

- **Тема работы:** Термическая стабильность бициклических производных тетразола и триазола с длинными азотными цепочками в структуре по данным количественных высокоуровневых квантовохимических расчетов
- **Состав коллектива:** Горн Маргарита Викторовна, аспирант 3 года ФФ НГУ, лаборант-исследователь лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, м.н.с. 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, доцент кафедры химической и биологической физики ФФ НГУ, с.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН.  
Грицан Нина Павловна, д.х.н., проф., в.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, зав. лабораторией механизмов реакций ИХКГ СО РАН.
- **Грант:** РФФ 16-13-10155П «Высокоточные квантовые расчеты и компьютерное моделирование свойств молекулярных магнитных и энергетических материалов», руководитель – Грицан Н.П.
- **Научное содержание работы:**

**Постановка задачи.** С помощью высокоточных квантовохимических методов установить механизмы разложения бис-производных тетразола, рассчитать активационные барьеры и константы скоростей всех возможных первичных каналов их разложения.

### Современное состояние проблемы.

Одно из важных направлений синтеза современных экологичных высокоэнергетических соединений – создание молекул с возможно более длинными непрерывными цепочками азота. (*J Am Chem Soc* 2010, 132, 12172-12173, *Inorganic Chemistry* 2011, 50, 2732-2734, *New J Chem* 2012, 36, 2447-2450, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2013, 52, 4875-4877, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2013, 52, 8792-8794, *J. Org. Chem.*, 2019, 84, 10629-10634, *J. Mol. Mod.* 2019, 25, 345.)

На данный момент синтезированы гетероциклические соединения с цепочками азота из восьми (N<sub>8</sub>) и десяти (N<sub>10</sub>) атомов азота, а соединение с N<sub>11</sub> было получено в виде катиона энергетической соли.

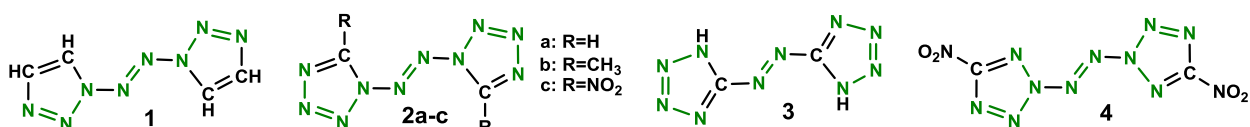


Схема 1

На схеме 1 представлены существующие на данный момент соединения (кроме 2с). Литературные данные о термическом разложении этих соединений очень ограничены. Исследовать эти соединения экспериментально затруднительно ввиду их крайне высокой чувствительности. (*Inorganic Chemistry* 2011, 50, 2732-2734., *Dalton Trans.* 2012, 41, 9451-9459). Помимо этого мы рассмотрели и соединения с другим соединением гетероциклических фрагментов, а именно 5,5-бистетразолы, а также различные мостики между этими фрагментами – азо, гидразин- и азокси-.

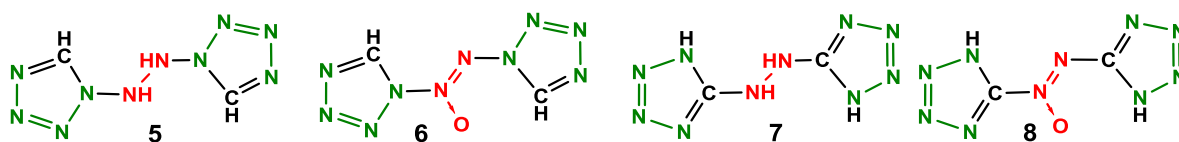


Схема 2

На схеме 2 представлены 1,1'- и 5,5'-производные тетразола с гидразо- и азоксимостиками, изученные в данной работе. Кинетика и механизм разложения всех этих соединений в литературе изучены слабо. Экспериментальных данных о разложении соединений практически нет, поэтому квантовохимические расчеты являются важным инструментом для их исследования. Теоретические исследования, проведенные в литературе, не предлагают детальных механизмов разложения и выполнены простыми методами теории функционала плотности (B3LYP). (*Journal of Molecular Modeling* 2015, 21., *J. Phys. Org. Chem.* 2017, 30., *J Comput Chem* 2011, 32, 2298-2312., *Int J Quantum Chem* 2019, 119, 16)

• **Подробное описание работы и основные результаты.**

Первоначально мы рассчитали энтальпии образования исследованных соединений в газовой фазе. Был использован высокоточный метод W1-F12 для расчета энергий атомизации. В таблице представлены результаты расчетов в сравнении с доступными литературными данными.

**Таблица 1.** Газофазные энтальпии образования при 298 К ( $\Delta_f H_{gas}^0$ ) соединений **1** – **8** (Схемы 1 и 2) рассчитанные многоуровневым методом W1-F12 с использованием подхода энергий атомизации и энтальпий реакции, рассчитанных методом DLPNO-CCSD(T)/aVQZ. Все значения приведены в ккал моль<sup>-1</sup>.

$\Delta_f H_{gas}^0$ , ккал моль <sup>-1</sup>	<b>1</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Данная работа	223.3 <sup>a</sup>	263.6 <sup>a</sup>	239.0 <sup>a</sup>	296.8 <sup>b</sup>	226.1 <sup>a</sup>	282.6 <sup>a</sup>	246.2 <sup>a</sup>	265.2 <sup>a</sup>	197.4 <sup>c</sup>	214.6 <sup>d</sup>
Литературные данные	230.0 <sup>e</sup>	260.5 <sup>f</sup> 270.5 <sup>g</sup> 256.0 <sup>h</sup> 253.8 <sup>i</sup>	226.6 <sup>i</sup>	283.5 <sup>h</sup>	226.8 <sup>f</sup> 226.7 <sup>h</sup>	–	236.3 <sup>h</sup>	235.3 <sup>h</sup>	187.4 <sup>f</sup> 179.4 <sup>h</sup>	184.4 <sup>h</sup>

<sup>a</sup> W1-F12 энергии атомизации. <sup>b</sup> Энергия атомизации **4b** рассчитана методом W1-F12, разница энтальпий **4a** и **4b** методом DLPNO-CCSD(T). <sup>c</sup> Энергия атомизации **5** рассчитана методом W1-F12, разница энтальпий **5** и **7** методом DLPNO-CCSD(T). <sup>d</sup> Энергия атомизации **6** рассчитана методом W1-F12, разница энтальпий **6** и **8** методом DLPNO-CCSD(T). <sup>e</sup> Расчет энтальпий реакций методом B3LYP совместно с изодесмическими реакциями (*J Am Chem Soc* **2010**, 132, 12172-12173). <sup>f</sup> Многоуровневая методика G4MP2 совместно с изодесмическими реакциями (*J. Mol. Graph.* **2017**, 72, 220-228). <sup>g</sup> Многоуровневая методика ccCA-S4 подход энергий атомизации (*Int J Quantum Chem* **2019**, 119, 16). <sup>h</sup> Расчет энтальпий реакций методом B3LYP совместно с изодесмическими реакциями (*J Comput Chem* **2011**, 32, 2298-2312). <sup>i</sup> B3LYP энергии атомизации с эмпирическими инкрементами (*J. Phys. Org. Chem.* **2017**, 30).

Из таблицы 1 видно, что все соединения обладают очень высокими энтальпиями образования, что типично для гетероциклических энергетических соединений. 5,5'-производные заметно менее энергетичны, чем 1,1'-аналоги (**2a** и **3**; **5** и **7**; **6** и **8**), и разница в энтальпиях образования для этих пар находится в диапазоне 40-50 ккал моль<sup>-1</sup>. В соединениях **2a**, **5** и **6** гетероциклы соединены мостиком через связи N-N, а в их аналогах **3**, **7** и **8** - через связи C-N. Как и ожидалось, разница энтальпий количественно совпадает с

разницей типичных энергий связей C-N и N-N ( $\sim 40$  ккал моль<sup>-1</sup>). Как видно из таблицы 1, значения G4MP2 достаточно хорошо согласуются со своими аналогами W1-F12 для **2a** и **3**, в то время как расхождение очень заметно в случае **7**. Таблица 1 также показывает, что литературные значения энтальпий образования **2a** заметно различаются. Даже относительно высокий уровень теории ccCA-S4 завышает значения на  $\sim 7$  ккал моль<sup>-1</sup>. Поэтому неудивительно, что некоторые энтальпии образования, рассчитанные функционалами DFT, еще более занижены (до 30 ккал моль<sup>-1</sup> в случае **8**).

Для исследования механизма разложения всех соединений были проведены оптимизации геометрии реагентов, переходных состояний и продуктов методом теории функционала плотности M06-2X, а для уточнения энергии стационарных точек на ППЭ был использован высокоточный явно коррелированный метод CCSD(T)-F12. Мы начали с рассмотрения цис-транс изомеров 1,1'-азобистриазола и его конформеров (**1**, Схема 1). Конформеры транс-изомера являются термодинамически выгоднее цис-изомера более чем на 10 ккал моль<sup>-1</sup>. Далее для всех соединений мы будем обсуждать только наиболее выгодные конформеры и каналы их разложения.

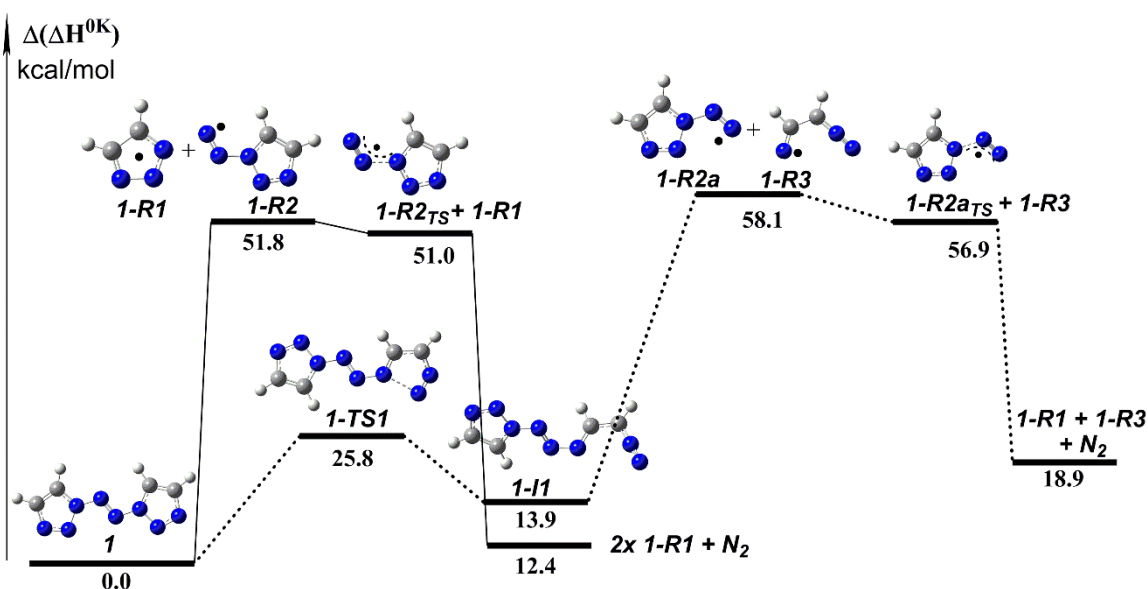


Рисунок 1. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе ( $\Delta(\Delta H^{0K})$ ) для наиболее выгодных каналов радикального разложения 1,1'-азобистриазола **1**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **1**. Все значения в ккал/моль.

Далее мы рассмотрели радикальные каналы разложения, однако они оказались термодинамически невыгодны ( $>50$  ккал моль<sup>-1</sup>, рис.1). По аналогии с тетразолом и триазолом, мы рассмотрели реакции раскрытия кольца, наиболее выгодным каналом является раскрытие кольца с образованием диазо-интермедиата **1-II** и дальнейшим отрывом N<sub>2</sub> с образованием **1-P1**. (Рис.2)

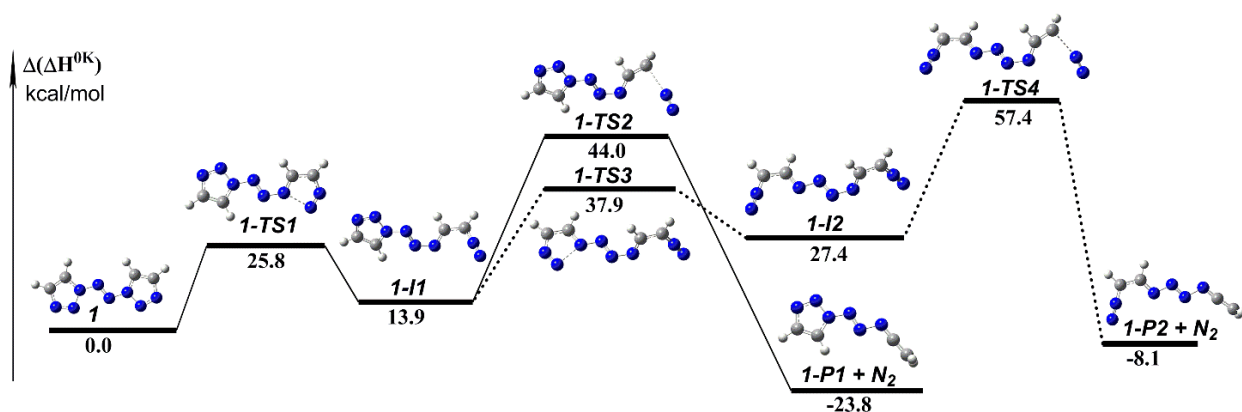


Рисунок 2. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе ( $\Delta(\Delta H^{0K})$ ) для наиболее выгодных каналов молекулярного разложения 1,1'-азобистриазола **1**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **1**. Все значения в ккал/моль.

Поскольку реакция превращения интермедиата в начальное соединение быстрее, чем реакция его дальнейшего разложения, эффективная константа разложения имеет вид

$$k_{1eff} \cong \frac{k_{1a}}{k_{-1a}} k_{1b} \text{ (Схема 3).}$$

3.

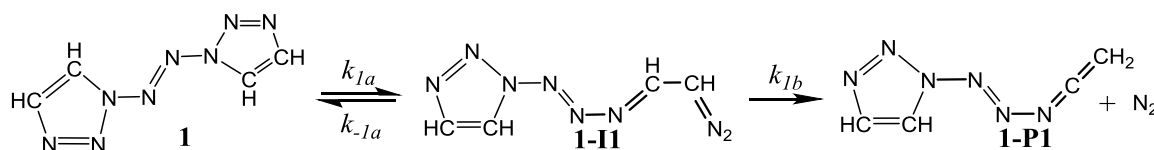


Схема 3

Для всех соединений эффективные константы разложения были рассчитаны по теории переходного состояния в диапазоне температур 300-450 К с шагом в 50 К:

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

после чего они были аппроксимированы уравнением Аррениуса:

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

В таблице 2 приведены аррениусовские параметры эффективных констант скорости для всех исследуемых соединений.

**Таблица 2.** Аррениусовские параметры эффективной константы скорости наиболее выгодного канала разложения исследуемых соединений.

Compound	$\log(A/s^{-1})$	$E_a, \text{ kcal mol}^{-1}$
1,1'-azobistriazole ( <b>1</b> , N <sub>8</sub> chain)	16.9	46.9
1,1'-azobistetrazole ( <b>2a</b> , N <sub>10</sub> )	15.8	28.4

1,1'-azobis(5-methyltetrazole) ( <b>2b</b> , N <sub>10</sub> )	16.7	31.0
1,1'-azobis(5-nitrotetrazole) ( <b>2c</b> , N <sub>10</sub> ) <sup>a</sup>	14.4	28.0
1,1'-hydrazobistetrazole ( <b>5</b> , N <sub>10</sub> )	15.9	34.9
1,1'-azoxybistetrazole ( <b>6</b> , N <sub>10</sub> ) <sup>a</sup>	14.6	23.8
2,2'-azobis(5-nitrotetrazole) ( <b>4</b> , N <sub>8</sub> )	15.8	28.7
5,5'-azobistetrazole ( <b>3</b> )	16.0	47.5
5,5'- hydrazobistetrazole ( <b>7</b> )	15.4	41.9
5,5'- azoxybistetrazole ( <b>8</b> )	16.1	44.1

<sup>a</sup>Энтальпия азидного интермедиата ниже чем бистетразола. Эффективная константа соответствует отрыву N<sub>2</sub> из азида.

Разложение 1,1'-азобистетразола **2a** протекает аналогично соединению **1**, с раскрытием цикла и выделением азота. Радикальные каналы также оказываются слишком высокими на энтальпийной шкале (Рис. 3).

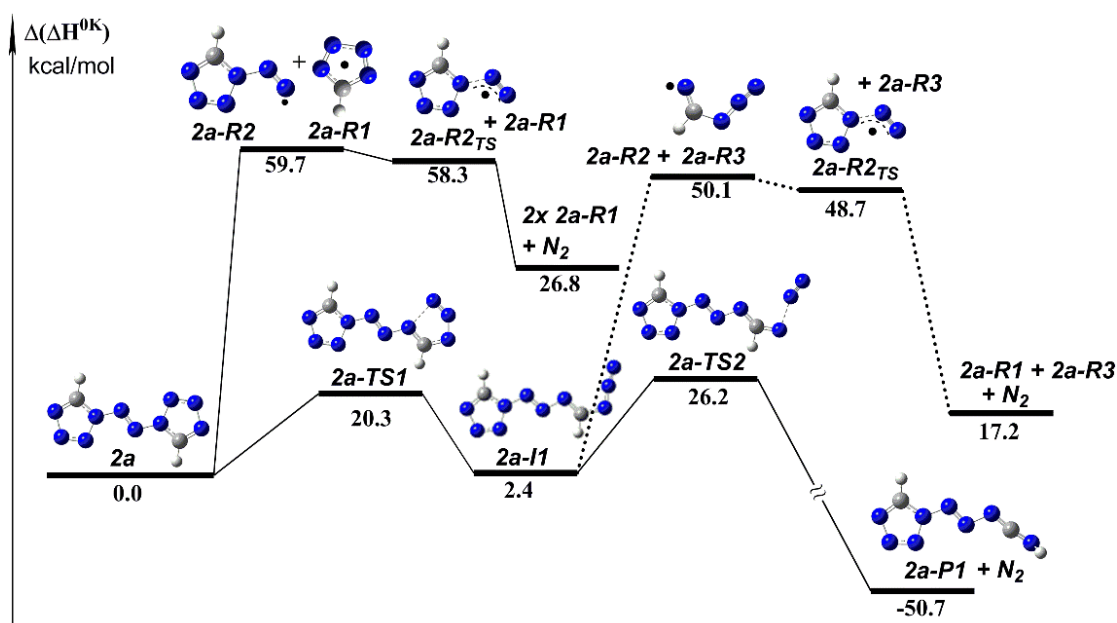


Рисунок 3. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе ( $\Delta(\Delta H^{0K})$ ) для наиболее выгодных каналов разложения 1,1'-азобистетразола **2a**. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для **2a**. Все значения в ккал/моль.

Энергии активации наиболее выгодных каналов разложения для **1** и **2a** (46.9 и 28.4 ккал·моль<sup>-1</sup> соответственно) близки к соответствующим эффективным барьерам (44.0 и 26.2 ккал·моль<sup>-1</sup>) разложения (Рис. 2 и 3). Таким образом, как энергия активации, так и эффективный барьер разложения азобистриазола **1**, содержащего 8 атомов азота в цепочке, значительно выше (примерно на 20 ккал·моль<sup>-1</sup>), чем у азобистетразола **2a**, содержащего 10 атомов азота. Это соответствует экспериментальным данным об их чувствительности к удару: IS <1 Дж для **2a** (*Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 2732-2734) и ~4 Дж для **1** (*J Am Chem Soc* **2010**, 132, 12172-12173). Снижению активационного барьера разложения **2a** по сравнению с **1** способствуют два фактора: более низкая энтальпия интермедиата (2.4 и 13.9 ккал·моль<sup>-1</sup>) и более низкий барьер отщепления N<sub>2</sub> (23.8 и 30.1 ккал·моль<sup>-1</sup>, см. Рисунки 2 и 3).

Интересно сравнить эффективные барьеры разложения азобистетразола **2a** и тетразола (TZ). Эффективный барьер разложения тетразола, рассчитанный методом W1, составляет 40.2 ккал/моль, а энтальпия тетразол-азидной перегруппировки составляет 13.4 ккал·моль<sup>-1</sup>, (*J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1743-1753). Эффективный активационный барьер разложения **2a** значительно ниже (26.2 ккал·моль<sup>-1</sup>, рис. 3). В то же время, барьеры второй элементарной ступени, а именно выделения N<sub>2</sub>, одинаковы – 26.8 и 23.8 ккал·моль<sup>-1</sup> для TZ и **2a**, соответственно. Таким образом, основной вклад в заметное снижение эффективного активационного барьера в случае **2a** вносит изменение термодинамики азидного интермедиата. Относительные энтальпии азидных форм составляют 2,4 и 13,4 ккал/моль для **2a** и TZ соответственно (рис. 3).

Для сравнения мы также рассмотрели разложение 1,1'-азобис (5-метилтетразола), 1,1'- и 2,2'-азобис(5-нитротетразолов) (**2b**, **2c** и **4**, Схема 1). Эти соединения разлагаются по аналогичному механизму. Эффективный активационный барьер для разложения **2b** (28.5 ккал·моль<sup>-1</sup>) примерно на 2 ккал·моль<sup>-1</sup> выше, чем для **2a**. В то же время активационный барьер элементарной реакции отщепления N<sub>2</sub> не сильно меняется (23.9 и 23.8 ккал·моль<sup>-1</sup> для **2b** и **2a** соответственно), а также очень близок к этому барьеру для TZ (26.8 ккал·моль<sup>-1</sup>). Таким образом, изменение эффективного барьера разложения **2b** в основном связано с более высокой энтальпией азидного интермедиата по сравнению с таковой для **2a**. В отличие от предыдущих соединений, реакция раскрытия кольца в случае **2c** экзотермическая. Аррениусовские параметры эффективных констант скоростей приведены в таблице 2. Соединение **4** содержит в себе непрерывную цепочку из 8 атомов азота и разлагается, как и **1**, с образованием диазо интермедиата. Низкие эффективные барьеры разложения соединений **2** и **4** находятся в согласии и их крайне высокой чувствительностью к внешним воздействиям (Таблица 3), соединение **4** даже не было выделено в кристаллическом виде, поскольку детонировало при высушивании.

Мы предположили, что стабилизация интермедиата **2a-II** по сравнению с азидным интермедиатом тетразола связан с образованием длинной сопряженной π-системы, содержащей азо-мостик и второе тетразольное кольцо. Эта гипотеза подтверждается при рассмотрении разложения 1,1'-гидразинбистетразола **5**, в котором нет такой большой π-системы. Активационный барьер элементарной реакции отрыва N<sub>2</sub> (25.7 ккал/моль) близок к барьеру в TZ (26.8 и ккал·моль<sup>-1</sup>) и **2a** (23.8 ккал·моль<sup>-1</sup>, Рис. 3). В то же время эффективный активационный барьер разложения **5** (32.6 ккал/моль) на ~ 8 ккал/моль ниже, чем у TZ (40.2 ккал/моль), но значительно выше, чем для **2a** (26.2 ккал/моль). Различия в эффективных барьерах в первую очередь связаны с разницей в энтальпии азидных интермедиатов, которая высока для TZ (13.4 ккал·моль<sup>-1</sup>), значительно ниже для **5** (6.3 ккал·моль<sup>-1</sup>) и составляет всего ~2 ккал·моль<sup>-1</sup> для **2a** (рис. 2). Последний факт согласуется с гипотезой о том, что π-сопряжение через азомостик способствует стабилизации промежуточного азида **2a-II**.

Для 1,1'-азоксибистетразола **6** раскрытие двух колец не является эквивалентным, азидные интермедиаты дополнительно стабилизируются водородной связью между атомами кислорода и водорода, барьеры отщепления азота из разных интермедиатов также различны

и составляют 24.3 и 22.4 ккал моль<sup>-1</sup>. Благодаря сильной стабилизации интермедиата, он становится значительно более термодинамически выгодным, а эффективный активационный барьер становится равен барьеру второй стадии отщепления азота - 22.4 ккал моль<sup>-1</sup>, что ниже чем эффективные барьеры для всех остальных соединений. Таким образом, наши расчеты не подтверждают литературные данные о том, что азокси-мостики по сравнению с азо-мостиками позволяют увеличить энергосодержание без уменьшения стабильности соединений. Наоборот, наши расчеты показывают, что кинетическая стабильность **6** значительно ниже, чем **2a**.

Помимо 1,1'-соединений мы также рассмотрели 5,5'-соединения. 5,5'-гидразобистетразолы известны как термически стабильные соединения. Аналогично 1,1'-соединениям, разложение протекает с раскрытием кольца и выделением азота. Результаты всех расчетов приведены в таблице 3.

**Таблица 3.** Энтальпии при 0 К реакции раскрытия кольца ( $\Delta_{rxn}H_{RO}^{0K}$ ), Активационные барьеры реакции отрыва азота ( $\Delta^{\#}H_{elim}^{0K}$ ) и эффективные барьеры разложения ( $\Delta^{\#}H_{eff}^{0K}$ ). Все значения в ккал/моль. Экспериментальные данные температур разложения из дифференциальной сканирующей калориметрии ( $T_{dec}^{DSC}$ ), чувствительность к удару ( $IS$ ).

Compound	$\Delta_{rxn}H_{RO}^{0K}$	$\Delta H_{elim}^{\#}$	$\Delta H_{eff}^{\#}$	$T_{dec}^{DSC}$ , °C	$IS$ , Дж
1,2,3-триазол	20.3	29.9	50.2	326 <sup>a</sup>	>50 <sup>a</sup>
1,1'-азобистриазол ( <b>1</b> , N <sub>8</sub> )	13.9	30.1	44.0	~190 <sup>b</sup> ~181 <sup>c</sup>	4 <sup>d</sup>
1H-тетразол	13.4 <sup>e</sup>	25.6 <sup>e</sup>	39.0 <sup>e</sup>	188 <sup>f</sup>	<4 <sup>f</sup>
1,1'-азобистетразол ( <b>2a</b> , N <sub>10</sub> )	2.4	23.8	26.2	80 <sup>g</sup>	<<1 <sup>g</sup>
1,1'-гидразинбистетразол ( <b>5</b> )	6.9	25.7	32.6		
1,1'-азоксибистетразол ( <b>6</b> )	-8.8	22.4	22.4 <sup>h</sup>		
5-аминотетразол	6.3 <sup>i</sup>	35.4 <sup>i</sup>	41.7 <sup>i</sup>	~207 <sup>j</sup>	
5,5'-азобистетразол ( <b>3</b> , N <sub>4</sub> )	14.7	34.2	45.2	~150 <sup>k</sup>	
5,5'-гидразинбистетразол ( <b>7</b> )	6.2	33.6	39.8	229 <sup>l</sup>	>30 <sup>m</sup>
5,5'-азоксибистетразол ( <b>8</b> )	6.3	35.5	41.8		
1,1'-азобис(5-метилтетразол) ( <b>2b</b> )	4.6	23.9	28.5	127 <sup>n</sup>	
1,1'-азобис(5-нитротетразол) ( <b>2c</b> )	-4.6	26.5	26.5 <sup>h</sup>		
2,2'-азобис(5-нитротетразол) ( <b>4</b> )	16.7	9.8	26.5	50 <sup>o</sup>	<<1 <sup>o</sup>

<sup>a</sup> *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1743-1753. <sup>b</sup> *J Am Chem Soc* **2010**, *132*, 12172-12173. <sup>c</sup> *Chem Cent J* **2018**, *12*. <sup>d</sup> *J Am Chem Soc* **2010**, *132*, 12172-12173. <sup>e</sup> *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1743-1753. <sup>f</sup> *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1711-1723. <sup>g</sup> *Inorganic Chemistry* 2011, *50*, 2732-2734. <sup>h</sup> Энтальпия азидного интермедиата ниже чем бистетразола. Эффективная константа соответствует отрыву N<sub>2</sub> из азида. <sup>i</sup> *J. Phys. Chem. A* 2009, *113*, 3677-3684. <sup>j</sup> *Thermochim. Acta* **1992**, *207*, 115-130. <sup>k</sup> *The Journal of Physical Chemistry* **1957**, *61*, 261-267. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2671-2677 <sup>l</sup> *Aust J Chem* **1982**, *35*, 1-13. <sup>m</sup> *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2671-2677. <sup>n</sup> *New J Chem* **2012**, *36*, 2447-2450. <sup>o</sup> *Dalton Trans* **2012**, *41*, 9451-9459.

• **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.

- **Публикация:** M.V. Gorn, N.P. Gritsan, C.F. Goldsmith, V.G. Kiselev, Thermal Stability of Bis-Tetrazole and Bis-Triazole Derivatives with Long Catenated Nitrogen Chains: Quantitative Insights from High-Level Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* 2020, 124, 7665–7677. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c04985. IF = 2.6.