

Теоретическое исследование кинетики и механизмов термоллиза новых высокоэнергетических соединений

Шахова М. В.

Институт химической кинетики и горения СО РАН

Новосибирский государственный университет

Богатые азотом соединения представляют интерес для использования в составе энергетических материалов, так в процессе их разложения выделяется безвредный для окружающей среды азот. Для определения чувствительности и термической стабильности этих веществ, среди прочего, необходимы данные о кинетике и механизме первичных реакций их разложения. В свою очередь, чтобы рассчитать активационные барьеры и константы скоростей реакций, необходимо знать структуру и свойства реагентов и переходных состояний всех элементарных первичных реакций разложения. Эти величины с высокой точностью можно рассчитать современными квантовохимическими методами.

Основной задачей в этой работе является изучение первичных реакций разложения 3,3'-диамино-4,4'-азофуразана (DAAzF, См. Рис.1). Актуальность исследования обусловлена относительно низкой чувствительностью этого высокоэнергетического соединения, что представляет интерес для прикладных задач.

В рамках поставленной задачи были проведены расчеты структуры и свойств этого соединения, его изомеров и ряда предполагаемых переходных состояний, предложены механизмы реакций распада. Предварительно были проделаны расчеты для более простых соединений со схожей структурой – фуразана и аминофуразана. Было выяснено, что оптимальной стратегией для изучения таких соединений является применение методов DFT для оптимизации геометрии и дальнейшее уточнение электронных энергий кватовохимическим методом CCSD(T)-F12.

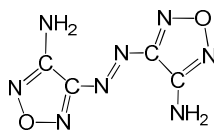


Рис. 1 DAAzF

Наиболее термодинамически выгодным является транс-изомер, а основным каналом разложения оказалась реакцияconcertного отрыва цианамида от одного из циклических фрагментов с барьером лимитирующей стадии ~50 ккал/моль.