

ПЕРВИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ГАЗОФАЗНОГО ТЕРМОЛИЗА БИЦИКЛООКТОГЕНА ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТОЧНЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ*

И. Н. Мельников¹, Н. В. Муравьев², А. Н. Пивкина³, В. Г. Киселев⁴

Аннотация: Цис-1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо-[4,5-d]-имидазол (бициклооктоген, BCHMX) — новое перспективное высокоэнергетическое соединение, которое может быть использовано как компонент твердых ракетных топлив или взрывчатых составов. Термолиз BCHMX активно исследуется как экспериментальными, так и теоретическими методами, однако механизм и кинетические параметры этого процесса изучены недостаточно. Впервые проведено высокоточное квантово-химическое моделирование первичных реакций термолиза BCHMX в газовой фазе с помощью локальных модификаций метода связанных кластеров (DLPNO-CCSD(T)), что позволило определить наиболее вероятные первичные реакции в механизме газофазного разложения BCHMX. Обнаружено существование ранее не обсуждавшихся в литературе 9 газофазных конформеров BCHMX, для которых рассчитаны термодинамические параметры и энергии активации следующих первичных реакций: разрыв связи N–NO₂, молекулярное элиминирование HONO и реакции изомеризации с участием нитрогрупп. Установлено, что доминирующая роль в газофазном термолизе принадлежит реакции радикального отрыва нитрогруппы, а энергия связи составляет ~ 41 ккал/моль. Активационные барьеры конкурирующих молекулярных реакций превышают 50 ккал/моль.

Ключевые слова: бициклооктоген; квантово-химическое моделирование; термолиз; кинетика газофазных реакций; первичные реакции разложения

DOI: 10.30826/CE19120416

Литература

1. Klasovity D., Zeman S., Růžicka A., Jungová M., Roháč M. cis-1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole (BCHMX), its properties and initiation reactivity // J. Hazard. Mat., 2009. Vol. 164. P. 954–961. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.106.
2. Koppes W. M., Chaykovsky M., Adolph H. G., Gilardi R., George C. Synthesis and structure of some peri-substituted 2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octanes // J. Org. Chem., 1987. Vol. 52. No. 6. P. 1113–1119. doi: 10.1021/jo00382a025.
3. Eck G., Piteau M. Process for the synthesis of 2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetraazabicyclo (3.3.0) octane. U.S. Patent 5569032, 1997.
4. Gilardi R., Flippen-Anderson J. L., Evans R. 2002. Cis-2,4,6,8-Tetranitro-1H,5H-2,4,6,8-tetraazabicyclooctane, the energetic compound 'bicyclo-HMX' // Acta Cryst. E, 2002. Vol. 58. P. 972–974. doi: 10.1107/S1600536802013582.
5. Molt R. W., Watson T., Jr., Bazanté A. P., Bartlett R. J. The great diversity of HMX conformers: Probing the potential energy surface using CCSD(T) // J. Phys. Chem. A, 2013. Vol. 117. P. 3467–3474. doi: 10.1021/jp311073m.
6. Turker L., Atalar T. Ab initio and DFT study on 1,4-dinitroglycoluril configurational isomers: cis-DINGU and trans-DINGU // J. Hazard. Mat., 2006. Vol. 137. No. 1. P. 47–56. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.060.
7. Turker L. A DFT study on TNGU isomers and aluminized cis-TNGU composites // Defence Technology, 2018. Vol. 14. No. 2. P. 109–118. doi: 10.1016/j.dt.2017.08.001.
8. Qiu L., Ju X. H., Xiao H. M. Density functional theory study of solvent effects on the structure and vibrational frequencies of tetranitrotetraazabicyclooctane "bicyclo-HMX" // J. Chin. Chem. Soc. Taip., 2005. Vol. 52. P. 405–413. doi: 10.1002/jccs.200500061.
9. Qiu L., Xiao H., Gong X., Ju X., Zhu W. Crystal density predictions for nitramines based on quantum chemistry //

* Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (проект № 19-73-20217).

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, igor.n.melnikov@ya.ru

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, muravyev.nikita@ya.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, alla.pivkina@mail.ru

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук; Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, kiselev@phys.nsu.ru

- J. Hazard. Mat., 2007. Vol. 141. No. 1. P. 280–8. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.135.
10. Zeman S., Hussein A.K., Elbeih A., Jungova M. cis-1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole (BCHMX) as a part of explosive mixtures // Defence Technology, 2018. Vol. 14. No. 5. P. 380–384. doi: 10.1016/j.dt.2018.04.002.
 11. Гончаров Т. К., Дубихин В. В., Назин Г. М., Прокудин В. Г., Алиев З. Г. Термическое разложение цис-2,4,6,8-тетранитро-1H,5H-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октана // Изв. РАН. Сер. Хим., 2011. Т. 6. С. 1113–1118.
 12. Yan Q.-L., Zeman S., Zhang X.-H., Málek J., Xie W.-X. The mechanisms for desensitization effect of synthetic polymers on BCHMX: Physical models and decomposition pathways // J. Hazard. Mater., 2015. Vol. 294. No. 1. P. 145–157. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.03.063.
 13. Zeman S., Hussein A.K., Elbeih A., Jungova M. cis-1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole (BCHMX) as a part of explosive mixtures // Defence Technology, 2018. Vol. 14. P. 380–384. doi: 10.1016/j.dt.2018.04.002.
 14. Zeman S., Hussein A.K., Jungova M., Elbeih A. Effect of energy content of the nitraminic plastic bonded explosives on their performance and sensitivity characteristics // Defence Technology, 2019. Vol. 15. P. 488–494. doi: 10.1016/j.dt.2018.12.003.
 15. Hussein A.K., Elbeih A., Zeman S. Thermal decomposition kinetics and explosive properties of a mixture based on cis-1,3,4,6-tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole and 3-nitro-1,2, 4-triazol-5-one (BCHMX/NTO) // Therm. Acta, 2017. Vol. 655. P. 292–301. doi: 10.1016/j.tca.2017.07.016.
 16. Hussein A.K., Zeman S., Elbeih A., Jungova M. The effect of different additives on safety manipulation of cis-1,3,4,6-tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole (BCHMX) // 4th Conference (International) on Engineering, Applied Sciences and Technology “Exploring Innovative Solutions for Smart Society.” MATEC Web Conf., 2018. P. 192.
 17. Hussein A.K., Elbeih A., Zeman S. Thermo-analytical study of a melt cast composition based on cis-1,3,4,6-tetranitrooctahydroimidazo-[4,5d]imidazole (BCHMX)/trinitrotoluene (TNT) compared with traditional compositions // Thermochim. Acta, 2018. Vol. 666. P. 91–102. doi: 10.1016/j.tca.2018.06.006.
 18. Elbeih A., Hussein A.K., Elshenawy T., et al. Enhancing the explosive characteristics of a Semtex explosive by involving admixtures of BCHMX and HMX // Defence Technology, 2019. doi:10.1016/j.dt.2019.05.012.
 19. Степанов Р. С., Круглякова Л. А., Астахов А. М. Кинетика термораспада некоторых N-нитрамино с двумя конденсированными пятичленными циклами // ЖОХ, 2006. Т. 76. № 12. С. 2063.
 20. Ye C., An Q., Goddard W.A., et al. Initial decomposition reactions of Bicyclo-HMX [BCHMX or cis-1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole] from quantum molecular dynamics simulations // J. Phys. Chem. C, 2015. Vol. 119. P. 2290–2295. doi: 10.1021/jp510328d.
 21. Yan Q.-L., Zeman S., Svoboda R., Elbeih A. Thermodynamic properties, decomposition kinetics and reaction models of BCHMX and its Formex bonded explosive // Therm. Acta, 2012. Vol. 547. No. 10. P. 150–160. doi:10.1016/j.tca.2012.08.018.
 22. Elbeih A., Abd-Elghany M., Klapötke T.M. Kinetic parameters of PBX based on Cis-1,3,4,6-tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole obtained by isoconversional methods using different thermal analysis techniques // Propell. Explos. Pyrot., 2017. Vol. 42. No. 5. P. 468–476. doi:10.1002/prep.201700032.
 23. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, non-covalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // Theor. Chem. Acc., 2008. Vol. 120. No. 1. P. 215–241. doi: 10.1007/s00214-007-0310-x.
 24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 09, revision D.01. — Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc., 2013.
 25. Neese, F. Software update: The ORCA program system, version 4.0: Software update // WIREs Comput. Mol. Sci., 2018. Vol. 8. P. e1327. doi:10.1002/wcms.1327.
 26. Kiselev V.G., Goldsmith C.F. 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. Vol. 123. No. 23. P. 4883–4890. doi: 10.1021/acs.jpca.9b01506.
 27. Supady A., Blum V., Baldauf C. First-principles molecular structure search with a genetic algorithm // J. Chem. Inf. Model., 2015. Vol. 55. No. 11. P. 2338–2348. doi: 10.1021/acs.jcim.5b00243.

Поступила в редакцию 20.11.19