

## Аннотация

Данная работа посвящена теоретическому исследованию термической стабильности фуросана и четырех его производных: метилфуросана, диметилфуросана, метилнитрофуросана и динитродиазенофуросана. В работе было проведено тестирование и сравнение точности различных модификаций методов DLPNO-CCSD(T), CCSD(T) и CCSD(T)-F12, а также сравнение этих методов с многоконфигурационными CASSCF, CASPT2, NEVPT2 и MRCI. Был сделан вывод о необходимости использования многодетерминантных методов при исследовании некоторых точек поверхности потенциальной энергии фуросана и его производных. Было также показано, что методы M06-2X и DLPNO-CCSD(T) дают близкую к CCSD(T)-F12 энергию для точек ППЭ с однодетерминантной волновой функцией.

В ходе работы были локализованы основные стационарные точки и переходные состояния на поверхности потенциальной энергии данных соединений, а также были получены численные значения барьеров первичных реакций. По данным метода MRCI, основным каналом разложения фуросана является разрыв C-C связи с энергией активации  $\sim 33$  ккал/моль, первичной реакцией термического разложения метилфуросана также является разрыв C-C связи, энергия активации равна  $\sim 40$  ккал/моль и  $\sim 43$  ккал/моль по данным CASPT2- и NEVPT2-расчетов соответственно. По данным метода CCSD(T)-F12, основными каналом разложения диметилфуросана, является последовательный разрыв C-C связи через транс-конформер переходного состояния с энергией активации  $\sim 40$  ккал/моль. Термическое разложение метилнитрофуросана также происходит через последовательный разрыв C-C связи с барьером  $\sim 52$  ккал/моль. Термолиз динитродиазенофуросана происходит по трем конкурирующим каналам с близкими энергиями активации  $\sim 55$  ккал/моль: нитро-нитритная перегруппировка, концертный разрыв двух N-O связей с последующим отрывом фуросанового цикла, а также последовательный разрыв C-C связи.

**Тема работы:** *Теоретическое исследование термической стабильности высокоэнергетических производных фуроксана*

**Научные руководители:** *Киселев Виталий Георгиевич, с.н.с, к.ф.-м.н., Горбунов Дмитрий Евгеньевич, м.н.с, к.ф.-м.н.,*

## Научное содержание работы

### Постановка задачи:

Производные фуроксана являются перспективными энергетическими соединениями с одними из лучших параметров детонации среди всех известных веществ [1, 2]. Несмотря на свои высокие энергетические показатели, данные соединения обладают низкой и средней термической стабильностью, что делает их трудно применимыми на практике [3]. По этой же причине затруднены экспериментальные исследования термической стабильности производных фуроксана. Термическая стабильность веществ определяется барьерами первичных каналов разложения.

В таких случаях часто используют квантовохимические расчеты, которые способны воспроизводить значения термодинамических функций большинства соединений с точностью  $\sim 1$  ккал/моль. При этом методы, используемые при таких расчетах, являются вычислительно очень сложными. Поэтому их применение ограничено небольшими молекулами (до  $\sim 20$  атомов из второго периода). В связи с этим появились методы, которые являются менее вычислительно затратными, но пользуются приближениями, которые сказываются на точности [4].

В качестве объектов исследования были выбраны следующие производные фуроксана: фуроксан (**1**), метилфуроксан (**2**), диметилфуроксан (**3**), метилнитрофуроксан (**4**), динитродиазенофуроксан (**5**), (Схема 1). Были поставлены следующие задачи:

1. Тестирование различных однодетерминантных методов и многодетерминантных методов. В частности, проверить насколько результаты, полученные вычислительно более простым DLPNO-CCSD(T), согласуются с результатами более точного явнокоррелированного CCSD(T)-F12. А также сравнить барьеры, предсказанные многодетерминантными методами, между собой и с барьерами однодетерминантных методов.
2. Определение ключевых интермедиатов и переходных состояний на поверхности потенциальной энергии исследуемых соединений, а также определение первичных каналов термического разложения.

### Современное состояние проблемы:

В литературе было предложено три основных канала термического разложения производных фуроксана (Схема 2): концертный разрыв фуроксанового цикла [3, 5—7], последовательный разрыв С-С связи через бирадикальный интремедиат [3, 5, 6, 8—10], отрыв  $\bullet\text{NO}$  из открытой формы [10, 11].

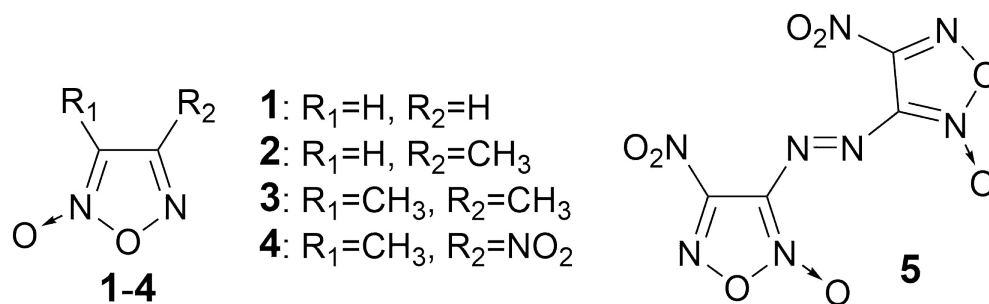


Схема 1: Производные фуросана, исследованные в настоящей работе (1-5)

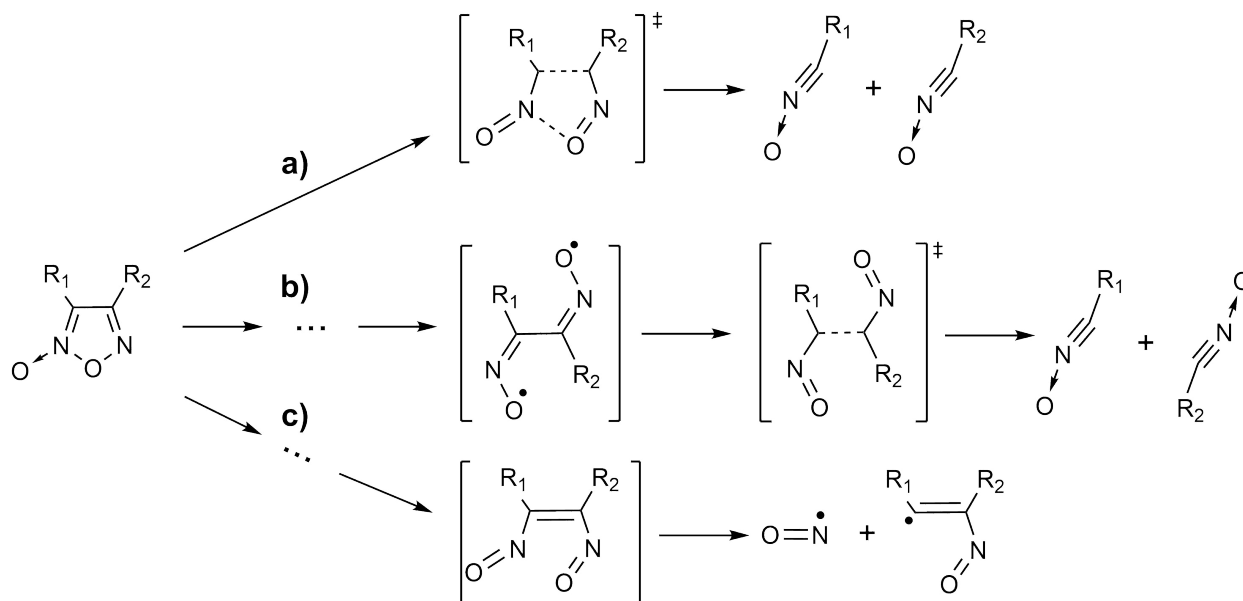


Схема 2: Предложенные каналы первичного разложения фуросана

Экспериментальные исследования термической стабильности проводились для фуросана в растворе манометрическим методом, эффективный барьер  $E_{act} = 33,7$  ккал/моль [7]. Барьеры реакции метилфуросана исследовались методом неизотермической дифференциальной сканирующей калориметрии в растворе ( $E_{act} = 34,7$  ккал/моль) и расплаве ( $E_{act} = 26,4$  ккал/моль) [10]. Эффективный барьер термолитического разложения диметилфуросана были получены методом манометрии,  $E_{act} = 45,0$  ккал/моль [5]. Для метилнитрофуросана были получены барьеры реакций термического разложения в газовой фазе и расплаве, они оказались равны 40,3 и 40,0 ккал/моль соответственно [8]. Эксперименты по измерению барьера активации термолитического разложения динитродиазенофуросана не проводились.

Также проводилось теоретическое исследование барьеров первичных реакций фуросановых производных с помощью методов квантовой химии. В работе [12] рассматривались различные каналы первичного разложения оксадиазолов и, в частности, фуросана и трех его производных, которые мы не рассматривали в нашей работе. Геометрия соединений оптимизировалась на метод теории функционала плотности M06-2X/def2-TZVP, энергия затем уточнялась методом DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ и CBS-QB3. Для фуросана было рассмотрено всего пять первичных реакций, из которых только одна была из предложен-

ных в литературе – концертный разрыв N-O и C-C связей, соответствующий барьер – 49,3 ккал/моль. Раскрытие фуроксанового цикла, сопровождающееся превращением в открытую форму, проходит с барьером 20,3 ккал/моль. Термолиз дигалогенфуроксанов и диметилфуроксана исследовался в работе [13]. Геометрия оптимизировалась методом B3LYP/сс-pVTZ, а энергия уточнялась многоконфигурационным методом MR-AQCC/сс-pVTZ. Теоретическое исследование термического разложения диметилфуроксана также проводилось в работе [14]. При этом было получено значение барьера последовательного разрыва C-C связи – 39,6 ккал/моль, а барьер реакции перехода в открытую форму – 22,0 ккал/моль.

Теоретических исследований термического разложения метилнитро-, метилнитро-производных фуроксана, а также незамещенного фуроксана и динитродиазенофуроксана не проводилось.

### Содержание работы:

В работе были исследованы поверхности потенциальной энергии фуроксана (Рисунок 1 и Рисунок 2), метилфуроксана, диметилфуроксана, метилнитрофуроксана и динитродиазенофуроксана. Для этого использовались пакеты квантовой химии MOLCAS [15], MOLPRO [16],

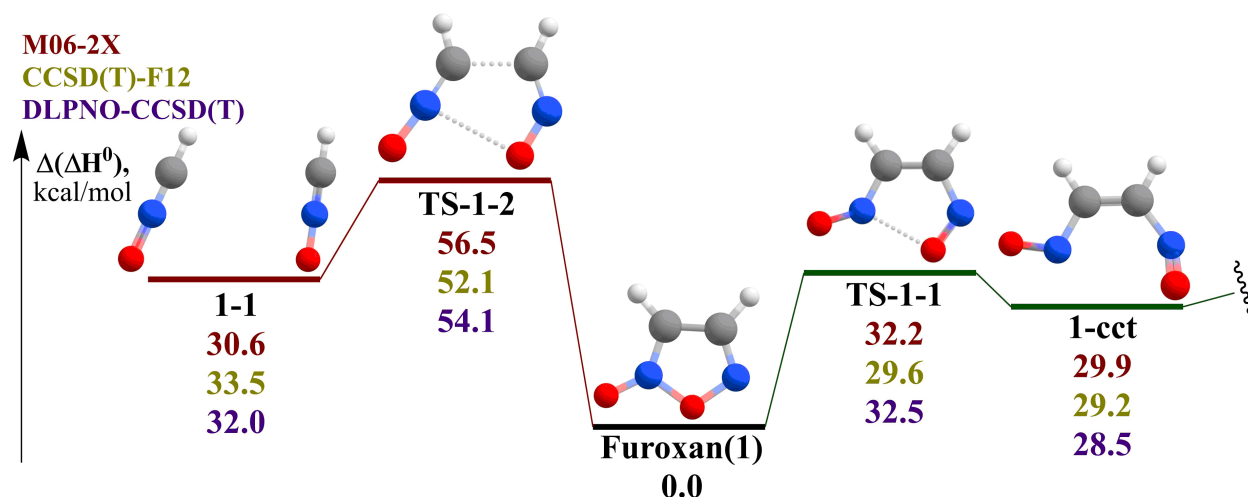


Рисунок 1: Поверхность потенциальной энергии на примере фуроксана. Относительная энтальпия при температуре 298К для интермедиатов и переходных состояний фуроксана.

ORCA [17] и Gaussian [18]. Геометрии всех интермедиатов и переходных состояний оптимизировались методом теории функционала плотности M06-2X/6-311++G(2df,p) [19], а энергия уточнялась методами CCSD(T)-F12/сс-pVTZ [20] и DLPNO-CCSD(T)/aug-сс-pVQZ [21] для всех производных за исключением динитродиазенофуроксана, энергия которого уточнялась только методом DLPNO-CCSD(T). В ходе работы выяснилось, что некоторые точки ППЭ исследуемых соединений имеют ярко выраженную многодетерминантную волновую функцию, поэтому данные точки были дополнительно исследованы многоконфигурационными методами. Для этого методом CASSCF(16,12)/сс-pVTZ [22] оптимизировалась геометрия и вычислялись термические поправки к термодинамическим функциям. «Поверх» полученной геометрии производились расчеты энергии с помощью методов CASPT2/сс-pVTZ [23],

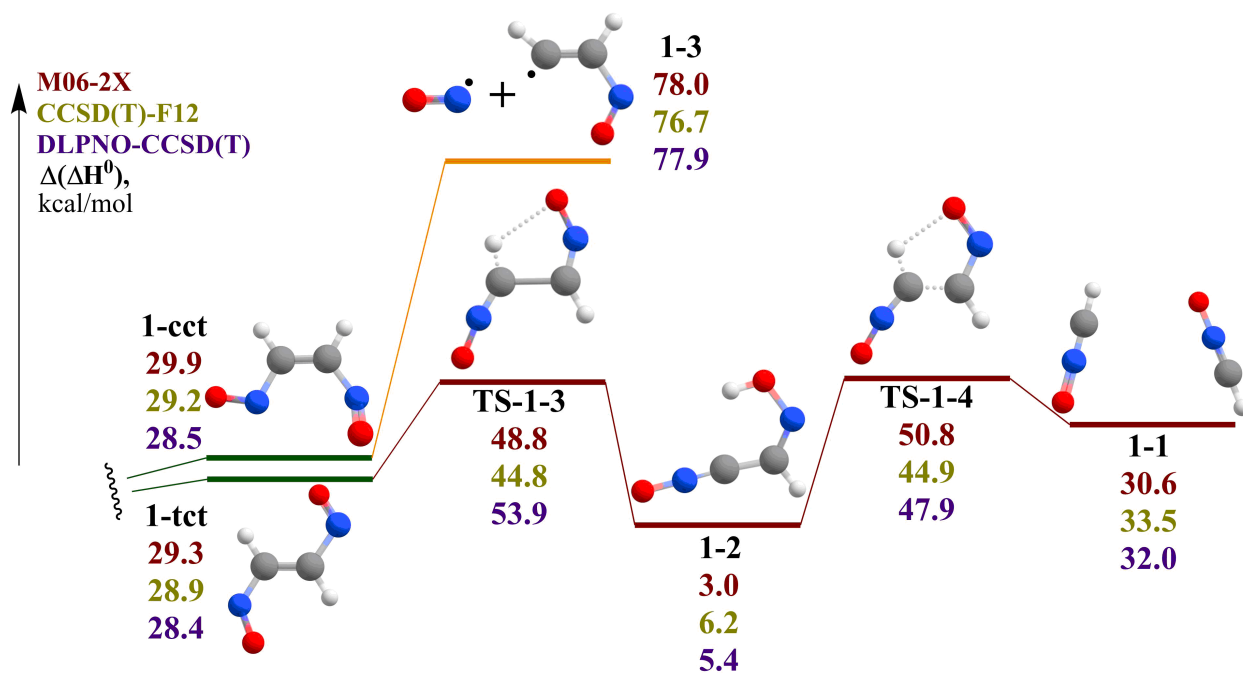


Рисунок 2: Относительная энтальпия при температуре 298К для интермедиатов и переходных состояний реакции из открытой формы фуруксана.

NEVPT2/сс-pVTZ [24] и MRCISD/сс-pVTZ [25]. Из-за своей вычислительной сложности многодетерминантный методы применились только для расчетов энергии фуруксана и метилфуруксана (кроме метода MRCISD).

Относительно малый размер фуруксана (6 атомов, не считая атомов водорода) позволяет протестировать и сравнить методы различной вычислительной сложности. Ввиду этого, поверхность потенциальной энергии была рассчитана 7-ю одноконфигурационными методами: M06-2X/6-311++G(2df,p), CCSD(T)/сс-pVTZ, CCSD(T)-F12/сс-pVTZ, DLPNO-CCSD(T)/aug-сс-pVQZ, DLPNO-CCSD(T<sub>1</sub>)/TightPNO/aug-сс-pVQZ, DLPNO-CCSD(T)/aug-сс-pV5Z, DLPNO-CCSD(T<sub>1</sub>)/TightPNO/aug-сс-pV5Z (Таблица 1). С помощью многодетерминантных методов

Таблица 1: Сравнение значений энергии интермедиатов и переходных состояний, рассчитанных различными методами.

Соединение	Интермедиаты			Переходные состояния (TS)			
	1-1	1-2	1-3	1-1	1-2	1-3	1-4
M06-2X	30,6	3,0	78,0	32,2	56,5	48,8	50,8
DLPNO-CCSD(T)/QZ	32,0	5,4	76,7	32,4	54,1	53,9	47,9
CCSD(T)-F12	33,5	6,2	77,9	29,6	52,1	44,8	44,9
CCSD(T)	32,8	5,2	—	28,8	51,3	43,7	44,0
DLPNO-CCSD(T <sub>1</sub> )/QZ	32,7	5,8	—	31,4	52,1	49,7	45,3
DLPNO-CCSD(T)/5Z	32,1	5,5	—	32,7	54,3	54,2	48,1
DLPNO-CCSD(T <sub>1</sub> )/5Z	32,8	5,9	—	31,6	52,4	50,3	45,6

CASPT2/сс-pVTZ, NEVPT2/сс-pVTZ и MRCISD/сс-pVTZ были посчитаны барьеры реакций разрыва С-С связи через цис- и транс-переходные состояния (Рисунок 3 и Таблица 2).

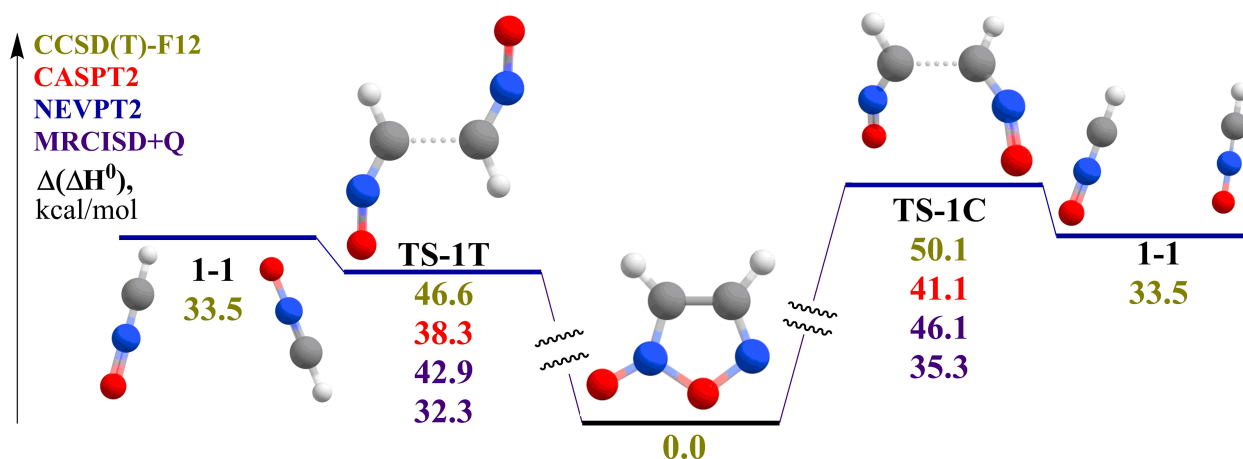


Рисунок 3: Относительная энтальпия при температуре 298К для реакций разрыва С-С связи, полученные с помощью многоконфигурационных расчетов.

Таблица 2: Барьеры, полученные различными методами «поверх» геометрий из CASSCF.

	TS-1C	TS-1Ct	TS-1T	TS-1Tt
M06-2X	29,5	31,6	24,6	34,1
DLPNO(T)/QZ	20,7	37,7	16,7	41,1
CCSD(T)-F12	16,6	36,8	13,0	39,9
CCSD(T)	15,8	35,8	12,4	38,9
DLPNO(T <sub>1</sub> )/QZ	17,3	38,3	13,5	41,5
DLPNO(T)/5Z	20,8	38,3	16,8	41,6
DLPNO(T <sub>1</sub> )/5Z	17,4	38,9	13,8	42,0
CASSCF	27,5	52,4	24,1	55,1
CASPT2	7,6	30,4	4,8	33,3
NEVPT2	12,6	37,0	9,4	39,7
MRCISD+Q	1,8	25,2	-1,2	—
MRCISD+P	1,8	25,8	-1,1	—

### Результаты:

В работе с использованием современных количественных квантовохимических методов были рассмотрены каналы термического разложения фуросана и его энергетических производных 1-5. Были определены активационные энергии различных первичных реакций термолитиза. Была исследована точность различных однодетерминантных и многодетерминантных методов, а также проведено их сравнение.

1. Поверхность потенциальной энергии фуросана была исследована методами M06-2X,

различными модификациями метода DLPNO-CCSD(T), методами CCSD(T) и CCSD(T)-F12. Каналы разрыва C-C связи также были рассмотрены методами CASSCF, CASPT2, NEVPT2 и MRCI. При этом было установлено большое расхождение между многоконфигурационными методами, а также между многоконфигурационными методами. Согласно MRCI, энергия активации барьера  $\sim 33$  ккал/моль, тогда как однодетерминантные методы дают энергию  $\sim 50$  ккал/моль. С использованием многоконфигурационных методов было показано, что для фуросана и всех его производных последовательный канал разложения кинетически выгоднее концертного. В последнем случае, простые DFT оптимизации геометрии могут приводить к появлению расчетных артефактов.

2. Было показано, что все переходные состояния последовательного канала разложения фуросана и его производных обладают многодетерминантной волновой функцией. При этом, ввиду низкого барьера разрыва C-C связи, лимитирующей стадией может являться переходное состояние раскрытия кольца или переходное состояние между двумя конформерами открытой формы. Было также показано, что в точках с однодетерминантной волновой функцией, однодетерминантные методы находятся в хорошем согласии друг с другом и с CASPT2 и CASSCF – различие  $\sim 1$  ккал/моль относительно CCSD(T)-F12 для одноконфигурационных методов и  $\sim 2$  ккал/моль для CASSCF, CASPT2.
3. Основным каналом разложения метилфуросана также является последовательный разрыв C-C связи, энергия активации  $\sim 40$  ккал/моль согласно CASPT2,  $\sim 44$  ккал/моль согласно NEVPT2,  $\sim 48$  ккал/моль согласно CCSD(T)-F12. Для точного вычисления барьера этой реакции необходимо использовать метод MRCI.
4. По данным CCSD(T)-F12, первичным каналом разложения диметилфуросана, является последовательный разрыв C-C связи с энтальпией активации  $\sim 40$  ккал/моль, при этом методы M06-2X и DLPNO-CCSD(T) предсказывают значительно более высокие значения. Величина, рассчитанная методом CCSD(T)-F12, наиболее вероятно, представляет собой оценку сверху для активационного барьера последовательного канала.
5. Согласно CCSD(T)-F12, первичным каналом термического разложения метилнитрофуросана также является канал последовательного разрыва C-C связи с барьером  $\sim 52$  ккал/моль, однако, переходное состояние обладает многодетерминантной волновой функцией, поэтому рассчитанный барьер также является оценкой сверху.
6. Термолиз динитродиазенофуросана, согласно M06-2X и DLPNO-CCSD(T), происходит по трем каналам: нитро-нитритная перегруппировка, концертный разрыв двух N-O связей, сопровождающийся отрывом фуросанового цикла, и последовательный разрыв C-C связей. Барьеры каналов равны  $\sim 55$  ккал/моль. Можно предположить, что ба-

рьер реакции разрыва С-С связи имеет более низкое значение, и для уточнения энергий активаций первичных каналов нужно использовать многоконфигурационные методы.

7. Показано, что если соединение обладает однодетерминантной волновой функцией, методы DLPNO-CCSD(T) и M06-2X дают результаты, совпадающие с CCSD(T)-F12 с точностью  $\sim 1$  ккал/моль. При этом M06-2X завышает энергию, а DLPNO-CCSD(T) – занижает. При изменении условий сходимости DLPNO-CCSD(T), результаты метода совпадают с точностью до  $\sim 0,2$  ккал/моль с CCSD(T), если волновая функция хорошо описывается одним детерминантом. При этом, M06-2X не может предсказать геометрию в точках ППЭ с многодетерминантной волновой функцией, а также все однодетерминантные методы заметно завышают энергию подобных соединений по сравнению с многодетерминантными.

#### **Эффект от использования кластера в достижениях целей работы:**

Большинство одноконфигурационных и несколько многоконфигурационных расчетов было выполнено на кластере НГУ, в связи с чем были достигнуты поставленные в работе цели. Автор выражает благодарность администрации и инженерам вычислительного центра за предоставление доступа к кластеру и его обслуживание.

#### **Публикации:**

Данная работа не является полностью законченной и будет дополнена новыми расчетами, в связи с чем некоторые результаты работы могут измениться к моменту ее полного завершения. Полученные к настоящему моменту времени результаты были использованы в тексте выпускной квалификационной работы бакалавра на кафедре химической и биологической физики физического факультета НГУ.



## Список литературы

- [1] Nikita V. Muravyev, Dominique R. Wozniak и Davin G. Piercey. “Progress and performance of energetic materials: open dataset, tool, and implications for synthesis”. В: *Journal of Materials Chemistry A* (2022). ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/D2TA01339H. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D2TA01339H>.
- [2] Alexander A. Larin и др. “Nitro-, Cyano-, and Methylfuroxans, and Their Bis-Derivatives: From Green Primary to Melt-Cast Explosives”. В: *Molecules* 25.24 (2020). ISSN: 1420-3049. DOI: 10.3390/molecules25245836.
- [3] Годовикова Т. И. Хмельницкий Л. И. Новиков С. С. *Химия фуроксанов: реакции и применение*. 2-е изд. Москва: Наука, 1996.
- [4] Milica Feldt и Quan Manh Phung. “Ab Initio Methods in First-Row Transition Metal Chemistry”. В: *European Journal of Inorganic Chemistry* 2022.15 (2022), e202200014. ISSN: 1434-1948. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.202200014>. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejic.202200014>.
- [5] Дубихин Прокудин В. Г. Назин Г. М. “Термическое разложение диметилфуразана и диметилфуроксана в газовой фазе”. В: *Кинетика и катализ* XXII (1981), с. 871—876.
- [6] G. Barbaro, A. Battaglia и A. Dondoni. “Kinetics and mechanism of dimerisation of benzonitrile N-oxides to furazan N-oxides”. В: *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic* 0 (1970), с. 588—592. ISSN: 0045-6470. DOI: 10.1039/J29700000588. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/J29700000588>.
- [7] Nazin G. M. Prokudin V. G. “Gas-phase cyclodecomposition of furazane and furazane N-oxide”. В: *Russian Chemical Bulletin* (1987).
- [8] R. S. Stepanov, L. A. Kruglyakova и А. М. Astakhov. “Kinetics and thermolysis mechanism of some 4-substituted 3-methylfuroxans”. В: *Russian Journal of General Chemistry* 79.2 (2009), с. 336—337. ISSN: 1608-3350. DOI: 10.1134/S1070363209020327. URL: <https://doi.org/10.1134/S1070363209020327>.
- [9] Манелис Г. Б. Прокудин В. Г. Назин Г. М. “О механизме термического разложения фуразанов и фуроксанов”. В: (1980).
- [10] Nikita V. Muravyev и др. “Two sides of thermal stability of energetic liquid: Vaporization and decomposition of 3-methylfuroxan”. В: *Journal of Molecular Liquids* 348 (2022), с. 118059. ISSN: 0167-7322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118059>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732221027847>.
- [11] Фаляхов И. Ф. Никишев Ю. Ю. Сайфуллин И. Ш. “Механизм начальной стадии газо-фазного термораспада фуроксанов”. В: *Кинетика и катализ* 32 (1991).

- [12] Shuangfei Zhu и др. “Initial Steps and Thermochemistry of Unimolecular Decomposition of Oxadiazole Energetic Materials: Quantum Chemistry Modeling”. В: *The Journal of Physical Chemistry A* 125.36 (2021). doi: 10.1021/acs.jpca.1c05876, с. 7929—7939. ISSN: 1089-5639. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05876. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c05876>.
- [13] Tibor Pasinszki и др. “Dimerisation of nitrile oxides: a quantum-chemical study”. В: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.26 (2009), с. 5263—5272. ISSN: 1463-9076. DOI: 10.1039/B823406J. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B823406J>.
- [14] Zhi-Xiang Yu, Pierluigi Caramella и К. N. Houk. “Dimerizations of Nitrile Oxides to Furoxans Are Stepwise via Dinitrosoalkene Diradicals: A Density Functional Theory Study”. В: *Journal of the American Chemical Society* 125.50 (2003). doi: 10.1021/ja037325a, с. 15420—15425. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja037325a. URL: <https://doi.org/10.1021/ja037325a>.
- [15] Gunnar Karlström и др. “MOLCAS: a program package for computational chemistry”. В: *Computational Materials Science* 28.2 (2003), с. 222—239. ISSN: 0927-0256. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00109-5). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025603001095>.
- [16] Hans-Joachim Werner и др. “The Molpro quantum chemistry package”. В: *The Journal of Chemical Physics* 152.14 (2020), с. 144107. DOI: 10.1063/5.0005081. URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0005081>.
- [17] Frank Neese и др. “The ORCA quantum chemistry program package”. В: *The Journal of Chemical Physics* 152.22 (2020), с. 224108. DOI: 10.1063/5.0004608. URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0004608>.
- [18] MJ Frisch и др. “Gaussian 16 rev”. В: *Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA* (2016).
- [19] Yan Zhao и Donald G. Truhlar. “The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals”. В: *Theoretical Chemistry Accounts* 120.1 (2008), с. 215—241. ISSN: 1432-2234. DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x. URL: <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
- [20] Thomas B. Adler, Gerald Knizia и Hans-Joachim Werner. “A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation”. В: *The Journal of Chemical Physics* 127.22 (2007), с. 221106. DOI: 10.1063/1.2817618. URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2817618>.
- [21] Dimitrios G. Liakos и Frank Neese. “Is It Possible To Obtain Coupled Cluster Quality Energies at near Density Functional Theory Cost? Domain-Based Local Pair Natural Orbital Coupled Cluster vs Modern Density Functional Theory”. В: *Journal of Chemical Theory and Computation* 11.9 (2015). doi: 10.1021/acs.jctc.5b00359, с. 4054—4063. ISSN: 1549-9618.

- DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00359. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00359>.
- [22] Björn O. Roos и др. *Multiconfigurational Quantum Chemistry*. John Wiley & Sons, 2016. ISBN: 9781119277873.
- [23] Kerstin Andersson и др. “Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function”. В: *The Journal of Physical Chemistry* 94.14 (1990), с. 5483—5488. ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j100377a012. URL: <https://doi.org/10.1021/j100377a012>.
- [24] C. Angeli и др. “Introduction of n-electron valence states for multireference perturbation theory”. В: *The Journal of Chemical Physics* 114.23 (2001), с. 10252—10264. DOI: 10.1063/1.1361246. URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1361246>.
- [25] Toru Shiozaki, Gerald Knizia и Hans-Joachim Werner. “Explicitly correlated multireference configuration interaction: MRCI-F12”. В: *The Journal of Chemical Physics* 134.3 (2011), с. 034113. DOI: 10.1063/1.3528720. URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3528720>.