

Тема работы: Высокоточные квантовохимические расчеты кинетики и механизма термического разложения гетероциклических энергетических соединений.

Состав коллектива:

- Шахова Маргарита Викторовна, студент физического факультета НГУ, 2 курс магистратуры, лаборант лаборатории механизмов реакций ИХКГ (студент-дипломник-2018) margo.shakhova@gmail.com
- Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ, vitaly.kiselev@gmail.com

Грант: РНФ 16-13-10155 «Высокоточные квантовые расчеты и компьютерное моделирование свойств молекулярных магнитных и энергетических материалов», руководитель – Грицан Н.П.

Постановка задачи:

Исследовать механизмы термического разложения бис-производных тетразола и фуразана, а именно: 1,1'- и 5,5'- биспроизводных тетразола с азо- (-N=N-), гидразин- (-NH-NH-) и азокси- (-N(O)N-) мостиками в структуре, а также 3,3'-диамино-4,4'-азофуразана (ДААЗФ). Для этого необходимо рассчитать геометрии реагентов, продуктов и переходных состояний, их термодинамические свойства, константы скорости 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 и малочувствительны к внешним воздействиям.

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. Поскольку в теоретических расчетах характерные масштабы активационных барьеров реакций малы по сравнению с характерным масштабом полной электронной энергии молекул (отношение составляет порядка 10^{-5}), необходимо производить высокоточные квантовохимические расчеты.

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. Значительная часть соединений, рассмотренных в данной работе, слабо изучены, и в литературе нет данных о механизме их разложения, а часть являются гипотетическими, и были исследованы, чтобы более полно рассматривать закономерности разложения данных соединений.

Исследованные в данной работе соединения приведены на Схеме 1.

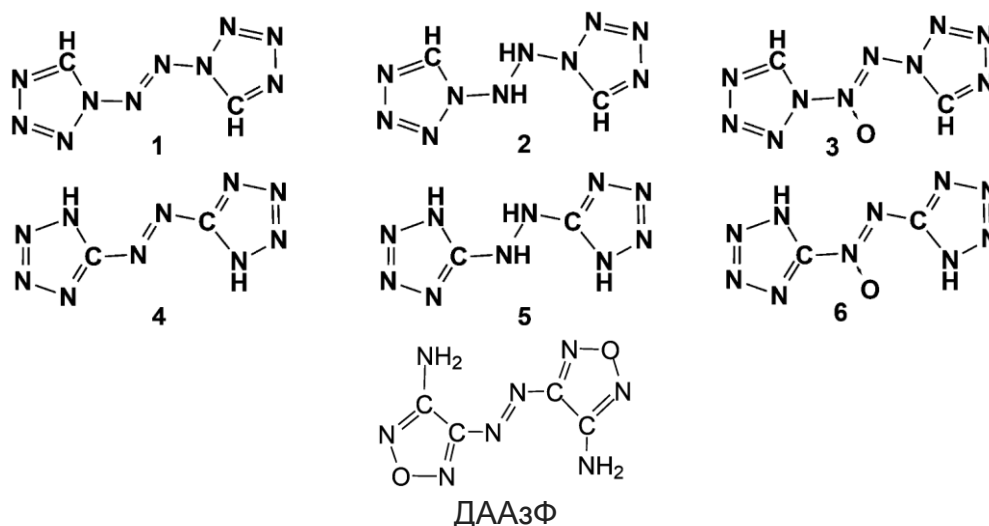


Схема 1. Исследуемые соединения: бис-производные тетразола (1-6) и 3,3'-диамино-4,4'-азофуразан (ДААзФ).

В рамках данной работы поставлены и решены следующие задачи:

1. Установлены доминирующие первичные реакции термического разложения исследованных соединений, определены активационные барьеры первичных реакций разложения и рассчитаны их константы скорости.
2. Установлена взаимосвязь между структурой и свойствами биспроизводных тетразола.
3. Изучена кинетика концертных первичных реакций разложения диаминоазофуразана.

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/VDZ-F12 [2].

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

Полученные результаты.

Было установлено, что все исследованные бис-производные тетразола разлагаются по молекулярному двухстадийному механизму с раскрытием тетразольного цикла, образованием азидного интермедиата и элиминированием молекулярного азота. На рисунке 1 показан механизм разложения бис-производных тетразола на примере 1,1'-азобистетразола (1).

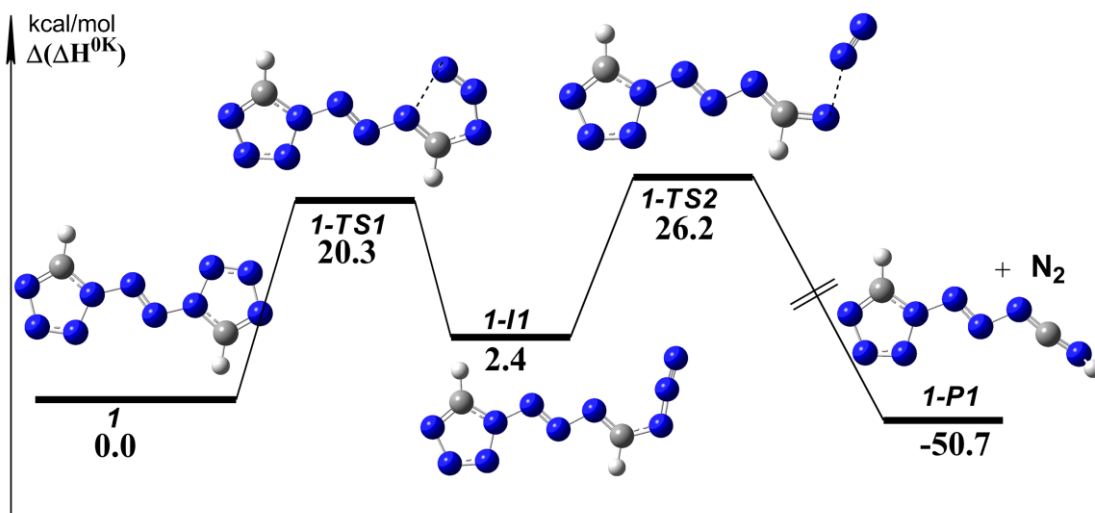


Рисунок 1. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе ($\Delta(\Delta H^{0K})$) для наиболее энергетически выгодного канала молекулярного разложения **1**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **1**. Все значения в ккал/моль

В Таблице 1 приведены данные для всех бис-производных тетразола, рассмотренных в данной работе (Схема 1), а также для тетразола и 5-аминотетразола, которые были выбраны как более простые модельные системы для сравнения. В таблице представлены относительные энтальпии азидных интермедиатов, эффективные барьеры процесса разложения, а также барьеры элементарной стадии отрыва молекулы азота из азидного интермедиата.

Таблица 1. Относительные энтальпии азидных интермедиатов, эффективные барьеры процесса разложения и барьеры элементарной стадии отрыва молекулы азота из азидного интермедиата. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Все величины в ккал/моль.

Соединение	$\Delta(\Delta H^{0K})_{II}$	$\Delta(\Delta H^{0K})_{TS2}$	$\Delta(\Delta H^{0K})_{TS2} - \Delta(\Delta H^{0K})_{II}$
тетразол	13.4 ^a	39.0 ^a	25.6 ^a
1,1'-азобистетразол (1)	2.4	26.2	23.8
1,1'-гидразинбистетразол (2)	7.8	35.4	27.2
1,1'-азоксибистетразол (3)	-4.8	15.8	20.6
5-аминотетразол	6.3 ^b	41.7 ^b	35.4 ^b
5,5'-азобистетразол (4)	14.7	45.2	30.5
5,5'-гидразинбистетразол (5)	6.2	39.8	33.6

^a Квантовохимические расчеты методом W1 [5], ^b Квантовохимические расчеты методом G3 [6].

Два фактора влияют на эффективный активационный барьер реакции разложения: барьер второй элементарной стадии отрыва молекулы азота и относительная энтальпия азидного интермедиата, причем последняя часто оказывается определяющей. Существенное влияние также оказывает природа мостика. Кроме того, 5,5'-производные тетразола оказались более термически стабильными, чем их 1,1'-аналоги.

Воспользовавшись формулой теории переходного состояния, мы рассчитали температурные зависимости для эффективных констант термоллиза всех соединений. Аррениусовские параметры эффективных констант скорости разложения бис-производных тетразола, исследованных в данной работе, представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Аррениусовские параметры эффективных констант скорости элиминирования азота для соединений **1-6**, рассчитанных в температурном диапазоне 300 – 450К с шагом 50К.

соединений	$lg A$	E_a , ккал/моль
1,1'-азобистетразол (1)	15.8	28.4
1,1'-гидразинбистетразол (2)	16.0	37.8
1,1'-азоксибистетразол (3)	15.5	22.5
5,5'-азобистетразол (4)	16.0	47.5
5,5'-гидразинбистетразол (5)	15.4	41.9
5,5'-азоксибистетразол (6)	15.7	45.2

Реакции разложения с наиболее низкими активационными барьерами для диаминоазофуразана представлены на рисунке 3. Реакции цис-формы оказались невыгодными, их активационные барьеры составили > 65 ккал/моль. Наиболее выгодной является реакция разложения транс-формы ДААзФ, протекающая через **7-TS1** (Рисунок 3). Аррениусовские параметры обеих элементарных реакций разложения ДААзФ приведены в Таблице 3.

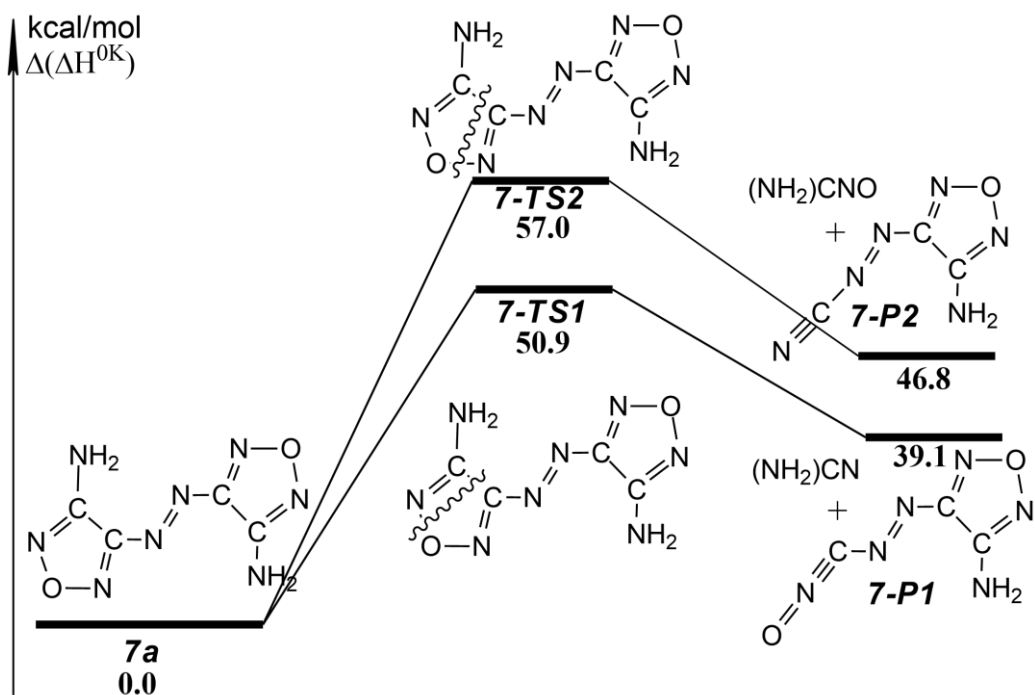


Рисунок 3. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе ($\Delta(\Delta H^{0K})$) для наиболее выгодных каналов молекулярного разложения **7a**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **7a**. Все значения в ккал/моль

Таблица 3. Аррениусовские параметры констант скорости элементарных реакций термолита ДААзФ. Реакции обозначены в соответствии с Рисунок 3.

Reaction	$\lg A$	E_a , ккал/моль
7a \rightarrow 7-P1 + (NH ₂)CNO (7-TS1, k_1)	14.8	52.7
7a \rightarrow 7-P2 + (NH ₂)CN (7-TS2, k_2)	15.0	58.9

По результатам работы был защищен магистерский диплом, готовятся к публикации две статьи.

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.

- [5] V.G. Kiselev, P.B. Cheblakov, N.P. Gritsan. Tautomerism and Thermal Decomposition of Tetrazole: High-Level ab Initio Study. *J. Phys. Chem. A* 115, 1743-1753, **2011**.
- [6] V.G. Kiselev, N.P. Gritsan. Theoretical Study of the 5-Aminotetrazole Thermal Decomposition. *J. Phys. Chem. A* 113, 3677-3684, **2009**.