

2. *Suwinska K., Coleman A. W.* Structure of the kanamycin–calix[4]arene di-O-phosphonate salt // *Cryst. Eng. Comm.* 2008. Vol. 10. P. 1302–1304.
3. *Rappoport D., Crawford N. R. M., Furche F., Burke K.* Approximate Density Functionals: Which functional should I choose? Wiley, 2009. DOI: 10.1002/0470862106.ia615.
4. *Yan J., Tishchenko O., Truhlar D. G.* How Well Can Density Functional Methods Describe Hydrogen Bonds to π Acceptors? // *J. Phys. Chem.* 2005. Vol. 109, № 41. P. 19046–19051.
5. *Ireta J., Neugebauer J. Ireta, Scheffler J. M.* On the Accuracy of DFT for Describing Hydrogen Bonds: Dependence on the Bond Directionality // *J. Phys. Chem.* 2004. Vol. 108. P. 5692–5698.
6. *Thanthiriwatte K. S., Hohenstein E. G., Burns L. A., Sherrill C. D.* Assessment of the Performance of DFT and DFT-D Methods for Describing Distance Dependence of Hydrogen-Bonded Interactions // *J. Chem. Theory Comput.* 2011. Vol. 7. P. 88–96.

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

М. Г. Денисик

Белорусский государственный университет, г. Минск

denmichael1996@gmail.com;

науч. рук. – В. Э. Матулис, канд. хим. наук, доц.

В ходе работы были выполнены теоретические расчеты энтальпий образования в газовой фазе ароматических азотсодержащих гетероциклов с помощью комбинированных методов G3B3 и G4 методами изодесмических реакций и реакций атомизации. Была подтверждена правильность этих подходов для расчета энтальпий образования.

Показано, что рассчитанные энтальпии образования хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. Выдвинуто предположение, что величина экспериментальной энтальпии образования 2-метилтетразола, полученная в работе [1], является неверной. Кроме того, предложены исправления для экспериментальных энтальпий образования 1-Н-5-аминотетразола и 1-Н-5-метилтетразола. Рекомендуется использовать значения энтальпии образования в газовой фазе для 1-Н-5-метил- и 1-Н-5-аминотетразолов равные 287,6 и 335,4 кДж/моль, соответственно.

Ключевые слова: замещенный азотсодержащий гетероцикл; энтальпия образования; G4; G3B3; тетразол.

ВВЕДЕНИЕ

Производные тетразолов перспективны для практического использования в различных областях жизнедеятельности человека – в специальной технике, промышленности, сельском хозяйстве, биохимии, фарма-

кологии. Комплексы тетразолов с солями металлов представляют интерес как перспективные соединения для создания ионных жидкостей и ферромагнитных материалов. Кроме того, эти соединения содержат большое количество атомов азота и одновременно отличаются высокой термической стабильностью, что позволяет применять их в качестве газогенерирующих агентов, взрывчатых веществ и компонентов ракетных топлив [2–4].

В связи с этим, важно иметь сведения о величинах стандартных энтальпий образования тетразолов, поскольку эти величины определяют теплотворную способность, относительную устойчивость и другие важные характеристики указанных веществ.

Однако, несмотря на широкое применение тетразолов, в литературе имеется небольшое число экспериментальных данных об энтальпиях образования этих соединений. К тому же эти данные, в некоторых случаях, имеют противоречивый характер. Постановка эксперимента по определению энтальпий образования производных тетразола в газовой фазе сопряжена с рядом трудностей, из-за возможности протекания процессов изомеризации, прототропной таутомерии и разложения исходных соединений.

Квантовохимические методы расчета энтальпий образования являются хорошей альтернативой эксперименту. Они не требуют затрат на оборудование для проведения экспериментов, позволяют получать достаточно точные результаты для любой структуры, которой соответствует минимум на поверхности потенциальной энергии.

В ходе данной работы были выполнены расчеты энтальпий образования производных тетразола с использованием реакций атомизации и изодесмических реакций в рамках комбинированных методов G3B3 и G4, которые были созданы для термохимических расчетов. В этих методах расчет геометрии молекул и колебательного спектра происходит в рамках теории функционала плотности (DFT), а расчет полной энергии молекул включает высокие уровни теории.

МЕТОДЫ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Схема расчета энтальпии образования с использованием реакции атомизации показана на рис. 1.

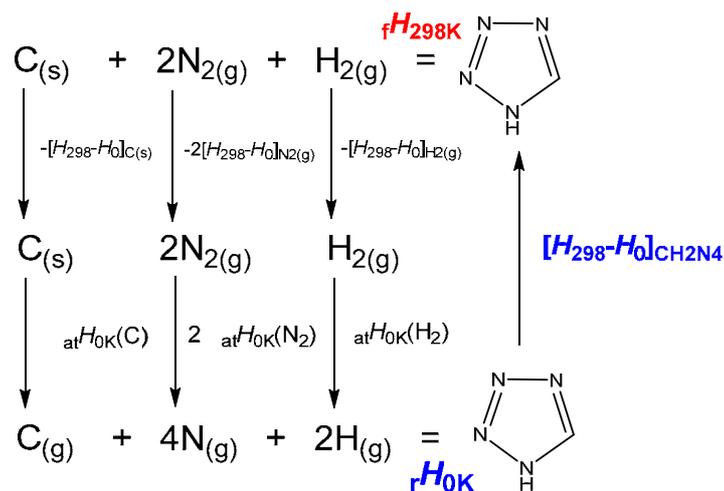


Рис. 1. Схема расчета энтальпии образования 1H-тетразола

Для вычисления энтальпии образования, необходимо выполнить квантовохимические расчеты термической поправки $H_{298} - H_0$ для искомого соединения и энтальпии реакции его атомизации при 0 К. Остальные величины известны и измерены с высокой точностью. Исключением является энтальпия атомизации графита, значения которой, полученные различными группами ученых, несколько различаются. Тем не менее, в молекулах исследуемых соединений содержится небольшое число атомов углерода, поэтому мы надеемся, что данная величина не внесет существенной ошибки в конечный результат.

Для расчетов энтальпии образования с использованием реакции атомизации необходимы уровни теории с высокой точностью учета электронной корреляции, так как в атомах С, N, H и O, в отличие от молекул тетразолов, содержатся неспаренные электроны.

Построение изодесмических реакций базируется на принципе сохранения числа и характера рвущихся и образующихся связей. Пример такой реакции приведен на рис. 2.

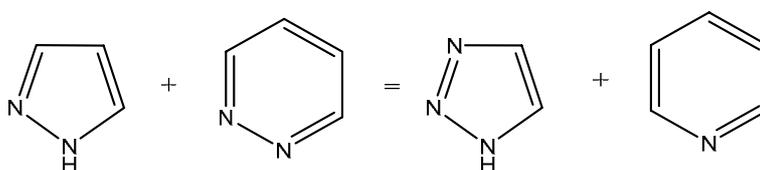


Рис. 2. Пример изодесмической реакции

Для расчета энтальпии такой реакции необходимо вычислить полные энергии всех молекул, энергии нулевых колебаний и термические поправки $H_{298} - H_0$. Из-за компенсации ошибок, возникающих при расчетах полных энергий продуктов и исходных веществ, тепловые эффекты изодесмических реакций могут быть рассчитаны с высокой точностью. Одним из недостатков метода изодесмических реакций является то, что для

вычисления энтальпии образования соединения требуются экспериментальные значения энтальпий образования эталонных веществ. В то же время, не для всех эталонных веществ имеются надежные экспериментальные данные. Кроме того, при расчетах тепловых эффектов изодесмических реакций также возникают ошибки. Чтобы частично компенсировать ошибки, обусловленные особенностями конкретной изодесмической реакции, для каждого из исследованных соединений было рассмотрено не менее четырех различных изодесмических реакций и энтальпия образования определялась как среднее значение величин энтальпий образования, вычисленных из всех изодесмических реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения энтальпии образования изученных гетероциклов, рассчитанные методами G3B3 и G4 с использованием изодесмических реакций, прекрасно согласуются между собой, что указывает на корректность этих методов расчета. Величины энтальпий образования, рассчитанные методами G3B3 и G4 с использованием реакций атомизации, несколько различаются, при этом, как правило, метод G4 дает немного заниженные значения. Следует особо отметить, что значения энтальпий образования, рассчитанные методом G3B3 с использованием изодесмических реакций и реакций атомизации, хорошо согласуются между собой (наибольшие различия наблюдаются для нитро производных). Таким образом, расчеты с использованием принципиально различных подходов дают близкие результаты, что свидетельствует о высокой точности использованных в настоящей работе схем расчета.

Среди изученных веществ наибольшее число экспериментальных данных касается энтальпий образования производных тетразола. Рассчитанные методом G3B3 значения энтальпий образования 1-Н-, 2-Н-, 2-метил-, 1,5-диметил- и 2-метил-5-аминотетразолов хорошо согласуются с величинами, полученными экспериментально. В то же время, для 2-метил-, 1-Н-5-метил- и 1-Н-5-аминотетразолов, расчетные значения заметно хуже согласуются с экспериментальными данными. Мы считаем, что для последних соединений экспериментальные величины требуют уточнения. Например, энтальпия образования производных тетразола в газовой фазе экспериментально определялась как сумма энтальпии образования кристаллического вещества и энтальпии сублимации [1]. Известно, что в кристаллическом состоянии 5-метил- и 5-аминотетразолы существуют в 1Н-форме, в то время как в газовой фазе они претерпевают прототропное превращение и практически полностью переходят в более стабильную в газовой фазе 2Н-форму. Следовательно, для наход-

дения корректного значения энтальпии образования в данном случае необходимо к энтальпии сублимации, найденной в работе [1], прибавить энтальпию таутомеризации $2\text{H} \rightarrow 1\text{H}$. С учетом этого мы рекомендуем использовать значения энтальпии образования в газовой фазе 1-Н-5-метил- и 1-Н-5-аминотетразолов равные 287,6 и 335,4 кДж/моль, соответственно.

Библиографические ссылки

1. *Козыро А. А.* Термодинамические свойства производных тетразола в различных агрегатных состояниях // Журн. физ. хим. 1990. Т. 64, № 3. С. 656–661.
2. *Ostrovskii V. A.* Energetic 1, 2, 4-Triazoles and Tetrazoles: Synthesis, Structure and Properties // ChemInform. 2000. Vol. 31 (50). DOI: 10.1002/chin.200050296.
3. *Santana L.* Synthesis and biological evaluation of 1,2-disubstituted carbonucleosides of 6-substituted purine and 8-azapurine // Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids. 1999. Vol. 18, № 4–5. P. 733–734.
4. *Krivopalov V. P., Shkurko O. P.* 1,2,3-Triazole and its derivatives. Development of methods for the formation of the triazole ring // Russian chemical reviews. 2005. Vol. 74, № 4. P. 339–379.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ

А. С. Корсакова

Белорусский государственный университет, г. Минск;

a.korsakova96@mail.ru;

науч. рук. – Д. А. Котиков, канд. хим. наук, доц.,

В. В. Паньков, д-р хим. наук, проф.

В данной работе методом соосаждения при комнатной температуре из неорганических прекурсоров были получены наночастицы твердых растворов оксида железа и оксида марганца, $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0.3; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2; 1.4; 1.8$). Данные рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии подтверждают образование однофазных соединений со структурой кубической шпинели. Средние размеры кристаллитов (как рассчитанные из рентгенограмм по формуле Шеррера, так и определенные по изображениям просвечивающей электронной микроскопии) возрастали с увеличением параметра x . Максимальный рост намагниченности насыщения по сравнению с незамещенным магнетитом обнаружен для состава $\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ ($M_s=68 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ при 300 К, и $M_s=85 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ при 5 К).

Ключевые слова: наночастицы $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, намагниченность насыщения, супермагнетизм, МРТ