



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

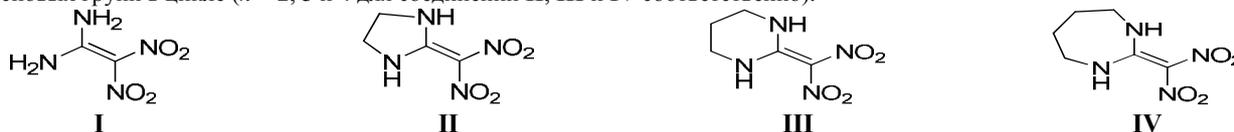
*Захаров В. В., Крисюк Б. Э., Чуканов Н. В.*

ИПХФ РАН, г. Черноголовка

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

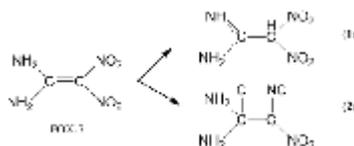
1,1-Диамино-2,2-динитроэтилен, (ДАДНЭ, соединение **I**), является стабильным высокоэнергетическим соединением с низкой чувствительностью к трению и удару и высоким барьером активации детонации. В связи с этим производные FOX-7 представляют интерес как потенциальные перспективные высокоэнергетические 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).



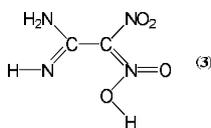
Квантово-химические расчеты выполняли на многопроцессорном кластере в ИПХФ РАН с использованием пакета Gaussian 09. Основные вычисления сделаны на уровне PBE0/cc-pVDZ. Достоверность результатов контролировали методом CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. Термолиз **I** – **IV** исследовали методами ДСК и ТГ с использованием 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 <sub>2</sub>	
	<i>E<sub>a</sub></i> , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	<i>E<sub>a</sub></i> , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль
<b>I</b>	199.8	57.8	131.3	123.6
<b>II</b>	229.0	63.5	140.3	123.3
<b>III</b>	193.0	58.6	130.2	126.6
<b>IV</b>	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**.

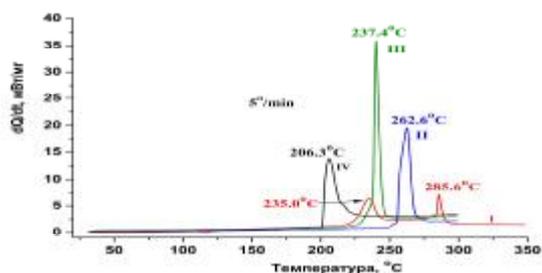


Рис. 1. ДСК кривые термолиза **I** – **IV**

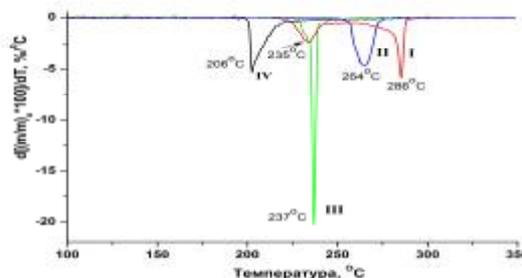


Рис. 2. ДТГ кривые термолиза **I** – **IV**

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.