

مطالعه ترمودینامیکی واکنش‌های تجزیه ماده منفجره سیانوریک تری آزید با استفاده از نظریه تابعی چگالی

مهملی زمانی*

دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

چکیده: سیانوریک تری آزید یک ترکیب آلی منفجره دوست‌دار محیط زیست است که می‌تواند به عنوان ماده منفجره اولیه در ساختار چاشنی‌ها استفاده شود. تجزیه این ترکیب باعث تولید تعدادی از حدواسط‌های نایترنی پرنرژی می‌شود. این ترکیب هنگام انفجار در خلأ به نیتروژن مولکولی و سیانورژن تجزیه می‌شود. در این مطالعه، از نظریه تابعی چگالی (DFT) و روش $B3LYP/6-311++G(2d,p)$ برای مطالعه ترمودینامیکی واکنش‌های تجزیه سیانوریک تری آزید استفاده شد. ثابت‌های ترمودینامیکی مانند انرژی کل، انرژی داخلی، انتالپی، انتروپی و انرژی آزاد گیبس برای این واکنش‌ها در حالت گازی و محلول محاسبه شد. گستره‌ای از حلال‌های با قطبیت گوناگون مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، اثر دما بر ثابت‌های ترمودینامیکی واکنش‌ها بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که واکنش‌های تجزیه سیانوریک تری آزید به حدواسط‌های نایترنی گرماگیر هستند؛ در حالی که تجزیه به سیانورژن به شدت گرمازا است. همه این واکنش‌ها با افزایش انتروپی (افزایش بی‌نظمی) و کاهش انرژی آزاد گیبس (خودبخودی) همراه هستند. مقدار ΔG همه واکنش‌ها با افزایش دما کاهش یافت که نشان‌دهنده پیشرفت واکنش‌ها در دماهای بالاتر است.

واژه‌های کلیدی: سیانوریک تری آزید؛ واکنش‌های تجزیه؛ ترموشیمی؛ نایترن؛ محاسبات DFT

KEYWORDS: Cyanuric triazide; Decomposition reactions; Thermochemistry; Nitrene; DFT calculations.

مقدمه

تانویه^۲ یا قوی به نسبت غیرحساس هستند، اما به دلیل سرعت، فشار و گرمای انفجار زیاد عملکرد انفجاری بالایی دارند [۲]. این ترکیب‌ها برخلاف مواد منفجره اولیه^۳ به سادگی توسط گرما یا شوک آغاز نمی‌شوند و به منظور آغازش آن‌ها باید از مواد منفجره اولیه استفاده کرد [۲]. مواد منفجره اولیه برخلاف مواد منفجره ثانویه بسیار سریع از احتراق به انفجار انتقال پیدا می‌کنند و به طور چشمگیری نسبت به گرما، ضربه یا اصطکاک حساسیت بیش‌تری نسبت به مواد منفجره ثانویه دارند [۱].

امروزه مواد پرنرژی^۱ یا منفجره در صنایع نظامی برای ساخت مهمات نظامی و غیرنظامی برای استخراج معدن، سدسازی، راه‌سازی و حفر تونل کاربرد روافزونی یافته‌اند. مواد پرنرژی به موادی اطلاق می‌شوند که در ساختار مولکولی آن‌ها پیوندهای پرنرژی وجود داشته باشد [۱]. این مواد در صورت آغاز فرایند انفجار، با انجام واکنش تجزیه گرمازای خیلی سریع، مقدارهای زیادی گرما و فشار آزاد می‌کنند [۱]. آزاد کردن انرژی گرمایی در مقدارهای زیاد لازمه انجام هر واکنش شیمیایی در یک ماده منفجره است [۱]. مواد منفجره

* عهده‌دار مکاتبات

+ E-mail: m.zamani@du.ac.ir

- (۱) High energy materials
- (۲) Secondary explosives
- (۳) Primary explosives

و انتروپی تصعید آن به ترتیب $۱۹/۹ \text{ kcal/mol}$ و $۴۱/۰ \text{ cal/(mol.K)}$ گزارش شده است [۷].

سیانوریک‌تری‌آزید یک ماده منفجره مؤثر بدون اکسیژن است که با شکستن آن انرژی زیادی آزاد می‌شود؛ به طوری که گرمای احتراق آن (-۲۸۸۲ kcal/kg) به طور چشمگیری نسبت به ماده منفجره HMX بیش‌تر است [۸]. این ترکیب یکی از بالاترین گرمای‌های تشکیل مثبت ($۲۵۱/۵ \text{ kcal/mol}$) را در بین پلی‌آزیدهای آروماتیک دارد [۹]. در شیمی مواد، از سیانوریک‌تری‌آزید به عنوان یک ترکیب مرجع در مطالعه ترکیب‌های آلی پرانرژی نوین غنی از نیتروژن استفاده می‌شود [۹]. فرایند سنتز بسیار ساده این ترکیب شامل واکنش یک مرحله‌ای سیانوریک کلرید و سدیم آزید در مخلوط استون و آب است [۱۰، ۳]. به علت حساسیت بالای آن نسبت به محرک‌های مکانیکی، سیانوریک‌تری‌آزید یک ماده منفجره بسیار خطرناک است؛ به طوری که بلورهای بزرگ آن ممکن است حتی بر اثر لمس منفجر شوند [۱۱].

یکی از معمول‌ترین روش‌های تهیه نایترن‌ها گرماکافت یا نورکافت آزیدها است [۱۲]. نایترن‌ها^۲ آنالوگ‌های نیتروژنی کاربن‌ها^۳ هستند که در آن‌ها اتم نیتروژن دارای شش الکترون در لایه ظرفیت است. مانند کاربن‌ها، احتمال وجود دو حالت اسپین برای نایترن‌ها وجود دارد؛ بسته به این‌که آیا دو الکترون غیرپیوندی اسپین‌های خود را به صورت جفت یا موازی ایجاد می‌کنند [۱۲]. به طور کلی، نایترن‌ها مطابق قانون هوند^۴ حالت الکترونی سه‌تایی^۵ با هیبریداسیون sp دارند؛ هرچند اتم نیتروژن در حالت الکترونی یکتایی^۶ به‌طور معمول به صورت هیبریداسیون sp^2 است (شکل ۱) [۱۲]. حالت سه‌تایی به‌طور معمول حالت پایه است و به طور چشمگیری پایدارتر از حالت یکتایی می‌باشد [۱۲]. گرماکافت آزیدها نخست نایترن یکتایی تولید می‌کند که می‌تواند با حلال واکنش دهد یا در درون سامانه عبور کند تا به حالت پایه سه‌تایی تبدیل شود. درحالی‌که، نورکافت آزیدها می‌تواند هر دو نوع نایترن یکتایی و سه‌تایی را ایجاد کند [۱۲].

شکل ۲ تعدادی از واکنش‌های تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید را نشان می‌دهد. گرماکافت یا نورکافت این ترکیب، تعدادی از حدواسط‌های مونا، دی و تری نایترن ۳-۱ را تولید می‌کند [۸] (شکل ۲، واکنش‌های (۳-۱))، سیانوریک‌تری‌آزید پس از انفجار در خلا به نیتروژن مولکولی (N_2) و سیانوزن (C_2N_2) تجزیه می‌شود [۱۱] (شکل ۲، واکنش (۷)).

سرب آزید ($Pb(N_3)_2$) و سرب استیفات ($C_6H_9N_3O_8Pb$) نمونه‌هایی از مواد منفجره اولیه هستند. سرب آزید از پایداری شیمیایی به نسبت طولانی و پایداری گرمایی قابل اطمینانی برخوردار است [۳]. انفجار سریع، سنتز شیمیایی ساده و هزینه تولید ارزان آن در مقادیرهای زیاد باعث استفاده وسیع آن در بیش‌تر کاربردهای مواد منفجره اولیه نظامی و تجاری شده است [۳]. ولی این ترکیب تمایل زیادی به تجزیه دارد و در حضور آب و کربن‌دی‌اکسید، بخارهای بسیار سمی هیدرازوئیک اسید آزاد می‌کند [۳]. سرب استیفات قدرت انفجاری کم‌تری از سرب آزید دارد و بیش‌تر به منظور افزایش آغازش واکنش، یک ماده حساس‌کننده^۱ مانند جیوه فولمینات ($Hg(ONC)_2$) به آن افزوده می‌شود؛ ولی به دلیل آلودگی زیست محیطی با جیوه، استفاده از جیوه فولمینات در برخی از کشورهای دنیا ممنوع شده است [۳]. استفاده طولانی مدت از سرب آزید و سرب استیفات در مناطق آموزشی نظامی منجر به آلودگی چشمگیر با سرب شده است [۳].

سرب به دلیل سمیت قطعی، یکی از محدودشده‌ترین مواد شیمیایی در سطح جهان می‌باشد که اکنون جایگزین‌هایی برای آن مطرح است. ترکیب‌های جایگزین می‌بایست طوری طراحی شوند که همراه با داشتن عملکرد مورد نظر، کم‌ترین سمیت را داشته باشند و پس از تخریب و تجزیه به فرآورده‌های بی‌اثری تبدیل شده و در محیط باقی نمانند. به‌تازگی برخی از ترکیب‌های پرانرژی جدید به عنوان مواد منفجره اولیه سبز معرفی شده‌اند که به نسبت آسان تهیه می‌شوند و ویژگی‌های آغازکنندگی آن‌ها همانند سرب آزید است. ترکیب آلی $۶،۴،۲$ -تری‌آزیدو- $۵،۳،۱$ -تری‌آزین یا سیانوریک-تری‌آزید (C_3N_{12})، یکی از ترکیب‌هایی است که می‌تواند به عنوان جایگزین ماده منفجره سرب آزید استفاده شود [۳]. این ترکیب از نظر قدرت انفجاری قوی‌تر از سرب آزید می‌باشد و به عنوان یک ماده منفجره اولیه آلی دوست‌دار محیط زیست و با سمیت کم شناخته شده است [۳].

به‌تازگی، ویژگی‌های ساختاری، نوری، انفجاری و کشسانی سیانوریک‌تری‌آزید مطالعه شده است [۴]. همچنین، ساختار بلوری و انتقال‌های فازی این ترکیب در فشارهای بالا بررسی [۵، ۶] و داده‌های ترموشیمی ذوب، تبخیر و تصعید آن اندازه‌گیری شده است [۷]. برای نمونه، انتالپی و انتروپی ذوب این ترکیب به ترتیب $۵/۳ \text{ kcal/mol}$ و $۱۴/۴ \text{ cal/(mol.K)}$ ، انتالپی و انتروپی تبخیر آن $۱۴/۶ \text{ kcal/mol}$ و $۲۷/۰ \text{ cal/(mol.K)}$ و انتالپی

(۱) Sensitizer

(۳) Carbenes

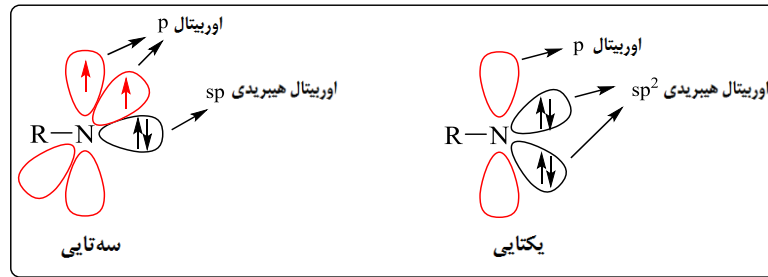
(۵) Triplet

(۲) Nitrenes

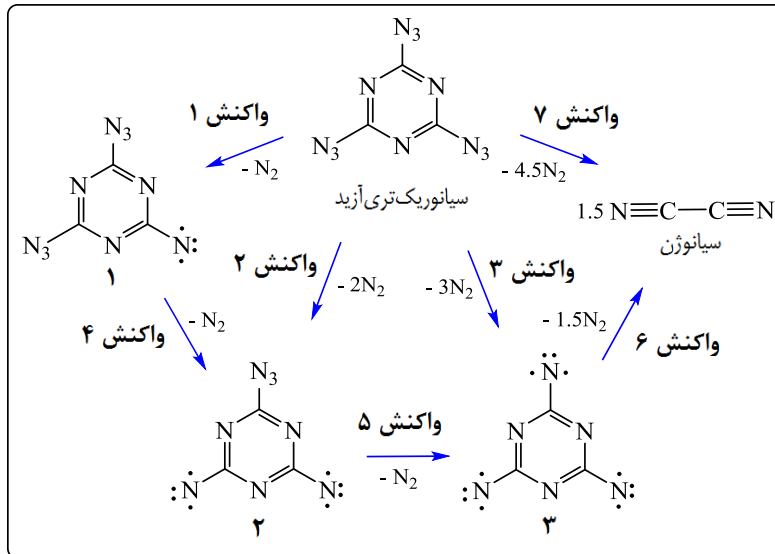
(۴) Hund's rule

(۶) Singlet

آزید...



شکل ۱- حالت‌های الکترونی یکتایی و سه تایی در نایترن‌ها.



شکل ۲- واکنش‌های تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید.

آزید در مرحله‌های اولیه واکنش و به دنبال آن واکنش‌های بعدی و در نتیجه تشکیل شبکه‌های مسطح با پیوندهای مزدوج بین اتم‌های C و N است [۱۳].

تولید مرحله به مرحله مونونایترن ۱، دی‌نایترن ۲ و تری‌نایترن ۳ از نورکافت سیانوریک‌تری‌آزید در یک ماتریکس نیتروژن در دماهای پایین توسط روش‌های طیف‌سنجی IR و رزونانس پارامغناطیسی الکترون^۳ (EPR) تأیید شده است [۱۴]. گونه‌های تولید شده از مقایسه طیف IR ماتریکس با نتیجه‌های محاسبه شده توسط نظریه تابعی چگالی^۴ (DFT) تشخیص داده شده‌اند [۱۴]. نورکافت سیانوریک‌تری‌آزید ابتدا مونونایترن سه‌تایی ۱ را تولید می‌کند که در دمای اتاق پایدار است [۹]. طیف EPR امکان شناسایی دی‌نایترن پنج‌تایی^۵ ۲ را فراهم کرده است [۹]. همچنین، این طیف نشان داده که تری‌نایترن ۳ در حالت پایه هفت‌تایی^۶ است [۱۴]. این ترکیب پس از تابش نور به آسانی تجزیه می‌شود [۱۴].

به دلیل قابلیت انفجار و حساسیت بسیار زیاد سیانوریک‌تری‌آزید در برابر ضربه‌های مکانیکی، مطالعات اندکی در مورد ویژگی‌های سینتیکی، ترمودینامیکی، فرآورده‌های واکنش‌ها و مکانیسم تجزیه این ترکیب منتشر شده است. مهم‌ترین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده برای این ترکیب، گرمای انفجار (فاکتور ترمودینامیکی) و سرعت تجزیه انفجاری (فاکتور سینتیکی) است [۱۳]. تجزیه گرمایی سیانوریک‌تری‌آزید در حالت مذاب و محلول با استفاده از آنالیز توزین گرمایی^۱ (TGA)، طیف‌سنجی جرمی و طیف‌سنجی فروسرخ^۲ (IR) مورد بررسی قرار گرفته و ثابت‌های سرعت مرتبه اول برای تجزیه گرمایی آن گزارش شده است [۱۳]. بر اساس آنالیز طیف‌سنجی جرمی، نیتروژن تنها فرآورده گازی این واکنش است [۱۳]. این واقعیت و همچنین ساختار متراکم باقیمانده پس از تجزیه گرمایی سیانوریک‌تری‌آزید در مذاب نشانه از بین رفتن مولکول‌های نیتروژن از گروه‌های

(۱) Thermogravimetric analysis

(۳) Electron paramagnetic resonance spectroscopy

(۵) Quintet

(۲) Infrared spectroscopy

(۴) Density functional theory

(۶) Septet

یکتایی و حدواسط‌های نایتری ۳-۱ (نشان داده شده در شکل ۲) به ترتیب چندگانگی اسپین سه‌تایی، پنج‌تایی و هفت‌تایی دارند.

برای محاسبه ثابت‌های ترمودینامیکی واکنش‌ها شامل انرژی کل (ΔE)، انرژی درونی (ΔU)، انتالپی (ΔH)، انتروپی (ΔS) و انرژی آزاد گیبس (ΔG) از اختلاف مقدارهای مربوط به فراورده‌ها و واکنشگرهای هر واکنش (معادله‌های (۱) تا (۵)) و رابطه بین آن‌ها (معادله (۶)) استفاده شد. $\Delta \epsilon_0$ تغییر در انرژی الکترونی واکنش، Δ_{ZPE} تفاوت بین انرژی‌های نقطه صفر و ΔU_T ، ΔH_T و ΔG_T به ترتیب تغییر در تصحیح گرمایی انرژی داخلی، انتالپی و انرژی آزاد گیبس از صفر مطلق تا دمای مورد نظر T بر حسب کلین هستند. شایان ذکر است که مقدارهای انرژی الکترونی در رابطه‌های ۱ تا ۴ توسط انرژی نقطه صفر (ZPE) تصحیح شد.

$$\Delta E = \sum E_{\text{Products}} - \sum E_{\text{Reactants}} = \Delta \epsilon_0 + \Delta_{ZPE} = \sum (\epsilon_0 + ZPE)_{\text{Products}} - \sum (\epsilon_0 + ZPE)_{\text{Reactants}} \quad (1)$$

$$\Delta U = \sum U_{\text{Products}} - \sum U_{\text{Reactants}} = \Delta \epsilon_0 + \Delta_{ZPE} + \Delta U_T = \sum (\epsilon_0 + ZPE + U_T)_{\text{Products}} - \sum (\epsilon_0 + ZPE + U_T)_{\text{Reactants}} \quad (2)$$

$$\Delta H = \sum H_{\text{Products}} - \sum H_{\text{Reactants}} = \Delta \epsilon_0 + \Delta_{ZPE} + \Delta H_T = \sum (\epsilon_0 + ZPE + H_T)_{\text{Products}} - \sum (\epsilon_0 + ZPE + H_T)_{\text{Reactants}} \quad (3)$$

$$\Delta G = \sum G_{\text{Products}} - \sum G_{\text{Reactants}} = \Delta \epsilon_0 + \Delta_{ZPE} + \Delta G_T = \sum (\epsilon_0 + ZPE + G_T)_{\text{Products}} - \sum (\epsilon_0 + ZPE + G_T)_{\text{Reactants}} \quad (4)$$

$$\Delta S = \sum S_{\text{Products}} - \sum S_{\text{Reactants}} \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

برای بررسی اثر حلال، الگوی حلال‌پوشی بر پایه الگوی پیوسته قطبش‌پذیر^۲ (PCM) انتخاب شد. الگوهای حلال‌پوشی بر پایه این روش برای ارتباط هندسه و انرژی‌ها به طور شگفت‌آوری دقیق هستند و یکی از کارآمدترین روش‌ها برای مطالعه واکنش‌های تجزیه و همچنین تجزیه و تحلیل واکنش‌های سنتزی می‌باشند [۳]. گستره‌ای از حلال‌های با قطبیت گوناگون شامل هپتان ($\epsilon = 1/9$)، دی‌اتیل اتر ($\epsilon = 4/2$)، تتراهیدروفوران ($\epsilon = 7/4$)، THF ($\epsilon = 20/5$)، استون ($\epsilon = 20/5$)، متانول ($\epsilon = 32/6$)، دی‌متیل سولفوکسید ($\epsilon = 36/8$)، DMSO ($\epsilon = 36/8$) و آب ($\epsilon = 78/4$) مورد مطالعه قرار گرفت (ثابت دی‌الکتریک حلال ϵ)، تا تأثیر قطبیت حلال بر ثابت‌های ترمودینامیکی واکنش‌های تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید بررسی شود. همچنین، اثر دما بر ثابت‌های ترمودینامیکی در شرایط دمایی گوناگون شامل دمای اتاق (25°C)، نقطه ذوب سیانوریک‌تری‌آزید (94°C)، نقطه جوش سیانوریک‌تری‌آزید (150°C) و دمای تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید (240°C) بررسی شد.

شایان ذکر است که تاکنون اطلاعات ترمودینامیکی واکنش‌های تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید به صورت تجربی یا نظری اندازه‌گیری نشده است. هرچند بررسی نتیجه‌های تجربی بسیار با اهمیت است؛ ولی پیش‌بینی ویژگی‌های بالقوه مواد پرانرژی بدون هیچ‌گونه داده تجربی نیز بسیار مهم می‌باشد. به ویژه برای بررسی جزئیات مکانیسمی مرحله‌های یک واکنش چندمرحله‌ای شامل تعدادی حدواسط فعال پرانرژی که جداسازی آن‌ها به آسانی میسر نیست این موضوع اهمیت بیش‌تری دارد. امروزه می‌توان داده‌های ترمودینامیکی مانند انرژی کل، انرژی داخلی، انتالپی، انتروپی و انرژی آزاد گیبس واکنش‌های شیمیایی را توسط محاسبه‌های کوانتومی محاسبه کرد و در این زمینه نظریه تابعی چگالی (DFT) ابزاری بسیار قدرتمند است. در سال‌های اخیر، مطالعه‌های زیادی از کاربرد این نوع محاسبه برای پیش‌بینی خواص ترموشیمیایی ترکیب‌های پرانرژی منتشر شده است [۱۵-۱۷]. در این مطالعه برای اولین بار از روش‌های محاسبه‌ای برای محاسبه ثابت‌های ترمودینامیکی واکنش‌های تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید در حالت گازی و گستره‌ای از حلال‌ها (هپتان، اتر، THF، استون، متانول، DMSO و آب) و دماهای به‌طور معمول (25°C ، 94°C و 150°C) استفاده شد. از نتیجه‌های گزارش شده در این مطالعه می‌توان برای ارزیابی مسیرهای تجزیه ماده منفجره سیانوریک‌تری‌آزید در شرایط گوناگون آزمایشگاهی استفاده کرد.

بخش نظری

نظریه تابعی چگالی (DFT) در حال حاضر روش کوانتومی استاندارد برای بهینه‌سازی هندسه مولکول‌ها است [۱۸-۲۲]. این روش به طور معمول برای بررسی سطوح انرژی پتانسیل، مشخص کردن حالت‌های گذار و حدواسط‌های یک واکنش شیمیایی استفاده می‌شود. تابع هیبریدی B3LYP که به طور گسترده استفاده می‌شود، برای مطالعه مولکول‌های پرانرژی و واکنش‌های آن‌ها به طور کامل موفقیت آمیز بوده است [۳]. همچنین مجموعه‌های پایه زتای دوگانه تقویت شده توسط توابع نفوذی و قطبشی برای بهینه‌سازی هندسه مولکول‌های پرانرژی توصیه شده‌اند [۳]. در این مطالعه از روش تابعی چگالی B3LYP، مجموعه پایه 6-311++G(2d,p) و نرم‌افزار گوسین ۲۰۰۹ (نسخه D.01، ۲۰۱۳) برای انجام محاسبه‌ها استفاده شد. ساختار هندسی بهینه و فرکانس‌های ارتعاشی ترکیب‌های مورد مطالعه در پایدارترین حالت اسپینی آن‌ها برای بررسی ماهیت نقاط دارای کمینه انرژی، پیش‌بینی انرژی نقطه صفر^۱ و محاسبه داده‌های ترموشیمی برای واکنشگرها و فراورده‌های نشان داده شده در شکل ۲ در حالت گازی و محلول محاسبه شد بر اساس شاهدهای تجربی [۹، ۱۴]. سیانوریک‌تری‌آزید، نیتروژن و سیانوژن در حالت پایه چندگانگی اسپین

(۱) Zero-point energy

(۲) Polarizable continuum model

جدول ۱- داده‌های ترمودینامیکی محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p) برای واکنش‌های تجزیه سیانوریک تری‌آزید در دمای ۲۵ °C در شرایط بدون حلال (فازگازی) و در مجاورت حلال.

شماره واکنش	واکنش (حلال)	ΔE (kcal/mol)	ΔU (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/(mol.K))	ΔG (kcal/mol)
۱	$C_3N_{12} \rightarrow C_3N_{10} + N_2$					
	فاز گازی	۱۲/۴۷۹	۸/۷۰۵	۹/۲۹۷	۳۸/۶۷۶	-۲/۲۳۴
	هپتان	۱۲/۳۸۹	۸/۶۴۷	۹/۲۴۰	۳۸/۶۸۰	-۲/۲۹۲
	اتر	۱۲/۳۰۹	۸/۵۹۴	۹/۱۸۶	۳۸/۷۰۵	-۲/۳۵۳
	THF	۱۲/۲۷۴	۸/۵۷۰	۹/۱۶۳	۳۸/۷۱۱	-۲/۳۷۹
	استون	۱۲/۲۴۰	۸/۵۴۷	۹/۱۴۰	۳۸/۷۰۷	-۲/۴۰۱
	متانول	۱۲/۲۳۳	۸/۵۴۳	۹/۱۳۶	۳۸/۷۰۲	-۲/۴۰۳
	DMSO	۱۲/۲۳۰	۸/۵۴۰	۹/۱۳۲	۳۸/۷۰۱	-۲/۴۰۶
	آب	۱۲/۲۲۶	۸/۵۳۷	۹/۱۳۰	۳۸/۷۰۱	-۲/۴۰۸
۲	$C_3N_{12} \rightarrow C_3N_8 + 2N_2$					
	فاز گازی	۲۲/۶۱۸	۱۴/۹۹۲	۱۶/۱۷۶	۷۶/۰۹۵	-۶/۵۱۲
	هپتان	۲۲/۵۶۰	۱۵/۰۰۳	۱۶/۱۸۸	۷۶/۰۸۴	-۶/۴۹۷
	اتر	۲۲/۴۹۳	۱۴/۹۹۵	۱۶/۱۸۰	۷۶/۰۸۰	-۶/۵۰۳
	THF	۲۲/۴۶۰	۱۴/۹۸۳	۱۶/۱۶۹	۷۶/۰۸۴	-۶/۵۱۵
	استون	۲۲/۴۲۴	۱۴/۹۶۹	۱۶/۱۵۳	۷۶/۰۸۲	-۶/۵۳۰
	متانول	۲۲/۴۱۶	۱۴/۹۶۷	۱۶/۱۵۱	۷۶/۰۸۲	-۶/۵۳۲
	DMSO	۲۲/۴۱۲	۱۴/۹۶۴	۱۶/۱۴۹	۷۶/۰۸۲	-۶/۵۳۵
	آب	۲۲/۴۰۸	۱۴/۹۶۲	۱۶/۱۴۷	۷۶/۰۸۲	-۶/۵۳۷
۳	$C_3N_{12} \rightarrow C_3N_6 + 3N_2$					
	فاز گازی	۳۰/۷۲۰	۱۹/۳۷۳	۲۱/۱۵۰	۱۱۲/۸۹۱	-۱۲/۵۰۸
	هپتان	۳۰/۸۰۹	۱۹/۵۷۶	۲۱/۳۵۳	۱۱۲/۷۸۶	-۱۲/۲۷۴
	اتر	۳۰/۸۴۸	۱۹/۷۰۷	۲۱/۴۸۴	۱۱۲/۶۹۷	-۱۲/۱۱۶
	THF	۳۰/۸۵۶	۱۹/۷۵۰	۲۱/۵۲۸	۱۱۲/۶۶۸	-۱۲/۰۶۴
	استون	۳۰/۸۵۷	۱۹/۷۸۴	۲۱/۵۶۱	۱۱۲/۶۳۰	-۱۲/۰۱۹
	متانول	۳۰/۸۵۸	۱۹/۷۹۴	۲۱/۵۷۱	۱۱۲/۶۲۱	-۱۲/۰۰۷
	DMSO	۳۰/۸۵۷	۱۹/۷۹۷	۲۱/۵۷۳	۱۱۲/۶۱۹	-۱۲/۰۰۴
	آب	۳۰/۸۵۸	۱۹/۸۰۰	۲۱/۵۷۸	۱۱۲/۶۱۷	-۱۱/۹۹۹
۴	$C_3N_{10} \rightarrow C_3N_8 + N_2$					
	فاز گازی	۱۰/۱۳۹	۶/۲۸۶	۶/۸۷۹	۳۷/۴۱۹	-۴/۲۷۸
	هپتان	۱۰/۱۷۱	۶/۳۵۶	۶/۹۴۸	۳۷/۴۰۴	-۴/۲۰۴
	اتر	۱۰/۱۸۴	۶/۴۰۱	۶/۹۹۴	۳۷/۳۷۵	-۴/۱۵۰
	THF	۱۰/۱۸۶	۶/۴۱۳	۷/۰۰۶	۳۷/۳۷۳	-۴/۱۳۶
	استون	۱۰/۱۸۴	۶/۴۲۱	۷/۰۱۴	۳۷/۳۷۵	-۴/۱۳۰
	متانول	۱۰/۱۸۳	۶/۴۲۳	۷/۰۱۵	۳۷/۳۷۹	-۴/۱۲۹
	DMSO	۱۰/۱۸۳	۶/۴۲۴	۷/۰۱۷	۳۷/۳۸۱	-۴/۱۲۸
	آب	۱۰/۱۸۲	۶/۴۲۵	۷/۰۱۷	۳۷/۳۸۱	-۴/۱۲۸

جدول ۱- ادامه.

شماره واکنش	واکنش (حلال)	ΔE (kcal/mol)	ΔU (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/(mol.K))	ΔG (kcal/mol)
۵	$C_3N_8 \rightarrow C_3N_6 + N_2$ فاز گازی	۸/۱۰۲	۴/۳۸۱	۴/۹۷۴	۳۶/۷۹۶	-۵/۹۹۶
	هپتان	۸/۲۴۹	۴/۵۷۳	۵/۱۶۵	۳۶/۷۰۱	-۵/۷۷۷
	اتر	۸/۳۵۵	۴/۷۱۲	۵/۳۰۴	۳۶/۶۱۷	-۵/۶۱۳
	THF	۸/۳۹۷	۴/۷۶۶	۵/۳۵۹	۳۶/۵۸۴	-۵/۵۴۸
	استون	۸/۴۳۳	۴/۸۱۶	۵/۴۰۸	۳۶/۵۴۸	-۵/۴۸۹
	متانول	۸/۴۴۱	۴/۸۲۷	۵/۴۲۰	۳۶/۵۳۹	-۵/۴۷۴
	DMSO	۸/۴۴۵	۴/۸۳۲	۵/۴۲۵	۳۶/۵۳۷	-۵/۴۶۹
	آب	۸/۴۵۰	۴/۸۳۸	۵/۴۳۱	۳۶/۵۳۵	-۵/۴۶۲
۶	$C_3N_6 \rightarrow 1.5C_2N_2 + 1.5N_2$ فاز گازی	-۱۸۰/۸۲۹	-۱۸۱/۹۹۸	-۱۸۰/۸۱۴	۶۹/۱۱۲	-۲۰۱/۴۲۰
	هپتان	-۱۸۰/۹۱۱	-۱۸۲/۰۹۱	-۱۸۰/۹۰۷	۶۹/۱۹۲	-۲۰۱/۵۳۶
	اتر	-۱۸۰/۸۴۱	-۱۸۲/۰۲۵	-۱۸۰/۸۴۱	۶۹/۲۵۰	-۲۰۱/۴۸۸
	THF	-۱۸۰/۷۵۹	-۱۸۱/۹۴۳	-۱۸۰/۷۵۷	۶۹/۲۷۲	-۲۰۱/۴۱۱
	استون	-۱۸۰/۶۴۶	-۱۸۱/۸۲۶	-۱۸۰/۶۴۱	۶۹/۲۷۴	-۲۰۱/۲۹۵
	متانول	-۱۸۰/۶۱۵	-۱۸۱/۷۹۴	-۱۸۰/۶۰۹	۶۹/۲۷۴	-۲۰۱/۲۶۳
	DMSO	-۱۸۰/۵۹۸	-۱۸۱/۷۷۶	-۱۸۰/۵۹۲	۶۹/۲۷۵	-۲۰۱/۲۴۶
	آب	-۱۸۰/۵۸۳	-۱۸۱/۷۵۹	-۱۸۰/۵۷۴	۶۹/۲۷۳	-۲۰۱/۲۲۸
۷	$C_3N_{12} \rightarrow 1.5C_2N_2 + 4.5N_2$ فاز گازی	-۱۵۰/۱۰۸	-۱۶۲/۶۲۵	-۱۵۹/۶۶۴	۱۸۲/۰۰۳	-۲۱۳/۹۲۸
	هپتان	-۱۵۰/۱۰۲	-۱۶۲/۵۱۶	-۱۵۹/۵۵۴	۱۸۱/۹۷۸	-۲۱۳/۸۱۱
	اتر	-۱۴۹/۹۹۲	-۱۶۲/۳۱۹	-۱۵۹/۳۵۷	۱۸۱/۹۴۷	-۲۱۳/۶۰۴
	THF	-۱۴۹/۹۰۲	-۱۶۲/۱۹۴	-۱۵۹/۲۲۹	۱۸۱/۹۴۰	-۲۱۳/۴۷۴
	استون	-۱۴۹/۷۸۹	-۱۶۲/۰۴۲	-۱۵۹/۰۸۰	۱۸۱/۹۰۴	-۲۱۳/۳۱۵
	متانول	-۱۴۹/۷۵۸	-۱۶۲/۰۰۰	-۱۵۹/۰۳۸	۱۸۱/۸۹۶	-۲۱۳/۲۷۰
	DMSO	-۱۴۹/۷۴۱	-۱۶۱/۹۸۰	-۱۵۹/۰۱۸	۱۸۱/۸۹۵	-۲۱۳/۲۵۰
	آب	-۱۴۹/۷۲۴	-۱۶۱/۹۵۹	-۱۵۸/۹۹۶	۱۸۱/۸۹۰	-۲۱۳/۲۲۷

نتیجه‌ها و بحث

واکنش‌های تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید در شکل ۲ نشان داده شده است. واکنش‌های ۱-۳ مربوط به تبدیل سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط‌های نایترونی ۱-۳ و واکنش‌های ۴ و ۵ به ترتیب مربوط به تبدیل حدواسط‌های نایترونی ۱ به ۲ و ۲ به ۳ می‌باشد. واکنش‌های ۶ و ۷ به ترتیب مربوط به تجزیه حدواسط نایترونی ۳ و مولکول سیانوریک‌تری‌آزید به سیانوژن است. داده‌های ترمودینامیکی محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p) برای این واکنش‌ها در دمای $25^\circ C$ در جدول ۱ فهرست شده است. در این جدول مقدارهای انرژی کل (ΔE)، انرژی درونی (ΔU)، انتالپی (ΔH)، انتروپی (ΔS) و انرژی آزاد گیبس (ΔG) واکنش‌ها در شرایط گوناگون

بدون حلال (فاز گازی) و در مجاورت حلال داده شده است. برای دیدن بهتر تاثیر حلال بر داده‌های ترموشیمیایی واکنش‌ها، حلال‌های هپتان، اتر، THF، استون، متانول، DMSO و آب به ترتیب بر اساس افزایش قطبیت مرتب شد.

نتیجه‌های محاسبه‌ها نشان داد که واکنش‌های گرماکافت سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط‌های نایترونی در فاز گازی یا در حضور حلال گرماگیر هستند ($\Delta E > 0$ و $\Delta H > 0$)؛ زیرا ترکیب‌های حدواسط نسبت به مواد اولیه ناپایدارتر بوده و گسستن پیوند گرماگیر است. درحالی‌که به دلیل پایدارتر بودن فرآورده‌ها نسبت به مواد اولیه، تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید به سیانوژن در شرایط همانند به شدت گرمازا است ($\Delta E < 0$ و $\Delta H < 0$).

حلال‌های قطبی نسبت به حلال‌های غیرقطبی و فازگازی برای انجام این واکنش مناسب‌تر هستند و بهترین نتیجه در حلال آب به دست آمد. در مورد واکنش (۳) (تبدیل سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط نایترونی (۳)، مقدارهای ΔE ، ΔU و ΔH در فازگازی به ترتیب ۳۰/۷۲۰، ۱۹/۳۷۳ و ۲۱/۱۵۰ kcal/mol محاسبه شد (واکنش گرماگیر). این مقادارها با افزایش قطبیت حلال افزایش یافت؛ به عنوان نمونه، به ترتیب ۳۰/۸۵۸، ۱۹/۸۰۰ و ۲۱/۵۷۸ kcal/mol در حلال آب. بنابراین، افزایش قطبیت حلال سبب ناپایداری ترکیب حدواسط غیرقطبی ۳ (ممان دوقطبی صفر) و در نتیجه افزایش انتالپی واکنش می‌شود. مقدار ΔS این واکنش در فازگازی ۱۱۲/۸۹۱ cal/(mol.K) به دست آمد، که در حلال آب به ۱۱۲/۶۱۷ cal/(mol.K) تغییر کرد. کاهش جزئی انتروپی واکنش در حلال‌های قطبی نسبت به فازگازی و حلال‌های غیرقطبی، به دلیل عدم پراکندگی حل‌شونده غیرقطبی در حلال قطبی است. مقدار ΔG این واکنش با افزایش قطبیت حلال افزایش یافت؛ به عنوان نمونه ۱۱/۹۹۹ kcal/mol - در حلال آب در مقایسه با ۱۲/۵۰۸ kcal/mol - در فازگازی. بنابراین، حلال‌های با قطبیت کم‌تر برای انجام این واکنش دلخواه‌تر هستند و بهترین نتیجه در فازگازی به دست آمد.

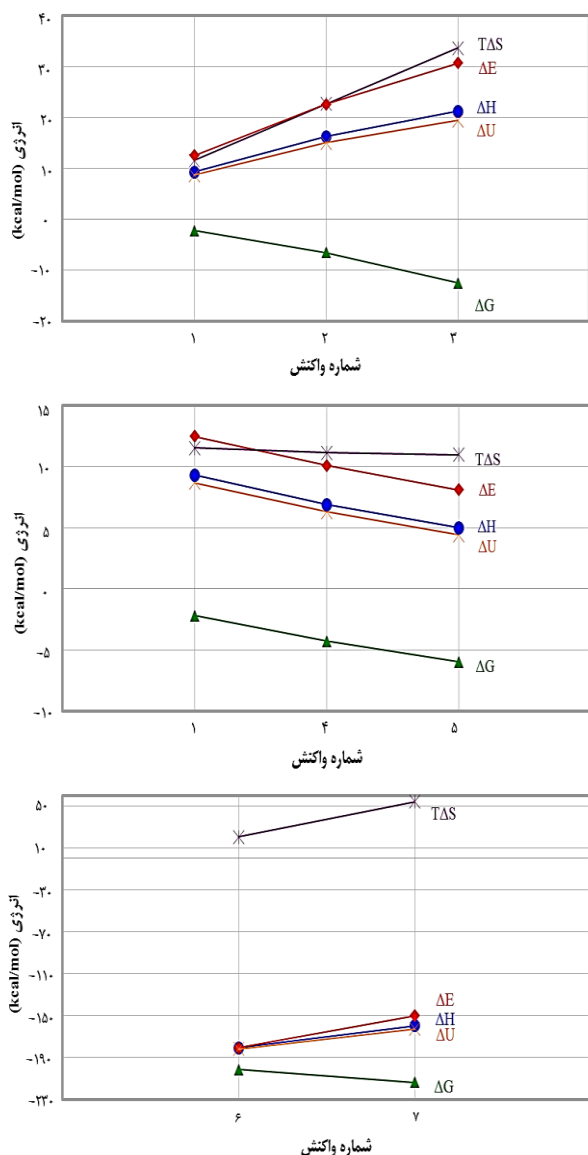
در مورد واکنش ۴ (تبدیل حدواسط نایترونی ۱ به حدواسط نایترونی ۲)، مقدارهای ΔE ، ΔU و ΔH در فازگازی به ترتیب ۱۰/۱۳۹، ۶/۲۸۶ و ۶/۸۷۹ kcal/mol تخمین زده شد. این مقادارها با افزایش قطبیت حلال افزایش یافت؛ به عنوان نمونه، به ترتیب ۱۰/۱۸۲، ۶/۴۲۵ و ۷/۰۱۷ kcal/mol در حلال آب. از آنجایی که هر دو ترکیب حدواسط ۱ و ۲ در حلال‌های قطبی حلال‌پوشی می‌شوند، افزایش انتالپی واکنش ۴ به علت کاهش بیش‌تر سطح انرژی واکنشگر (حدواسط ۱) نسبت به محصول (حدواسط ۲) با افزایش قطبیت حلال است. پیش‌بینی شد که حدواسط ۱، با توجه به داشتن یک استخلاف آزیدی بیش‌تر نسبت به حدواسط ۲، به دلیل حلال‌پوشی مؤثرتر در حلال‌های قطبی پایدارتر است. مقدار ΔS این واکنش در فازگازی ۳۷/۴۱۹ cal/(mol.K) و در حلال آب ۳۷/۳۸۱ cal/(mol.K) محاسبه شد؛ که نشان دهنده کاهش انتروپی با افزایش قطبیت حلال است. مقدار ΔG واکنش ۴ با افزایش قطبیت حلال افزایش یافت؛ به عنوان نمونه ۴/۱۲۸ kcal/mol - در حلال آب در مقایسه با ۴/۲۷۸ kcal/mol - در فازگازی. بهترین نتیجه در فازگازی به دست آمد و حلال‌های با قطبیت کم‌تر برای انجام این واکنش مطلوب‌تر هستند.

در مورد واکنش ۵ (تبدیل حدواسط نایترونی ۲ به حدواسط نایترونی ۳)، مقدارهای ΔE ، ΔU و ΔH در فازگازی به ترتیب ۸/۱۰۲، ۴/۳۸۱ و ۴/۹۷۴ kcal/mol محاسبه شد. این مقادارها با افزایش قطبیت حلال افزایش یافت؛ به عنوان نمونه به ترتیب ۴/۴۵۰، ۴/۸۳۸ و ۵/۴۳۱ kcal/mol

همه این واکنش‌ها با افزایش انتروپی ($\Delta S > 0$) همراه هستند؛ زیرا در این واکنش‌ها یک ماده اولیه به چندین فرآورده تجزیه شده که موجب زیاد شدن بی‌نظمی و در نتیجه بالا رفتن انتروپی می‌شود. همچنین، همه این واکنش‌ها به دلیل کاهش انرژی آزاد گیبس ($\Delta G < 0$) در دماهای مورد مطالعه خودبخودی هستند. واکنش‌های خودبخودی با گذر از حالت‌های با انرژی بیش‌تر به کم‌تر پیش می‌روند و با کاهش انرژی آزاد همراه هستند. ΔG منفی و بزرگ که نتیجه ΔH منفی و بزرگ و نیز ΔS مثبت است، واکنش‌های ۶ و ۷ را انجام‌پذیر می‌کند. ΔG منفی و کوچک در واکنش‌های (۱) تا (۵) که ΔH و ΔS مثبت دارند نشان می‌دهد که عبارت $T\Delta S$ در معادله (۶) نیروی پیش‌برنده واکنش است.

در مورد واکنش (۱) (تبدیل سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط نایترونی ۱)، مقدارهای ΔE ، ΔU و ΔH در فازگازی به ترتیب ۱۲/۴۷۹، ۸/۷۰۵ و ۹/۲۹۷ kcal/mol محاسبه شد (واکنش گرماگیر). این مقادارها با افزایش قطبیت حلال کاهش یافت؛ به عنوان نمونه، به ترتیب ۱۲/۲۲۶، ۸/۵۳۷ و ۹/۱۳۰ kcal/mol مربوط به حلال آب. زیرا افزایش قطبیت حلال سبب حلال‌پوشی بیش‌تر ترکیب قطبی حدواسط ۱ (ممان دوقطبی = ۱/۹ D) و پایداری آن می‌شود که نتیجه آن کاهش انتالپی واکنش است. مقدار ΔS این واکنش در فازگازی ۳۸/۶۷۶ cal/(mol.K) تخمین زده شد، که در حلال آب به ۳۸/۷۰۱ cal/(mol.K) تغییر کرد. افزایش جزئی انتروپی واکنش در حضور حلال نسبت به شرایط بدون حلال به دلیل پخش شدن حل‌شونده در حلال و افزایش تعداد مسیرهای توزیع حل‌شونده در این حجم است. مقدار ΔG واکنش ۱ با افزایش قطبیت حلال کاهش یافت؛ به عنوان نمونه ۲/۴۰۸ kcal/mol - در حلال آب در مقایسه با ۲/۳۳۴ kcal/mol - در فازگازی. بنابراین، حلال‌های با قطبیت بیش‌تر نسبت به حلال‌های غیرقطبی و فازگازی برای انجام این واکنش مطلوب‌تر هستند. بهترین نتیجه در حلال آب به دست آمد.

در مورد واکنش (۲) (تبدیل سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط نایترونی ۲)، مقدارهای ΔE ، ΔU ، ΔH و ΔG در فازگازی به ترتیب ۲۲/۶۱۸، ۱۴/۹۹۲، ۱۶/۱۷۶ و ۶/۵۱۲ kcal/mol - پیش‌بینی شد (واکنش گرماگیر). این مقادارها در حلال آب به ترتیب ۲۲/۴۰۸، ۱۴/۹۶۲، ۱۶/۱۴۷ و ۶/۵۳۷ kcal/mol - محاسبه شد، که نشان دهنده کاهش انتالپی و انرژی آزاد با افزایش قطبیت حلال است. زیرا افزایش قطبیت حلال سبب حلال‌پوشی بیش‌تر ترکیب قطبی حدواسط ۲ (ممان دوقطبی = ۲/۱ D) و پایداری آن می‌شود که نتیجه آن کاهش انتالپی واکنش است. مقدار ΔS این واکنش در فازگازی ۷۶/۰۹۵ cal/(mol.K) و در حلال آب ۷۶/۰۸۲ cal/(mol.K) تخمین زده شد، که نشان دهنده کاهش جزئی انتروپی واکنش در حضور حلال است. همانند واکنش (۱)،



شکل ۳- مقایسه داده‌های ترمودینامیکی محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p) برای واکنش‌های ۱-۷ در فاز گازی و دمای 25°C .

آن واکنش‌های پی‌درپی تبدیل حدواسط ۱ به ۲ و متعاقباً ۲ به ۳ می‌باشد (واکنش‌های ۱، ۴ و ۵). اخیراً محققان از طریق تخمین غلظت نسبی حدواسط‌ها در ماتریکس نشان دادند که واکنش نورکافت سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط ۳ یک واکنش پی‌درپی نبوده است [۱۴]. هنگامی که ۹۸ درصد سیانوریک‌تری‌آزید نورکافت شد، غلظت نسبی تری‌نایترن ۳ به بیشینه ۱۹ درصد رسید. در همین زمان، غلظت نسبی حدواسط‌های ۱ و ۲ به ترتیب ۱۴ و ۳۰ درصد تخمین زده شد [۱۴].

برای بررسی مکانیسم اول، داده‌های ترمودینامیکی محاسبه شده برای واکنش‌های ۱ تا ۳ در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p)

در حلال آب، افزایش انتالپی این واکنش با افزایش قطبیت حلال به علت کاهش سطح انرژی واکنشگر (حدواسط قطبی ۲) نسبت به فراورده (حدواسط غیرقطبی ۳) است. ΔS این واکنش در فازگازی به $36/796 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ به دست آمد که در حلال آب به مقدار $36/535 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ کاهش یافت. مقدار ΔG واکنش با افزایش قطبیت حلال افزایش یافت؛ به طور مثال $-5/462 \text{ kcal/mol}$ در حلال آب در مقایسه با $-5/996 \text{ kcal/mol}$ در فازگازی. بنابراین، حلال‌های با قطبیت کم‌تر برای انجام این واکنش مناسب‌تر هستند. همچنین، بهترین نتیجه در فاز گازی به دست آمد.

در مورد واکنش (۶) (تبدیل حدواسط نایترنی ۳ به سیانوزن)، مقدارهای ΔE ، ΔU و ΔH در فازگازی به ترتیب $-180/829$ ، $-181/998$ و $-180/814 \text{ kcal/mol}$ محاسبه شد (واکنش گرمازا). این مقادیر با افزایش قطبیت حلال افزایش یافت؛ زیرا همه اجزای این واکنش غیرقطبی هستند. به عنوان نمونه، به ترتیب $-180/583$ ، $-181/759$ و $-180/574 \text{ kcal/mol}$ در حلال آب. مقدار ΔS این واکنش در فازگازی $69/112 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ به دست آمد که در حلال آب به $69/273 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ افزایش یافت. همچنین، مقدار ΔG واکنش با افزایش قطبیت حلال افزایش پیدا کرد؛ به عنوان نمونه $-201/228 \text{ kcal/mol}$ در حلال آب در مقایسه با $-201/420 \text{ kcal/mol}$ در فازگازی. بنابراین، حلال‌های با قطبیت کم‌تر و فاز گازی برای انجام این واکنش مناسب‌تر هستند.

در مورد واکنش ۷ (تبدیل سیانوریک‌تری‌آزید به سیانوزن)، مقدارهای ΔE ، ΔU و ΔH در فازگازی به ترتیب $-150/108$ ، $-162/625$ و $-159/664 \text{ kcal/mol}$ محاسبه شد (واکنش گرمازا). این مقادیر با افزایش قطبیت حلال افزایش یافت؛ به عنوان نمونه به ترتیب $-149/724$ ، $-161/959$ و $-158/996 \text{ kcal/mol}$ در حلال آب. ΔS این واکنش در فازگازی $182/003 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ به دست آمد که در حلال آب به $181/890 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ کاهش یافت. همچنین، مقدار ΔG واکنش با افزایش قطبیت حلال افزایش پیدا کرد؛ به عنوان نمونه $-213/928 \text{ kcal/mol}$ در حلال آب در مقایسه با $-213/227 \text{ kcal/mol}$ در فازگازی. بهترین نتیجه در فاز گازی به دست آمد و استفاده از حلال‌های با قطبیت کم‌تر برای انجام این واکنش مناسب‌تر است.

از مقایسه داده‌های به دست آمده از جدول ۱، اطلاعات خوبی در مورد مکانیسم تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید فراهم می‌شود. در مکانیسم پیشنهادی اول، سیانوریک‌تری‌آزید تجزیه و به طور همزمان هر سه حدواسط نایترنی ۱-۳ را تولید می‌کند (واکنش‌های ۱، ۲ و ۳). مکانیسم پیشنهادی دوم شامل تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط ۱ و به دنبال

جدول ۲- داده‌های ترمودینامیکی محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p) برای واکنش‌های تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید در فاز گازی در دماهای گوناگون.

شماره واکنش	واکنش	دما (°C)	ΔE (kcal/mol)	ΔU (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/(mol.K))	ΔG (kcal/mol)
۱	$C_3N_{12} \rightarrow C_3N_{10} + N_2$	۲۵	۱۲/۴۷۹	۸/۷۰۵	۹/۲۹۷	۳۸/۶۷۶	-۲/۲۳۴
		۹۴	۱۲/۴۷۸	۸/۶۲۸	۹/۳۵۹	۳۸/۸۶۶	-۴/۹۱۱
		۱۵۰	۱۲/۴۷۸	۸/۵۳۵	۹/۳۷۶	۳۸/۹۱۰	-۷/۰۸۸
		۲۴۰	۱۲/۴۷۸	۸/۳۳۶	۹/۳۵۶	۳۸/۸۶۸	-۱۰/۵۸۹
۲	$C_3N_{12} \rightarrow C_3N_8 + 2N_2$	۲۵	۲۲/۶۱۸	۱۴/۹۹۲	۱۶/۱۷۶	۷۶/۰۹۵	-۶/۵۱۲
		۹۴	۲۲/۶۱۷	۱۴/۸۴۱	۱۶/۳۰۱	۷۶/۴۷۷	-۱۱/۷۷۸
		۱۵۰	۲۲/۶۱۷	۱۴/۶۵۷	۱۶/۳۳۹	۷۶/۵۷۵	-۱۶/۰۶۴
		۲۴۰	۲۲/۶۱۷	۱۴/۲۶۵	۱۶/۳۰۴	۷۶/۵۰۶	-۲۲/۹۵۴
۳	$C_3N_{12} \rightarrow C_3N_6 + 3N_2$	۲۵	۳۰/۷۲۰	۱۹/۳۷۳	۲۱/۱۵۰	۱۱۲/۸۹۱	-۱۲/۵۰۸
		۹۴	۳۰/۷۲۰	۱۹/۱۴۵	۲۱/۳۳۴	۱۱۳/۴۵۶	-۲۰/۳۲۱
		۱۵۰	۳۰/۷۲۰	۱۸/۸۶۵	۲۱/۳۸۸	۱۱۳/۵۹۴	-۲۶/۶۷۹
		۲۴۰	۳۰/۷۲۰	۱۸/۲۷۲	۲۱/۳۳۲	۱۱۳/۴۸۰	-۳۶/۹۰۱
۴	$C_3N_{10} \rightarrow C_3N_8 + N_2$	۲۵	۱۰/۱۳۹	۶/۲۸۶	۶/۸۷۹	۳۷/۴۱۹	-۴/۲۷۸
		۹۴	۱۰/۱۳۹	۶/۲۱۳	۶/۹۴۲	۳۷/۶۱۱	-۶/۸۶۷
		۱۵۰	۱۰/۱۳۹	۶/۱۲۱	۶/۹۶۳	۳۷/۶۶۵	-۸/۹۷۵
		۲۴۰	۱۰/۱۳۹	۵/۹۲۹	۶/۹۴۸	۳۷/۶۳۷	-۱۲/۳۶۵
۵	$C_3N_8 \rightarrow C_3N_6 + N_2$	۲۵	۸/۱۰۲	۴/۳۸۱	۴/۹۷۴	۳۶/۷۹۶	-۵/۹۹۶
		۹۴	۸/۱۰۲	۴/۳۰۳	۵/۰۳۳	۳۶/۹۷۹	-۸/۵۴۴
		۱۵۰	۸/۱۰۲	۴/۲۰۹	۵/۰۴۹	۳۷/۰۱۹	-۱۰/۶۱۶
		۲۴۰	۸/۱۰۲	۴/۰۰۷	۵/۰۲۷	۳۶/۹۷۴	-۱۳/۹۴۶
۶	$C_3N_6 \rightarrow 1.5C_2N_2 + 1.5N_2$	۲۵	-۱۸۰/۸۲۹	-۱۸۱/۹۹۸	-۱۸۰/۸۱۴	۶۹/۱۱۲	-۲۰/۱/۴۲۰
		۹۴	-۱۸۰/۸۲۹	-۱۸۲/۰۴۵	-۱۸۰/۵۸۵	۶۹/۸۱۱	-۲۰/۶/۲۱۶
		۱۵۰	-۱۸۰/۸۲۹	-۱۸۲/۲۰۳	-۱۸۰/۵۲۲	۶۹/۹۷۶	-۲۱۰/۱/۳۲
		۲۴۰	-۱۸۰/۸۲۹	-۱۸۲/۶۵۰	-۱۸۰/۶۱۰	۶۹/۷۹۴	-۲۱۶/۴۲۵
۷	$C_3N_{12} \rightarrow 1.5C_2N_2 + 4.5N_2$	۲۵	-۱۵۰/۱۰۸	-۱۶۲/۶۲۵	-۱۵۹/۶۶۴	۱۸۲/۰۰۳	-۲۱۳/۹۲۸
		۹۴	-۱۵۰/۱۰۹	-۱۶۲/۹۰۱	-۱۵۹/۲۵۱	۱۸۳/۲۶۷	-۲۲۶/۵۳۸
		۱۵۰	-۱۵۰/۱۰۹	-۱۶۳/۳۳۸	-۱۵۹/۱۳۴	۱۸۳/۵۷۰	-۲۳۶/۸۱۱
		۲۴۰	-۱۵۰/۱۰۹	-۱۶۴/۳۷۸	-۱۵۹/۲۷۹	۱۸۳/۲۷۴	-۲۵۳/۳۲۶

در فاز گازی و دمای ۲۵ °C در شکل ۳ (تصویر بالا) مقایسه شد. همان‌گونه که دیده می‌شود، از واکنش اول به سوم مقدارهای ΔE ، ΔU منفی کاهش یافت. از نظر انرژی آزاد گیبس، تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط ۳ دلخواه‌تر از تجزیه آن به حدواسط‌های ۱ و ۲ می‌باشد. ولی به این دلیل که تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط ۳ گرماگیرتر از تبدیل آن به حدواسط ۲ و به طور همانند، تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط ۲ گرماگیرتر از تجزیه آن به حدواسط ۱ است؛ به‌طور هم‌زمان هر سه حدواسط تشکیل می‌شوند که در انطباق با داده‌های تجربی است.

برای بررسی مکانیسم دوم، داده‌های ترمودینامیکی محاسبه شده برای واکنش‌های پی‌درپی ۱، ۴ و ۵ در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p) در فاز گازی و دمای ۲۵ °C در شکل ۳ (تصویر وسط) مقایسه شد. همان‌گونه که دیده می‌شود، در این واکنش‌ها مقدارهای ΔE ، ΔU ، ΔH و ΔS با ΔG شیب منفی کاهش یافت. بنابراین، تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط ۱ (واکنش (۱)) گرماگیرتر از تجزیه حدواسط ۱ به ۲ (واکنش (۴)) و همچنین، تجزیه حدواسط ۱ به ۲ (واکنش (۴)) گرماگیرتر از تجزیه حدواسط ۲ به ۳ (واکنش (۵)) می‌باشد. به عبارت دیگر، واکنش (۵) هم از نظر انتالپی و هم انرژی آزاد گیبس دلخواه‌تر از دو واکنش دیگر است.

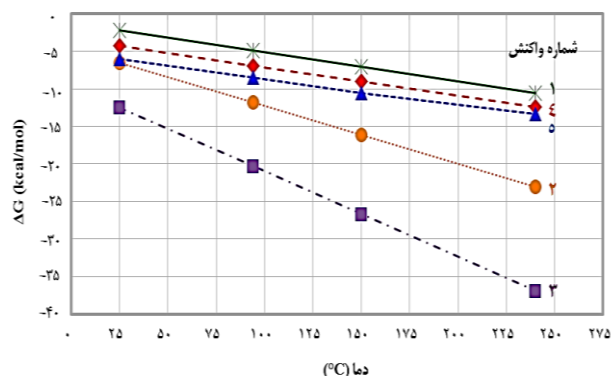
مقدارهای ΔU و ΔH محاسبه شده برای واکنش (۱) در دمای 25°C به ترتیب $8/705$ و $9/297$ kcal/mol و در دمای 240°C به ترتیب $8/336$ و $9/356$ kcal/mol است. بنابراین، با افزایش دما مقدار ΔU کاهش و مقدار ΔH افزایش یافت. همچنین، مقدار ΔG این واکنش با افزایش دما کاهش یافت (شکل ۴). به عنوان نمونه $10/589$ kcal/mol - در دمای 25°C در مقایسه با $2/234$ kcal/mol - در دمای 240°C که نشان دهنده آسان شدن این واکنش در دماهای بالاتر است.

نتیجه‌های همانندی از تأثیر دما بر سایر واکنش‌ها دیده شد. به‌عنوان نمونه، مقدارهای ΔU و ΔH واکنش (۲) در دمای 25°C به ترتیب $14/992$ و $16/176$ kcal/mol محاسبه شد. این مقادیر در دمای 240°C به ترتیب $14/265$ و $16/304$ kcal/mol به دست آمد. مقدار ΔG واکنش (۲) از $6/512$ kcal/mol - در دمای 25°C به $22/945$ kcal/mol - در دمای 240°C رسید (شکل ۴). ΔU واکنش (۳) در دو دمای 25°C و 240°C به ترتیب $19/373$ و $18/272$ kcal/mol محاسبه شد. این واکنش در همین شرایط دمایی به ترتیب $21/150$ و $21/332$ kcal/mol پیش‌بینی شد. مقدار ΔG این واکنش در این دو دما به ترتیب $12/508$ و $36/901$ kcal/mol تخمین زده شد (شکل ۴). در دماهای 25°C و 240°C ، ΔG واکنش (۴) به ترتیب $4/278$ و $12/365$ kcal/mol - و ΔG واکنش (۵) به ترتیب $5/996$ و $13/946$ kcal/mol - پیش‌بینی شد (شکل ۴).

مقدارهای ΔU و ΔH واکنش گرمای (۶) در دمای 25°C به ترتیب $181/998$ و $180/814$ kcal/mol محاسبه شد. این داده‌ها با افزایش دما به 240°C به ترتیب کاهش ($182/650$ kcal/mol -) و افزایش یافت (به ترتیب از $201/420$ به $216/425$ kcal/mol -). در مورد واکنش (۷)، مقدارهای ΔU و ΔH مربوط به دمای 25°C به ترتیب $162/625$ و $159/664$ kcal/mol محاسبه شد؛ که با افزایش دما به 240°C به $164/378$ و $159/279$ kcal/mol تغییر کرد. ΔG این واکنش با افزایش دما از $213/928$ به $253/326$ kcal/mol رسید.

نتیجه گیری

در این مطالعه از محاسبات DFT برای مطالعه ترمودینامیکی واکنش‌های گرماکافت و تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید استفاده شد. کمیت‌های ترمودینامیکی مانند انرژی کل، انرژی درونی، انتالپی، انتروپی و انرژی آزاد گیبس برای این واکنش‌ها در حالت گازی و محلول محاسبه شد. گستره‌ای از حلال‌های با قطبیت گوناگون مانند هپتان، اتر، THF، استون، متانول، DMSO و آب مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که



شکل ۴- اثر دما بر مقدارهای ΔG محاسبه شده برای واکنش‌های (تا ۱) در فاز گازی و سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p).

داده‌های ترمودینامیکی محاسبه شده برای واکنش‌های (۶) و (۷) در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p) در فاز گازی و دمای 25°C در شکل ۳ (تصویر پایین) مقایسه شده‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود، از واکنش (۶) و (۷) مقدارهای ΔE ، ΔU ، ΔH و $T\Delta S$ با شیب مثبت افزایش و مقدار ΔG با شیب منفی کاهش یافت. بر اساس این نتیجه‌ها هرچند تجزیه مستقیم سیانوریک‌تری‌آزید به سیانوژن از نظر انرژی آزاد گیبس دلخواه‌تر است، ولی تجزیه حدواسط ۳ به سیانوژن از نظر انتالپی دلخواه‌تر می‌باشد.

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده از واکنش‌های (۱) تا (۷)، پیش‌بینی می‌شود که مکانیسم تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید شامل تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط‌های ۱-۳ (طی یک یا چند مرحله) و سپس تجزیه این حدواسط به سیانوژن باشد.

جدول ۲ داده‌های ترمودینامیکی محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,p) برای واکنش‌های (۱) تا (۷) در دماهای گوناگون (25°C ، 94°C ، 150°C و 240°C) را نشان می‌دهد. تغییر دما تأثیر اندکی بر روی انرژی کل واکنش‌ها داشت؛ ولی با افزایش دما مقدارهای انرژی داخلی، انتالپی و انتروپی به طور جزئی و انرژی آزاد گیبس به مقدار زیادی تغییر کرد. بر اساس قانون‌های ترمودینامیک، انرژی درونی تابعی از انتروپی و حجم، انتالپی تابعی از فشار، انتروپی تابعی از فشار، حجم و دما و انرژی آزاد گیبس تابعی از فشار و دما است. برای یک سیستم بسته در حجم و فشار ثابت، ΔG بامعادله (۶) به طور مستقیم با دما در ارتباط است؛ درحالی‌که انرژی درونی و انتالپی به طور غیرمستقیم و از طریق انتروپی با دما در ارتباط هستند. تغییر انتروپی این واکنش‌ها با افزایش دما افزایش یافت؛ و از آنجایی که برای این واکنش‌ها $\Delta S > 0$ است، با افزایش دما در فشار ثابت ΔG کاهش می‌یابد (شکل ۴).

از واکنش‌های (۱) تا (۷) پیش‌بینی شد که مکانیسم تجزیه سیانوریک-تری‌آزید شامل تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط‌های ۱-۳ (طی یک یا چند مرحله) و سپس تجزیه این حدواسط به سیانوزن باشد.

قدردانی

نویسنده از حمایت‌های معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه دامغان کمال سپاس و قدردانی را دارد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۲۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۹

واکنش‌های تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید به حدواسط‌های نایترونی گرماگیر هستند؛ درحالی‌که تجزیه سیانوریک‌تری‌آزید به سیانوزن به شدت گرمازا است. همه این واکنش‌ها با افزایش انتروپی (افزایش بی‌نظمی) و کاهش آزاد گیبس (خودبخودی) همراه هستند. مقدار ΔG واکنش‌های (۱) و (۲) با افزایش قطبیت حلال کاهش یافت؛ بنابراین حلال‌های با قطبیت بیش‌تر برای انجام این واکنش مناسب‌تر است. در مورد سایر واکنش‌های (۳) تا (۷)، مقدار ΔG واکنش با افزایش قطبیت حلال افزایش یافت؛ بنابراین انجام این واکنش‌ها در فاز گازی یا حلال‌های با قطبیت کم‌تر دلخواه‌تر است. اثر دما بر ثابت‌های ترمودینامیکی واکنش‌ها بررسی شد. مقدار ΔS همه واکنش‌ها با افزایش دما افزایش یافت. مقدار ΔG همه واکنش‌ها با افزایش دما کاهش یافت که نشان‌دهنده آسان‌تر شدن واکنش‌ها در دماهای بالاتر است. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده

مراجع

- [1] Agrawal J.P., "High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim (2010).
- [2] Klapötke T.M., "Chemistry of High-Energy Materials", 3rd ed., Walter De Gruyter GmbH, Berlin (2015).
- [3] Brinck T., "Green Energetic Materials", John Wiley & Sons, Inc., Chichester (2013).
- [4] Appalakondaiah S., Vaitheeswaran G., Lebègue S., Structural, Elastic, Optical Properties and Quasiparticle Band Structure of Solid Cyanuric Triazide, *Chem. Phys. Lett.*, **605-606**:10-15 (2014).
- [5] Laniel D., Downie L.E., Smith J.S., Savard D., Murugesu M., Desgreniers S., High Pressure Study of a Highly Energetic Nitrogen-Rich Carbon Nitride, Cyanuric Triazide, *J. Chem. Phys.*, **141**:234506 (2014).
- [6] Anguang H., Fan Z., A Nitrogen-Rich C_3N_{12} Solid Transformed from Cyanuric Triazide under High Pressure and Temperature, *J. Phys. Condens. Matt.*, **22**:505402 (2010).
- [7] Korsunskiy B.L., Nedel'ko V.V., Zakharov V.V., Chukanov N.V., Chervonnyi A.D., Larikova T.S., Chapyshev S.V., Thermochemistry of Evaporation and Sublimation of 2,4,6-Triazido-1,3,5-Triazine, *Propell. Explos. Pyrotech.*, **42**:123-125 (2017).
- [8] Lempert D., Chapyshev S., Kazakov A., Plishkin N., Shikhovtsev A., Yanovskii L., Thermochemical and Energy Characteristics di-, tri-, and Tetra-Azido-Substituted Azines as Gasifying Agents of Solid Fuels for Ramjet Engines, *Combust. Explos. Shock Waves*, **55**:23-31 (2019).
- [9] Chapyshev S.V., Six-Membered Aromatic Polyazides: Synthesis and Application, *Molecules*, **20**: 19142-19171 (2015).
- [10] Agrawal J.P., Hodgson R.D., "Organic Chemistry of Explosives", John Wiley & Sons Inc., Chichester (2007).

- [11] Matyas R., Pachman J., "Primary Explosives", Heidelberg Springer-Verlag, Berlin (2013).
- [12] Singh M.S., "Reactive Intermediates in Organic Chemistry: Structure, Mechanism, and Reactions", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2014).
- [13] 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**:570-575 (2016).
- [14] 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-Trinitreno-1,3,5-triazine, a Septet Trinitrene, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**:7846-7852 (2004).
- [15] 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**:1077-1087 (2015).
- [16] Zamani M., Keshavarz M.H., New NHNO₂ Substituted Borazine-Based Energetic Materials with High Detonation Performance, *Comput. Mater. Sci.*, **97**:295-303 (2015).
- [17] 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**:363-381 (2014).
- [۱۸] خان محمدی، آزاده. مطالعه نظری برهمکنش‌های مولکولی مشتق‌های بنزن پارا استخلاف‌شده با هیدروژن سیانید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶(۲)**: ۳۳ تا ۳۱ (۱۳۹۶).
- [۱۹] سلیمانی امیری، سمیه. بررسی ساختار، پایداری و راسمیزاسیون ایزومرهای تری‌آزاسیکلوپنتاتتران از دیدگاه محاسبه‌های نظری، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۲)**: ۱۸۳ تا ۱۹۶ (۱۳۹۹).
- [۲۰] نیکمرام، فرخ رویا. نجف پور، جمشید. شیخ، بهزاد. تغییر انرژی اتم‌ها در ایزومریزاسیون FOX-7، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸(۲)**: ۱۴۵ تا ۱۵۲ (۱۳۹۸).
- [21] Singh B., Singh R., Singh B., Kumar D., Computational Investigation of Structure and Reactivity of Methyl Hydrazinecarbodithioate, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **37(2)**:117-131 (2018).
- [22] He L., Dong W., Chuanming W., DFT Study on the Possible Intramolecular Rearrangement of four Monocyclic Monoterpenes, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **37(1)**:169-173 (2018).