
248. Curtiss L.A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation / L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 106. – № 3. – P. 1063–1079.
249. Chan B. Applications of isodesmic-type reactions for computational thermochemistry / B. Chan, E. Collins, K. Raghavachari // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2021. – Vol. 11. – № 3. – P. e1501.
250. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, ed. P. J. Linstrom and W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, USA, 2001.
251. Zheng P. Artificial intelligence-enhanced quantum chemical method with broad applicability / P. Zheng, R. Zubatyuk, W. Wu, O. Isayev, P.O. Dral // *Nature Comm.* – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 7022.
252. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn / F. Weigend // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. – № 9. – P. 1057.
253. MOLPRO, Version 2010.1, a Package of ab Initio Programs, Werner, H.-J., Knowles, P.J., Knizia, G., Manby, F.R., Schütz, M., Celani, P., Korona, T., Lindh, R., Mitrushenkov, A., Rauhut, G. Molpro: Cardi, UK, 2010.
254. Zheng P. Toward Chemical Accuracy in Predicting Enthalpies of Formation with General-Purpose Data-Driven Methods / P. Zheng, W. Yang, W. Wu, O. Isayev, P.O. Dral // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2022. – Vol. 13. – № 15. – P. 3479–3491.

255. Dral P.O. MLatom 3: A Platform for Machine Learning-Enhanced Computational Chemistry Simulations and Workflows / P.O. Dral, F. Ge, Y.-F. Hou, P. Zheng, Y. Chen, M. Barbatti, O. Isayev, C. Wang, B.-X. Xue, Jr. M. Pinheiro, Y. Su, Y. Dai, Y. Chen, L. Zhang, S. Zhang, A. Ullah, Q. Zhang, Y. Ou // *J. Chem. Theory Comput.* – 2024. – Vol. 20. – № 3. – P. 1193-1213.
256. Lu T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33.– № 5. – P. 580–592.
257. Dorofeeva O.V. Sublimation enthalpy of 1-aminoadamantane: Comparison of theory and experiment / O.V. Dorofeeva, M.A. Filimonova // *Chem. Phys. Lett.* – 2018. – Vol. 711. – P. 231–235.
258. Buckingham, J. Dictionary of Organic Compounds / J. Buckingham, S.M. Donaghy. – Chapman and Hall, New York, 1982. – 9000 p.
259. Melnikov I.N. New Mechanistic Insights into the Primary Thermolysis Reactions of 1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5- *d*]imidazole (BCHMX) from Predictive Local Coupled Cluster Calculations / I.N. Melnikov, A.N. Pivkina, V.G. Kiselev // *J. Phys. Chem. A.* – 2023. – Vol. 127. – № 51. – P. 10860–10871.
260. Schweigert I.V. Bimolecular Reactions between Dimethylnitramine and Its Radical Decomposition Products / I.V. Schweigert, S.E. Koh-Fallet // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – Vol. 121. – № 8. – P. 1544-1552.
261. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре – Москва: Высшая школа, 1974. — 400 с.
262. Muravyev N.V. Thermal stability of emerging N6-type energetic materials: kinetic modeling of simultaneous thermal analysis data to explain sensitivity trends / N.V. Muravyev, D.K. Pronkin, M.S. Klenov, A.A. Voronin, I.L. Dalinger, K.A. Monogarov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2023. – Vol. 25. – № 5. – P. 3666–3680.
263. Vyazovkin S. Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solids: In Search of Ways toward Consensus / S. Vyazovkin, C.A. Wight // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 101. – № 44. – P. 8279–8284.
264. Vyazovkin S., Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data / S. Vyazovkin, C.A. Wight // *Thermochim. Acta.* – 1999. – Vol. 340–341. – P. 53–68.
265. Willer R.L. Synthesis of cis- and trans-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazadecalin / R.L. Willer // *J. Org. Chem.* – 1984. – Vol. 49. – № 26. – P. 5150–5154.
266. Okovytyy S., The Mechanism of Unimolecular Decomposition of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane. A Computational DFT Study / S. Okovytyy, Y. Kholod, M. Qasim, H. Fredrickson, J. Leszczynski // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – Vol. 109. – № 12. – P. 2964–2970.

267. Shakhova M.V. Thermochemistry, Tautomerism, and Thermal Decomposition of 1,5-Diaminotetrazole: A High-Level *ab Initio* Study / M.V. Shakhova, N.V. Muravyev, N.P. Gritsan, V.G. Kiselev // *J. Phys. Chem. A.* – 2018. – Vol. 122. – № 15. – P. 3939–3949.
268. Gorn M.V. Thermal Stability of Bis-Tetrazole and Bis-Triazole Derivatives with Long Catenated Nitrogen Chains: Quantitative Insights from High-Level Quantum Chemical Calculations / M.V. Gorn, N.P. Gritsan, C.F. Goldsmith, V.G. Kiselev // *J. Phys. Chem. A.* – 2020. – Vol. 124. – № 38. – P. 7665–7677.
269. Wiik K. Unimolecular Decomposition Reactions of Picric Acid and Its Methylated Derivatives—A DFT Study / K. Wiik, I.-M. Høyvik, E. Unneberg, T.L. Jensen, O. Swang // *J. Phys. Chem. A.* – 2022. – Vol. 126. – № 17. – P. 2645–2657.
270. Wu C.J. Ring Closure Mediated by Intramolecular Hydrogen Transfer in the Decomposition of a Push–Pull Nitroaromatic: TATB / C.J. Wu, L.E. Fried // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – Vol. 104. – № 27. – P. 6447–6452.
271. Tsyshevsky R. Molecular Theory of Detonation Initiation: Insight from First Principles Modeling of the Decomposition Mechanisms of Organic Nitro Energetic Materials / R. Tsyshevsky, O. Sharia, M. Kuklja // *Molecules.* – 2016. – Vol. 21. – № 2. – P. 236.
272. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method / J.J.P. Stewart // *J. Comput. Chem.* – 1989. – Vol. 10. – № 2. – P. 209–220.
273. Jaidann M. A DFT theoretical study of heats of formation and detonation properties of nitrogen-rich explosives / M. Jaidann, S. Roy, H. Abou-Rachid, L.-S. Lussier // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 176. – № 1–3. – P. 165–173.
274. Keshavarz M.H. Theoretical investigation of phase transformations and molecular surface properties of polycyclic saturated hydrocarbon isomers of JP-10 / M.H. Keshavarz, M. Zamani, F. Atabaki, K. Hosseini Monjezi // *Comput. Theor. Chem.* – 2013. – Vol. 1006. – P. 105–112.
275. Dallaston M.A. Thermal and Sensitiveness Determination of Cubanes: Towards Cubane-Based Fuels for Infrared Countermeasures / M.A. Dallaston, J.S. Brusnahan, C. Wall, C.M. Williams // *Chem. Eur. J.* – 2019. – Vol. 25. – № 35. – P. 8344–8352.
276. Dorofeeva O.V. Enthalpy of formation of guanidine and its amino and nitro derivatives / O.V. Dorofeeva, O.N. Ryzhova, V.P. Sinditskii // *Struct. Chem.* – 2015. – Vol. 26. – № 5–6. – P. 1629–1640.
277. Dorofeeva O.V. Enthalpies of Formation of Hydrazine and Its Derivatives / O.V. Dorofeeva, O.N. Ryzhova, T.A. Suchkova // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – Vol. 121. – № 28. – P. 5361–5370.
278. Dorofeeva O.V. Enthalpy of formation of CL-20 / O.V. Dorofeeva, M.A. Suntsova // *Comput. Theor. Chem.* – 2015. – Vol. 1057. – P. 54–59.