

Аннотация работы

Методами высокоточных квантовохимических расчетов определены термохимические величины (W1-F12 и W2-F12), и исследованы кинетика и механизм начальных стадий термического разложения (DLPNO-CCSD(T)) 1,4-динитрогликольурила (DINGU) и 1,3,4,6-тетранитрогликольурила (TNGU). Установлено, что доминирующим первичным каналом разложения является радикальный разрыв связи N-NO₂ с активационными барьерами 190 кДж/моль для DINGU и 172 кДж/моль для TNGU. Среди вторичных каналов разложения конкурируют мономолекулярная реакция разрыва мостиковой C-C связи с последующим отщеплением радикала NO₂ и бимолекулярная реакция переноса атома водорода между молекулой нитрамина и первичным аминильным радикалом.

Тема работы: Термохимия, кинетика и механизм термического разложения нитрогликольурилов

Состав коллектива:

1. Мельников Игорь Никитич, н.с лаборатории энергетических материалов ФИЦ ХФ РАН, 12ewt@mail.ru
2. 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 квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН, kiselev@phys.nsu.ru

Научное содержание работы

Постановка задачи. Цель данной работы – установить кинетику и механизм начальных стадий термического разложения 1,4-динитрогликольурила (DINGU) и 1,3,4,6-тетранитрогликольурила (TNGU), а также определить достоверные значения термохимических величин.

Современное состояние проблемы

Нитро производные гликольурила являются перспективными энергетическими материалами, так как обладают высокой кристаллической плотностью ($\rho > 1.9 \text{ г см}^{-3}$) и низкой чувствительностью к механическим воздействиям [1–4]. Несмотря на это термическая стабильность и механизм их термического разложения даже для наиболее широко изученных 1,4-динитрогликольурила (DINGU) и 1,3,4,6-тетранитрогликольурила (TNGU, рисунок 1) исследованы фрагментарно. В частности, кинетика термического разложения DINGU в твердой фазе широко исследовалась экспериментально в изотермических [5; 6] и неизотермических [7] условиях при помощи изотермической манометрии [6], термоаналитических экспериментов [5; 7] и ИК-спектроскопии [5]. Кинетические параметры, сообщаемые в данных работах, носят эффективный характер, т.е. описывают множество химических реакций, которые сопровождают выделением газов или

тепла, и варьируются в широком диапазоне $E_a=160\text{--}219$ кДж/моль и $\lg(A, 1/\text{с})=14.7\text{--}19.7$ [5–7]. Механизм термического разложения DINGU изучался с использованием ИК-спектроскопии [5; 6; 8] и масс-спектрометрии [9]. В работе [6] предполагается конкуренция гомолиза связи N-NO₂ и разрыва связи N-C(O) в начальном механизме разложения DINGU. Согласно данным ИК-спектроскопии, полученным при высокоскоростном нагреве, Брилл и др. [8] предложили разрыва связи N-NO₂. В то же время, в работе [7] в качестве начальной стадии предложено отщепление двух радикалов NO₂ с последующим внутримолекулярным переносом водорода. Альтернативный механизм, начинающийся с элиминирования гидроксильного радикала ($\cdot\text{OH}$) и разрыва связи C–N, был предложен на основе данных масс-спектрометрического анализа меченых изотопами ¹⁵N и ²H аналогов DINGU [15].

Кинетика термического разложения TNGU в твердой фазе сообщается в единственной работе [10] по данным экспериментов ДСК с кинетическими параметрами $E_a=199$ кДж/моль и $\lg(A, 1/\text{с})=25$. Механизм термолиза TNGU предлагается по данным ИК-спектроскопии при высокоскоростном нагреве, где обнаружена конкуренция двух процессов: гомолиза связи N-NO₂ с выделением NO₂ и элиминирования N₂O, которое приписывается реакциям раскрытия цикла TNGU [8].

Теоретические исследования механизма разложения нитрогликольурилов, к настоящему моменту времени, ограничены оценкой энергии диссоциации связи N-NO₂ методами DFT [11].

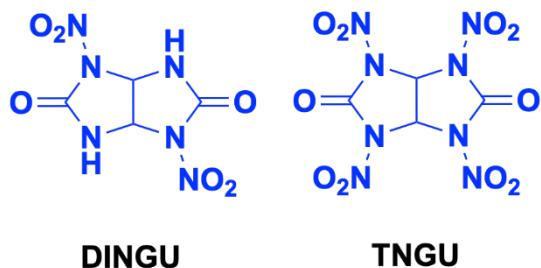


Рисунок 1. Молекулярная структура исследованных соединений: 1,4-динитрогликольурила (DINGU) и 1,3,4,6-тетранитрогликольурила (TNGU)

Подробное описание результатов

Первичные реакции разложения

Исследование начального механизма термического разложения нитрогликольурилов выполнялось при помощи двухстадийной квантовохимической процедуры. На первом шаге расчетов проводилась оптимизация геометрии молекулярных структур реагентов, продуктов и переходных состояний, а также расчет температурных поправок к термодинамическим потенциалам с помощью теории функционала плотности M06-2X/6-

311++G(2df,p) [12]. На втором шаге уточнялись значения электронной энергии с использованием локальной модификации метода связанных кластеров DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ [13]. Данная методика позволяет рассчитывать значения энергии диссоциации связей и активационных барьеров с «химической» точностью ~4 кДж/моль.

Среди первичных каналов разложения DINGU и TNGU рассмотрены реакции, ранее предложенные в литературе, для моноциклических нитраминов и родственного соединения – бициклооктогена (1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо[4,5-d]имидазол, BCHMX) [14]: радикальный разрыв связи N-NO₂ ($xR1$, где $x=1$ для DINGU и $x=2$ для TNGU), молекулярное отщепление HONO ($xTS2$) и изомеризация в аци-форму ($xTS3$). Сечение поверхности потенциальной энергии соответствующее первичным каналам разложения представлена на рисунке 2. Расчеты показывают, что энергетически предпочтительным первичным каналом является безбарьерный разрыв связи N-NO₂ с энталпией реакции 190.3 и 171.8 кДж/моль для DINGU и TNGU соответственно (рисунок 2). Отметим, что рассчитанные величины заметно превышают литературные значения, сообщаемые по данным DFT расчетов 140.2 для DINGU [11]. Ближайшей конкурирующей реакцией является молекулярное отщепление HONO $xTS2$ с активационными барьерами на 30 кДж/моль выше, соответствующих радикальным асимптотам (рисунок 2). В тоже время, молекулярная изомеризация в аци-форму $xTS3$, ранее предложенная в механизме разложения бициклооктогена [15], является наименее благоприятной первичной реакцией в механизме разложения DINGU и TNGU с барьерами 283 и 261 кДж/моль соответственно, что на 90 кДж/моль выше, чем радикальные асимптоты разрыва связи N-NO₂.

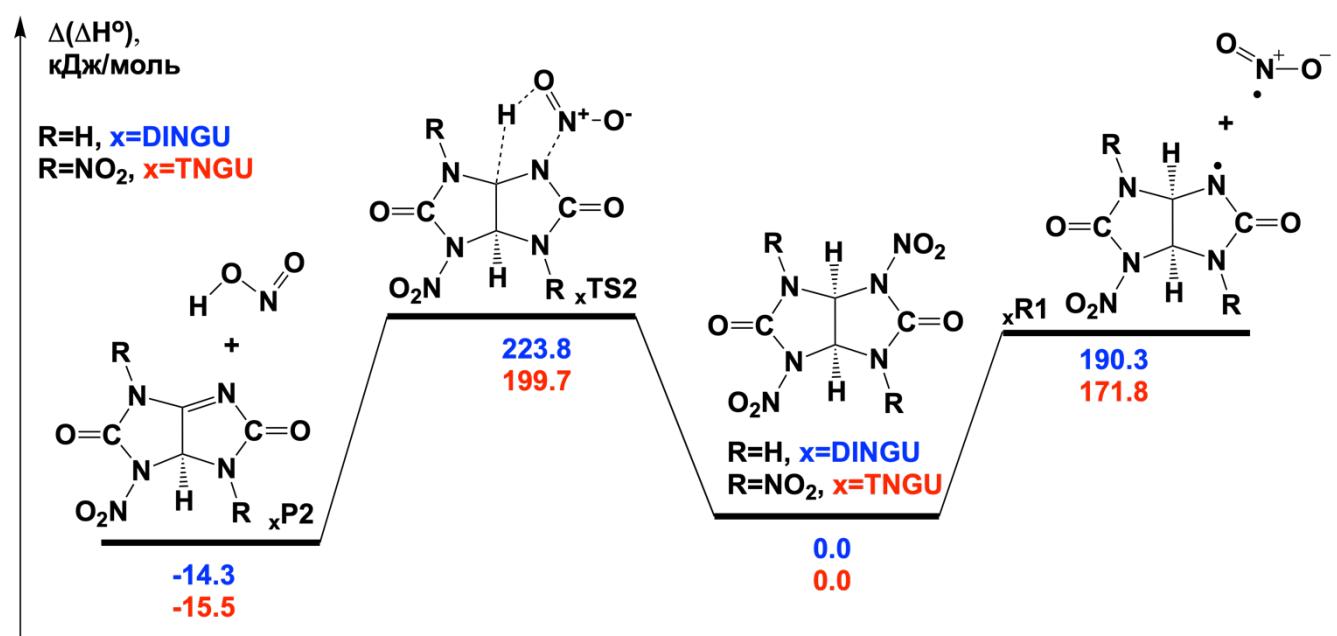


Рисунок 2 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие первичным каналам разложения DINGU (синие значения) и TNGU (красные значения): радикальный разрыв связи N-NO₂

(xR1), отщепление HONO (xTS2). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энталпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от соответствующих величин DINGU и TNGU

Константы скорости первичных каналов разложения рассчитаны в рамках теории переходного состояния и теории фазового пространства для безбарьерных радикальных реакций. В результате расчетов установлено, что предэкспоненциальный множитель радикального канала на 5 порядков выше, чем значения для молекулярного отщепления HONO и изомеризации в аци-форму (таблица 1). Температурная зависимость констант скорости, представленная на рисунке 3, показывает, что в температурном диапазоне 300–1000 К наиболее быстрой реакцией является радикальный разрыв связи N-NO₂. Таким образом, разрыв связи N-NO₂ является доминирующим первичным каналом разложения DINGU и TNGU в газовой фазе.

Таблица 1— Расчетные кинетические параметры первичных каналов разложения DINGU и TNGU в газовой фазе

Соединение	Реакция	ΔH^\ddagger , кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A, 1/\text{с})$
DINGU	$1 \rightarrow \cdot_1\text{R1} + \cdot\text{NO}_2 (\text{_1R1})$	190.1	185.8	18.6
	$1 \rightarrow \text{_1P2} (\text{_1TS2})$	223.8	228.7	13.8
	$1 \rightarrow \text{_1P3} (\text{_1TS3})$	282.7	287.5	13.5
TNGU	$2 \rightarrow \cdot_2\text{R1} + \cdot\text{NO}_2 (\text{_2R1})$	171.8 ^a	166.1	18.7
	$2 \rightarrow \text{_2P2} (\text{_2TS2})$	199.7	205.1	13.8
	$2 \rightarrow \text{_2P3} (\text{_2TS3})$	261.4	266.5	13.6

^a Для безбарьерного радикального разрыва связи N-NO₂ приведены энталпии реакций

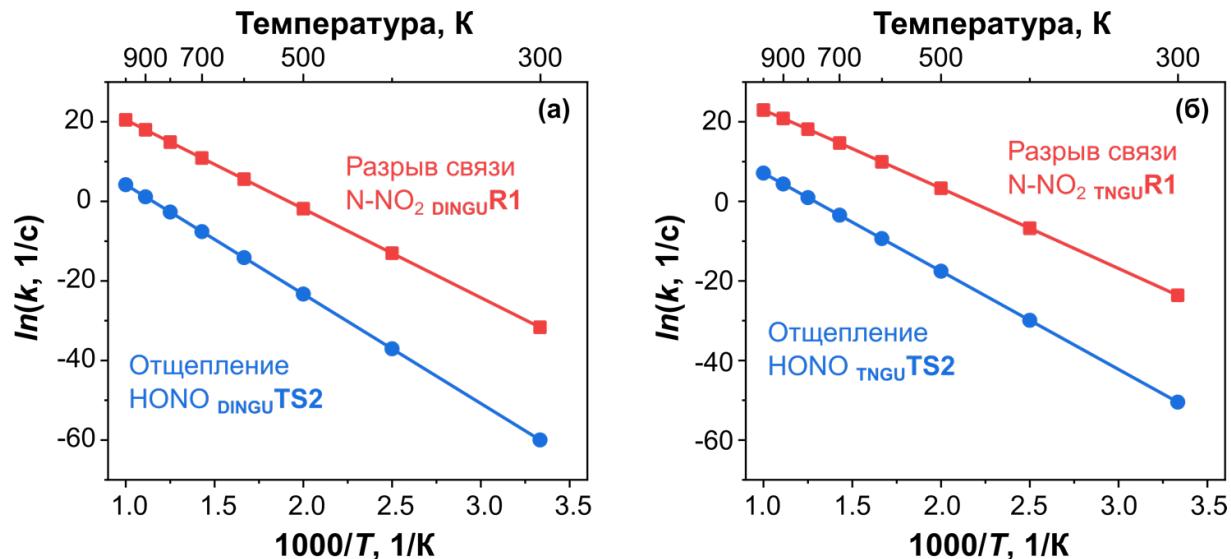


Рисунок 3 — Температурная зависимость констант скорости первичных каналов разложения DINGU (а) и TNGU (б). Радикальный разрыв связи N-NO₂ доминирующая первичная реакция для обоих соединений

2 Вторичные реакции разложения

Исследование вторичных каналов разложения нитрогликольурилов начали с рассмотрения серии мономолекулярных реакций первичного радикального продукта \cdot_xR1 . Ранее в литературе исследовался ряд вторичных каналов разложения моноциклических нитраминов RDX [16–18] и HMX [19–21], а также структурного аналога нитрогликольурилов – бициклооктогена [14]. В мономолекулярном механизме разложения первичных радикалов \cdot_xR1 установлено три важных канала с энергетической точки зрения. Наиболее энергетически предпочтительный канал начинается с β -разрыва мостиковой связи C-C связи $xTS4-1$. Активационный барьер $xTS4-1$ составляет 132.7 кДж/моль для DINGU и 122.4 кДж/моль для TNGU (рисунок 4). Данная стадия приводит к образованию углерод-центрированных радикалов \cdot_xR4 . Радикалы \cdot_xR4 претерпевают быстрое отщепление радикалов $\cdot NO_2$ с низкими активационными барьерами, составляющими $\Delta H^\ddagger=15$ и 0.5 кДж/моль ($xTS4-2$, рисунок 4). Таким образом, в результате протекания канала $xTS4$ от молекулы нитрогликольурила отщепляется два радикала $\cdot NO_2$, при этом канал $xTS4$ кинетически лимитируется первичным разрывом связи N-NO₂ (таблица 1). Отметим, что ранее аналогичный канал обсуждался в механизме разложения CL-20 [22], в котором «верхняя» связь C-C изовюрцитанового каркаса легко разрывается после реакции первичного разрыва связи N-NO₂.

Канал отщепления атома водорода от углеродного мостика $xTS5$ является энергетически наиболее близким к каналу $xTS4$ с активационным барьером 154 и 169 кДж/моль для DINGU и TNGU (рисунок 4). Канал $xTS5$ приводит к эффективному отщеплению HONO в две стадии с образованием молекулярного продукта $xP2$, который аналогичен продукту первичного отщепления HONO через $xTS2$ (рисунок 2). Эффективное отщепление HONO через $xTS5$, также как и $xTS4$, лимитируется первичным разрывом связи N-NO₂ (таблица 1). Таким образом, канал $xTS5$ является кинетически предпочтительным вариантом отщепления HONO.

Следующий канал разложения \cdot_xR1 начинается с раскрытия цикла через β -разрыв C-N связи через $xTS6-1$ (рисунок 4), что аналогично мономолекулярным реакциям распада первичных радикалов RDX и HMX [16; 19; 20]. Активационный барьер канала $xTS6-1$ составляет ~116 кДж/моль для DINGU и ~105 кДж/моль для TNGU, однако, последующие каналы $xTS6-2$, приводящие к образованию изоциановой кислоты (H-N=C=O) в случае DINGU и нитрил-изоцианата (NO₂-N=C=O) для TNGU имеют высокие активационные

барьеры ~ 170 кДж/моль (рисунок 4). В связи с этим, канал $x\text{TS6}$ является менее вероятным с кинетической точки зрения. Таким образом, расчеты показывают, что мономолекулярные каналы разложения первичных радикалов $\cdot_1\text{R1}$ и $\cdot_2\text{R1}$ имеют достаточно высокие активационные барьеры ($E_a > 100$ кДж/моль), поэтому далее были исследованы бимолекулярные реакции с участием продуктов первичного разрыва связи $\text{N}-\text{NO}_2$ и молекулой исходного нитрогликольурила.

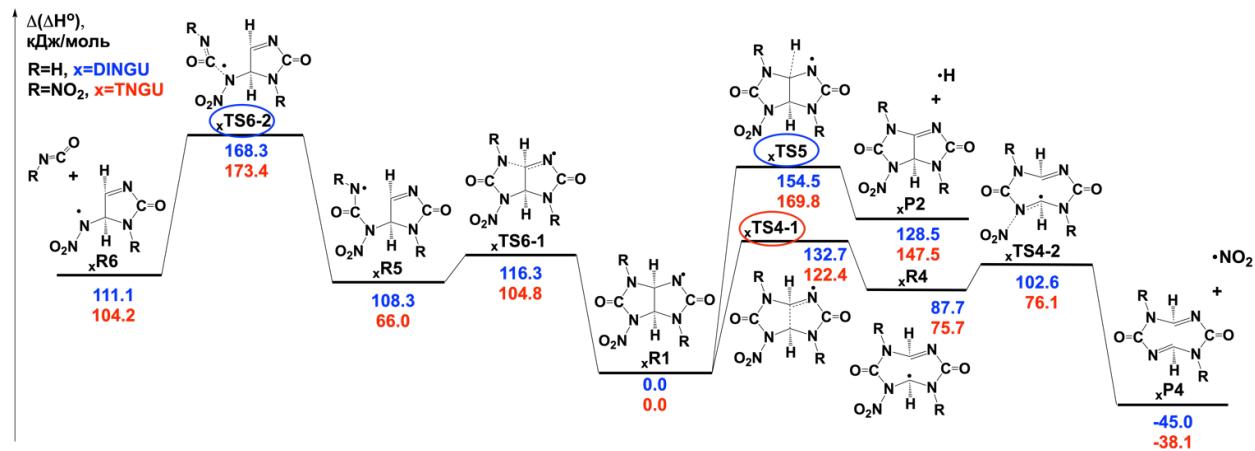


Рисунок 4 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичным мономолекулярным каналам разложения DINGU (синие значения) и TNGU (красные значения). Лимитирующая стадия энергетически предпочтительного канала ($x\text{TS4-1}$) выделена красным, лимитирующие стадии каналов $x\text{TS5}-x\text{TS6}$ — синим. Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энталпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывалось от соответствующего первичного радикала $\cdot_x\text{R1}$. Энергетически предпочтительным каналом является отщепление NO_2 после разрыва мостиковой C-C связи $x\text{TS4}$.

Первичный радикальный разрыв связи $\text{N}-\text{NO}_2$ приводит к образованию радикалов $\cdot_x\text{R1}$ и $\cdot\text{NO}_2$ в равных концентрациях. Предполагая, высокую концентрацию исходных непрореагировавших нитрогликольурилов, были исследованы бимолекулярные реакции первичных радикалов $\cdot_x\text{R1}$ и $\cdot\text{NO}_2$ с молекулами DINGU и TNGU. Считается, что радикал $\cdot\text{NO}_2$ принимает участие в наиболее важных вторичных реакциях разложения нитраминов [23; 24]. В случае DINGU отщепление атома водорода радикалом $\cdot\text{NO}_2$ может происходить несколькими способами. В первом случае в реакции участвует атом водорода, связанный с углеродным мостиком (рисунок 5, $_1\text{TS10}$). В результате данной реакции образуется углерод-центрированного радикала $\cdot_1\text{R2}$ и HONO с активационным барьером ~ 125 кДж/моль ($_1\text{TS10}$, таблица 2). Во втором случае, происходит отщепление атома водорода, связанного с азотом $_1\text{TS10a}$, что приводит к образованию азот-центрированного радикала $\cdot_1\text{R2a}$ с высоким активационным барьером ~ 200 кДж/моль (таблица 2). В случае TNGU, первичный радикал $\cdot\text{NO}_2$ отщепляет атом водорода от углеродного мостика, аналогично $_1\text{TS10}$, с активационным барьером 134 кДж/моль ($_2\text{TS10}$, рисунок 5). Отметим, что в результате

бимолекулярной реакции x TS10 образуется молекулярный продукт HONO, аналогичный первичному каналу x TS2 (рисунок 2), при этом первый процесс энергетически выгоднее.

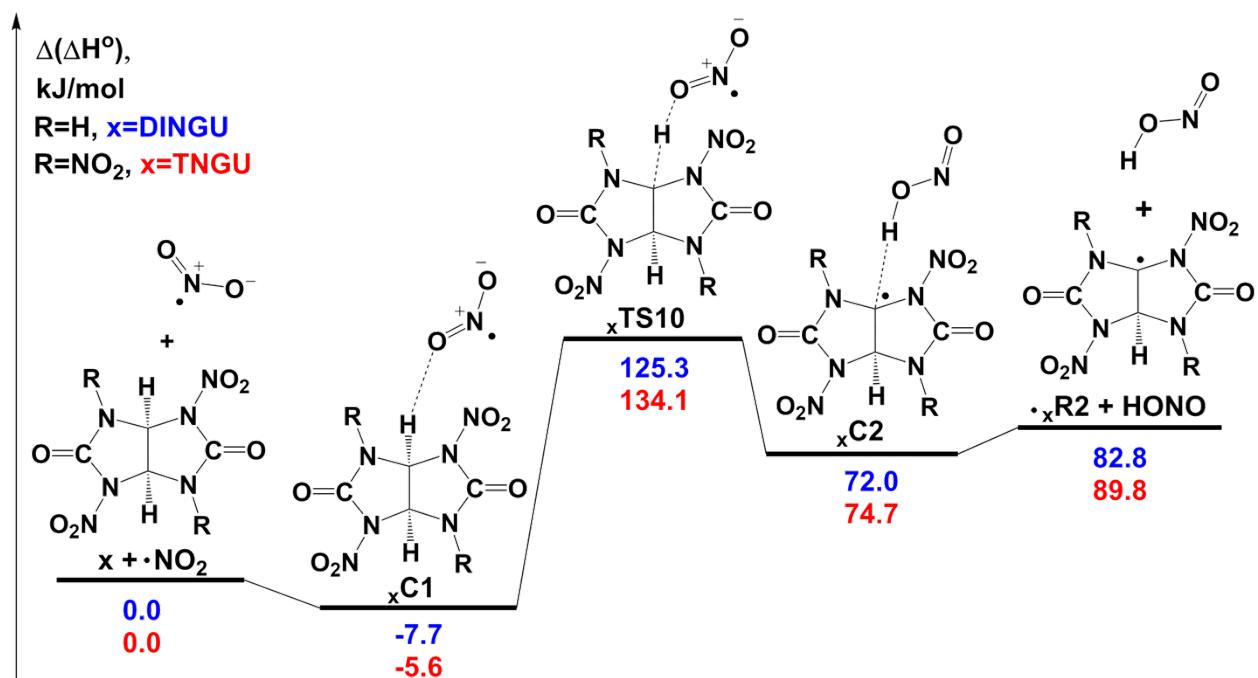


Рисунок 5 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичному бимолекулярному отщеплению водорода от молекулы DINGU (1, синие значения) или TNGU (2, красные значения) первичным радикалом $\cdot\text{NO}_2$ (x TS10). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энталпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от асимптоты $x + \cdot\text{NO}_2$

Среди бимолекулярных реакций нитрогликольурилов и первичного радикального продукта $\cdot_x\text{R1}$ обнаружена реакция переноса атома водорода от молекулы исходного реагента (DINGU или TNGU) к радикалу $\cdot_x\text{R1}$, приводящая к образованию молекулы нитрамина и радикала $\cdot_x\text{R2}$ (рисунок 6). Как и в случае x TS10, реакция для DINGU может протекать с участием атомов водорода, связанных с углеродным мостиком ($_1\text{TS11}$), а также азотом бициклического каркаса ($_1\text{TS11a}$). В первом случае, перенос атома водорода является экзотермическим процессом с энталпийей реакции -36 кДж/моль и низким активационным барьером, составляющим 26.3 кДж/моль (рисунок 6а). Во втором случае, перенос атома водорода является эндотермической реакцией с высоким активационным барьером ($_1\text{TS11a}$, таблица 2). В случае TNGU перенос атома водорода $_2\text{TS11}$ – экзотермический процесс (энталпия реакции -49.5 кДж/моль), аналогичный $_1\text{TS11}$, с активационным барьером 29.3 кДж/моль (рисунок 6а). Активационный барьер бимолекулярного переноса водорода x TS11 значительно ниже барьеров мономолекулярных реакций (рисунок 4) и канала x TS10 (рисунок 5). Следовательно, x TS11 является наиболее энергетически выгодной вторичной реакцией среди всех рассмотренных каналов. Затем от углерод-центрированного радикала $\cdot_x\text{R2}$ быстро отщепляется радикал $\cdot\text{NO}_2$ в мономолекулярной экзотермической реакции

$xTS12$ с энталпийей ~ -100 кДж/моль и низкими активационными барьерами 25.3 и 8.5 кДж/моль для DINGU и TNGU, соответственно. Данный процесс конкурирует с раскрытием цикла радикала \cdot_xR2 через $xTS13$ с более высоким активационным барьером ~ 130 кДж/моль, что кинетически невыгодно (рисунок 6б). Таким образом, от молекул нитрогликольурилов последовательно отщепляются атом водорода и радикал $\cdot NO_2$, что эквивалентно первичному каналу отщепления HONO $xTS2$ (рисунок 2). При этом эффективный барьер образования продукта $xP2$ значительно ниже и составляет ~ 52 и 38 кДж/моль для DINGU и TNGU.

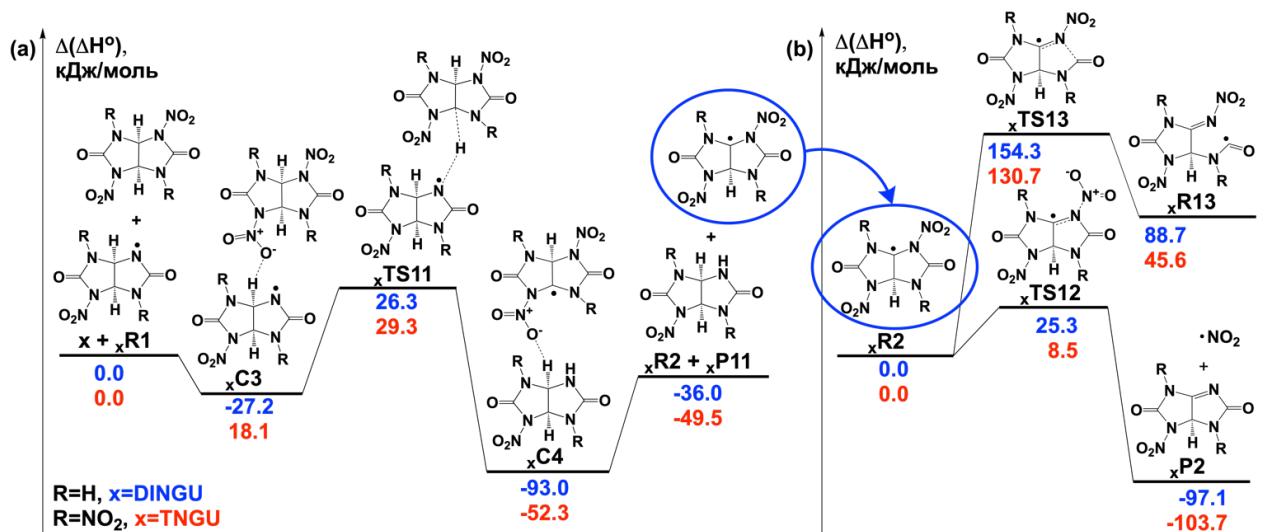


Рисунок 6 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичному бимолекулярному переносу водорода с молекулы нитрогликольурила DINGU (синие значения) или TNGU (красные значения) на радикал \cdot_xR1 ($xTS11$) (а) и последующие реакции радикала \cdot_xR2 (б): отрыв нитро группы ($xTS12$) и раскрытие цикла ($xTS13$). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энталпии ($\Delta(\Delta H^\circ)$) отсчитывались от асимптоты $x+ \cdot_xR1$ (а) и радикала \cdot_xR2 (б)

Далее, для выявления наиболее важных вторичных реакций разложения были рассчитаны константы скорости энергетически выгодных мономолекулярных и бимолекулярных каналов, с использованием активационных барьеров лимитирующих стадий (например, $1TS11$, рисунок 6) в рамках теории переходного состояния. Рассчитанные значение энергии активации и предэкспоненциального множителя представлены в таблице 2. Для сопоставления констант скорости вторичных моно- и бимолекулярных реакций, последние рассматривались в приближении псевдопервого порядка, так как на начальных стадиях разложения концентрация исходного нитрогликольурила остается высокой. Например, для бимолекулярного канала переноса атома водорода DINGU $1TS11$ кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{d[\cdot R_1]}{dt} = -k_{bimol}[DINGU][\cdot R_1] \approx -k_{eff}[\cdot R_1], \quad (1)$$

где k_{bimol} — константа скорости бимолекулярной реакции, рассчитанная в рамках теории переходного состояния ($k(T) = \alpha \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger(T)}{k_B T}\right)$). Начальная концентрация нитрогликольурилов оценивалась по кристаллической плотности в твердом состоянии, составляющая 1.94 и 2.02 г/см³ для DINGU и TNGU, соответственно. Температурные зависимости констант скорости наиболее важных вторичных каналов разложения DINGU и TNGU представлены на рисунке 7.

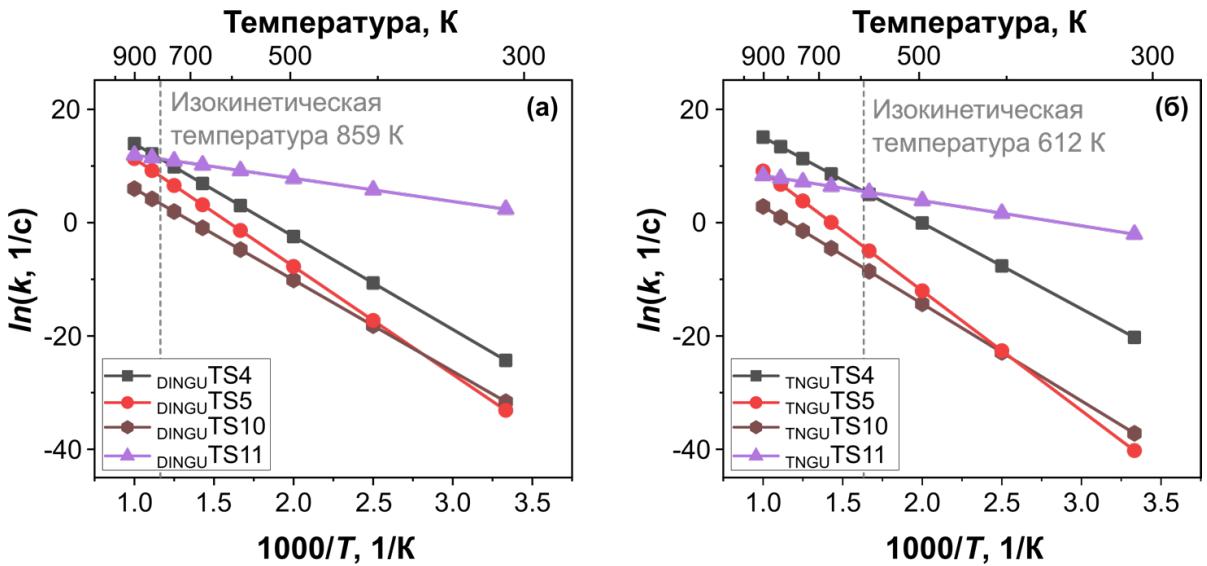


Рисунок 7 — Температурная зависимость констант скорости конкурирующих вторичных каналов разложения DINGU (а) и TNGU (б). Бимолекулярное отщепление водорода xTS11 доминирующий канал при $T < 859$ и 612 К для DINGU и TNGU, а при более высокой температуре доминирует мономолекулярное отщепление $\cdot\text{NO}_2$ (xTS4-2) следующее за разрывом мостиковой С-С связи

Анализ результатов показывает, что наиболее быстрой мономолекулярной вторичной реакцией для DINGU и TNGU является β -разрыв С-С связи xTS4-1 с последующим отщеплением $\cdot\text{NO}_2$, тогда как бимолекулярный перенос атома водорода xTS11 — энергетически предпочтительный процесс среди всех рассмотренных вторичных каналов (таблица 2). Стоит отметить, что предэкспоненциальный множитель канала xTS11 примерно на 6 порядков ниже диффузионного предела бимолекулярных реакций ($\sim 10^{-10}$ см³/с). Это, в свою очередь, приводит к более низким значениям предэкспоненциального множителя эффективной константы реакции псевдопервого порядка (таблица 2). Из рисунка 7 видно, что бимолекулярный канал xTS11 является кинетически предпочтительным процессом при низких температурах и концентрациях нитрогликольурилов, соответствующих кристаллической плотности. Однако, при изокинетической температуре, равной 859 и 612 К для DINGU и TNGU, соответственно, происходит изменение доминирующей реакции с бимолекулярного переноса водорода xTS11 на мономолекулярное отщепление $\cdot\text{NO}_2$ через

TS4-1. Таким образом, на начальных стадиях разложения нитрогликольурилов эффективно конкурируют моно- и бимолекулярные процессы. На основе проведенных квантовохимических расчетов предложена схема начальных стадий термического разложения нитрогликольурилов DINGU и TNGU, представленная на рисунке 8.

Таблица 2 — Кинетические параметры вторичных реакций газофазного разложения DINGU (**1**) и TNGU (**2**). В скобках указана лимитирующая стадия соответствующего канала разложения

Соединение	Реакция	ΔH^\ddagger , кДж/моль	E_a , кДж/моль	$\lg(A, 1/c)$	$\lg(A, \text{см}^3/\text{с})$
DINGU	$\bullet_1\text{R1} \rightarrow_1 \text{P4} + \bullet\text{NO}_2$ ($_1\text{TS4-1}$)	132.7	136.3	13.2	-
	$\bullet_1\text{R1} \rightarrow_1 \text{P5} + \bullet\text{H}$ ($_1\text{TS5}$)	154.5	158.3	13.2	-
	$\bullet_1\text{R1} \rightarrow \bullet_1\text{R6} + \text{HCNO}$ ($_1\text{TS6-2}$)	168.3	172.5	14.8	-
	$1 + \bullet\text{NO}_2 \rightarrow \bullet_1\text{R2} + \text{HONO}$ ($_1\text{TS10}$)	125.3	133.9	9.6 ^a	-12.1
	$1 + \bullet\text{NO}_2 \rightarrow \bullet_1\text{R2a} + \text{HONO}$ ($_1\text{TS10a}$)	196.7	204.6	9.0 ^a	-12.8
	$1 + \bullet_1\text{R1} \rightarrow \bullet_1\text{R2} + _1\text{P11}$ ($_1\text{TS11}$)	26.3	34.1	7.0 ^a	-14.8
	$1 + \bullet_1\text{R1} \rightarrow \bullet_1\text{R2a} + _1\text{P11}$ ($_1\text{TS11a}$)	77.3	26.1	8.0 ^a	-13.7
TNGU	$\bullet_2\text{R1} \rightarrow_2 \text{P4} + \bullet\text{NO}_2$ ($_2\text{TS4-1}$)	122.4	125.9	13.1	-
	$\bullet_2\text{R1} \rightarrow_2 \text{P5} + \bullet\text{H}$ ($_2\text{TS5}$)	169.8	175.8	13.1	-
	$\bullet_2\text{R1} \rightarrow \bullet_2\text{R6} + \text{NO}_2\text{CNO}$ ($_2\text{TS6-2}$)	173.4	177.4	14.2	-
	$2 + \bullet\text{NO}_2 \rightarrow \bullet_2\text{R2} + \text{HONO}$ ($_2\text{TS10}$)	134.1	142.6	8.7 ^a	-12.9
	$2 + \bullet_2\text{R1} \rightarrow \bullet_2\text{R2} + _2\text{P11}$ ($_2\text{TS11}$)	29.3	36.9	5.5 ^a	-16.0

^a Значения предэкспоненциального множителя рассчитанные в приближении реакции псевдо-первого порядка.

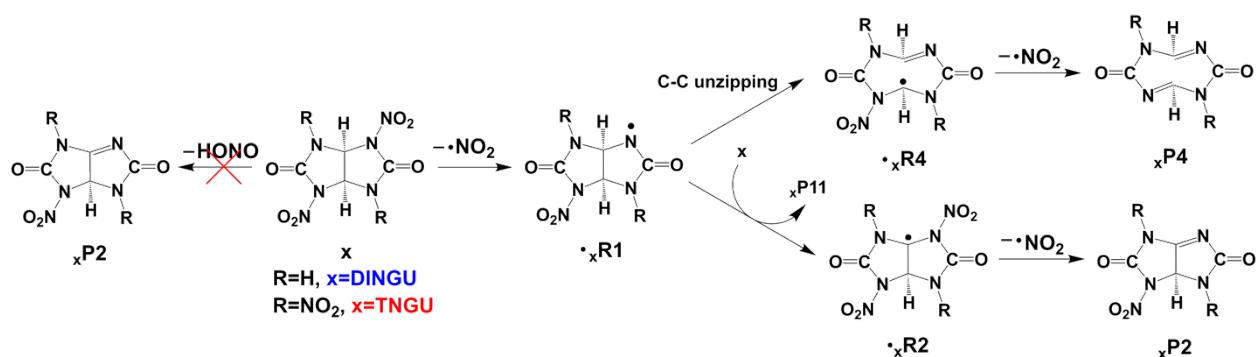


Рисунок 8 — Обнаруженный начальный механизм разложения бициклических нитраминов DINGU и TNGU

Стандартная энталпия образования нитрогликольурилов

Недавно, в лаборатории энергетических материалов ФИЦ ХФ РАН была предложена методика определения достоверных значений стандартной твердофазной энталпии

образования, заключающаяся в комбинировании энталпии сублимации из термоаналитических экспериментов и газофазной энталпии образования, полученной из высокоточных квантовохимических расчетов [25]. Газофазная энталпия образования ($\Delta_f H_g^\circ$) нитрогликольурилов определялась с помощью высокоточных многоуровневых квантовохимических методов W1-F12 и W2-F12 [26] с использованием подхода энергии атомизации и изодесмических реакций [27]. Применение подхода изодесмических реакций обусловлено ограниченной масштабируемостью и ростом вычислительных затрат методов Wn-F12 для соединений, содержащих более 20 тяжелых атомов. В ходе расчетов по методу изодесмических реакций рассмотрен ряд нитропроизводных гликольурила, включающий регио-изомеры DINGU (рисунок 9).

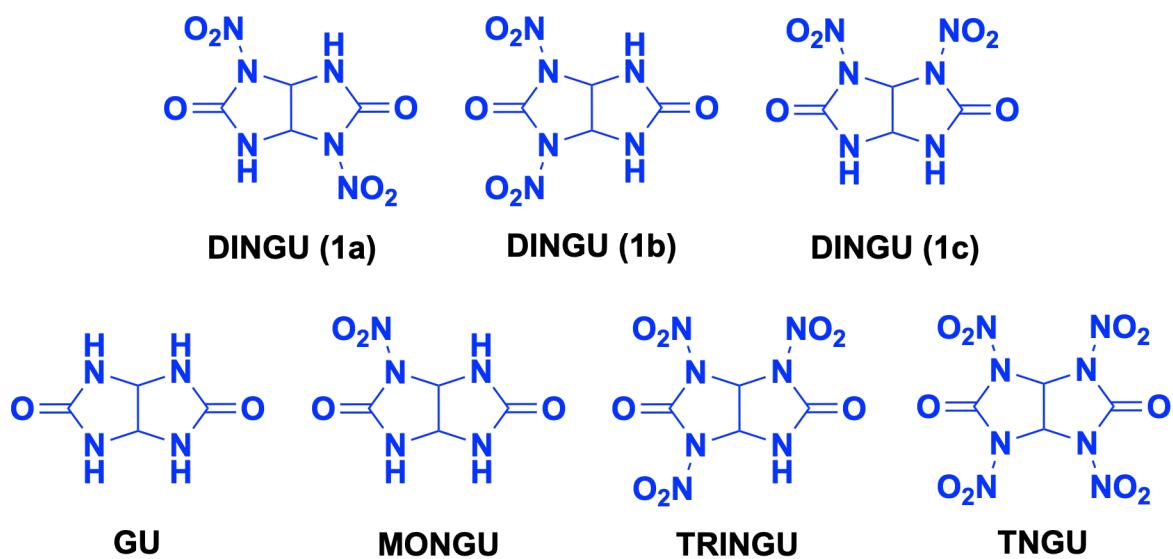


Рисунок 9 — Структурные формулы реагентов изодесмических реакций: регио-изомеры DINGU, гликольурил (GU), мононитрогликольурил (MONGU), тринитрогликольурил (TRINGU) и тетранитрогликольурил (TNGU)

Нахождение значений $\Delta_f H_g^\circ$ для нитрогликольурилов начали с тестирования расчетной процедуры изодесмических реакций на примере *регио*-изомеров DINGU **1a**, **1b** и **1c** (рисунок 9). Для этой цели рассмотрены реакции вида:



где GU – гликольурил и MONGU – мононитрогликольурил. Энталпия изодесмической реакции (2) определялась методами W1-F12, W2-F12 и DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. В результате расчетов установлено, что различия между значениями энталпии реакции (2), рассчитанной методами W1-F12 (-3.39 кДж/моль), W2-F12 (-3.55 кДж/моль) и DLPNO-CCSD(T) (-3.15 кДж/моль) составляет менее 0.5 кДж/моль. Следовательно, методы Wn-F12 и DLPNO-CCSD(T) обеспечивают аналогичную точность, а результаты обладают взаимной

согласованностью. Значения газофазной энталпии образования регио-изомеров DINGU полученные по методам энергии атомизации и изодесмических реакций различаются менее чем на 1 кДж/моль (Таблица 3), что подтверждает корректность выбора вида изодесмических реакций и использования энталпии реакции из расчетов DLPNO-CCSD(T). Далее, используя процедуру изодесмических рассчитаны значения газофазной энталпии образования TNGU с использованием реакций вида:



где TRINGU – тринитрогликольурил (рисунок 8). Изодесмические реакции (3 и 5) рассматривались для всех регио-изомеров DINGU **1a**, **1b** и **1c**. Полученные энталпии образования различаются менее, чем на 3 кДж/моль, поэтому окончательное значение $\Delta_f H_g^\circ$ для TNGU получено путем усреднения по данным реакциям (таблица 3).

Таблица 3 — Энталпия образования в газовой ($\Delta_f H_g^\circ$), рассчитанная различными методами

Соединение	$\Delta_f H_m^\circ(g)$, кДж/моль			
	W1-F12	W2-F12	W1-F12 + изодесмические реакции	W2-F12 + изодесмические реакции
GU	-308.4	-309.2	-	-
MONGU	-232.4	-234.2	-	-
DINGU (1a)	-152.8	-155.7	-153.2	-156.1
DINGU (1b)	-142.0	-	-142.8	-
DINGU (1c)	-122.3	-	-124.9	-
TRINGU	-29.6	-	-	-
TNGU	-	-	91.8	85.2

*Значения, полученные с использованием изодесмических реакций (3-5)

Значения стандартной энталпии образования в твердой фазе получены путем комбинации газофазной энталпии образования, установленной из квантовохимических расчетов, и энталпии сублимации, полученной с помощью оценки по уравнению Трутона-Вильямса [25], согласно закону Гесса:

$$\Delta_f H_m^\circ(s) = \Delta_f H_m^\circ(g) - \Delta_s^g H_m^\circ. \quad (7)$$

Значения энталпии сублимации, полученные с помощью полуэмпирической оценки, составляют 143.6 кДж/моль для DINGU и 153.4 кДж/моль для TNGU. Рассчитанные значения стандартной энталпии образования вместе с литературными данными представлены в таблице 4. Рассчитанные значения стандартной энталпии образования

нитрогликольурилов близки к величинам, сообщаемым Клапотке и соавторами - 282 кДж/моль для DINGU и -40 кДж/моль для TNGU [28], которые получены путем комбинации газофазной энталпии из расчетов CBS4M и оценки энталпии сублимации по правилу Трутана. Достоверность полученных значений твердофазной энталпии образования обусловлена использованием надежной тщательно протестированной методики [25], включающей высокоточные квантовохимические расчеты и современные термоаналитические эксперименты. Таким образом, полученные значения $\Delta_f H_m^\circ(s)$ для нитрогликольурилов являются наиболее достоверными.

Таблица 4 — Сравнение значений твердофазной энталпии образования, рассчитанных в данной работе с литературными значениями

Соединение	$\Delta_f H_m^\circ(s)$, кДж/моль	
	Рассчитанные значения	Литературные данные
DINGU	-296.4	-313 [29] -344 [29] -192 [29] -177 [29] -282 [28]
TNGU	-61.6	50 [29] 16 [29] -33 [29] -292 [29] 57 [29] 42 [29] -40 [28]

Список использованных источников

- Pagoria P.F., Lee G.S., Mitchell A.R., Schmidt R.D. A review of energetic materials synthesis // *Thermochimica Acta*, 2002, Vol. 384, P. 187-204.
- Ramakrishnan V.T., Vedachalam M., Boyer J.H. Dense compounds of C, H, N, and O atoms: II [1]. Nitramine and nitrosamine derivatives of 2-oxo- and 2-iminooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole // *Heteroatom Chemistry*, 1991, Vol. 2, P. 669-673.
- Sherrill W.M., Johnson E.C., Paraskos A.J. Synthesis and Characterization of Mono-, Di-, and Tetranitrated 7,8-Disubstituted Glycolurils // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, Vol. 39, P. 90-94.
- Cui K., Xu G., Xu Z., Wang P., Xue M., Meng Z., Li J., Wang B., Ge Z., Qin G. Synthesis and Characterization of a Thermally and Hydrolytically Stable Energetic Material based on N-Nitrourea // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, Vol. 39, P. 662-669.
- Khire V., Talawar M., Prabhakaran K., Mukundan T., Kurian E. Spectro-thermal decomposition study of 1,4-dinitroglycoluril (DINGU) // *Journal of Hazardous Materials*, 2005, Vol. 119, P. 63-68.
- Stepanov R.S., Kruglyakova L.A., Astakhov A.M. Kinetics of thermal decomposition of some N-nitroamines possessing two fused five-membered rings // *Russian Journal of General Chemistry*, 2006, Vol. 76, P. 1974-1975.

7. Zhao F.-Q., Rong-Zu H., Chen P., Luo Y., Gao S.-L., Song J.-R., Shi Q.-Z. Kinetics and mechanism of the exothermic first-stage decomposition reaction of dinitroglycoluril // Chinese Journal of Chemistry, 2010, Vol. 22, P. 649-652.
8. Oyumi Y., Brill T.B. Thermal Decomposition of Energetic Materials XXVIII. Predictions and results for nitramines of bis-imidazolidinedione: DINGU, TNGU and TDCD // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1988, Vol. 13, P. 69-73.
9. Yinon J., Bulusu S., Axenrod T., Yazdekhasti H. Mass spectral fragmentation pathways in some glycoluril-type explosives. A study by collision-induced dissociation and isotope labeling // Organic Mass Spectrometry, 1994, Vol. 29, P. 625-631.
10. Zheng, Zhi-Hua, Wang, Jian-Long, Li, Yong-Xiang, Wang, Yan-Hong, Cao, Duan-Lin Modified synthesis and thermal analysis of tetranitroglycoluril // Hanneng Cailiao/Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, Vol. 23, P. 438-442.
11. Türker L., Atalar T. Ab initio and DFT study on 1,4-dinitroglycoluril configurational isomers: cis-DINGU and trans-DINGU // Journal of Hazardous Materials, 2006, Vol. 137, P. 47-56.
12. Zhao Y., Schultz N.E., Truhlar D.G. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions // The Journal of Chemical Physics, 2005, Vol. 123, P. 161103.
13. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Ripplinger C. The ORCA quantum chemistry program package // The Journal of Chemical Physics, 2020, Vol. 152, P. 224108.
14. Melnikov I.N., Pivkina A.N., Kiselev V.G. New Mechanistic Insights into the Primary Thermolysis Reactions of 1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-*d*]imidazole (BCHMX) from Predictive Local Coupled Cluster Calculations // The Journal of Physical Chemistry A, 2023, Vol. 127, P. 10860-10871.
15. Ye C.-C., An Q., Goddard W.A., Cheng T., Zybin S., Ju X. Initial Decomposition Reactions of Bicyclo-HMX [BCHMX or *cis*-1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-*d*]imidazole] from Quantum Molecular Dynamics Simulations // The Journal of Physical Chemistry C, 2015, Vol. 119, P. 2290-2296.
16. Chakraborty D., Muller R.P., Dasgupta S., Goddard W.A. The Mechanism for Unimolecular Decomposition of RDX (1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazine), an ab Initio Study // The Journal of Physical Chemistry A, 2000, Vol. 104, P. 2261-2272.
17. Molt R.W., Watson T., Lotrich V.F., Bartlett R.J. RDX Geometries, Excited States, and Revised Energy Ordering of Conformers via MP2 and CCSD(T) Methodologies: Insights into Decomposition Mechanism // The Journal of Physical Chemistry A, 2011, Vol. 115, P. 884-890.
18. Patidar L., Thynell S.T. Quantum mechanics investigation of initial reaction pathways and early ring-opening reactions in thermal decomposition of liquid-phase RDX // Combustion and Flame, 2017, Vol. 178, P. 7-20.
19. Chakraborty D., Muller R.P., Dasgupta S., Goddard W.A. Mechanism for Unimolecular Decomposition of HMX (1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine), an ab Initio Study // The Journal of Physical Chemistry A, 2001, Vol. 105, P. 1302-1314.
20. Zhang S., Nguyen H.N., Truong T.N. Theoretical Study of Mechanisms, Thermodynamics, and Kinetics of the Decomposition of Gas-Phase α -HMX (Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) // The Journal of Physical Chemistry A, 2003, Vol. 107, P. 2981-2989.
21. Patidar L., Khichar M., Thynell S.T. A comprehensive mechanism for liquid-phase decomposition of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane (HMX): Thermolysis experiments and detailed kinetic modeling // Combustion and Flame, 2020, Vol. 212, P. 67-78.
22. Okovytyy S., Kholod Y., Qasim M., Fredrickson H., Leszczynski J. The Mechanism of Unimolecular Decomposition of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaaazaisowurtzitane. A Computational DFT Study // The Journal of Physical Chemistry A, 2005, Vol. 109, P. 2964-2970.
23. Melius C.F. Thermochemical Modeling: I. Application to Decomposition of Energetic Materials // Chemistry and Physics of Energetic Materials/ ред. S.N. Bulusu. — Dordrecht: Springer Netherlands, 1990, P. 21-49.

24. Irikura K.K. Aminoxyl (Nitroxyl) Radicals in the Early Decomposition of the Nitramine RDX // *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, Vol. 117, P. 2233-2241.
25. Muravyev N.V., Monogarov K.A., Melnikov I.N., Pivkina A.N., Kiselev V.G. Learning to fly: thermochemistry of energetic materials by modified thermogravimetric analysis and highly accurate quantum chemical calculations // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, Vol. 23, P. 15522-15542.
26. Karton A., Martin J.M.L. Explicitly correlated W *n* theory: W1-F12 and W2-F12 // *The Journal of Chemical Physics*, 2012, Vol. 136, P. 124114.
27. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation // *The Journal of Chemical Physics*, 1997, Vol. 106, P. 1063-1079.
28. Fischer D., Klapötke T.M., Stierstorfer J. Oxalylhydrazinium Nitrate and Dinitrate—Efficiency Meets Performance // *Journal of Energetic Materials*, 2014, Vol. 32, P. 37-49.
29. ICT Database of Thermochemical Values, Version 7.0, 2004.

Использование кластера

Высокоточные квантовохимические расчеты поверхности потенциальной энергии и энталпии образования в газовой фазе выполнены при помощи программных пакетов Orca 4.2 и Molpro 2010 установленных на кластере.

Публикации:

1. Melnikov I.N., Pivkina A.N., Kiselev V.G. New Mechanistic Insights into the Primary Thermolysis Reactions of 1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-*d*]imidazole (BCHMX) from Predictive Local Coupled Cluster Calculations // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2023. — Vol. 127. — No. 51. — P. 10860-10871.
2. Melnikov I.N., Muravyev N.V., Kryazh V.V., Fershtat L.L., Pivkina A.N., Kiselev V.G. Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Energetic Poly Nitroglycolurils: Thermoanalytical and Quantum Chemical Study // *Physical Chemistry Chemical Physics submitted*.