

Отчет получателя стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам Мельникова Игоря Никитича

Тема проекта: Исследование термической стабильности перспективных энергетических материалов экспериментальными и теоретическими методами

В ходе второго года выполнения проекта исследованы кинетика и механизм термического разложения ряда перспективных энергетических материалов, относящихся к нитропроизводным тетраазабициклооктана: 1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо[4,5-d]имидазола (BCHMX), 1,4-динитрогликолурила (DINGU), 1,3,4,6-тетранитрогликолурила (TNGU). При помощи дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа установлено термическое поведение DINGU и TNGU. Методом формально-кинетического моделирования установлены кинетические модели с минимальным числом стадий, описывающие термическое разложение DINGU и TNGU в твердой фазе неизотермических условиях при скоростях нагрева 0.5-5 К/мин. Термическое разложение DINGU описывается моделью с двумя параллельными стадиями, первая из которых в виде модели реакции зародышеобразования-роста с кинетическими параметрами $E_a=206.8\pm 2.0$ кДж/моль и $\lg(A, \text{с}^{-1})=18.1\pm 0.2$, а в случае TNGU - моделью с двумя независимыми параллельными стадиями, где первая стадия характеризуется моделью автокаталитической реакции первого порядка с $E_a=166.7\pm 0.2$ кДж/моль и $\lg(A, \text{с}^{-1})=16.66\pm 0.03$. Процесс термического разложения DINGU и TNGU описывается сложными кинетическими закономерностями, на основе которых затруднительно сделать предположения о первичном механизме разложения. Поэтому экспериментальные результаты дополняются высокоточными квантовохимическими расчетами методом DLPNO-CCSD(T) (точность расчета активационных барьеров ~ 4 кДж/моль). Установлено, что доминирующей первичной реакцией является радикальный разрыв связи N-NO₂ с образованием радикалов R1 и NO₂ с активационными барьерами 168, 186 и 166 кДж/моль для BCHMX, DINGU и TNGU, соответственно. Кроме того, были исследованы вторичные каналы разложения для всех трех соединений. Расчеты показывают, что среди мономолекулярных каналов гибели первичного радикала предпочтительной реакцией является разрыв мостиковой C-C связи с последующим отщеплением второго радикала NO₂ от исходной молекулы, с активационным барьером $\sim 110-120$ кДж/моль. Однако, доминирующим вторичным каналом является бимолекулярное взаимодействие первичного радикала с молекулой реагента, в результате которого происходит гибель первичного радикала и образуется новый радикал R2, от которого быстро отщепляется нитро радикал (эффективный барьер реакции $\sim 30-35$ кДж/моль). Данный канал позволяет объяснить автокаталитический характер разложения BCHMX и TNGU наблюдаемый в эксперименте.

Результаты теоретической части исследования механизма разложения BCHMX опубликованы I.N. Melnikov, V.G. Kiselev, A.N. Pivkina, *New Mechanistic Insights Into the Primary Thermolysis Reactions of 1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole (BCHMX) From Predictive Local Coupled Cluster Calculations*. *J. Phys. Chem. A*. 2023, DOI:10.1021/acs.jpca.3c06352J. Результаты исследования кинетики и механизма разложения DINGU и TNGU готовятся к публикации.