

- **Тема работы:** Термическое разложение 3,5-динитропиразола по данным ДСК при повышенном давлении и 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.
- **Грант:** РФФИ 19-33-50087 «Исследование термического разложения нитрозамещенных пиразолов современными методами термического анализа и квантовой химии», руководитель – Н.В. Муравьев, ИХФ РАН
- **Научное содержание работы:**

**Постановка задачи.** Целью данного проекта является установление механизма термического разложения 3,5-динитропиразола при помощи комбинации квантовохимического моделирования и экспериментальных термоаналитических методов.

#### Современное состояние проблемы.

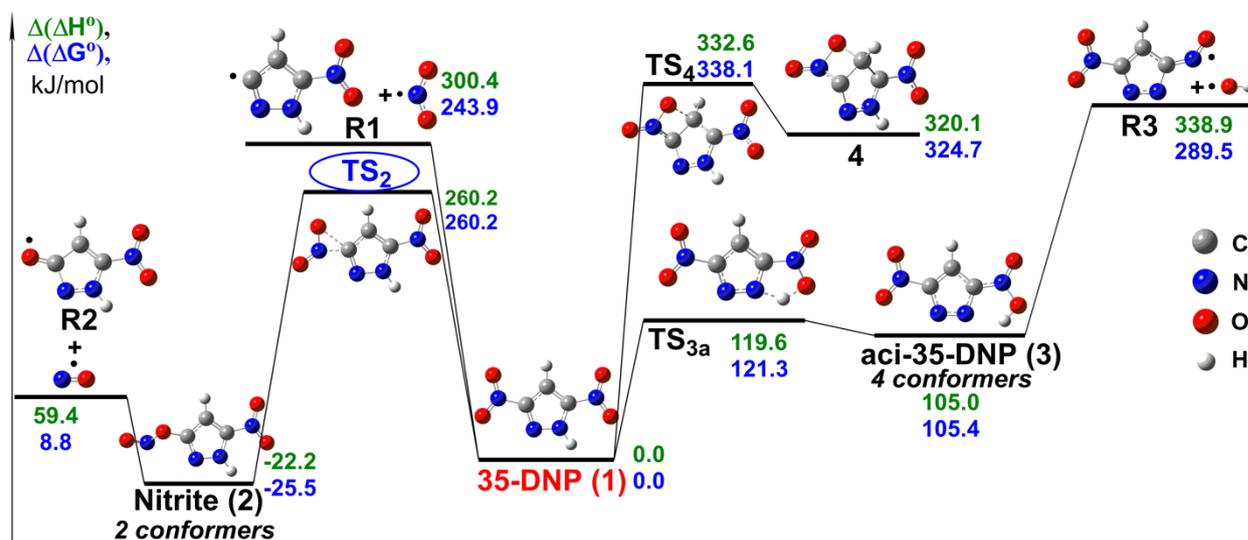
Среди огромного разнообразия новых гетероциклических энергетических веществ нитропроизводные пиразола выделяются высокой энтальпией образования, достаточной термической стабильностью и приемлемой чувствительностью к механическим воздействиям [1-5]. 3,5-динитро-1Н-пиразол (35-ДНП), несмотря на широкое использование в качестве структурного элемента новых энергетических материалов [6], изучен пока недостаточно подробно: в настоящее время в литературе известны только две работы по исследованию кинетики термораспада 35-ДНП. Так, в работе [7] сообщается о результатах термогравиметрических измерений (ТГА) при нагревании с постоянной скоростью в области температур 100-300°C при атмосферном давлении, авторами предложена автокаталитическая модель реакции. Однако, на кривой ДСК существует значительный эндотермический пик, сопровождаемый потерей массы. Более того, низкое значение энергии активации  $E_a = 86$  кДж моль<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии процесса испарения. Изотермическая кинетика разложения 35-ДНП исследована в узком диапазоне температуры с помощью манометрических измерений [8]. Получено, что в расплаве (230-250°C) термолиз вещества описывается уравнением первого порядка с энергией активации 138,1 кДж моль<sup>-1</sup> и предэкспонентом  $\log(A / c^{-1}) = 8,80$ , а в растворе бифенила (280-350°C)  $E_a = 159,6$  кДж моль<sup>-1</sup> и  $\log(A / c^{-1}) = 8,97$ . Меньшее значение предэкспонента в расплаве может служить индикатором наличия процесса испарения, влияющего на кинетические параметры. Также в литературе высказывалось предположение, что механизм термолиза 35-ДНП аналогичен таковому для нитроалканов, то есть начинается с внутримолекулярного присоединения нитрогруппы к связи С=С пиразольного кольца [8]. Теоретического исследования разложения 3,5-ДНП в литературе не проводилось.

1. Dalinger I.L. et al. Bipyrazole bearing ten nitro groups – a novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions // J. Mater. Chem. A. – 2018. – Vol. 6, № 30. – P. 14780–14786.
2. Bölter M.F. et al. Isomers of Dinitropyrazoles: Synthesis, Comparison and Tuning of their Physicochemical Properties // ChemPlusChem. – 2018. – Vol. 83, № 8. – P. 804–811.
3. Tang Y., Kumar D., Shreeve J.M. Balancing Excellent Performance and High Thermal Stability in a Dinitropyrazole Fused 1,2,3,4-Tetrazine // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 139, № 39. – P. 13684–13687.

- Dalinger I.L. et al. Novel Melt-Castable Energetic Pyrazole: A Pyrazolyl-Furazan Framework Bearing Five Nitro Groups // Prop., Explos., Pyrotech. – 2016. – Vol. 41, № 5. –P. 789–792.
- Yin P. et al. 3,6-Dinitropyrazolo[4,3-*c*]pyrazole-Based Multipurpose Energetic Materials through Versatile N-Functionalization Strategies // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016. – Vol. 55, № 41. – P. 12895–12897
- Li H. et al. Molecular and Crystal Features of Thermostable Energetic Materials: Guidelines for Architecture of “Bridged” Compounds // ACS Cent. Sci. – 2020. – Vol. 6, № 1. – P. 54–75.
- I.L. Dalinger et al. Polynitropyrazoles as new environment-friendly energetic materials: experimental and computer-aided study of thermal decomposition // Proc. 38th Int. Pyrotech. Semin. – Denver, CO, USA, 2012. – P. 479–493.
- Dubikhin V.V. et al. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of nitropyrazoles // Russ Chem Bull. – 2015. – Vol. 64, № 1. – P. – 127–131.

### Подробное описание работы и основные результаты.

В расчетах мы начали с исследования упоминавшихся ранее в литературе стандартных каналов разложения 3,5-ДНП (**1**) с использованием высокоточных методов (Рисунок 1).



**Рисунок 1** - Стационарные точки ППЭ, соответствующие рассмотренным в литературе реакциям термического разложения 3,5-ДНП **1**: разрыв связи C-NO<sub>2</sub> (**1**), нитро-нитритная перегруппировка (**2**), изомеризация в аци-форму (**3**) и внутримолекулярное окисление (**4**). Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих значений для **1**. Среди возможных каналов разложения (**1**), (**2**) и (**4**) с участием двух неэквивалентных нитрогрупп, показаны наиболее выгодные. Все значения рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12 // M06-2X/6-311++G(2df,p) и приведены в кДж/моль.

Энтальпия диссоциации связи C-NO<sub>2</sub> составляет 300 кДж/моль, что хорошо согласуется с типичными значениями для нитроароматики и нитроалкенов. Активационный барьер конкурирующей нитро-нитридной перегруппировки (**TS<sub>2</sub>**, Рисунок 1) почти на 40 кДж/моль ниже, чем радикальная асимптота **•R1** + **•NO<sub>2</sub>**. От продукта этой реакции, нитрита **2**, очень быстро отщепляется радикал **•NO** (Рисунок 1, слева). Невысокий активационный барьер этого процесса ( $\Delta^{\#}H^0 = 82$  кДж/моль, Рисунок 1) позволяет данной реакции протекать даже при комнатной температуре. Внутримолекулярная изомеризация **1** в аци-форму **3** происходит через переходное состояние **TS<sub>3a</sub>** (Рисунок 1, справа). Реакция последующего радикального разложения **3** с образованием **•R3** + **•OH** (Рисунок 1, справа) чрезвычайно эндотермическая (~ 340 кДж/моль). Наконец, активационный барьер внутримолекулярного окисления (**TS<sub>4</sub>**, Рисунок 1) близок к этому значению (333 кДж/моль). Как процесс **3**, так и **4** являются кинетически неважными.

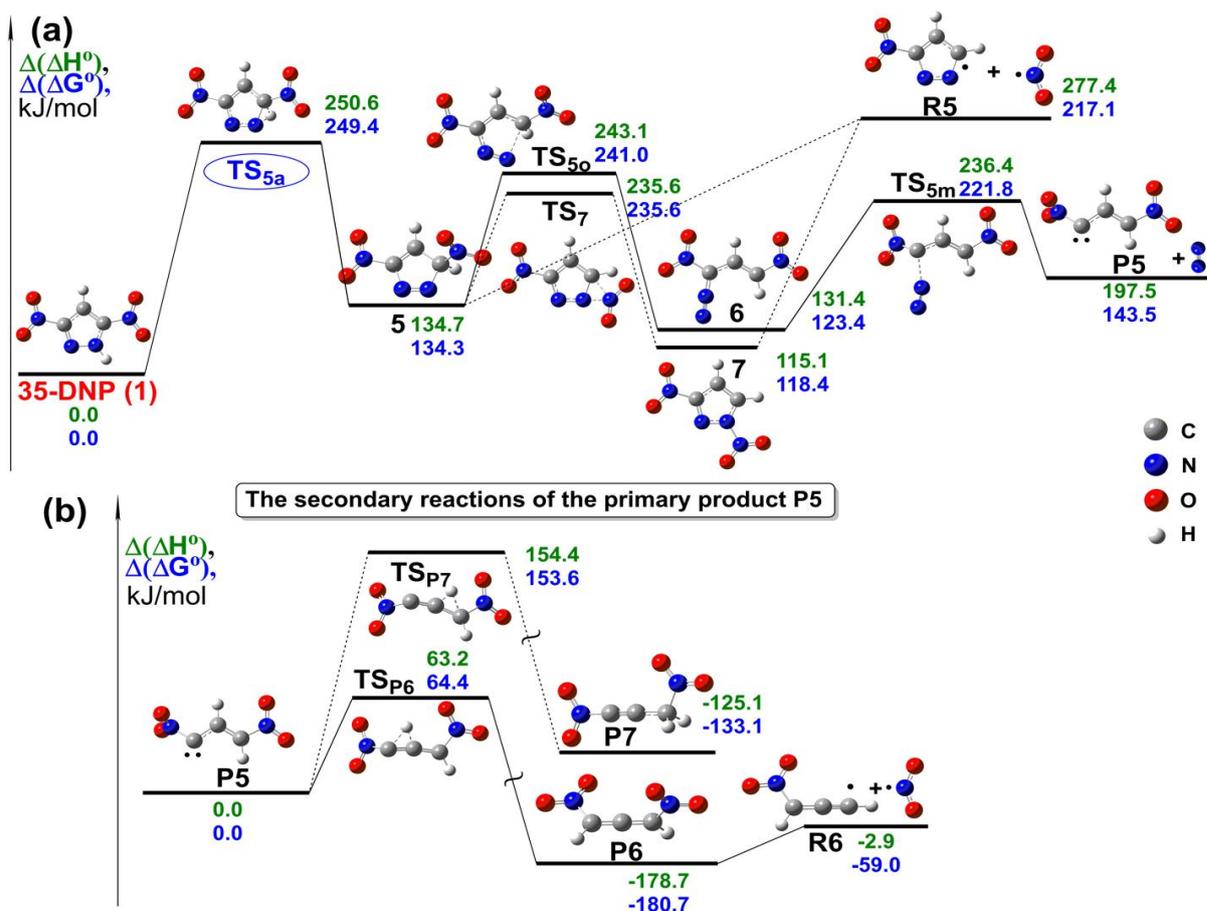


Рисунок 2 - (a) Наиболее выгодный канал термического разложения 35-DNP (1). Переходное состояние (TS<sub>5a</sub>), соответствующее лимитирующей стадии канала разложения, обозначено синим овалом. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих значений для 1. (b) Превращения первичного продукта P5. Относительные термодинамические потенциалы рассчитываются по соответствующим значениям для P5. Все значения рассчитаны на теоретическом уровне CCSD(T)-F12b/VDZ -F12 // M06-2X/6-311++G(2df,p) и приведены в кДж/моль.

Наиболее важным результатом является идентификация доминирующих каналов термоллиза 35-ДНП, ранее не обсуждавшихся в литературе. Мы обнаружили новый первичный канал разложения, который начинается с [1,5]сигматропного сдвига протона (TS<sub>5a</sub> Рисунок 2а), приводящего к образованию 3,5-динитро-3Н-пиразола 5. Энтальпия активации для данной реакции составляет 251 кДж/моль (Рисунок 2а), что на 10 кДж/моль ниже чем энтальпия активации нитро-нитритной перегруппировки (Рисунок 1).

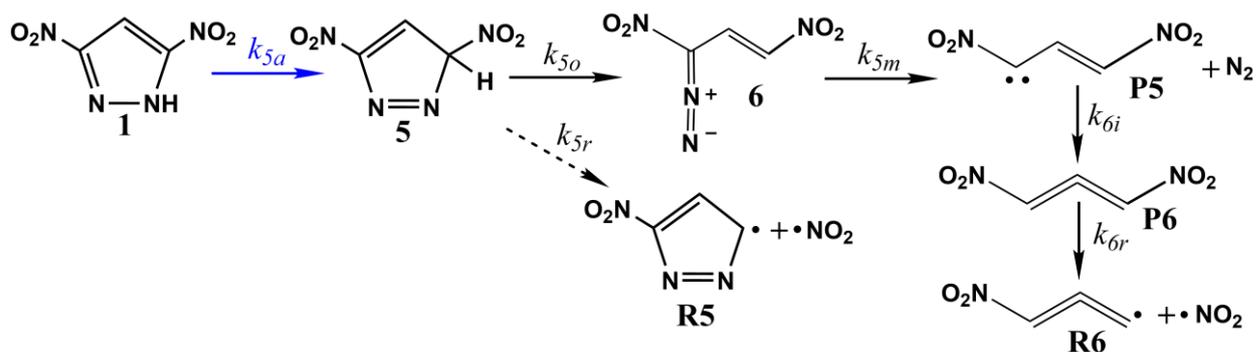


Рисунок 3 - Кинетическая схема [1,5]сигматропного сдвига протона 35-ДНП (**1**) с последующими молекулярными (раскрытие цикла,  $k_{5o}$  и отщепление  $\text{N}_2$ ,  $k_{5m}$ ) и вторичными превращениями первичного карбенового продукта **P5**. Лимитирующая стадия выделена синим цветом.

Кинетическая схема первичных каналов разложения 35-ДНП показана на Рисунке 3. Как видно из Рисунка 2, наиболее выгодной реакцией разложения интермедиата **5** является раскрытие цикла **TS**<sub>5o</sub> с последующим отщеплением  $\text{N}_2$  (**TS**<sub>5m</sub>) и образованием карбена **P5**. Каждое из трех переходных состояний **TS**<sub>5a</sub>, **TS**<sub>5o</sub> и **TS**<sub>5m</sub> находится на шкале свободной энергии заметно ниже, чем предыдущее (Рисунок 2а). Следовательно, кинетика эффективного процесса **1** → **P5** +  $\text{N}_2$  формально соответствует трем необратимым реакциям; причем лимитирующей стадии соответствует переходное состояние **TS**<sub>5a</sub> (Рисунок 3). Промежуточное соединение **5** может также разлагаться либо по радикальному механизму ( $k_{5r}$ , Рисунок 3), приводящему к радикалам  $\bullet\text{NO}_2$  и  $\bullet\text{R5}$ , либо претерпевать [2,3]сигматропный сдвиг нитрогруппы (**TS**<sub>7</sub>) с образованием 1,3-динитро-1Н-пиразола **7**. Однако, эндотермика первой реакции ( $5r$ ) на 34 кДж/моль выше, чем активационный барьер **TS**<sub>5o</sub> (Рисунок 2а). Последняя реакция **5** → **7**, хотя и является немного более энергетически выгодной, чем раскрытие кольца **5** → **6**, кинетически незначительна, так как не существует энергетически доступных каналов выхода из этой потенциальной ямы. Наиболее выгодная реакция радикального разложения **7** также приводит к  $\bullet\text{R5}$  и  $\bullet\text{NO}_2$  (Рисунок 2а).

Таким образом, согласно нашим расчетам (Рис. 1 и 2), процесс **1** → **P5** +  $\text{N}_2$  является наиболее выгодным первичным каналом разложения 35-ДНП. Однако, **P5**, будучи синглетным карбеном ( $\Delta E_{ST} = -11,7$  кДж/моль по данным CCSD(T)-F12) по своей природе склонен к быстрым превращениям, в первую очередь, к внутримолекулярному переносу водорода. Рисунок 2б показывает, что активационный барьер этой реакции действительно низок (63 кДж/моль) и 1,3-динитропропадиен **P6** образуется в сильно экзотермической реакции. Активационный барьер конкурирующей изомеризации **P5** → **P7** почти на 90 кДж/моль выше (Рисунок 2б). Наконец, для радикального разрыва связи C–NO<sub>2</sub> в **P6** требуется 176 кДж/моль (Рисунок 2.2б). Так как константы скорости  $k_{6i}$ , и  $k_{6o}$  (Рисунок 3) заметно выше, чем  $k_{5a}$ , первая стадия **1** → **P5** +  $\text{N}_2$  лимитирует весь процесс. Поэтому, мы заключаем, что эффективный процесс на схеме 1, а именно **1** →  $\bullet\text{R6}$  +  $\bullet\text{NO}_2$  +  $\text{N}_2$ , протекает примерно с константой скорости  $k_{5a}$ . Кроме энтальпий активации (Рис. 1 и 2) мы рассчитали аррениусовские параметры константы скорости элементарных стадий для всех каналов **1-5** в интервале температур 300-750 К с использованием теории переходного состояния.

Кроме того, важно сравнить параметры некаталитической реакции первого порядка из ДСК-эксперимента, т. е.  $\log(A/s^{-1}) = 14,5$  и  $E_a = 198$  кДж/моль, с параметрами для теоретического канала **4**, а именно  $\log(A/s^{-1}) = 13,7$  и  $E_a = 254$  кДж/моль. Эти значения

заметно различаются, и в этом нет ничего удивительного. Сигнал ДСК относится к выделению тепла, то есть к экзотермическим реакциям, происходящим в образце. В то же время большая часть первичных реакций разложения (Рис. 1 и 2а) либо эндотермическая, либо их тепловой эффект близок к нулю. В то же время активные частицы, образующиеся в первичных реакциях, в первую очередь радикалы  $\bullet\text{NO}_2$  и  $\bullet\text{R6}$  (Рис. 2.2б и 2.3), могут участвовать в быстрых вторичных реакциях. Эти процессы кинетически лимитированы образованием радикалов, например  $3,5\text{-ДНП} \rightarrow \bullet\text{R6} + \bullet\text{NO}_2 + \text{N}_2$  (Рисунок 2.3). Эти радикалы, в свою очередь, участвуют в быстрых вторичных реакциях, в конечном итоге приводящих к измеренному тепловыделению. Таким образом, даже несмотря на то, что константы скорости ДСК отличаются от кинетики первичных реакций разложения, они действительно находятся в качественном согласии. Поэтому было бы разумно ожидать даже лучшего согласия для соединений с заметными экзотермическими первичными реакциями или в случае термогравиметрического эксперимента, где измеряется прямая потеря массы.

**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 работе.

**Публикация:**

M. V. Gorn, K. A. Monogarov, I. L. Dalinger, I. N. Melnikov, V. G. Kiselev, N. V. Muravyev, Pressure DSC for Energetic Materials. Part 2. Switching between Evaporation and Thermal Decomposition of 3,5-Dinitropyrazole *Thermochimica Acta* 2020, 691, 178697. DOI:10.1016/j.tca.2020.178697 IF=2.8