

- **Тема работы:** Термохимия, таутомерия и термическое разложение 1,5-диаминотетразола по данным высокоточных квантовохимических расчетов.
- **Состав коллектива:** Шахова Маргарита Викторовна, магистрант 2 года ФФ НГУ, лаборант-исследователь лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, лаборант лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН.
Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, ст. преп. кафедры химической и биологической физики ФФ НГУ, с.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН.
Грицан Нина Павловна, д.х.н., проф., в.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, зав. лабораторией механизмов реакций ИХКГ СО РАН.
- **Грант:** РФФ 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.** С помощью высокоточных квантовохимических методов установить механизм разложения диаминотетразола, рассчитать активационные барьеры и константы скоростей всех возможных каналов разложения.

Современное состояние проблемы. В литературе имеется несколько предположений о механизме разложения диаминотетразола (ДАТ). Как и для других тетразолов, для ДАТ типична таутомерия, однако несмотря на заметное число существующих экспериментальных и теоретических работ, механизм таутомерных превращений до сих пор не ясен (*Thermochim. Acta* **2002**, 388, 233-251, *J. Mol. Model.* **2014**, 20, 2457). В частности, проводились исследования разложения ДАТ методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, анализировались газофазные продукты разложения (*Comb. Flame* **1991**, 83, 345-352; *Thermochim. Acta* **1993**, 225, 53-65; *ibid.* **2002**, 388, 233-251). В неизотермических экспериментах были получены аррениусовские параметры константы скорости разложения (в зависимости от конкретной термоаналитической модели) ДАТ $E_a = 41.8\text{--}43.7$ ккал/моль и $\log(A/\text{сек}^{-1}) = 15.9\text{--}16.6$. На основании этих исследований были предложены два возможных канала разложения для имино- и амино-таутомеров ДАТ (Схемы 1-2).

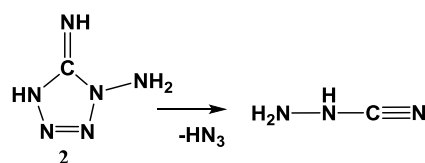


Схема 1.

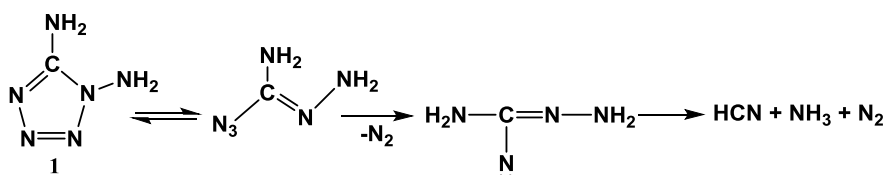


Схема 2.

Кроме того, проводились теоретические исследования, однако рассматривался только один возможный канал разложения (*J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 423-427).

Таким образом, в литературе нет ясной картины таутомерии и механизма разложения ДАТ с рассмотрением всех возможных каналов разложения, а высказанные предположения о доминирующем канале распада противоречивы.

• **Подробное описание работы и основные результаты.** Для исследования механизма разложения ДАТ 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.

Были рассчитаны энтальпии всех возможных таутомеров ДАТ и показано, что амино- и имино- формы ДАТ (**1** и **2**, Рис. 1) являются наиболее термодинамически выгодными, в то время как остальные таутомеры лежат значительно выше по энергии (>25 ккал/моль относительно амино-формы). Реакции мономолекулярного взаимного превращения таутомеров друг в друга обладают очень высокими активационными барьерами (>60 ккал/моль). Однако, амино- (**1**) и имино- (**2**) формы находятся в равновесии благодаря быстрому (относительно характерных времен разложения) взаимному превращению через реакцию переноса водорода в димерах (Рисунок 1).

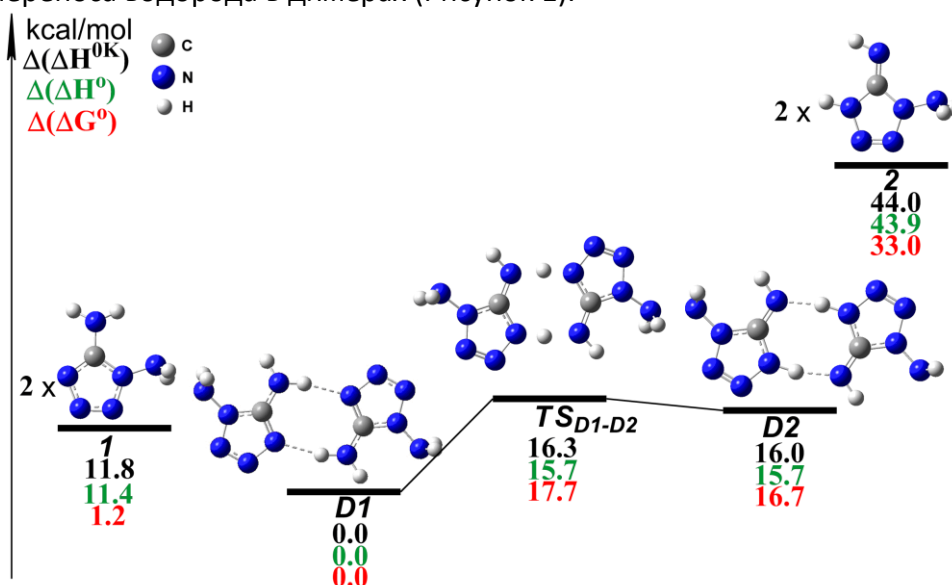


Рисунок 1. Относительные энтальпии при 0 К ($\Delta(\Delta H^{0K})$), черные цифры), относительные энтальпии при 298 К ($\Delta(\Delta H^0)$), зеленые цифры), и свободные энергии Гиббса при 298 К ($\Delta(\Delta G^0)$), красные цифры) точек на поверхности потенциальной энергии соответствующих взаимным превращениям водородно-связанных димеров **1** и **2**. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для димера 1,5-диаминотетразола (**1**). 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). Энергии нулевых колебаний и термические поправки. Все значения в ккал/моль.

На рисунке 2 представлены основные каналы разложения таутомеров ДАТ. Для всех таутомеров наиболее выгодным каналом оказалось разложение с раскрытием кольца,

образованием азидного интермедиата и отрывом молекулы N₂. Основным каналом разложения ДАТ является раскрытие тетразольного цикла амино-формы **1** с последующим отрывом молекулы азота. Несмотря на равновесие между имино- (**2**) и амино- (**1**) формами, реакции разложения **2** оказываются кинетически не важны, так как имеют высокий активационный барьер (> 48 ккал/моль). Реакции разложения других таутомеров обладают еще более высокими активационными барьерами, ввиду невыгодной термодинамики самих таутомеров.

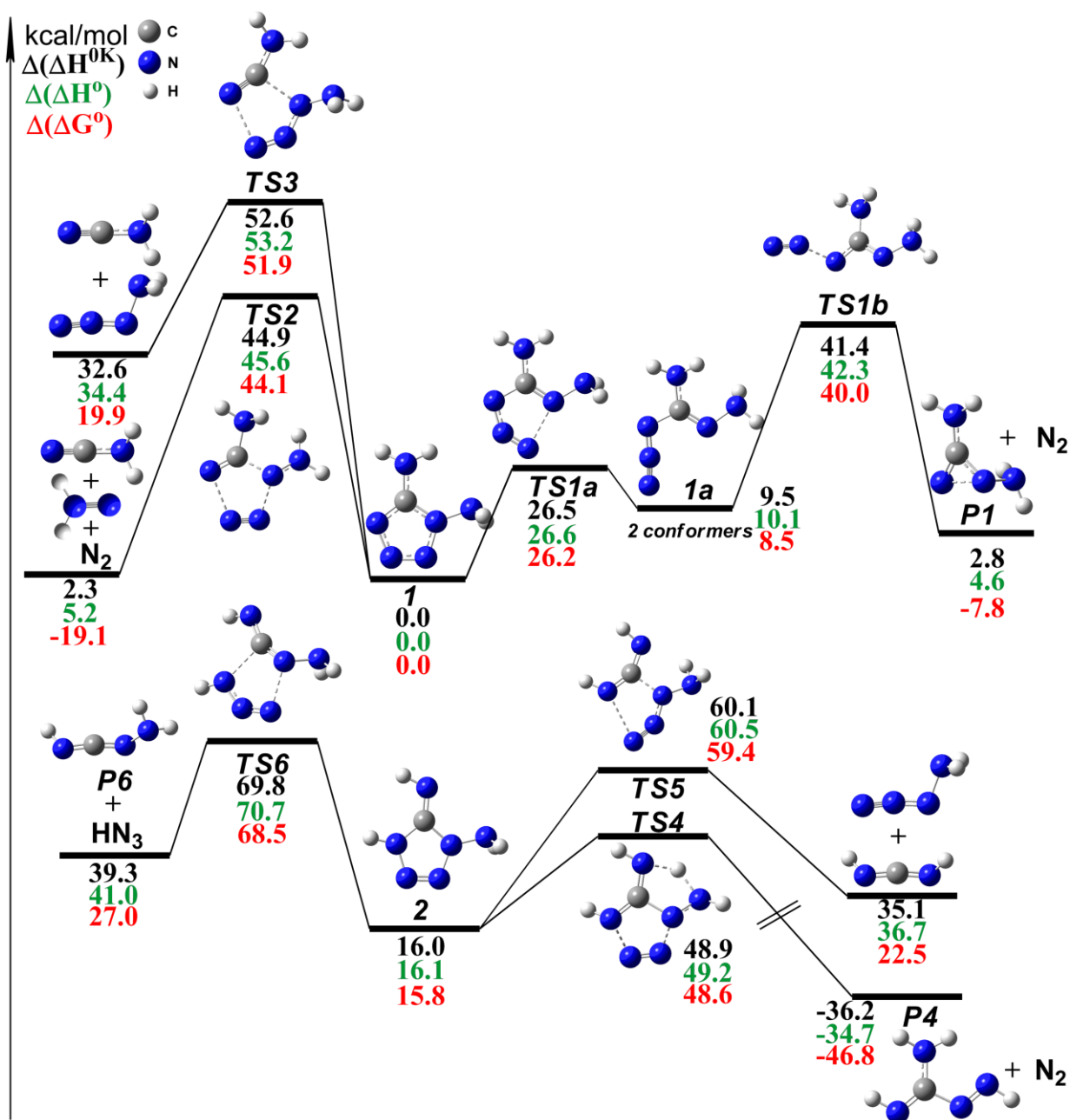


Рисунок 2. Относительные энтальпии при 0 К ($\Delta(\Delta H^{0K})$), черные цифры), относительные энтальпии при 298 К ($\Delta(\Delta H^0)$), зеленые цифры), и свободные энергии Гиббса при 298 К ($\Delta(\Delta G^0)$), красные цифры) точек на поверхности потенциальной энергии соответствующих разложению таутомеров **1** и **2**. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для 1,5-диаминотетразола (**1**) Электронные энергии рассчитаны

методом CCSD(T)-F12b/aVTZ с использованием геометрий, энергий нулевых колебаний и термических поправок, рассчитанных методом M06-2X/6-311++G(2df,p). Все значения в ккал/моль.

В данной работе были рассмотрены и другие реакции разложения интермедиата **1a**, протекающие через автопротонирование amino-групп с образованием цвиттерионного интермедиата. Однако активационный барьер даже наиболее выгодной реакции его разложения, элиминирования HN_3 , на 15 ккал/моль выше, чем в случае **TS1b**.

Для всех элементарных реакций разложения ДАТ были рассчитаны константы скорости по теории переходного состояния в диапазоне температур 300-600 К с шагом в 100 К:

$$k(T) = \alpha \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger(T)}{kT}\right),$$

после чего они были аппроксимированы с использованием уравнения Аррениуса:

$$k = A \exp(-E_a / RT).$$

В таблице 1 приведены аррениусовские параметры констант скорости для всех элементарных реакций, приведенных на рисунке 2, а также для эффективной константы разложения ДАТ.

Таблица 1. Аррениусовские параметры констант скорости элементарных реакций разложения **1** и **2**. Все обозначения в соответствии с рисунком 2.

Реакция	Константа скорости	$\log(A/s^{-1})$	E_a , ккал/моль
1 → 1a (TS1a)	k_{1a}	13.7	27.5
1a → 1 (TS1a)	k_{-1a}	12.4	17.1
1a → P1 + N_2 (TS1b)	k_{1b}	13.7	28.0
1 → P1 + N_2	k_{1eff}	15.2	43.4
1 → NH_2CN + $\text{N}(\text{NH}_2)$ + N_2 (TS2)	k_2	14.7	46.8
1 → NH_2CN + NH_2N_3 (TS3)	k_3	14.5	54.2
2 → P4 + N_2 (TS4)	k_4	13.7	39.6
2 → $\text{NH}=\text{C}=\text{NH}$ + P2 (TS5)	k_5	14.0	45.4
2 → P6 + HN_3 (TS6)	k_6	14.9	55.6

Расчетные параметры константы скорости для разложения ДАТ (k_{eff} , таблица 1) хорошо согласуются с экспериментальными значениями $E_a = 41.8\text{--}43.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ и $\log(A/s^{-1}) = 15.9\text{--}16.6$ (*Thermochim. Acta* **2002**, *388*, 233-251).

Все расчеты в данной работе проведены для газовой фазы. Для оценки влияния расплава на кинетику элементарных стадий, помимо учета реакций в димерах, были проведены модельные расчеты в простой континуальной модели PCM (Polarizable continuum model). На примере двух модельных растворителей: слабо полярного анилина ($\epsilon = 6.8$) и сильно

полярного ацетонитрила ($\epsilon = 35.7$) было показано, что влияние среды на наиболее выгодные каналы разложения ДАТ несущественно (< 2 ккал/моль).

В то же время, по аналогии с 5-аминотетразолом, известно, что в расплаве в случае образования димеров могут возникать совершенно новые каналы разложения. Поэтому мы также рассмотрели реакции разложения димеров. На рисунке 3 представлены наиболее выгодные каналы разложения **D1**. Интересно отметить, что для димеров изменяется наиболее выгодный канал разложения: это уже не двустадийное раскрытие цикла и выделение азота, аconcertная реакция отрыва N_2 от одного из колец.

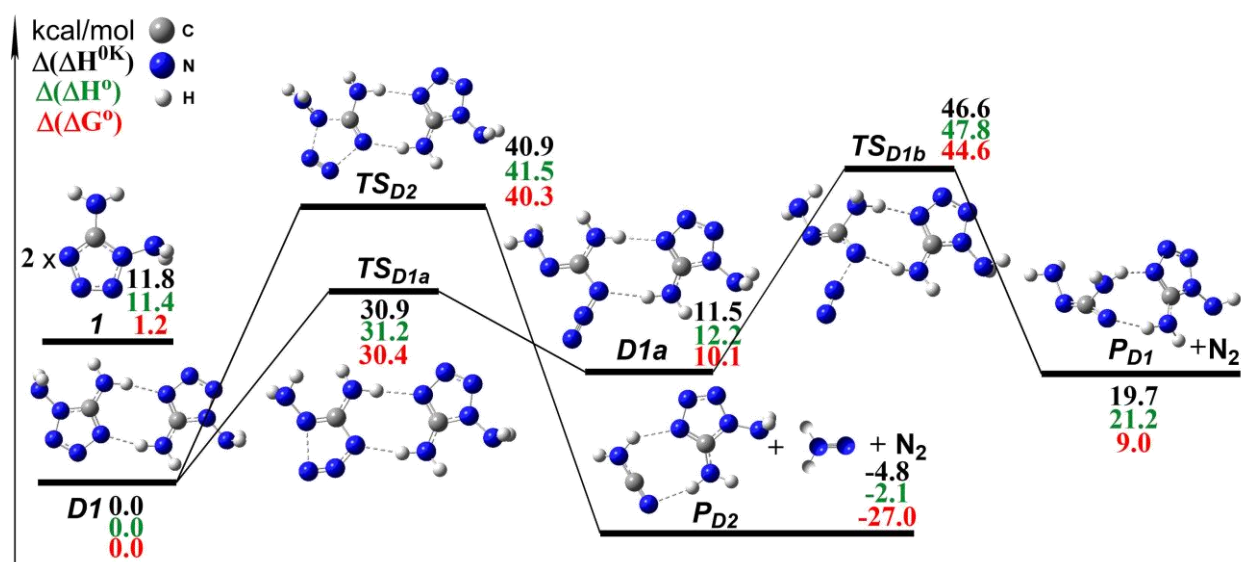


Рисунок 3. Относительные энтальпии при 0 К ($\Delta(\Delta H^{0K})$, черные цифры), относительные энтальпии при 298 К ($\Delta(\Delta H^0)$, зеленые цифры), и свободные энергии Гиббса при 298 К ($\Delta(\Delta G^0)$, красные цифры) точек на поверхности потенциальной энергии соответствующих разложению димера amino-формы ДАТ **D1**. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **D1**. 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.

Также в работе были рассмотрены реакции разложения изомера 1,5-диаминотетразола – 2,5-диаминотетразола. Сам изомер лежит всего на 0.3 ккал/моль ниже по энергии, чем 1,5-ДАТ. Разложение в случае 2,5-ДАТ протекает черезconcertную реакцию отрыва N_2 с активационным барьером 33.5 ккал/моль.

Кроме того, с помощью комбинации теоретически рассчитанной энтальпии образования в газовой фазе и измеренной экспериментально энтальпии сублимации была определена энтальпия образования ДАТ в твердой фазе $\Delta_f H_{solid}^0 = 74.5 \pm 1.5$ ккал/моль.

- **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 верификации результатов работы.
- **Перечень публикаций:** Shakhova M.V., Muravyev N.V., Gritsan N.P., Kiselev V.G. Thermochemistry, Tautomerism, and Thermal Decomposition of 1,5-Diaminotetrazole: A High Level ab Initio Study. *J. Phys. Chem. A*, **2018**, 122, 3939-3949. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b01608 (импакт-фактор 2.847).