

**Тема работы:** Теоретическое исследование первичных реакций разложения богатых азотом высокоэнергетических гетероциклических соединений.

**Состав коллектива:**

- Шахова Маргарита Викторовна, студент физического факультета НГУ, 4 курс. лаборант лаборатории механизмов реакций ИХКГ (студент-дипломник 2016) [margo.shakhova@gmail.com](mailto:margo.shakhova@gmail.com)
- Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ, [vitaly.kiselev@gmail.com](mailto:vitaly.kiselev@gmail.com)

**Постановка задачи:**

Исследовать механизмы термического разложения нескольких богатых азотом гетероциклических соединений: диаминотетразола, а также азобис-производных триазола и тетразола. Для этого необходимо рассчитать геометрии реагентов, продуктов и переходных состояний, их термодинамические свойства, константы скоростей альтернативных каналов реакции и их активационные барьеры

**Современное состояние проблемы:**

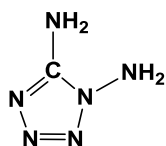
В настоящий момент активно ведутся как экспериментальные, так и теоретические исследования в этой области. Глобальная задача состоит в нахождении высокоэнергетических соединений, которые были бы при этом достаточно стабильны.

Исследовать термодинамические свойства соединений и константы скоростей разложения экспериментально зачастую очень сложно, в силу высокой чувствительности соединений и скорости протекающих процессов, а также в силу невозможности разделить в эксперименте химические и физические процессы. При этом характерные масштабы активационных барьеров реакций малы по сравнению с характерным масштабом энергий молекул (отношение составляет порядка  $10^{-5}$ ), необходимо производить высокоточные квантовохимические расчёты.

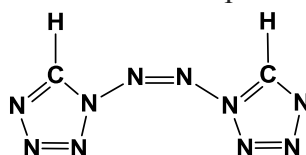
**Подробное описание работы:**

Богатые азотом гетероциклические соединения представляют собой экологически чистые высокоэнергетические соединения, которые могут использоваться в качестве ракетных топлив или как быстрые источники большого количества газа, например, в автомобильных подушках безопасности. Соединения, исследуемые в данной работе, были синтезированы сравнительно недавно и механизм их разложения ещё не изучен достаточно подробно.

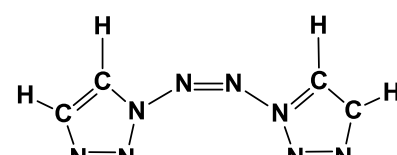
Исследованные в данной работе соединения приведены на Схеме 1.



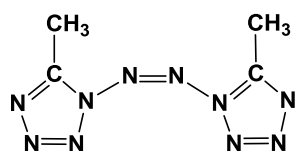
Диаминотетразол (DAT)



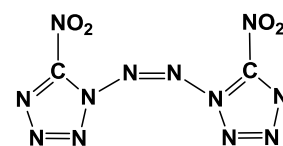
Азобистетразол (ABT)



Азобистриазол (ABTr)



метил-Азобистетразол (АВМТ)



нитро-Азобистетразол (АВНТ)

### Схема 1. Исследуемые соединения.

В рамках этой работы поставлены и решены следующие задачи:

1. Определение ключевых интермедиатов первичных реакций термического распада данных соединений.
2. Количественный расчет активационных барьеров и констант скоростей реакций термоллиза.
3. Установление связи кинетической стабильности богатых азотом соединений с их структурой.

Для оптимизации геометрии исследуемых соединений и расчета колебательных частот в стационарных точках поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в данной работе использовалась теория функционала плотности в варианте M06-2X/6-311++G(2df,p) [1]. Далее для оптимизированной на предыдущем шаге геометрии электронная энергия рассчитывалась методом CCSD(T)-F12/aVTZ для диаминотетразола и CCSD(T)-F12/VDZ-F12 для азобис-соединений [2].

DFT-расчеты в данной работе проводились с использованием пакета квантовохимических программ Gaussian 09 [3], на восьмипроцессорных Linux-станциях в ИХКГ СО РАН. Расчеты методом CCSD(T)-F12 проводились при помощи пакета программ MOLPRO 2010 [4], на кластере Информационно-вычислительного центра НГУ.

### Полученные результаты.

Для диаминотетразола были изучены все таутомерные формы и установлено, что две таутомерные формы (амино и имино-) находятся в «быстром» равновесии за счет реакции взаимного превращения в водородно-связанных димерах. Реакции разложения имино-формы не играют роли в термоллизе ДАТ, так как их активационные барьеры слишком велики. Основным каналом является разложение аминокформы с раскрытием цикла и последующим отщеплением N<sub>2</sub>. (Рис. 1)

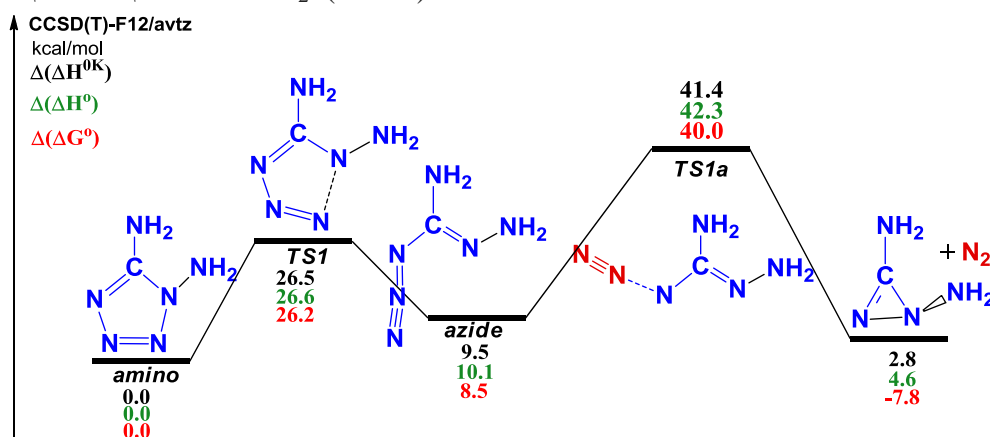


Рисунок 1. Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих реакциям

термолиза amino-формы ДАТ. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для amino-формы. Все значения в ккал/моль.

Таким образом, был предложен следующий механизм разложения ДАТ (Схема 2):

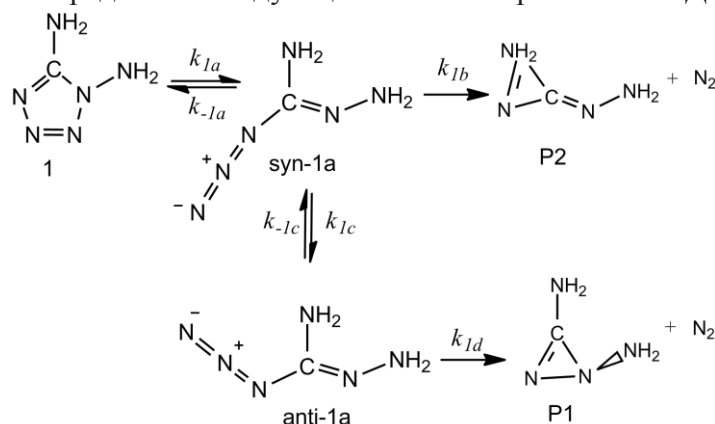


Схема 2. Механизм термического разложения ДАТ.

Основным продуктом разложения ДАТ является молекулярный азот. Вопреки предположениям, высказанным в литературе,  $\text{HN}_3$  не является продуктом первичных реакций термолиза ДАТ. Для всех элементарных стадий, показанных на схеме 2, были рассчитаны константы скорости по теории переходного состояния и полученные значения констант аппроксимированы в соответствии с формулой Аррениуса. Полученные аррениусовские параметры констант скоростей приведены в приложении в таблице 1, последняя строка таблицы соответствует эффективной константе скорости всего процесса, аррениусовские параметры находятся в согласии с экспериментальными данными.

Во второй части работы был изучен процесс термолиза азобис-соединений, для механизма термолиза которых отсутствуют экспериментальные данные, ввиду их очень высокой чувствительности. Были рассмотрены как радикальные каналы разложения, так и молекулярные. Радикальные каналы обладают очень высокими активационными барьерами. Для всех исследованных азобис-соединений процесс разложения проходит с раскрытием одного гетероцикла и последующим выделением молекулярного азота. Термодинамические параметры всех реагентов, переходных состояний и продуктов этого канала разложения приведены на рисунке 2, на примере азобистетразола. Механизм этого процесса представлен на схеме 3, так же на примере разложения азобистетразола. Аррениусовские параметры констант скоростей этого процесса приведены в приложении в таблице 2.

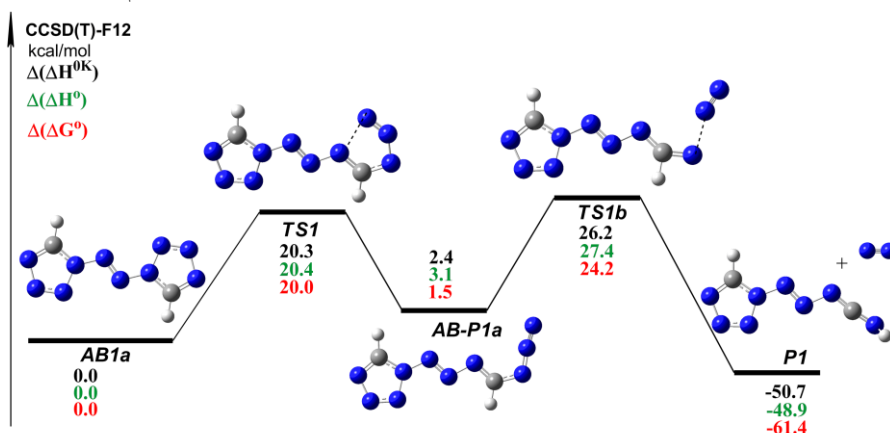


Рисунок 2. Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для наиболее выгодного молекулярного канала разложения азобистетразола (AB1a). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для азобистетразола. Все значения в ккал/моль.

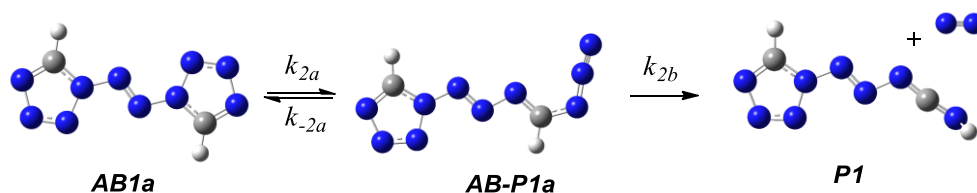


Схема 3. Механизм разложения азобистетразола

Активационные барьеры для разложения азобис-соединений составили: 26.2 ккал/моль для азобистетразола, 34.3 ккал/моль для азобис-метилтетразола, 26.2 ккал/моль для азобис-нитротетразола и 46.2 ккал/моль для азобистриазола, что коррелирует с экспериментальными данными об их чувствительности (приложение, таблица 3).

По результатам данной работы был защищен бакалаврский диплом, готовится к публикации статья в журнал *The Journal of Physical Chemistry A* (импакт-фактор 2.883)

### Эффект от использования кластера ИВЦ НГУ

Кластер был непосредственно использован для квантовохимических расчётов

- [1] Y. Zhao, D.G. Truhlar. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215.
- [2] J.C. Barthelat, M. Pelissier, P. Durand. *Phys. Rev. A* **1980**, 21, 1773.
- [3] G.W.T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria et.al. Gaussian 09, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [4] P.J.K. H.-J. Werner, G. Knizia et.al. MOLPRO, a package of ab initio programs, Cardiff, UK, 2012.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**Таблица 1.** Аррениусовские параметры констант скоростей элементарных реакций механизма термоллиза ДАТ. Обозначения элементарных реакций даны в соответствии со схемой 2.

Реакция	$\lg A, \text{c}^{-1}$	$E_a, \text{ккал/моль}$
$\mathbf{1} \rightarrow \text{syn-1a} \quad (k_{1a})$	14.7	27.5
$\text{syn-1a} \rightarrow \mathbf{1} \quad (k_{-1a})$	13.4	17.1
$\text{syn-1a} \rightarrow \mathbf{P1} + \text{N}_2 \quad (k_{1b})$	15.7	39.8
$\text{syn-1a} \rightarrow \text{anti-1a} \quad (k_{1c})$	13.4	7.3
$\text{anti-1a} \rightarrow \text{syn-1a} \quad (k_{-1c})$	13.4	2.4
$\text{anti-1a} \rightarrow \mathbf{P2} + \text{N}_2 \quad (k_{1d})$	14.7	28.0
$\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{P1} + \text{N}_2 \quad (k_{1eff})$	<b>14.7</b>	<b>44.8</b>

**Таблица 2** Аррениусовские параметры констант скоростей элементарных реакций механизма термоллиза азобистетразола. Обозначения элементарных реакций даны в соответствии со схемой 3.

Реакция	$\lg A, \text{c}^{-1}$	$E_a, \text{ккал/моль}$
$\text{AB1a} \rightarrow \text{AB-P1a} \quad (k_{2a})$	14.7	21.3
$\text{AB-P1a} \rightarrow \text{AB1a} \quad (k_{-2a})$	13.2	17.7
$\text{AB-P1a} \rightarrow \text{P1} + \text{N}_2 \quad (k_{2b})$	15.6	25.3
$\text{AB1a} \rightarrow \text{P1} + \text{N}_2 \quad (k_{2eff})$	16.7	28.2

**Таблица 3** Барьеры лимитирующих стадий и оценки времен жизни при температурах 300К и 400К для различных азобис-соединений.

соединение	Активационный барьер лимитирующей стадии, ккал/моль	Оценки времени жизни $\tau = 1/k_{eff}$	
		T = 300 К	T = 400 К
Азобистетразол ( <b>AB1a</b> )	26.2	~3 часа	~0.1 сек
азобис-метилтетразол ( <b>AB1b</b> )	34.3	~10 лет <sup>4</sup>	~10 час
азобис-нитротетразол ( <b>AB1c</b> )	26.2 <sup>a</sup>	~3 часа	~0.1 сек
азобистриазол ( <b>AB2</b> )	46.2	~10 лет <sup>8</sup>	~20 лет