

- **Тема работы:** Высокоточные расчеты термодинамики и активационных барьеров реакций разложения для практически важных энергетических соединений с помощью локальных модификаций метода связанных кластеров.
- **Состав коллектива:** 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.

- **Научное содержание работы:**

Постановка задачи. Высокоточные расчеты термодинамики и активационных барьеров элементарных реакций (на уровне «химической точности», ~ 1 ккал/моль) – важная проблема современной квантовой химии. Традиционно используемые для таких целей методы (как правило, CCSD(T) с экстраполяцией к бесконечному базисному набору) требуют больших затрат вычислительных ресурсов, и на практике их применение ограничено соединениями, содержащими не более ~ 15 атомов второго периода. В свою очередь, методы теории функционала плотности, традиционно используемые для более крупных систем, не позволяют достичь желаемой точности. Для решения этой проблемы в последние годы (2015-н.в.) предложены и активно развиваются новые специальные модификации пост-хартри-фоковских методов (DLPNO-CCSD(T), domain-based localized pair natural orbitals), которые позволяют добиться желаемой «химической» точности (~ 1 ккал/моль) расчетов термодинамики и энергий связи для систем среднего и большого размера (40-50 неводородных атомов).

Подробное описание работы и основные результаты. Была проведена большая работа по расчетам электронной структуры практически важных энергетических каркасных нитраминов и нитроалканов (например, октанитрокубана, CL-20 и TEX) с помощью метода DLPNO-CCSD(T) [1]. Первоначально было проведено тестирование точности DLPNO-методов на прототипических системах меньшего размера (нитропроизводных кубана и изовюрцитана), для которых доступны стандартные CCSD(T)-F12 и CCSD(T)-расчеты с экстраполяцией к бесконечному базисному набору, и высокая точность которых достоверно установлена. В ходе тестирования было показано, что точность DLPNO-методов высока, и среднее расхождение с CCSD(T)-F12 и CCSD(T) не превышает 1 ккал/моль. Далее с помощью DLPNO-CCSD(T) были рассчитаны энергии связи и барьеры первичных реакций разложения октанитрокубана (ONC) и CL-20 (Рис. 1, Табл. 1).

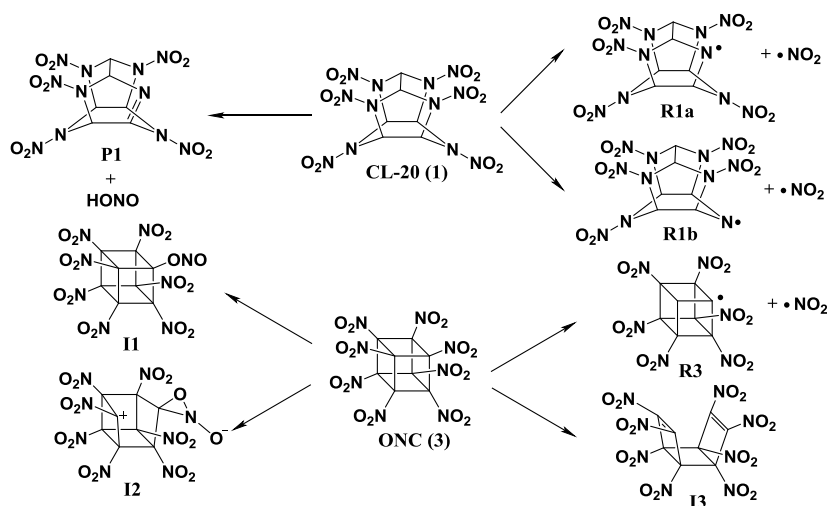


Рисунок 1. Первичные реакции разложения каркасных нитраминов, исследованные в работе.

Полученные в рамках данной работы величины (например, энергии C-NO₂ и N-NO₂ связей для CL-20 и ONC) оказались более чем на 10 ккал/моль выше, чем наиболее точные оценки, известные в литературе до сих пор [1].

Таблица 1. Энтальпии связей при 298 К ($\Delta^{\ddagger}H^0$) и энтальпии активации для молекулярных каналов ($\Delta^{\ddagger}H^0$), соответствующие первичным реакциям разложения каркасных энергетических соединений. Электронные энергии рассчитаны методом DLPNO-CCSD(T)/jun-cc-pVQZ//M06-2X/6-311++G(d,p).

Реакция ^a	$\Delta^{\ddagger}H^0$, ккал/моль	ΔH^0 , ккал/моль
CL-20 → •R1a + •NO ₂		44.6
CL-20 → •R1b + •NO ₂		47.4
CL-20 → P1 + HONO	53.3	22.0
TEX → •R2 + •NO ₂		49.3
ONC → •R3 + •NO ₂		63.0
ONC → I1	62.3	-10.6
ONC → I2	64.6	58.9
ONC → I3	74.0	-16.7

^a Нумерация реакций в соответствии с Рис. 1.

Кроме того, с использованием методологии DLPNO-CCSD(T) для расчета энтальпий изодесмических реакций были уточнены газофазные энтальпии образования октанитрокубана, CL-20 и TEX [1], а также семейства новых перспективных энергетических гетероциклических нитросоединений бис-триазоло- и бис-пиразоло-производных тетразина (Рис. 2) [2]. Для расчетов мы предложили т.н. “bottom-up”-подход. Для небольших молекул энтальпии образования были определены с помощью затратного по ресурсам подхода, основанного на расчетах энергии атомизации с помощью высокоточных многоуровневых методик W2-F12 и W1-F12. Для средних и крупных молекул (до 30 неводородных атомов), эти значения были дополнены энтальпиями изодесмических реакций (использованы в расчетах энтальпии образования), рассчитанными с помощью локального метода DLPNO-CCSD(T)/aVQZ. Тестовые расчеты на наборах более простых аналогов показали, что точность использованного локального подхода сопоставима со средней точностью эталонных методов W1-F12 и W2-F12, которая близка к «химической» (~1 ккал/моль).

Для тестирования предложенного подхода мы рассмотрели семейство новых перспективных энергетических гетероциклических нитросоединений бис-триазоло- и бис-пиразоло-производных тетразина (Рис. 2).

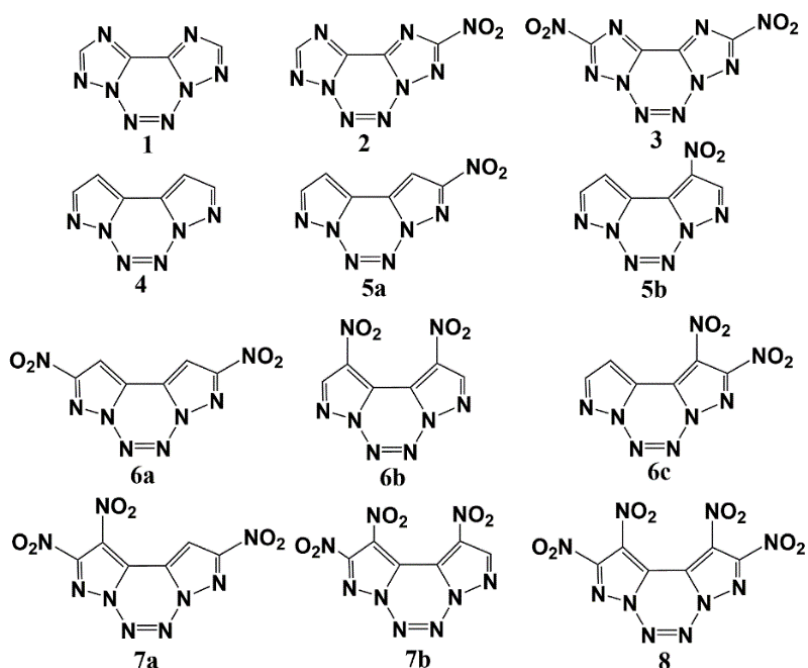
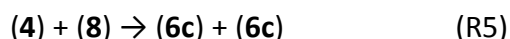
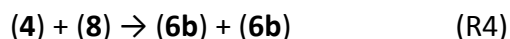
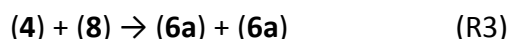
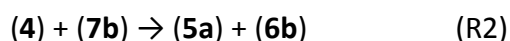
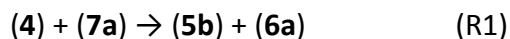


Рисунок 2. Энергетические гетероциклические нитросоединения на основе производных тетразина и пиразола, исследованные в настоящей работе.

Тестовые расчеты на наборах более простых аналогов показали, что точность использованного локального подхода сопоставима со средней точностью эталонных методов W1-F12 и W2-F12, которая близка к «химической» (~1 ккал/моль). Далее были проведены расчеты энтальпий образования для соединений **1** – **8** (Таблица 2). Для соединений **7** и **8** были использованы следующие наборы изодесмических реакций:



Для наиболее перспективного с практической точки зрения тетранитропроизводного дипиразолотетразина **8** (Tang, Y. X.; Kumar, D.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13684-13687.) расчеты газовой энтальпии образования с помощью “bottom-up”-подхода показывают, что в оригинальных работах она недооценена примерно на 12 ккал/моль (Таблица 2).

Таблица 2. Стандартные газозольные энтальпии образования 5/6/5-аннелированных гетероциклов **1** – **8** (Схема 5) ($\Delta_f H_{gas}^0$) по данным многоуровневых W2-F12 и W1-F12 расчетов с использованием энергий атомизации и энтальпий изодесмических реакций, рассчитанных с помощью DLPNO-CCSD(T)/aVQZ.

Соединение	$\Delta_f H_{gas}^0$	Источник
------------	----------------------	----------

	ккал/моль	
1	195.1	[a]
2	203.6	[a]
3	213.5	[a]
	209.7	Лит. [f]
4	181.3	[a]
5a	184.4	[a]
5b	181.1	[a]
6a	189.2	[b]
6b	191.0	[b]
6c	192.5	[b]
7a	198.5	[c]
7b	201.8	[d]
8	214.5	[e]
	202.5	Лит. [g]

[a] Энергии атомизации рассчитаны методом W2-F12. [b] Энергии атомизации рассчитаны методом W1-F12. [c] Энергии атомизации реагентов рассчитаны методом W1-F12, использована DLPNO-CCSD(T) энтальпия изодесмической реакции (R1). [d] Энергии атомизации реагентов рассчитаны методом W1-F12, использована DLPNO-CCSD(T) энтальпия изодесмической реакции (R2). [e] Среднее из трех значений, полученных с помощью DLPNO-CCSD(T) энтальпий изодесмических реакций (R3)-(R5). [f] Chavez, D. E.; Bottaro, J. C.; Petrie, M.; Parrish, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 12973-12975. [g] Tang, Y. X.; Kumar, D.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 13684-13687.

Новая методика применима для «больших» молекул (~50-60 атомов второго периода) и открывает перспективы высокоточных расчетов свойств реальных энергетических соединений в газовой фазе. Полученные данные также важны для калибровки и повышения точности расчетов твердотельных образцов более простыми методами молекулярной динамики, содержащими параметры, которые могут быть оптимизированы с использованием результатов высокоточных расчетов.

- **Использование кластера:** значительная часть CCSD(T)-F12 и DLPNO-CCSD(T) расчетов проведена на кластере с использованием пакетов MOLPRO 2010.1 и ORCA 4.0. Эти расчеты играют ключевую роль в обсуждении результатов работы.

- **Перечень публикаций:**

1. **V.G. Kiselev**, C.F. Goldsmith, Accurate Prediction of Bond Dissociation Energies and Barrier Heights for High-Energy Caged Nitro and Nitroamino Compounds Using a Coupled Cluster Theory. *J. Phys. Chem. A* **2019**, 123, 4883–4890. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b01506.
2. **V.G. Kiselev**, C.F. Goldsmith, Accurate Thermochemistry of Novel Energetic Fused Tricyclic 1,2,3,4-Tetrazine Nitro Derivatives from Local Coupled Cluster Methods. *J. Phys. Chem. A* **2019**, 123, 9818–9827. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b08356.