



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



ИОС УрО РАН

ЗНЧ | ЗАБАБАХИНСКИЕ
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ |
2023

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОЛИМОРФНОГО ПЕРЕХОДА β - α В 2,4-ДИНИТРОАНИЗОЛЕ

А. В. Станкевич^{1,2}, *Н. А. Распутин*², *А. Х. Рудина*¹, *В. И. Филякова*², *Г. Л. Русинов*², *В. Н. Чарушин*²

¹ Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский НИИ технической физики
имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Докладчик: Станкевич Александр Васильевич

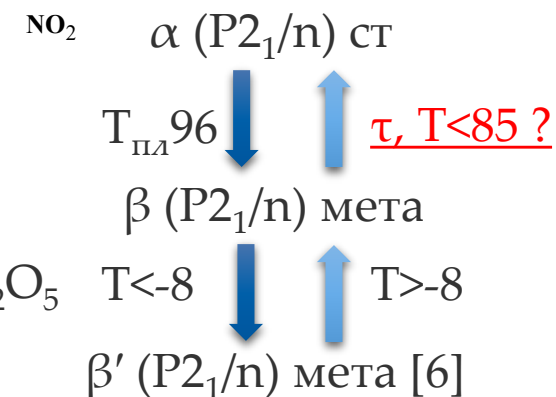
Ведущий научный сотрудник

29.05-02.06.2023

2,4-динитроанизол (2,4-ДНА)

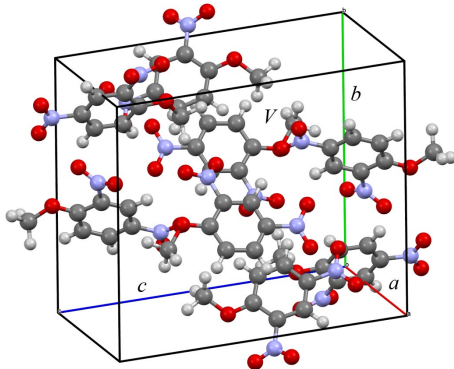
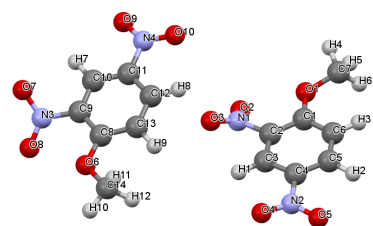


2,4-динитроанизол (2,4-ДНА) является легкоплавким энергетическим материалом, и представляет собой молекулярный кристалл, который в нормальных условиях существует преимущественно в квазистабильной моноклинной α ($P2_1/n$) модификации [1-7] из-за более низкого энергетического состояния. В литературе известно и описано две полиморфные модификации 2,4-ДНА, третья форма [6] является изоморфной для второй, но имеет более низкие значения энергии состояния, что позволяет отнести данную форму к квазистабильной β' ($P2_1/n$), в отличие от метастабильной моноклинной β ($P2_1/n$) [1, 4, 5] модификации.



α -2,4-ДНА [2]

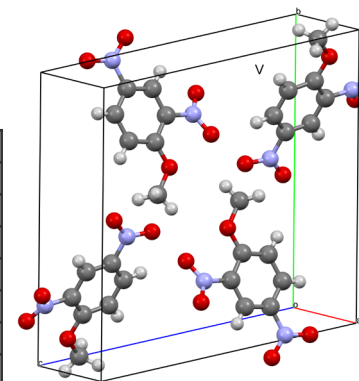
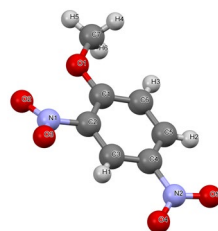
$T_{пл} 96,6$ °C



T, K	298
a, Å	15,488(6)
b, Å	8,813(3)
c, Å	12,699(4)
γ , °	82,06(3)
V, Å ³	1716,74
Z	8
Rf	7,5
Q, г/см ³	1,533

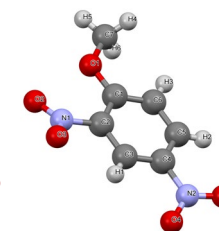
β -2,4-ДНА [4]

$T_{пл} 87,4$ °C

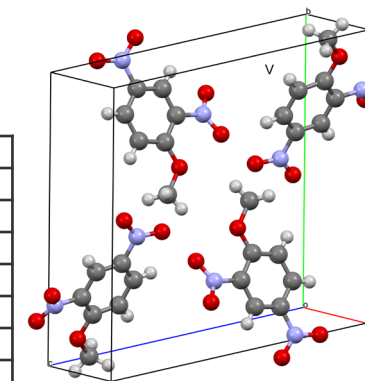


T, K	293
a, Å	3,9793(9)
b, Å	13,7592(11)
c, Å	15,4453(14)
β , °	90,887(11)
V, Å ³	845,559
Z	4
Rf	4,7
Q, г/см ³	1,556

NO₂ C₇H₆N₂O₅



T, K	100
a, Å	3,8139(10)
b, Å	13,823(4)
c, Å	15,349(4)
β , °	96,777(4)
V, Å ³	803,5(4)
Z	4
Rf	3,31
Q, г/см ³	1,638



[1] van Alphen J. Dimorphism of 2,4-dinitroanisole// Chem. Ber. – 1930. – 63B. – P. 94-95.

[2] Nyburg S.C., Faerman C.H., Prasad L., Palleros D., Nudelman N. Structures of 2,4-dinitroanisole and 2,6-dinitroanisole// Acta Cryst. Sec. C. – 1987. – C43. – P. 686–689.

[3] Denekamp C. et al. Controlling the crystal morphology and polymorphism of 2,4-dinitroanisole//Crystal Growth & Design. – 2018. – 18, № 3. – P. 1350-1357.

[4] S.T.Malinovskii, M.S.Fonar, Yu.A.Simonov, A.A.Dvorkin, E.V.Ganin, N.G.Luk'yanenko, G.S.Musienko Crystal and molecular structures of the host-guest type of complex of 18-crown-6 with 2,4-dinitroanisole and 2,4-dinitroanisole in the free state// Kristallografiya (Crystallogr. Rep.). – 1992. – 37. – 671-673.

[5] Gang X., Cai-Rong G., Hong-Yu C. Crystal structure of 2,4-dinitroanisole, C₇H₆N₂O₅ Z. Kristallographie. NCS. – 2007. – 222. – P. 321-322.

[6] Takahashi H, Tamura R. Low temperature phase transition induced biaxial negative thermal expansion of 2,4-dinitroanisole// CrystEngComm. – 2015. – V17. – P. 8888–8896.

[7] Тензоры термической деформации молекулярных кристаллов ТНТ и ДНА / А.В. Станкевич, А.Ю. Гармашев, О.В. Костицын, Н.П. Тайбинов// VII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», Бийск, 12–14 сентября 2018 г.

Мотивация и цель



2,4-ДНА хороший модельный объект для верификации и калибровки моделей фазовых переходов в физике твёрдого тела.

Разумеется подобные процессы протекают и в других молекулярных кристаллах, однако это наблюдается зачастую при более высоких давлениях и температурах, где проведение точного калибровочного эксперимента затруднительно.

Кроме того, 2,4-ДНА относится к классу опасности 4.2 и находит применение в качестве легкоплавкого компонента смесевых энергетических материалов, производимых за рубежом.

2,4-ДНА более токсичен, чем 2,4,6-ТНТ. Обладает мутагенным эффектом. Его производное 2,4,6-ТНА является ядовитым веществом.

При увеличении масштабов производства 2,4-ДНА попадает в почву и в окружающую среду в большом количестве из-за низкого давления паров, малой физической стабильности, вызывая при этом мутации организмов.

Цель – изучение механизмов и кинетики обратимого фазового перехода β - α в 2,4-динитроанизоле.

Планирование эксперимента и пути решения



Этапы уточнения кинетики и механизма полиморфного перехода в данной работе:

1. Синтез и очистка материала
2. Оценка кинетики сублимации ДНА [стенд].
3. Определение тензоров термической деформации для каждой полиморфной модификации ДНА [стенд].
4. Анализ тепловой составляющей уравнений состояния полиморфных модификаций ДНА.
5. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от ДНА.
6. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации ДНА.
7. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
8. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
9. Оценка скорости перехода в различных условиях.
10. Моделирование комбинации условий и времени перехода.

1. Исследование перехода β - α синтезированного продукта.
2. Плавление и получение порошка β формы.
3. Исследование перехода β - α после плавления для каждой температурной точки.
4. Построение качественной картины дифракции РИ на образцах.

$$I, d, [\beta - \text{ДНА}] = F(P, T, v, k_s, \varepsilon, [p_\alpha]),$$

где $I, d, [\beta - \text{ДНА}]$ – интенсивность рассеянного излучения, межплоскостные расстояния в кристалле, концентрация β -фазы

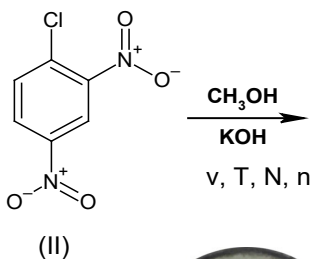
P, T, v – давление, температура и объём материала

k_s – кинетика сублимации, ε – деформация, $[p_\alpha]$ – равновесное парциальное давление паров.

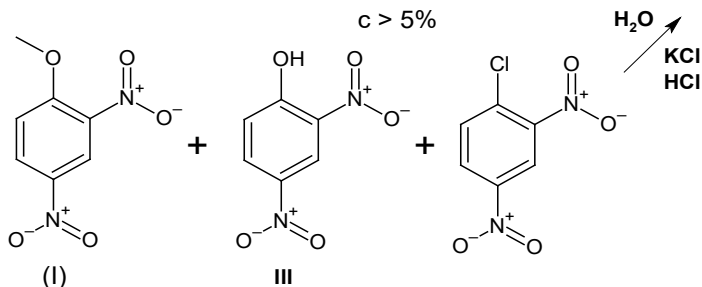
Синтез 2,4-ДНА



Вещество было синтезировано методом алкоголиза 2,4-динитрохлорбензола. Сверхчистые образцы были получены методами многостадийной сублимационной очистки.



(II)

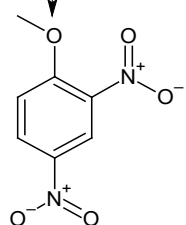


(I)

III

Для химически чистого ДНА (I) выработаны экспериментальные приёмы, позволившие не только устранить стадию перекристаллизации, но и повысить качество целевого продукта (в пределах чувствительности метода ЯМР ^1H он не содержит примесей ДНФ (III)).

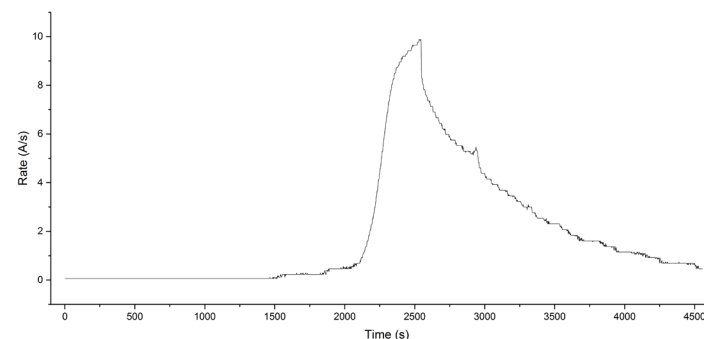
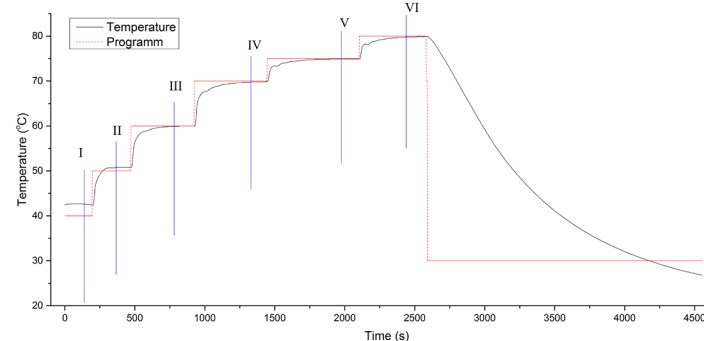
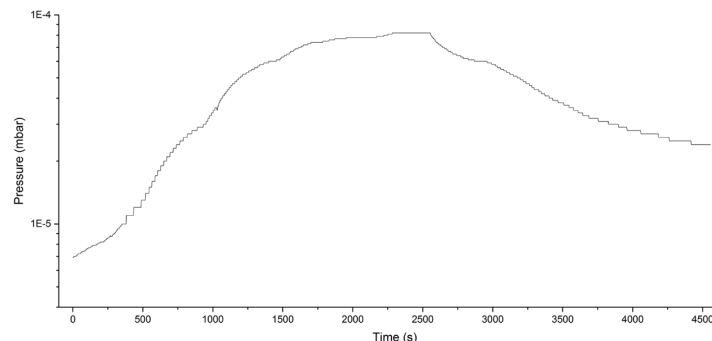
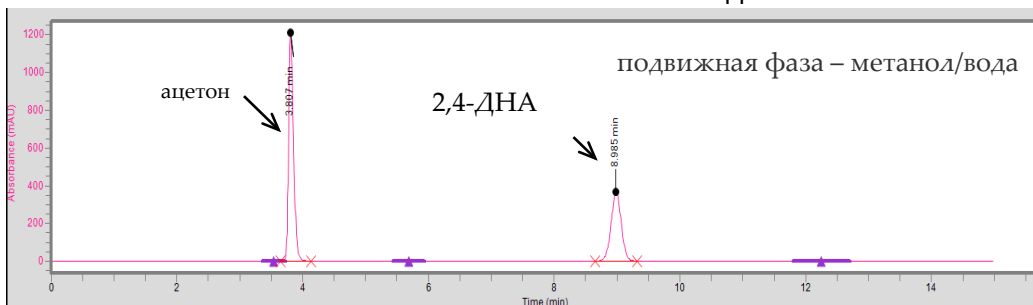
сублимация (P, T, Q, n)



Сверхчистый ДНА
(калибровочный)



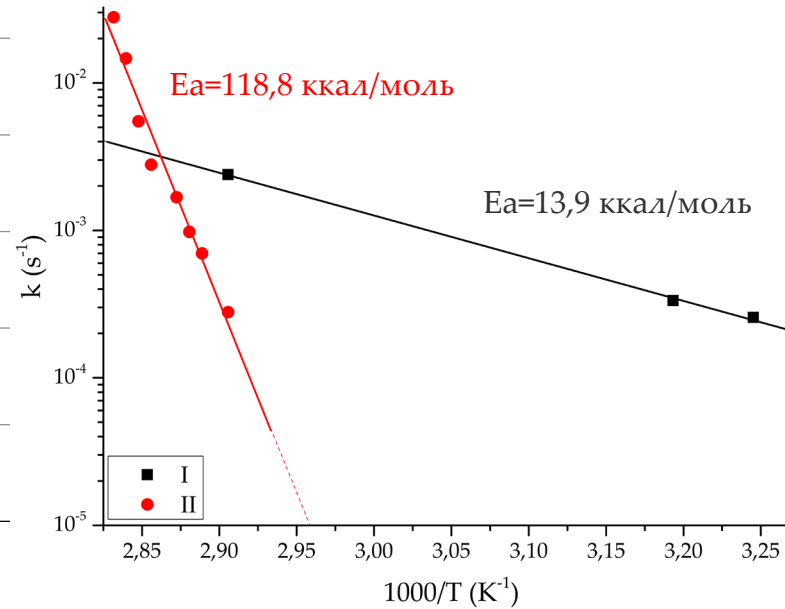
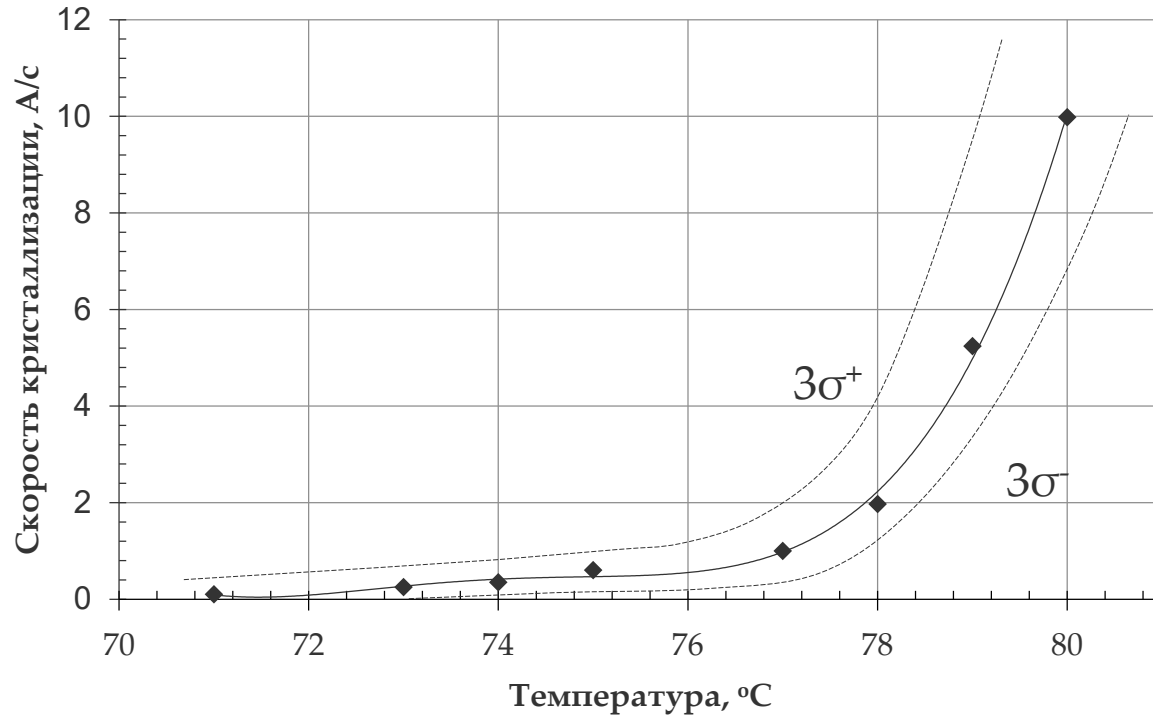
(I)



Этапы:

1. Синтез
2. Оценка кинетики сублимации ДНА [стенд].
3. Определение тензоров термической деформации для каждой полиморфной модификации ДНА [стенд].
4. Анализ уравнений состояния полиморфных модификаций ДНА.
5. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от ДНА.
6. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации ДНА.
7. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
8. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
9. Оценка скорости перехода в различных условиях.
10. Моделирование комбинации условий и времени перехода.

Кинетика сублимации 2,4-ДНА



Этапы:

1. Синтез
2. Оценка кинетики сублимации ДНА [стенд].
3. Определение тензоров термической деформации для каждой полиморфной модификации ДНА [стенд].
4. Анализ уравнений состояния полиморфных модификаций ДНА.
5. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от ДНА.
6. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации ДНА.
7. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
8. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
9. Оценка скорости перехода в различных условиях.
10. Моделирование комбинации условий и времени перехода.

$$V_k = \frac{1}{F_{c1} - F_{c2}} \left(\frac{N_s \rho_s}{\pi \rho_m Z} \right) \left[\arctan \left(Z \tan \left[\frac{\pi(F_s - F_{c1})}{F_s} \right] \right) - \arctan \left(Z \tan \left[\frac{\pi(F_s - F_{c2})}{F_s} \right] \right) \right]$$

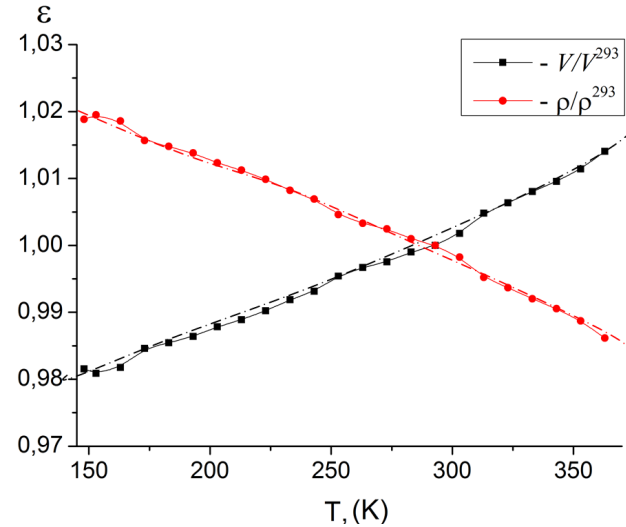
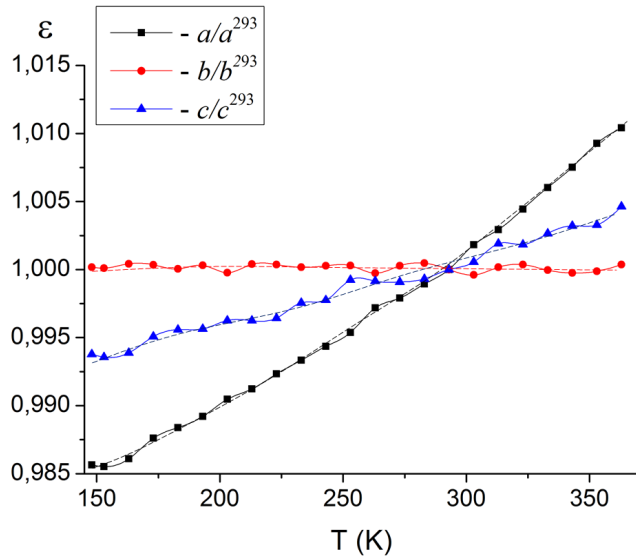
где V_k – приведённая скорость кристаллизации (А/с); F_{c1} – начальная резонансная частота кристалла; F_{c2} – конечная резонансная частота кристалла; F_s – номинальная частота ($6,045 \cdot 10^6$ Гц); Z – приведённый акустический импеданс; N_s – частотная постоянная $1,668 \cdot 10^5$ Гц/см (для кварца $8,769 \cdot 10^6$); ρ_s – плотность материала чувствительного элемента; ρ_m – плотность вещества.

[1] Станкевич А.В. Молекулярно-кинетические свойства сверхчистых энергоёмких соединений и термодинамические характеристики сублимационных процессов/Забабахинские научные чтения: сборник материалов XV Международной конференции 27 сентября – 1 октября 2021. – Снежинск: Издательство РФЯЦ – ВНИИТФ, 2021. – С. 70

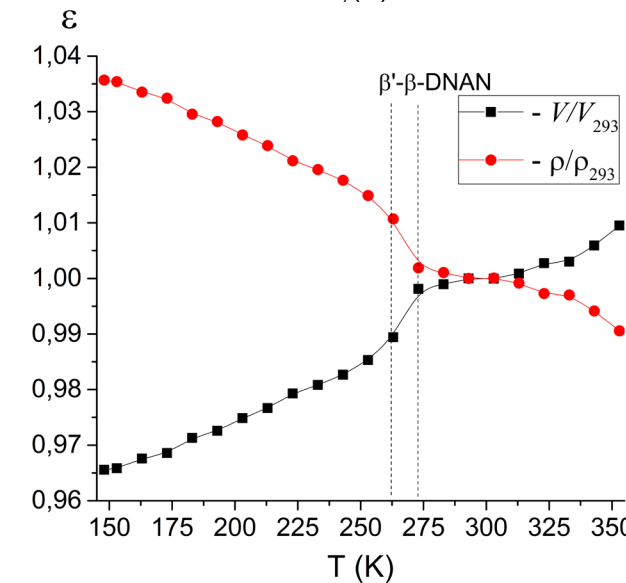
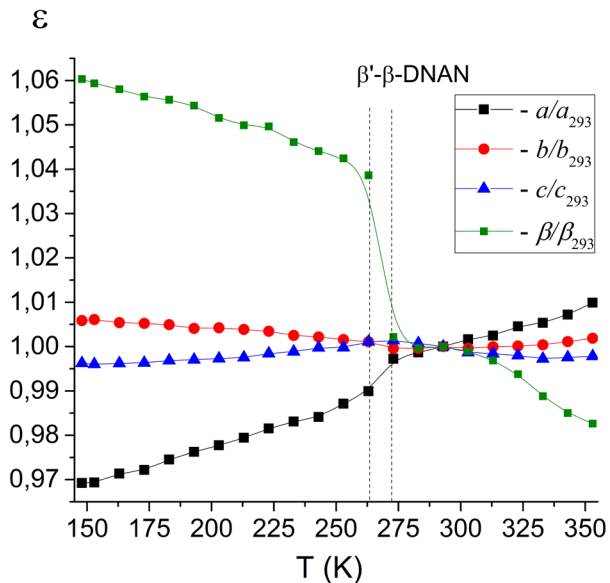
[2] J.G. Miler and D.I. Dolef, J. Appl. Phys. 39, 5815, 4589 (1968),

[3] C. Lu and O. Lewis, J. Appl. Phys. 43, 4385 (1972)

Термическая деформация при нагревании



α -ДНА₍₂₉₃₎: $\underline{P\ 21/n}$; $a = 8,816(9)\ \text{\AA}$;
 $b = 12,712(9)\ \text{\AA}$; $c = 15,495(7)\ \text{\AA}$;
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 82,1(4)^\circ$; $Z = 8$;
 $V = 1719,87\ \text{\AA}^3$; $\rho = 1,530\ \text{г/см}^3$;
 $D = 252 \pm 31\ \text{нм}$; $e = (1,37 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$;
 $R_{wp} = 15,8\%$.



β -ДНА₍₂₉₃₎: $\underline{P\ 21/n}$; $a = 3,986(11)\ \text{\AA}$;
 $b = 13,749(13)\ \text{\AA}$; $c = 15,467(9)\ \text{\AA}$;
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 90,8(6)^\circ$; $Z = 4$; $V = 847,5\ \text{\AA}^3$;
 $\rho = 1,553\ \text{г/см}^3$;
 $D = 858 \pm 37\ \text{нм}$; $e = (1,53 \pm 0,24) \cdot 10^{-3}$;
 $R_{wp} = 17,1\%$.
 β' -ДНА₍₂₆₃₎: $\underline{P\ 21/n}$; $a = 3,946(15)\ \text{\AA}$;
 $b = 13,764(12)\ \text{\AA}$; $c = 15,484(11)\ \text{\AA}$;
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 94,3(8)^\circ$; $Z = 4$; $V = 838,5\ \text{\AA}^3$;
 $\rho = 1,570\ \text{г/см}^3$;
 $D = 940 \pm 54\ \text{нм}$; $e = (2,11 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$;
 $R_{wp} = 14,3\%$.

Этапы:

1. Синтез
2. Оценка кинетики сублимации ДНА [стенд].
3. Определение тензоров термической деформации для каждой полиморфной модификации ДНА [стенд].
4. Анализ уравнений состояния полиморфных модификаций ДНА.
5. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от ДНА.
6. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации ДНА.
7. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
8. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
9. Оценка скорости перехода в различных условиях.
10. Моделирование комбинации условий и времени перехода.

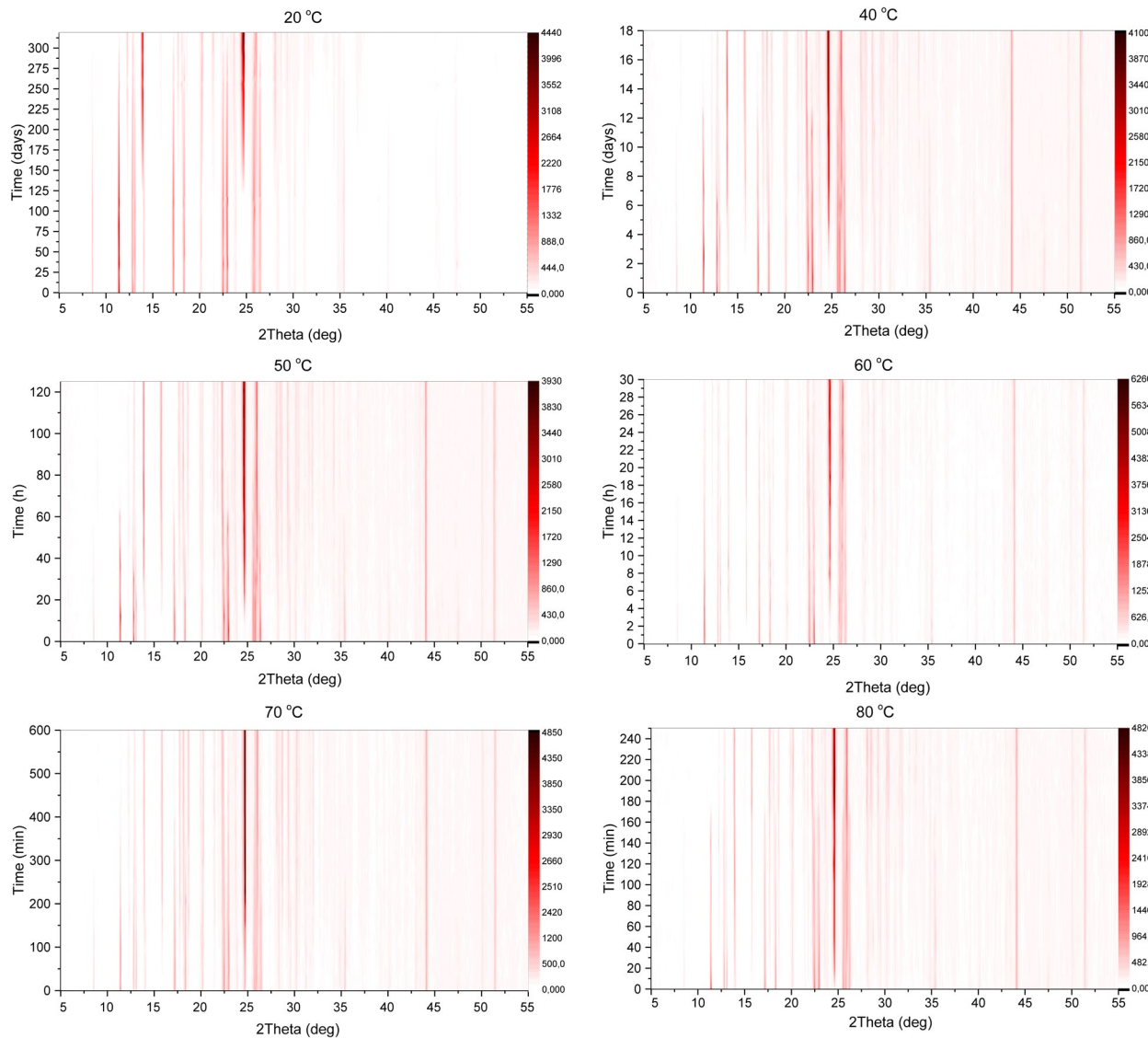
[1] Takahashi H, Tamura R. Low temperature phase transition induced biaxial negative thermal expansion of 2,4-dinitroanisole// CrystEngComm. – 2015. – V17. – P. 8888–8896.

[2] Тензоры термической деформации молекулярных кристаллов ТНТ и ДНА / А.В. Станкевич, А.Ю. Гармашев, О.В. Костицын, Н.П. Тайбинов// VII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», Бийск, 12–14 сентября 2018 г.

Измерение картины рассеяния и дифракции РИ в изотермических условиях (P=1 атм)

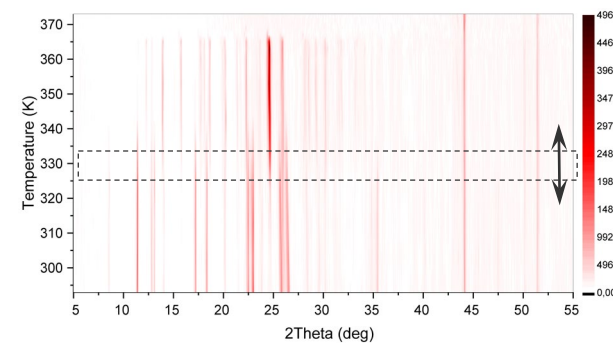


РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



150-210 рентгенограмм на каждую температурную точку

Порошок синтезированного продукта неоднороден по массе, переход β - α может наблюдаться при любой температуре от 0 до 80 °C!!!



Этапы:

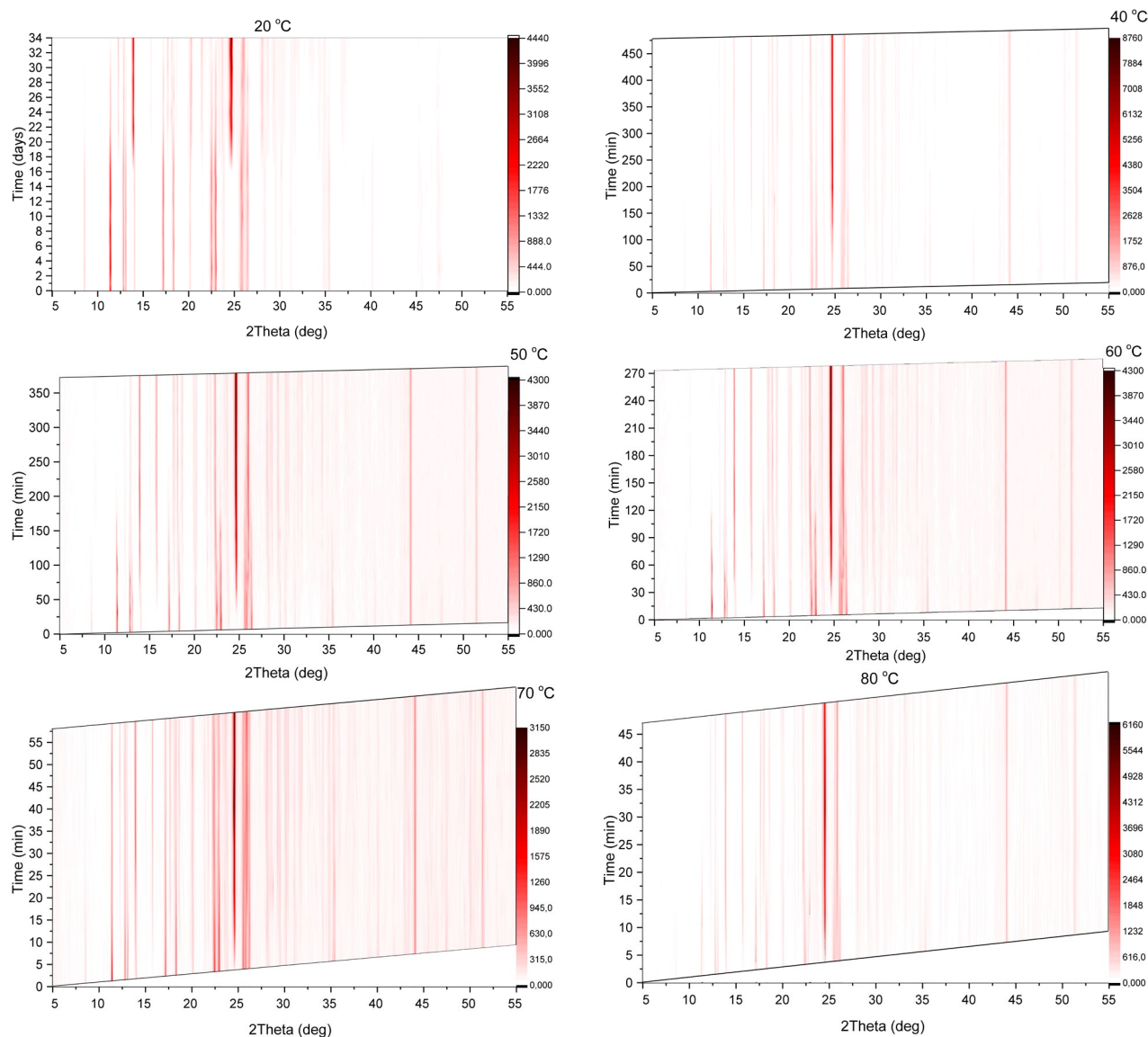
1. Синтез
2. Оценка кинетики сублимации ДНА [стенд].
3. Определение тензоров термической деформации для каждой полиморфной модификации ДНА [стенд].
4. Анализ уравнений состояния полиморфных модификаций ДНА.
5. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от ДНА.
6. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации ДНА.
7. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
8. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
9. Оценка скорости перехода в различных условиях.
10. Моделирование комбинации условий и времени перехода.

Измерение картины рассеяния и дифракции РИ в изотермических условиях ($P_H = P + p_i$)



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

150-210 рентгенограмм на каждую температурную точку



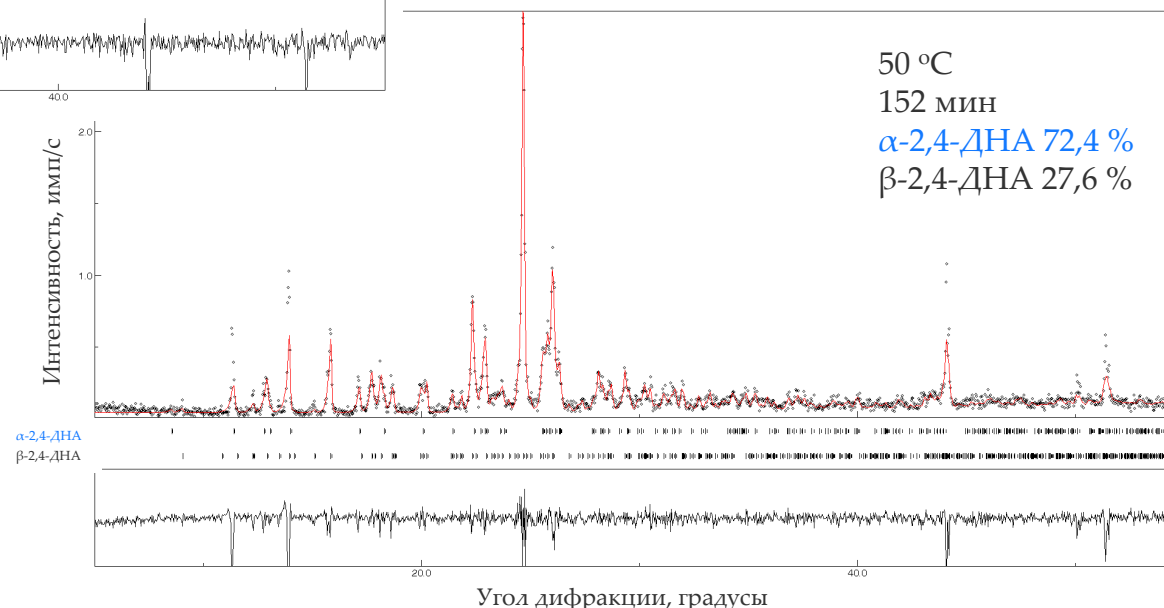
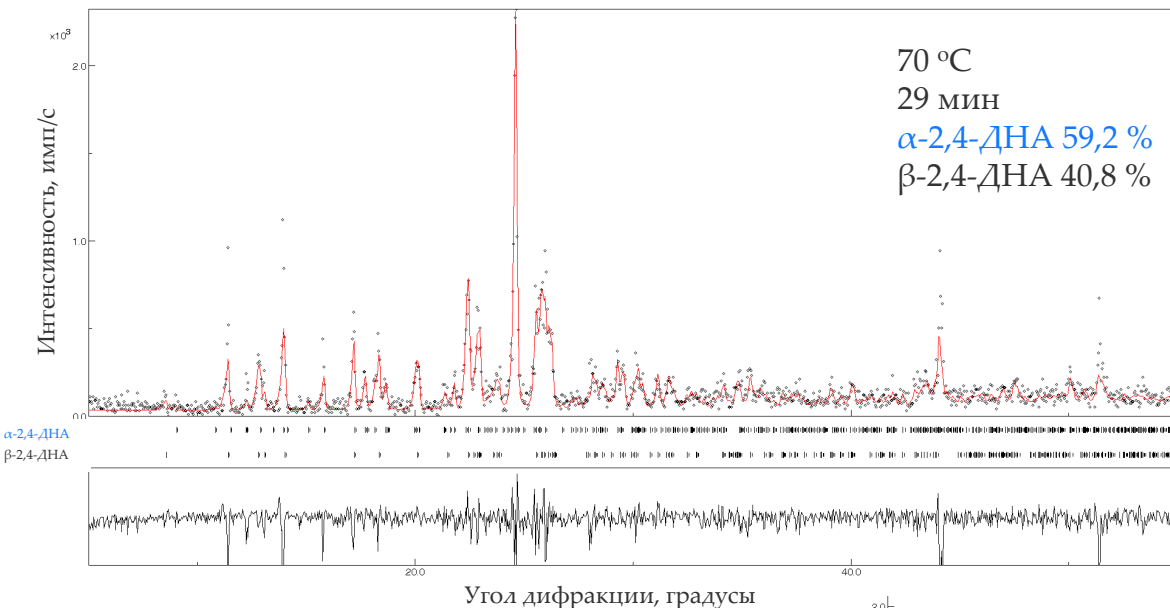
Этапы:

1. Синтез
2. Оценка кинетики сублимации ДНА [стенд].
3. Определение тензоров термической деформации для каждой полиморфной модификации ДНА [стенд].
4. Анализ уравнений состояния полиморфных модификаций ДНА.
5. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от ДНА.
6. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации ДНА.
7. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
8. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
9. Оценка скорости перехода в различных условиях.
10. Моделирование комбинации условий и времени перехода.

Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой модификации



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



Этапы:

1. Синтез
2. Оценка кинетики сублимации ДНА [стенд].
3. Определение тензоров термической деформации для каждой полиморфной модификации ДНА [стенд].
4. Анализ уравнений состояния полиморфных модификаций ДНА.
5. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от ДНА.
6. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации ДНА.
7. **Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.**
8. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
9. Оценка скорости перехода в различных условиях.
10. Моделирование комбинации условий и времени перехода.

[1] Le Bail A. Structure determination of NaPbFe₂F₉ by X-ray powder diffraction// J. Solid State Chem. – 1989. – V83. – P. 267–271.

[2] Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. – New York: Springer Science+Business Media, 2009.

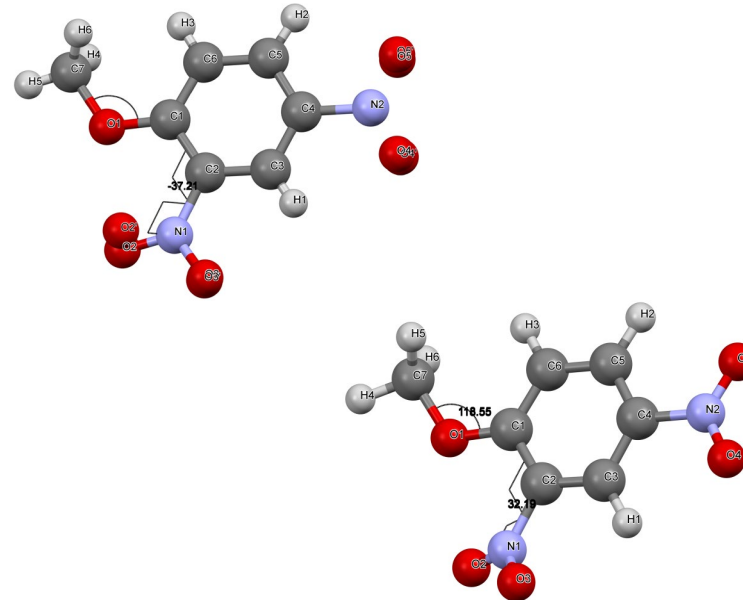
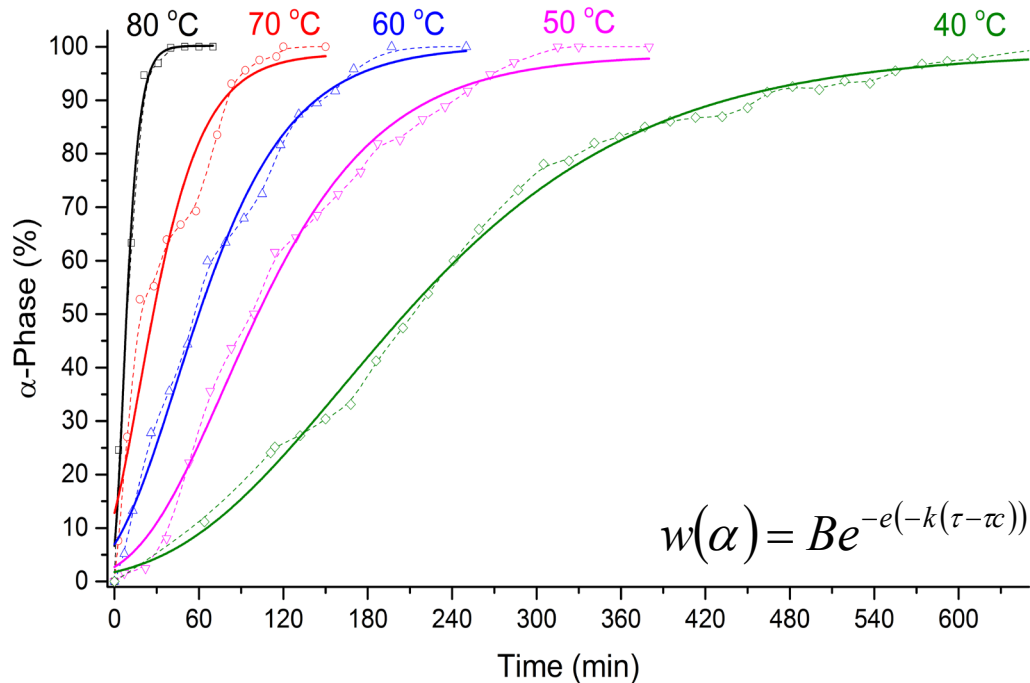
[3] Scardi P., Leoni M. Whole powder pattern modeling // Acta Cryst. – 2002. – A58. – P. 190-200.

[4] Станкевич А.В., Костицын О.В., Тайбинов Н.П. Способ определения структуры молекулярных кристаллов/ Патент 2566399 РФ (ФГУП РФЯЦ-ВНИИТФ). – 2014 – 13 с.

Кинетика и механизм перехода β - α в 2,4-ДНА



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

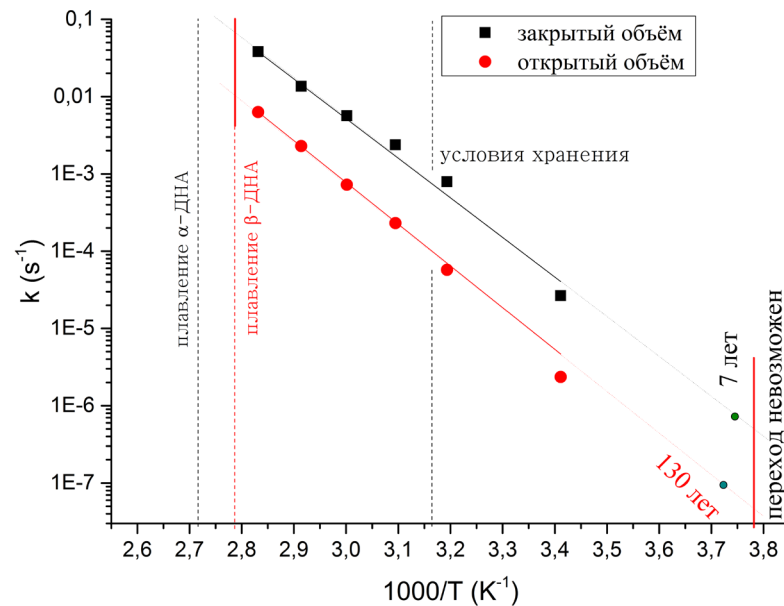


Этапы:

1. Синтез
2. Оценка кинетики сублимации ДНА [стенд].
3. Определение тензоров термической деформации для каждой полиморфной модификации ДНА [стенд].
4. Анализ уравнений состояния полиморфных модификаций ДНА.
5. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от ДНА.
6. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации ДНА.
7. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
8. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
9. Оценка скорости перехода в различных условиях.
10. Моделирование комбинации условий и времени перехода.

Механизм молекулярной перегруппировки – протекает на каждой стадии и осуществляется путём разворота нитрогруппы, находящейся в орто-положении, сопровождающейся изменением торсионного угла (рисунок 4), энергия активации данного процесса достаточно низкая и составляет ~ 70 кДж/моль (16,7 ккал/моль). Данный процесс вызывает связанную с ним перегруппировку молекул в объёме элементарной ячейки.

Кинетика и механизм перехода β - α в 2,4-ДНА



Отметим основные микромасштабные механизмы и последовательность стадий полиморфного перехода в 2,4-ДНА:

- на первой стадии происходит внутренняя диффузия в частицах, зарождение множества центров внутри мелких и крупных частиц, как правило, в области концентрации дефектов кристаллической структуры и тепловых полей;
- на второй стадии в более мелких частицах переход завершается и переносится через поверхность к поверхности более крупных частиц, тут происходит ускорение образования фазы α -2,4-ДНА;
- на завершающей стадии процесс протекает внутри крупных частиц с поверхности и изнутри, наблюдается замедление за счёт торможения передачи энергии через образовавшийся барьер.

Учитывая значение энергии активации полученной в замкнутом (104,1 кДж/моль) и в открытом (вентилируемом, 115,8 кДж/моль) объёме можно оценить ошибку эксперимента $\pm 6,2$ кДж/моль, что для приведённых условий (колебания давления паров) является приемлемой величиной.

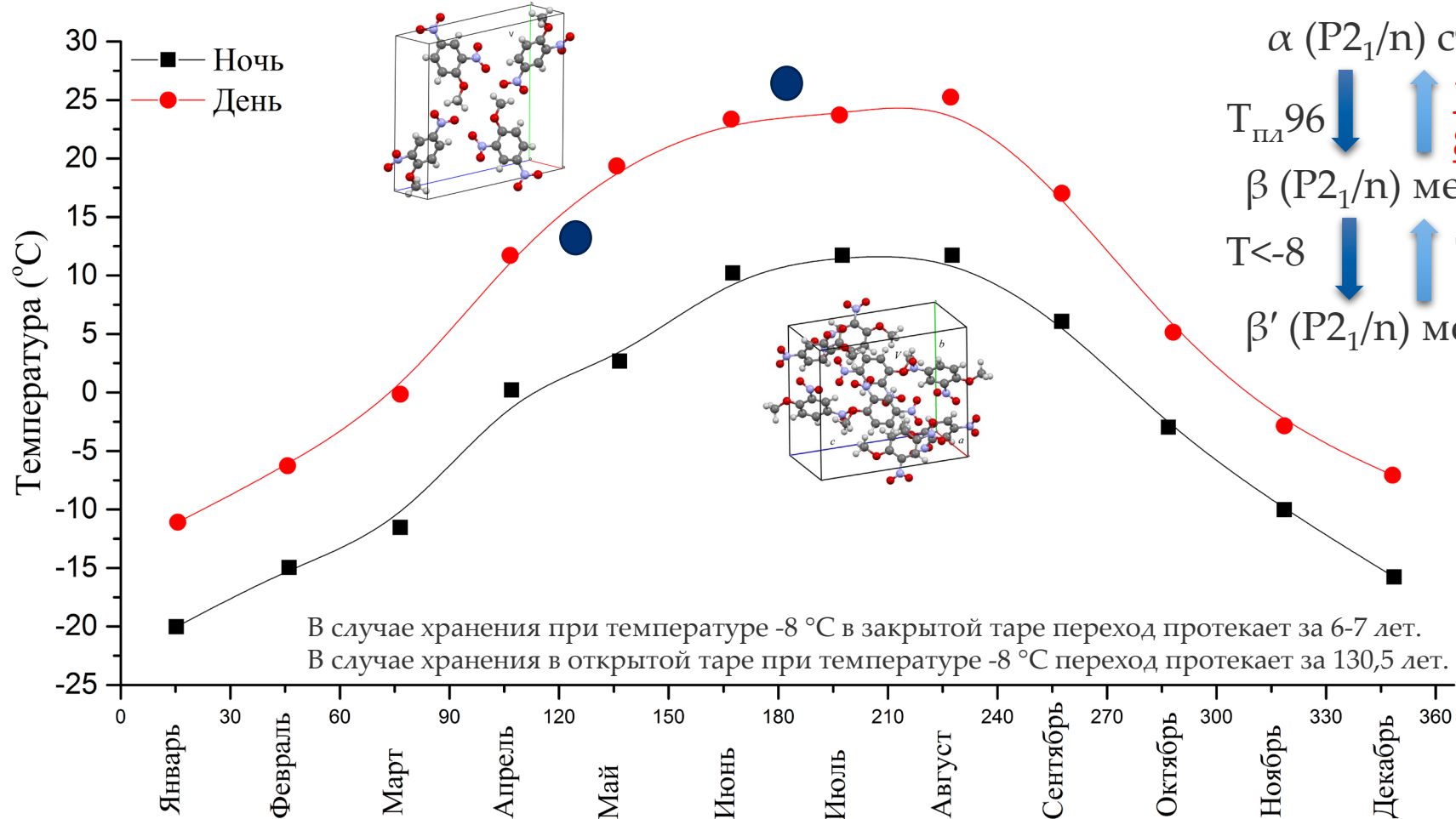
Этапы:

1. Синтез
2. Оценка кинетики сублимации ДНА [стенд].
3. Определение тензоров термической деформации для каждой полиморфной модификации ДНА [стенд].
4. Анализ уравнений состояния полиморфных модификаций ДНА.
5. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от ДНА.
6. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации ДНА.
7. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
8. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
9. Оценка скорости перехода в различных условиях.
10. Моделирование комбинации условий и времени перехода.

Оценка скорости перехода в различных условиях



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



Этапы:

1. Синтез
2. Оценка кинетики сублимации ДНА [стенд].
3. Определение тензоров термической деформации для каждой полиморфной модификации ДНА [стенд].
4. Анализ уравнений состояния полиморфных модификаций ДНА.
5. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от ДНА.
6. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации ДНА.
7. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
8. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
9. Оценка скорости перехода в различных условиях.
10. Моделирование комбинации условий и времени перехода.

В уральском регионе и в средней полосе РФ на неотапливаемом складе (температура меняется от +42 до -35) в закрытой таре переход протекает за 1-2 месяца в закрытой таре. Кроме того, переход зависит от даты синтеза и начала отсчёта. При изготовлении в начале летнего периода не более 20 дней. При изготовлении в конце осеннего периода не более 9 месяцев, в начале зимнего не более 7 месяцев. Таким образом, при колебании температуры от +40 до -40 °C время полного перехода для свежизготовленного вещества не превышает 9 месяцев, при этом температура плавления вещества увеличивается на 10-12 °C, плотность и объём меняется на 1,48%.

В **районах крайнего севера** переход β-α в 2,4-ДНА **невозможен**.

Заключение



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

В данной работе проведены комплексные исследования 2,4-динитроанизола (ДНА) методами порошковой терморентгенографии внутреннего стандарта. Определено время полного полиморфного перехода β - α в 2,4-ДНА. Установлено, что независимо от сезона изготовления вещества при его хранении в течении 8-9 месяцев протекает полный полиморфный переход β - α , сопровождающийся увеличением температуры плавления на 10-12 °С, в зависимости от степени чистоты исходного вещества. Плотность вещества уменьшается, а объём увеличивается на 1,48%.

Энергия активации фазового перехода и молекулярного перестроения составила 68-70 кДж/моль (16,5±3 ккал/моль). Проведена оценка механизма полиморфного перехода, который предположительно основывается на внутренней диффузии и теплопередачи энергии к поверхности. Средняя энергия активации процесса перехода составила 110±6,2 кДж/моль (26,2 ккал/моль).

Вывод:

Основным механизмом полиморфного перехода является теплопередача и внутренняя диффузия в твёрдой фазе. Полиморфный переход протекает в полном объёме с возможным формированием квазистационарных точек фазового равновесия.

Спасибо за внимание!

Станкевич А.В.

vniitf@vniitf.ru

29.05-01.06.2023

