

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ [1,2,5]ОКСАДИАЗОЛО[3,4-е][1,2,3,4]-ТЕТРАЗИН-4,6-ДИ-N-ДИОКСИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ МНОГОУРОВНЕВЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДИК

В. Г. Киселёв^{1,2}, Н. П. Грицан^{1,2}, В. Е. Зарко¹, П. И. Калмыков³,
В. А. Шандаков³

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, vkis@ngs.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

³Федеральный научно-производственный центр <Алтай>, 659322 Бийск

Энтальпия образования в стандартном состоянии нового перспективного высокоэнергетического материала [1,2,5]оксадиазоло[3,4-е][1,2,3,4]-тетразин-4,6-ди-N-диоксида (фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида) была вычислена с использованием теоретически рассчитанной теплоты образования в газовой фазе и экспериментально измеренной теплоты (энтальпии) сублимации. Теоретические расчеты проводились с использованием высокоточных многоуровневых квантово-химических методов G2, G3 и CBS-QB3.

Ключевые слова: фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид, энтальпия образования, энтальпия сублимации, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Создание высокоэнергетических материалов находится в русле современных тенденций поиска веществ и композиций, использование которых дает возможность существенно повысить рабочие параметры газогенерирующих устройств различного назначения. В частности, в работах [1, 2] показано, что использование окислителей с высокой энтальпией образования в составе ракетных топлив позволяет исключить металлическое горючее в качестве компонента топлива и получить предельно высокие значения удельного импульса. Вместе с тем вещества с высокой энтальпией образования, как правило, характеризуются высокими значениями скорости и давления детонации. В работе [3] проведен детальный анализ условий получения и энергетических характеристик современных высокоэнергетических материалов, в том числе DNAF ($C_4N_8O_8$) и ONC ($C_8N_8O_{16}$) с расчетными скоростями детонации 10.0 и 10.1 км/с соответственно. Еще более высокие расчетные значения скоростей детонации имеют гипотетические полиазотистые соединения [3], например N_8 (14.86 км/с) и N_{60} (17.31 км/с).

В действительности, названные выше соединения не получили широкого распространения, поскольку они либо синтезированы в малых количествах (DNAF и ONC), либо существуют пока только на бумаге (N_x). Тем не менее анализ их свойств представляет интерес, по крайней мере, с точки зрения поиска общих закономерностей связи строения вещества с энергетическими параметрами его физико-химических превращений. К числу перспективных высокоэнергетических соединений относятся тетразиндиоксиды (TDO), синтезированные в ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН [4, 5]. Расчетное значение удельного импульса для ракетного топлива, содержащего 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид, приведено в работе [6]. Оно оказалось заметно выше, чем для других топлив с высокоэнтальпийными окислителями на базе CNO-соединений, равно как и для топлив, содержащих перспективные бесхлорные окислители (динитрамид аммония и нитроформат гидразина) [7].

Фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (ФТДО) — характерный представитель нового типа стабильных полиазотистых соединений, содержащих уникальную комбинацию из двух непосредственно связанных друг с другом diazenoxidных групп. Целый ряд работ посвящен синтезу ФТДО, изучению

Работа выполнена при финансовой поддержке одного из авторов (В. Г. Киселёва) в рамках проекта INTAS № 06-1000014-6324.

его спектроскопических и термодинамических свойств [4, 5, 8–10]. При этом достоверные литературные данные для такого важного параметра, как энтальпия образования ФТДО, практически отсутствуют; существуют только некоторые противоречивые оценки (730 и 995 ккал/кг [6]). Этот факт отражает отсутствие в литературе детальных и обоснованных данных по энергетическим характеристикам (энтальпии образования, барьерам реакций) сравнительно недавно синтезированных высокоэнергетических соединений. Учитывая большие трудности экспериментирования с такими веществами (высокая чувствительность, способность реагировать с непредельными углеводородами, основаниями, эпоксидными смолами, свободными радикалами, а также ограниченно доступные количества вещества), представляется целесообразным проводить детальные теоретические исследования, направленные на установление структуры соединений и определение их энергетических характеристик.

В связи с бурным прогрессом вычислительной техники в последнее время стали доступными квантово-химические расчеты высокого уровня, которые дают достаточную информацию (об электронной энергии молекул, частотах нормальных колебаний и т. д.) для вычисления необходимых термодинамических параметров. При этом различные термодинамические характеристики, в том числе энтальпию образования, можно рассчитать с точностью, близкой к экспериментальной. Данная работа посвящена расчету структуры, ИК-спектров и энтальпии образования ФТДО с использованием современных квантово-химических методов и многоуровневых методик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ

Методы теоретических расчетов

Наиболее точные на настоящий момент квантово-химические расчеты энергетических и термодинамических характеристик веществ проводят с использованием так называемых многоуровневых квантово-химических методик. Лучшие из них позволяют рассчитывать такие свойства, как теплота образования, высота потенциального барьера, тепловой эффект

реакции, с точностью, близкой к экспериментальной ($\approx 1 \div 2$ ккал/моль) [11–13].

В ходе таких вычислений, как правило, сначала оптимизируют геометрию молекулы и определяют частоты нормальных колебаний с использованием методов низкого уровня (HF, MP2 или одним из методов теории функционала плотности, DFT), приемлемых в плане затрат компьютерных ресурсов. Затем для оптимизированной геометрии одним из трудоемких пост-хатри-фоковских методов со стандартным базисом вычисляется электронная энергия, к которой добавляется несколько аддитивных поправок на неполноту базиса, вычисление которых также довольно трудоемко. В настоящее время наиболее широко известны предложенные Дж. Поплом методы G1–G3 [11, 12], также неплохие результаты показывает семейство методов CBS-Q [13], разработанных группой Дж. Петерсона.

Полученные таким способом расчеты результаты имеют точность, достаточную для расчетов термодинамических характеристик соединений и процессов. Например, расчеты [11], проведенные методом G3 на стандартном наборе тестовых молекул G2, дали среднее абсолютное отклонение 1.02 ккал/моль для энергии атомизации [12]. Согласно расчету методом CBS-QB3 [13] эта величина составляет 0.87 ккал/моль.

Стандартным для ФТДО является твердое состояние, однако описанные выше высокоточные квантово-химические расчеты возможны только для газовой фазы. Поэтому в данной работе проведены расчеты энтальпии образования ФТДО в газовой фазе при температуре 298 К и давлении $p = 1$ атм ($\Delta H_{f,298}^{gas}$) с использованием наиболее точных на настоящий момент методов G2 [11], G3 [12] и CBS-QB3 [13]. Энтальпия образования ФТДО в стандартном состоянии (ΔH_f^0) была определена с использованием теоретически рассчитанной величины $\Delta H_{f,298}^{gas}$ и экспериментально измеренной теплоты (энтальпии) сублимации ΔH_{subl} :

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_{f,298}^{gas} - \Delta H_{subl}. \quad (1)$$

Энтальпию образования в газовой фазе вычисляли следующим образом:

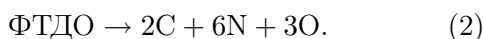
$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^{gas}(M) = & E_{el}(M) + ZPVE(M) + \\ & + [H_{298}(M) - H_0(M)] - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \sum_i^{products} \left\{ E_{el}(X_i) + ZPVE(X_i) + \right. \\
 & \quad \left. + [H_{298}(X_i) - H_0(X_i)] \right\} + \\
 & \quad + \sum_i^{products} \Delta H_{f,298}^0(X_i),
 \end{aligned}$$

где $E_{el}(M)$ — полная электронная энергия молекулы, вычисленная квантово-химическими методами; $E_{el}(X_i)$ — электронная энергия конечного продукта распада i , рассчитанная аналогичным образом; ZPVE — энергия нулевых колебаний молекулы ($\sum h\nu_i/2$, h — постоянная Планка, ν_i — частоты нормальных колебаний молекул); $H_{298}(X) - H_0(X)$ — термическая поправка к энтальпии; $\Delta H_{f,298}^0(X_i)$ — экспериментальное значение энтальпии образования вещества i .

Таким образом, для расчета $\Delta H_{f,298}^{gas}(M)$ по указанной методике достаточно из суммарной энтальпии образования продуктов реакции $\sum_i^{products} \Delta H_{f,298}^0(X_i)$ вычесть теплоту реакции $M \rightarrow \sum X_i$. Значения $\Delta H_{f,298}^0(X_i)$ взяты из базы данных Национального института стандартов [14].

Обычно в качестве X_i выбираются атомы, из которых состоит данная молекула. В рассматриваемом случае это реакция атомизации



Мы также рассчитывали величину $\Delta H_{f,298}^{gas}(M)$, используя расчетные данные для теплоты другой реакции:



Для анализа точности расчета частот, используемых при определении термической поправки к энтальпии, проведено сравнение ИК-спектров ФТДО и его изотопозамещенных производных, рассчитанных методами MP2 и V3LYP [15, 16], с имеющимися литературными данными [4]. Отметим, что именно эти методы расчета термодинамических свойств применяют для оптимизации геометрии в многоуровневых методиках. Во всех расчетах использовался пакет программ Gaussian-98 [17].

Определение энтальпии сублимации

Для экспериментального определения энтальпии сублимации ФТДО проводили измерения упругости его паров на манометрической установке с манометром Бурдона. Навеску образца массой 100 мг помещали в реакционный сосуд, который вакуумировали до остаточного давления менее 1 Торр. Зависимость давления паров ФТДО от температуры аппроксимировали уравнением Клапейрона — Клаузиуса

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{subl}}{RT} + \text{const}. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация геометрии и расчет ИК-спектров

Результаты расчетов геометрии ФТДО представлены на рис. 1, молекула является плоской. Длины связей, рассчитанные методом MP2/6-31G(d) (используется в методах G2 и G3) и методом V3LYP/6-31G(d) (используется в CBS-QB3), достаточно близки друг к другу (наибольшее отклонение не превышает 0.03 Å). Характерные длины связей (рис. 1) находятся также в хорошем согласии с рентгеноструктурными данными [4], расхождения не превышают 0.03 Å. При этом результаты метода V3LYP лучше согласуются с экспериментом.

Было проведено сравнение колебательных спектров и изотопических сдвигов в них, рассчитанных методом V3LYP, с измеренными экспериментально [4]. Для сравнения брали наиболее интенсивные линии, для которых наблюдался существенный изотопический сдвиг

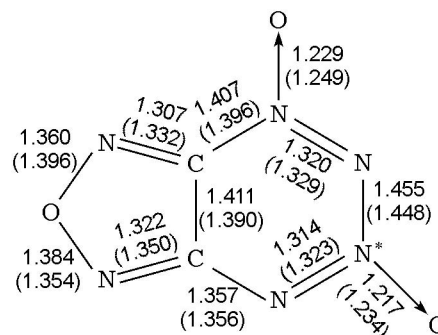


Рис. 1. Рассчитанные методами V3LYP/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) (значения в скобках) длины связей (в ангстремах) в молекуле ФТДО

при замещении атома азота в тетразиновом фрагменте (отмечен звездочкой на рис. 1) на изотоп ^{15}N . Результаты сравнения приведены в табл. 1. Как следует из таблицы, расчет колебательных частот демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными.

Расчеты энтальпии образования в газовой фазе

Результаты расчетов $\Delta H_{f,298}^{gas}$ (ФТДО) с использованием реакций (2) и (3) приведены в табл. 2. Разброс результатов от ≈ 169 до ≈ 174 ккал/моль. Несколько выбивается из общего ряда результат расчета методом G3 с использованием реакции атомизации (2) (178.5 ккал/моль). Среднее значение энтальпии образования ФТДО в газовой фазе составляет, таким образом, $\Delta H_{f,298}^{gas} = 172.6$ ккал/моль. Точность определения этой величины можно оценить как разброс результатов, полученных различными методами (± 3 ккал/моль).

Как уже отмечалось, нами использованы наиболее точные на настоящий момент расчет-

ные методики. Однако с их помощью не удастся рассчитать энтальпию образования более сложных соединений, например производных ФТДО. С целью тестирования точности методов теории функционала плотности и возможности их применения для расчета свойств более сложных систем энтальпия образования ФТДО была рассчитана также по реакции атомизации (2) методом V3LYP/6-311G(d,p). Полученная величина $\Delta H_{f,298}^{gas} = 185.0$ ккал/моль более чем на 10 ккал/моль превышает среднее значение. При использовании расчетной энтальпии реакции (3) получено $\Delta H_{f,298}^{gas} = 164.4$ ккал/моль. Следует отметить, что метод V3LYP значительно завышает энтальпии образования и в случае нитроалканов [18]. Таким образом, разброс данных, вычисленных методом V3LYP, достаточно велик и эти количественные оценки существенно отличаются от результатов наиболее точных методов, поэтому результаты расчетов менее затратными методами теории функционала плотности могут быть использованы только для полуколичественных оценок.

Таблица 1
Наиболее интенсивные линии ИК-спектра ФТДО и его изотопозамещенного аналога, см^{-1}

Расчет V3LYP/6-31G(d)		Эксперимент [4]	
ФТДО	^{15}N (ФТДО)	ФТДО	^{15}N (ФТДО)
1 556	1 538	1 548	1 538
1 507	1 502	1 517	1 507
1 411	1 409	1 420	1 415
1 123	1 116	1 148	1 141
1 592	1 583	1 589	1 589
668	655	676	662

Примечания. Для расчетных частот использован стандартный масштабирующий множитель 0.9614 [13].

Таблица 2
Результаты расчетов энтальпии образования ФТДО различными квантово-химическими методами

Реакция	$\Delta H_{f,298}^{gas}$, ккал/моль		
	метод G2	метод G3	метод CBS-QB3
2	173.9	178.5	170.5
3	172.2	171.7	168.8

Определение энтальпии сублимации

Температурная зависимость давления паров ФТДО была изучена в диапазоне $40 \div 80$ °C с шагом 10 °C, и результаты аппроксимированы уравнением (4) (рис. 2). Определенная таким способом энтальпия сублимации

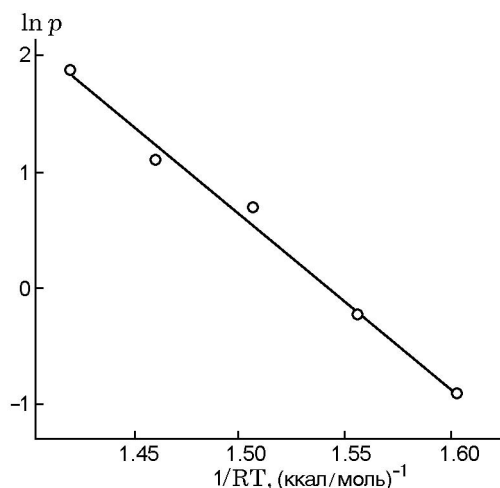


Рис. 2. Зависимость давления паров ФТДО от температуры

ФТДО составляет $\Delta H_{subl}(\text{ФТДО}) = 15.1 \pm 0.8$ ккал/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, расчет по формуле (1) дает значение энтальпии образования ФТДО в стандартном состоянии $\Delta H_f^0(\text{ФТДО}) = 158 \pm 4$ ккал/моль или 1010 ± 26 ккал/кг. Данное значение в пределах точности совпадает с одной из величин, использованных в работе [6] (995 ккал/кг). Можно ожидать, что удельный импульс топлива на базе ФТДО должен быть близок к рассчитанному в [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Долганова Г. П. Зависимость между химическим составом, теплосодержанием и удельным импульсом смесового твердого ракетного топлива в оптимизированных по энергетике составах // Хим. физика. 1998. Т. 17, № 7. С. 87–94.
2. Комаров В. Ф., Шандаков В. А. Твердые топлива, их особенности и области применения // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 2. С. 30–34.
3. Талавар М. Б., Сивабалан Р., Астана Ш. Н., Сингх Х. Новые сверхмощные энергетические материалы // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 29–45.
4. Резчикова К. И., Чураков А. М., Шляпочников В. А., Тартаковский В. А. Спектроскопическое исследование конденсированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 11. С. 2187–2189.
5. Rezchikova K. I., Churakov A. M., Shlyapochnikov V. A., Tartakovskii V. A. 1,2,3,4-Tetrazine 1,3-di-N-oxides. Novel high nitrogen compounds: vibrational spectra and structure // Mend. Comm. 1995. N 3. P. 100–102.
6. Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Соголаснова С. И. Зависимость удельного импульса композиций ракетных топлив, содержащих окислители на базе атомов С, N и O, от энтальпии образования и элементного состава окислителя // Хим. физика. 2004. Т. 23, № 5. С. 75–81.
7. Талавар М. Б., Сивабалан Р., Аннияппан М. и др. Новые тенденции в области создания перспективных высокоэнергетических материалов // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43, № 1. С. 72–75.
8. Churakov A. M., Ioffe S. L., Tartakovskii V. A. Synthesis of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-di-N-oxide // Mend. Comm. 1995. N 6. P. 227–228.
9. Зеленов В. П., Сысолятин С. В., Лобанова А. А. Получение и свойства диазен-N-оксидов на основе 3-амино-4-нитрофуразана // Материалы всерос. конф. <Энергетические конденсированные системы>, Черноголовка. М.: Янус-К, 2002.
10. Зеленов В. П., Сысолятин С. В., Лобанова А. А. Критерии формирования 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидного цикла // Материалы II всерос. конф. <Энергетические конденсированные системы>, Черноголовка. М.: Янус-К, 2004.
11. Curtiss L. A., Raghavachari K., Trucks G. W., Pople J. A. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 7221–7331.
12. Curtiss L. A., Raghavachari K., Redfern P. C., et al. Gaussian-3 theory for molecules containing first- and second-row atoms // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7764–7786.
13. Montgomery J., Frisch M., Ochtersky J., Peterson G. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 2822–2827.
14. База данных Национального института стандартов (www.nist.gov).
15. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.
16. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785–789.
17. Frisch M. J., et al. Gaussian 98, Revision A.6. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1998.
18. Киселев В. Г., Грицан Н. П. Теоретическое исследование влияния химической структуры нитроалканов на механизм и кинетику их термического разложения // Хим. физика. 2006. Т. 25, № 10. С. 54–61.

Поступила в редакцию 25/XI 2006 г.