

- **Тема работы:** Новые каналы термического разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена по данным высокоточных квантовохимических расчетов.

- **Состав коллектива:** Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, ст. преп. кафедры химической и биологической физики ФФ НГУ, с.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН. Грицан Нина Павловна, д.х.н., проф., в.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, зав. лабораторией механизмов реакций ИХКГ СО РАН.

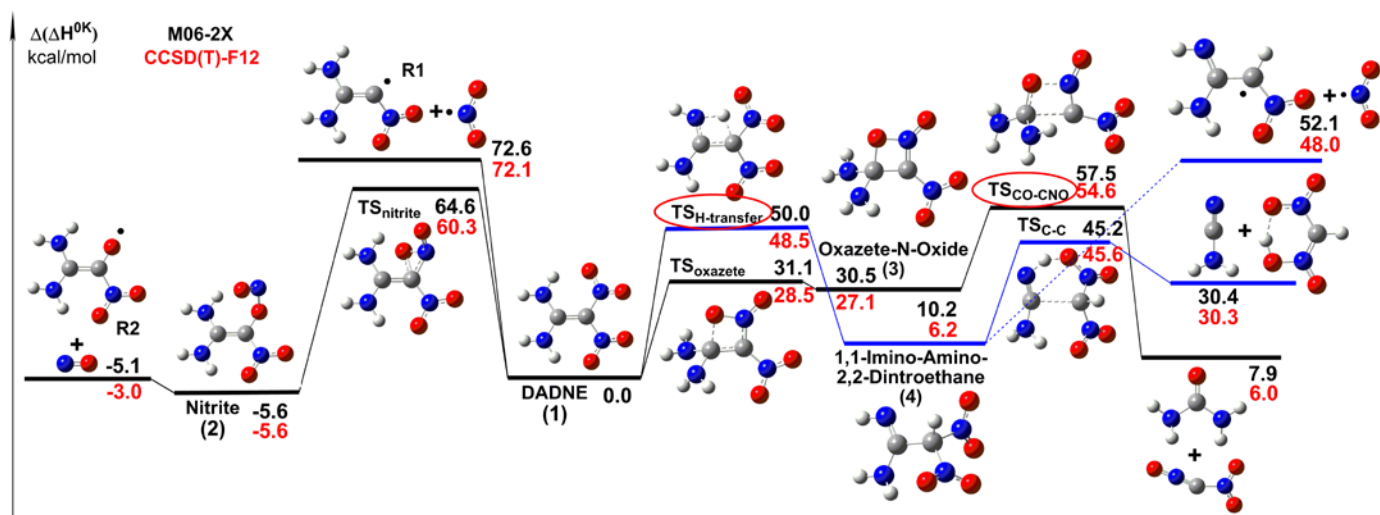
- **Грант:** РФФИ 12-03-31363 мол\_а «Высокоточные квантовохимические расчеты термодинамики и кинетики первичных процессов термического разложения новых энергетических соединений в газовой фазе и расплаве», руководитель – Киселев В.Г.

- **Научное содержание работы:**

1. **Постановка задачи.** Установить механизм термического разложения в газовой фазе нового (синтезировано в 1998 г.) низкочувствительного энергетического соединения FOX-7.

2. **Современное состояние проблемы.** Различные каналы разложения, типичные для нитроароматических и нитроалифатических соединений, рассматривались ранее для FOX-7 с помощью простых расчетов методами теории функционала плотности (J. Phys. Chem. A 1999, 103, 11045, Computational Studies of FOX-7, a New Insensitive Explosive, Dorsett, 2000). В то же время, специфика аминогрупп в составе молекулы не принималась во внимание. Кроме того, для точного расчета активационных барьеров необходимы высокоуровневые квантовохимические расчеты.

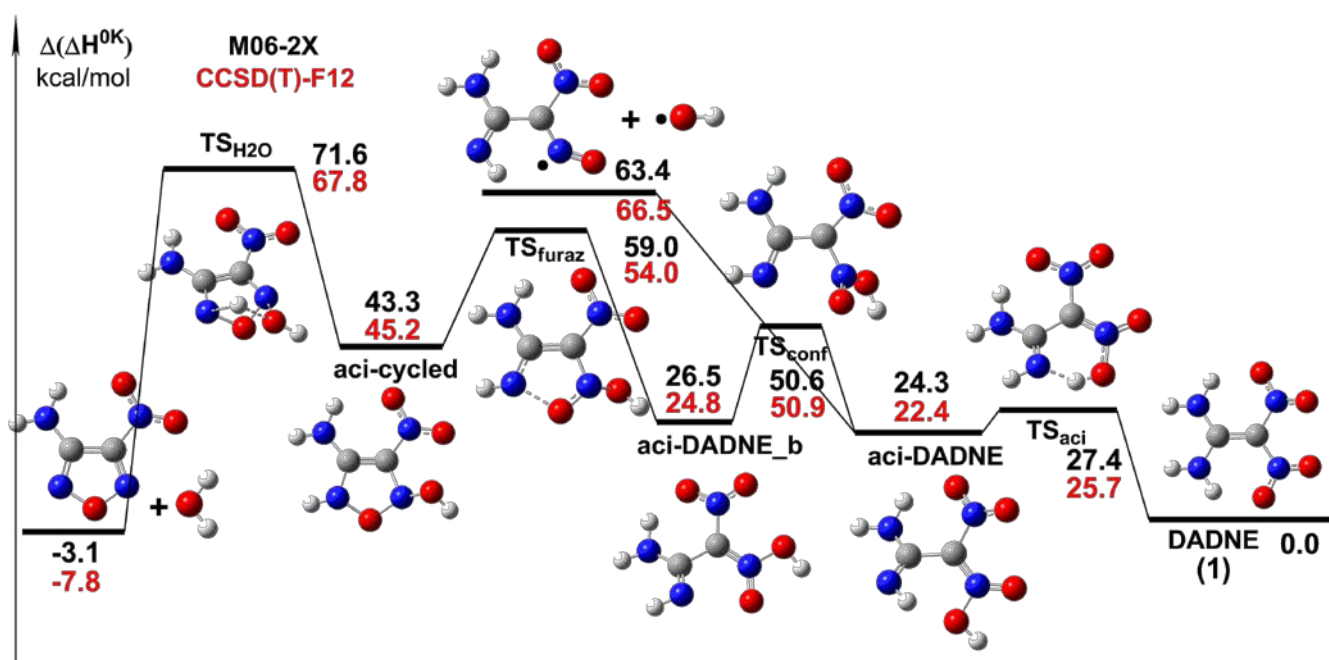
3. **Подробное описание работы и основные результаты.** Основные каналы реакций разложения FOX-7 были исследованы с помощью явно коррелированного метода CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ. Вопреки распространенным представлениям (например, Appl. Phys. Lett. 89, 071904, 2006, J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 363), расчеты показали, что разрыв C-NO<sub>2</sub> связи не является доминирующей реакцией термоллиза FOX-7 (рис. 6). Более того, для данной системы вообще не характерны (рис. 7) обсуждавшиеся ранее в литературе нитро-нитритная перегруппировка и изомеризация в аци-форму (J. Phys. Chem. A 1999, 103, 11045, Computational Studies of FOX-7, a New Insensitive Explosive, Dorsett, 2000).



**Рисунок 1.** Относительные энтальпии при 0 К для стационарных точек на ППЭ, отвечающих различным каналам термического разложения FOX-7 в газовой фазе (разрыв C-NO<sub>2</sub> связи, нитро-нитритная перегруппировка, перегруппировка в алкан, распад через промежуточный интермедиат – оксазет-N-оксид). Для расчета энергии методом CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ использована геометрия, оптимизированная методом M06-2X/6-311++G(2df,p). ZPE и термические поправки к энергии рассчитаны этим же методом.

Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для FOX-7. Рамками выделены переходные состояния лимитирующих стадий двух наиболее энергетически выгодных каналов реакций. Все значения в ккал/моль.

Из рис. 1 видно, что первичной стадией термоллиза FOX-7 является двухстадийный процесс - перенос атома водорода с образованием замещенного производного динитроэтана (**4**, рис. 1), который затем распадается по радикальному механизму. Барьер лимитирующей первой стадии составляет около 49 ккал/моль. Следующая по энергии активации реакция - внутримолекулярное присоединение NO-группы по двойной связи с образованием короткоживущего циклического интермедиата **3**, который затем распадается по молекулярному механизму (рис. 1). Эффективный активационный барьер процесса составляет порядка 55 ккал/моль. Активационные барьеры каналов, соответствующих реакциям аци-формы FOX-7, оказались существенно выше (рис. 2).



**Рисунок 2.** Относительные энтальпии при 0 К для стационарных точек на ППЭ, отвечающих различным каналам термического разложения аци-формы FOX-7. Для расчета энергии методом CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ использована геометрия, оптимизированная методом M06-2X/6-311++G(2df,p). ZPE и термические поправки к энергии рассчитаны этим же методом. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для FOX-7. Все значения в ккал/моль.

- **Использование кластера:** все расчеты явно коррелированным методом CCSD(T)-F12/aVTZ проведены на кластере с использованием пакета MOLPRO 2010. Эти расчеты играют ключевую роль в обсуждении результатов работы.
- **Перечень публикаций:** V.G. Kiselev, N.P. Gritsan, Unexpected Primary Reactions for Thermolysis of 1,1-Diamino-2,2-Dinitroethylene (FOX-7) Revealed by ab initio Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8002–8008. DOI: 10.1021/jp507102x. (импакт-фактор 2.775).