



ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМОЛИЗА 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА И ЕГО 1,3-ДИАЗАЦИКЛОАЛКАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

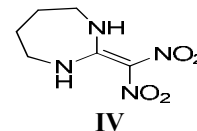
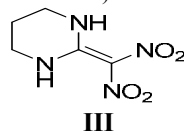
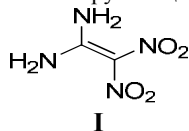
Захаров В. В., Крисюк Б. Э., Чуканов Н. В.

ИПХФ РАН, г. Черноголовка

E-mail: vzakh@icp.ac.ru (+7) 9169684919

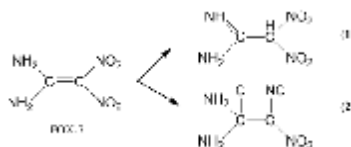
1,1-Диамино-2,2-динитроэтилен, (ДАДНЭ, соединение **I**), является стабильным высокоэнергетическим соединением с низкой чувствительностью к трению и удару и высоким барьером активации детонации. В связи с этим производные FOX-7 представляют интерес как потенциальные перспективные высокоэнергетические материалы, а также модели для изучения функциональных свойств соединений этого класса.

В настоящей работе методами квантовой химии (с использованием пакета программ GAUSSIAN 09) и термического анализа изучена термическая стабильность ДАДНЭ (**I**) и его диазациклоалкановых производных с различным числом n метиленовых групп в цикле ($n = 2, 3$ и 4 для соединений **II**, **III** и **IV** соответственно).



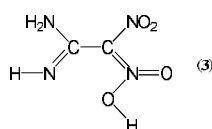
Квантово-химические расчеты выполняли на многопроцессорном кластере в ИПХФ РАН с использованием пакета Gaussian 09. Основные вычисления сделаны на уровне PBE0/cc-pVDZ. Достоверность результатов контролировали методом CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. Термолиз **I** – **IV** исследовали методами ДСК и ТГ с использованием анализатора NETZSCH STA 409C Luxx в температурном диапазоне 30–400°C со скоростью прогрева от 2 до 15°C/мин.

Рассмотрены альтернативные механизмы, включающие в качестве начальных стадий следующие реакции:



Энергетические барьеры образования (1) и (2) составляют 205 и 226 кДж/моль соответственно, причём первая величина хорошо согласуется с экспериментальными кинетическими данными.

Кроме того, рассмотрен механизм первичной стадии термолиза через перенос водорода с аминогруппы на нитрогруппу. Теоретические оценки показали, что эта стадия реакции сопровождается одновременным конформационным переходом с образованием продукта (3):



Дальнейший анализ для соединений **I** – **IV** ограничивался каналами (1) и (3). Результаты его приведены в таблице.

Таблица. Результаты квантовохимических расчетов для каналов (1) и (3) термических превращений соединений **I** – **IV**.

Молекула	Перенос H к атому C		Перенос H к группе NO ₂	
	E_a , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	E_a , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
I	199.8	57.8	131.3	123.6
II	229.0	63.5	140.3	123.3
III	193.0	58.6	130.2	126.6
IV	183.6	61.1	136.8	127.9

Согласно экспериментальным (ДСК и ДТГ) данным (рис. 1 и 2), термическая стабильность соединений **I** – **IV** возрастает в ряду **IV** < **I** \approx **III** < **II**, что находится в хорошем согласии с теоретическими данными для механизма (1), согласно которым термическая стабильность возрастает в ряду **IV** < **III** < **I** < **II**.

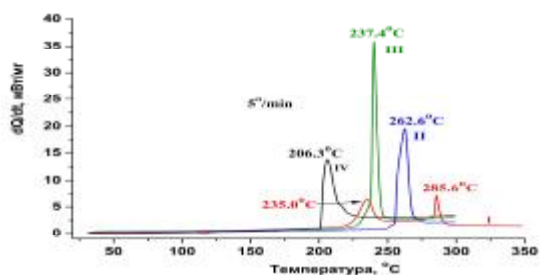


Рис. 1. ДСК кривые термолиза **I** – **IV**

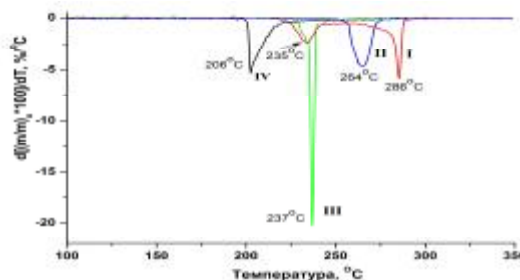


Рис. 2. ДТГ кривые термолиза **I** – **IV**

Дополнительным аргументом в пользу канала (1) является близость расчётных значений энергии активации к экспериментальным. Образование продуктов типа (3) происходит с низкой энергией активации. Однако следует иметь в виду, что продукт (3) является промежуточным и его дальнейшие превращения происходят с энергией активации более 280 кДж/моль.