

بررسی محاسباتی انتقال پروتون درون مولکولی ترکیب

۳- نیترو-۱،۲،۴- تری آزول (NTO)

محمد رضا سویزی^{۱*}، مهدی یوسفیان^۲

۱- دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران ۲- استادیار دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان

(تاریخ وصول: ۹۶/۹/۱، تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۲/۱۳)

چکیده

اثر حضور موادی مانند H_2O ، NH_3 ، $UDMH$ و NH_2-NH_2 بر انجام واکنش انتقال پروتون درون مولکولی در ترکیب ۳- نیترو-۱،۲،۴- تری آزول (NTO) با استفاده از محاسبات کوانتومی گزارش شده است. تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی در این مقاله با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ انجام و پارامترهای ساختاری ترکیب مورد بررسی و نیز تمامی واکنش های مربوطه در سطح محاسباتی B3LYP با تابع پایه $6-311++G(d,p)$ بهینه شده است. در این بررسی ها، مواد ذکر شده فوق در واکنش های درون مولکولی به عنوان کاتالیزور عمل می نمایند. مطالعات انجام شده نشان می دهد که در NTO یک انتقال پروتون درون مولکولی در حضور کاتالیزورهای فوق انجام شده و حالت کتون NTO به حالت انولی آن تبدیل می شود. طبق محاسبات انجام شده در غیاب مواد فوق و در شرایط محیطی، تقریباً مقدار $250/65$ کیلوژول بر مول انرژی برای انجام این واکنش مورد نیاز می باشد. این مقدار انرژی حکایت از پایداری ماده اولیه یعنی حالت کتون NTO دارد. با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی میزان انرژی فعال سازی مورد نیاز برای انجام واکنش انتقال پروتون درون مولکولی فوق در حضور ترکیبات آب، آمونیاک، هیدرازین و دی متیل هیدرازین نامتقارن به ترتیب برابر $70/44$ ، $56/64$ ، $64/56$ و $57/02$ کیلوژول بر مول محاسبه شد.

واژه های کلیدی: ۳- نیترو-۱،۲،۴- تری آزول (NTO)، کاتالیزور، حساسیت، انتقال پروتون (PT)، محاسبات کوانتومی.

Computational Investigation of Inter-Molecular Proton Transfer of 3-Nitro-1,2,4-Triazole (NTO)

M. R. Sovizi^{*}, M. Yoosefian

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 11/22/2017, Accepted: 3/4/2018)

Abstract

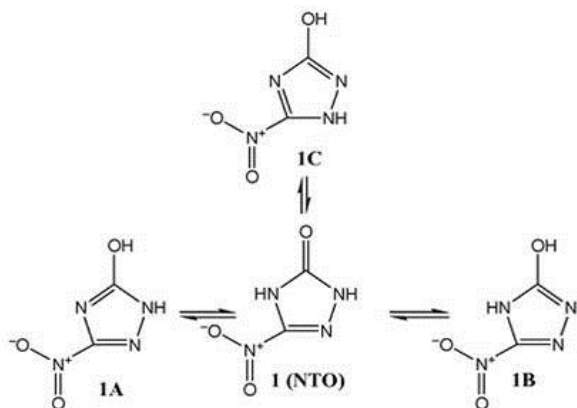
The effect of the presence of compounds such as H_2O ، NH_3 ، $UDMH$ and NH_2-NH_2 on the inter-molecular proton transfer of 3-Nitro-1,2,4-triazole (NTO) has been reported using quantum mechanic calculation. Gaussian 09 program has been used to calculate geometry optimization and all reactions with 6-311++G(d,p) basis set. In these studies, the substances mentioned in the molecular reactions act as a catalyst. The results have shown that in NTO an intramolecular proton transfer occurs in the presence of the above catalysts, and the NTO keton form transform to its enol state. According to the calculations, in the absence of the above materials and in environmental conditions, the amount of energy needed for this conversion is approximately 205.65 kJ / mol. This amount of energy indicates the sustainability of the primary material. Using quantum mechanical calculations, the amount of activation energy required to the inter-molecular transfer of proton in the presence of water, ammonia, hydrazine, and asymmetric dimethylhydrazine compounds was calculated 70.44, 56.64, 64.56, and 57.02 kJ/mole respectively.

Keywords: 3-Nitro-1,2,4-Triazole (NTO), Catalyst, Sensitivity, Proton Transfer (PT), Quantum Computation.

* Corresponding Author E-mail: mrsovizi@mut.ac.ir

۱- مقدمه

از آنجایی که این نمک‌ها با حساسیت پایین و داری انرژی بالا می‌باشند لذا محققین زیادی خواص و رفتارهای حرارتی و انفجاری نمک‌های NTO را گزارش نموده‌اند. اگرچه اطلاعات در زمینه انواع این مواد پراکنده می‌باشد ولی بیشترین مطالعات بر روی خواص انفجاری نیترو تری آزول گزارش شده است [۹]. این ماده دارای حساسیت شیمیایی پایین [۱۰] و به نسبت غیر حساس در مقابل شوک یا فشرده شدن می‌باشد [۱۱]. به خاطر این ویژگی‌ها بود که در سال ۱۹۸۷ برای اولین بار به‌عنوان یک ماده پرنرژتی غیر حساس معرفی شد. ساختار عمومی NTO و ایزومرهایش در شکل (۱) ارائه شده است. با اینکه بررسی‌های زیادی بر روی NTO انجام شده اما در مورد ایزومرهای NTO اطلاعات اندکی موجود است.



شکل ۱- ساختار عمومی و ایزومرهای NTO.

تاکنون مطالعات پژوهشی و آزمایشگاهی بسیاری بر روی NTO و سایر مشتقات آن گزارش شده است [۱۶-۱۲] که باعث افزایش شناخت ما از ویژگی‌ها و کارآمدی این ترکیب شده است. علی‌رغم کارهای زیادی که در مورد NTO چه به صورت تجربی و چه به صورت نظری انجام شده است ولی تاکنون گزارشی در خصوص واکنش‌های انتقال پروتون درون مولکولی این ماده گزارش نشده است. بررسی این واکنش‌ها کمک می‌کند تا اطلاعات مفیدی درباره اثر عوامل محیطی بر پایداری و خواص آن به‌دست آورده شود.

واکنش‌های انتقال پروتون از دیدگاه فیزیک کوانتومی اهمیت فراوانی دارند. از طرف دیگر انتقال پروتون فرآیندی منحصر به فرد در شیمی و بیوشیمی است [۱۷ و ۱۸]. برای توصیف این رویداد از ابزارهای نظری و آزمایشی کمک گرفته می‌شود. از سالیان قبل واکنش‌های درون و بین مولکولی انتقال پروتون (PT) در سامانه‌های دارای پیوند هیدروژنی به‌عنوان یک پدیده مهم و اساسی در شیمی و زیست‌شناسی مطرح می‌شود [۲۱-۱۹].

انتقالات درون مولکولی یکی از پدیده‌هایی است که در بعضی از ترکیبات انجام و باعث تغییر ساختار آن‌ها می‌شود. این تغییر ساختار باعث تغییر خواص شیمیایی و فیزیکی مواد شده و در نتیجه باعث محدودیت در استفاده از آن‌ها می‌گردد. یکی از انواع واکنش‌های درون مولکولی واکنش انتقال پروتون در ترکیب ۳-نیترو-۱،۲،۴-تری آزول-۵-ان (NTO) می‌باشد. این ماده یکی از ترکیبات مهم و جدید است که با توجه به خواص انرژی‌زایی آن، در سال‌های اخیر کاربردهای ویژه‌ای پیدا نموده است. انتقال درون مولکولی پروتون در این ماده باعث تغییر ساختار و در نتیجه تغییر رفتار و میزان پایداری آن می‌گردد. بررسی این تغییرات در آزمایشگاه علاوه بر اینکه نیاز به زمان و هزینه‌های بالایی دارد ممکن است از جهت ایمنی همراه با خطراتی باشد. برای کاهش زمان و هزینه‌ها، از روش‌های محاسباتی استفاده می‌شود. یکی از این روش‌ها، استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی می‌باشد.

در سال‌های اخیر محققین به دنبال ساخت ترکیبات منفجره با پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب برای کاربردهای نظامی می‌باشند. به‌علاوه این مواد باید دارای چگالی، سرعت انفجار و انرژی بالایی باشند. بنابراین تحقیقات در زمینه تهیه مواد پرنرژتی امروزه به سمت سنتز مولکول‌های ساده با انرژی بالا، چگالی بالا، مقاومت حرارتی بالا و حساسیت مناسب سوق پیدا کرده است. اگرچه ترکیبات فراوانی برای اهداف انفجاری از جمله هگزاهیدرو-۱،۳،۵-تری نیترو-۱،۳،۵-تری آزیس (RDX)، اکتاهیدرو-۱،۳،۵-تری نیترو-۱،۳،۵-تری آزیس (HMX) و ۲،۴،۶-تری نیترو تولوئن (TNT) مرسوم و رایج هستند [۳-۱]، اما با توجه به انفجارهای مصیبت‌باری که توسط این مواد در نتیجه شوک و... هنگام حمل‌ونقل در کشتی‌ها، هواپیماها و قطار به وجود آمده است، باعث شده که محققین به دنبال موادی با حداقل این مشکلات باشند. دسته‌ای از موادی که این نیاز را برطرف می‌سازند نیترو آزول‌ها می‌باشند.

سنتز نیترو تری آزول‌ها^۱ (NTO) به‌عنوان مواد پرنرژتی و یا به‌عنوان مواد حد واسط برای به‌دست آوردن مواد انرژی‌زا در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۴]. NTO نمونه یک ترکیب پرنرژتی با خواص و کارایی قابل قیاس با RDX است در حالی که از نظر حساسیت نزدیک به ۱،۳،۵-تری آمینو ۲،۴،۶-تری نیترو بنزن (TATB) می‌باشد.

اولین بار NTO در سال ۱۹۰۵ از نیتروژن‌دار کردن ۱،۲،۴-تری آزول-۳-ان به‌دست آمد [۵]. لی و همکارانش [۶] اولین کار تحقیقاتی در مورد خواص انفجاری NTO را در سال ۱۹۸۷ گزارش نمودند.

امروزه تحقیقات زیادی در مورد خواص و کارایی NTO گزارش شده است [۷ و ۸]. به علت خلصت اسیدی NTO با $pK_a=3.67$ این ماده به فرم نمکی به‌صورت نمک‌های فلزی و ترکیبات آروماتیک وجود دارد.

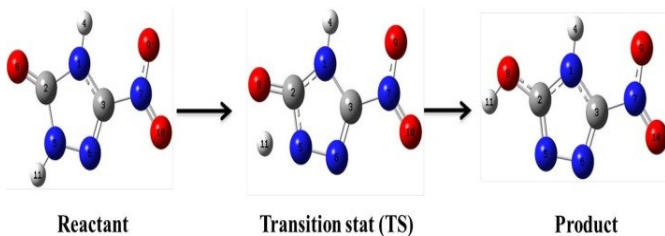
2- Proton Transfer (PT)

1- Nitrotriazolone (NTO)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی انتقال پروتون در غیاب کاتالیزور

همان طور که شکل (۲) دیده می‌شود در صورتی که H11 از N5 به O8 منتقل شود حالت کتون NTO تبدیل به حالت انولی می‌شود. در اثر این تبدیل تمامی خواص تری آزو از جمله سطح انرژی آن نیز تغییر می‌کند. هر چه سطح انرژی بالاتر باشد، در واقع حساسیت ترکیب زیاد می‌شود که مناسب نیست. در اینجا به بررسی این انتقال پروتون از لحاظ ساختاری و انرژی پرداخته می‌شود. از لحاظ ساختاری برای انجام واکنش ترکیب باید یک حالت گذار را تجربه کند که در شکل (۲) نحوه انجام واکنش و همچنین حالت گذار مشاهده می‌شود.



شکل ۲- نحوه انجام واکنش تبدیل تری آزو به تری آزول شامل ماده اولیه، حالت گذار و محصول واکنش انتقال پروتون.

در بخشی از مولکول که انتقال صورت می‌گیرد، یک حلقه چهار ضلعی در حالت گذار ایجاد می‌شود که زاویه انتقال پروتون در این حلقه ۱۰۱ درجه می‌باشد اما هیدروژن برای اینکه در حالت گذار قرار بگیرد باید هیبرید sp (یعنی ۱۸۰ درجه) داشته باشد. همان طوری که ملاحظه می‌شود در این حالت فشار حلقه بسیار زیاد است. به عبارت دیگر حالت گذار بسیار پرانرژی است یعنی انرژی فعال سازی این واکنش بسیار بالاست، بالا بودن انرژی فعال سازی به نحوی گویای پایدار ماندن ترکیب در حالت اولیه است. بنابراین انجام این واکنش در شرایط عادی نیاز به صرف انرژی زیادی دارد. در جدول (۱) پارامترهای ساختاری مواد اولیه، محصولات و حالت گذار ذکر شده‌اند. از لحاظ انرژی طبق محاسبات مکانیک کوانتومی انرژی فعال سازی این واکنش ۲۵۰/۶۵ کیلوژول بر مول است. برای تمامی این مواد (مواد اولیه، محصولات و کمپلکس فعال) محاسبات فرکانس نیز در سطح محاسباتی B3LYP با تابع پایه ۶-۳۱++G(d,p) انجام شده است که به کمک این محاسبات انرژی نقطه صفر (ZPVE)^۵ و پارامترهای ترمودینامیکی از جمله ΔH و ΔG و ΔS محاسبه شده و در جدول (۲) ارائه شده است.

انتقال پروتون تکی (SPT)^۱ و چندگانه (MPT)^۲ درون و بین مولکولی اخیراً مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۳ و ۲۲]. انتقال پروتون چندگانه نقش مهمی در فرآیندهای بیوشیمیایی و آلی بازی می‌نماید. انتقال پروتون دوگانه (DPT)^۳ مدلی از انتقال چندگانه است که در آن پروتون به صورت هماهنگ یا غیر هماهنگ در سامانه‌های حاوی پیوند هیدروژنی بین مولکولی منتقل می‌شود. انتقال پروتون در جفت پیوندهای هیدروژنی DNA و سامانه‌های پخش الکترون در واکنش‌های آنزیمی مثال‌های مهم بیولوژیکی هستند.

در طول انتقال پروتون از یک اتم به اتم دیگر، اتم‌های اطراف باید با موقعیت تعادلی جدید بهینه شوند. این تغییرات محیطی به علت انتقال پروتون با سازماندهی مجدد در توزیع بار همراه است. طبق گزارش‌های منتشر شده اگرچه NTO ترکیبی با حساسیت پایین می‌باشد ولی در صورت حضور موادی در محیط نگهداری این ماده، این حساسیت ممکن هست تحت تأثیر قرار گرفته باشد و افزایش یابد. در این مقاله اثر حضور موادی مانند H_2O ، NH_3 ، $UDMH$ و NH_2-NH_2 بر انجام واکنش درون مولکولی انتقال پروتون با استفاده از محاسبات کوانتومی گزارش شده است. این مواد در نقش کاتالیزور عمل کرده و سبب انجام واکنش‌های درون مولکولی شده و در نتیجه NTO تبدیل به یک ترکیب حساس می‌شود.

۲- روش تحقیق

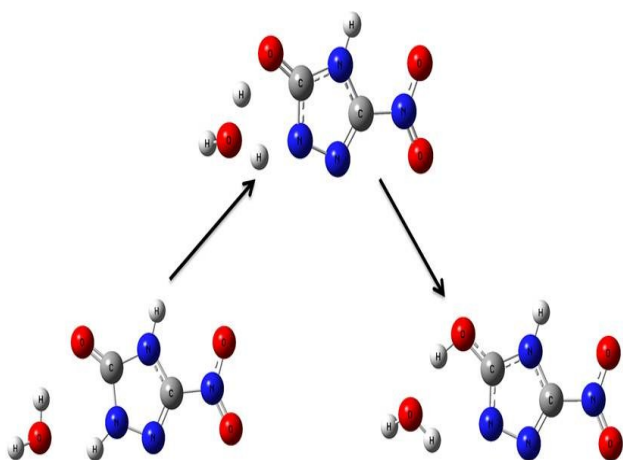
تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی در این پروژه با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۰۹^۴ انجام گرفته [۲۴] و پارامترهای ساختاری ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است. تمامی واکنش‌های مربوطه در سطح محاسباتی B3LYP با تابع پایه ۶-۳۱++G(d,p) بهینه شد [۲۵ و ۲۶]. محاسبات فرکانس ارتعاشی هماهنگ نیز در همین سطح محاسباتی انجام شده است. پارامترهای توپولوژیکی (چگالی الکترونی و لاپلاسیان) از تئوری اتم در مولکول (AIM) با استفاده از نرم‌افزار AIM2000 به دست آمده است [۲۷]. در این مطالعه برای محاسبه انرژی فعال سازی ابتدا ساختار ماده اولیه و محصول مربوط به واکنش انتقال پروتون کاملاً بهینه شده سپس به کمک محاسبات QST2 ساختار حالت گذار حدس زده می‌شود. برای اطمینان از ساختار پیشنهادی برای حالت گذار در ادامه از محاسبات QST3 استفاده شده است و ساختار پیشنهادی بهینه گشته و انرژی حالت گذار (برانگیخته) محاسبه می‌گردد. از اختلاف بین انرژی حالت گذار و ماده اولیه می‌توان انرژی فعال سازی را محاسبه نمود [۲۸].

5- Zero Point Vibrational Energy (ZPVE)

1- Single Proton Transfer (SPT)
2- Multi Proton Transfer (MPT)
3- Double Proton Transfer (DPT)
4- Gaussian 09

۲-۳- بررسی انتقال پروتون در حضور آب

آب ترکیبی است که معمولاً در محیط نگهداری NTO به صورت رطوبت وجود دارد. بررسی اثرات آب به عنوان کاتالیزور در دو حالت مورد ارزیابی قرار گرفت. در حالت تک مولکولی که فقط یک مولکول آب نقش کاتالیزور را بازی می‌کند و در حالت دو مولکولی که دو مولکول آب به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شوند. در شکل (۴) انجام واکنش در مجاورت یک مولکول آب مشاهده می‌شود.



شکل ۴- نحوه انجام واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آب.

همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، یکی از پروتون‌های آب به تری آزو منتقل و جایگزین پروتون تری آزو می‌شود. در نهایت مولکول آب از تری آزو جدا و به محیط برمی‌گردد. در این واکنش هر دو انتقال پروتون به صورت هم‌زمان انجام می‌شود.

از لحاظ ساختاری در حالت گذار هیدروژن‌هایی که باید هیبرید sp داشته باشند به‌طور میانگین زاویه‌ای حدود ۱۴۹ درجه دارد که نسبت به حالت قبل (۱۰۱ درجه) به هیبریداسیون sp که زاویه ۱۸۰ درجه دارد نزدیک‌تر است. در این حالت یک حلقه شش ضلعی ایجاد می‌شود که سبب می‌شود فشار حلقه نسبت به قبل بسیار کمتر گردد، بنابراین حالت گذار تقریباً پایدارتر می‌گردد. با محاسبات انجام شده انرژی فعال‌سازی در این حالت ۸۹/۷۲ کیلوژول بر مول محاسبه شده است که نسبت به حالت قبل (بدون کاتالیزور) بسیار کاهش یافته است. برای این واکنش ΔH ، ΔG و ΔS نیز محاسبه شده است که در جدول (۳) گزارش شده است. برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = - ۱/۰۳ \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = - ۱/۰۳ \text{ kJ/mol}$$

چگالی بار واکنش کاتالیز شده توسط یک مولکول آب در شکل (۵) ارائه شده است. در این شکل مسیر انتقال پروتون از ماده اولیه به آب و از آب به محصول مشاهده می‌شود. این شکل به خوبی بیان‌کننده تجمع چگالی بار اطراف مولکول‌ها و حد واسطه‌ها است.

جدول ۱- پارامترهای ساختاری ماده اولیه، حالت گذار و محصول واکنش انتقال پروتون NTO (تمامی پارامترها در واحد انگستروم است).

	$\delta\text{-N}_2\text{C}$	$\epsilon\text{-N}_2\text{N}$	$\zeta\text{-C}_6\text{N}$	$\eta\text{-O}_2\text{C}$	$\theta\text{-H}_2\text{N}$	$\iota\text{-H}_2\text{O}$
Reactant	۱/۳۹۸	۱/۳۵۸	۱/۲۹۱	۱/۲۰۵	۱/۰۰۸	----
Product	۱/۳۱۶	۱/۳۷۳	۱/۲۹۹	۱/۳۲۸	----	۰/۹۶۸
TS	۱/۳۳۳	۱/۳۵۵	۱/۳۰۳	۱/۲۷۰	۱/۳۳۴	۱/۴۱۱

جدول ۲- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون (واحد انرژی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۱۷۴/۰۶	۱۹۵/۰۵	۸۹/۷۳	۰/۳۵
Product	۱۷۲/۷۴	۱۹۳/۷۴	۸۸/۶۲	۰/۳۵

برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = - ۱/۳۱ \text{ kJ/mol}$$

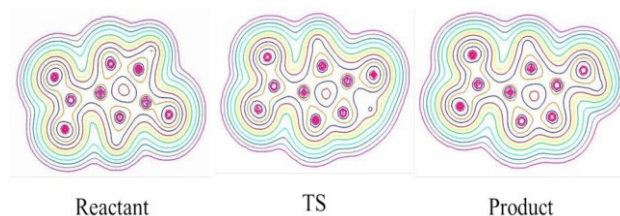
$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = - ۱/۱۱ \text{ kJ/mol}$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود ΔG و ΔH این واکنش منفی است که نشان می‌دهد این واکنش یک واکنش گرما ده و خود به خودی است. ΔS واکنش به کمک رابطه $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر محاسبه شده است. همان‌طور که انتظار داریم ΔS برابر صفر شد زیرا نه تعداد مواد و نه ماهیت آن‌ها تغییر کرده است.

طبق محاسبات انجام شده در این واکنش، محصول (مشتق تری آزو) (NTO) به اندازه ۶۱/۲۴ کیلوژول بر مول نسبت ماده اولیه (NTO) ناپایدارتر است و این ناپایداری سبب حساسیت بیشتر ترکیب نسبت به حالت اولیه می‌گردد.

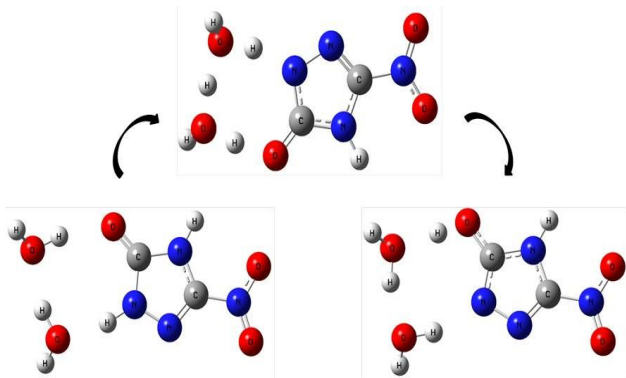
به کمک محاسبات AIM چگالی بار در اطراف اتم‌ها محاسبه و در شکل (۳) ارائه شده است. در این شکل هر جا که چگالی باری وجود دارد تراکم خطوط زیادتر است.

به خوبی می‌توان فرآیند انتقال پروتون را در این شکل از مواد اولیه تا محصول پیگیری نمود.



شکل ۳- تغییرات چگالی بار اطراف ترکیبات در حین انجام واکنش انتقال پروتون.

با توجه به توضیحات داده شده می‌توان نتیجه گرفت که با توجه به انرژی فعال‌سازی خیلی بالایی که برای این واکنش محاسبه شده است، انجام این واکنش مستلزم صرف انرژی زیاد است که در دمای محیط قابل تأمین نیست. بنابراین در غیاب عوامل محیطی این ترکیب پایدار است.

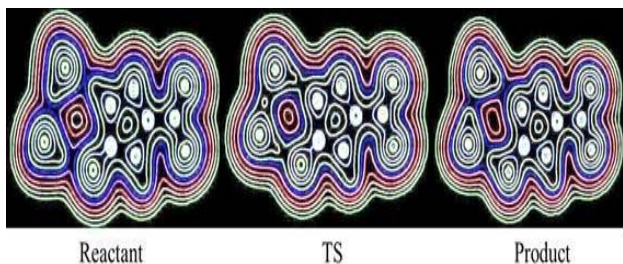


شکل ۶- نحوه انجام واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب.

جدول ۴- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب (واحد انرژی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۳۰۵/۵۴	۳۴۱/۴۶	۱۹۹/۶۸	۰/۴۷
Product	۳۰۴/۷۸	۳۳۸/۶۸	۲۰۲/۱۶	۰/۴۶

شکل (۷) حاصل از محاسبات AIM، نشان‌دهنده تغییرات انتقال چگالی بار اطراف مواد درگیر در واکنش در مواد اولیه به حالت گذار و محصولات است که به خوبی نشان‌دهنده تغییرات چگالی الکترونی پروتون‌هایی است که در سامانه منتقل می‌شوند.



شکل ۷- چگالی بار اطراف ترکیبات در واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب.

در این سامانه ماده اولیه و محصول حاوی ۳ پیوند هیدروژنی هستند که سبب پایداری ترکیبات می‌شود، از طرف دیگر حالت گذار به نوعی توسط ۶ پیوند هیدروژنی پایدار می‌شود که سبب می‌شود انرژی فعال‌سازی بسیار کم می‌شود.

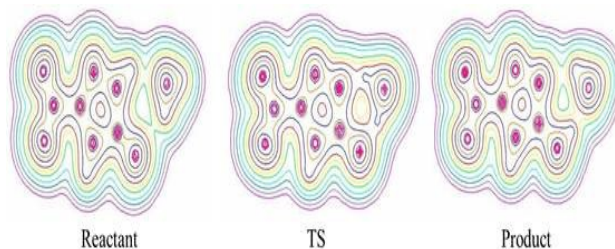
۳-۳- بررسی انتقال پروتون در حضور آمونیاک

در این مرحله از آمونیاک به عنوان کاتالیزور استفاده شد. در شکل (۸) واکنش کاتالیز شده با آمونیاک مشاهده می‌شود. با توجه به شکل فوق حالت گذار در این واکنش تشکیل یک حلقه ۶ عضوی می‌دهد که نسبت به عدم حضور کاتالیزور، فشار حلقه بسیار کاهش یافته و موجب پایداری حالت گذار می‌گردد. زوایای پیوندی پروتون در این حالت ۱۴۴

جدول ۳- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آب (واحد انرژی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۲۳۸/۵۸	۲۶۶/۹۶	۱۴۳/۵۶	۰/۴۲
Product	۲۳۸/۹۹	۲۶۷/۹۹	۱۴۴/۵۹	۰/۴۱

محاسبات AIM نشان می‌دهد که در حالت گذار پیوند هیدروژنی ایجاد می‌شود که سبب پایداری بیشتر نسبت به حالت بدون کاتالیزور می‌شود. البته شایان ذکر است که در مواد اولیه و محصولات نیز بین مولکول آب و NTO پیوند هیدروژنی به وجود می‌آید.



شکل ۸- چگالی بار اطراف ترکیبات در واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آب.

در شکل (۶) رفتار دو مولکول آب به‌عنوان کاتالیزور مشاهده می‌شود. در این حالت سه واکنش انتقال پروتون به‌طور هم‌زمان بین دو مولکول آب و مولکول تری آزو انجام می‌شود و از لحاظ ساختاری در این واکنش حالت گذار یک حلقه هشت ضلعی ایجاد می‌کند که زاویه پیوندهای شامل انتقال پروتون، به‌طور میانگین ۱۶۹ درجه است که بسیار به هیبریداسیون sp نزدیک است. بنابراین فشار حلقه زیاد نیست و این بار انتظار می‌رود که نسبت به حالت کاتالیزور تک مولکولی آب، پایداری حالت گذار بیشتر می‌شود. این نظریه توسط نتایج محاسبات نیز تأیید می‌شود.

انرژی فعال‌سازی برای این واکنش ۷۰/۴۴ کیلوژول بر مول است این میزان انرژی در دماهای معمولی نیز قابل حصول است، بنابراین تعادل بین تری آزو و تری آزول در این شرایط برقرار است. با توجه به حساسیت بالاتر تری آزول نسبت به تری آزو، می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب در محیط‌های مرطوب از پایداری کمی برخوردار است. برای این واکنش نیز ΔH ، ΔG و ΔS محاسبه شده است که در جدول (۴) ارائه شده است.

برای این واکنش مقادیر ΔH و ΔG به‌صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = - 2/81 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = + 2/48 \text{ kJ/mol}$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود ΔH و ΔG این واکنش به ترتیب مثبت و منفی است که نشان می‌دهد این واکنش، یک واکنش غیر خود به خودی و گرماده است.

برای این واکنش مقادیر ΔH و ΔG به صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_p - H_R \rightarrow \Delta H = -5/69 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_p - G_R \rightarrow \Delta G = -3/06 \text{ kJ/mol}$$

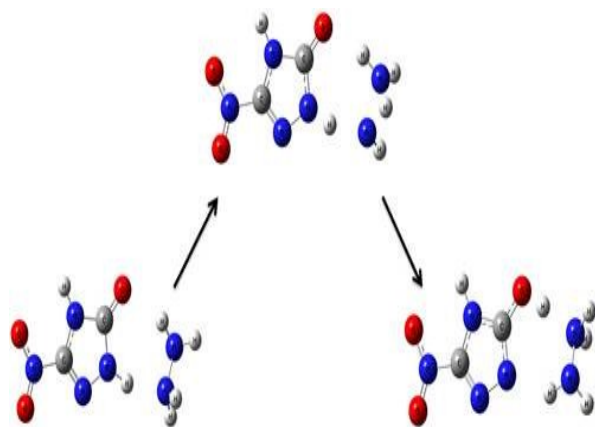
همان طور که ملاحظه می‌شود ΔH و ΔG این واکنش منفی است که نشان می‌دهد این واکنش، یک واکنش خود به خودی و گرماده است. نتایج محاسبات AIM وجود پیوندهای هیدروژنی را در کمپلکس فعال و مواد اولیه و محصول را نشان می‌دهد این پیوندها سبب می‌شوند که سامانه پایدارتر شود.

۳-۴- بررسی انتقال پروتون در حضور هیدرازین

هیدرازین‌ها با داشتن دو گروه NH_2 به طور هم زمان می‌توانند در دو واکنش انتقال پروتون شرکت کنند. واکنش توسط هیدرازین به دو صورت می‌تواند کاتالیز شود، در حالت اول یک انتقال پروتون درون مولکولی در هیدرازین رخ دهد که چون سطح انرژی آن بسیار بالاست از احتمال کمتری برخوردار است و در اینجا مورد بررسی قرار نمی‌گیرد. در حالت دوم از یک طرف مانند یک مولکول آمونیاک وارد عمل شود که این حالت مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۹).

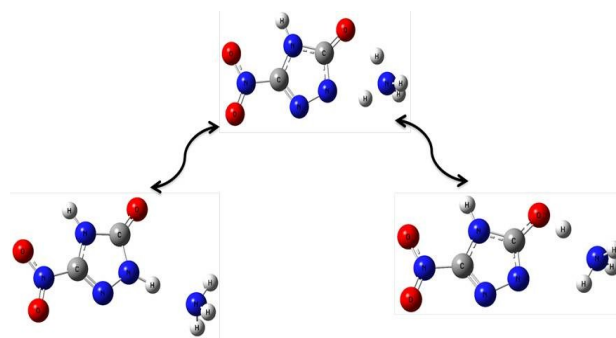
در ناحیه انتقال پروتون یک حلقه شش ضلعی ایجاد می‌شود که میانگین زوایای پیوندی ۱۴۵ درجه و به ۱۸۰ درجه نزدیک است بنابراین واکنش به خوبی کاتالیز شده و انرژی فعال سازی محاسبه شده برای این واکنش ۶۴/۵۶ کیلوژول بر مول است، این میزان انرژی به راحتی قابل تأمین است به همین دلیل تبدیل تری آزو به تری آزول با حداقل انرژی قابل انجام است.

ΔH و ΔG این واکنش (جدول ۷) به ترتیب برابر ۵۱/۰+ و ۱۲/۲- کیلوژول بر مول و نشان‌دهنده واکنش غیر خود به خودی اما گرماده است. شکل (۹) نحوه انجام این واکنش را نشان می‌دهد. نتایج محاسبات AIM نشان می‌دهند که در حالت گذار پیوند هیدروژنی تشکیل شده سبب پایداری مولکول می‌گردد. در واقع در این واکنش دو انتقال پروتون به طور هم زمان رخ می‌دهد، که این خود سبب پایداری بیشتر کمپلکس فعال می‌شود.



شکل ۹- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با هیدرازین.

درجه و به هیبرید sp نزدیک است. محاسبات فرکانس برای این واکنش نیز در سطح محاسباتی B3LYP با تابع پایه $G(d,p) + 311-6$ انجام شد. با توجه به این محاسبات، انرژی فعال سازی برای این واکنش ۵۶/۶۴ کیلوژول بر مول به دست آمد. مقادیر ΔS ، ΔG و ΔH برای این واکنش محاسبه و در جدول (۵) ارائه شده‌اند.



شکل ۸- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با آمونیاک.

جدول ۵- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آمونیاک (واحد آنترپی KJ/mol و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۲۷۰/۶۸	۳۰۰/۶۸	۱۶۹/۴۱	۰/۴۴
Product	۲۷۰/۶۱	۲۹۹/۹۴	۱۷۳/۹۱	۰/۴۲

برای این واکنش مقادیر ΔH و ΔG به صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_p - H_R \rightarrow \Delta H = -0/74 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_p - G_R \rightarrow \Delta G = +4/50 \text{ kJ/mol}$$

همان طور که ملاحظه می‌شود ΔH و ΔG این واکنش به ترتیب مثبت و منفی است که نشان می‌دهد این واکنش، یک واکنش غیر خود به خودی و گرماده است. با توجه به مقدار خیلی کم انرژی فعال سازی واکنش، می‌توان انتظار داشت که در محیطی که آمونیاک حضور دارد تبدیل تری آزو به تری آزول امکان پذیر می‌شود.

در ادامه اثر دو مولکول آمونیاک مورد بررسی قرار گرفته شد. در این حالت سامانه تشکیل یک حلقه هشت ضلعی می‌دهد که زاویه پیوندی پروتون در این حالت به طور میانگین مشابه حالتی است که از دو مولکول آب به عنوان کاتالیزور استفاده شد، که بسیار به حالت هیبریداسیون sp نزدیک است و موجب پایداری هر چه بیشتر حالت گذار می‌گردد و واکنش به راحتی و حتی در دماهای پایین انجام می‌شود. پارامترهای ترمودینامیکی در جدول (۶) لحاظ شده‌اند.

جدول ۶- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب (واحد آنترپی KJ/mol و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۳۶۹/۵۹	۴۰۸/۷۲	۲۶۱/۶۹	۰/۴۹
Product	۳۶۶/۱۴	۴۰۳/۰۳	۲۵۸/۶۳	۰/۴۸

برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = -4/76 \text{ kJ/mol}$$

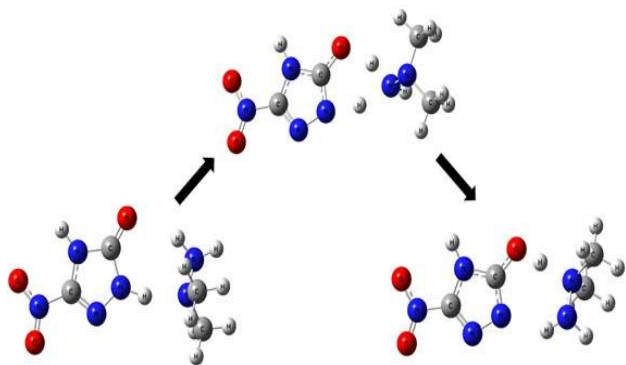
$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = -2/14 \text{ kJ/mol}$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود ΔG و ΔH این واکنش منفی و نشان‌دهنده واکنش خود به خودی و گرماده است.

محاسبات AIM انجام شده به خوبی نشان‌دهنده تغییرات چگالی بار در حین انجام واکنش و عبور از مواد اولیه تا محصولات است. همان‌طور که انتظار می‌رود به کمک این محاسبات می‌توان پیوند هر چند ضعیفی را که در حالت گذار بین پروتون‌ها سایر اتم‌ها به وجود می‌آید شناسایی کرد. نتایج محاسبات AIM نشان دادند که در این واکنش بین تمامی اتم‌های شرکت‌کننده در انتقال پروتون برهم‌کنش وجود دارد و همگی این برهم‌کنش‌ها پایدار کننده هستند و این می‌تواند دلیلی بر کاهش بیشتر انرژی فعال‌سازی در بین سایر کاتالیزورها باشد.

۳-۵- بررسی انتقال پروتون در حضور دی‌متیل‌هیدرازین نامتقارن^۱

در این بخش به بررسی انجام واکنش در حضور UDMH به عنوان کاتالیزور پرداخته می‌شود. از لحاظ ساختاری در حالت گذار با حضور UDMH یک حلقه شش ضلعی ایجاد می‌شود (شکل ۱۱). بررسی‌ها تقریباً شبیه هیدرازین است با این تفاوت که در اینجا دو گروه متیل نیز حضور دارند که ازدحام فضایی آن‌ها بر روی واکنش بی‌تأثیر نیست.



شکل ۱۱- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با UDMH.

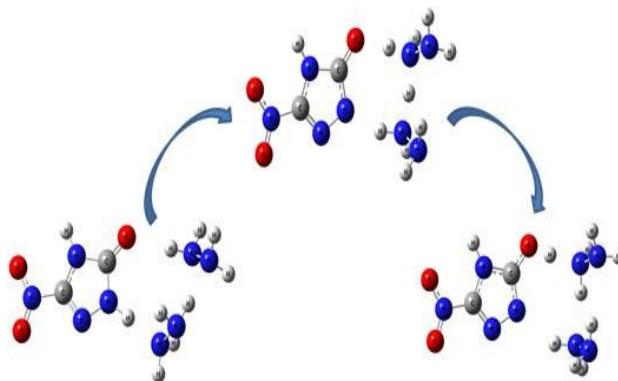
میانگین زاویه پیوندی پروتون در کمپلکس فعال ۱۴۴ درجه و انرژی فعال‌سازی این ترکیب ۵۷/۰۲ کیلوژول بر مول است. این مقدار انرژی در شرایط محیطی انرژی قابل حصول است. محاسبات AIM و فرکانس برای این ترکیب انجام شد. محاسبات ترمودینامیکی نشان دادند که ΔG برای این واکنش ۰/۹۷+ کیلوژول بر مول و نشان‌دهنده غیر خود به خودی بودن واکنش است. ΔH برای این واکنش ۴/۲۹- کیلوژول بر مول محاسبه و نشان‌دهنده گرمای بودن واکنش است. ΔS واکنش نیز برای این واکنش محاسبه شده است (جدول ۹).

جدول ۷- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول هیدرازین (واحد آنتروپی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۳۲۰/۰۲	۳۵۲/۱۱	۲۱۸/۲۱	۰/۴۵
Product	۳۱۸/۸۵	۳۴۹/۹۹	۲۱۸/۷۲	۰/۴۴

اثر کاتالیستی دو مولکول هیدرازین به عنوان کاتالیزور نیز قابل بررسی است. این بررسی‌ها نشان می‌دهد که کمپلکس فعال ایجاد شده نسبت به حالت قبل پایدارتر و باعث پایین آمدن انرژی فعال‌سازی می‌شود. در این حالت یک حلقه هشت ضلعی ایجاد می‌شود که زوایای پیوندی به طور میانگین برابر ۱۶۷ درجه (به ۱۸۰ درجه نزدیک تر شده است) است این رفتار نشان‌دهنده فشار حلقه کمتر است.

انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای این واکنش برابر ۴۰/۸۶ کیلوژول بر مول است که نسبت به سایر کاتالیزورهای استفاده شده بسیار کمتر است. این موضوع نشان‌دهنده وجود تری‌آزول بیشتر در مخلوط در حال تعادل تری‌آزو-تری‌آزول در حضور مقادیر بیشتر (دو مولکول) هیدرازین است. همان‌طور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود، واکنش کاتالیز شده با دو مولکول هیدرازین شامل سه انتقال پروتون هم‌زمان است.



شکل ۱۰- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با دو مولکول هیدرازین.

محاسبات فرکانس نیز برای این واکنش انجام شده و مقادیر ΔG ، ΔH و ΔS به صورت زیر محاسبه شده‌اند (جدول ۸)

جدول ۸- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول هیدرازین (واحد آنتروپی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۴۶۵/۸۰	۵۰۹/۰۷	۳۴۶/۲۹	۰/۵۴
Product	۴۶۲/۳۱	۵۰۴/۳۱	۳۴۴/۱۵	۰/۵۴

- [3] Wang, S. H.; Zhang, M. J.; Sun, C.; Xiao, Y.; Li, R.; Zheng, F. K.; Guo, G. C.; Huang, J. S. "Nitrogen-Rich Tetranuclear Metal Complex As a New Structural Motif for Energetic Materials"; ACS Omega 2017, 2, 346-352.
- [4] Funakoshi, Y.; Miura, T.; Murakami, M. "Synthesis of Penta-2,4-Dien-1-Imines and 1,2-Dihydropyridines by Rhodium-Catalyzed Reaction of N-Sulfonyl-1,2,3-Triazoles with 2-(Siloxy) Furans"; Org. Lett. 2016, 18, 6284-6287.
- [5] Manchot, W.; Noll, R. "Ueber Derivate Des Triazols"; Eur. J. Org. Chem. 1905, 343, 1-27.
- [6] Mathieu, D. "Sensitivity of Energetic Materials: Theoretical Relationships to Detonation Performance and Molecular Structure"; Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 8191-8201.
- [7] Sifain, A. E.; Bjorgaard, J. A.; Myers, T. W.; Veauthier, J. M.; Chavez, D. E.; Prezhdo, O. V.; Scharff, R. J.; Tretiak, S. "Photoactive Excited States in Explosive Fe(II) Tetrazine Complexes: A Time-Dependent Density Functional Theory Study"; J. Phys. Chem. C 2016, 120, 28762-28773.
- [8] Rostkowska, H.; Lapinski, L.; Nowak, M. "UV-Induced Hydrogen-Atom-Transfer Processes in 3-Thio-1, 2, 4-Triazole Isolated in Ar and H₂ Low-Temperature Matrixes"; J. Phys. Chem. A 2017, 121, 6932-6941.
- [9] Shaabani, S.; Shaabani, A.; Weng, N. S. "One-Pot Synthesis of Coumarin-3-Carboxamides Containing a Triazole Ring Via an Isocyanide-Based Six-Component Reaction"; ACS Comb. Sci. 2014, 16, 176-183.
- [10] Krzmarzick, M. J.; Khatiwada, R.; Olivares, C. I.; Abrell, L.; Sierra-Alvarez, R.; Chorover, J.; Field J. A. "Biotransformation and Degradation of The Insensitive Munitions Compound, 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One, by Soil Bacterial Communities"; Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 5681-5688.
- [11] Lee, K. Y.; Champan, L. B.; Coburn, M. D. "3-Nitro-1, 2, 4-Triazol-5-One, a Less Sensitive Explosive"; J. Energ. Mater. 1987, 5, 27-33.
- [12] Madeira, C. L.; Field, J. A.; Simonich, M. T.; Tanguay, R. L.; Chorover, J.; Sierra-Alvarez, R. "Ecotoxicity of The Insensitive Munitions Compound 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One (NTO) and Its Reduced Metabolite 3-Amino-1,2,4-Triazol-5-One (ATO)"; J. Hazard. Mater. 2018, 343, 340-346.
- [13] Mark, N.; Arthur, J.; Dontsova, K.; Brusseau, M.; Taylor, S.; Šimůnek, J. "Column Transport Studies of 3-Nitro-1, 2, 4-Triazol-5-One (NTO) in Soils"; Chemosphere 2017, 171, 427-434.
- [14] Hussein, A. K.; Elbeih, A.; Zeman, S. "Thermal Decomposition Kinetics and Explosive Properties of a Mixture Based on Cis-1, 3, 4, 6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4, 5-d] Imidazole and 3-Nitro-1, 2, 4-Triazol-5-One (BCHMX/NTO)"; Thermochim. Acta 2017, 655, 292-301.
- [15] Madeira, C. L.; Speet, S. A.; Nieto, C. A.; Abrell, L.; Chorover, J.; Sierra-Alvarez, R.; Field, J. A. "Sequential Anaerobic-Aerobic Biodegradation of Emerging Insensitive Munitions Compound 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One (NTO)"; Chemosphere 2017, 167, 478-484.
- [16] Du, P. Y.; Su, J.; Lv, R.; GU, W.; Liu, X. "A Series of Novel Complexes Derived From 4-(5-(pyridin-3-yl)-4H-1, 2, 4-Triazol-3-yl) Benzoic Acid: Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures, and Properties"; Polyhedron 2016, 115, 86-91.
- [17] Martínez-González, E.; González, F. J.; Ascenso, J. R.; Marcos, P. M.; Frontana, C. "Competition Between Hydrogen Bonding and Proton Transfer During Specific Anion Recognition by Dihomooxalix[4]arene Bidentate Ureas"; J. Org. Chem. 2016, 81, 6329-6335.
- [18] Shanmugavadivu, T.; Senthilkumar, K.; Dhandapani, M.; Muthuraja, P.; Balachandar, S.; Sethu Ramanc, M. "Theoretical and Experimental Evaluation of a New Organic Proton Transfer Crystal Aminoguanidinium P-Nitrobenzoate Monohydrate for

جدول ۹- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با UDMH (واحد آنتروپی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۷۵,۴۶۳	۵۰۱/۲۴	۳۵۱/۵۸	۰/۵۰
Product	۴۶۰/۳۲	۴۹۶/۹۵	۳۵۲/۵۵	۰/۴۹

۴- نتیجه گیری

انتقال پروتون در مولکول NTO با انجام محاسبات شیمیایی و با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۰۹، شبیه‌سازی شد. مطالعات فرکانس ارتعاشی نیز برای تمامی ساختارها انجام شد و پارامترهای ترمودینامیکی مربوطه استخراج گردید و مورد مطالعه قرار گرفت. به کمک مطالعات AIM نمودارهای کانتوری مربوط به انجام واکنش انتقال پروتون بررسی شد و کاملاً نشان‌دهنده انجام این واکنش است که در غیاب و در حضور کاتالیزور انجام شد. هر چه تراکم خطوط کانتوری بیشتر باشد نشان‌دهنده تراکم بار بیشتر در آن ناحیه است. نتایج نشان می‌دهند انجام این واکنش به راحتی و بدون کاتالیزور میسر نیست. طبق محاسبات انجام شده با توجه به کاتالیزورهای متنوعی که استفاده شد، انرژی فعال‌سازی واکنش انتقال پروتون در مولکول NTO، به ترتیب در غیاب و در حضور آب (دو مولکول)، آمونیاک، هیدرازین (دو مولکول) و دی متیل هیدرازین بهترین به ترتیب برابر ۲۵۰/۶۵، ۷۰/۴۴، ۵۶/۶۴، ۴۰/۸۶ و ۵۷/۰۲ کیلوژول بر مول است. همان‌طوری که ملاحظه می‌شود آمونیاک و هیدرازین بهترین کاتالیزور برای انجام این واکنش هستند که به علت کاهش فشار زاویه‌ای بر روی پروتون و کاهش انرژی فعال‌سازی است بنابراین NTO باید از این مواد دور نگه داشته شود هر چند آب و دی متیل هیدرازین نیز کاتالیزورهای کارآمدی هستند، اگرچه اثر آن‌ها نسبت به آمونیاک و هیدرازین کمتر است ولی معمولاً وجود رطوبت امری اجتناب ناپذیر در انبارهای نگهداری مواد منفجره است. علاوه بر این مواد، نباید نقش خود کاتالیزوری را در این واکنش نادیده گرفت. حضور هر کدام از این کاتالیزورها در انبارهای نگهداری NTO می‌تواند بسیار خطرناک باشد زیرا طبق نتایج به دست آمده هر کدام می‌تواند باعث ناپایداری این ماده منفجره شود و در صورت عدم مراقبت کافی ممکن است منجر به صدمات جبران ناپذیری گردد. بنابراین با توجه به نتایج حاصله توصیه می‌شود که نکات حفاظتی برای جلوگیری از انجام این واکنش صورت گیرد تا ترکیب NTO پایداری و حساسیت خود را حفظ کند.

مراجع

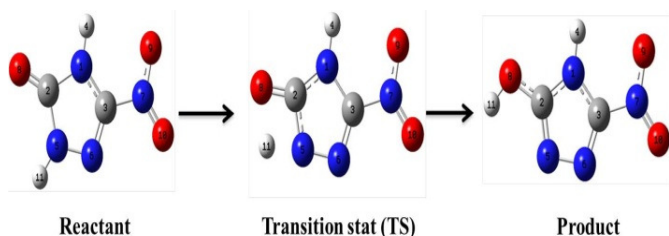
- [1] Gao, C.; Yang, L.; Zeng, Y.; Wang, X.; Zhang, C.; Dai, R.; Wang, Z.; Zheng, X.; Zhang Z. "Growth and Characterization of β -RDX Single-Crystal Particles"; J. Phys. Chem. C. 2017, 121, 17586-17594.
- [2] Wang, F.; Tsyshevsky, R.; Zverev, A.; Mitrofanov, A.; Kuklja M. M. "Can a Photosensitive Oxide Catalyze Decomposition of Energetic Materials?"; J. Phys. Chem. C., 2017, 121, 1153-1161.

- [23] Serdiuk, I. E.; Roshal, A. D. "Exploring Double Proton transfer: A Review on Photochemical Features of Compounds with Two Proton-Transfer Sites"; *Dyes and Pigments* 138, 2017, 223-244.
- [24] Frisch, G.; Trucks, H.; Schlegel, G.; Scuseria, M.; Robb, J.; et al., "Gaussian 09, Revision B. 01"; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [25] Becke, A. D. "Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange"; *J. Chem. Phys.* 98, 1993, 5648-5652.
- [26] 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* 37, 1988, 785-789.
- [27] Bader, R. F. "A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions"; *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 7314-7323.
- [28] Raissi, H.; Yoosefian, M. "Substituent Effect on the Reaction Mechanism of Proton Transfer in Formamide"; *Int. J. Quantum Chem.* 2012, 112, 2378-2381.
- Optical Limiting Applications"; *J. Phys. Chem. Solids.* 2017, 111, 82-94.
- [19] Raissi, H.; Yoosefian, M. "Substituent Effect on the Reaction Mechanism of Proton Transfer in Formamide"; *Int. J. Quantum Chem.* 2012, 112, 2378-2381.
- [20] Mirhaji, E.; Yoosefian, M. "Structural Analysis, Solvent Effects and Intramolecular Interactions in Rilpivirine: A New Non-Nucleoside Reverse Transcriptase Inhibitor for HIV Treatment"; *J. Mol. Liq.* 2017, 246, 124-130.
- [21] Abdel-Mottaleb, M. S. A. "Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) In the Photoresponsive Prototropic Schiff-Base N'-(2-Hydroxybenzylidene)-4-Hydroxybenzohydrazide: Computational Modeling Study"; *J. Mol. Struct.* 2017, 15, 545-551.
- [22] Sepehr, F.; Paddison, S. J. "Primary Hydration and Proton Transfer of Electrolyte Acids: An Ab Initio Study"; *Solid State Ionics* 306, 2017, 2-12.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی انتقال پروتون در غیاب کاتالیزور

همان طور که شکل (۲) دیده می‌شود در صورتی که H11 از N5 به O8 منتقل شود حالت کتونی NTO تبدیل به حالت انولی می‌شود. در اثر این تبدیل تمامی خواص تری آزو از جمله سطح انرژی آن نیز تغییر می‌کند. هر چه سطح انرژی بالاتر باشد، در واقع حساسیت ترکیب زیاد می‌شود که مناسب نیست. در اینجا به بررسی این انتقال پروتون از لحاظ ساختاری و انرژی پرداخته می‌شود. از لحاظ ساختاری برای انجام واکنش ترکیب باید یک حالت گذار را تجربه کند که در شکل (۲) نحوه انجام واکنش و هم‌چنین حالت گذار مشاهده می‌شود.



شکل ۲- نحوه انجام واکنش تبدیل تری آزو به تری آزول شامل ماده اولیه، حالت گذار و محصول واکنش انتقال پروتون.

در بخشی از مولکول که انتقال صورت می‌گیرد، یک حلقه چهار ضلعی در حالت گذار ایجاد می‌شود که زاویه انتقال پروتون در این حلقه ۱۰۱ درجه می‌باشد اما هیدروژن برای اینکه در حالت گذار قرار بگیرد باید هیبرید sp (یعنی ۱۸۰ درجه) داشته باشد. همان طوری که ملاحظه می‌شود در این حالت فشار حلقه بسیار زیاد است. به عبارت دیگر حالت گذار بسیار پرانرژی است یعنی انرژی فعال سازی این واکنش بسیار بالاست، بالا بودن انرژی فعال سازی به نحوی گویای پایدار ماندن ترکیب در حالت اولیه است. بنابراین انجام این واکنش در شرایط عادی نیاز به صرف انرژی زیادی دارد. در جدول (۱) پارامترهای ساختاری مواد اولیه، محصولات و حالت گذار ذکر شده‌اند. از لحاظ انرژی طبق محاسبات مکانیک کوانتومی انرژی فعال سازی این واکنش ۲۵۰/۶۵ کیلوژول بر مول است. برای تمامی این مواد (مواد اولیه، محصولات و کمپلکس فعال) محاسبات فرکانس نیز در سطح محاسباتی B3LYP تابع پایه ۶-۳۱۱++G(d,p) انجام شده است که به کمک این محاسبات انرژی نقطه صفر (ZPVE)^۵ و پارامترهای ترمودینامیکی از جمله ΔH و ΔG و ΔS محاسبه شده و در جدول (۲) ارائه شده است.

انتقال پروتون تکی (SPT)^۱ و چندگانه (MPT)^۲ درون و بین مولکولی اخیراً مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۳ و ۲۲]. انتقال پروتون چندگانه نقش مهمی در فرآیندهای بیوشیمیایی و آلی بازی می‌نماید. انتقال پروتون دوگانه (DPT)^۳ مدلی از انتقال چندگانه است که در آن پروتون به صورت هماهنگ یا غیر هماهنگ در سامانه‌های حاوی پیوند هیدروژنی بین مولکولی منتقل می‌شود. انتقال پروتون در جفت پیوندهای هیدروژنی DNA و سامانه‌های پخش الکترون در واکنش‌های آنزیمی مثال‌های مهم بیولوژیکی هستند.

در طول انتقال پروتون از یک اتم به اتم دیگر، اتم‌های اطراف باید با موقعیت تعادلی جدید بهینه شوند. این تغییرات محیطی به علت انتقال پروتون با سازماندهی مجدد در توزیع بار همراه است. طبق گزارش‌های منتشر شده اگرچه NTO ترکیبی با حساسیت پایین می‌باشد ولی در صورت حضور موادی در محیط نگهداری این ماده، این حساسیت ممکن هست تحت تأثیر قرار گرفته باشد و افزایش یابد.

در این مقاله اثر حضور موادی مانند H_2O ، NH_3 ، UDMH و $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ بر انجام واکنش درون مولکولی انتقال پروتون با استفاده از محاسبات کوانتومی گزارش شده است. این مواد در نقش کاتالیزور عمل کرده و سبب انجام واکنش‌های درون مولکولی شده و در نتیجه NTO تبدیل به یک ترکیب حساس می‌شود.

۲- روش تحقیق

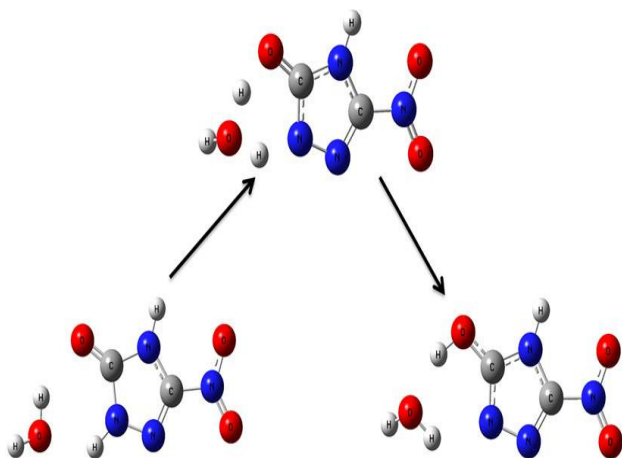
تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی در این پروژه با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۰۹^۴ انجام گرفته [۲۴] و پارامترهای ساختاری ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است. تمامی واکنش‌های مربوطه در سطح محاسباتی B3LYP با تابع پایه ۶-۳۱۱++G(d,p) بهینه شد [۲۵ و ۲۶]. محاسبات فرکانس ارتعاشی هماهنگ نیز در همین سطح محاسباتی انجام شده است. پارامترهای توپولوژیکی (چگالی الکترونی و لاپلاسیان) از تئوری اتم در مولکول (AIM) با استفاده از نرم‌افزار AIM2000 به دست آمده است [۲۷]. در این مطالعه برای محاسبه انرژی فعال سازی ابتدا ساختار ماده اولیه و محصول مربوط به واکنش انتقال پروتون کاملاً بهینه شده سپس به کمک محاسبات QST2 ساختار حالت گذار حدس زده می‌شود. برای اطمینان از ساختار پیشنهادی برای حالت گذار در ادامه از محاسبات QST3 استفاده شده است و ساختار پیشنهادی بهینه گشته و انرژی حالت گذار (برانگیخته) محاسبه می‌گردد. از اختلاف بین انرژی حالت گذار و ماده اولیه می‌توان انرژی فعال سازی را محاسبه نمود [۲۸].

5- Zero Point Vibrational Energy (ZPVE)

1- Single Proton Transfer (SPT)
2- Multi Proton Transfer (MPT)
3- Double Proton Transfer (DPT)
4- Gaussian 09

۲-۳- بررسی انتقال پروتون در حضور آب

آب ترکیبی است که معمولاً در محیط نگهداری NTO به صورت رطوبت وجود دارد. بررسی اثرات آب به عنوان کاتالیزور در دو حالت مورد ارزیابی قرار گرفت. در حالت تک مولکولی که فقط یک مولکول آب نقش کاتالیزور را بازی می کند و در حالت دو مولکولی که دو مولکول آب به عنوان کاتالیزور استفاده می شوند. در شکل (۴) انجام واکنش در مجاورت یک مولکول آب مشاهده می شود.



شکل ۴- نحوه انجام واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آب.

همان طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، یکی از پروتون های آب به تری آزو منتقل و جایگزین پروتون تری آزو می شود. در نهایت مولکول آب از تری آزو جدا و به محیط برمی گردد. در این واکنش هر دو انتقال پروتون به صورت هم زمان انجام می شود.

از لحاظ ساختاری در حالت گذار هیدروژن هایی که باید هیبرید sp داشته باشند به طور میانگین زاویه ای حدود ۱۴۹ درجه دارد که نسبت به حالت قبل (۱۰۱ درجه) به هیبریداسیون sp که زاویه ۱۸۰ درجه دارد نزدیک تر است. در این حالت یک حلقه شش ضلعی ایجاد می شود که سبب می شود فشار حلقه نسبت به قبل بسیار کمتر گردد، بنابراین حالت گذار تقریباً پایدارتر می گردد. با محاسبات انجام شده انرژی فعال سازی در این حالت ۸۹/۷۲ کیلوژول بر مول محاسبه شده است که نسبت به حالت قبل (بدون کاتالیزور) بسیار کاهش یافته است. برای این واکنش ΔH ، ΔG و ΔS نیز محاسبه شده است که در جدول (۳) گزارش شده است. برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه شده اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = - ۱/۰۳ \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = - ۱/۰۳ \text{ kJ/mol}$$

چگالی بار واکنش کاتالیز شده توسط یک مولکول آب در شکل (۵) ارائه شده است. در این شکل مسیر انتقال پروتون از ماده اولیه به آب و از آب به محصول مشاهده می شود. این شکل به خوبی بیان کننده تجمع چگالی بار اطراف مولکول ها و حد واسطه ها است.

جدول ۱- پارامترهای ساختاری ماده اولیه، حالت گذار و محصول واکنش انتقال پروتون NTO (تمامی پارامترها در واحد انگستروم است).

	$\Delta-N_1C$	$\epsilon-N_5N$	$\nu-C_6N$	$\lambda-O_7C$	$\nu-H_8N$	$\nu-H_9O$
Reactant	۱/۳۹۸	۱/۳۵۸	۱/۲۹۱	۱/۲۰۵	۱/۰۰۸	----
Product	۱/۳۱۶	۱/۳۷۳	۱/۲۹۹	۱/۳۲۸	----	۰/۹۶۸
TS	۱/۳۳۳	۱/۳۵۵	۱/۳۰۳	۱/۲۷۰	۱/۳۳۴	۱/۴۱۱

جدول ۲- داده های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون (واحد انرژی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۱۷۴/۰۶	۱۹۵/۰۵	۸۹/۷۳	۰/۳۵
Product	۱۷۲/۷۴	۱۹۳/۷۴	۸۸/۶۲	۰/۳۵

برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = - ۱/۳۱ \text{ kJ/mol}$$

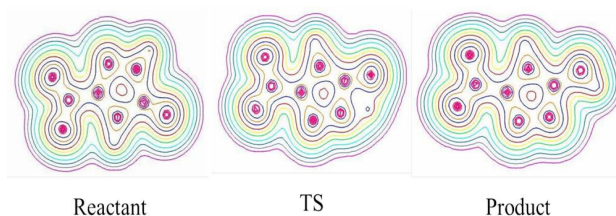
$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = - ۱/۱۱ \text{ kJ/mol}$$

همان طور که ملاحظه می شود ΔG و ΔH این واکنش منفی است که نشان می دهد این واکنش یک واکنش گرما ده و خود به خودی است. ΔS واکنش به کمک رابطه $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر محاسبه شده است. همان طور که انتظار داریم ΔS برابر صفر شد زیرا نه تعداد مواد و نه ماهیت آن ها تغییر کرده است.

طبق محاسبات انجام شده در این واکنش، محصول (مشتق تری آزل NTO) به اندازه ۶۱/۲۴ کیلوژول بر مول نسبت ماده اولیه (NTO) ناپایدارتر است و این ناپایداری سبب حساسیت بیشتر ترکیب نسبت به حالت اولیه می گردد.

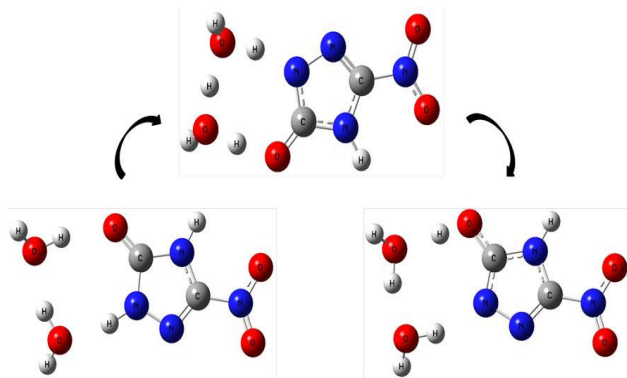
به کمک محاسبات AIM چگالی بار در اطراف اتم ها محاسبه و در شکل (۳) ارائه شده است. در این شکل هر جا که چگالی باری وجود دارد تراکم خطوط زیادتر است.

به خوبی می توان فرآیند انتقال پروتون را در این شکل از مواد اولیه تا محصول پیگیری نمود.



شکل ۳- تغییرات چگالی بار اطراف ترکیبات در حین انجام واکنش انتقال پروتون.

با توجه به توضیحات داده شده می توان نتیجه گرفت که با توجه به انرژی فعال سازی خیلی بالایی که برای این واکنش محاسبه شده است، انجام این واکنش مستلزم صرف انرژی زیاد است که در دمای محیط قابل تأمین نیست. بنابراین در غیاب عوامل محیطی این ترکیب پایدار است.

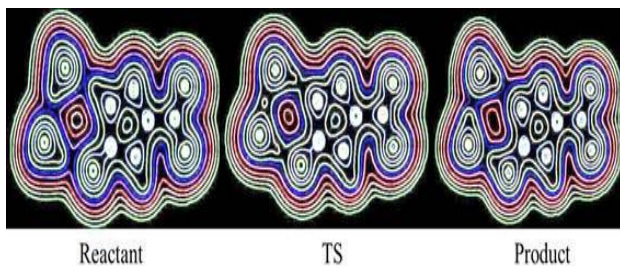


شکل ۶- نحوه انجام واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب.

جدول ۴- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب (واحد انرژی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۳۰۵/۵۴	۳۴۱/۴۶	۱۹۹/۶۸	۰/۴۷
Product	۳۰۴/۷۸	۳۳۸/۶۸	۲۰۲/۱۶	۰/۴۶

شکل (۷) حاصل از محاسبات AIM، نشان‌دهنده تغییرات انتقال چگالی بار اطراف مواد درگیر در واکنش در مواد اولیه به حالت گذار و محصولات است که به خوبی نشان‌دهنده تغییرات چگالی الکترونی پروتون‌هایی است که در سامانه منتقل می‌شوند.



شکل ۷- چگالی بار اطراف ترکیبات در واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب.

در این سامانه ماده اولیه و محصول حاوی ۳ پیوند هیدروژنی هستند که سبب پایداری ترکیبات می‌شود، از طرف دیگر حالت گذار به نوعی توسط ۶ پیوند هیدروژنی پایدار می‌شود که سبب می‌شود انرژی فعال‌سازی بسیار کم می‌شود.

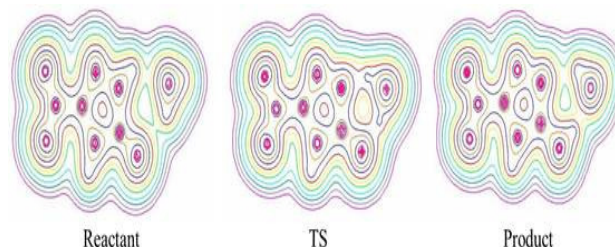
۳-۳- بررسی انتقال پروتون در حضور آمونیاک

در این مرحله از آمونیاک به عنوان کاتالیزور استفاده شد. در شکل (۸) واکنش کاتالیز شده با آمونیاک مشاهده می‌شود. با توجه به شکل فوق حالت گذار در این واکنش تشکیل یک حلقه ۶ عضوی می‌دهد که نسبت به عدم حضور کاتالیزور، فشار حلقه بسیار کاهش یافته و موجب پایداری حالت گذار می‌گردد. زوایای پیوندی پروتون در این حالت ۱۴۴

جدول ۳- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آب (واحد انرژی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۲۳۸/۵۸	۲۶۶/۹۶	۱۴۳/۵۶	۰/۴۲
Product	۲۳۸/۹۹	۲۶۷/۹۹	۱۴۴/۵۹	۰/۴۱

محاسبات AIM نشان می‌دهد که در حالت گذار پیوند هیدروژنی ایجاد می‌شود که سبب پایداری بیشتر نسبت به حالت بدون کاتالیزور می‌شود. البته شایان ذکر است که در مواد اولیه و محصولات نیز بین مولکول آب و NTO پیوند هیدروژنی به وجود می‌آید.



شکل ۸- چگالی بار اطراف ترکیبات در واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آب.

در شکل (۶) رفتار دو مولکول آب به‌عنوان کاتالیزور مشاهده می‌شود. در این حالت سه واکنش انتقال پروتون به‌طور هم‌زمان بین دو مولکول آب و مولکول تری آزو انجام می‌شود و از لحاظ ساختاری در این واکنش حالت گذار یک حلقه هشت ضلعی ایجاد می‌کند که زاویه پیوندهای شامل انتقال پروتون، به‌طور میانگین ۱۶۹ درجه است که بسیار به هیبریداسیون sp نزدیک است. بنابراین فشار حلقه زیاد نیست و این بار انتظار می‌رود که نسبت به حالت کاتالیزور تک مولکولی آب، پایداری حالت گذار بیشتر می‌شود. این نظریه توسط نتایج محاسبات نیز تأیید می‌شود.

انرژی فعال‌سازی برای این واکنش ۷۰/۴۴ کیلوژول بر مول است این میزان انرژی در دماهای معمولی نیز قابل حصول است، بنابراین تعادل بین تری آزو و تری آزول در این شرایط برقرار است. با توجه به حساسیت بالاتر تری آزول نسبت به تری آزو، می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب در محیط‌های مرطوب از پایداری کمی برخوردار است. برای این واکنش نیز ΔH ، ΔG و ΔS محاسبه شده است که در جدول (۴) ارائه شده است.

برای این واکنش مقادیر ΔH و ΔG به‌صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = - 2/81 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = + 2/48 \text{ kJ/mol}$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود ΔH و ΔG این واکنش به ترتیب مثبت و منفی است که نشان می‌دهد این واکنش، یک واکنش غیر خود به خودی و گرماده است.

برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = -5/69 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = -3/06 \text{ kJ/mol}$$

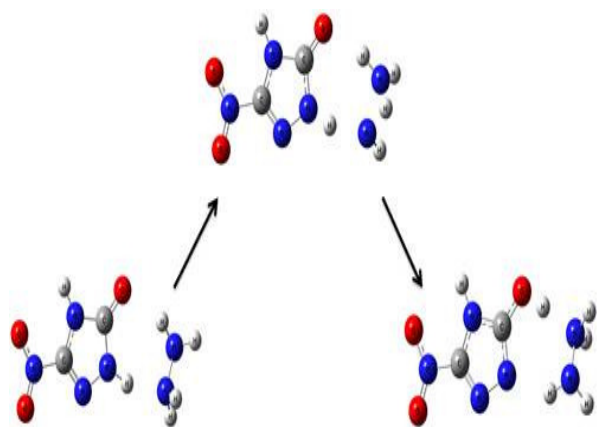
همان طور که ملاحظه می‌شود ΔG و ΔH این واکنش منفی است که نشان می‌دهد این واکنش، یک واکنش خود به خودی و گرماده است. نتایج محاسبات AIM وجود پیوندهای هیدروژنی را در کمپلکس فعال و مواد اولیه و محصول را نشان می‌دهد این پیوندها سبب می‌شوند که سامانه پایدارتر شود.

۳-۴- بررسی انتقال پروتون در حضور هیدرازین

هیدرازین‌ها با داشتن دو گروه NH_2 به طور هم‌زمان می‌توانند در دو واکنش انتقال پروتون شرکت کنند. واکنش توسط هیدرازین به دو صورت می‌تواند کاتالیز شود، در حالت اول یک انتقال پروتون درون مولکولی در هیدرازین رخ دهد که چون سطح انرژی آن بسیار بالاست از احتمال کمتری برخوردار است و در اینجا مورد بررسی قرار نمی‌گیرد. در حالت دوم از یک طرف مانند یک مولکول آمونیاک وارد عمل شود که این حالت مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۹).

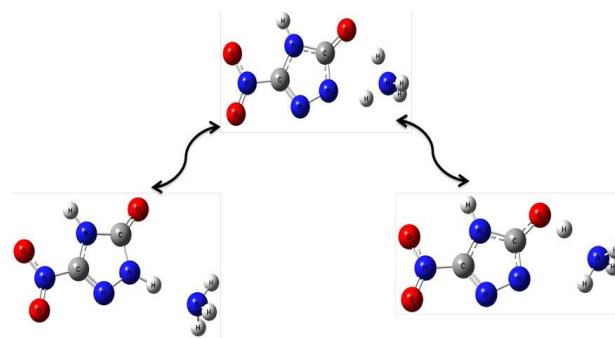
در ناحیه انتقال پروتون یک حلقه شش ضلعی ایجاد می‌شود که میانگین زوایای پیوندی ۱۴۵ درجه و به ۱۸۰ درجه نزدیک است بنابراین واکنش به خوبی کاتالیز شده و انرژی فعال سازی محاسبه شده برای این واکنش ۶۴/۵۶ کیلوژول بر مول است، این میزان انرژی به راحتی قابل تأمین است به همین دلیل تبدیل تری آزو به تری آزول با حداقل انرژی قابل انجام است.

ΔG و ΔH این واکنش (جدول ۷) به ترتیب برابر $+0/51$ و $-2/12$ کیلوژول بر مول و نشان‌دهنده واکنش غیر خود به خودی اما گرماده است. شکل (۹) نحوه انجام این واکنش را نشان می‌دهد. نتایج محاسبات AIM نشان می‌دهند که در حالت گذار پیوند هیدروژنی تشکیل شده سبب پایداری مولکول می‌گردد. در واقع در این واکنش دو انتقال پروتون به طور هم‌زمان رخ می‌دهد، که این خود سبب پایداری بیشتر کمپلکس فعال می‌شود.



شکل ۹- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با هیدرازین.

درجه و به هیبرید sp نزدیک است. محاسبات فرکانس برای این واکنش نیز در سطح محاسباتی B3LYP با تابع پایه $G(d,p)++311-6$ انجام شد. با توجه به این محاسبات، انرژی فعال سازی برای این واکنش ۵۶/۶۴ کیلوژول بر مول به دست آمد. مقادیر ΔS ، ΔG و ΔH برای این واکنش محاسبه و در جدول (۵) ارائه شده‌اند.



شکل ۸- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با آمونیاک.

جدول ۵- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آمونیاک (واحد آنترپی KJ/mol و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۲۷۰/۶۸	۳۰۰/۶۸	۱۶۹/۴۱	۰/۴۴
Product	۲۷۰/۶۱	۲۹۹/۹۴	۱۷۳/۹۱	۰/۴۲

برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = -0/74 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = +4/50 \text{ kJ/mol}$$

همان طور که ملاحظه می‌شود ΔG و ΔH این واکنش به ترتیب مثبت و منفی است که نشان می‌دهد این واکنش، یک واکنش غیر خود به خودی و گرماده است. با توجه به مقدار خیلی کم انرژی فعال سازی واکنش، می‌توان انتظار داشت که در محیطی که آمونیاک حضور دارد تبدیل تری آزو به تری آزول امکان پذیر می‌شود.

در ادامه اثر دو مولکول آمونیاک مورد بررسی قرار گرفته شد. در این حالت سامانه تشکیل یک حلقه هشت ضلعی می‌دهد که زاویه پیوندی پروتون در این حالت به طور میانگین مشابه حالتی است که از دو مولکول آب به عنوان کاتالیزور استفاده شد، که بسیار به حالت هیبریداسیون sp نزدیک است و موجب پایداری هر چه بیشتر حالت گذار می‌گردد و واکنش به راحتی و حتی در دماهای پایین انجام می‌شود. پارامترهای ترمودینامیکی در جدول (۶) لحاظ شده‌اند.

جدول ۶- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب (واحد آنترپی KJ/mol و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۳۶۹/۵۹	۴۰۸/۷۲	۲۶۱/۶۹	۰/۴۹
Product	۳۶۶/۱۴	۴۰۳/۰۳	۲۵۸/۶۳	۰/۴۸

برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = -4/76 \text{ kJ/mol}$$

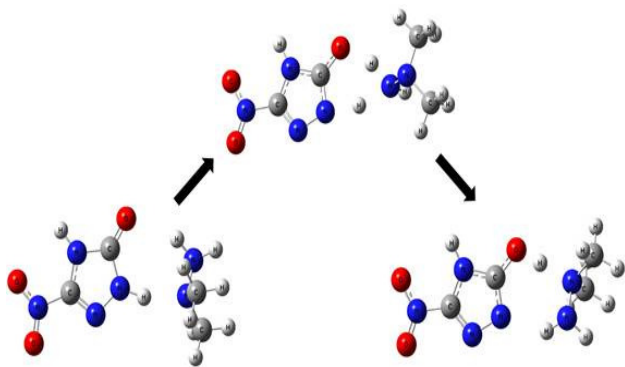
$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = -2/14 \text{ kJ/mol}$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود ΔG و ΔH این واکنش منفی و نشان‌دهنده واکنش خود به خودی و گرماده است.

محاسبات AIM انجام شده به خوبی نشان‌دهنده تغییرات چگالی بار در حین انجام واکنش و عبور از مواد اولیه تا محصولات است. همان‌طور که انتظار می‌رود به کمک این محاسبات می‌توان پیوند هر چند ضعیفی را که در حالت گذار بین پروتون‌ها سایر اتم‌ها به وجود می‌آید شناسایی کرد. نتایج محاسبات AIM نشان دادند که در این واکنش بین تمامی اتم‌های شرکت‌کننده در انتقال پروتون برهم‌کنش وجود دارد و همگی این برهم‌کنش‌ها پایدار کننده هستند و این می‌تواند دلیلی بر کاهش بیشتر انرژی فعال‌سازی در بین سایر کاتالیزورها باشد.

۳-۵- بررسی انتقال پروتون در حضور دی‌متیل‌هیدرازین نامتقارن^۱

در این بخش به بررسی انجام واکنش در حضور UDMH به عنوان کاتالیزور پرداخته می‌شود. از لحاظ ساختاری در حالت گذار با حضور UDMH یک حلقه شش ضلعی ایجاد می‌شود (شکل ۱۱). بررسی‌ها تقریباً شبیه هیدرازین است با این تفاوت که در اینجا دو گروه متیل نیز حضور دارند که ازدحام فضایی آن‌ها بر روی واکنش بی‌تأثیر نیست.



شکل ۱۱- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با UDMH.

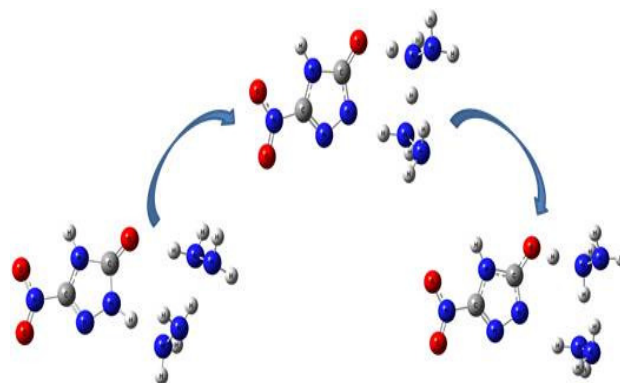
میانگین زاویه پیوندی پروتون در کمپلکس فعال ۱۴۴ درجه و انرژی فعال‌سازی این ترکیب ۵۷/۰۲ کیلوژول بر مول است. این مقدار انرژی در شرایط محیطی انرژی قابل حصول است. محاسبات AIM و فرکانس برای این ترکیب انجام شد. محاسبات ترمودینامیکی نشان دادند که ΔG برای این واکنش ۰/۹۷+ کیلوژول بر مول و نشان‌دهنده غیر خود به خودی بودن واکنش است. ΔH برای این واکنش ۴/۲۹- کیلوژول بر مول محاسبه و نشان‌دهنده گرمای بودن واکنش است. ΔS واکنش نیز برای این واکنش محاسبه شده است (جدول ۹).

جدول ۷- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول هیدرازین (واحد آنتروپی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۳۲۰/۰۲	۳۵۲/۱۱	۲۱۸/۲۱	۰/۴۵
Product	۳۱۸/۸۵	۳۴۹/۹۹	۲۱۸/۷۲	۰/۴۴

اثر کاتالیستی دو مولکول هیدرازین به عنوان کاتالیزور نیز قابل بررسی است. این بررسی‌ها نشان می‌دهد که کمپلکس فعال ایجاد شده نسبت به حالت قبل پایدارتر و باعث پایین آمدن انرژی فعال‌سازی می‌شود. در این حالت یک حلقه هشت ضلعی ایجاد می‌شود که زوایای پیوندی به طور میانگین برابر ۱۶۷ درجه (به ۱۸۰ درجه نزدیک تر شده است) است این رفتار نشان‌دهنده فشار حلقه کمتر است.

انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای این واکنش برابر ۴۰/۸۶ کیلوژول بر مول است که نسبت به سایر کاتالیزورهای استفاده شده بسیار کمتر است. این موضوع نشان‌دهنده وجود تری‌آزول بیشتر در مخلوط در حال تعادل تری‌آزو-تری‌آزول در حضور مقادیر بیشتر (دو مولکول) هیدرازین است. همان‌طور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود، واکنش کاتالیز شده با دو مولکول هیدرازین شامل سه انتقال پروتون هم‌زمان است.



شکل ۱۰- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با دو مولکول هیدرازین.

محاسبات فرکانس نیز برای این واکنش انجام شده و مقادیر ΔG ، ΔH و ΔS به صورت زیر محاسبه شده‌اند (جدول ۸)

جدول ۸- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول هیدرازین (واحد آنتروپی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۴۶۵/۸۰	۵۰۹/۰۷	۳۴۶/۲۹	۰/۵۴
Product	۴۶۲/۳۱	۵۰۴/۳۱	۳۴۴/۱۵	۰/۵۴

1- Unsymmetrical Dimethylhydrazine (UDMH)

- [3] Wang, S. H.; Zhang, M. J.; Sun, C.; Xiao, Y.; Li, R.; Zheng, F. K.; Guo, G. C.; Huang, J. S. "Nitrogen-Rich Tetranuclear Metal Complex As a New Structural Motif for Energetic Materials"; ACS Omega 2017, 2, 346-352.
- [4] Funakoshi, Y.; Miura, T.; Murakami, M. "Synthesis of Penta-2,4-Dien-1-Imines and 1,2-Dihydropyridines by Rhodium-Catalyzed Reaction of N-Sulfonyl-1,2,3-Triazoles with 2-(Siloxy) Furans"; Org. Lett. 2016, 18, 6284-6287.
- [5] Manchot, W.; Noll, R. "Ueber Derivate Des Triazol"; Eur. J. Org. Chem. 1905, 343, 1-27.
- [6] Mathieu, D. "Sensitivity of Energetic Materials: Theoretical Relationships to Detonation Performance and Molecular Structure"; Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 8191-8201.
- [7] Sifain, A. E.; Bjorgaard, J. A.; Myers, T. W.; Veauthier, J. M.; Chavez, D. E.; Prezhdo, O. V.; Scharff, R. J.; Tretiak, S. "Photoactive Excited States in Explosive Fe(II) Tetrazine Complexes: A Time-Dependent Density Functional Theory Study"; J. Phys. Chem. C 2016, 120, 28762-28773.
- [8] Rostkowska, H.; Lapinski, L.; Nowak, M. "UV-Induced Hydrogen-Atom-Transfer Processes in 3-Thio-1, 2, 4-Triazole Isolated in Ar and H₂ Low-Temperature Matrixes"; J. Phys. Chem. A 2017, 121, 6932-6941.
- [9] Shaabani, S.; Shaabani, A.; Weng, N. S. "One-Pot Synthesis of Coumarin-3-Carboxamides Containing a Triazole Ring Via an Isocyanide-Based Six-Component Reaction"; ACS Comb. Sci. 2014, 16, 176-183.
- [10] Krzmarzick, M. J.; Khatiwada, R.; Olivares, C. I.; Abrell, L.; Sierra-Alvarez, R.; Chorover, J.; Field J. A. "Biotransformation and Degradation of The Insensitive Munitions Compound, 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One, by Soil Bacterial Communities"; Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 5681-5688.
- [11] Lee, K. Y.; Champan, L. B.; Coburn, M. D. "3-Nitro-1, 2, 4-Triazol-5-One, a Less Sensitive Explosive"; J. Energ. Mater. 1987, 5, 27-33.
- [12] Madeira, C. L.; Field, J. A.; Simonich, M. T.; Tanguay, R. L.; Chorover, J.; Sierra-Alvarez, R. "Ecotoxicity of The Insensitive Munitions Compound 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One (NTO) and Its Reduced Metabolite 3-Amino-1,2,4-Triazol-5-One (ATO)"; J. Hazard. Mater. 2018, 343, 340-346.
- [13] Mark, N.; Arthur, J.; Dontsova, K.; Brusseau, M.; Taylor, S.; Šimůnek, J. "Column Transport Studies of 3-Nitro-1, 2, 4-Triazol-5-One (NTO) in Soils"; Chemosphere 2017, 171, 427-434.
- [14] Hussein, A. K.; Elbeih, A.; Zeman, S. "Thermal Decomposition Kinetics and Explosive Properties of a Mixture Based on Cis-1, 3, 4, 6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4, 5-d] Imidazole and 3-Nitro-1, 2, 4-Triazol-5-One (BCHMX/NTO)"; Thermochim. Acta 2017, 655, 292-301.
- [15] Madeira, C. L.; Speet, S. A.; Nieto, C. A.; Abrell, L.; Chorover, J.; Sierra-Alvarez, R.; Field, J. A. "Sequential Anaerobic-Aerobic Biodegradation of Emerging Insensitive Munitions Compound 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One (NTO)"; Chemosphere 2017, 167, 478-484.
- [16] Du, P. Y.; Su, J.; Lv, R.; GU, W.; Liu, X. "A Series of Novel Complexes Derived From 4-(5-(pyridin-3-yl)-4H-1, 2, 4-Triazol-3-yl) Benzoic Acid: Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures, and Properties"; Polyhedron 2016, 115, 86-91.
- [17] Martínez-González, E.; González, F. J.; Ascenso, J. R.; Marcos, P. M.; Frontana, C. "Competition Between Hydrogen Bonding and Proton Transfer During Specific Anion Recognition by Dihomooxalix[4]arene Bidentate Ureas"; J. Org. Chem. 2016, 81, 6329-6335.
- [18] Shanmugavadivu, T.; Senthilkumar, K.; Dhandapani, M.; Muthuraja, P.; Balachandar, S.; Sethu Ramanc, M. "Theoretical and Experimental Evaluation of a New Organic Proton Transfer Crystal Aminoguanidinium P-Nitrobenzoate Monohydrate for

جدول ۹- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با UDMH (واحد آنتروپی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۷۵.۴۶۳	۵۰۱/۲۴	۳۵۱/۵۸	۰/۵۰
Product	۴۶۰/۳۲	۴۹۶/۹۵	۳۵۲/۵۵	۰/۴۹

۴- نتیجه‌گیری

انتقال پروتون در مولکول NTO با انجام محاسبات شیمیایی و با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۰۹، شبیه‌سازی شد. مطالعات فرکانس ارتعاشی نیز برای تمامی ساختارها انجام شد و پارامترهای ترمودینامیکی مربوطه استخراج گردید و مورد مطالعه قرار گرفت. به کمک مطالعات AIM نمودارهای کانتوری مربوط به انجام واکنش انتقال پروتون بررسی شد و کاملاً نشان‌دهنده انجام این واکنش است که در غیاب و در حضور کاتالیزور انجام شد. هر چه تراکم خطوط کانتوری بیشتر باشد نشان‌دهنده تراکم بار بیشتر در آن ناحیه است. نتایج نشان می‌دهند انجام این واکنش به راحتی و بدون کاتالیزور میسر نیست. طبق محاسبات انجام شده با توجه به کاتالیزورهای متنوعی که استفاده شد، انرژی فعال‌سازی واکنش انتقال پروتون در مولکول NTO، به ترتیب در غیاب و در حضور آب (دو مولکول)، آمونیاک، هیدرازین (دو مولکول) و دی‌متیل هیدرازین بهترین به ترتیب برابر ۲۵۰/۶۵، ۷۰/۴۴، ۵۶/۶۴، ۴۰/۸۶ و ۵۷/۰۲ کیلوژول بر مول است. همان‌طوری که ملاحظه می‌شود آمونیاک و هیدرازین بهترین کاتالیزور برای انجام این واکنش هستند که به علت کاهش فشار زاویه‌ای بر روی پروتون و کاهش انرژی فعال‌سازی است بنابراین NTO باید از این مواد دور نگه داشته شود هر چند آب و دی‌متیل هیدرازین نیز کاتالیزورهای کارآمدی هستند، اگرچه اثر آن‌ها نسبت به آمونیاک و هیدرازین کمتر است ولی معمولاً وجود رطوبت امری اجتناب ناپذیر در انبارهای نگهداری مواد منفجره است. علاوه بر این مواد، نباید نقش خود کاتالیزوری را در این واکنش نادیده گرفت. حضور هر کدام از این کاتالیزورها در انبارهای نگهداری NTO می‌تواند بسیار خطرناک باشد زیرا طبق نتایج به‌دست آمده هر کدام می‌تواند باعث ناپایداری این ماده منفجره شود و در صورت عدم مراقبت کافی ممکن است منجر به صدمات جبران ناپذیری گردد. بنابراین با توجه به نتایج حاصله توصیه می‌شود که نکات حفاظتی برای جلوگیری از انجام این واکنش صورت گیرد تا ترکیب NTO پایداری و حساسیت خود را حفظ کند.

مراجع

- [1] Gao, C.; Yang, L.; Zeng, Y.; Wang, X.; Zhang, C.; Dai, R.; Wang, Z.; Zheng, X.; Zhang Z. "Growth and Characterization of β -RDX Single-Crystal Particles"; J. Phys. Chem. C. 2017, 121, 17586-17594.
- [2] Wang, F.; Tsyshevsky, R.; Zverev, A.; Mitrofanov, A.; Kuklja M. M. "Can a Photosensitive Oxide Catalyze Decomposition of Energetic Materials?"; J. Phys. Chem. C., 2017, 121, 1153-1161.

- [23] Serdiuk, I. E.; Roshal, A. D. "Exploring Double Proton transfer: A Review on Photochemical Features of Compounds with Two Proton-Transfer Sites"; *Dyes and Pigments* 138, 2017, 223-244.
- [24] Frisch, G.; Trucks, H.; Schlegel, G.; Scuseria, M.; Robb, J.; et al., "Gaussian 09, Revision B. 01"; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [25] Becke, A. D. "Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange"; *J. Chem. Phys.* 98, 1993, 5648-5652.
- [26] 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* 37, 1988, 785-789.
- [27] Bader, R. F. "A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions"; *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 7314-7323.
- [28] Raissi, H.; Yoosefian, M. "Substituent Effect on the Reaction Mechanism of Proton Transfer in Formamide"; *Int. J. Quantum Chem.* 2012, 112, 2378-2381.
- Optical Limiting Applications"; *J. Phys. Chem. Solids.* 2017, 111, 82-94.
- [19] Raissi, H.; Yoosefian, M. "Substituent Effect on the Reaction Mechanism of Proton Transfer in Formamide"; *Int. J. Quantum Chem.* 2012, 112, 2378-2381.
- [20] Mirhaji, E.; Yoosefian, M. "Structural Analysis, Solvent Effects and Intramolecular Interactions in Rilpivirine: A New Non-Nucleoside Reverse Transcriptase Inhibitor for HIV Treatment"; *J. Mol. Liq.* 2017, 246, 124-130.
- [21] Abdel-Mottaleb, M. S. A. "Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) In the Photoresponsive Prototropic Schiff-Base N'-(2-Hydroxybenzylidene)-4-Hydroxybenzohydrazide: Computational Modeling Study"; *J. Mol. Struct.* 2017, 15, 545-551.
- [22] Sepehr, F.; Paddison, S. J. "Primary Hydration and Proton Transfer of Electrolyte Acids: An Ab Initio Study"; *Solid State Ionics* 306, 2017, 2-12.

بررسی محاسباتی انتقال پروتون درون مولکولی ترکیب

۳- نیترو-۱،۲،۴- تری آزول (NTO)

محمد رضا سویزی^{۱*}، مهدی یوسفیان^۲

۱- دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران ۲- استادیار دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان

(تاریخ وصول: ۹۶/۹/۱، تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۲/۱۳)

چکیده

اثر حضور موادی مانند H_2O ، $UDMH$ ، NH_3 و NH_2-NH_2 بر انجام واکنش انتقال پروتون درون مولکولی در ترکیب ۳- نیترو-۱،۲،۴- تری آزول (NTO) با استفاده از محاسبات کوانتومی گزارش شده است. تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی در این مقاله با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ انجام و پارامترهای ساختاری ترکیب مورد بررسی و نیز تمامی واکنش های مربوطه در سطح محاسباتی B3LYP با تابع پایه $6-311++G(d,p)$ بهینه شده است. در این بررسی ها، مواد ذکر شده فوق در واکنش های درون مولکولی به عنوان کاتالیزور عمل می نمایند. مطالعات انجام شده نشان می دهد که در NTO یک انتقال پروتون درون مولکولی در حضور کاتالیزورهای فوق انجام شده و حالت کتون NTO به حالت انولی آن تبدیل می شود. طبق محاسبات انجام شده در غیاب مواد فوق و در شرایط محیطی، تقریباً مقدار $250/65$ کیلوژول بر مول انرژی برای انجام این واکنش مورد نیاز می باشد. این مقدار انرژی حکایت از پایداری ماده اولیه یعنی حالت کتون NTO دارد. با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی میزان انرژی فعال سازی مورد نیاز برای انجام واکنش انتقال پروتون درون مولکولی فوق در حضور ترکیبات آب، آمونیاک، هیدرازین و دی متیل هیدرازین نامتقارن به ترتیب برابر $70/44$ ، $56/64$ ، $64/56$ و $57/02$ کیلوژول بر مول محاسبه شد.

واژه های کلیدی: ۳- نیترو-۱،۲،۴- تری آزول (NTO)، کاتالیزور، حساسیت، انتقال پروتون (PT)، محاسبات کوانتومی.

Computational Investigation of Inter-Molecular Proton Transfer of 3-Nitro-1,2,4-Triazole (NTO)

M. R. Sovizi*, M. Yoosefian

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 11/22/2017, Accepted: 3/4/2018)

Abstract

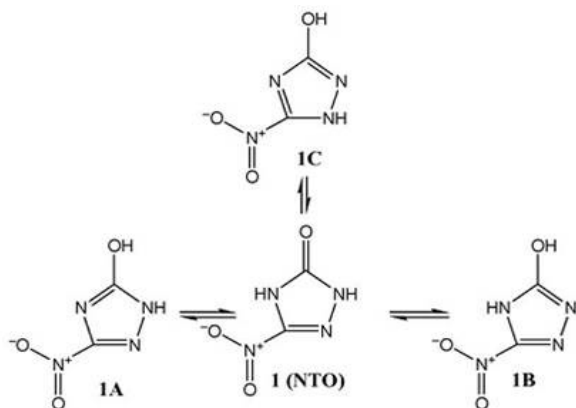
The effect of the presence of compounds such as H_2O ، NH_3 ، $UDMH$ and NH_2-NH_2 on the inter-molecular proton transfer of 3-Nitro-1,2,4-triazole (NTO) has been reported using quantum mechanic calculation. Gaussian 09 program has been used to calculate geometry optimization and all reactions with $6-311++G(d,p)$ basis set. In these studies, the substances mentioned in the molecular reactions act as a catalyst. The results have shown that in NTO an intramolecular proton transfer occurs in the presence of the above catalysts, and the NTO keton form transform to its enol state. According to the calculations, in the absence of the above materials and in environmental conditions, the amount of energy needed for this conversion is approximately 205.65 kJ / mol. This amount of energy indicates the sustainability of the primary material. Using quantum mechanical calculations, the amount of activation energy required to the inter-molecular transfer of proton in the presence of water, ammonia, hydrazine, and asymmetric dimethylhydrazine compounds was calculated 70.44 ، 56.64 ، 64.56 ، and 57.02 kJ/mole respectively.

Keywords: 3-Nitro-1,2,4-Triazole (NTO), Catalyst, Sensitivity, Proton Transfer (PT), Quantum Computation.

* Corresponding Author E-mail: mrssovizi@mut.ac.ir

۱- مقدمه

از آنجایی که این نمک‌ها با حساسیت پایین و داری انرژی بالا می‌باشند لذا محققین زیادی خواص و رفتارهای حرارتی و انفجاری نمک‌های NTO را گزارش نموده‌اند. اگرچه اطلاعات در زمینه انواع این مواد پراکنده می‌باشد ولی بیشترین مطالعات بر روی خواص انفجاری نیترو تری آزول گزارش شده است [۹]. این ماده دارای حساسیت شیمیایی پایین [۱۰] و به نسبت غیر حساس در مقابل شوک یا فشرده شدن می‌باشد [۱۱]. به خاطر این ویژگی‌ها بود که در سال ۱۹۸۷ برای اولین بار به‌عنوان یک ماده پرنرژتی غیر حساس معرفی شد. ساختار عمومی NTO و ایزومرهایش در شکل (۱) ارائه شده است. با اینکه بررسی‌های زیادی بر روی NTO انجام شده اما در مورد ایزومرهای NTO اطلاعات اندکی موجود است.



شکل ۱- ساختار عمومی و ایزومرهای NTO.

تاکنون مطالعات پژوهشی و آزمایشگاهی بسیاری بر روی NTO و سایر مشتقات آن گزارش شده است [۱۶-۱۲] که باعث افزایش شناخت ما از ویژگی‌ها و کارآمدی این ترکیب شده است. علی‌رغم کارهای زیادی که در مورد NTO چه به صورت تجربی و چه به صورت نظری انجام شده است ولی تاکنون گزارشی در خصوص واکنش‌های انتقال پروتون درون مولکولی این ماده گزارش نشده است. بررسی این واکنش‌ها کمک می‌کند تا اطلاعات مفیدی درباره اثر عوامل محیطی بر پایداری و خواص آن به‌دست آورده شود.

واکنش‌های انتقال پروتون از دیدگاه فیزیک کوانتومی اهمیت فراوانی دارند. از طرف دیگر انتقال پروتون فرآیندی منحصر به فرد در شیمی و بیوشیمی است [۱۷ و ۱۸]. برای توصیف این رویداد از ابزارهای نظری و آزمایشی کمک گرفته می‌شود. از سالیان قبل واکنش‌های درون و بین مولکولی انتقال پروتون (PT) در سامانه‌های دارای پیوند هیدروژنی به‌عنوان یک پدیده مهم و اساسی در شیمی و زیست‌شناسی مطرح می‌شود [۲۱-۱۹].

انتقالات درون مولکولی یکی از پدیده‌هایی است که در بعضی از ترکیبات انجام و باعث تغییر ساختار آن‌ها می‌شود. این تغییر ساختار باعث تغییر خواص شیمیایی و فیزیکی مواد شده و در نتیجه باعث محدودیت در استفاده از آن‌ها می‌گردد. یکی از انواع واکنش‌های درون مولکولی واکنش انتقال پروتون در ترکیب ۳-نیترو-۱،۲-آزول-۵-ان (NTO) می‌باشد. این ماده یکی از ترکیبات مهم و جدید است که با توجه به خواص انرژی‌زایی آن، در سال‌های اخیر کاربردهای ویژه‌ای پیدا نموده است. انتقال درون مولکولی پروتون در این ماده باعث تغییر ساختار و در نتیجه تغییر رفتار و میزان پایداری آن می‌گردد. بررسی این تغییرات در آزمایشگاه علاوه بر اینکه نیاز به زمان و هزینه‌های بالایی دارد ممکن است از جهت ایمنی همراه با خطراتی باشد. برای کاهش زمان و هزینه‌ها، از روش‌های محاسباتی استفاده می‌شود. یکی از این روش‌ها، استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی می‌باشد.

در سال‌های اخیر محققین به دنبال ساخت ترکیبات منفجره با پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب برای کاربردهای نظامی می‌باشند. به‌علاوه این مواد باید دارای چگالی، سرعت انفجار و انرژی بالایی باشند. بنابراین تحقیقات در زمینه تهیه مواد پرنرژتی امروزه به سمت سنتز مولکول‌های ساده با انرژی بالا، چگالی بالا، مقاومت حرارتی بالا و حساسیت مناسب سوق پیدا کرده است. اگرچه ترکیبات فراوانی برای اهداف انفجاری از جمله هگزاهیدرو-۱ و ۳-نیترو-۵ و ۳-نیترو-۵ و ۳-تری آزیل (RDX)، اکتاهیدرو-۱ و ۳-نیترو-۷ و ۳-تترازوسین (HMX) و ۲ و ۴-تری نیترو تولوئن (TNT) مرسوم و رایج هستند [۳-۱]، اما با توجه به انفجارهای مصیبت‌باری که توسط این مواد در نتیجه شوک و... هنگام حمل‌ونقل در کشتی‌ها، هواپیماها و قطار به وجود آمده است، باعث شده که محققین به دنبال موادی با حداقل این مشکلات باشند. دسته‌ای از موادی که این نیاز را برطرف می‌سازند نیترو آزول‌ها می‌باشند.

سنتز نیترو تری آزول‌ها (NTO) به‌عنوان مواد پرنرژتی و یا به‌عنوان مواد حد واسط برای به‌دست آوردن مواد انرژی‌زا در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۴]. NTO نمونه یک ترکیب پرنرژتی با خواص و کارایی قابل قیاس با RDX است در حالی که از نظر حساسیت نزدیک به ۱ و ۳-تری آمینو ۲ و ۴-تری نیترو بنزن (TATB) می‌باشد.

اولین بار NTO در سال ۱۹۰۵ از نیتروژن‌دار کردن ۱ و ۲-تری آزول-۳-ان به‌دست آمد [۵]. لی و همکارانش [۶] اولین کار تحقیقاتی در مورد خواص انفجاری NTO را در سال ۱۹۸۷ گزارش نمودند.

امروزه تحقیقات زیادی در مورد خواص و کارایی NTO گزارش شده است [۷ و ۸]. به علت خلصت اسیدی NTO با $pK_a=3.67$ این ماده به فرم نمکی به‌صورت نمک‌های فلزی و ترکیبات آروماتیک وجود دارد.

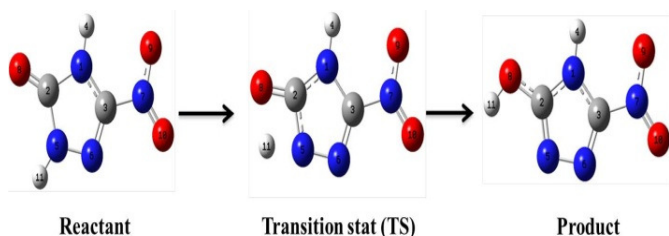
2- Proton Transfer (PT)

1- Nitrotriazolone (NTO)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی انتقال پروتون در غیاب کاتالیزور

همان طور که شکل (۲) دیده می‌شود در صورتی که H11 از N5 به O8 منتقل شود حالت کتونی NTO تبدیل به حالت انولی می‌شود. در اثر این تبدیل تمامی خواص تری آزو از جمله سطح انرژی آن نیز تغییر می‌کند. هر چه سطح انرژی بالاتر باشد، در واقع حساسیت ترکیب زیاد می‌شود که مناسب نیست. در اینجا به بررسی این انتقال پروتون از لحاظ ساختاری و انرژی پرداخته می‌شود. از لحاظ ساختاری برای انجام واکنش ترکیب باید یک حالت گذار را تجربه کند که در شکل (۲) نحوه انجام واکنش و همچنین حالت گذار مشاهده می‌شود.



شکل ۲- نحوه انجام واکنش تبدیل تری آزو به تری آزول شامل ماده اولیه، حالت گذار و محصول واکنش انتقال پروتون.

در بخشی از مولکول که انتقال صورت می‌گیرد، یک حلقه چهار ضلعی در حالت گذار ایجاد می‌شود که زاویه انتقال پروتون در این حلقه ۱۰۱ درجه می‌باشد اما هیدروژن برای اینکه در حالت گذار قرار بگیرد باید هیبرید sp (یعنی ۱۸۰ درجه) داشته باشد. همان طوری که ملاحظه می‌شود در این حالت فشار حلقه بسیار زیاد است. به عبارت دیگر حالت گذار بسیار پرانرژی است یعنی انرژی فعال سازی این واکنش بسیار بالاست، بالا بودن انرژی فعال سازی به نحوی گویای پایدار ماندن ترکیب در حالت اولیه است. بنابراین انجام این واکنش در شرایط عادی نیاز به صرف انرژی زیادی دارد. در جدول (۱) پارامترهای ساختاری مواد اولیه، محصولات و حالت گذار ذکر شده‌اند. از لحاظ انرژی طبق محاسبات مکانیک کوانتومی انرژی فعال سازی این واکنش ۲۵۰/۶۵ کیلوژول بر مول است. برای تمامی این مواد (مواد اولیه، محصولات و کمپلکس فعال) محاسبات فرکانس نیز در سطح محاسباتی B3LYP تابع پایه ۶-۳۱۱++G(d,p) انجام شده است که به کمک این محاسبات انرژی نقطه صفر (ZPVE)^۵ و پارامترهای ترمودینامیکی از جمله ΔH و ΔG و ΔS محاسبه شده و در جدول (۲) ارائه شده است.

انتقال پروتون تکی (SPT)^۱ و چندگانه (MPT)^۲ درون و بین مولکولی اخیراً مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۳ و ۲۲]. انتقال پروتون چندگانه نقش مهمی در فرآیندهای بیوشیمیایی و آلی بازی می‌نماید. انتقال پروتون دوگانه (DPT)^۳ مدلی از انتقال چندگانه است که در آن پروتون به صورت هماهنگ یا غیر هماهنگ در سامانه‌های حاوی پیوند هیدروژنی بین مولکولی منتقل می‌شود. انتقال پروتون در جفت پیوندهای هیدروژنی DNA و سامانه‌های پخش الکترون در واکنش‌های آنزیمی مثال‌های مهم بیولوژیکی هستند.

در طول انتقال پروتون از یک اتم به اتم دیگر، اتم‌های اطراف باید با موقعیت تعادلی جدید بهینه شوند. این تغییرات محیطی به علت انتقال پروتون با سازماندهی مجدد در توزیع بار همراه است. طبق گزارش‌های منتشر شده اگرچه NTO ترکیبی با حساسیت پایین می‌باشد ولی در صورت حضور موادی در محیط نگهداری این ماده، این حساسیت ممکن هست تحت تأثیر قرار گرفته باشد و افزایش یابد.

در این مقاله اثر حضور موادی مانند H_2O ، NH_3 ، UDMH و $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ بر انجام واکنش درون مولکولی انتقال پروتون با استفاده از محاسبات کوانتومی گزارش شده است. این مواد در نقش کاتالیزور عمل کرده و سبب انجام واکنش‌های درون مولکولی شده و در نتیجه NTO تبدیل به یک ترکیب حساس می‌شود.

۲- روش تحقیق

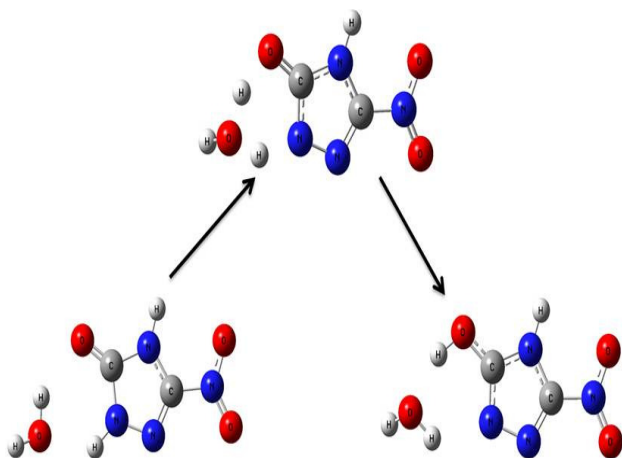
تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی در این پروژه با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۰۹^۴ انجام گرفته [۲۴] و پارامترهای ساختاری ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است. تمامی واکنش‌های مربوطه در سطح محاسباتی B3LYP با تابع پایه ۶-۳۱۱++G(d,p) بهینه شد [۲۵ و ۲۶]. محاسبات فرکانس ارتعاشی هماهنگ نیز در همین سطح محاسباتی انجام شده است. پارامترهای توپولوژیکی (چگالی الکترونی و لاپلاسیان) از تئوری اتم در مولکول (AIM) با استفاده از نرم‌افزار AIM2000 به دست آمده است [۲۷]. در این مطالعه برای محاسبه انرژی فعال سازی ابتدا ساختار ماده اولیه و محصول مربوط به واکنش انتقال پروتون کاملاً بهینه شده سپس به کمک محاسبات QST2 ساختار حالت گذار حدس زده می‌شود. برای اطمینان از ساختار پیشنهادی برای حالت گذار در ادامه از محاسبات QST3 استفاده شده است و ساختار پیشنهادی بهینه گشته و انرژی حالت گذار (برانگیخته) محاسبه می‌گردد. از اختلاف بین انرژی حالت گذار و ماده اولیه می‌توان انرژی فعال سازی را محاسبه نمود [۲۸].

5- Zero Point Vibrational Energy (ZPVE)

1- Single Proton Transfer (SPT)
 2- Multi Proton Transfer (MPT)
 3- Double Proton Transfer (DPT)
 4- Gaussian 09

۲-۳- بررسی انتقال پروتون در حضور آب

آب ترکیبی است که معمولاً در محیط نگهداری NTO به صورت رطوبت وجود دارد. بررسی اثرات آب به عنوان کاتالیزور در دو حالت مورد ارزیابی قرار گرفت. در حالت تک مولکولی که فقط یک مولکول آب نقش کاتالیزور را بازی می کند و در حالت دو مولکولی که دو مولکول آب به عنوان کاتالیزور استفاده می شوند. در شکل (۴) انجام واکنش در مجاورت یک مولکول آب مشاهده می شود.



شکل ۴- نحوه انجام واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آب.

همان طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، یکی از پروتون های آب به تری آزو منتقل و جایگزین پروتون تری آزو می شود. در نهایت مولکول آب از تری آزو جدا و به محیط برمی گردد. در این واکنش هر دو انتقال پروتون به صورت هم زمان انجام می شود.

از لحاظ ساختاری در حالت گذار هیدروژن هایی که باید هیبرید sp داشته باشند به طور میانگین زاویه ای حدود ۱۴۹ درجه دارد که نسبت به حالت قبل (۱۰۱ درجه) به هیبریداسیون sp که زاویه ۱۸۰ درجه دارد نزدیک تر است. در این حالت یک حلقه شش ضلعی ایجاد می شود که سبب می شود فشار حلقه نسبت به قبل بسیار کمتر گردد، بنابراین حالت گذار تقریباً پایدارتر می گردد. با محاسبات انجام شده انرژی فعال سازی در این حالت ۸۹/۷۲ کیلوژول بر مول محاسبه شده است که نسبت به حالت قبل (بدون کاتالیزور) بسیار کاهش یافته است. برای این واکنش ΔH ، ΔG و ΔS نیز محاسبه شده است که در جدول (۳) گزارش شده است. برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه شده اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = - ۱/۰۳ \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = - ۱/۰۳ \text{ kJ/mol}$$

چگالی بار واکنش کاتالیز شده توسط یک مولکول آب در شکل (۵) ارائه شده است. در این شکل مسیر انتقال پروتون از ماده اولیه به آب و از آب به محصول مشاهده می شود. این شکل به خوبی بیان کننده تجمع چگالی بار اطراف مولکول ها و حد واسطه ها است.

جدول ۱- پارامترهای ساختاری ماده اولیه، حالت گذار و محصول واکنش انتقال پروتون NTO (تمامی پارامترها در واحد انگستروم است).

	$\Delta-N_1C$	$\epsilon-N_5N$	$\nu-C_6N$	$\lambda-O_1C$	$\nu-H_5N$	$\nu-H_1O$
Reactant	۱/۳۹۸	۱/۳۵۸	۱/۲۹۱	۱/۲۰۵	۱/۰۰۸	----
Product	۱/۳۱۶	۱/۳۷۳	۱/۲۹۹	۱/۳۲۸	----	۰/۹۶۸
TS	۱/۳۳۳	۱/۳۵۵	۱/۳۰۳	۱/۲۷۰	۱/۳۳۴	۱/۴۱۱

جدول ۲- داده های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون (واحد انرژی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۱۷۴/۰۶	۱۹۵/۰۵	۸۹/۷۳	۰/۳۵
Product	۱۷۲/۷۴	۱۹۳/۷۴	۸۸/۶۲	۰/۳۵

برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = - ۱/۳۱ \text{ kJ/mol}$$

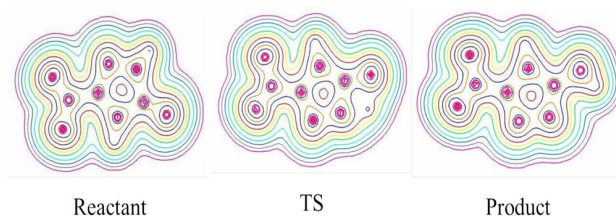
$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = - ۱/۱۱ \text{ kJ/mol}$$

همان طور که ملاحظه می شود ΔG و ΔH این واکنش منفی است که نشان می دهد این واکنش یک واکنش گرما ده و خود به خودی است. ΔS واکنش به کمک رابطه $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر محاسبه شده است. همان طور که انتظار داریم ΔS برابر صفر شد زیرا نه تعداد مواد و نه ماهیت آن ها تغییر کرده است.

طبق محاسبات انجام شده در این واکنش، محصول (مشتق تری آزل NTO) به اندازه ۶۱/۲۴ کیلوژول بر مول نسبت ماده اولیه (NTO) ناپایدارتر است و این ناپایداری سبب حساسیت بیشتر ترکیب نسبت به حالت اولیه می گردد.

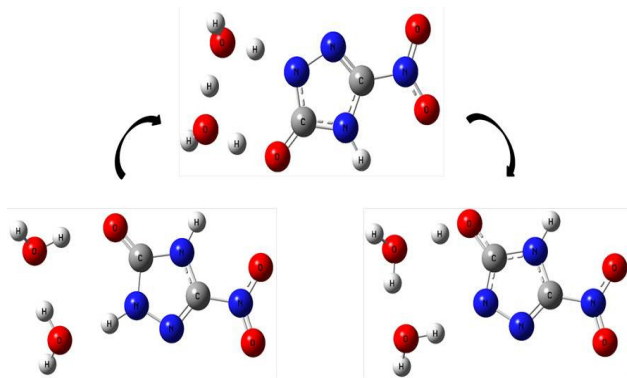
به کمک محاسبات AIM چگالی بار در اطراف اتم ها محاسبه و در شکل (۳) ارائه شده است. در این شکل هر جا که چگالی باری وجود دارد تراکم خطوط زیادتر است.

به خوبی می توان فرآیند انتقال پروتون را در این شکل از مواد اولیه تا محصول پیگیری نمود.



شکل ۳- تغییرات چگالی بار اطراف ترکیبات در حین انجام واکنش انتقال پروتون.

با توجه به توضیحات داده شده می توان نتیجه گرفت که با توجه به انرژی فعال سازی خیلی بالایی که برای این واکنش محاسبه شده است، انجام این واکنش مستلزم صرف انرژی زیاد است که در دمای محیط قابل تأمین نیست. بنابراین در غیاب عوامل محیطی این ترکیب پایدار است.

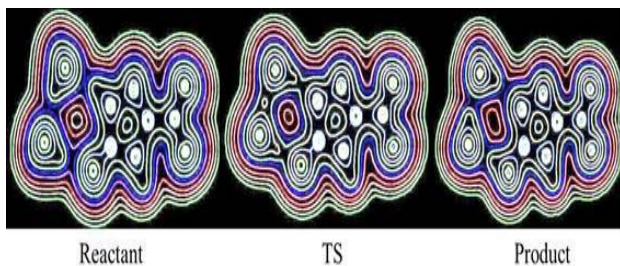


شکل ۶- نحوه انجام واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب.

جدول ۴- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب (واحد انرژی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۳۰۵/۵۴	۳۴۱/۴۶	۱۹۹/۶۸	۰/۴۷
Product	۳۰۴/۷۸	۳۳۸/۶۸	۲۰۲/۱۶	۰/۴۶

شکل (۷) حاصل از محاسبات AIM، نشان‌دهنده تغییرات انتقال چگالی بار اطراف مواد درگیر در واکنش در مواد اولیه به حالت گذار و محصولات است که به خوبی نشان‌دهنده تغییرات چگالی الکترونی پروتون‌هایی است که در سامانه منتقل می‌شوند.



شکل ۷- چگالی بار اطراف ترکیبات در واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب.

در این سامانه ماده اولیه و محصول حاوی ۳ پیوند هیدروژنی هستند که سبب پایداری ترکیبات می‌شود، از طرف دیگر حالت گذار به نوعی توسط ۶ پیوند هیدروژنی پایدار می‌شود که سبب می‌شود انرژی فعال‌سازی بسیار کم می‌شود.

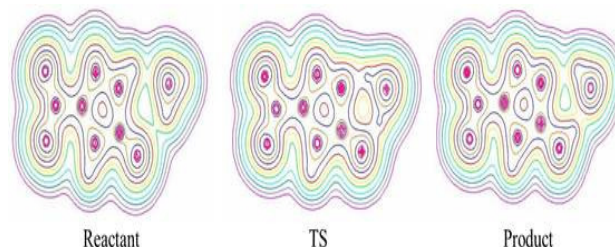
۳-۳- بررسی انتقال پروتون در حضور آمونیاک

در این مرحله از آمونیاک به عنوان کاتالیزور استفاده شد. در شکل (۸) واکنش کاتالیز شده با آمونیاک مشاهده می‌شود. با توجه به شکل فوق حالت گذار در این واکنش تشکیل یک حلقه ۶ عضوی می‌دهد که نسبت به عدم حضور کاتالیزور، فشار حلقه بسیار کاهش یافته و موجب پایداری حالت گذار می‌گردد. زوایای پیوندی پروتون در این حالت ۱۴۴

جدول ۳- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آب (واحد انرژی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۲۳۸/۵۸	۲۶۶/۹۶	۱۴۳/۵۶	۰/۴۲
Product	۲۳۸/۹۹	۲۶۷/۹۹	۱۴۴/۵۹	۰/۴۱

محاسبات AIM نشان می‌دهد که در حالت گذار پیوند هیدروژنی ایجاد می‌شود که سبب پایداری بیشتر نسبت به حالت بدون کاتالیزور می‌شود. البته شایان ذکر است که در مواد اولیه و محصولات نیز بین مولکول آب و NTO پیوند هیدروژنی به وجود می‌آید.



شکل ۸- چگالی بار اطراف ترکیبات در واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آب.

در شکل (۶) رفتار دو مولکول آب به‌عنوان کاتالیزور مشاهده می‌شود. در این حالت سه واکنش انتقال پروتون به‌طور هم‌زمان بین دو مولکول آب و مولکول تری آزو انجام می‌شود و از لحاظ ساختاری در این واکنش حالت گذار یک حلقه هشت ضلعی ایجاد می‌کند که زاویه پیوندهای شامل انتقال پروتون، به‌طور میانگین ۱۶۹ درجه است که بسیار به هیبریداسیون sp نزدیک است. بنابراین فشار حلقه زیاد نیست و این بار انتظار می‌رود که نسبت به حالت کاتالیزور تک مولکولی آب، پایداری حالت گذار بیشتر می‌شود. این نظریه توسط نتایج محاسبات نیز تأیید می‌شود.

انرژی فعال‌سازی برای این واکنش ۷۰/۴۴ کیلوژول بر مول است این میزان انرژی در دماهای معمولی نیز قابل حصول است، بنابراین تعادل بین تری آزو و تری آزول در این شرایط برقرار است. با توجه به حساسیت بالاتر تری آزول نسبت به تری آزو، می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب در محیط‌های مرطوب از پایداری کمی برخوردار است. برای این واکنش نیز ΔH ، ΔG و ΔS محاسبه شده است که در جدول (۴) ارائه شده است.

برای این واکنش مقادیر ΔH و ΔG به‌صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = - 2/81 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = + 2/48 \text{ kJ/mol}$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود ΔH و ΔG این واکنش به ترتیب مثبت و منفی است که نشان می‌دهد این واکنش، یک واکنش غیر خود به خودی و گرماده است.

برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = -5/69 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = -3/06 \text{ kJ/mol}$$

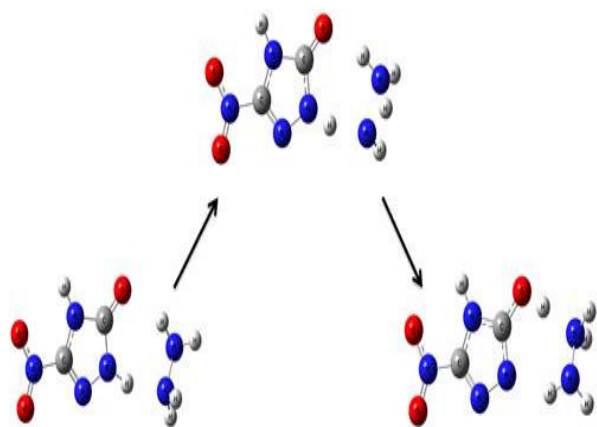
همان طور که ملاحظه می‌شود ΔG و ΔH این واکنش منفی است که نشان می‌دهد این واکنش، یک واکنش خود به خودی و گرماده است. نتایج محاسبات AIM وجود پیوندهای هیدروژنی را در کمپلکس فعال و مواد اولیه و محصول را نشان می‌دهد این پیوندها سبب می‌شوند که سامانه پایدارتر شود.

۳-۴- بررسی انتقال پروتون در حضور هیدرازین

هیدرازین‌ها با داشتن دو گروه NH_2 به طور هم‌زمان می‌توانند در دو واکنش انتقال پروتون شرکت کنند. واکنش توسط هیدرازین به دو صورت می‌تواند کاتالیز شود، در حالت اول یک انتقال پروتون درون مولکولی در هیدرازین رخ دهد که چون سطح انرژی آن بسیار بالاست از احتمال کمتری برخوردار است و در اینجا مورد بررسی قرار نمی‌گیرد. در حالت دوم از یک طرف مانند یک مولکول آمونیاک وارد عمل شود که این حالت مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۹).

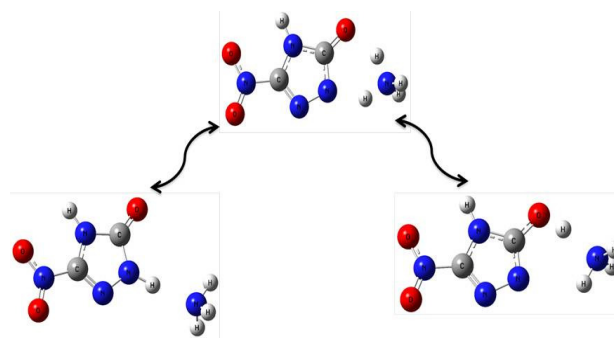
در ناحیه انتقال پروتون یک حلقه شش ضلعی ایجاد می‌شود که میانگین زوایای پیوندی ۱۴۵ درجه و به ۱۸۰ درجه نزدیک است بنابراین واکنش به خوبی کاتالیز شده و انرژی فعال سازی محاسبه شده برای این واکنش ۶۴/۵۶ کیلوژول بر مول است، این میزان انرژی به راحتی قابل تأمین است به همین دلیل تبدیل تری آزو به تری آزول با حداقل انرژی قابل انجام است.

ΔG و ΔH این واکنش (جدول ۷) به ترتیب برابر ۵۱/۰+ و ۱۲/۲- کیلوژول بر مول و نشان‌دهنده واکنش غیر خود به خودی اما گرماده است. شکل (۹) نحوه انجام این واکنش را نشان می‌دهد. نتایج محاسبات AIM نشان می‌دهند که در حالت گذار پیوند هیدروژنی تشکیل شده سبب پایداری مولکول می‌گردد. در واقع در این واکنش دو انتقال پروتون به طور هم‌زمان رخ می‌دهد، که این خود سبب پایداری بیشتر کمپلکس فعال می‌شود.



شکل ۹- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با هیدرازین.

درجه و به هیبرید sp نزدیک است. محاسبات فرکانس برای این واکنش نیز در سطح محاسباتی B3LYP با تابع پایه G(d,p) ۳۱۱-۶ انجام شد. با توجه به این محاسبات، انرژی فعال سازی برای این واکنش ۵۶/۶۴ کیلوژول بر مول به دست آمد. مقادیر ΔS ، ΔG و ΔH برای این واکنش محاسبه و در جدول (۵) ارائه شده‌اند.



شکل ۸- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با آمونیاک.

جدول ۵- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول آمونیاک (واحد آنتروپی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۲۷۰/۶۸	۳۰۰/۶۸	۱۶۹/۴۱	۰/۴۴
Product	۲۷۰/۶۱	۲۹۹/۹۴	۱۷۳/۹۱	۰/۴۲

برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = -0/74 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = +4/50 \text{ kJ/mol}$$

همان طور که ملاحظه می‌شود ΔG و ΔH این واکنش به ترتیب مثبت و منفی است که نشان می‌دهد این واکنش، یک واکنش غیر خود به خودی و گرماده است. با توجه به مقدار خیلی کم انرژی فعال سازی واکنش، می‌توان انتظار داشت که در محیطی که آمونیاک حضور دارد تبدیل تری آزو به تری آزول امکان پذیر می‌شود.

در ادامه اثر دو مولکول آمونیاک مورد بررسی قرار گرفته شد. در این حالت سامانه تشکیل یک حلقه هشت ضلعی می‌دهد که زاویه پیوندی پروتون در این حالت به طور میانگین مشابه حالتی است که از دو مولکول آب به عنوان کاتالیزور استفاده شد، که بسیار به حالت هیبریداسیون sp نزدیک است و موجب پایداری هر چه بیشتر حالت گذار می‌گردد و واکنش به راحتی و حتی در دماهای پایین انجام می‌شود. پارامترهای ترمودینامیکی در جدول (۶) لحاظ شده‌اند.

جدول ۶- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول آب (واحد آنتروپی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۳۶۹/۵۹	۴۰۸/۷۲	۲۶۱/۶۹	۰/۴۹
Product	۳۶۶/۱۴	۴۰۳/۰۳	۲۵۸/۶۳	۰/۴۸

برای این واکنش مقادیر ΔG و ΔH به صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$\Delta H = H_P - H_R \rightarrow \Delta H = -4/76 \text{ kJ/mol}$$

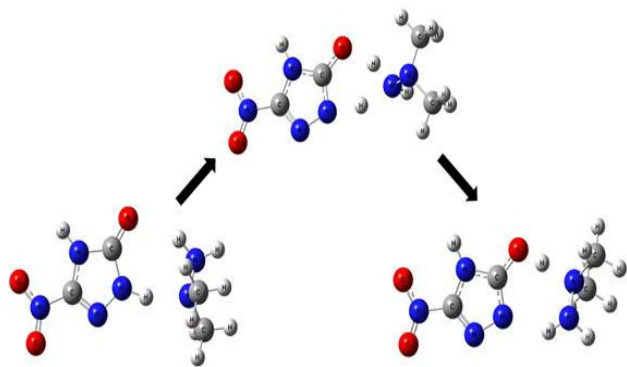
$$\Delta G = G_P - G_R \rightarrow \Delta G = -2/14 \text{ kJ/mol}$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود ΔG و ΔH این واکنش منفی و نشان‌دهنده واکنش خود به خودی و گرماده است.

محاسبات AIM انجام شده به خوبی نشان‌دهنده تغییرات چگالی بار در حین انجام واکنش و عبور از مواد اولیه تا محصولات است. همان‌طور که انتظار می‌رود به کمک این محاسبات می‌توان پیوند هر چند ضعیفی را که در حالت گذار بین پروتون‌ها سایر اتم‌ها به وجود می‌آید شناسایی کرد. نتایج محاسبات AIM نشان دادند که در این واکنش بین تمامی اتم‌های شرکت‌کننده در انتقال پروتون برهم‌کنش وجود دارد و همگی این برهم‌کنش‌ها پایدار کننده هستند و این می‌تواند دلیلی بر کاهش بیشتر انرژی فعال‌سازی در بین سایر کاتالیزورها باشد.

۳-۵- بررسی انتقال پروتون در حضور دی‌متیل‌هیدرازین نامتقارن^۱

در این بخش به بررسی انجام واکنش در حضور UDMH به عنوان کاتالیزور پرداخته می‌شود. از لحاظ ساختاری در حالت گذار با حضور UDMH یک حلقه شش ضلعی ایجاد می‌شود (شکل ۱۱). بررسی‌ها تقریباً شبیه هیدرازین است با این تفاوت که در اینجا دو گروه متیل نیز حضور دارند که ازدحام فضایی آن‌ها بر روی واکنش بی‌تأثیر نیست.



شکل ۱۱- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با UDMH.

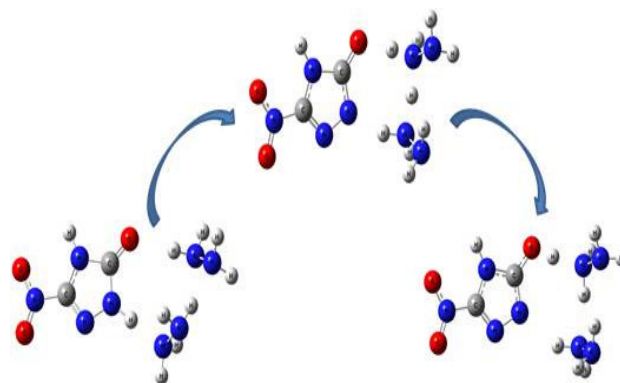
میانگین زاویه پیوندی پروتون در کمپلکس فعال ۱۴۴ درجه و انرژی فعال‌سازی این ترکیب ۵۷/۰۲ کیلوژول بر مول است. این مقدار انرژی در شرایط محیطی انرژی قابل حصول است. محاسبات AIM و فرکانس برای این ترکیب انجام شد. محاسبات ترمودینامیکی نشان دادند که ΔG برای این واکنش ۰/۹۷+ کیلوژول بر مول و نشان‌دهنده غیر خود به خودی بودن واکنش است. ΔH برای این واکنش ۴/۲۹- کیلوژول بر مول محاسبه و نشان‌دهنده گرمای بودن واکنش است. ΔS واکنش نیز برای این واکنش محاسبه شده است (جدول ۹).

جدول ۷- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با یک مولکول هیدرازین (واحد آنتروپی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۳۲۰/۰۲	۳۵۲/۱۱	۲۱۸/۲۱	۰/۴۵
Product	۳۱۸/۸۵	۳۴۹/۹۹	۲۱۸/۷۲	۰/۴۴

اثر کاتالیستی دو مولکول هیدرازین به عنوان کاتالیزور نیز قابل بررسی است. این بررسی‌ها نشان می‌دهد که کمپلکس فعال ایجاد شده نسبت به حالت قبل پایدارتر و باعث پایین آمدن انرژی فعال‌سازی می‌شود. در این حالت یک حلقه هشت ضلعی ایجاد می‌شود که زوایای پیوندی به طور میانگین برابر ۱۶۷ درجه (به ۱۸۰ درجه نزدیک تر شده است) است این رفتار نشان‌دهنده فشار حلقه کمتر است.

انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای این واکنش برابر ۴۰/۸۶ کیلوژول بر مول است که نسبت به سایر کاتالیزورهای استفاده شده بسیار کمتر است. این موضوع نشان‌دهنده وجود تری آژول بیشتر در مخلوط در حال تعادل تری آژو-تری آژول در حضور مقادیر بیشتر (دو مولکول) هیدرازین است. همان‌طور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود، واکنش کاتالیز شده با دو مولکول هیدرازین شامل سه انتقال پروتون هم‌زمان است.



شکل ۱۰- نحوه انجام واکنش کاتالیز شده با دو مولکول هیدرازین.

محاسبات فرکانس نیز برای این واکنش انجام شده و مقادیر ΔG ، ΔH و ΔS به صورت زیر محاسبه شده‌اند (جدول ۸)

جدول ۸- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با دو مولکول هیدرازین (واحد آنتروپی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۴۶۵/۸۰	۵۰۹/۰۷	۳۴۶/۲۹	۰/۵۴
Product	۴۶۲/۳۱	۵۰۴/۳۱	۳۴۴/۱۵	۰/۵۴

1- Unsymmetrical Dimethylhydrazine (UDMH)

- [3] Wang, S. H.; Zhang, M. J.; Sun, C.; Xiao, Y.; Li, R.; Zheng, F. K.; Guo, G. C.; Huang, J. S. "Nitrogen-Rich Tetranuclear Metal Complex As a New Structural Motif for Energetic Materials"; ACS Omega 2017, 2, 346-352.
- [4] Funakoshi, Y.; Miura, T.; Murakami, M. "Synthesis of Penta-2,4-Dien-1-Imines and 1,2-Dihydropyridines by Rhodium-Catalyzed Reaction of N-Sulfonyl-1,2,3-Triazoles with 2-(Siloxy) Furans"; Org. Lett. 2016, 18, 6284-6287.
- [5] Manchot, W.; Noll, R. "Ueber Derivate Des Triazol"; Eur. J. Org. Chem. 1905, 343, 1-27.
- [6] Mathieu, D. "Sensitivity of Energetic Materials: Theoretical Relationships to Detonation Performance and Molecular Structure"; Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 8191-8201.
- [7] Sifain, A. E.; Bjorgaard, J. A.; Myers, T. W.; Veauthier, J. M.; Chavez, D. E.; Prezhdo, O. V.; Scharff, R. J.; Tretiak, S. "Photoactive Excited States in Explosive Fe(II) Tetrazine Complexes: A Time-Dependent Density Functional Theory Study"; J. Phys. Chem. C 2016, 120, 28762-28773.
- [8] Rostkowska, H.; Lapinski, L.; Nowak, M. "UV-Induced Hydrogen-Atom-Transfer Processes in 3-Thio-1, 2, 4-Triazole Isolated in Ar and H₂ Low-Temperature Matrixes"; J. Phys. Chem. A 2017, 121, 6932-6941.
- [9] Shaabani, S.; Shaabani, A.; Weng, N. S. "One-Pot Synthesis of Coumarin-3-Carboxamides Containing a Triazole Ring Via an Isocyanide-Based Six-Component Reaction"; ACS Comb. Sci. 2014, 16, 176-183.
- [10] Krzmarzick, M. J.; Khatiwada, R.; Olivares, C. I.; Abrell, L.; Sierra-Alvarez, R.; Chorover, J.; Field J. A. "Biotransformation and Degradation of The Insensitive Munitions Compound, 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One, by Soil Bacterial Communities"; Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 5681-5688.
- [11] Lee, K. Y.; Champan, L. B.; Coburn, M. D. "3-Nitro-1, 2, 4-Triazol-5-One, a Less Sensitive Explosive"; J. Energ. Mater. 1987, 5, 27-33.
- [12] Madeira, C. L.; Field, J. A.; Simonich, M. T.; Tanguay, R. L.; Chorover, J.; Sierra-Alvarez, R. "Ecotoxicity of The Insensitive Munitions Compound 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One (NTO) and Its Reduced Metabolite 3-Amino-1,2,4-Triazol-5-One (ATO)"; J. Hazard. Mater. 2018, 343, 340-346.
- [13] Mark, N.; Arthur, J.; Dontsova, K.; Brusseau, M.; Taylor, S.; Šimůnek, J. "Column Transport Studies of 3-Nitro-1, 2, 4-Triazol-5-One (NTO) in Soils"; Chemosphere 2017, 171, 427-434.
- [14] Hussein, A. K.; Elbeih, A.; Zeman, S. "Thermal Decomposition Kinetics and Explosive Properties of a Mixture Based on Cis-1, 3, 4, 6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4, 5-d] Imidazole and 3-Nitro-1, 2, 4-Triazol-5-One (BCHMX/NTO)"; Thermochim. Acta 2017, 655, 292-301.
- [15] Madeira, C. L.; Speet, S. A.; Nieto, C. A.; Abrell, L.; Chorover, J.; Sierra-Alvarez, R.; Field, J. A. "Sequential Anaerobic-Aerobic Biodegradation of Emerging Insensitive Munitions Compound 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One (NTO)"; Chemosphere 2017, 167, 478-484.
- [16] Du, P. Y.; Su, J.; Lv, R.; GU, W.; Liu, X. "A Series of Novel Complexes Derived From 4-(5-(pyridin-3-yl)-4H-1, 2, 4-Triazol-3-yl) Benzoic Acid: Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures, and Properties"; Polyhedron 2016, 115, 86-91.
- [17] Martínez-González, E.; González, F. J.; Ascenso, J. R.; Marcos, P. M.; Frontana, C. "Competition Between Hydrogen Bonding and Proton Transfer During Specific Anion Recognition by Dihomooxalix[4]arene Bidentate Ureas"; J. Org. Chem. 2016, 81, 6329-6335.
- [18] Shanmugavadivu, T.; Senthilkumar, K.; Dhandapani, M.; Muthuraja, P.; Balachandar, S.; Sethu Ramanc, M. "Theoretical and Experimental Evaluation of a New Organic Proton Transfer Crystal Aminoguanidinium P-Nitrobenzoate Monohydrate for

جدول ۹- داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش انتقال پروتون کاتالیز شده با UDMH (واحد آنتروپی kJ/mol.K و واحد بقیه پارامترها kJ/mol است).

	ZPVE	H	G	S
Reactant	۷۵.۴۶۳	۵۰۱/۲۴	۳۵۱/۵۸	۰/۵۰
Product	۴۶۰/۳۲	۴۹۶/۹۵	۳۵۲/۵۵	۰/۴۹

۴- نتیجه‌گیری

انتقال پروتون در مولکول NTO با انجام محاسبات شیمیایی و با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۰۹، شبیه‌سازی شد. مطالعات فرکانس ارتعاشی نیز برای تمامی ساختارها انجام شد و پارامترهای ترمودینامیکی مربوطه استخراج گردید و مورد مطالعه قرار گرفت. به کمک مطالعات AIM نمودارهای کانوری مربوط به انجام واکنش انتقال پروتون بررسی شد و کاملاً نشان‌دهنده انجام این واکنش است که در غیاب و در حضور کاتالیزور انجام شد. هر چه تراکم خطوط کانوری بیشتر باشد نشان‌دهنده تراکم بار بیشتر در آن ناحیه است. نتایج نشان می‌دهند انجام این واکنش به راحتی و بدون کاتالیزور میسر نیست. طبق محاسبات انجام شده با توجه به کاتالیزورهای متنوعی که استفاده شد، انرژی فعال‌سازی واکنش انتقال پروتون در مولکول NTO، به ترتیب در غیاب و در حضور آب (دو مولکول)، آمونیاک، هیدرازین (دو مولکول) و دی‌متیل هیدرازین بهترین به ترتیب برابر ۲۵۰/۶۵، ۷۰/۴۴، ۵۶/۶۴، ۴۰/۸۶ و ۵۷/۰۲ کیلوژول بر مول است. همان‌طوری که ملاحظه می‌شود آمونیاک و هیدرازین بهترین کاتالیزور برای انجام این واکنش هستند که به علت کاهش فشار زاویه‌ای بر روی پروتون و کاهش انرژی فعال‌سازی است بنابراین NTO باید از این مواد دور نگه داشته شود هر چند آب و دی‌متیل هیدرازین نیز کاتالیزورهای کارآمدی هستند، اگرچه اثر آن‌ها نسبت به آمونیاک و هیدرازین کمتر است ولی معمولاً وجود رطوبت امری اجتناب ناپذیر در انبارهای نگهداری مواد منفجره است. علاوه بر این مواد، نباید نقش خود کاتالیزوری را در این واکنش نادیده گرفت. حضور هر کدام از این کاتالیزورها در انبارهای نگهداری NTO می‌تواند بسیار خطرناک باشد زیرا طبق نتایج به‌دست آمده هر کدام می‌تواند باعث ناپایداری این ماده منفجره شود و در صورت عدم مراقبت کافی ممکن است منجر به صدمات جبران ناپذیری گردد. بنابراین با توجه به نتایج حاصله توصیه می‌شود که نکات حفاظتی برای جلوگیری از انجام این واکنش صورت گیرد تا ترکیب NTO پایداری و حساسیت خود را حفظ کند.

مراجع

- [1] Gao, C.; Yang, L.; Zeng, Y.; Wang, X.; Zhang, C.; Dai, R.; Wang, Z.; Zheng, X.; Zhang Z. "Growth and Characterization of β -RDX Single-Crystal Particles"; J. Phys. Chem. C. 2017, 121, 17586-17594.
- [2] Wang, F.; Tsyshevsky, R.; Zverev, A.; Mitrofanov, A.; Kuklja M. M. "Can a Photosensitive Oxide Catalyze Decomposition of Energetic Materials?"; J. Phys. Chem. C., 2017, 121, 1153-1161.

- [23] Serdiuk, I. E.; Roshal, A. D. "Exploring Double Proton transfer: A Review on Photochemical Features of Compounds with Two Proton-Transfer Sites"; *Dyes and Pigments* 138, 2017, 223-244.
- [24] Frisch, G.; Trucks, H.; Schlegel, G.; Scuseria, M.; Robb, J.; et al., "Gaussian 09, Revision B. 01"; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [25] Becke, A. D. "Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange"; *J. Chem. Phys.* 98, 1993, 5648-5652.
- [26] 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* 37, 1988, 785-789.
- [27] Bader, R. F. "A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions"; *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 7314-7323.
- [28] Raissi, H.; Yoosefian, M. "Substituent Effect on the Reaction Mechanism of Proton Transfer in Formamide"; *Int. J. Quantum Chem.* 2012, 112, 2378-2381.
- Optical Limiting Applications"; *J. Phys. Chem. Solids.* 2017, 111, 82-94.
- [19] Raissi, H.; Yoosefian, M. "Substituent Effect on the Reaction Mechanism of Proton Transfer in Formamide"; *Int. J. Quantum Chem.* 2012, 112, 2378-2381.
- [20] Mirhaji, E.; Yoosefian, M. "Structural Analysis, Solvent Effects and Intramolecular Interactions in Rilpivirine: A New Non-Nucleoside Reverse Transcriptase Inhibitor for HIV Treatment"; *J. Mol. Liq.* 2017, 246, 124-130.
- [21] Abdel-Mottaleb, M. S. A. "Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) In the Photoresponsive Prototropic Schiff-Base N'-(2-Hydroxybenzylidene)-4-Hydroxybenzohydrazide: Computational Modeling Study"; *J. Mol. Struct.* 2017, 15, 545-551.
- [22] Sepehr, F.; Paddison, S. J. "Primary Hydration and Proton Transfer of Electrolyte Acids: An Ab Initio Study"; *Solid State Ionics* 306, 2017, 2-12.