= ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ =

УДК 541.64:539.(199+3)

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В АМИНОНИРОЭТИЛЕНАХ

© Б. Э. Крисюк¹, Т. М. Сыпко^{1,2}

 ¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 51 E-mail: bkris@mail.ru

> Поступила в Редакцию 23 октября 2019 г. После доработки 8 февраля 2020 г. Принята к публикации 8 февраля 2020 г.

Перспективные энергоемкие материалы 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (ДАДНЭ), а также его производные, в которых один или оба атома водорода аминогруппы замещены на группу NH_2 или OH, изучали методами квантовой химии с использованием гибридного функционала PBE0 с базисным набором сс-pVDZ и метода связанных кластеров на уровне CCSD/aug-cc-pVDZ. Термостабильность таких веществ зависит от величины энергетического барьера внутреннего вращения E_r вокруг связи C=C. Показано, что введение указанных заместителей приводит к понижению E_r . Величина E_r в основном определяется структурой внутримолекулярных водородных связей. Введение аминогруппы приводит к более значительному уменьшению E_r , чем введение гидроксильной группы.

Ключевые слова: квантово-химический расчет; FOX-7; внутримолекулярные водородные связи; энергия активации вращения вокруг C=C-связи DOI: 10.31857/S0044461820060158

Одним из самых перспективных соединений для создания безопасных в эксплуатации взрывчатых веществ является 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (ДАДНЭ, или FOX-7) из-за его высокой энергоемкости при одновременной термической стабильности и низкой чувствительности к удару и трению [1–5]. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению термолиза ДАДНЭ, детальный механизм первичной стадии его термических превращений до сих пор остается предметом активной дискуссии. В качестве первичной реакции термолиза предполагали отщепление NO₂, и это предположение подтверждается в том числе последними результатами исследования механизма термического разложения ДАДНЭ методом молекулярной динамики в конденсированной фазе [6, 7]. Однако предположение об отщеплении группы NO₂ в лимитирующей стадии реакции противоречит данным об экспериментальной энергии активации термолиза E_a , равной 191 кДж·моль⁻¹ [8], так как прочность связи C–NO₂ составляет около 290 кДж·моль⁻¹. Также в качестве начальной лимитирующей стадии термолиза ДАДНЭ предполагали нитро-нитритную изомеризацию (энергия активации около 250 кДж·моль⁻¹) [9, 10] и внутримолекулярный перенос атома водорода с аминогруппы на атом углерода и перенос атома кислорода нитрогруппы на другой атом углерода [11]. Величины энергии активации для двух последних реакций составляют 205 и 226 кДж·моль-1 [11] соответственно, и обе эти величины уже довольно близки к экспериментальной величине E_a. Также в [11, 12] исследован механизм первичной стадии термолиза через перенос атома водорода с амино- на нитрогруппу с образованием нитроновой кислоты в качестве промежуточного продукта. Этот процесс протекает с низкой энергией активации, но дальнейшие превращения нитроновой кислоты проходят через реакции с высокими энергетическими барьерами, в результате чего эффективная энергия активации данного канала составляет 284 кДж моль-1 [11]. Таким образом, на настоящий момент механизм лимитирующей стадии термолиза ДАДНЭ остается дискуссионным.

Важно отметить, что все рассмотренные механизмы предполагают изменение гибридизации атома углерода, в результате чего двойная связь С=С становится одинарной. При этом происходит поворот плоскости нитрогрупп относительно плоскости аминогрупп. Таким образом, величина энергетического барьера внутреннего вращения вокруг связи С=С является составной частью энергии активации лимитирующей стадии практически для любого механизма термолиза ДАДНЭ. Поэтому исследование возможности внутреннего вращения в ДАДНЭ и его замещенных помимо чисто теоретического интереса важно для анализа механизмов первичной стадии термолиза. В работе [13] выполнено теоретическое исследование внутреннего вращения в молекулах ДАДНЭ и его циклических гомологов и показано, что на величину барьера вращения помимо собственно структуры молекулы оказывают сильное влияние внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

Цель настоящей работы — исследование влияния электронодонорных и акцепторных заместителей в аминогруппе ДАДНЭ на энергетический барьер вращения вокруг связи C=C.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования помимо самого ДАДНЭ (1) выбраны производные ДАДНЭ, в молекулах которых один или оба атома водорода аминогруппы замещены на группу NH₂ [1-амино-1-гидразино-2,2-динитроэтилен (2), 1,1-дигидразино-2,2-динитроэтилен (3)] или на –OH-группу [1-амино-1-гидроксиламино-2,2-динитроэтилен (4), 1,1-дигидроксиламино-2,2-динитроэтилен (5)]:



Для рассматриваемой задачи эти вещества являются модельными, но при этом часть из них синтезирована и исследована в качестве перспективных энергоемких материалов. Достаточно активно изучали соединение (2) и его соли [14–16]. Синтез и некоторые свойства соединения (3) описаны в работе [17].

Расчеты проводили на многопроцессорном кластере в вычислительном центре ИПХФ РАН с помощью программ GAUSSIAN 09,* Revision C.01 и GAMESS [18]. Основные расчеты выполнены с использованием метода DFT с гибридным функционалом PBE0 [19] и базисным набором сс-pVDZ. Выбор этого уровня расчета обусловлен тем, что он достаточно хорошо воспроизводит результаты, полученные на значительно более высоком уровне расчета в работе [11] (расхождение наших данных с результатами цитируемой работы не превышает 10 кДж·моль⁻¹ [12]), и в то же время не так ресурсозатратен. Многоконфигурационные расчеты MCSCF и MRMP2 выполнены с помощью пакета GAMESS

* Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. // Gaussian 09. Revision C.01. Gaussian. Inc.: Wallingford CT, 2009.

[18] и с использованием геометрии, оптимизированной на уровне PBE/сс-pVDZ. Достоверность полученных DFT-результатов контролировали расчетом на уровне CCSD/aug-сс-pVDZ, выполненным для стационарных точек потенциальной поверхности. Термодинамические расчеты выполняли с помощью программного пакета MOLTRAN с использованием частот нормальных колебаний, рассчитанных квантово-химически.

Внутреннее вращение исследовали сканированием торсионного угла между плоскостями амино- и нитрогрупп. Сканирование осуществляли в оба направления с шагом 5–10°. Геометрию, полученную при сканировании и приблизительно соответствующую вершине энергетического барьера вращения, дополнительно оптимизировали методами TS и QST. Истинность положения барьера контролировали сканированием внутренней координаты реакции в обе стороны от барьера с помощью процедуры IRC (см. ссылку на с. 892).

Обсуждение результатов

Прежде всего отметим, что каждая из замещенных молекул имеет несколько ротамерных (таутомерных) форм. В молекуле (2) их две: в первой аминогруппа повернута от нитрогруппы (2а), во второй — к нитрогруппе (2б):



Аналогично для молекул (4) и (5) имеются две и три формы — (4а), (4б) и (5а)–(5в) соответственно. Некоторые энергетические и структурные характеристики ротамеров приведены в табл. 1.

Во всех молекулах наиболее выгодной является конфигурация с индексом «а» [кроме соединения (5), где энтальпии всех трех ротамеров близки]. В условиях равновесия именно эта форма будет преобладать в смеси ротамеров. Связано это с различной прочностью водородных связей в этих ротамерах.

Термостабильность ДАДНЭ во многом обусловлена наличием сильных внутримолекулярных водородных связей между амино- и нитрогруппами (которые образуют энергетически выгодные шестичленные циклы с обеих сторон от связи углерод–углерод), так как при образовании переходного состояния в любом механизме термолиза эти связи необходимо разорвать. Для замещенных молекул группы «а» конфигурация водородных связей аналогична. В то же время в замещенных молекулах «б» водородные связи наряду с такими же шестичленными циклами образуют с противоположной стороны связи С=С менее выгодные семичленные циклы. В молекулах (3в) и (5в) семичленные циклы образуются с обеих сторон

	1	1 1		
Вид молекулы	Электронная энергия* <i>E</i> _{tot} , Хартри	Относительная энергия ротамеров <i>ΔН</i> , кДж·моль ⁻¹	Торсионный угол между плоскостями амино- и нитрогрупп θ ₀ , град	Длина C=C-связи <i>L</i> , нм
(1)	-597.6423597		14.1	0.1425
(2a)	-652.8909151	0	8.4	0.1431
(2б)	-652.8718951	+50.0	14.3	0.1412
	-652.8718949			
(3a)	-708.1213688	0	17.9	0.1426
(36)	-708.1199905	+3.6	25.5	0.1423
(Зв)	-708.1107714	+27.8	42.1	0.1427
(4a)	-672.7285963	0	2.1	0.1423
(4б)	-672.7192314	+24.6	36.2	0.1422
(5a)	-747.8051409	0	20.5	0.1419
(56)	-747.8062007	-2.8	43.0	0.1437
(5в)	-747.8024022	+7.2	43.9	0.1429

Таблица 1 Характеристики равновесных молекул

* С учетом энергии нулевых колебаний и термической поправки.

от связи С=С. В исходных равновесных молекулах плоскости амино- и нитрогрупп развернуты относительно друг друга на существенно различные углы θ_0 (табл. 1). Отметим, что значения θ_0 минимальные у ротамеров группы «а»: для ДАДНЭ эта величина составляет 14°, для других — от 2 до 20°. Наибольший разворот плоскостей наблюдается в группе «в» (42– 44°), что также обусловлено структурой боковых циклов, замкнутых водородными связями.

Вопрос о взаимных переходах и равновесии ротамеров выходит за рамки настоящей работы. Отметим лишь, что из-за делокализации электронов никакие связи в рассматриваемых молекулах не являются двойными, и вращение вокруг них возможно, т. е. в газовой или жидкой фазе эти ротамеры скорее всего будут находиться в равновесии.

На барьер вращения в молекулах, подобных ДАДНЭ, влияют два взаимосвязанных фактора: а) прочность π -связи, б) упомянутые выше водородные связи. И водородная, и π -связи при вращении разрываются. Прочность π -связи сильно зависит от наличия полярных заместителей и внутримолекулярного сопряжения. В исследуемых молекулах π -электроны частично делокализованы и наблюдается мезомерный эффект. При этом степень делокализации электронов зависит от внутримолекулярного взаимодействия. По длине связи C=C (*L*) можно косвенно характеризовать степень делокализации π -электронов. Если в этилене и этане *L* = 0.134 и 0.154 нм соответственно, то в молекулах (1)–(5) величины L близки и составляют 0.141–0.144 нм (табл. 1). Следовательно, связь С=С в ДАДНЭ и замещенных формально является промежуточной меду двойной и одинарной, т. е. «полуторной». Влиянию заместителей, рассмотренных в настоящей работе, эта связь подвержена незначительно, поэтому можно ожидать, что вклад прочности π -связи в барьер вращения во всех изучаемых молекулах будет примерно одинаков. Тогда решающий вклад в изменение величины энергетического барьера вращения в ряду исследуемых изолированных молекул должны оказывать внутримолекулярные водородные связи.

Торсионный угол между плоскотями амино- и нитрогрупп в исследованных ротамерах имеет отличное от нуля значение, в группах «б» и «в» он максимален и составляет величину от 15 до 40°. Это еще раз свидетельствует о сильном мезомерном эффекте и о том, что связь между углеродами в этих молекулах сильно отличается от классической двойной С=С-связи, вращение вокруг нее вполне возможно.

Вращение вокруг кратной связи в общем случае связано с разрывом и последующим образованием π -связи, и в этом приближении однодетерминантный метод РВЕ может описывать процесс некорректно. Чтобы убедиться, что для данной задачи метод РВЕ дает адекватные результаты, были выполнены расчеты на уровне MCSCF и MRMP2 (базис сс-pVDZ). Для молекулы ДАДНЭ величина барьера внутреннего вращения составила 59 (MCSCF) и 92 кДж моль⁻¹ (MRMP2). Первая величина получена без учета корреляции электронов и потому не точна, а вторая достаточно хорошо соответствует данным расчетов PBE (табл. 2). Отметим также, что данные PBE хорошо соответствуют результатам расчетов на более высоком уровне теории CCSD. Энергия активации вращения по результатам PBE примерно на 10 кДж моль⁻¹ выше, но в ряду изучаемых молекул оба метода изменение энергетического барьера вращения описывают одинаково. Следовательно, выбранный DFT-метод применим для данной задачи, и поэтому остальные результаты получены на этом уровне расчета.

Расчетные данные на рисунке и в табл. 2 сгруппированы по принципу подобия конфигурации водородных связей в молекулах (см. выше). Рассмотрим с этой точки зрения полученные результаты.

За ноль на всех графиках принят угол θ, соответствующий положению максимума энергии при вращении, так как минимумы энергии у всех молекул соответствуют различным межплоскостным углам, и если отсчитывать угол вращения от нулевого угла или от минимума, то кривые пересекались бы, что затруднило бы их представление.

Для всех молекул с индексом «а» кривые сканирования торсионного угла подобны, для них характерен достаточно высокий барьер вращения (см. рисунок, a) 70–80 кДж·моль⁻¹ (табл. 2). Исключение составляет лишь молекула (3), где барьер ниже примерно на 10 кДж·моль⁻¹. На расстоянии около 90° от основного максимума наблюдается еще один небольшой максимум, который связан с разворотом N–H-связи при нулевом угле между плоскостями.

Наибольший барьер вращения наблюдается у незамещенного ДАДНЭ. Введение одного заместителя –ОН или –NH₂ практически в одинаковой мере снижает этот барьер (на 6–8 кДж·моль⁻¹). Введение второго заместителя еще больше понижает его, причем аминогруппа в этом смысле заметно эффективнее гидроксильной.

Еще более ярко этот результат виден на примере молекул группы «б» (см. рисунок, δ). Здесь введение гидроксильных групп приводит к аналогичному с «а» результату, барьеры для (4а) и (4б), для (5а) и (5б) практически одинаковы и в парах, и между собой. Это говорит о том, что прочности водородных связей в шестичленном цикле с группировками N...H...О и в семичленном цикле с О...Н...О близки. Иная картина наблюдается для аминозамещенных молекул. В конфигурации «б» барьер вращения резко снижается: в молекуле (2б) (одна аминогруппа) — до 35 кДж моль-1; введение второй аминогруппы (3б) снижает барьер вращения еще больше — до 29 кДж·моль⁻¹, т. е. при прочих равных условиях замена шестичленного цикла с водородными связями на семичленный со связями N...H...О резко понижает барьер вращения в изучаемых системах.

В молекулах группы «в» (семичленные циклы с обеих сторон С—С-связи) отмеченные выше закономерности также проявляются: для гидроксильных заместителей барьер существенно выше, чем для

Due voloculu		Энергетический барьер вращения, кДж·моль-1				
Вид молскулы	Длина С-С-связи, нм	PBE0	CCSD			
(1)	0.1425	81.3	72.9			
(2a)	0.1431	72.9	55.9			
(3a)	0.1426	61.4	49.2			
(4a)	0.1423	74.7	61.6			
(5a)	0.1419	72.4	60.0			
(2б)	0.1412	35.4	26.9			
(36)	0.1423	28.8	19.1			
(4б)	0.1422	61.7 (69.3)				
(56)	0.1437	61.7 (71.2)	_			
(Зв)	0.1427	23.3	16.0			
(5в)	0.1429	56.0	_			

Таблица 2

Длина C=C-связи и значения энергий активации вращения, рассчитанные на уровнях PBE0/сс-pVDZ и CCSD/aug-сс-pVDZ



Изменение электронной энергии молекул в зависимости от величины угла между плоскостями амино- и нитрогрупп для молекул группы «а» (*a*), «б» (*б*) и «в» (*в*).

аминогрупп (см. рисунок, *в*). В целом для этих ротамеров характерно минимальное из всех форм значение барьера вращения.

Сканирование торсионного угла мы осуществляли в обе стороны. При этом для молекул группы «а» кривые сканирования «вперед» и «назад» совпадают, тогда как для молекул групп «б» и «в» наблюдается их пересечение. Сканирование «вперед» после точки пересечения приводит к дальнейшему росту энергии, и перескок на кривую сканирования «назад» происходит при углах, больших, чем точка пересечения кривых. Это связано с тем, что происходит разрыв имеющейся в исходном состоянии водородной связи и переориентация водорода на противоположный гетероатом. Этот процесс происходит во всех изученных молекулах, однако если водородные связи замкнуты в шестичленный цикл, то процесс происходит достаточно гладко. Там же, где есть семичленные циклы, перестроение водородных связей происходит скачкообразно. При этом поиск и оптимизацию переходного состояния осуществляли во всех случаях с использованием геометрии двух состояний: с кривой сканирования «вперед» и «назад» вблизи точки пересечения этих кривых. И в большинстве случаев полученная при такой оптимизации точка ложилась точно на пересечение кривых сканирования. Именно для таких состояний приведены значения барьера вращения в табл. 2. Но в двух случаях (4б) и (5б) применение такой процедуры привело к некоторому повышению энергии. Эти значения приведены в табл. 2 в скобках. Для этих переходных состояний также характерно наличие одной мнимой частоты, и сканирование IRC также приводило к исходному и конечному состояниям. Однако эти состояния по величине торсионного угла θ смещены на 10–15° относительно точки пересечения кривых сканирования «вперед» и «назад» и находятся вблизи продолжения одной из этих кривых. Поэтому мы пришли к выводу, что эти переходные состояния не являются оптимальными, они находятся на гребне поверхности потенциальной энергии (одна мнимая частота), но не в седловой точке. И за величину барьера в этом случае мы принимаем точку пересечения кривых сканирования, а геометрию оптимального переходного состояния с помощью стандартных процедур найти не удалось.

Еще более выражен этот эффект для молекулы (5в). В этом случае даже неоптимальное переходное состояние найти не удалось, и энергию барьера мы получили только по точке пересечения кривых сканирования.

Как упоминалось выше, достоверность полученных значений энергетических барьеров вращения проверили расчетом на более высоком уровне CCSD/aug-cc-pVDZ. Результаты таких расчетов приведены в табл. 2 для тех молекул, где на уровне PBE/сс-рVDZ удалось в явном виде определить геометрию переходных состояний. В целом расчеты CCSD/aug-cc-pVDZ подтвердили сделанный ранее вывод, что для рассматриваемых задач метод PBE/сс-рVDZ дает адекватные результаты. Значения барьера вращения при CCSD расчете закономерно меньше на 8-15 кДж·моль-1, чем дает расчет РВЕ. Но все закономерности изменения величины барьера вращения оба метода описывают одинаково, да и различие в 10 кДж моль-1 не является критическим. Таким образом, расчет на более высоком уровне подтверждает описанные выше закономерности.

В заключение отметим, что согласно нашим данным и работе [13] значение барьера внутреннего вращения в ДАДНЭ составляет величину порядка 80 кДж·моль⁻¹, а энергия активации термолиза по данным литературы [8] — 191 кДж·моль⁻¹. Сравнивая эти величины, можно заключить, что барьер вращения составляет почти половину энергии активации термолиза, что еще раз подтверждает актуальность настоящего исследования.

Выводы

На основании квантово-химических расчетов показано, что введение ОН- и NH₂-групп в качестве заместителей в молекулу ДАДНЭ (FOX-7) приводит к снижению барьера внутреннего вращения, причем наиболее существенно барьер снижает введение двух аминогрупп [молекула (3)]. Из всех ротамерных форм в равновесии преобладают молекулы группы «а», для них же характерен наиболее высокий барьер вращения. Самый низкий барьер наблюдается у молекул группы «в», причем в ротамере (3в) величина этого барьера снижена примерно до 20 кДж·моль⁻¹.

На основании этих результатов можно ожидать, что термостабильность замещенных ДАДНЭ будет ниже, чем у незамещенной молекулы, а самым неустойчивым соединением будет молекула (3).

Благодарности

Авторы признательны И. Н. Зюзину за ценные советы при постановке задачи и полезное обсуждение.

Финансирование работы

Работа выполнена на средства Института проблем химической физики РАН по теме 0089-2019-0005 «Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Крисюк Борис Эдуардович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6954-7085 *Сыпко Тимофей Михайлович*, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7826-7811

Список литературы

 [1] Latypov N. V., Bergman J., Langlet A., Wellmar U., Bemm U. Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene // Tetrahedron. 1998. V. 54. N 38. P. 11525–11536.

https://doi.org/.org/10.1016/S0040-4020(98)00673-5

- Bellamy A. J. FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethene) // High Energy Density Materials / Ed. T. M. Klapötke. Ser. Structure and Bonding / Ed. D. M. P. Mingos. V. 125. P. 1–33. Berlin, Springer, 2007. https://doi.org/10.1007/430 2006 054
- [3] Sikder A. K., Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications // J. Hazard. Mater. 2004. V. 112. N 1–2. P. 1–15. https:// doi.org/:10.1016/j.jhazmat.2004.04.003

- [4] Trzciński W. A., Cudziło S., Chyłek Z., Szymańczyk L. Detonation properties of 1,1-diamino-2,2dinitroethene (dadne) // J. Hazard. Mater. 2008. V. 157. N 2–3. P. 605–612. https://doi.org/10.1016/j. jhazmat.2008.01.026
- [5] Nair U. R., Asthana S. N., Subhananda Rao A., Gandhe B. R. Advances in high energy materials // Defence Sci. J. 2010. V. 60. N 2. P. 137–151. https:// doi.org/10.14429/dsj.60.327
- [6] Liu Y, Li F., Sun H. Thermal decomposition of FOX-7 studied by ab initio molecular dynamics simulations // Teor. Chem. Acc. 2014. V. 133. N 10. ID 1557. https:// doi.org/10.1007/s00214-014-1567-5
- Jiang H., Jiao Q., Zhang C. Early events when heating 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene: self-consistent charge density-functional tight-binding molecular dynamics simulations // J. Phys. Chem. C. 2018.
 V. 122. N 27. P. 15125–15132. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03691
- [8] Burnham A. K., Weese R. K., Wang R., Kwok Q. S. M., Jones D. E. G. Thermal properties of FOX-7. 35; Int. annual conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2005. Publ. 70.
- [9] Gindulyte A., Massa L., Huang L., Karle J. Proposed mechanism of 1,1-diamino-dinitroethylene decomposition: A density functional theory study // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. N 50. P. 11045–11051. https://doi.org/10.1021/jp991794a
- [10] Храпковский Г. М., Николаева Е. В., Чачков Д. В., Шамов А. Г. Теоретическое изучение механизма нитро-нитритной перегруппировки и ее роли в процессах газофазного мономолекулярного распада с-нитросоединений // ЖПХ. 2004. Т. 74. № 6. С. 983–996 [Khrapkovskii G. M., Nikolaeva E. V., Chachkov D. V., Shamov A. G. Theoretical study of the mechanism of the nitro-nitrite rearrangement and its role in gas-phase monomolecular decomposition of C-nitro compounds // Russ. J. Gen. Chem. 2004. V. 74. N 6. P. 908–920. https://doi.org/10.1023/ B:RUGC.0000042427.28020.77].
- [11] Kiselev V. G.. Gritsan N. P. Unexpected primary reactions for thermolysis of 1,1-diamino-2,2dinitroethylene (FOX-7) revealed by ab initio calculations // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. N 36. P. 8002–8008. https://doi.org/10.1021/jp507102x

- [12] Крисюк Б. Э., Веретин В. С. О некоторых первичных реакциях термолиза 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) по данным DFT расчетов. Часть 1. Прямой перенос водорода на нитрогруппу // Бутлеровские сообщ. 2017. Т. 49. № 2. С. 31– 35. ROI: jbc-01/17-49-2-31
- [13] Крисюк Б. Э. Влияние внутри- и межмолекулярных взаимодействий на возможность внутреннего вращения вокруг С=С связи в молекулах FOX-7 и его производных // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 3–6 [Krisyuk B. E. Influence of intramolecular and intermolecular interactions on internal rotation around c=c bond in fox-7 molecules and its derivatives // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. N 1. P. 1–4. https://doi.org/10.1134/S1990793120010054].
- Bellamy A. J., Latypov N. V., Goede P. Transamination reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) // J. Chem. Res. (S). 2002. N 7. P. 257–257. https:// doi.org/10.3184/030823402103172103
- [15] Axthammer Q. J., Krumm B., Klapötke T. M. The exciting chemistry of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene and 1-amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethene // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. N 18. P. 3567–3579. https:// doi.org/10.1021/acs.jpca.7b01742
- [16] Katritzky A. R., Sommen G. L., Gromova A. V., Witek1 R. M., Steel P. J., Damavarapu R. Synthetic routes towards tetrazolium and triazolium dinitromethylides // Chem. Heterocyclic Comp. 2005. V. 41. N 1. P. 127–134.
- [17] Frumkin A. E., Yudin N. V., Suponitsky K. Yu., Sheremetev A. B. 1-Amino-1-hydroxyamino-2,2dinitroethene: Novel insights in chemistry of FOX-7 // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. N 2. P. 135–137. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.007
- [18] Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A,. Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic-structure system // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. N 11. P. 1347–1363. https://doi.org/10.1002/jcc.540141112
- [19] Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. N 13. P. 6158–6170. https://doi.org/10.1063/1.478522