

Тематический раздел: Квантово-химические исследования. **Полная исследовательская публикация**
Подраздел: Физическая органическая химия. Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/17-49-2-31
Цифровой идентификатор объекта – <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-49-2-31>
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции “Бутлеровские чтения”. <http://butlerov.com/readings/>
Поступила в редакцию 24 февраля 2017 г. УДК 541.64:539.(199+3).

Тематическое направление: О некоторых первичных реакциях термоллиза 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) по данным DFT расчетов. Часть 1.

Прямой перенос водорода на нитрогруппу

© Крисюк^{1,2+*} Борис Эдуардович и Веретин² Владимир Сергеевич

¹ Лаборатория кинетики термических превращений. Институт проблем химической физики РАН. пр-т Академика Семенова, 1. г. Черноголовка, 142432. Московская область. Российская Федерация. Тел.: (916) 601-63-14. E-mail: bkris@mail.ru

² Кафедра химии и физики. Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова. Стремянный пер., 36. г. Москва, 117997. Российская Федерация. Тел.: (916) 164-67-95. E-mail: ilavvsse@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантово-химический расчет, первичные стадии термоллиза, FOX-7, перенос водорода с образованием кислоты, энергия активации.

Аннотация

Работа посвящена исследованию первичных реакций термоллиза 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (ДАДНЭ, FOX-7) – одного из перспективных энергоемких материалов. Синтезированный сравнительно недавно, ДАДНЭ отличается рядом положительных для взрывчатого вещества свойств – высокой термической стабильностью, низкой чувствительностью к удару, трению. Поэтому ДАДНЭ в последние годы интенсивно исследовали, особенно в плане термической стабильности. Выполнены исследования ряда конкурирующих реакций первичной стадии термоллиза – отрыв нитрогруппы, перестройка нитро- в нитритную группу, перенос кислорода и водорода на соседние атому углерода. В настоящей работе мы методами квантовой химии рассмотрели еще один из возможных каналов первичных реакций термического распада FOX-7, а именно – перенос атома водорода на кислород нитрогруппы. Реакции моделировали в газовой фазе DFT методом PBE/cc-pVDZ. Показано, что наряду с общепринятыми путями реакции возможен и энергетически вполне выгодный (энергия активации 34.8 ккал/моль) прямой перенос H на нитрогруппу, обязательно сопровождаемый конформационным переходом, при котором атом водорода разворачивается в направлении, противоположном направлению на атом азота бывшей аминогруппы. Без такого конформационного перехода перенос водорода невозможен, так как атомы расположены слишком близко, прочность N-H связи выше прочности N-O связи и происходит безактивационная обратная реакция. При таком пути реакции уже на первой стадии образуется агрессивный продукт – кислота, которая может вызывать разложение исходных молекул ДАДНЭ. Кроме того, эта кислота способна к дальнейшим превращениям, приводящим к образованию ряда вторичных продуктов (в том числе активная двухосновная кислота, вода и другие) участвующих во вторичных реакциях термоллиза FOX-7.