

- **Тема работы:** Кинетика и механизм термического разложения тетранитроацетимидной кислоты по данным термического анализа и высокоточных квантовохимических расчетов.
- **Состав коллектива:** Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, доцент 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:** РНФ 16-13-10155 «Высокоточные квантовые расчеты и компьютерное моделирование свойств молекулярных магнитных и энергетических материалов», руководитель – Грицан Н.П.

- **Научное содержание работы:**

1. **Постановка задачи.** Термическая стабильность энергетических материалов имеет первостепенное значение для вопросов безопасности и часто рассматривается в терминах формальной глобальной кинетики, например, аррениусовских параметров константы скорости разложения. Последнее, в свою очередь, обычно определяется с использованием традиционных термоаналитических процедур с использованием простых методов Киссинджера или Озавы для обработки кинетических данных. Однако термическое разложение энергетических материалов обычно происходит за счет многочисленных экзо- и эндотермических процессов, включая быстрые параллельные реакции, фазовые переходы, автокатализ и т. д. Это приводит к многочисленным недостаткам простых кинетических подходов. В сотрудничестве с лабораторией энергетических материалов ИХФ РАН им. Семенова был предложен новый подход для характеристики термохимии и термостабильности энергетических материалов, разлагающихся в расплаве. Эта методология включает в себя взаимодополняющий набор экспериментальных и теоретических методов в сочетании с правильно выбранной кинетической моделью. С помощью предложенной методологии был детально изучен новый «зеленый» энергетический окислитель – тетранитроацетимидовая кислота (ТНАК).

Современное состояние проблемы. ТНАК синтезирована в 2014 году в группе профессора Ж. Шрив (Университет Айдахо, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 11934-11937). Детальных исследований кинетики термического разложения до сих пор не проводилось, известны только довольно неточные оценки энергии связи C-NO₂ (~27-40 kcal mol⁻¹), сделанные с помощью различных функционалов DFT (*Can. J. Chem.*, 2017, 95, 199-206). Поэтому основными целями данной работы были изучить термохимию ТНАК (включая ее таутомерные превращения), определить кинетику и механизм (ключевые интермедиаты и константы скорости элементарных реакций) термолитиза ТНАК. Для получения возможно более полной информации, была использована комбинация различных экспериментальных термоаналитических методов (ДСК и ТГ при различных давлениях, ИК-спектроскопия и масс-спектрометрия для определения продуктов), а также высокоуровневые квантовохимические расчеты с помощью метода CCSD(T)-F12.

- **Подробное описание работы и основные результаты.** Для исследования механизма разложения ТНАК все расчеты геометрии реагентов, переходных состояний и продуктов были проведены методом теории функционала плотности M06-2X, а для уточнения энергии стационарных точек на ППЭ был использован высокоточный явно коррелированный метод CCSD(T)-F12/vdz-f12.

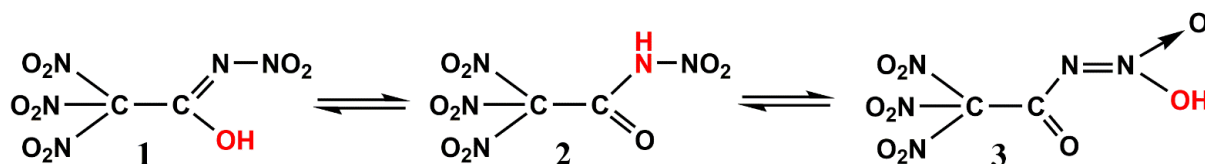


Схема 1. Таутомеры ТНАА, рассмотренные в работе. Группы с лабильным протоном отмечены красным.

В ходе работы были рассчитаны энтальпии всех возможных таутомеров ТНАК (Схема 1), результаты приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Относительные энтальпии в газовой фазе ($\Delta(\Delta H_{gas}^0)$) таутомеров ТНАК^a и энтальпия образования в газовой фазе при 298 К ($\Delta_f H_{gas}^0$) для **1**. Все значения в ккал/моль.

Таутомеры ТНАК	$\Delta(\Delta H_{gas}^0)^{a,b}$	$\Delta_f H_{gas}^0$
1	5.0	-3.9 ± 1.5^c -9.1^d
2	0.0	
3	6.7	

^a Относительные термодинамические значения отсчитываются от величин для **2**. ^b Расчеты методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12 с использованием геометрий и термических поправок к потенциалам, рассчитанных методом M06-2X. ^c Наиболее достоверное значение, рассчитанное методом G4 с помощью изодесмических реакций. ^d Рассчитано методом G4 в приближении энергии атомизации.

Далее были исследованы взаимные превращения таутомеров ТНАА. На Рис. 1 показаны барьеры мономолекулярных реакций.

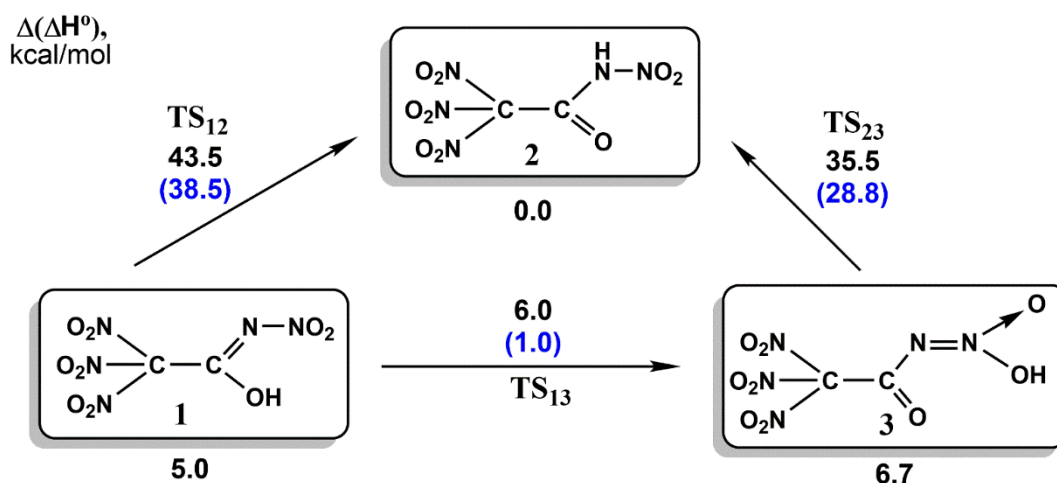


Рисунок 1. Стационарные точки на ППЭ ТНАК, отвечающие взаимным превращениям изомеров **1** – **3**. Все величины соответствуют относительным энтальпиям при 298 К ($\Delta(\Delta H^0)$), отсчитываемым от **2**. Электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12 с использованием геометрий,

энергий нулевых колебаний и термических поправок, рассчитанных методом M06-2X/6-311++G(2df,p). Все значения в ккал/моль.

Из общих соображений ясно, что таутомеры **2** и **3** должны образовывать водородно-связанные комплексы. На рисунке 2 показаны структуры таких димеров. Из рис. 2 также видно, что быстрый (почти безбарьерный) концертный двойной перенос атомов водорода ведет к взаимному превращению димеров **2** и **3**. Интересно сравнить этот процесс с мономолекулярным, где барьер реакции **3** → **2** составляет 28.8 ккал/моль (рис. 1). Таким образом, в ходе разложения ТНАК поддерживается равновесие между таутомерами **1** – **3**, поэтому далее мы рассмотрели мономолекулярные реакции разложения каждого из них.

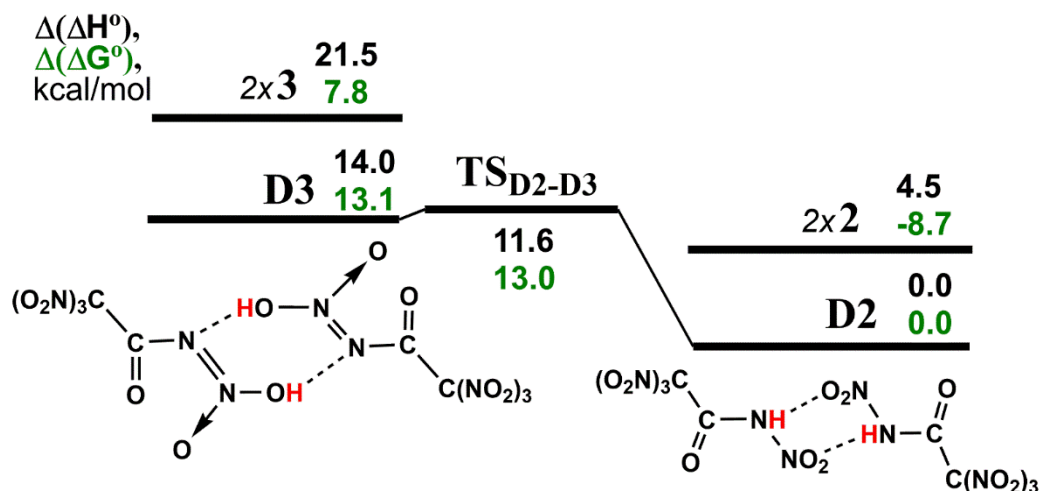


Рисунок 2. Относительные энтальпии при 298 К $\Delta(\Delta H^\circ)$ (черные величины) и свободные энергии Гиббса $\Delta(\Delta G^\circ)$ (зеленый) при 298 К стационарных точек на ППЭ, отвечающих взаимным превращениям водородно-связанных димеров **D2** и **D3**. Относительные термодинамические величины отсчитываются от **D2**. Все величины рассчитаны методом M06-2X/6-311++G(2df,p) и приведены в ккал/моль.

Стационарные точки на ППЭ, отвечающие мономолекулярным реакциям разложения **1** – **3** показаны на рис. 3. Для всех таутомеров конкурируют радикальный канал разложения с образованием $\bullet\text{NO}_2$ (рис. 3, левая сторона) и молекулярный каналы (рис. 3, правая сторона). Для всех реакций, показанных на рис. 3, с помощью теории переходного состояния были рассчитаны константы скорости в диапазоне температур 300 – 500 К. Чтобы учесть возможное влияние среды в расплаве, были проведены оценки с помощью приближения РСМ для модельных растворов с $\epsilon = 7.2$ и 25.7. Поправки к активационным барьерам всех мономолекулярных каналов не превышали 2 ккал/моль, поэтому для кинетического моделирования были использованы газофазные величины.

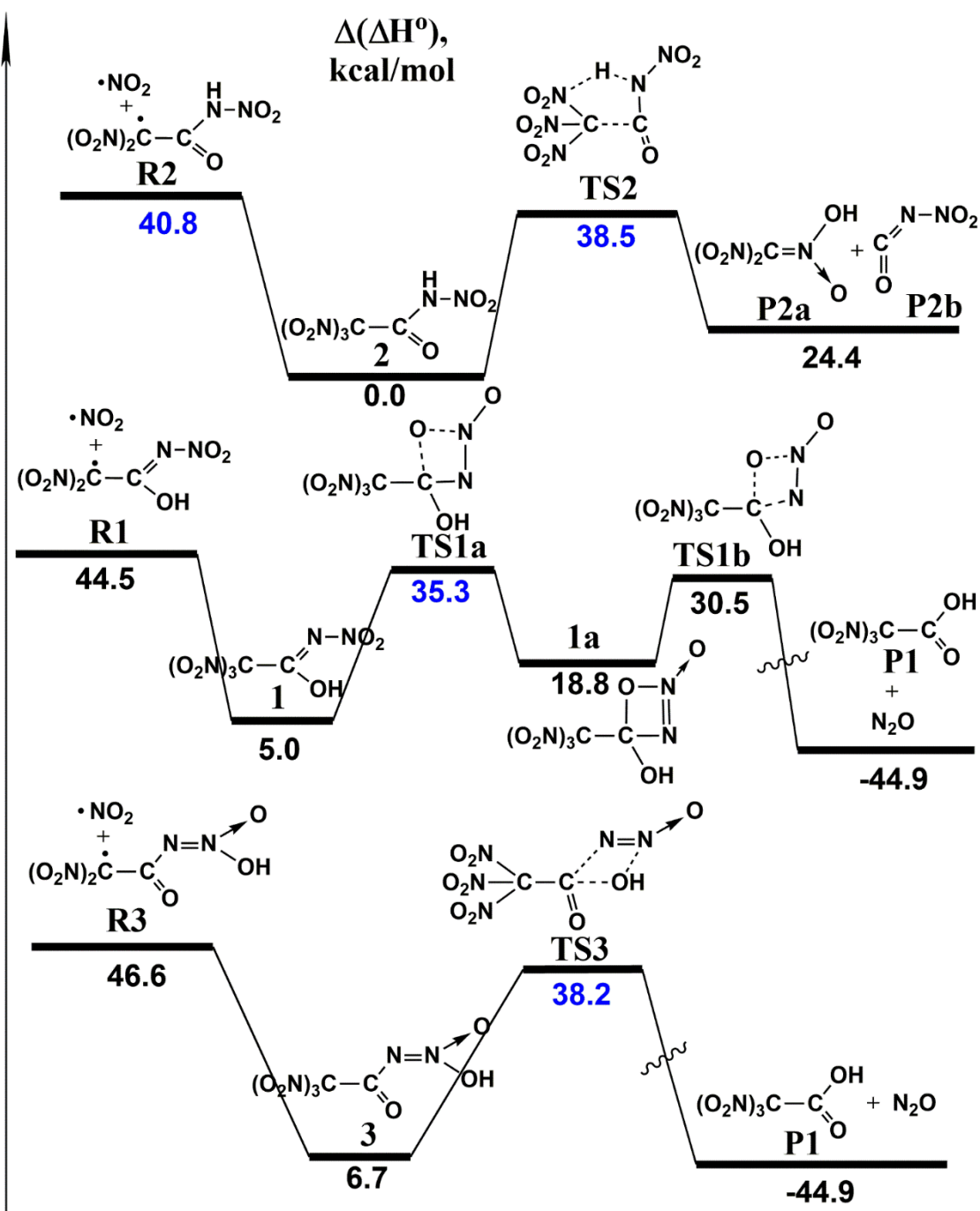


Рисунок 3. Относительные энthalпии при 298 К $\Delta(\Delta H^0)$ тацонарных точек на ППЭ, отвечающих мономолкулярным каналам разложения таутомеров **1** – **3**. Все относительные термодинамические величины отсчитываются от **2**. Относительные энthalпии наиболее кинетически важных каналов отмечены синим. Электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12 с использованием геометрий, энергий нулевых колебаний и термических поправок, рассчитанных методом M06-2X/6-311++G(2df,p). Все значения в ккал/моль.

С учетом равновесия между таутомерами **1** – **3** была предложена кинетическая схема термолита ТНАК (схема 2). В соответствии со схемой 2, кинетика термолита ТНАК описывается уравнением

$$\frac{d([2] + [1] + [3])}{dt} \approx -k_{eff} ([2] + [1] + [3]) \quad (1),$$

с эффективной константой скорости

$$k_{\text{eff}} = \frac{1}{(1 + K_{21} + K_{23})} (k_{2m} + k_{2r} + k_{1a} \cdot K_{21} + k_{3m} \cdot K_{23}) \quad (2).$$

Глобальные аррениусовские параметры эффективной константы скорости по данным расчетов составляют $\lg(A_{\text{calc}} / \text{s}^{-1}) = 19.2$, $E_{\text{eff}}^{\text{calc}} = 40.1$ ккал/моль.

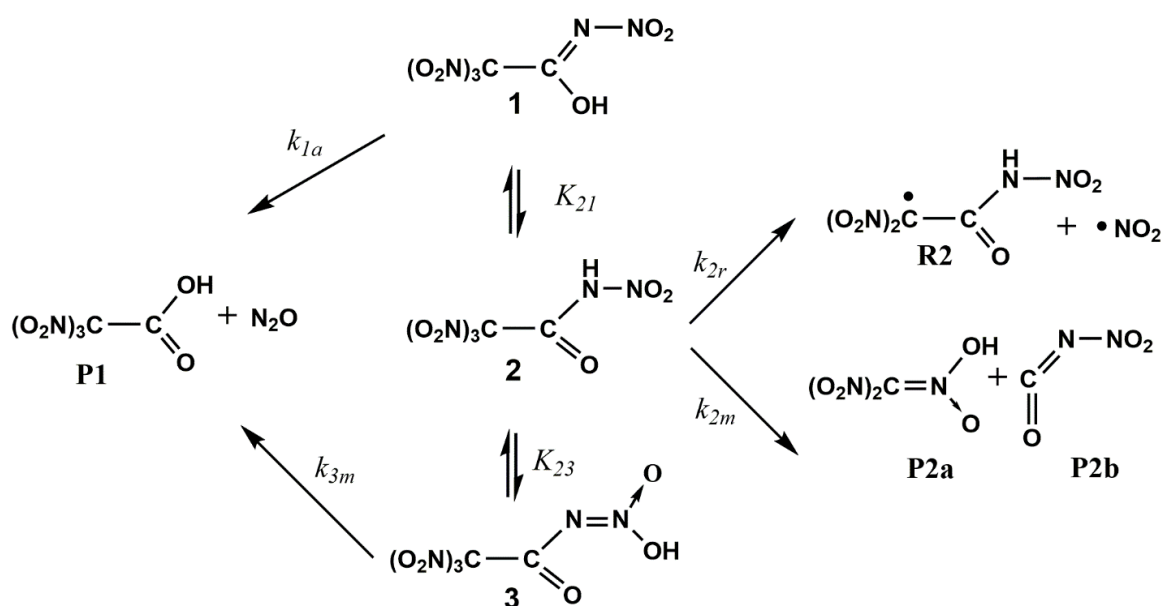


Схема 2. Кинетическая модель первичных реакций термического разложения ТНАК по данным квантовохимических расчетов.

В свою очередь, экспериментальная кинетика потери массы ТНАК по данным ТГА в расплаве полностью соответствует модели, состоящей из реакции нулевого порядка (сублимации/испарения) и термического разложения первого порядка с эффективными параметрами Аррениуса $E_a = 41.0 \pm 0.2$ ккал/моль и $\log(A/\text{с}^{-1}) = 20.2 \pm 0.1$. Расчетные аррениусовские параметры эффективной константы скорости разложения ТНАК хорошо совпадают с экспериментом. Более важный результат, однако, состоит в том, что расчеты дают детальную информацию о механизме процесса, недоступную в термоаналитическом эксперименте, и объясняют образование экспериментально наблюдаемых первичных продуктов N_2O и NO_2 . Наряду с кинетикой и механизмом разложения ТНАК, предложенный подход позволил установить энтальпию образования и термодинамику фазовых превращений ТНАК.

- **Использование кластера:** все расчеты методом CCSD(T)-F12/vdz-f12 проведены на кластере с использованием пакета MOLPRO 2010.1. Эти расчеты играют ключевую роль в определении механизма разложения ТНАК и обсуждении результатов работы.
- **Перечень публикаций:** V.G. Kiselev, N.V. Muravyev, K.A. Monogarov, P.S. Griбанov, A.F. Asachenko, I.V. Fomenkov, C.F. Goldsmith, A.N. Pivkina, N.P. Gritsan, Toward Reliable Characterization of Energetic Materials: Interplay of Theory and Thermal Analysis in the Study of the Thermal Stability of Tetranitroacetimidic Acid (TNAAC). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 29285–29298. DOI: 10.1039/c8cp05619f. (импакт-фактор 3.906, Q1 WOS).