

Тема работы:

Теоретическое исследование термической стабильности гетероциклических энергетических соединений

Состав коллектива:

Шехин Александр Михайлович, a.shekhin@g.nsu.ru, студент НГУ,
Киселёв Виталий Георгиевич, с.н.с лаборатории КХКМ ИХКГ СО РАН, vity.kiselev@kinetics.nsc.ru

Финансовая поддержка:

Грант РФФИ 22-13-00077-П «Высокоуровневые квантовые расчеты и компьютерное моделирование магнитных и спектральных свойств и термической стабильности функциональных материалов»

Научное содержание работы:

Постановка задачи:

С помощью квантовохимических расчётов методами теории функционала плотности (DFT), модификациями метода связанных кластеров (CCSD(T)-F12 и DLPNO-CCSD(T)), а также многоконфигурационными методами CASSCF и NEVPT2 были выполнены следующие задачи: определение активационных барьеров элементарных стадий и механизма первичного разложения ТАТБ, сравнение закономерностей механизма термического разложения в ряду ТАТБ и его аналогов и расчёт кинетического изотопного эффекта H/D, N(14)/N(15), O(16)/O(18), C(12)/C(13) для лимитирующих стадий первичных каналов термолитиза ТАТБ.

Современное состояние проблемы:

Траминотринитробензол (ТАТБ) является уникальным высокоэнергетичным веществом из-за сочетания высокого энергосодержания с термической стабильности и крайне низкой чувствительности к механическим воздействиям. Однако, его экспериментальное исследование является трудной задачей, так как разложение ТАТБ включает множество быстротекущих реакций в конденсированной и газовой фазах, из-за чего актуальным является его теоретическое исследование.

Из экспериментальных литературных данных известно о высоком кинетическом изотопном эффекте H/D ($\frac{k_h}{k_d} = 1.5$ и $\frac{k_h}{k_d} = 1.41$), а также о возможности замены и других элементов на их изотопы. Поэтому в данном исследовании также производился расчёт кинетического изотопного эффекта. Также для ТАТБ и его аналогов с меньшим числом аминогрупп (диаминотринитробензола (ДАТБ), тринитроанилина (МАТБ) и тринитробензола (ТНБ)) экспериментально известно об уменьшении чувствительности с увеличением числа аминогрупп в молекулярной структуре.

Современные методы квантовой химии позволяют теоретически рассчитать термодинамические параметры начальных стадий термического разложения с «химической» точностью (около 1 ккал/моль): константы скорости элементарных реакций, их активационные барьеры и тепловые эффекты.

Описание работы:

Расчёт структур и электронных энергий всех реагентов, продуктов и переходных состояний были выполнены с помощью квантомеханических программных пакетов Gaussian 16 (DFT), ORCA 6.0 (DLPNO-CCSD(T) и CASSCF, NEVPT2), MOLPRO 2010 (CCSD(T)-F12). При этом все расчёты производились в два этапа:

1) С помощью теории функционала плотности (функционалы B3LYP, B3LYP-D3, PBE0 и M06-2X/Def2TZVPP) были локализованы стационарные точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), соответствующие различным каналам термического разложения ТАТБ. С использованием тех же функционалов были найдены энергии нулевых колебаний молекулы, а также поправки к термодинамическим потенциалам (энтальпия, свободная энергия Гиббса) при разных температурах.

2) С помощью локальных и явно коррелированных модификаций метода связанных кластеров, а именно DLPNO-CCSD(T)/aVQZ и CCSD(T)-F12/VDZ-F12 были уточнены электронные энергии в найденных ранее с помощью функционала M06-2X/Def2TZVPP стационарных точках.

Для количественного описания энергетики синглетного состояния бирадикала использовались многоконфигурационные методы CASSCF и NEVPT2/Def2TZVP. Активное пространство – 10 электронов на 7 орбиталях (10,7).

Результаты:

Были проведены расчёты стационарных точек на поверхности ППЭ, соответствующих первичным каналам термического разложения ТАТБ и ряда его аналогов. На рисунках 1, 2, 3, 4 представлены энергетические диаграммы, соответствующие каналу разложения ТАТБ и его аналогов с образованием производного монобензофуразана и отщеплением воды.

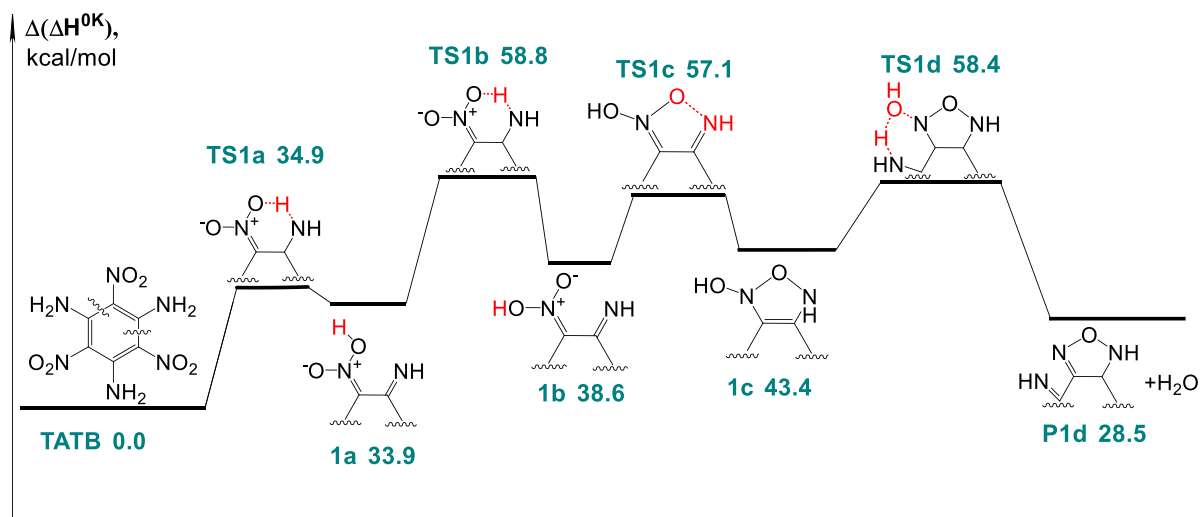


Рисунок 1. Относительные энтальпии при 0К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих мономолекулярным реакциям канала разложения ТАТБ до образования производного монобензофуразана. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для ТАТБ. Все значения в ккал/моль.

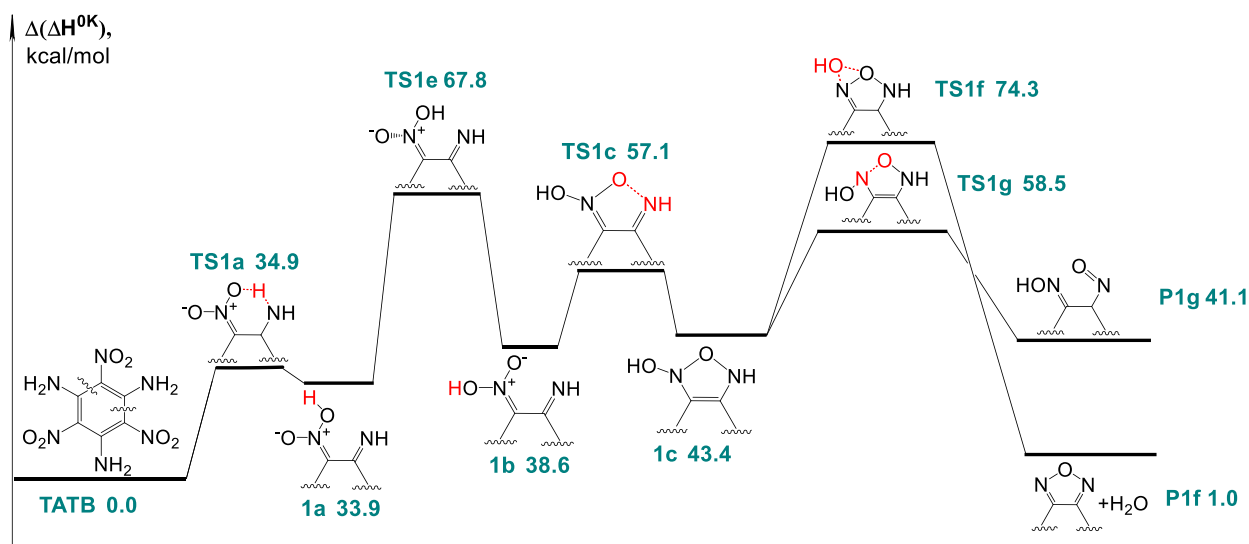


Рисунок 2. Относительные энтальпии при 0K в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих мономолекулярным реакциям канала разложения ТАТБ до образования монобензофуразана и раскрытия фуразанового цикла. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для ТАТБ. Все значения в ккал/моль.

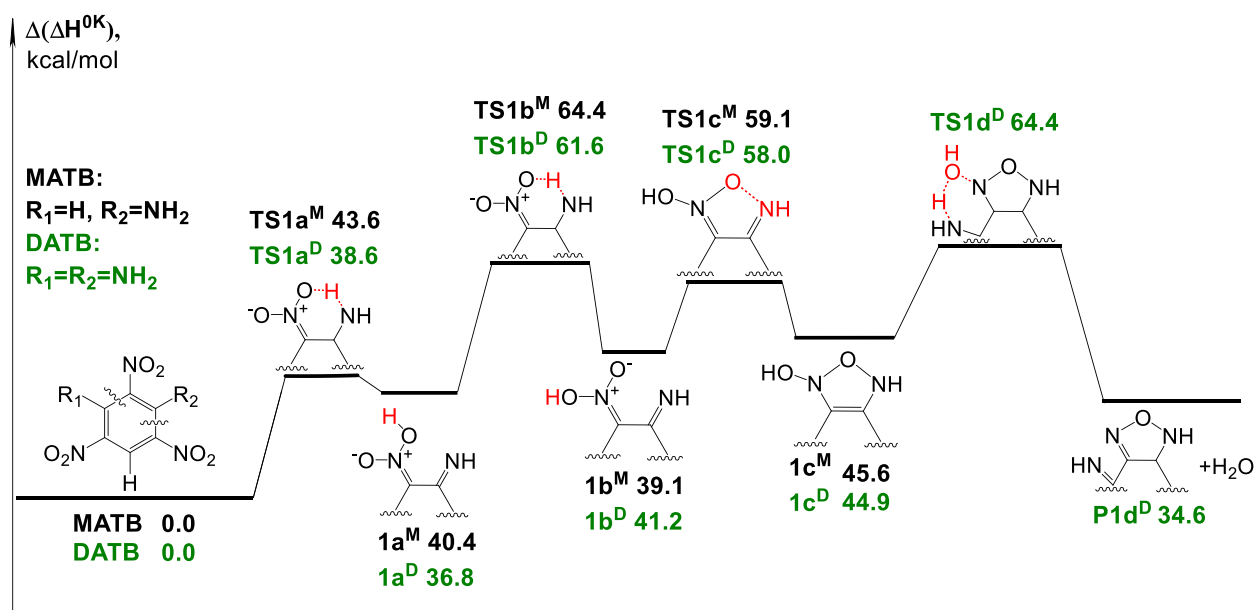


Рисунок 3. Относительные энтальпии при 0K в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих мономолекулярным реакциям канала разложения МАТБ и ДАТБ до образования производного монобензофуразана. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12/VDZ-F12. Верхними индексами "М" обозначены относительные энтальпии для МАТБ, "D" – для ДАТБ. Все значения в ккал/моль. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для ДАТБ/МАТБ. Все значения в ккал/моль.

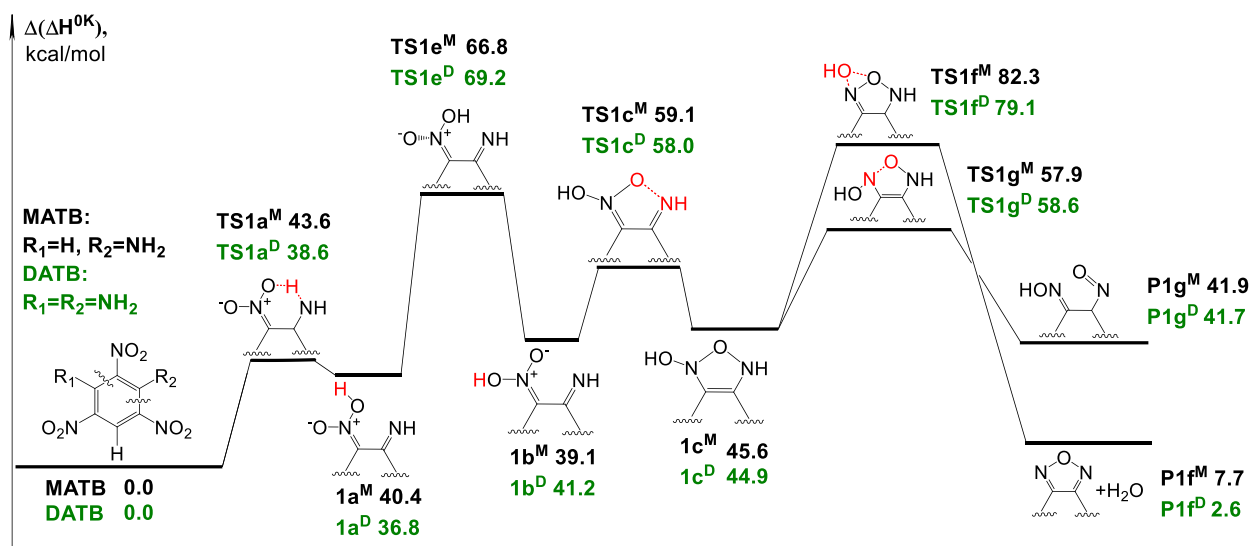


Рисунок 4. Относительные энтальпии при 0K в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих мономолекулярным реакциям канала разложения МАТБ и ДАТБ до образования монобензофуразана и раскрытия фуразанового цикла. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12/VDZ-F12. Верхними индексами “М” обозначены относительные энтальпии для МАТБ, “D” – для ДАТБ. Все значения в ккал/моль. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для ДАТБ/МАТБ. Все значения в ккал/моль.

Как видно сравнения рисунков 1 и 2 самым энергетически выгодным путём разложения для канала с выделением монобензофуразана является путь с отщеплением воды и образованием производного монобензофуразана (рис. 1). Лимитирующей стадией этого процесса является отщепление воды (TS1d). Сравнение активационных барьеров ТАТБ с аналогами (рис. 3 и 4) показывает, что для большинства стадий активационный барьер растёт при уменьшении числа аминогрупп в молекулярной структуре.

Кроме того, был исследован гомогенный разрыв C-NO₂ связи и нитро-нитритная перегруппировка. Канал нитро-нитритной перегруппировки включает также отщепление радикала •NO в последующей элементарной реакции. Соответствующие энергетические диаграммы представлены на рисунке 5.

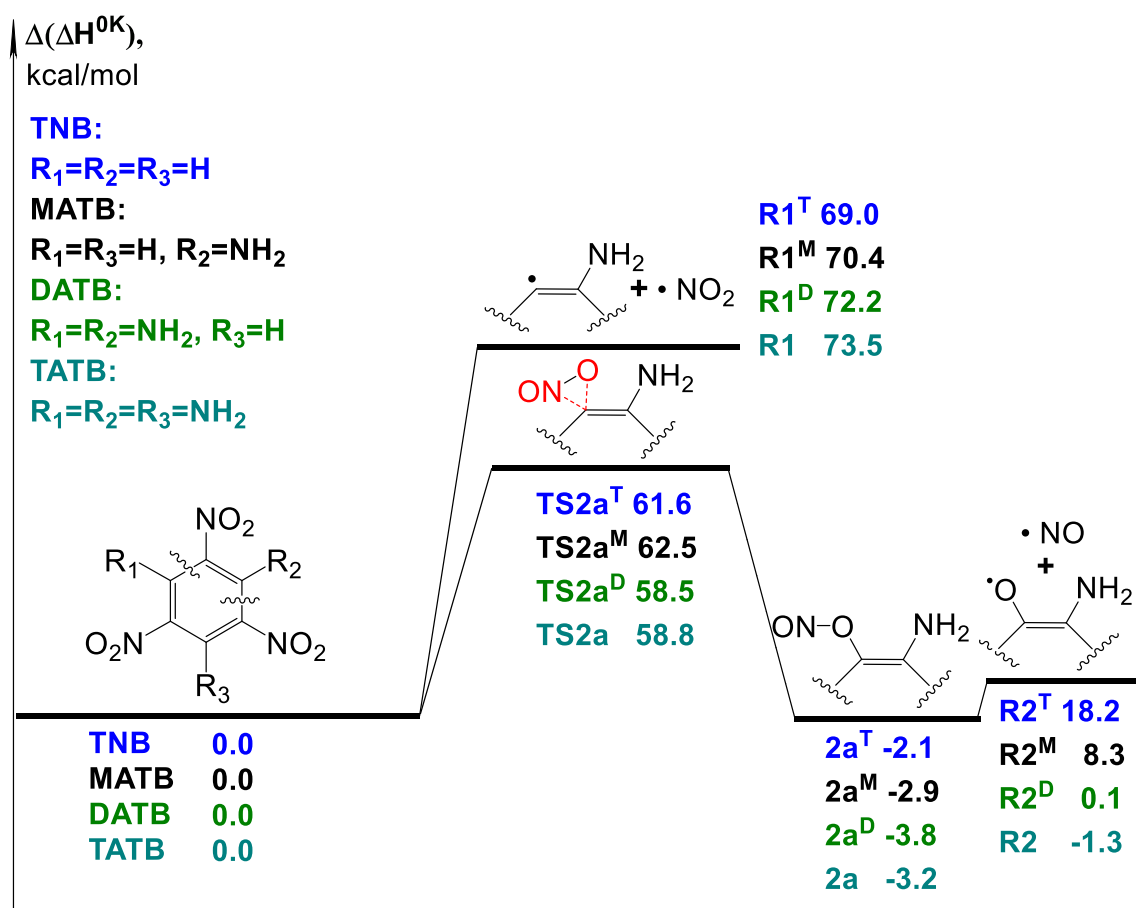


Рисунок 5. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих мономолекулярным реакциям канала нитро-нитритной перегруппировки. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12/VDZ-F12. Верхними индексами "M" обозначены относительные энтальпии для МАТБ, "D" – для ДАТБ, "T" – для ТНБ. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для ТАТБ/ДАТБ/МАТБ/ТНБ. Все значения в ккал/моль.

Необходимо отметить, что активационный барьер канала нитро-нитритной перегруппировки (около 59 ккал/моль) близок к активационному барьеру канала с образованием производных фуразана (ср. рис. 1 и 5), поэтому они являются конкурирующими при низких температурах. Также, как видно из рисунка 5, доминирующей реакцией при высоких температурах является реакция радикального разрыва C-NO₂ связи с энергией связи около 74 ккал/моль для ТАТБ. Также из рисунка 5 можно сделать вывод, что в отличие от других каналов термического разложения аминопроизводных ТАТБ, которые являются выгодными при низких температурах, энергия C-NO₂ связи растёт с увеличением числа аминогрупп, что согласуется с ранее упомянутыми экспериментальными данными по чувствительности к механическим воздействиям.

Также для констант скорости лимитирующих стадий перечисленных каналов была проведена аппроксимация прямой в аррениусовских координатах. При этом для стадии радикального разрыва C-NO₂ связи (R1) была выбрана оценка сверху: предэкспонент оценивался как 10¹⁸, а энергия активации как $E_a = \Delta(\Delta H^{0K}) + RT_{cp}$, где $\Delta(\Delta H^{0K})$ - относительное изменение энтальпии реакции при температуре 0 К, а T_{cp} – средняя температура на интервале ($T_{cp} = 400$ К). На рисунке 8 представлен график зависимости констант скорости от температуры для лимитирующих стадий в аррениусовских координатах.

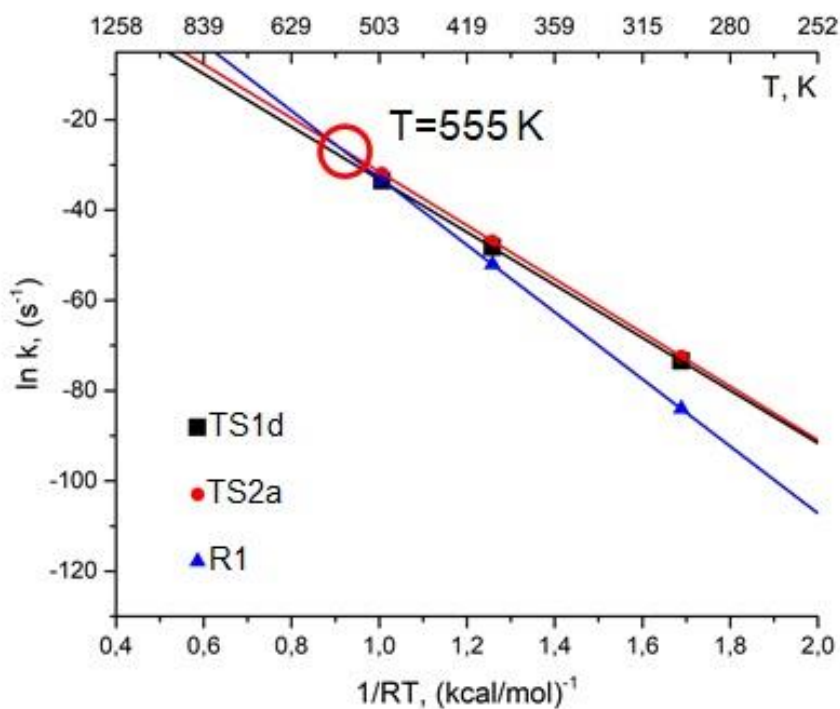


Рисунок 6. Зависимость рассчитанных констант скорости от температуры для лимитирующих стадий основных каналов термического разложения ТАТБ (отщепления воды, нитро-нитритной перегруппировки и радикального разрыва C-NO₂ связи) в аррениусовских координатах.

Из точки пресечения прямых на рисунке 6 видно, что реакция радикального разрыва C-NO₂ связи начинает доминировать при температурах выше 555 K.

Вычисленные аррениусовские параметры для лимитирующих стадий каждого из перечисленных ранее каналов представлены в таблице 1. Вычисленные энергии активации показывают, что при низких температурах реакция образования производного монобензофуразана является кинетически более выгодной, чем нитро-нитритная перегруппировка, вопреки литературным предположениям, что согласуется с высоким экспериментально определенным кинетическим изотопным эффектом H/D.

Таблица 1. Вычисленные значения энергии активации и предэкспонентов для лимитирующих стадий основных каналов термического разложения ТАТБ.

Лимитирующая стадия	E_a , ккал/моль	lgA
TS1d	58.4	11.0
TS2a	59.4	12.1
R1	74.3	18.0

Для подтверждения доминирующей роли канала с образованием фуразана при низких температурах, нами также был рассчитан кинетический изотопный эффект при характерной температуре реакции 620 K. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Вычисленные с помощью функционала M06-2X/Def2TZVPP значения кинетического изотопного эффекта для различных элементов молекулы ТАТБ при температуре 620 K: H/D,

N(14)/N(15), O(16)/O(18) и C(12)/C(13). Обозначения стадий указаны в соответствии с рисунками 1 и 5.

Элемент	TS1d	TS1b	TS2a
H/D	1.85	2.21	0.99
N(14)/N(15)	1.03	1.01	1.03
O(16)/O(18)	1.03	1.01	1.03
C(12)/C(13)	0.98	0.97	1.02

Результаты, экспериментально полученные в литературе ($\frac{k_h}{k_d} = 1.5$ и $\frac{k_h}{k_d} = 1.41$) качественно согласуются с результатами, полученными для стадии внутримолекулярного переноса водорода (TS1b) и стадии отщепления воды (TS1d). Высокий кинетический изотопный эффект H/D, а также низкий относительно других каналов разложения энергетический барьер канала с образованием производного монобензофуразана (канал 1) говорит об эффективности этого канала при низких температурах. Для всех остальных рассмотренных типов изотопного замещения кинетический изотопный эффект близок к единице, что говорит о малом вкладе этих процессов в координату реакции.

Помимо упомянутых ранее каналов, были исследованы и другие пути термического разложения ТАТБ, в частности, канал переноса водорода на ароматическое кольцо с последующим разрывом C-NO₂ связи (рис. 7) и канал внутримолекулярного окисления (рис. 8).

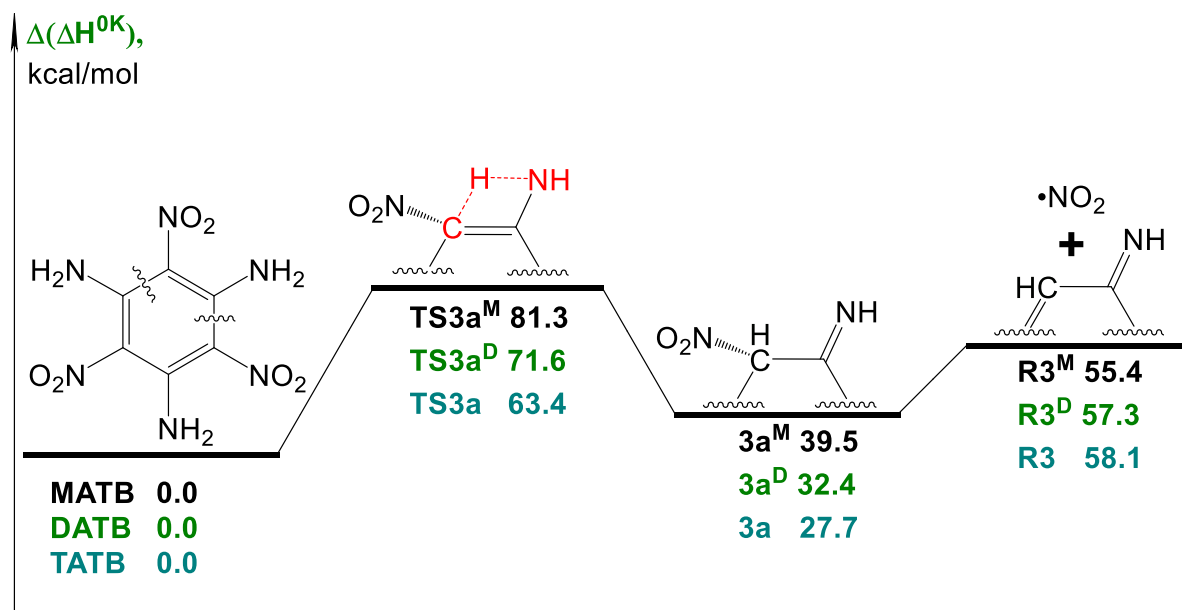


Рисунок 7. Относительные энthalпии при 0 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих мономолекулярным реакциям канала переноса водорода на ароматическое кольцо с последующим разрывом C-NO₂ связи. Расчеты проведены методом CCSD(T)-F12/VDZ-F12. Верхними индексами "М" обозначены относительные энthalпии для МАТБ, "D" – для ДАТБ. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для ТАТБ/ДАТБ/МАТБ. Все значения в ккал/моль.

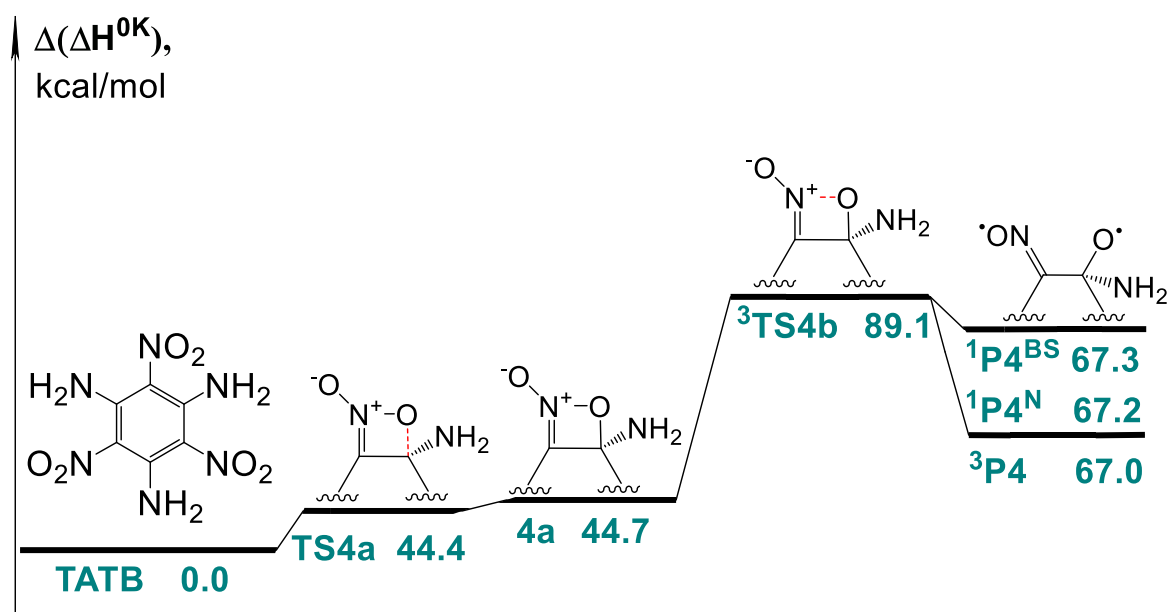


Рисунок 8. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих мономолекулярным реакциям канала внутримолекулярного окисления. Относительная энтальпия для переходного состояния TS2d указана для триплетного состояния, а для продукта P1d для триплетного (верхний индекс 3) и синглетного (верхний индекс 1) состояний. Верхним индексом “BS” обозначена оценка синглетного состояния методом Broken Symmetry (22), а N-расчёт энергетике синглетного состояния методом NEVPT2(10,7)/Def2TZVP. Расчёты энергетике других стадий проведены методом DLPNO-CCSD(T)/aVQZ. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для TATB. Все значения в ккал/моль.

Как видно из активационного барьера для канала с переносом водорода на кольцо (TS3a) и энергетике продукта внутримолекулярного окисления (¹P4), оба этих канала являются энергетически невыгодными.

Практически все вычисления производились на кластере Информационно-вычислительного центра НГУ.

Данная работа была представлена как выпускная квалификационная работа на соискание степени бакалавра.