

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-МЕТИЛ-5-ЭТИНИЛ-2Н-ТЕТРАЗОЛА И 2-(ТРЕТ-БУТИЛ)-5-ЭТИНИЛ-2Н-ТЕТРАЗОЛА

А.А. Алейникова, Я.Н. Юркштович

Белорусский государственный университет, г. Минск;

sashaleinikova@gmail.com

науч. рук. – А. В. Блохин, д-р хим. наук, проф.

В рамках приведенного исследования были получены значения стандартной энтальпии образования 2-(трет-бутил)-5-этинил-2Н-тетразола в состоянии жидкости, стандартных газофазных энтальпий образования 2-метил-5-этинил-2Н-тетразола и 2-(трет-бутил)-5-этинил-2Н-тетразола, а также рассчитаны стандартные термодинамические функции (теплоемкость, энтропия, приведенная энтальпия и энергия Гиббса) 2-метил-5-этинил-2Н-тетразола и 2-(трет-бутил)-5-этинил-2Н-тетразола в состоянии идеального газа.

Энергия и энтальпия сгорания 2-(трет-бутил)-5-этинил-2Н-тетразола в жидком агрегатном состоянии были определены методом бомбовой калориметрии сгорания. Рассчитанное с учетом поправок Уошборна [1] на базе полученных экспериментальных данных значение энтальпии образования составило $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ж}) = -(491.9 \pm 2.3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Энтальпии образования 2-метил-5-этинил-2Н-тетразола и 2-(трет-бутил)-5-этинил-2Н-тетразола в состоянии идеального газа были определены с использованием композитного квантово-химического метода G4 [2]. Расчет осуществлялся в рамках полуэмпирического метода изодесмических реакций. Полученные значения энтальпий образования составили $\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{г}) = -(434.4 \pm 6.2) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{г}) = -(548.1 \pm 9.8) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Ключевые слова: 2-(трет-бутил)-5-этинил-2Н-тетразол; 2-(трет-бутил)-5-этинил-2Н-тетразол; энтальпия образования; энтальпия сгорания; G4; стандартные термодинамические функции.

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические свойства азотсодержащих высокоэнергетических соединений, таких как тетразолы, являются ключевыми характеристиками вещества. При наличии достоверных данных о термодинамических свойствах совокупности таких веществ, можно рассчитать количество энергии, высвобождаемой при разложении отдельного вещества по выбранной реакции, оценить различные структурные факторы, влияющие на выделение энергии и реакционную способность, а также установить

закономерности изменения термодинамических свойств в ряду соединений со схожей структурой. Помимо прикладного характера, немаловажным еще является и фундаментальный аспект проблемы.

Тетразолы используются для синтеза некоторых фармацевтических препаратов (например, золарсартана, валсартана и др.), в качестве лигандов для синтеза координационных соединений и в качестве компонентов ракетного топлива и некоторых взрывчатых веществ. В рамках настоящего исследования были определены энтальпии образования тетразолов в кристаллическом и газообразном агрегатных состояниях, а также выполнен расчет стандартных термодинамических функций 2-метил-5-этинил-2*H*-тетразола и 2-(*трет*-бутил)-5-этинил-2*H*-тетразола в состоянии идеального газа в температурном интервале (0 – 5000) К. Следует также отметить, что в литературе данные о термодинамических параметрах тетразолов отсутствуют, что актуализирует их определение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энтальпия сгорания тетразола определена в автоматическом калориметре сгорания В-08-МА («Эталон», г. Алма-Ата) с изотермической оболочкой и стационарной бомбой. Объем калориметрической бомбы – 320 см³, калориметрического сосуда – 5.250 дм³. Температуры термостатируемой оболочки калориметра и содержащейся в калориметрическом сосуде воды измерялись платиновыми термометрами сопротивления ($R = 500$ Ом). Точность поддержания температуры термостата составляла ± 0.02 град. Энергетический эквивалент калориметра при подъеме температуры 0.81 К был определен из серии опытов по сжиганию эталонной бензойной кислоты. По результатам градуировки калориметра точность определения энтальпии сгорания оценивается в ± 0.02 %. Взвешивание платинового тигля, платиновой запальной проволоки и сжигаемых веществ производилось на электронных весах «Mettler-Toledo AG-245» с точностью до 10^{-5} г.

Для проведения опытов по сжиганию использовался свежеперегнанный тетразол. Тетразол сжигался в герметично запаянном пакете из полимерного материала, помещенном на платиновую запальную проволоку диаметром $d = 0.05$ мм. Все операции по подготовке образца к сжиганию проводились на воздухе. До начала опыта в калориметрическую бомбу добавлялся 1 см³ воды для насыщения системы водяным паром. Сжигание образца проводилось в атмосфере кислорода (~ 30 атм). Точное давление кислорода в системе определялось по разности масс пустой и заполненной калориметрической бомбы (точность взвешивания составила ± 0.02 г).

Для введения поправки на теплоту окисления азота, являющегося примесью в кислороде и входящего в состав тетразола, конденсат, образовавшийся в бомбе, количественно переносился в химический стакан и оттитровывался 0.1 н раствором NaOH.

Все данные считывались с калориметра при помощи персонального компьютера. Начальный и конечный периоды составили 20 отсчетов, а главный – 25 (интервал между отсчетами 30 с).

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Для расчета энтальпий образования тетразолов в состоянии идеального газа была составлена группа изодесмических (ИДР) реакций с участием различных производных тетразолов. Для каждой молекулы-участницы ИДР имеются надежные литературные данные по энтальпиям образования в состоянии идеального газа. С использованием ПО Gaussian 09 и композитного квантово-химического метода G4 [2] была выполнена оптимизация геометрий всех участвующих в реакциях молекул, расчет их полных энергий и наборов частот нормальных колебаний. Для учета ангармоничности колебаний был использован масштабирующий множитель $SF = 0.9854$.

Пересчет на энтальпию реакции при температуре $T = 298.15$ К выполнен с привлечением методов статистической термодинамики.

Для расчета термодинамических функций используется приближение, позволяющее представить их как сумму отдельных вкладов [3]. Для получения поступательного вклада использованы значения относительной молекулярной массы 2-метил-5-этинил-2*H*-тетразола и 2-(*трет*-бутил)-5-этинил-2*H*-тетразола рассчитанные из относительных атомных масс, взятых согласно значениям принятым ИЮПАК [4]. Для расчета вращательного вклада использовались значения произведений главных моментов инерции молекул тетразолов, вычисленные с помощью расчетной программы, на основе молекулярных данных, полученных с использованием ПО Gaussian 09, уровень теории DFT(B3LYP)/6-31G (2df,p). Колебательный вклад в термодинамические функции был получен с использованием частот, рассчитанных на уровне теории DFT(B3LYP)/6-31G (2df,p). Из общего набора частот были исключены те, что соответствуют торсионным колебаниям. Поскольку в молекулах тетразолов присутствуют волчки, то был произведен расчет вклада внутреннего вращения, в основе которого лежат данные, полученные в результате сканирования координаты, на уровне теории DFT(B3LYP)/6-31G+(2df,p) в программе Gaussian 09, которые затем аппроксимировались рядом Фурье.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения стандартных энергии и энтальпии сгорания темозоломида в состоянии жидкости составили:

$$\Delta_c U^\circ = -(4639.41 \pm 0.9) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$
$$\Delta_c H^\circ = -(4653.04 \pm 0.9) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Значение стандартной энтальпии образования темозоломида в кристаллическом состоянии составило:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) = -(491.9 \pm 2.3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Усредненное значение энтальпии образования 2-метил-5-этинил-2*H*-тетразола в состоянии идеального газа, рассчитанное по методу ИДР (3 уравнения), составило:

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{г}) = -(434.4 \pm 6.2) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Усредненное значение энтальпии образования 2-(*трет*-бутил)-5-этинил-2*H*-тетразола в состоянии идеального газа, рассчитанное по методу ИДР (5 уравнений), составило:

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{г}) = -(548.1 \pm 9.8) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Полученные стандартные термодинамические функции 2-метил-5-этинил-2*H*-тетразола и 2-(*трет*-бутил)-5-этинил-2*H*-тетразола в состоянии идеального газа в температурном интервале (0 – 5000) К могут быть представлены по запросу.

Полученные значения термодинамических параметров тетразолов могут быть использованы при решении задач оптимизации процессов производства.

Библиографические ссылки

1. Washburn E.W. Standard states for bomb calorimetry // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1993. Т. 10. С. 525.
2. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghuvaran K. Gaussian-4 theory // The Journal of Chemical Physics. 2007. Т. 126. № 8. С. 84108. DOI: 10.1063/1.2436888.
3. Кабо, Г.Я. Термодинамика и равновесия изомеров // Г.Я. Кабо, Г.Н. Роганов, М.Л. Френкель. – Мн.: изд-во «Университетское», 1986. – 87 – 114 с.
4. Wieser M.E., Berglund M.E. Atomic weights of the elements 2007 (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2009. Vol. 81, No. 11, pp. 2131–2156.