

پیش‌بینی خواص الکترونی و طیفی حد واسط‌های نایترنی تولیدشده از تجزیه حرارتی

ماده منفجره سیانوریک‌تری‌آزید با استفاده از محاسبات MP2 و DFT

مهدی زمانی*

استادیار گروه شیمی آلی، دانشگاه دامغان، ایران.

(تاریخ وصول: ۹۸/۰۳/۲۷ - تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۶/۱۵)

Investigation of Electronic and Spectral Properties of Nitrene Intermediates Produced by Thermal Decomposition of Cyanuric Triazide Explosive using DFT and MP2 Calculations

Mehdi Zamani*

Assistant professor of Department of organic chemistry, Damghan University, Iran.

(Received: Jun. 17, 2019 - Accepted: Sep. 06, 2019)

Abstract

Objective: Cyanuric triazide (C_3N_{12}) is an environmentally friendly and low toxicity organic primary explosive. Thermal decomposition of this compound produces a number of nitrene intermediates, which identification of these compounds is important for discovery of highly reactive energetic molecules. In this paper, density functional theory (DFT) B3LYP/6-311++G(2d,p) method and second order Møller-Plesset perturbation theory MP2/6-311++G(2d,p) were used to study structure, stability and prediction of electronic and spectral properties of these intermediates. These results were compared with experimental data reported for some of these compounds. According to the results, nitrene intermediate 1 (C_3N_{10}) has triplet spin multiplicity in its most stable state; while nitrene intermediates 2 (C_3N_8) and 3 (C_3N_6) are more stable in quintet and septet spin multiplicities, respectively. The calculated molecular orbital diagrams, infrared (IR) and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance (^{15}N NMR) spectra provide useful information for identification of these compounds. Strong absorption bands related to in-plane vibrations of triazine ring in IR spectra of nitrene intermediates 1-3 were shifted to lower frequencies than that for cyanuric triazide molecule. Also, absorption bands related to vibrations of azide group in IR spectrum of nitrene intermediate 3 were completely disappeared. The ^{15}N NMR spectrum of cyanuric triazide has four different chemical shifts in 134, 248, 257, and 271 ppm. The peak appearing in 248 ppm is related to nitrogen atoms of the triazine ring and others are related to nitrogen atoms of azide group. A new peak for nitrogen atom of nitrene substituent appeared at about 450 ppm in nitrene intermediates 1-3.

Keywords: Cyanuric Triazide, Nitrene Intermediate, DFT and MP2 Calculations, IR and NMR Spectroscopy.

چکیده

مقدمه: سیانوریک‌تری‌آزید (C_3N_{12}) یک ماده منفجره اولیه آلی دوستدار محیط‌زیست و با سمیت کم است. تجزیه حرارتی این ترکیب باعث تولید تعدادی از حد واسط‌های نایترنی می‌شود که شناسایی این ترکیبات برای کشف مولکول‌های پراورژی بسیار واکنش‌پذیر مهم است. در این مقاله از نظریه تابعی چگالی (DFT) روش B3LYP/6-311++G(2d,p) و نظریه اختلال مولر-پلست مرتبه دوم MP2/6-311++G(2d,p) برای مطالعه ساختار، پایداری و پیش‌بینی خواص الکترونی و طیفی این حد واسط‌ها استفاده شد. این نتایج با داده‌های تجربی گزارش‌شده در مورد برخی از این ترکیبات مقایسه گردید. بر اساس نتایج به دست آمده، حد واسط نایترنی ۱ (C_3N_{10}) در پایدارترین حالت خود چندگانگی اسپین سه‌تایی دارد؛ درحالی‌که حد واسط‌های نایترنی ۲ (C_3N_8) و ۳ (C_3N_6) به ترتیب در حالت‌های اسپینی پنج‌تایی و هفت‌تایی پایدارتر هستند. نمودارهای اوربیتال مولکولی و طیف‌های زیرقرمز (IR) و رزونانس مغناطیس هسته نیتروژن-۱۵ (^{15}N NMR) محاسبه‌شده، اطلاعات مفیدی برای شناسایی این ترکیبات فراهم کرد. نوارهای جذبی قوی مربوط به ارتعاشات درون صفحه‌های حلقه تری‌آزین در طیف‌های IR حد واسط‌های ۱-۳ نسبت به مولکول سیانوریک‌تری‌آزید به سمت فرکانس‌های پایین‌تر جابجا شد. همچنین، نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات گروه آزید در طیف IR حد واسط نایترنی ۳ به‌طور کامل محو گردید. طیف ^{15}N NMR سیانوریک‌تری‌آزید چهار جابجایی‌های شیمیایی متفاوت در ۱۳۴، ۲۴۸، ۲۵۷ و ۲۷۱ ppm دارد. پیک ظاهرشده در ۲۴۸ ppm مربوط به اتم‌های نیتروژن حلقه تری‌آزین و سایر پیک‌ها مربوط به اتم‌های نیتروژن گروه آزید است. یک پیک جدید مربوط به اتم نیتروژن استخلاف نایترن در حوالی ۴۵۰ ppm در حد واسط‌های ۱-۳ پدیدار گردید.

واژگان کلیدی: سیانوریک‌تری‌آزید، حد واسط نایترن، محاسبات DFT و MP2، طیف‌سنجی IR و NMR.

*Corresponding Author: Mahdi Zamani

Email: m.zamani@du.ac.ir

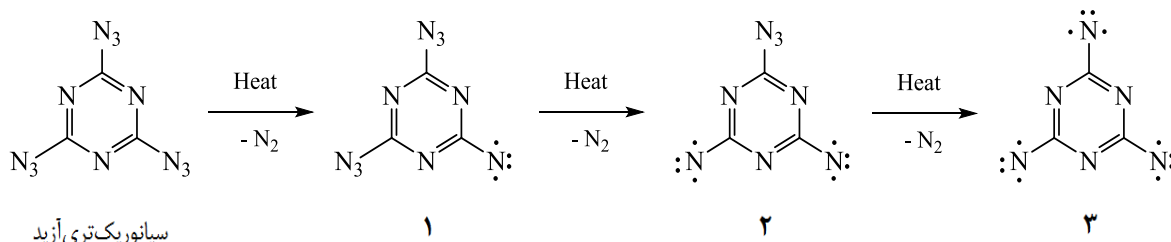
مقدمه

(AgN_3) و جیوه فولمینات ($\text{Hg}(\text{ONC})_2$) مثال‌هایی از مواد منفجره اولیه با سمیت بالا هستند که در مهمات نظامی و کلاهک‌های انفجاری تجاری بسیار استفاده می‌شوند. البته استفاده از برخی از آن‌ها مانند جیوه فولمینات در بیشتر کشورهای دنیا ممنوع شده است [۲].

بزرگ‌ترین مسئله زیست‌محیطی مرتبط با چاشنی‌های انفجاری محتوای فلز سنگین سرب آن‌ها است که می‌تواند خطرات قابل توجهی برای سلامتی انسان داشته باشد. سیانوریک‌تری‌آزید ($6,4,2$ -تری‌آزیدو- $5,3,1$ -تری‌آزین) با فرمول مولکولی C_3N_{12} (شکل ۱) می‌تواند به‌عنوان جایگزین ماده منفجره سرب آزید استفاده شود. سیانوریک‌تری‌آزید به‌عنوان یک ماده منفجره اولیه آلی دوستدار محیط‌زیست و با سمیت کم شناخته شده است [۲].

مواد منفجره نظامی شامل مواد منفجره، ترکیبات پرانرژی یا فرمولاسیون‌هایی هستند که در مهمات نظامی استفاده می‌شوند. مواد منفجره اولیه بسیار سریع از احتراق به انفجار انتقال پیدا می‌کنند و به‌طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به حرارت، جرقه، ضربه یا اصطکاک حساس هستند و به‌راحتی منفجر می‌شوند. این مواد هم مقدار زیادی گرما و هم موج شوک ایجاد می‌کنند که موجب انفجار مواد منفجره ثانویه با حساسیت کمتر می‌شوند [۱].

ورود مواد زائد حاصل از فرایند انفجار به داخل محیط منجر به آلودگی زیست‌محیطی می‌شود. لذا اخیراً تلاش‌های هماهنگ شده‌ای برای تولید مواد منفجره سازگار با محیط‌زیست با کاهش یا حذف اجزای آلاینده‌های آن‌ها صورت گرفته است. سرب آزید ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$)، نقره آزید



شکل ۱. تولید حد واسط‌های نایترنی ۱-۳ از تجزیه حرارتی سیانوریک‌تری‌آزید

تجزیه حرارتی سیانوریک‌تری‌آزید باعث تولید تعدادی از حد واسط‌های نایترنی می‌شود (شکل ۱) که با استفاده از روش‌های دستگاهی آنالیز توزین حرارتی^۱ (TGA)، طیف‌سنجی

سیانوریک‌تری‌آزید با تزریق آهسته پودر سیانوزن کلرید به محلول آبی سدیم آزید با خنک‌سازی مؤثر واکنش تهیه می‌شود [۴،۳]. این ترکیب همچنین از واکنش $6,4,2$ -تری‌هیدرازینو- $5,3,1$ -تری‌آزین با سدیم نیتريت در محیط اسیدی تشکیل شده است [۴].

1. Thermogravimetric analysis

لحظه‌ای در خلأ^۵ (FVP) یک روش بسیار باارزش برای تولید نایترن‌ها از آزیدها، تری-آزول‌ها و تترازول‌ها و مطالعه بازآرایی‌های حرارتی آنها است [۱۰].

پیش‌بینی پایداری حد واسط‌های تولیدشده در یک واکنش شیمیایی برای مطالعه عملکرد و طراحی مکانیسم آن واکنش ضروری است. به‌طور معمول، شیمی محاسباتی در این زمینه نقش مهمی ایفا می‌کند [۱۱-۱۵]. روش‌های سنتزی بالقوه را می‌توان با تجزیه و تحلیل مشابهی ارزیابی کرد که برای ارزیابی مسیرهای پایداری و تجزیه استفاده می‌شوند. شناسایی و تشخیص اغلب حد واسط‌های تولیدشده در واکنش‌های شیمیایی موضوعاتی کلیدی در کشف مولکول‌های جدید هستند و طیف‌های نظری پیش‌بینی شده می‌تواند به این فرایند کمک کند. اخیراً نویسنده این مقاله از نظریه تابعی چگالی^۶ (DFT) برای مطالعه ترمودینامیکی واکنش‌های گرماکافت و تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید در حالت گازی و محلول استفاده کرده است [۱۵]. در این مقاله از محاسبات DFT و نظریه اختلال مولر-پلست مرتبه دوم^۷ (MP2) برای مطالعه ساختار، پایداری و پیش‌بینی خواص الکترونی و طیفی حد واسط‌های نایترنی تولیدشده در واکنش تجزیه حرارتی ماده منفجره سیانوریک‌تری‌آزید استفاده می‌شود. شناسایی این ترکیبات برای کشف مولکول‌های پرنرژی بسیار واکنش‌پذیر

جرمی و طیف‌سنجی زیرقرمز^۱ (IR) موردبررسی قرار گرفته است [۵]. همچنین، تولید مرحله به مرحله مونونایترن ۱، دی‌نایترن ۲ و تری‌نایترن ۳ از نورکافت سیانوریک‌تری‌آزید توسط طیف‌سنجی IR و رزونانس پارامغناطیسی الکترون^۲ (EPR) تأیید شده است [۶].

نایترن‌ها آنالوگ‌های نیتروژنی کاربن‌ها هستند که در آنها اتم نیتروژن دارای شش الکترون در لایه ظرفیت است؛ مانند کاربن‌ها، احتمال وجود دو حالت اسپین سه‌تایی^۳ و یکتایی^۴ برای نایترن‌ها وجود دارد؛ بسته به اینکه آیا دو الکترون غیرپیوندی اسپین‌های خود را به صورت جفت یا موازی ایجاد می‌کنند. حالت سه‌تایی معمولاً حالت پایه است و به‌طور قابل ملاحظه‌ای پایدارتر از حالت یکتایی است [۷].

معمول‌ترین روش تشکیل نایترن‌ها تجزیه نوری یا حرارتی آزیدها است [۸]. تجزیه حرارتی آزیدها در ابتدا نایترن یکتایی تولید می‌کند که می‌تواند با حلال واکنش دهد یا در داخل سیستم عبور کند تا به حالت پایه سه تایی تبدیل شود. درحالی‌که تجزیه نوری آزیدها می‌تواند هر دو نوع نایترن یکتایی و سه‌تایی را ایجاد کند [۷]. اخیراً تشکیل آریل نایترن‌ها از نورکافت آریل تترازول‌ها گزارش شده است [۹]. همچنین، تجزیه حرارتی

5. Flash vacuum pyrolysis
6. Density functional theory
7. Second order Møller-Plesset perturbation theory

1. Infrared spectroscopy
2. Electron paramagnetic resonance spectroscopy
3. Triplet
4. Singlet

مهدی زمانی: پیش‌بینی خواص الکترونی و طیفی حد واسط‌های نایترنی تولیدشده از تجزیه حرارتی ماده منفجره ...

مهم است. اوربیتال مولکولی اشغال نشده (لومو)^۳ و مقدار

اختلاف انرژی بین هومو-لومو که شکاف انرژی (ΔE_{gap}) نامیده می‌شود، همراه با تصاویر اوربیتال مولکولی و چگالی اسپین مورد بررسی قرار گرفت.

جابجایی‌های شیمیایی طیف رزونانس مغناطیس هسته^۴ نیتروژن ($^{15}\text{N NMR}$) توسط روش اوربیتال اتمی مستقل پیمان^۵ (GIAO) B3LYP/6- در سطح نظری DFT-311++G(2d,p) محاسبه شد. روش GIAO به‌طور گسترده برای محاسبه جابجایی‌های شیمیایی انواع مختلفی از ترکیبات استفاده شده است [۱۱]. در این طیف‌ها از آمونیاک به‌عنوان ترکیب مرجع استاندارد استفاده گردید.

بحث و نتیجه‌گیری

بهینه‌سازی هندسی سیانوریک‌تری‌آزید و حد واسط‌های نایترنی^{۳-۱} در سطوح نظری B3LYP و MP2 و با استفاده از مجموعه پایه 6-311++G(2d,p) انجام شد. هندسه بهینه‌شده این ترکیبات در حالت پایه (به ترتیب با چندگانگی اسپین یکتایی، سه‌تایی، پنج‌تایی^۶ و هفت‌تایی^۷) همراه با پارامترهای ساختاری محاسبه‌شده شامل طول پیوندها و زوایای پیوندی در شکل ۲ نشان داده شده است.

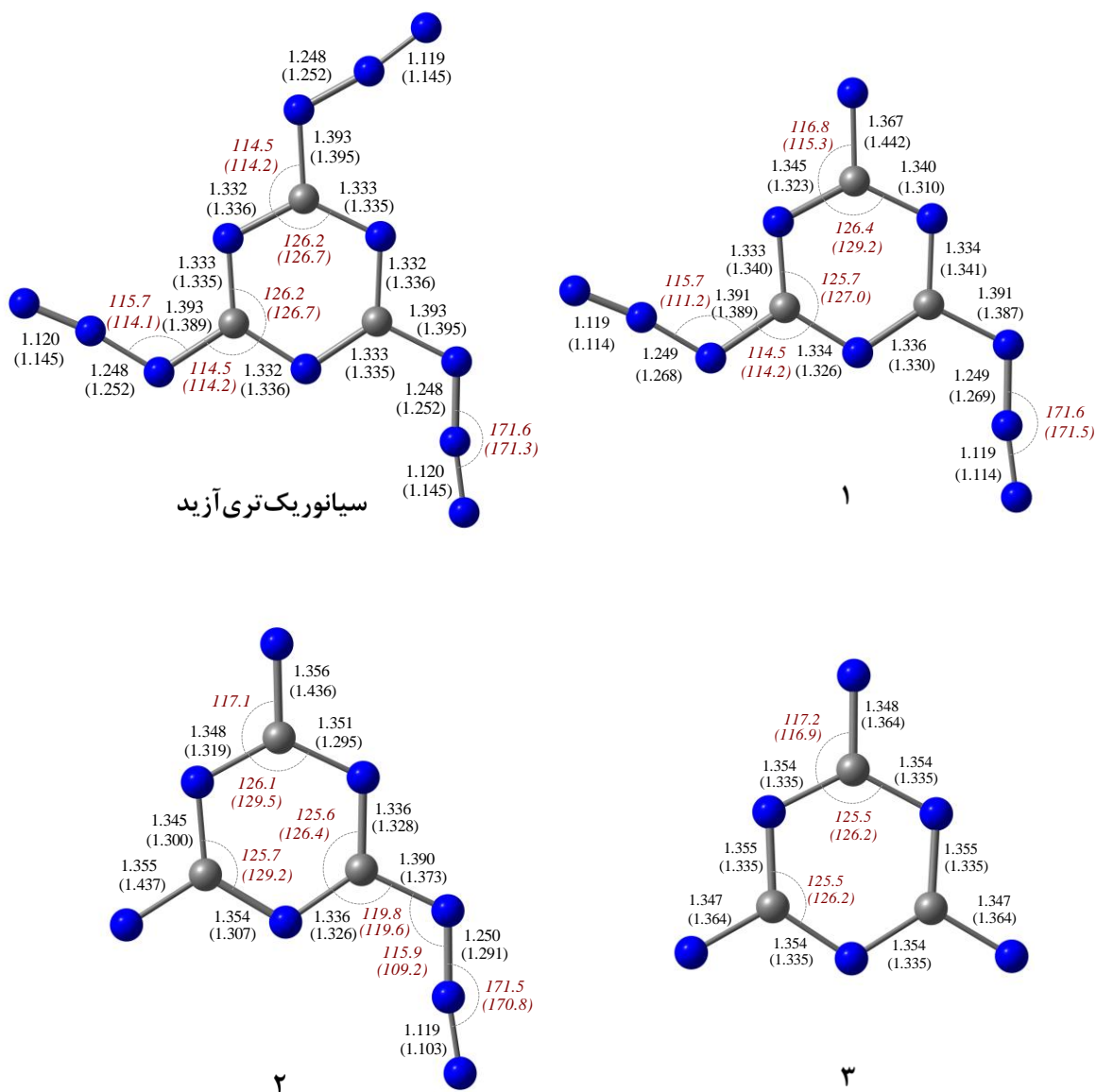
3. Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)
4. Nuclear magnetic resonance
5. Gauge-independent atomic orbital
6. Quintet
7. Septet

بخش نظری

نظریه تابعی چگالی (DFT) در حال حاضر روش کوانتومی استاندارد برای بهینه‌سازی هندسه مولکول و محاسبه فرکانس‌های ارتعاشی است. این روش به‌طور معمول برای بررسی سطوح انرژی پتانسیل، مشخص کردن حالت‌های گذار و حد واسط‌های یک واکنش شیمیایی استفاده می‌شود. تابع هیبریدی B3LYP که به‌طور گسترده استفاده می‌شود، برای مطالعه مولکول‌های پرانرژی و واکنش‌های آنها کاملاً موفقیت‌آمیز بوده است [۲]. همچنین مجموعه‌های پایه زتای دوگانه تقویت‌شده توسط توابع نفوذی و قطبشی برای بهینه‌سازی هندسه مولکول‌های پرانرژی توصیه شده‌اند [۲].

در این مقاله از روش‌های B3LYP و MP2، مجموعه پایه 6-311++G(2d,p) و نرم‌افزار گوسین ۰۹ (نسخه D.01، ۲۰۱۳) [۱۶] برای انجام همه محاسبات استفاده گردید. ساختار هندسی بهینه و فرکانس‌های ارتعاشی ترکیبات مورد مطالعه در حالت‌های اسپینی مختلف برای بررسی ماهیت نقاط دارای کمینه انرژی و پیش‌بینی طیف زیرقرمز (IR) محاسبه شد. برای مطالعه خواص الکترونی ترکیبات مورد نظر، قسمتی از نمودارهای اوربیتال مولکولی شامل بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده (هومو)^۱ اوربیتال مولکولی اشغال‌شده با تک الکترون (سومو)^۲ پایین‌ترین

1. Highest occupied molecular orbital (HOMO)
2. Singly occupied molecular orbital (SOMO)



شکل ۲. ساختار بهینه سیانوریک تری آزید و حد واسطه‌های نایترنی ۱-۳ در حالت پایه محاسبه شده توسط روش‌های B3LYP/6-311++G(2d,p) و MP2/6-311++G(2d,p) (در پرانتز)

روش B3LYP نشان داد که طول پیوند C-N حلقه تری آزین در حد واسطه‌های نایترنی ۱-۳ نسبت به مولکول سیانوریک تری آزید بلندتر است؛ اما روش MP2 طول پیوندهای کوتاه تری را پیش بینی نمود. به طور مثال، طول پیوندهای

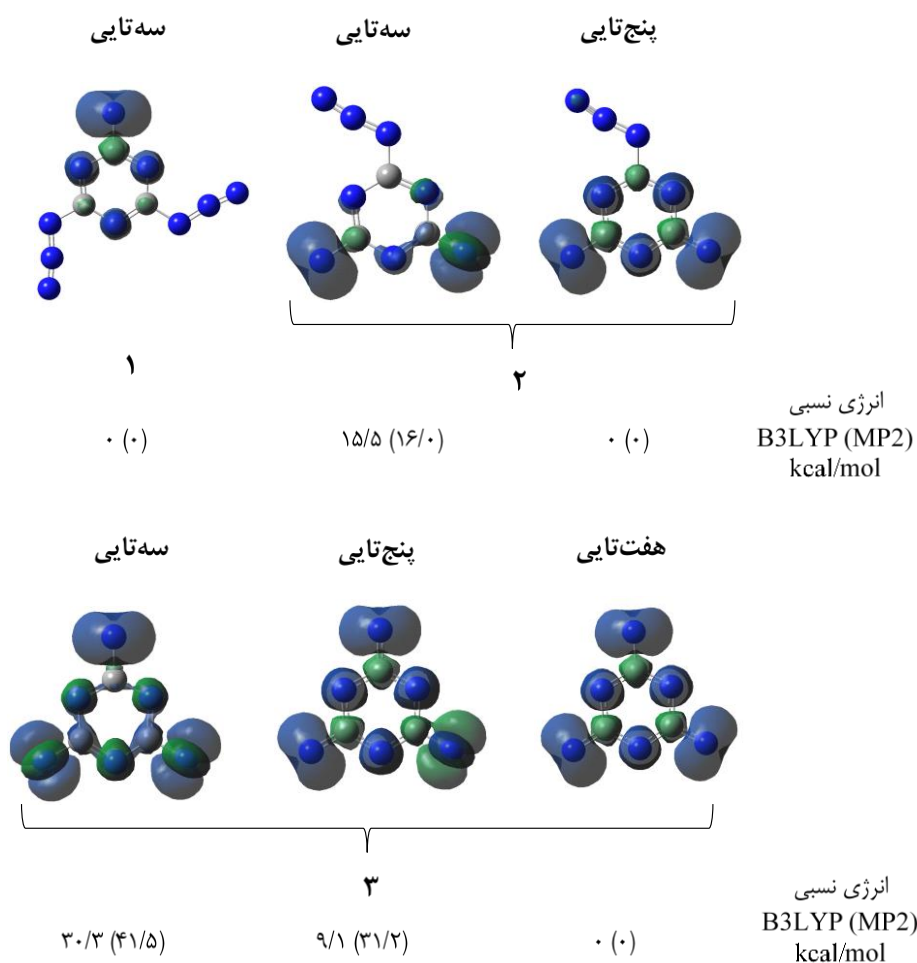
بر اساس روش‌های B3LYP و MP2 (در پرانتز)، طول پیوندهای C-N حلقه تری آزین در مولکول سیانوریک تری آزید به صورت یک درمیان به صورت $1/332$ ($1/336$) و $1/333$ ($1/335$) است. محاسبات انجام شده با

مولکول سیانوریک‌تری‌آزید و تبدیل آن‌ها به نایترن، تغییرات ساختاری قابل توجهی در حلقه تری‌آزین ایجاد می‌شود.

انرژی نسبی حد واسط‌های نایترنی ۱-۳ در حالت‌های اسپینی مختلف که توسط روش‌های محاسباتی B3LYP و MP2 (در پرانتز) با استفاده از مجموعه پایه 6-311++G(2d,p) در حالت گازی محاسبه شده‌اند در شکل ۳ نشان داده شده است. حد واسط نایترنی ۱ در پایدارترین حالت به صورت سه‌تایی است؛ درحالی‌که حد واسط‌های نایترنی ۲ و ۳ به ترتیب در حالت‌های اسپینی پنج‌تایی و هفت‌تایی پایدارتر هستند. اختلاف انرژی بین حالت‌های اسپینی سه‌تایی و پنج‌تایی در ترکیب ۲ با استفاده از روش B3LYP، ۱۵/۵ kcal/mol محاسبه شد که بسیار نزدیک به مقدار ۱۶/۰ kcal/mol پیش‌بینی شده توسط روش MP2 است. همچنین بر اساس محاسبات B3LYP، اختلاف انرژی بین حالت‌های اسپینی سه‌تایی و پنج‌تایی با هفت‌تایی در ترکیب ۳ به ترتیب ۳۰/۳ و ۹/۱ kcal/mol پیش‌بینی گردید. درحالی‌که مقادیر تخمین زده شده توسط روش MP2 به ترتیب ۴۱/۵ و ۳۱/۲ kcal/mol است. این نتایج با شواهد تجربی گزارش شده در مورد چندگانگی اسپین حد واسط‌های نایترنی ۱-۳ در حالت پایه هم‌خوانی دارد (به ترتیب چندگانگی اسپین سه‌تایی، پنج‌تایی و هفت‌تایی) [۸].

C-N حلقه تری‌آزین متصل به استخلاف نایترن (N°) در حد واسط ۱ به ترتیب ۱/۳۴۰ (۱/۳۱۰) و \AA ۱/۳۴۵ (۱/۳۲۳) است. این مقادیر در مورد حد واسط ۲ شامل ۱/۳۴۸ (۱/۳۱۹)، ۱/۳۵۱ (۱/۲۹۵)، ۱/۳۴۵ (۱/۳۰۰) و \AA ۱/۳۵۴ (۱/۳۰۷) است. همچنین در مورد حد واسط ۳ مقادیر ۱/۳۵۴ (۱/۳۳۵) و \AA ۱/۳۵۵ (۱/۳۳۵) به دست آمد. بر اساس این محاسبات، فاصله پیوند بین استخلاف آزید (N_3) و حلقه تری‌آزین (پیوند C-N) در مولکول سیانوریک-تری‌آزید \AA ۱/۳۹۳ (۱/۳۹۵) است. درحالی‌که این فاصله در حد واسط‌های ۱ و ۲ کوتاه‌تر است (به ترتیب ۱/۳۹۱ (۱/۳۸۹) و \AA ۱/۳۸۷) و \AA ۱/۳۹۰ (۱/۳۷۳) است. همچنین بر اساس نتایج B3LYP، پیوندهای C-N بین استخلاف نایترن (N°) و حلقه تری‌آزین در حد واسط‌های نایترنی ۱-۳ کوتاه‌تر است؛ درحالی‌که روش MP2 پیوندهای بلندتری را پیش‌بینی کرد. برای نمونه در ترکیبات ۱-۳ به ترتیب ۱/۳۶۷ (۱/۴۴۲)، ۱/۳۵۶ (۱/۴۳۶) و \AA ۱/۳۴۸ (۱/۳۶۴) است.

بر اساس روش‌های B3LYP و MP2 (در پرانتز)، زوایای پیوندی N-C-N محاسبه شده برای حلقه تری‌آزین در مولکول سیانوریک-تری‌آزید $^{\circ}$ ۱۲۶/۲ (۱۲۶/۷) است. زوایای N-C-N تخمین زده شده برای حد واسط‌های نایترنی اندکی کوچک‌تر است؛ برای مثال $^{\circ}$ ۱۲۵/۵ (۱۲۶/۲) در حد واسط ۳. این نتایج نشان می‌دهد که با تجزیه گروه‌های آزید در

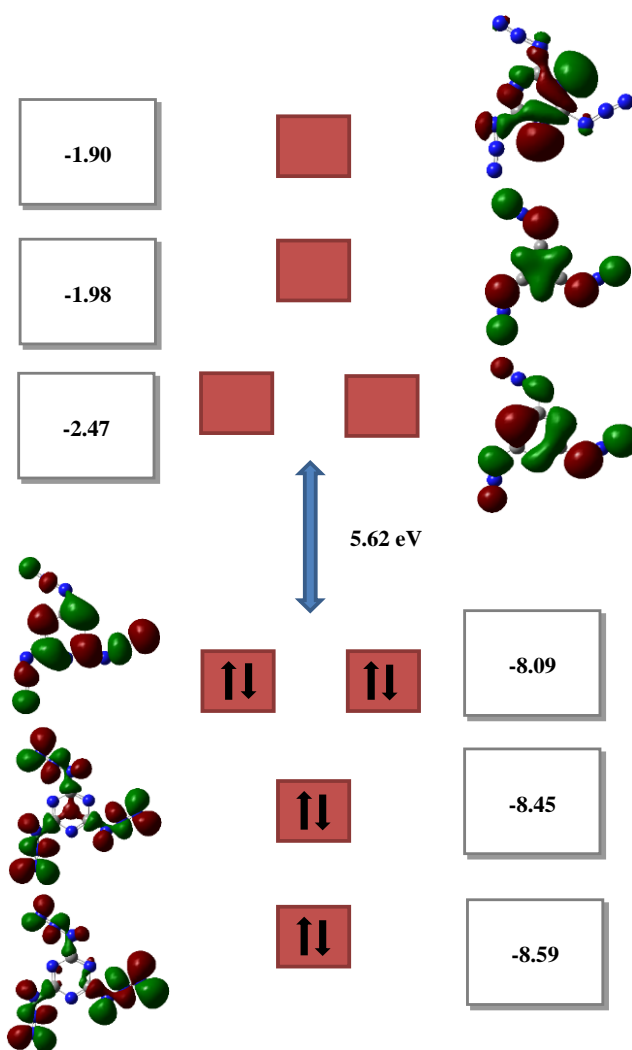


شکل ۳. چگالی اسپین و انرژی نسبی محاسبه شده برای حد واسطه‌های نایترنی ۱-۳ در حالت‌های اسپینی مختلف توسط روش-های B3LYP/6-311++G(2d,p) و MP2/6-311++G(2d,p) (در پرانتز)

چگالی اسپین محاسبه شده برای این ترکیبات عمدتاً بر روی استخلاف نایترن ($\cdot\text{N}\cdot$) متمرکز است که ماهیت رادیکالی این گونه‌ها را نشان می‌دهد. بر اساس تصاویر چگالی اسپین (شکل ۳)، الکترون‌ها در هر سه استخلاف نایترنی ($\cdot\text{N}\cdot$) تمایل دارند به صورت جفت نشده باشند. همچنین، ترکیبات دارای چگالی اسپین هم صفحه پایدارتر هستند.

بخشی از نمودار اوربیتال مولکولی سیانوریک‌تری‌آزید که با روش B3LYP/6-

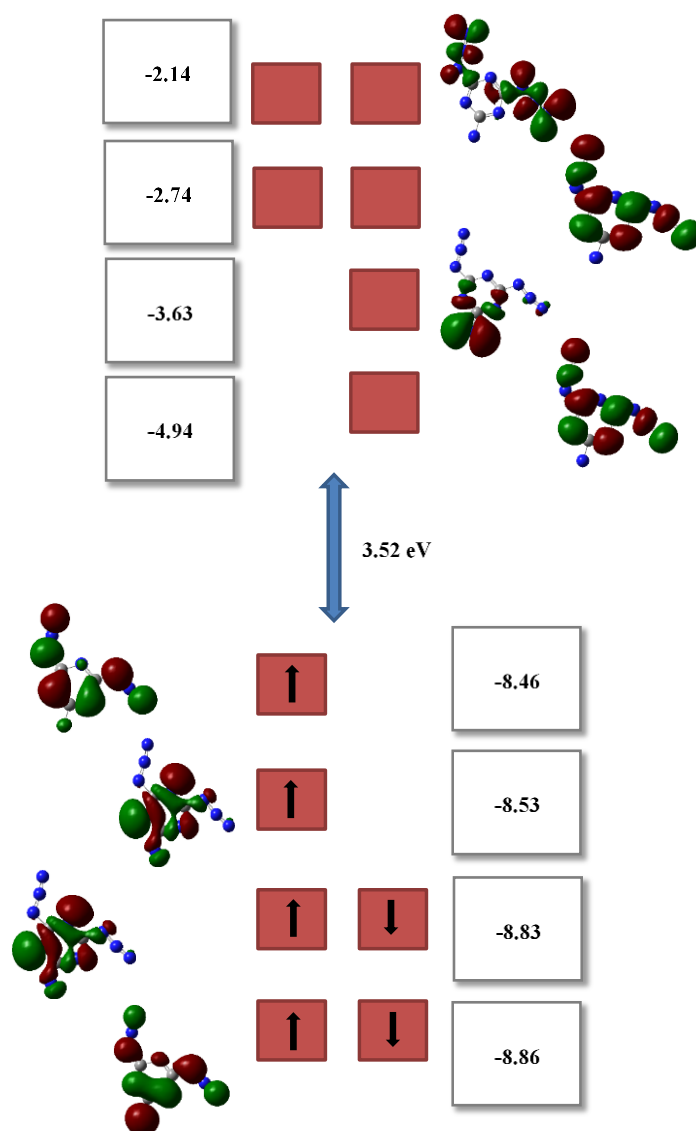
محاسبه شده در شکل ۴ نشان داده شده است. هومو و لومو این مولکول دو سطح هم‌تراز هستند که به ترتیب در $-۸/۰۹$ و $۲/۴۷ \text{ eV}$ واقع شده‌اند. شکاف انرژی بین این اوربیتال‌ها در سطح محاسباتی B3LYP، $۵/۶۲ \text{ eV}$ محاسبه شد. هومو و لومو سیانوریک‌تری-آزید در سطح نظری MP2 به ترتیب در $-۱۰/۷۶$ و $۱/۵۲ \text{ eV}$ واقع شده است و شکاف انرژی بین آن‌ها $۱۲/۲۸ \text{ eV}$ پیش‌بینی گردید.



شکل ۴. بخشی از نمودار اوربیتال مولکولی سیانوریک‌تری‌آزید در حالت پایه (یکتابی) در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p)

اشغال می‌شوند. ترازهای خالی معادل آن‌ها در ۴/۹۴- (لومو) و ۳/۶۳ eV- قرار دارند. شکاف انرژی این مولکول ۳/۵۲ eV تخمین زده شد. بر اساس محاسبات MP2، هومو و لومو به ترتیب در ۱۰/۰۱- و ۰/۱۲ eV واقع شده است و شکاف انرژی بین آن‌ها ۱۰/۱۳ eV پیش‌بینی گردید.

شکل ۵ بخشی از نمودار اوربیتال مولکولی حد واسط نایترونی ۱ در حالت پایه را نشان می‌دهد که توسط روش B3LYP/6-311++G(2d,p) محاسبه شده است. این مولکول یک ساختار پوسته‌باز^۱ با چندگانگی اسپین سه‌تایی دارد. سوموها در ۸/۵۳- و ۸/۴۶- (هومو) واقع شده‌اند و با یک الکترون

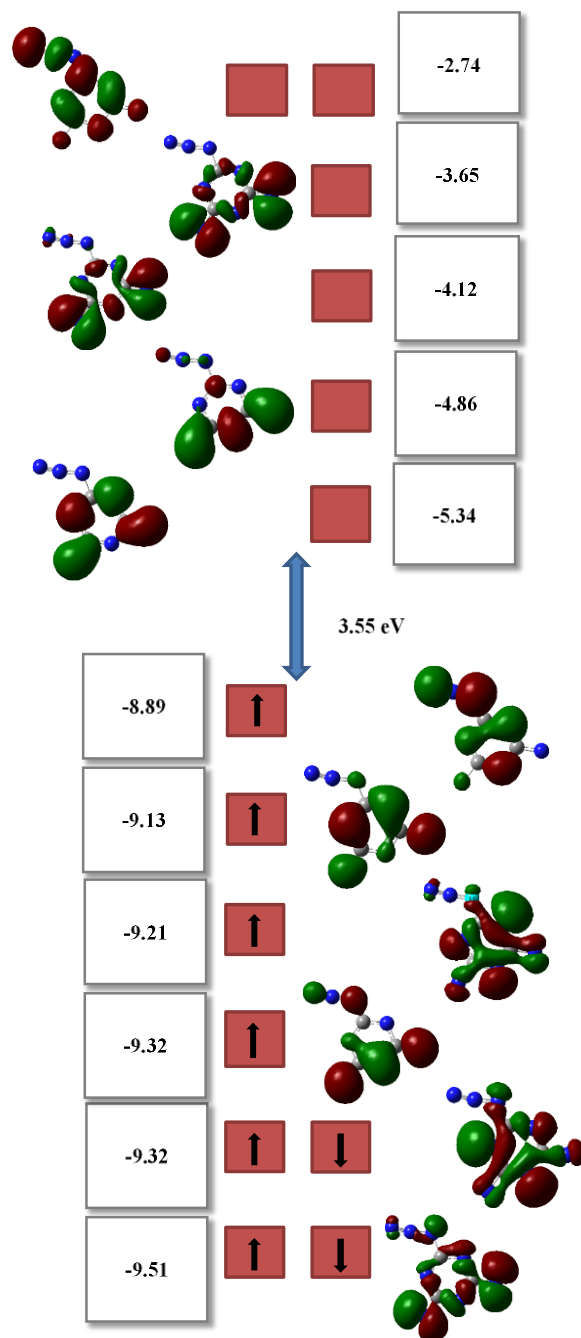


شکل ۵. بخشی از نمودار اوربیتال مولکولی حد واسط نایترنی ۱ در حالت پایه (سه تایی) در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p)

حد واسط نایترنی ۲ در حالت پایه یک ساختار پوسته باز با چندگانگی اسپین پنج تایی دارد. مقدار شکاف انرژی این مولکول توسط محاسبات B3LYP، $3/55 \text{ eV}$ پیش بینی شد. در نمودار اوربیتال مولکولی این ترکیب، چهار تراز اشغال شده توسط تک الکترون ها در $-9/32$ ، $-9/21$ ، $-9/13$ و $-8/19 \text{ eV}$ (هومو) و ترازهای خالی معادل آن ها در $-5/34$ (لومو)، $-4/86$ ، $-4/12$ و $-3/65 \text{ eV}$ پدیدار می شوند (شکل ۶). بر اساس محاسبات MP2، هومو و لومو به ترتیب در $-10/49$ و $0/16 \text{ eV}$ واقع شده است و شکاف انرژی بین آن ها $10/65 \text{ eV}$ پیش بینی گردید.

حد واسط نایترنی ۲ در حالت پایه یک ساختار پوسته باز با چندگانگی اسپین پنج تایی دارد. مقدار شکاف انرژی این مولکول توسط محاسبات B3LYP، $3/55 \text{ eV}$ پیش بینی شد. در نمودار اوربیتال مولکولی این ترکیب، چهار تراز اشغال شده توسط تک الکترون ها در $-9/32$ ، $-9/21$ ، $-9/13$ و $-8/19 \text{ eV}$ (هومو) و ترازهای خالی معادل آن ها در $-5/34$ (لومو)، $-4/86$ ، $-4/12$ و $-3/65 \text{ eV}$ پدیدار می شوند (شکل ۶). بر اساس محاسبات MP2، هومو و لومو به ترتیب در $-10/49$ و $0/16 \text{ eV}$ واقع شده است و شکاف انرژی بین آن ها $10/65 \text{ eV}$ پیش بینی گردید.

مهدی زمانی: پیش‌بینی خواص الکترونی و طیفی حد واسط‌های نایترنی تولیدشده از تجزیه حرارتی ماده منفجره ...



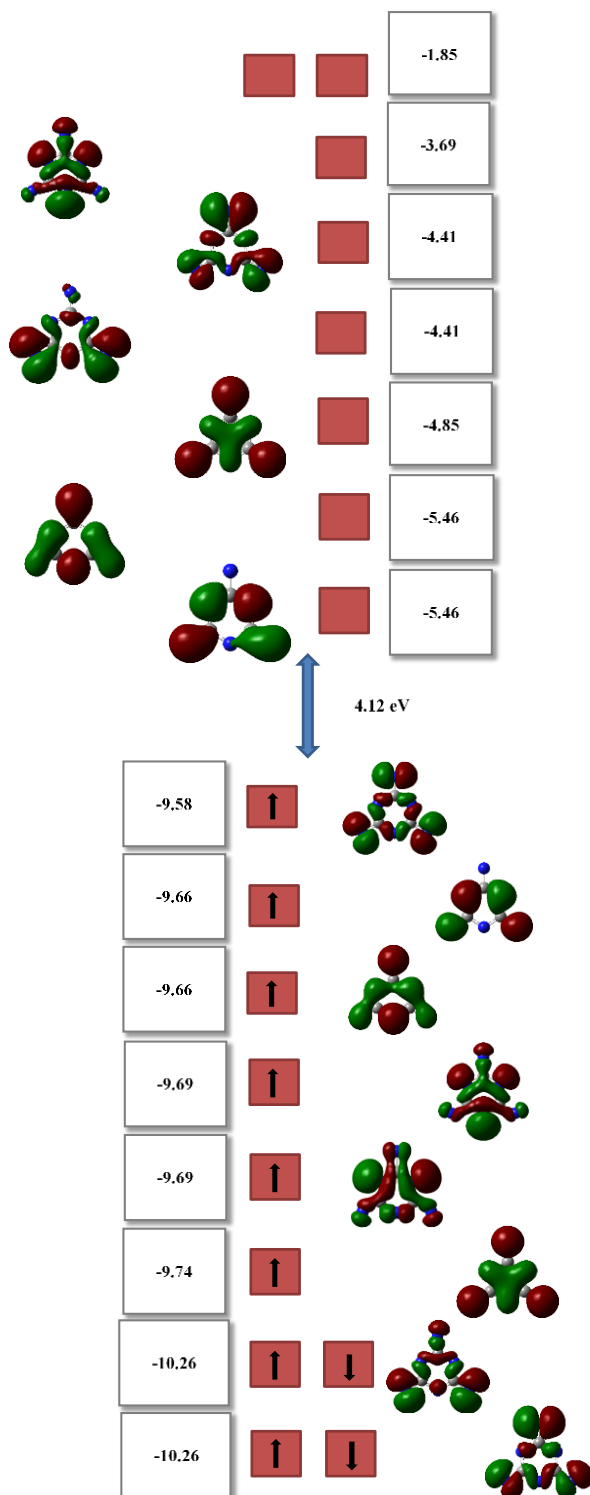
شکل ۶. بخشی از نمودار اوربیتال مولکولی حد واسط نایترنی ۲ در حالت پایه (پنج‌تایی) در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p)

محاسبات B3LYP در مورد حد واسط نایترنی ۳ نشان داد که شش تراز اشغال‌شده توسط تک الکترون‌ها در انرژی‌های $-9/69$ ، $-9/74$ ، $-9/69$ ، $-9/66$ ، $-9/66$ و $-9/58$ eV (هومو) و ترازهای خالی معادل آن‌ها در $-5/46$ (لومو)،

ظاهر می‌شوند (شکل ۷). این مولکول در حالت پایه یک ساختار پوسته باز با چندگانگی اسپین هفت‌تایی دارد. شکاف انرژی محاسبه‌شده برای این مولکول توسط محاسبات B3LYP، ۳/۶۹ eV

محاسبات B3LYP در مورد حد واسط نایترنی ۳ نشان داد که شش تراز اشغال‌شده توسط تک الکترون‌ها در انرژی‌های $-9/69$ ، $-9/74$ ، $-9/69$ ، $-9/66$ ، $-9/66$ و $-9/58$ eV (هومو) و ترازهای خالی معادل آن‌ها در $-5/46$ (لومو)،

۴/۱۲ است. بر اساس محاسبات MP2، هومو و لومو به ترتیب در $-13/25$ و $0/42$ eV واقع شده است و شکاف انرژی بین آنها $10/67$ eV پیش-بینی گردید.

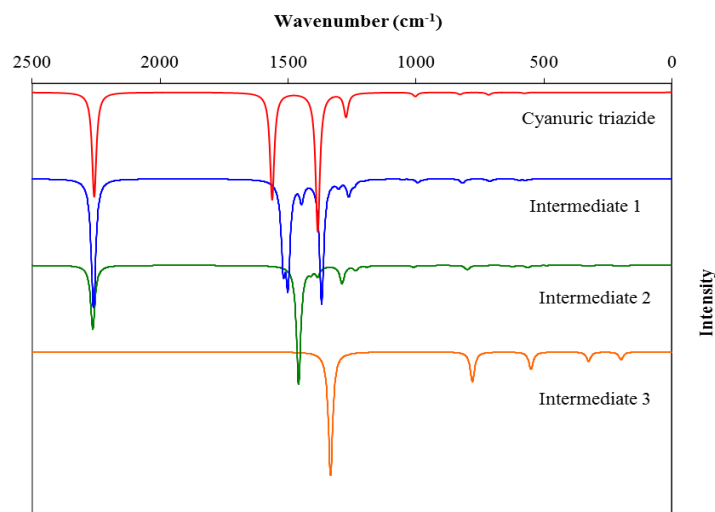


شکل ۷. بخشی از نمودار اوربیتال مولکولی حد واسط نایترونی ۳ در حالت پایه (هفت تایی) در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p)

مهدی زمانی: پیش‌بینی خواص الکترونی و طیفی حد واسط‌های نایترنی تولیدشده از تجزیه حرارتی ماده منفجره ...

طیف IR تجربی مولکول تری‌آزین دو نوار جذبی قوی در 1408 و 1562 cm^{-1} (مربوط به ارتعاشات درون صفحه‌ای حلقه تری‌آزین) و یک نوار جذبی متوسط در 675 cm^{-1} (مربوط به ارتعاشات خارج از صفحه‌ای حلقه تری‌آزین) دارد [۱۸]. این نوارهای جذبی در طیف IR تجربی مولکول سیانوریک‌تری‌آزید به ترتیب در 1342 ، 1525 و 804 cm^{-1} ظاهر شده‌اند [۱۹]. همچنین در طیف IR تجربی سیانوریک‌تری‌آزید، دو نوار جذبی قوی در 1194 (مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه آزید) و 2150 cm^{-1} (مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن گروه آزید) مشاهده شده است [۱۹]. طیف IR محاسبه‌شده برای سیانوریک‌تری‌آزید در سطح نظری B3LYP/6-

311++G(2d,p) (شکل ۸)، دو نوار جذبی قوی مربوط به ارتعاشات درون صفحه‌ای حلقه تری‌آزین در 1384 و 1562 cm^{-1} ، دو نوار جذبی قوی مربوط به ارتعاشات کششی گروه آزید در 1274 و 2258 cm^{-1} و تعدادی نوار جذبی ضعیف مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آزید و ارتعاشات خارج از صفحه‌ای حلقه تری‌آزین در گستره 1000 – 500 cm^{-1} نشان می‌دهد که با طیف تجربی این مولکول انطباق کامل دارد. بر اساس محاسبات MP2/6-311++G(2d,p)، نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه آزید در 1258 و 2180 cm^{-1} و ارتعاشات درون صفحه‌ای حلقه تری‌آزین در 1404 و 1578 cm^{-1} ظاهر گردید.



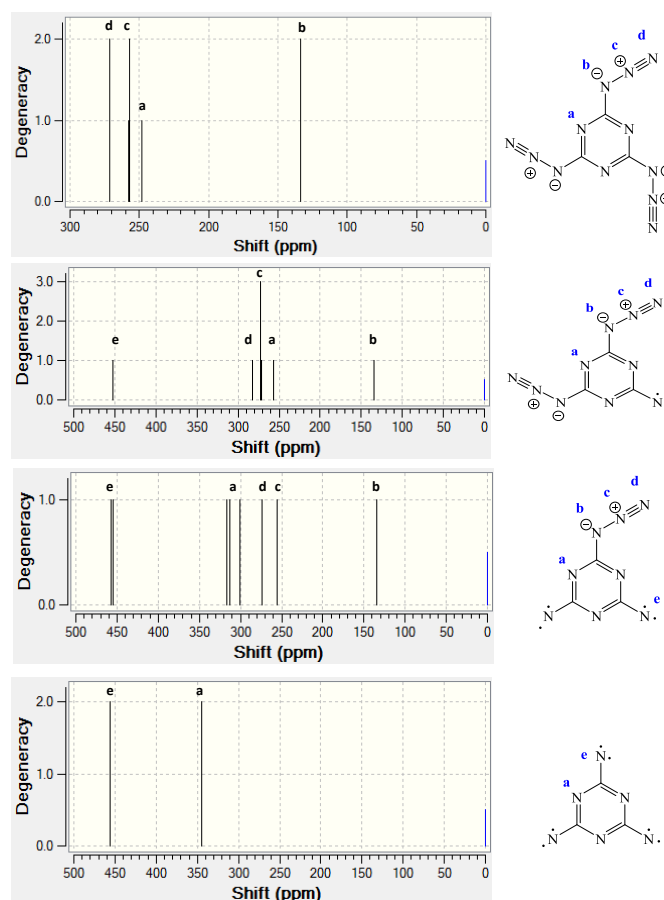
شکل ۸. طیف IR سیانوریک‌تری‌آزید و حد واسط‌های نایترنی ۱-۳ محاسبه‌شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p)

شکل ۸. طیف IR محاسبه‌شده به روش B3LYP برای حد واسط‌های نایترنی ۱-۳ در مقایسه با سیانوریک‌تری‌آزید را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نوارهای جذبی قوی مربوط

به ارتعاشات درون صفحه‌ای حلقه تری‌آزین در حد واسط‌های ۱-۳ نسبت به مولکول سیانوریک‌تری‌آزید به سمت فرکانس‌های پایین‌تر جابجا شده است؛ به‌طور مثال 1500 (حد واسط ۱)، 1458 (حد واسط

نیترژن مرکزی در یون آزید (N_3^-) در جابجایی‌های شیمیایی بالاتر از ۲۰۰ ppm و اتم‌های نیترژن انتهایی آن زیر ۲۰۰ ppm ظاهر می‌شوند [۲۰]. شکل ۹ طیف ^{15}N NMR مولکول سیانوریک-تری‌آزید و حد واسط‌های نایترونی ۱-۳ محاسبه‌شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p) را نشان می‌دهد. طیف ^{15}N NMR سیانوریک‌تری‌آزید چهار پیک متفاوت در جابجایی‌های شیمیایی ۱۳۴، ۲۴۸، ۲۵۷ و ۲۷۱ ppm دارد. پیک ظاهر شده در ۲۴۸ ppm مربوط به اتم‌های نیترژن حلقه تری‌آزین (اتم‌های a) و سایر پیک‌ها مربوط به اتم‌های نیترژن استخلاف آزید است (اتم‌های b-d).

(۲) و 1335 cm^{-1} (حد واسط ۳). همچنین، نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات گروه آزید در طیف IR حد واسط نایترونی ۳ به‌طور کامل محو گردید. استفاده از روش GIAO با تابع هیبریدی B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G(2d,p) برای محاسبه جابجایی‌های شیمیایی توصیه شده است؛ زیرا برای طیف وسیعی از مولکول‌های مورد مطالعه خطاهای کمتری نسبت به سایر روش‌ها دارد [۱۶]. محدوده جابجایی شیمیایی نیترژن در طیف ^{15}N NMR برای ترکیبات آلی متداول نسبت به مرجع آمونیاک ۵۰۰ ppm است. جابجایی شیمیایی اتم نیترژن در هتروسیکل‌های آروماتیک در محدوده ۲۵۰-۳۵۰ ppm گزارش شده است. همچنین، اتم



شکل ۹. طیف ^{15}N NMR سیانوریک‌تری‌آزید و حد واسط‌های نایترونی ۱-۳ محاسبه‌شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p)-GIAO

به‌طور خلاصه در این مقاله از محاسبات DFT و MP2 برای مطالعه ساختار، پایداری و پیش‌بینی خواص الکترونی و طیفی حد واسط‌های نایترنی تولیدشده در واکنش تجزیه حرارتی ماده منفجره سیانوریک‌تری‌آزید استفاده گردید. بر اساس نتایج به دست آمده، حد واسط مونونایترن ۱ در پایدارترین حالت خود چندگانگی اسپین سه‌تایی داشت؛ درحالی‌که حد واسط‌های دی‌نایترن ۲ و تری‌نایترن ۳ به ترتیب در حالت‌های اسپینی پنج‌تایی و هفت‌تایی پایدارتر بودند. نمودارهای اوربیتال مولکولی و طیف IR و طیف ^{15}N NMR محاسبه شده، اطلاعات مفیدی برای شناسایی این ترکیبات فراهم کرد. این نتایج با داده‌های تجربی گزارش شده در مورد برخی از ترکیبات مشابه مقایسه گردید که انطباق خوبی داشت. بر اساس نتایج B3LYP، پیوندهای C-N بین استخلاف نایترن ($^{\circ}\text{N}^{\circ}$) و حلقه تری‌آزین در حد واسط‌های نایترنی ۱-۳ کوتاه‌تر بود؛ درحالی‌که روش MP2 پیوندهای بلندتری را پیش‌بینی کرد. همچنین شکاف انرژی پیش‌بینی شده توسط روش MP2 به مراتب بزرگ‌تر از مقادیر محاسبه شده توسط روش B3LYP بود.

در مورد استخلاف آزید در مولکول سیانوریک‌تری‌آزید، اتم‌های نیتروژن c و d (به ترتیب با بار مثبت و خنثی) نزدیک به یکدیگر و در جابجایی شیمیایی بالاتر (میدان ضعیف-تر) ظاهر شدند (به ترتیب ۲۵۷ و ۲۷۱ ppm). درحالی‌که اتم نیتروژن b به علت قرار گرفتن بار منفی بر روی آن بیشتر از سایر اتم‌ها پوشیده و در جابجایی شیمیایی پایین‌تر (میدان قوی‌تر) ظاهر گردید (۱۳۴ ppm).

در طیف ^{15}N NMR حد واسط‌های ۱-۳، یک پیک جدید مربوط به اتم نیتروژن استخلاف نایترن ($^{\circ}\text{N}^{\circ}$) در حوالی ۴۵۰ ppm پدیدار شد. جایگزین شدن استخلاف نایترن با آزید در ترکیبات مورد مطالعه سبب ایجاد تغییرات قابل توجهی در جابجایی شیمیایی اتم‌های نیتروژن حلقه تری‌آزین گردید؛ به طوری‌که جابجایی شیمیایی اتم‌های a از زیر ۲۵۰ ppm در مولکول سیانوریک‌تری‌آزید به بالای ۲۵۰ ppm در حد واسط ۱، بالای ۳۰۰ ppm در حد واسط ۲ و حوالی ۳۵۰ ppm در حد واسط ۳ رسید. این اثر را می‌توان به کاهش سهم رزونانسی ساختاری که سبب نامستقر شدن بار منفی اتم نیتروژن b بر روی اتم نیتروژن a در حلقه تری‌آزین می‌شود نسبت داد.

منابع

[1] Agrawal, J.P. (2010). "High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics". Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[2] Brinck, T. (2013). "Green Energetic Materials". Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.

[3] Matyas, R. & Pachman, J. (2013).

- “Primary Explosives”. Berlin: Heidelberg Springer-Verlag.
- [4] Agrawal, J.P. & Hodgson, R.D. (2007). “Organic Chemistry of Explosives”. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- [5] Nedel’ko, V.V. Korsunskii, B.L. Larikova, T.S. Chapyshev, S.V. Chukanov, N.V. Yuantsze, S. Thermal decomposition of 2,4,6-triazido-1,3,5-triazine, *Russ. J. Phys. Chem. B* 10 (2016) 570-575.
- [6] Sato, T. Narazaki, A. Kawaguchi, Y. Niino, H. Bucher, G. Grote, D. Jens Wolff, J. Henning Wenk, H. Sander, W. Generation and Photoreactions of 2,4,6-Trinitro-1,3,5-triazine, a Septet Trinitrene, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7846-7852.
- [7] Singh, M.S. (2014), “Reactive Intermediates in Organic Chemistry: Structure, Mechanism, and Reactions”. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [8] Chapyshev, S. V. Six-membered aromatic polyazides: Synthesis and application, *Molecules* 20 (2015) 19142-19171.
- [9] Abe, M. Bégué, D. Santos Silva, H. Dargelos, A. Wentrup, C. Triplet states of tetrazoles, nitrenes, and carbenes from matrix photolysis of tetrazoles, and phenylcyanamide as a source of phenylnitrene, *J. Phys. Chem. A* 122 (2018) 7276-7283.
- [10] Wentrup, C. Flash Vacuum Pyrolysis of Azides, Triazoles, and Tetrazoles, *Chem. Rev.* 117 (2017) 4562-4623.
- [11] Bachrach. S.M. (2014). “Computational Organic Chemistry”. New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- [12] Zamani, M. Keshavarz, M.H. Thermochemical and detonation performances of boron-nitride analogues of organic azides and benzotrifuroxan as novel high energetic nitrogen-rich precursors, *J. Iran. Chem. Soc.* 12 (2015) 1077-1087.
- [13] Zamani, M. Keshavarz, M.H. New NHNO₂ substituted borazine-based energetic materials with high detonation performanc, *Comput. Mater. Sci.* 97 (2015) 295-303.
- [14] Zamani, M. Keshavarz, M.H. Thermochemical and performance properties of NO₂ substituted borazines as new energetic compounds with high thermodynamic stability, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 11 (2014) 363-381.
- [۱۵] مهدی، ز. مطالعه ترمودینامیکی واکنش‌های تجزیه ماده منفجره سیانوریک-تری‌آزید با استفاده از نظریه تابعی چگالی. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱۳۹۸) زیر چاپ (http://www.nsmsi.ir/article_36989) چاپ (.html).
- [16] Frisch, M.J. Trucks, G.W. Schlegel, H.B. Scuseria, G.E. et al. (2013). “Gaussian 09, Revision D.01”. Wallingford CT: Gaussian Inc.
- [17] Cheeseman, J.R. Trucks, G.W. Keith, T.A. Frisch, M.J. comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 5497.

مهدی زمانی: پیش‌بینی خواص الکترونی و طیفی حد واسط‌های نابترونی تولیدشده از تجزیه حرارتی ماده منفجره ...

[18] Reimschuessel, H.K. McDevitt, N.T. Infrared spectra of some 1, 3, 5-triazine derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3756-3762.

[19] Shearer, S.J. Turrell, G.C. Bryant, J.I. Brooks III, R.L. *Vibrational Spectra of Cyanuric*

Triazide, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 1138.

[20] Silverstein, R.M. Webster, F.X. Kiemle, D.J. (2005), "Spectrometric identification of organic compounds". New York: John Wiley & Sons Inc. 7th Ed.

COPYRIGHTS



© 2022 by the authors. Licensee PNU, Tehran, Iran. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY4.0) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)