

## 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-NO<sub>2</sub> 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 NO<sub>2</sub> 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 ИХХГ 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 сопровождаются 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-NO<sub>2</sub> 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-NO<sub>2</sub>. В то же время, в работе [7] в качестве начальной стадии предложено отщепление двух радикалов NO<sub>2</sub> с последующим внутримолекулярным переносом водорода. Альтернативный механизм, начинающийся с элиминирования гидроксильного радикала (•OH) и разрыва связи C–N, был предложен на основе данных масс-спектрометрического анализа меченых изотопами <sup>15</sup>N и <sup>2</sup>H 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-NO<sub>2</sub> с выделением NO<sub>2</sub> и элиминирования N<sub>2</sub>O, которое приписывается реакциям раскрытия цикла TNGU [8].

Теоретические исследования механизма разложения нитрогликольурилов, к настоящему моменту времени, ограничены оценкой энергии диссоциации связи N-NO<sub>2</sub> методами DFT [11].

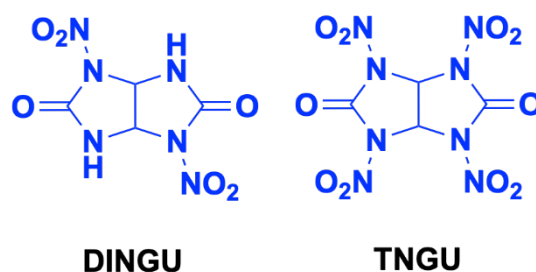


Рисунок 1. Молекулярная структура исследованных соединений: 1,4-динитрогликольурила (DINGU) и 1,3,4,6-тетранитрогликольурила (TNGU)

## 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-NO<sub>2</sub> ( $xR1$ , 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 канам разложения представлена на рисунке 2. Расчеты показывают, что энергетически предпочтительным первичным каналом является безбарьерный разрыв связи N-NO<sub>2</sub> с энтальпией 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 радикальных асимптот (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-NO<sub>2</sub>.

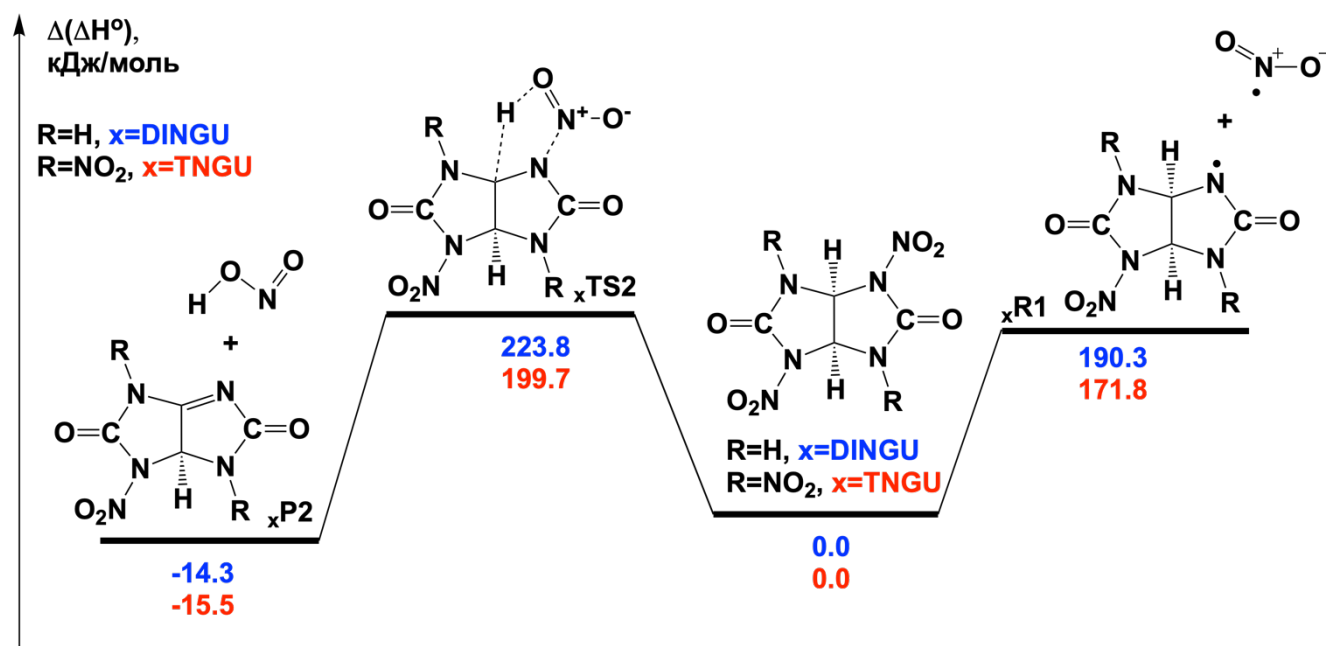


Рисунок 2 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие первичным каналам разложения DINGU (синие значения) и TNGU (красные значения): радикальный разрыв связи N-NO<sub>2</sub>

( $\text{xR1}$ ), отщепление HONO ( $\text{xTS2}$ ). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ( $\Delta(\Delta H^\circ)$ ) 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 K наиболее быстрой реакцией является радикальный разрыв связи N-NO<sub>2</sub>. Таким образом, разрыв связи N-NO<sub>2</sub> 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	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$E_a$ , кДж/моль	$\lg(A, 1/\text{с})$
DINGU	$1 \rightarrow \bullet_1\text{R1} + \bullet\text{NO}_2$ ( $1\text{R1}$ )	190.1	185.8	18.6
	$1 \rightarrow 1\text{P2}$ ( $1\text{TS2}$ )	223.8	228.7	13.8
	$1 \rightarrow 1\text{P3}$ ( $1\text{TS3}$ )	282.7	287.5	13.5
TNGU	$2 \rightarrow \bullet_2\text{R1} + \bullet\text{NO}_2$ ( $2\text{R1}$ )	171.8 <sup>a</sup>	166.1	18.7
	$2 \rightarrow 2\text{P2}$ ( $2\text{TS2}$ )	199.7	205.1	13.8
	$2 \rightarrow 2\text{P3}$ ( $2\text{TS3}$ )	261.4	266.5	13.6

<sup>a</sup> Для безбарьерного радикального разрыва связи N-NO<sub>2</sub> приведены энтальпии реакций

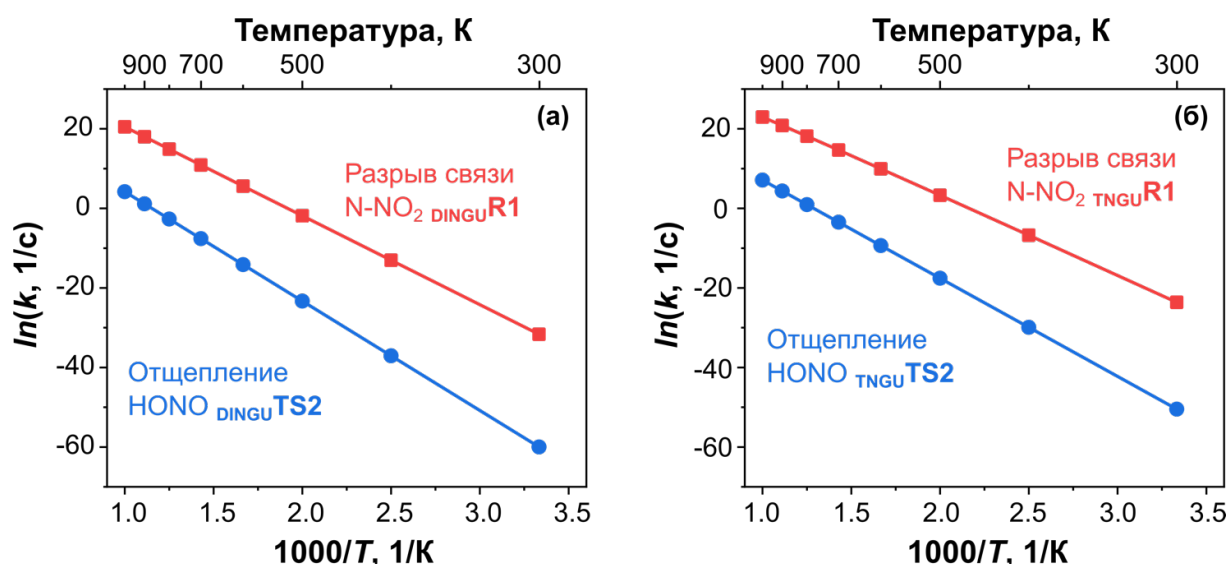


Рисунок 3 — Температурная зависимость констант скорости первичных каналов разложения DINGU (а) и TNGU (б). Радикальный разрыв связи N-NO<sub>2</sub> доминирующая первичная реакция для обоих соединений

## 2 Вторичные реакции разложения

Исследование вторичных каналов разложения нитрогликольурилов начали с рассмотрения серии мономолекулярных реакций первичного радикального продукта  $\bullet_xR1$ . 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  $\bullet_xR1$  установлено три важных канала с энергетической точки зрения. Наиболее энергетически предпочтительный канал начинается с  $\beta$ -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  $\bullet_xR4$ . Радикалы  $\bullet_xR4$  претерпевают быстрое отщепление радикалов  $\bullet NO_2$  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  $\bullet NO_2$ , при этом канал  $xTS4$  кинетически лимитируется первичным разрывом связи N-NO<sub>2</sub> (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–NO<sub>2</sub>.

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-NO<sub>2</sub> (таблица 1). Таким образом, канал  $xTS5$  является кинетически предпочтительным вариантом отщепления HONO.

Следующий канал разложения  $\bullet_xR1$  начинается с раскрытия цикла через  $\beta$ -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 (NO<sub>2</sub>-N=C=O) для TNGU имеют высокие активационные

барьеры  $\sim 170$  кДж/моль (рисунок 4). В связи с этим, канал  $xTS6$  является менее вероятным с кинетической точки зрения. Таким образом, расчеты показывают, что мономолекулярные каналы разложения первичных радикалов  $\bullet_1R1$  и  $\bullet_2R1$  имеют достаточно высокие активационные барьеры ( $E_a > 100$  кДж/моль), поэтому далее были исследованы бимолекулярные реакции с участием продуктов первичного разрыва связи N-NO<sub>2</sub> и молекулой исходного нитрогликольурила.

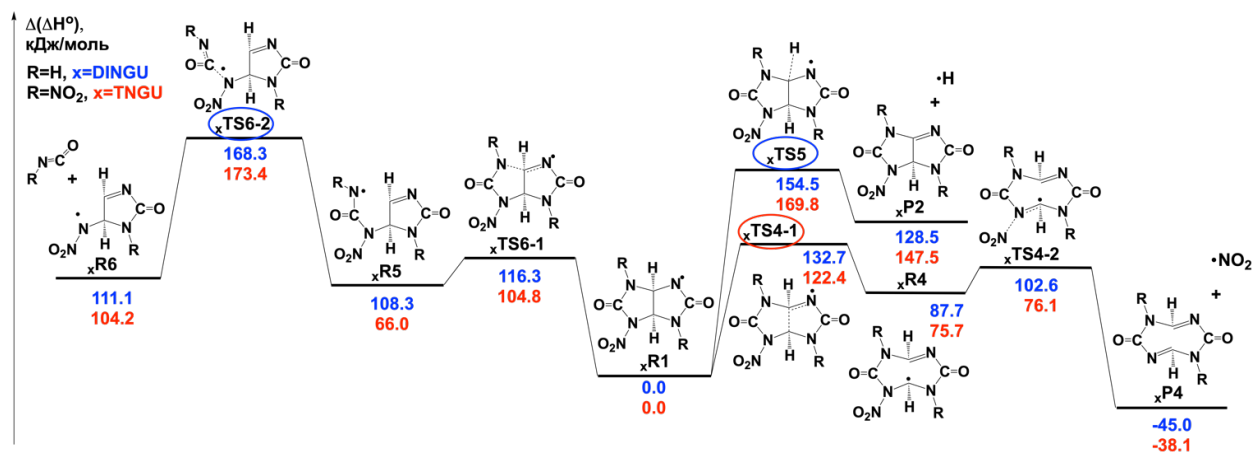


Рисунок 4 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичным мономолекулярным каналам разложения DINGU (синие значения) и TNGU (красные значения). Лимитирующая стадия энергетически предпочтительного канала ( $xTS4-1$ ) выделена красным, лимитирующие стадии каналов  $xTS5$ – $xTS6$  – синим. Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ( $\Delta(\Delta H^\circ)$ ) отсчитывались от соответствующего первичного радикала  $\bullet_xR1$ . Энергетически предпочтительным каналом является отщепление NO<sub>2</sub> после разрыва мостиковой C-C связи  $xTS4$

Первичный радикальный разрыв связи N-NO<sub>2</sub> приводит к образованию радикалов  $\bullet_xR1$  и  $\bullet NO_2$  в равных концентрациях. Предполагая, высокую концентрацию исходных непрореагировавших нитрогликольурилов, были исследованы бимолекулярные реакции первичных радикалов  $\bullet_xR1$  и  $\bullet NO_2$  с молекулами DINGU и TNGU. Считается, что радикал  $\bullet NO_2$  принимает участие в наиболее важных вторичных реакциях разложения нитраминов [23; 24]. В случае DINGU отщепление атома водорода радикалом  $\bullet NO_2$  может происходить несколькими способами. В первом случае в реакции участвует атом водорода, связанный с углеродным мостиком (рисунок 5,  $1TS10$ ). В результате данной реакции образуется углерод-центрированный радикал  $\bullet_1R2$  и HONO с активационным барьером  $\sim 125$  кДж/моль ( $1TS10$ , таблица 2). Во втором случае, происходит отщепление атома водорода, связанного с азотом  $1TS10a$ , что приводит к образованию азот-центрированного радикала  $\bullet_1R2a$  с высоким активационным барьером  $\sim 200$  кДж/моль (таблица 2). В случае TNGU, первичный радикал  $\bullet NO_2$  отщепляет атом водорода от углеродного мостика, аналогично  $1TS10$ , с активационным барьером 134 кДж/моль ( $2TS10$ , рисунок 5). Отметим, что в результате

бимолекулярной реакции  $xTS10$  образуется молекулярный продукт HONO, аналогичный первичному каналу  $xTS2$  (рисунок 2), при этом первый процесс энергетически выгоднее.

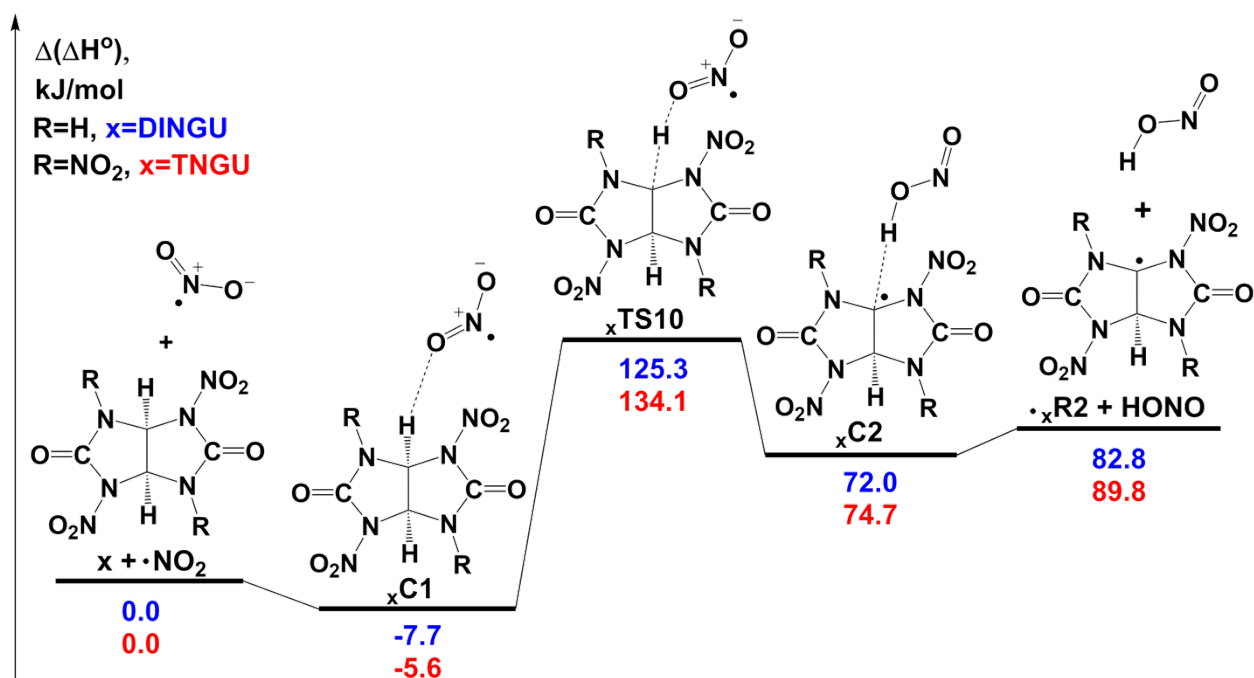


Рисунок 5 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичному бимолекулярному отщеплению водорода от молекулы DINGU (1, синие значения) или TNGU (2, красные значения) первичным радикалом  $\bullet NO_2$  ( $xTS10$ ). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ( $\Delta(\Delta H^\circ)$ ) отсчитывались от асимптоты  $x + \bullet NO_2$

Среди бимолекулярных реакций нитроглицеридов и первичного радикального продукта  $\bullet xR1$  обнаружена реакция переноса атома водорода от молекулы исходного реагента (DINGU или TNGU) к радикалу  $\bullet xR1$ , приводящая к образованию молекулы нитрамина и радикала  $\bullet xR2$  (рисунок 6). Как и в случае  $xTS10$ , реакция для DINGU может протекать с участием атомов водорода, связанных с углеродным мостиком ( $1TS11$ ), а также азотом бициклического каркаса ( $1TS11a$ ). В первом случае, перенос атома водорода является экзотермическим процессом с энтальпией 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 ( $1TS11a$ , таблица 2). В случае TNGU перенос атома водорода  $2TS11$  – экзотермический процесс (энтальпия реакции -49.5 кДж/моль), аналогичный  $1TS11$ , с активационным барьером 29.3 кДж/моль (рисунок 6а). Активационный барьер бимолекулярного переноса водорода  $xTS11$  значительно ниже барьеров мономолекулярных реакций (рисунок 4) и канала  $xTS10$  (рисунок 5). Следовательно,  $xTS11$  является наиболее энергетически выгодной вторичной реакцией среди всех рассмотренных каналов. Затем от углерод-центрированного радикала  $\bullet xR2$  быстро отщепляется радикал  $\bullet NO_2$  в мономолекулярной экзотермической реакции

$x\text{TS12}$  с энтальпией  $\sim -100$  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  $\bullet_x\text{R2}$  через  $x\text{TS13}$  с более высоким активационным барьером  $\sim 130$  кДж/моль, что кинетически невыгодно (рисунок 6б). Таким образом, от молекул нитрогликольурилов последовательно отщепляются атом водорода и радикал  $\bullet\text{NO}_2$ , что эквивалентно первичному каналу отщепления HONO  $x\text{TS2}$  (рисунок 2). При этом эффективный барьер образования продукта  $x\text{P2}$  значительно ниже и составляет  $\sim 52$  и 38 кДж/моль для DINGU и TNGU.

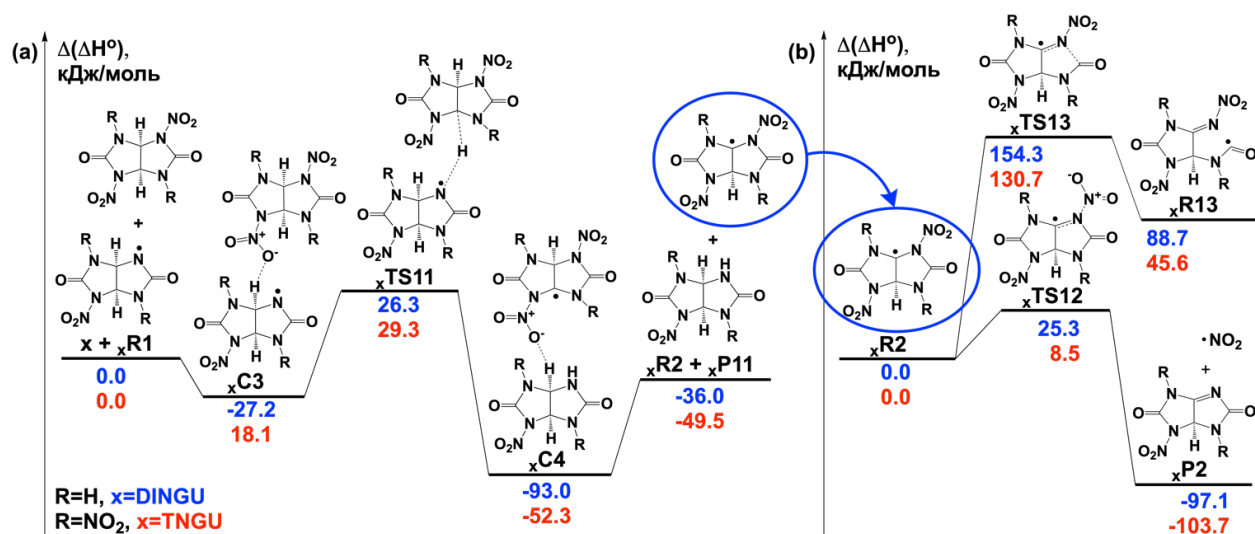


Рисунок 6 — Стационарные точки ППЭ, соответствующие вторичному бимолекулярному переносу водорода с молекулы нитрогликольурила DINGU (синие значения) или TNGU (красные значения) на радикал  $\bullet_x\text{R1}$  ( $x\text{TS11}$ ) (а) и последующие реакции радикала  $\bullet_x\text{R2}$  (б): отрыв нитро группы ( $x\text{TS12}$ ) и раскрытие цикла ( $x\text{TS13}$ ). Расчеты выполнены методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ // M06-2X/6-311++G(2df,p). Значения относительной энтальпии ( $\Delta(\Delta H^\circ)$ ) отсчитывались от асимптоты  $x + \bullet_x\text{R1}$  (а) и радикала  $\bullet_x\text{R2}$  (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,  $i\text{TS11}$ , рисунок 6) в рамках теории переходного состояния. Рассчитанные значения 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  $i\text{TS11}$  кинетическое уравнение имеет вид:



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

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/см<sup>3</sup> для DINGU и TNGU, соответственно. Температурные зависимости констант скорости наиболее важных вторичных каналов разложения DINGU и TNGU представлены на рисунке 7.

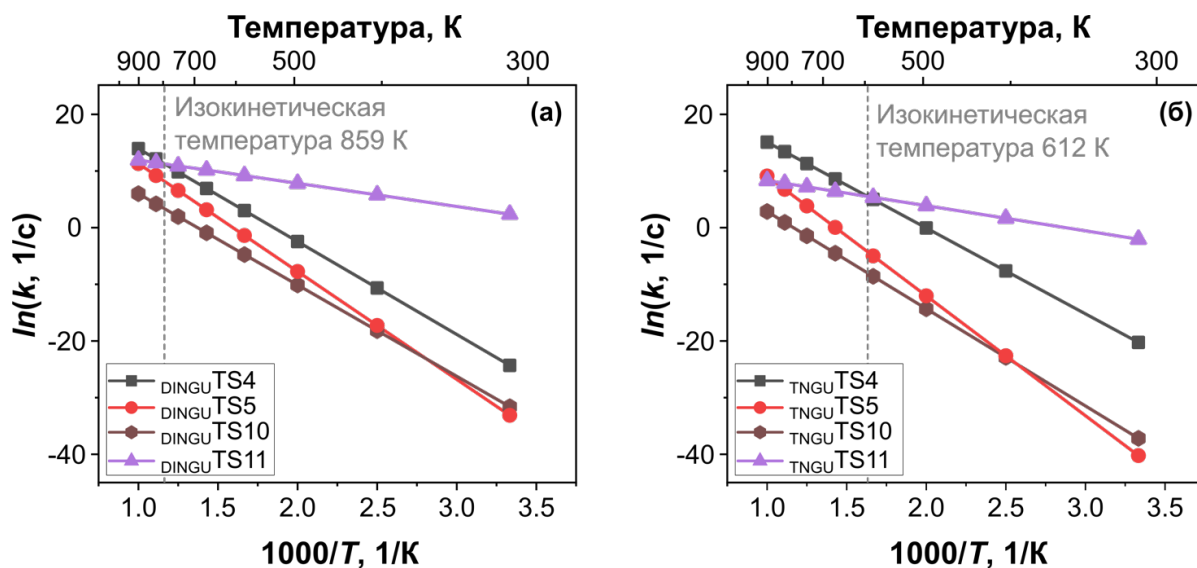


Рисунок 7 — Температурная зависимость констант скорости конкурирующих вторичных каналов разложения DINGU (а) и TNGU (б). Бимолекулярное отщепление водорода  $\chi$ TS11 доминирующий канал при  $T < 859$  и 612 K для DINGU и TNGU, а при более высокой температуре доминирует мономолекулярное отщепление  $\bullet$ NO<sub>2</sub> ( $\chi$ TS4-2) следующее за разрывом мостиковой C-C связи

Анализ результатов показывает, что наиболее быстрой мономолекулярной вторичной реакцией для DINGU и TNGU является  $\beta$ -разрыв C-C связи  $\chi$ TS4-1 с последующим отщеплением  $\bullet$ NO<sub>2</sub>, тогда как бимолекулярный перенос атома водорода  $\chi$ TS11 – энергетически предпочтительный процесс среди всех рассмотренных вторичных каналов (таблица 2). Стоит отметить, что предэкспоненциальный множитель канала  $\chi$ TS11 примерно на 6 порядков ниже диффузионного предела бимолекулярных реакций ( $\sim 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/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  $\chi$ TS11 является кинетически предпочтительным процессом при низких температурах и концентрациях нитрогликольурилов, соответствующих кристаллической плотности. Однако, при изокINETической температуре, равной 859 и 612 K для DINGU и TNGU, соответственно, происходит изменение доминирующей реакции с бимолекулярного переноса водорода  $\chi$ TS11 на мономолекулярное отщепление  $\bullet$ NO<sub>2</sub> через

**<sub>x</sub>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	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$E_a$ , кДж/моль	$\lg(A,$ 1/с)	$\lg(A,$ см <sup>3</sup> /с)
DINGU	$\bullet_1R1 \rightarrow \bullet_1P4 + \bullet NO_2$ ( <sub>1</sub> TS4-1)	132.7	136.3	13.2	-
	$\bullet_1R1 \rightarrow \bullet_1P5 + \bullet H$ ( <sub>1</sub> TS5)	154.5	158.3	13.2	-
	$\bullet_1R1 \rightarrow \bullet_1R6 + HCNO$ ( <sub>1</sub> TS6-2)	168.3	172.5	14.8	-
	$1 + \bullet NO_2 \rightarrow \bullet_1R2 + HONO$ ( <sub>1</sub> TS10)	125.3	133.9	9.6 <sup>a</sup>	-12.1
	$1 + \bullet NO_2 \rightarrow \bullet_1R2a + HONO$ ( <sub>1</sub> TS10a)	196.7	204.6	9.0 <sup>a</sup>	-12.8
	$1 + \bullet_1R1 \rightarrow \bullet_1R2 + \bullet_1P11$ ( <sub>1</sub> TS11)	26.3	34.1	7.0 <sup>a</sup>	-14.8
	$1 + \bullet_1R1 \rightarrow \bullet_1R2a + \bullet_1P11$ ( <sub>1</sub> TS11a)	77.3	26.1	8.0 <sup>a</sup>	-13.7
TNGU	$\bullet_2R1 \rightarrow \bullet_2P4 + \bullet NO_2$ ( <sub>2</sub> TS4-1)	122.4	125.9	13.1	-
	$\bullet_2R1 \rightarrow \bullet_2P5 + \bullet H$ ( <sub>2</sub> TS5)	169.8	175.8	13.1	-
	$\bullet_2R1 \rightarrow \bullet_2R6 + NO_2CNO$ ( <sub>2</sub> TS6-2)	173.4	177.4	14.2	-
	$2 + \bullet NO_2 \rightarrow \bullet_2R2 + HONO$ ( <sub>2</sub> TS10)	134.1	142.6	8.7 <sup>a</sup>	-12.9
	$2 + \bullet_2R1 \rightarrow \bullet_2R2 + \bullet_2P11$ ( <sub>2</sub> TS11)	29.3	36.9	5.5 <sup>a</sup>	-16.0

<sup>a</sup> Значения предэкспоненциального множителя рассчитанные в приближении реакции псевдо-первого порядка.

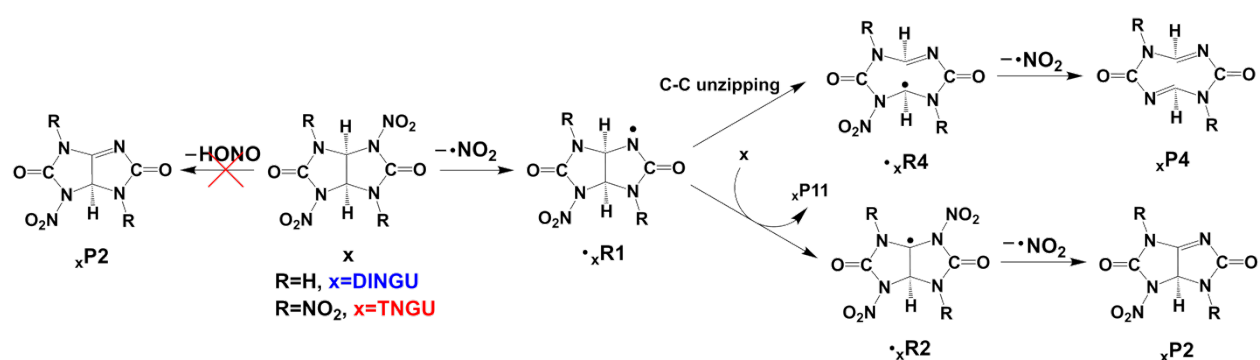


Рисунок 8 — Обнаруженный начальный механизм разложения бициклических нитрамин DINGU и TNGU

### Стандартная энтальпия образования нитрогликольурилов

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

образования, заключающаяся в комбинировании энтальпии сублимации из термоаналитических экспериментов и газофазной энтальпии образования, полученной из высокоточных квантовохимических расчетов [25]. Газофазная энтальпия 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).

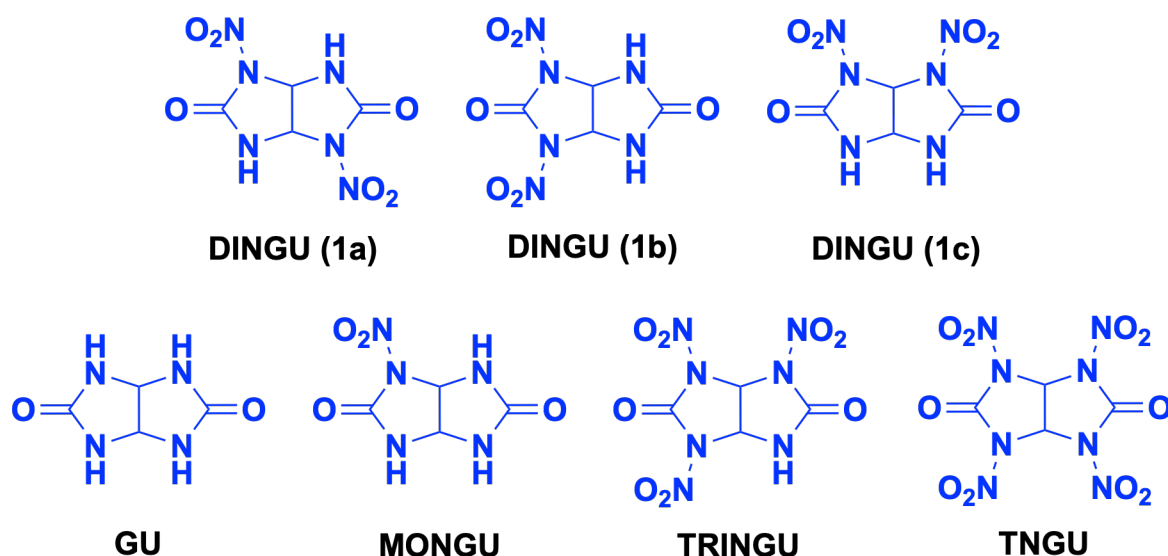


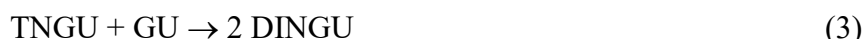
Рисунок 9 — Структурные формулы реагентов изодесмических реакций: регио-изомеры DINGU, гликольурил (GU), мононитрогликольурил (MONGU), тринитрогликольурил (TRINGU) и тетранитрогликольурил (TNGU)

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. Энтальпия изодесмической реакции (2) определялась методами W1-F12, W2-F12 и DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. В результате расчетов установлено, что различия между значениями энтальпии 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 газовой энтальпии 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 энтальпии реакции из расчетов DLPNO-CCSD(T). Далее, используя процедуру изодесмических рассчитаны значения газовой энтальпии 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 энтальпии 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 — Энтальпия 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
<b>GU</b>	-308.4	-309.2	-	-
<b>MONGU</b>	-232.4	-234.2	-	-
<b>DINGU (1a)</b>	-152.8	-155.7	-153.2	-156.1
<b>DINGU (1b)</b>	-142.0	-	-142.8	-
<b>DINGU (1c)</b>	-122.3	-	-124.9	-
<b>TRINGU</b>	-29.6	-	-	-
<b>TNGU</b>	-	-	91.8	85.2

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

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

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

Значения энтальпии сублимации, полученные с помощью полуэмпирической оценки, составляют 143.6 кДж/моль для DINGU и 153.4 кДж/моль для TNGU. Рассчитанные значения стандартной энтальпии образования вместе с литературными данными представлены в таблице 4. Рассчитанные значения стандартной энтальпии 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 газовой энтальпии из расчетов CBS4M и оценки энтальпии сублимации по правилу Трутона. Достоверность полученных значений твердофазной энтальпии 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 энтальпии 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

1. 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.
2. 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-iminoctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole // *Heteroatom Chemistry*, 1991, Vol. 2, P. 669-673.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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., Yazdekhashti 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., Riplinger 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  $\alpha$ -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-tetrazoctane (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-hexaazaisowurtzitane. 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. Oxalyldiazinium 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 энтальпии 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*.