

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

TERMOCHEMICKÉ VLASTNOSTI VYSOKODUSÍKATÝCH
ENERGETICKÝCH MATERIÁLŮ

THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF HIGH NITROGEN ENERGETIC
MATERIALS

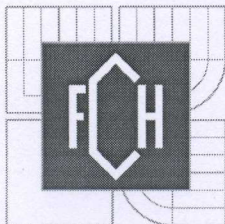
DIZERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR PRÁCE

Ing. MONIKA BARTOŠKOVÁ

VEDOUCÍ DSP
BRNO 2015

prof. Ing. SVATOPLUK ZEMAN, DrSc.



Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce: **FCH-DIZ0110/2014** Akademický rok: **2014/15**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Ing. Monika Bartošková**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2834)
Studijní obor: Chemie životního prostředí (2805V003)
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.**

Název dizertační práce:

Termochemické vlastnosti vysokodusíkatých energetických materiálů

Zadání dizertační práce:

Cílem práce je teoretické studium slučovacích entalpií vysokodusíkatých energetických materiálů metodou isodesmických reakcí.

Pro aplikaci isodesmických reakcí bude vypracována nová metoda na základě výpočtu slučovacích entalpií v plynné fázi.

Termín odevzdání dizertační práce: 15.9.2015

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Monika Bartošková
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1. 9. 2014

ABSTRAKT

Tématem práce je teoretické studium slučovacích entalpií vysokodusíkatých energetických materiálů metodou isodesmických reakcí. Klasický přístup k isodesmickým reakcím je modifikován v tom smyslu, že molekuly na obou stranách příslušné rovnice mají nejen stejný počet atomů, ale i přibližně stejnou velikost a skeletální podobnost. Tento přístup je označen jako metoda „alternativní isodesmické reakce (AIR metoda)“. Na její bázi, s použitím DFT metod B3LYP/cc-pVTZ a B3PW91/cc-pVTZ jsou pro vybrané vysokodusíkaté heterocykly ze skupin triazolů, triazinů, tetrazinů získané hodnoty slučovacích entalpií v plynné fázi $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$, blízké publikovaným hodnotám. I jejich aplikace ve výpočtu příslušných detonačních charakteristik dala reálné hodnoty

ABSTRACT

The main goal of the presented thesis is a theoretical study of heat of formation for high-nitrogen energetic materials. A modification of the classical approach to the isodesmic reactions is realized with the intent that molecules on both sides of the corresponding equation have not only the same number of atoms but also approximately the same size and skeletal similarity. This approach is designated as a method "Alternative Isodesmic Reaction (AIR method)". At its base, using the DFT B3LYP / cc-pVTZ and B3PW91 / cc-pVTZ, for the high nitrogen heterocycles, which are selected from the group of triazoles, triazines, tetrazines, the enthalpy of formation values the gaseous phase $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$, were obtained whose values are close to the published $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$. Their application in the calculation of the relevant characteristics of these heterocycles detonation gave real values.

KLÍČOVÁ SLOVA

Slučovací entalpie, DFT metoda B3LYP/cc-pVTZ, DFT metoda B3PW91/cc-pVTZ, energetické materiály s vysokým obsahem dusíku (HNEM)

KEYWORDS

Heat of formation, DFT method B3LYP/cc-pVTZ, DFT method B3PW91/cc-pVTZ, high-nitrogen energetic materials (HNEM)

BARTOŠKOVÁ, M. *Termochemické vlastnosti vysokodusíkatých energetických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 71s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Svatopluk Zeman, DrSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího disertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu své disertační práce panu prof. Ing. Svatopluku Zemanovi, DrSc. za odborné a vstřícné vedení, které převzal po úmrtí pana prof. RNDr. Zdeňka Friedla, CSc. Paní prof. Miladě Vávrové a Doc. Josefu Čáslavskému děkuji za podporu v průběhu celého studia. Rovněž děkuji Yanu Qi-Longovi za příjemnou spolupráci, kolegům z Univerzity v Tel Avivu a také kolegům z Gazi Univerzity v Ankaře za umožnění stáže. Dále děkuji svým nejbližším, kteří při mě stáli a podpořili vždy, když bylo potřeba. Svému bratrovi a mému partnerovi děkuji za morální podporu.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	Historie energetických materiálů	8
3	VÝBUŠINY	11
3.1	Struktura a vlastnosti.....	11
3.1.1	<i>Složení molekuly</i>	12
3.1.2	<i>Slučovací teplo</i>	14
3.1.3	<i>Hustota</i>	15
3.1.4	<i>Mezimolekulové interakce</i>	16
3.1.5	<i>Povrchový elektrostatický potenciál</i>	17
3.2	Metody výpočtu explosivních vlastností výbušin.....	19
3.2.1	<i>Aditivní vztahy pro výpočet slučovacích entalpií</i>	19
3.2.2	<i>Skupinově aditivní vztahy</i>	20
3.2.3	<i>Výpočty na semiempirické úrovni</i>	20
3.2.4	<i>Výpočty na ab initio a DFT úrovni</i>	21
3.2.5	<i>Výpočty pomocí isodesmických reakcí</i>	21
3.2.6	<i>Výpočty termochemickými G-postupy</i>	25
3.2.7	<i>Metody funkcionálu elektronové hustoty (DFT)</i>	26
4	CÍLE PRÁCE	27
5	METODIKA VLASTNÍHO POSTUPU VÝPOČTŮ	28
5.1	Výpočetní HardWare	28
5.2	Výpočetní metody	28
5.3	Výpočty elektronových energií E_{el}	28
5.3.1	<i>Výpočet reakčních elektronových energií $\Delta_r E_{el}$ HNEM</i>	28
5.3.2	<i>Výpočet reakčních celkových elektronových energií $\Delta_r E_0$ HNEM</i>	28
5.3.3	<i>Výpočet reakčních entalpií $\Delta_r H^\circ(298)$ HNEM</i>	29
5.3.4	<i>Výpočet slučovacích entalpií HNEM</i>	29
5.4	Studované struktury energetických materiálů.....	30
5.4.1	<i>Struktury H-HNEM</i>	30
5.4.2	<i>Struktury NO₂-HNEM</i>	32
6	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	34
6.1	Základ struktury HNEM - Aziny a azoly.....	34
6.2	Závislost slučovací entalpie na elektrostatickém potenciálu	37
6.3	Výpočet HNEM struktur	42
6.4	Alternativní isodesmické reakce pro H-HNEM.....	43
6.5	Alternativní isodesmické reakce pro NO ₂ -HNEM.....	45
6.6	Posouzení přiměřenosti funkcionálu.....	47
6.7	Výpočet hodnot elektronových energií studovaných HNEM.....	48
6.8	Výpočet hodnot reakčních entalpií studovaných HNEM	50
6.9	Výpočet slučovacích entalpií studovaných HNEM	53
6.9.1	<i>Výpočet hodnot slučovacích entalpií studovaných H- HNEM</i>	53
6.9.2	<i>Výpočet hodnot slučovacích entalpií studovaných NO₂- HNEM</i>	56
7	ZÁVĚR.....	59
8	PŘEHLED POUŽITÝCH ZDROJŮ	60

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	66
10 VYBRANÁ PUBLIKAČNÍ ČINNOST.....	68
11 PŘÍLOHA.....	69

1 ÚVOD

Energetické materiály (EMs) je možné charakterizovat jako materiály, jejichž chemická přeměna je provázána uvolňováním energie (tj. exotermický rozklad nebo reakce). Na základě množství této energie v EMs a možné rychlosti jejího uvolňování, mohou být tyto materiály rozděleny na třaskaviny, sekundární výbušiny, hnací hmoty (propelenty), pyrotechnické slože a v neposlední míře materiály, které jsou nebezpečné z hlediska možné (auto)-iniciace (materiály nebezpečné výbuchem nebo samozápalem) [1,2].

Předložená disertační práce se zabývá studiem termochemických vlastností energetických materiálů s vysokým obsahem dusíku (High Nitrogen Energetic Materials, HNEM – sloučeniny obsahující více jak 50% N ve své struktuře). Právě tyto materiály představují zajímavou a do budoucna ekologicky šetrnější náhradu klasických EMs, které škodí životnímu prostředí z důvodu obsahu těžkých kovů.

Aby bylo možné vyvíjet a syntetizovat tyto nové materiály s požadovanými vlastnostmi, je nutná znalost a rozvoj teoretických metod, které slouží k systematickému popisu vztahů mezi strukturou a základními užitnými vlastnostmi stávajících EMs. Mezi základní termodynamické vlastnosti výbušin patří slučovací entalpie, detonační entalpie, výbuchové teplo, detonační rychlost a v případě propelentů také specifický impulz. Dalšími termodynamickými parametry jsou teplota výbuchu a objem výbuchových plynů. Tyto veličiny charakterizují výkonnost výbušin [3].

Z ekonomicko-ekologického hlediska je podstatně výhodnější realizovat průzkum v oblasti nových energetických materiálů za použití výpočetních metod a syntetickými metodami ověřovat až nejlepší výstupy vědeckých metod. Pro novou generaci vysokodusíkatých energetických materiálů HNEM je vhodnou termochemickou veličinou pro prvotní odhad jejich vlastností slučovací entalpie $\Delta_f H^\circ$ v plynné fázi. Hodnota slučovací entalpie může být pozitivní nebo negativní. Slučovací entalpie některých chemických sloučenin, zejména predikovaných, nejsou experimentálně dostupné, a proto je třeba použít nepřímých metod výpočtů, využívajících strukturních odlišností jednotlivých molekul. V případě předložené práce jsou tyto výpočty realizovány pomocí kvantově chemického softwaru SPARTAN'10 WinP.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 HISTORIE ENERGETICKÝCH MATERIÁLŮ

Počátek moderních trhavin je datován do 2. poloviny 19. století, kdy byl černý střelný prach (Black Powder, **BP**, heterogenní směs KNO_3 , dřevného uhlí a síry) postupně nahrazen mnohonásobně výkonnějšími materiály jako je nitroglycerin **NG** a střelná bavlna (nitrocelulosa **NC**). Po skončení 1. světové války, ve které byly jako základní vojenské trhavinou používány aromatické polynitrolátky (kyselina pikrová **PA**, trinitrotoluen **TNT**), byl zahájen intenzivní výzkum nových energetických materiálů (EM); první praktickou inovací bylo zavedení výkonného a brisantního Hexogenu (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan, **RDX**), který byl na rozdíl od až doposud používaných polynitroaromátů strukturně novou třídou sloučenin. Hexogen svými strukturními jednotkami N-NO_2 patří do široké skupiny nitraminů, které postupně nabyly většího významu v porovnání s klasickými aromatickými C-NO_2 výbušninami [4,5,6,7,8,9,10]. V současnosti je TNT používán jako levná, nízkotavitelná a flegmatizační složka tavitelných trhavin laborovaných litím: Pentolity (směs tetranitrátu pentaerythritolu a trinitrotoluenu, **PETN/TNT**), Hexolity (**RDX/TNT**), Oktoly (**HMX/TNT**), Tetrytolity (Tetryl/**TNT**), Torpex (**RDX/TNT/Al**). Vysoce výkonným EM na bázi nitraminů je Oktogen (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan, **HMX**), zavedený jako vojenská trhavina po roce 1950. Vyšší výrobní cena **HMX** oproti **RDX** již v současnosti nepředstavuje větší problém; **HMX** nyní představuje technologicko-ekonomicky dostupnou nejvýkonnější individuální trhavinu se širokým použitím, zejména jako komponenty propelentů a speciálního náloživa.

V posledních 35 let probíhá intenzivní výzkum a vývoj EMs s cílem získat trhavinu jak vysoce účinné, tak současně také málo citlivé pro použití v tzv. LOVA munici (Low-Vulnerability Ammunition). Zvýšení účinnosti výbušnin je úměrné nárůstu energetického obsahu jejich molekul, případně hustoty jejich krystalů. Proto konstrukce nových EMs, zejména výbušnin, spočívá v sestavování jejich nových molekul z „energetických atomů nebo skupin“ tak, aby bylo dosaženo pozitivního slučovacího tepla a pokud možno i vysokých hodnot hustoty krystalů.

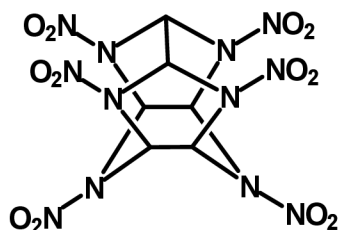
Tabulka 2.1

Výbušinářské charakteristiky vybraných energetických materiálů (výbušnin) [8]

Zkratka EM	Pracovní výkon výduť v cm^3 *)	Detonační rychlost $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
BP	30	400
NC	370	-
NG	520	7600
PA	315	7350
TNT	300	6900
RDX	480	8750
HMX	480	9100
HNIW	500	9400
TETRAZEN	155	5600

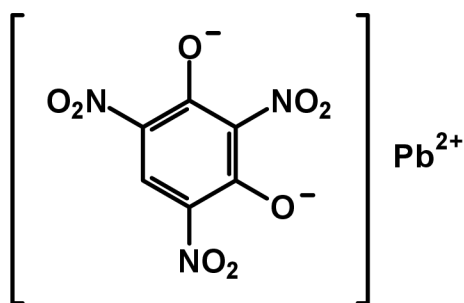
*) výduť dle Trauzla

Optimální cestou se stala konstrukce nitraminů s klecovitými strukturami. Do této skupiny patří doposud nejúčinnější vývojová vojenská trhavina **HNIW** (2,4,6,8,10,12,-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan).



Obr. 1 2,4,6,8,10,12,-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (HNIW)

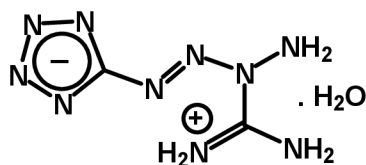
Současně s vývojem trhavin probíhal vývoj primárních výbušin (třaskavin), které jsou nutné pro iniciaci sekundárních výbušin (trhavin). Od počátečních kapslí s BP postoupil vývoj k rozbuškám obsahujících fulminát rtuťnatý $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ (třaskavou rtuť, **MF**), azid olovnatý $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ (**LA**) a trinitroresorcinát olovnatý (**LS**).



Obr. 2 Trinitroresorcinát olovnatý (LS)

Všechny tyto iniciátory obsahují těžké kovy a jejich celosvětové používání v obrovském množství představuje vážnou zátěž pro životní prostředí. Tomu odpovídá současná legislativa REACH v EU, podle níž musí být tento typ iniciátorů vyloučen z výroby a použití.

Nadějnou alternativou k třaskavinám obsahujících těžké kovy bylo zavedení zcela originální sloučeniny **Tetrazenu**, která je derivátem dusíkatého heterocyklu 1H-tetrazolu. Iniciační schopnosti jsou však nedostatečné a Tetrazen je ve stále menší míře používán pouze ve směsích pro nápichové slože.

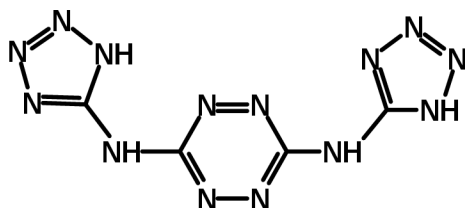


Obr. 3 Tetrazen

Tetrazen byl zaveden do praxe již v roce 1928, nicméně jeho správná struktura byla určena až v roce 1955. Existence tetrazolového jádra v molekule účinné třaskaviny tak poskytla pilotní strukturu (explofor) nové generace energetických materiálů CHN v porovnání s klasickými CHNO (C-NO₂ aromatické polynitrosloženiny a N-NO₂ nitraminy). Jejich další vývoj má vysoký praktický potenciál jak s ohledem na konstrukci LOVA munice a pyrotechnických směsí pro zvýšení bezpečnosti v automobilovém průmyslu (airbagy apod.), tak zejména z hlediska životního

prostředí, neboť neobsahují žádné těžké kovy a jejich výbuchové zplodiny, nejčastěji samotný dusík N₂, jsou netoxické.

V současnosti probíhá intenzivní výzkum EMs s vysokým obsahem dusíku (HNEM, High-Nitrogen Energetic Materials), které jsou tvořeny dusíkatými heterocyklickými jádry s rozdílným počtem atomů dusíku. Nejčastěji se jedná o pětičlankové cykly 1*H*-triazolu a 1*H*-tetrazolu v kombinaci šestičlennými heterocykly typu 1,2,4,5-tetrazinu, což například představuje *N,N'*-di(1*H*-tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin, obsahující 79 % dusíku v molekule; jeho slučovací entalpie v pevné fázi $\Delta_f H^\circ(298,s)$ je rovna 883 kJ·mol⁻¹(obr. 4) [11,12].



Obr. 4 *N,N'*-di-1*H*-tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine-3,6-diamin (BTAT)

Předpovědi detonačních vlastností CHNO energetických materiálů obecně vycházejí z jejich slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ$ v plynné a pevné fázi. Pro novou generaci HNEM je slučovací entalpie v plynné fázi vhodnou termochemickou veličinou pro prvotní odhad jejich vlastností.

3 VÝBUŠINY

Již v úvodu je prezentována zmínka o energetických materiálech a jejich primárním rozdělení. Z hlediska mezinárodních dohod o přepravě lze doplnit, že výbušiny jsou látky a předměty, které jsou uvedeny v mezinárodní smlouvě o přepravě nebezpečných věcí (ADR), kterou je Česká republika vázána a která je vyhlášena ve Sbírce mezinárodních smluv nebo ve Sbírce zákonů (zákon č. 64/1987 Sb., opraven zákonem č. 21/2008 Sb., a novelizován zák. č. 13/2009 Sb.), a jsou zařazeny v Příloze A této smlouvy do třídy I těchto látek, jakož i látky, které mají vlastnosti trhavin, třaskavin, střelivin nebo pyrotechnických složí, pokud nejde o střelivo nebo pyrotechnické výrobky. Toto ustanovení se také vztahuje na pyrotechnické výrobky a výrobky obsahující látky, které mohou výbuchem ohrozit bezpečnost osob a majetku. Výbušiny a výbušniny jsou obsahově, odborně i jazykově rovnocenné pojmy. Klasifikace výbušnin podle jejich použití je rozděluje na vojenské a průmyslové.

3.1 STRUKTURA A VLASTNOSTI

Je-li znám strukturní vzorec výbušiny, je možné predikovat její vlastnosti. Studium výbušnin zahrnuje velmi rozsáhlý komplex disciplín. Vzhledem k tomu, že vlastnost vybuchnout má celá řada látek, a to od jednoduchých anorganických solí až po značně složité organické komplexy, dále výbuchu rovněž podléhají látky v různých skupenstvích (plyny, kapaliny, pevné látky, suspenze, disperze, aerosoly apod.) a navíc za různých podmínek, je výhodné nalézt základní faktory společné pro všechny uvedené možnosti.

Důležitý není jen popis charakteristik vlastní výbušné přeměny, ale i jejich stabilitní parametry, odolnost proti nízkým a vysokým teplotám, citlivost k různým podnětům, reaktivita, kompatibilita, rozpustnost, body tání a varu, tenze par, krystalografická data atd.

Při výbušné přeměně EMs se uvolňuje energie, jejíž množství v jednotce objemové závisí i na hustotě. Proto je hustota vysoce sledovaným parametrem. K určení výše uvedených faktorů a parametrů využíváme znalostí a postupů obecné, fyzikální i specializované chemie, a to zvláště v případech, kdy potřebná data absentují. Získat tato data můžeme dvojnásobným způsobem, buď měřením v případě, že je látka dostupná, nebo výpočtem.

Proto, abychom mohli studovat jednotlivé struktury, je potřeba znát následující údaje:

- Složení molekuly
- Slučovací entalpie látky a produktů přeměny
- Hustotu

Těmto důležitým faktorům k predikci energetických materiálů je dán prostor v následujících podkapitolách s odpovídajícími názvy [2,3].

3.1.1 Složení molekuly

Při posuzování složení molekuly obecně můžeme použít 2 přístupy, přičemž prvním přístupem uplatňujeme uspořádání atomů v molekule a druhým se zaměřujeme na její konfiguraci při hodnocení složení molekuly. První přístup vychází ze základní představy o EM, protože při výbušné přeměně se látka nejprve rozpadne a ze vzniklých fragmentů vzniknou následnou reakcí produkty. Energie těchto produktů je výrazně nižší než energie výchozí molekuly. Získá se proto energie, jejíž množství je rovno rozdílu vnitřní energie výchozí látky a produktů výbušné přeměny. Při této přeměně probíhají dvě základní reakce a to rozklad a následná oxidace.

Oxidační reakce hlavních fragmentů rozkladu tvoří hlavní podíl uvolněné energie. Podíl energie je možný, ale také z rozkladných energií kovalentních a nekovalentních vazeb, případně napětí v cyklech. Pro realizaci oxidační reakce je zapotřebí oxidovadla a paliva. Pro struktury tvořené atomy C, H, N, O platí, že palivem jsou zde atomy C a H, a oxidovadlem O.

Dusík se může oxidovat také, ale v principu se uvažuje o vzniku N_2 , jehož slučovací teplo je počítáno jako nulové (obecná zákonitost pro všechny prvky). Největší zisk energie získáme, když uhlík a vodík přeměníme na finální produkty a to CO_2 a H_2O s nejmenší vnitřní energií. Vzhledem k C a H v molekule musíme mít odpovídající poměr kyslíku a tento vzájemný poměr vyjadřuje velice důležitý parametr, který nazýváme kyslíkovou bilancí.

Jsou známy výbušiny, které jsou složené z různých atomů, jako např: C, N, O nebo H, N, O, popřípadě C, H, N, F nebo C, H, N, O, F (fluor zde obvykle oxiduje vodík za vzniku HF, případně uhlík až na CF_4). Zajímavostí je, že oxidační prvky O a F jsou energetickým přínosem jen za předpokladu, že nejsou navázány na palivový prvek, obzvláště C. Opakem je navázání na dusík; v tomto případě je energetický přínos největší.

Z tohoto důvodu jsou skupiny $-NO_2$ jako nitroskupina a $-NF_2$ jako difluoramínová velmi energeticky preferované. Stejně tak platí i pro seskupení furoxanové, furazanové nebo N-oxidy.

Molekuly s vysokým obsahem atomů N a současně s vysokým slučovacím teplem (pozitivní hodnoty) vzbuzují pozornost vědců. Obecně je známo, že výsledný produkt (N_2) má nulové slučovací teplo a celkový výsledný energetický efekt může být velmi výrazný. Čistý dusík může být považován za optimální úložiště chemické energie, protože je přímo obrovský rozdíl v energiích vazeb jednoduché, dvojné a trojné mezi atomy dusíku:

typ vazby	$>N-N<$	$-N=N-$	$ N\equiv N $
energie vazby ($kJ mol^{-1}$)	163	418	954

Platí to i pro uskupení atomů dusíků v molekulách triazolů, tetrazolů, tetrazinů apod. v lineárním, cyklickém i klecovém uspořádání.

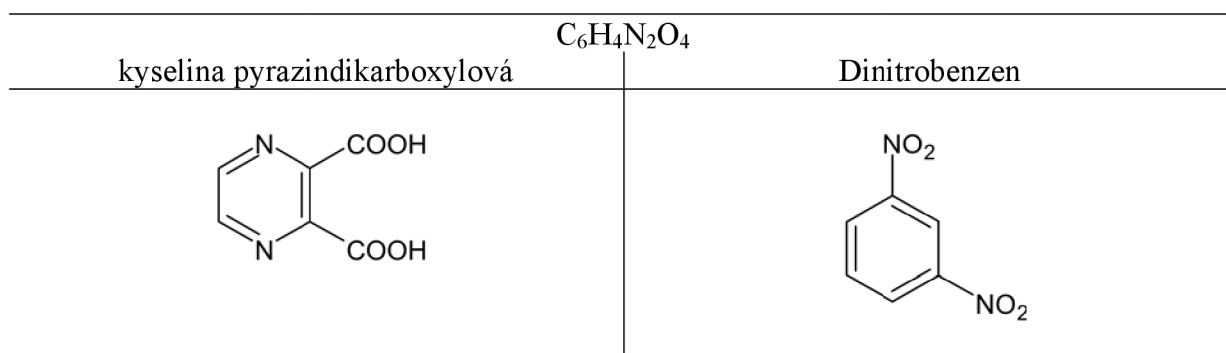
Skupiny, které jsou považovány za nositele výbušnosti, se nazývají explozoforní a jejich příklady jsou vyobrazeny v Tabulce 3.1. V dnešní době jsou explozoforní skupiny považovány za nositele specifických vlastností molekuly, avšak základní parametry jsou určeny celou molekulou (mají vliv na energii, citlivost, stabilitu, atd.) [2,3].

Tabulka 3.1 Explozoforní skupiny s výskytem [13]

-NO ₂ -ONO ₂	Vyskytující se: v organických i anorganických strukturách
-N=N- -N ⁺ =N ⁻ =N-	V anorganických a organických azidech a diazo strukturách
-NX _m	X=halogen
-N=C	Ve fulminátech
-OCIO ₃ -OCIO ₄	V anorganických a organických chloristanech a především v perchloristanech
-O-O- -O-O-O-	V anorganických a organických peroxidech a především v ozonidech
-C≡C-	V acetylenu a kovových acetylidech
-MC-	Kovové vazby s uhlíkem v některých organokovových strukturách

Posouzení složení molekuly druhým přístupem je konfigurace molekuly. Při tomto přístupu je nutné zjistit, které atomy jsou spojeny kovalentní vazbou (čistě iontová vazba neexistuje), o jaký druh vazby se jedná a jaké je výsledné prostorové uspořádání molekuly. Máme-li k dispozici sumární vzorec struktury, je patrné z jakých prvků a v jaké kvantitě se skládá, avšak stejný vzorec mohou mít i jiné struktury s odlišnou energií vazeb atomových dvojic a tím pádem i odlišnou celkovou energií. Takto se mohou měnit veškeré fyzikální parametry od slučovacího tepla, přes reaktivitu, citlivost, hustotu atd. Toto je platné pro isomery, ale stejná atomární složení mohou mít i naprosto odlišné látky. Náznorným příkladem rozdílných vlastností, ale stejného sumárního vzorce je srovnání dinitrobenzenu C₆H₄N₂O₄ s kyselinou pyrazindikarboxylovou na Obrázku 5. Dinitrobenzen detonuje, je tedy látkou výbušnou, zatímco kyselina pyrazindikarboxylová vůbec ne, protože neobsahuje explozoforní skupiny.

Dále je důležité i uspořádání molekuly výbušiny, které může být lineární, cyklické nebo klecové. Uspořádání se projevuje v hustotě energie. Obecně platí, že vyšší hodnoty hustoty dosahují právě cyklické konfigurace.



Obr. 5 : Vzájemné porovnání struktur dle sumárního vzorce C₆H₄N₂O₄

Jak již z výše zmiňovaného vyplývá, existuje řada závislostí vlastností na složení molekuly. Avšak jako obvykle, tyto vztahy platí jen pro určitý okruh látek, protože obecné závislosti mají řadu výjimek. Zajímavým okruhem a předmětem bádání v posledních letech je na samotné molekule a její interakci s okolím. Důraz se klade především na nevazebné interakce jako jsou například disperzní síly, nekovalentní vazby, dipólové interakce. V nejčastějším případě se jedná o

sousední molekuly téhož seskupení, avšak zjišťuje se, že jejich konfigurace může být odlišná (schématicky se jedná o stejnou molekulu, její prostorové uspořádání je geometricky jiné). V takových případech se mění i makroskopické vlastnosti, například z krystalu jsou shodné i odlišné molekuly různě orientovány. V krystalu může být jedna, ale i dvě modifikace v konfiguraci (látka může mít i vícero modifikace).

Nevazebné interakce se taktéž podílejí na energii, kterou jsou molekuly k sobě vázány, např. v krystalech. Tato nevazebná interakce může ovlivnit bod tání, začátek rozkladu, hustotu, citlivost a v neposlední řadě i stabilitu. Zákonitosti těchto sil mají důležitý význam pro EM, proto jsou předmětem prvotního výzkumu. Zdánlivě jednoduchý nadpis Složení molekuly v sobě skýtá komplexní náhled na strukturu. Identifikace molekuly v rámci analytické chemie je rovněž velmi důležitá, pomocí spektrálních metod, a to rentgenovou strukturní analýzou (NMR) a infračervenou spektroskopií (IR) počínaje a neutronovou difrakční analýzou (NDA) konče [14].

3.1.2 Slučovací teplo

Slučovací entalpie neboli slučovací teplo je velmi důležitým parametrem energetických materiálů. Pokud se týká výchozích energetických materiálů, v tomto případě, a to zejména u dosud nesyntetizovaných (predikovaných) materiálů tato tepla experimentálně dostupná nejsou. Hodnoty slučovacího tepla produktů (heat of formation ΔH_{fprod}) jsou známá. Jedná se o jednoduché molekuly, složené převážně ze dvou nebo tří atomů jako N_2 , H_2O , CO , CO_2 , HCN , NH_3 , NO_x , apod. Co obvykle není známo, je množství v molech nebo v gramech těchto produktů, vznikajících při přeměně.

Stanovení složení produktů ve výbuchové bombě se provádí při běžné okolní teplotě, a proto neodpovídá složení za podmínek výbušné přeměny (hoření, výbuch a detonace). Proto se toto složení počítá na základě termodynamických rovnováh značně složitými programy, které jsou založeny na stavových rovnicích nebo vycházejí z jednoduchých rozkladných rovnic, které berou v úvahu jen N_2 , H_2O , CO_2 , někdy CO a C ; ostatní plynné produkty se obvykle vyskytují jen v nepatrném zastoupení.

Výpočet slučovacího tepla výbušiny, $H_{f_{vyb}}$ se vypočte z experimentálně stanoveného slučovacího spalného tepla H_c dle rovnice (1)

$$H_{f_{vyb}} = \sum H_{f_{prod}} - H_c \quad (1)$$

V případě, kdy známe pouze strukturní vzorec, tak se k výpočtu nejčastěji použije upřesněná Bensonova metoda [15], spočívající v součtu příspěvků skupin, tvořících molekulu. Větší míra pozornosti bude věnována slučovací entalpii v kapitole 3.2. Metody výpočtu explosivních vlastností výbušin.

3.1.3 Hustota

Jedním z nejdůležitějších parametrů, v oblasti výbušin nejčastěji zmiňovaném v souvislosti s objemovou energií, citlivostí a stabilitou, je hustota.

Hustota je definována jako podíl hmotnosti m a objemu V tělesa, tzn.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Jednotky měrné hmotnosti v jednotkách SI jsou uváděny v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Velké množství experimentálních dat poskytl podklady pro obecnější faktory ovlivňující hustotu.

VYŠŠÍ HUSTOTA	NIŽŠÍ HUSTOTA
Vysoká molekulová hmotnost	Nízká molekulová hmotnost
Vyšší symetrie	Nižší symetrie
Kondenzovaný cyklus	Acyklická molekula
Terciální uhlík	Primární a sekundární uhlík
Terciální dusík	Primární a sekundární dusík
Konjugovaný systém	Nekonjugovaný systém
Pevná látka	Kapalina

Samozřejmě, se v dané molekule se může vyskytovat současně několik faktorů, které mohou být vzájemně protichudné. Existuje empirické pravidlo, využívající zastoupení CHNO prvků. Toto pravidlo dělí prvky na *lehké* a *těžké*. Do lehkých prvků se řadí H a C, do těžkých N a O. Lze proto jednoduše říci, že čím více dusíku a kyslíku bude molekula obsahovat, tím bude její hustota vyšší a naopak:

$$d \rightarrow \frac{N,C}{C,H} \quad (3)$$

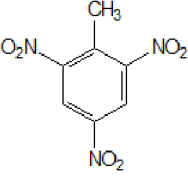
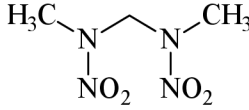
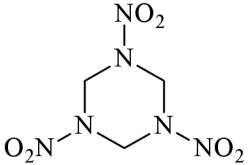
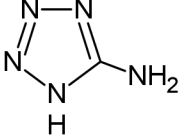
Velmi zřetelně se toto pravidlo uplatňuje v energetických molekulách se složením z atomů C, N, O, s velmi vysokou hustotou. Výzkum látek s vysokou hodnotou hustoty se v posledních dekádách značně rozvinul a díky němu bylo připraveno poměrně velké množství nových polynitrolátek, klecových struktur, N-oxidů, furazanů, furoxanů, tetrazolů, tetrazinů a jiných struktur. Všechny tyto uvedené typy splňují výše zmíněná pravidla pro vysokou hustotu, jenže vše je mnohem složitější než se zdá; nejlépe viditelné to je u krystalických látek.

Složitost spočívá v intermolekulárních silových působeních, které doslova drží molekulu u sebe. O jakých silách můžeme tedy hovořit? Jsou to disperzní síly, interakce dipol-dipol nebo vodíkové vazby [2,3]?

V Tabulce 3.2 jsou zobrazeny různé typy struktur EMs s vlastními hustotami.

Tabulka 3.2

Hustota vybraných energetických materiálů

Struktura Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^3$]		Struktura Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^3$]	
	TNT 1,78		OCPX 1,56
	RDX 1,82		AT 1,65

3.1.4 Mezimolekulové interakce

Mezimolekulární interakce v polyatomických kondenzovaných systémech, určující jejich fyzikální tepelnou stálost, mohou být [16] povahy buď magnetorelativistické nebo elektrostatické. Nejobvyklejší, tj. elektrostatické síly, reprezentují interakce [16,17]:

- | | |
|---------------------------------------|--------------------|
| a) přímé elektrostatické (orientační) | - dalekého dosahu |
| b) polarizační nebo indukční | - dalekého dosahu |
| c) disperzní nebo flukтуаční | - dalekého dosahu |
| d) rezonanční | - dalekého dosahu |
| e) „charge transfer“ | - středního dosahu |
| f) valenční nebo chemické | - krátkého dosahu |

Relativní podíl toho kterého druhu vzájemného působení molekul na jejich výsledné interakci je zcela funkcí kvality a kvantity atomů molekulu tvořících a dále způsobu vazby a intermolekulárních interakcí mezi nimi, s čímž potom souvisí prostorové uspořádání molekuly. V krystalech organických látek se silně polárními substituenty, tj. i v molekulárních krystalech polynitrosloučenin, dominují interakce přímé elektrostatické (orientační) a chemické (vodíková vazba).

Pokud se vodíkové vazby týká, ta nespočívá v pouhé elektrostatické (coulombické) interakci donoru s akceptorem. Při jejím vzniku dochází k posunu elektronových hustot na všech atomech nebo atomových skupinách akceptoru směrem k donoru a vzniká tak donor-akceptorová vazba. Dochází zde ke sblížení skupin tuto vazbu tvořících, a to většinou na vzdálenost menší, než by odpovídalo van der Waalovým poloměrům [18].

V polynitrosloučeninách dochází k tomuto sblížení i bez nutnosti existence klasické H-vazby (nevazebné meziatomové vzdálenosti kyslíkových atomů v nitroskupinách), např. bicyklo-oktogeny (*cis*-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol) jsou kratší, než odpovídá intermolekulárním kontaktním poloměrům v karbonylových nebo nitro skupinách [19]; tento fakt souhlasí s obecným poznatkem o polynitrosloučeninách [20], což je předmětem vědeckého zájmu v současnosti.

3.1.5 Povrchový elektrostatický potenciál

Zajímavým a účinným indikátorem pro posouzení reaktivního chování EMs je povrchový elektrostatický potenciál $V_S(\mathbf{r})$, který je v bodě R_A definován jako práce uskutečněná při přenesení jednotkového náboje z nekonečna do tohoto bodu. $V(\mathbf{r})$ je potenciál, který je vytvořen v každém bodě \mathbf{r} podle molekulového jádra a elektronů; je dán striktně následující rovnicí:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (4)$$

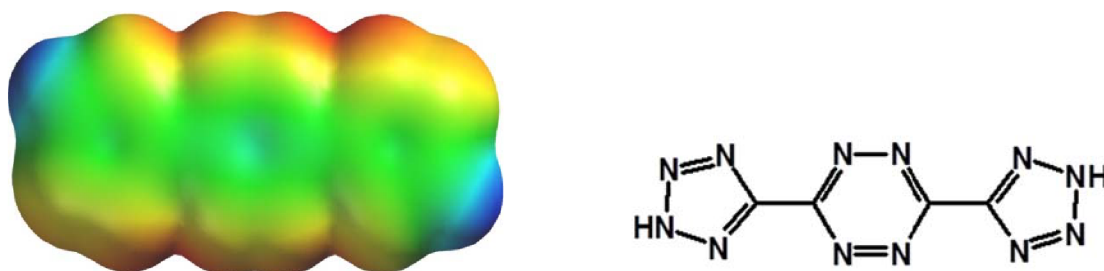
ve které Z_A je náboj jádra A, nacházející se v prostoru \mathbf{R}_A , a $\rho(\mathbf{r})$ je molekulová elektronová hustota, která podle prvního Hohenberg-Kohnova teorému zcela určuje vlastnosti systému jader a elektronů [21]. První část rovnice (4) reprezentuje příspěvek jádra a druhá část zase příspěvek elektronů. $V(\mathbf{r})$ může být pozitivní nebo negativní a závisí na dominujícím podílu jader nebo elektronů. Elektrostatický potenciál $V(r)$ je fyzikálně pozorovatelný a může být získán experimentálně, difrakčními technikami nebo teoreticky výpočtem.

V několika studiích profesora Politzera bylo prokázáno [22,23,24,25,26,27,28], že elektrostatický potenciál poskytuje základ pro stanovení vztahů pro fyzikální vlastnosti, které jsou založeny na nekovalentních interakcích, například: bod varu, teplo fázového přechodu, rozpouštěcí a solvatační energie, partiální koeficienty, difúzní konstanty, viskozita, povrchové napětí atd.

Ve svých pracích popisuje jeho závislost na citlivosti nitroaromatických a nitroheteroaromatických molekul nebo homolytických vazeb a disproporcionačních energií polynitroaromatických sloučenin. Ve většině organických molekul platí, že plocha kladného elektrostatického náboje je větší než plocha záporného, ale absolutní hodnota minimálního $V(r)$ je větší než maximální $V(r)$. V případě energetických materiálů je situace trochu odlišná. Pozitivní oblasti jsou silnější než negativní [28].

Molekulární povrch elektrostatického potenciálu (ESP) je základní vlastnost, která má vliv na chování celé molekuly. Vlastnosti tohoto potenciálu mohou být použity ke stanovení kvantitativních výrazů pro sublimační entalpie a umožňují tak převedení plynné fáze slučovací entalpie vysokodusíkatých energetických (i jiných) materiálů na více užitečné pevné hodnoty.

Závislost slučovací entalpie a povrchového elektrostatického potenciálu azinů a azolů byla prokázána [29] a bude jí věnován prostor v praktické části této práce. Obrázek 6 znázorňuje grafické zpracování mapy elektrostatického potenciálu HNEM struktury složené z azinů a azolu, kde modrá barva symbolizuje jeho pozitivní hodnotu náboje a červená negativní.



Obr. 6. Mapa elektrostatického potenciálu 3,6-bis(2H-tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazinu

3.1.5.1 Environmentální a toxikologické aspekty (hodnocení)

Jedná se o další oblast výzkumu s širokým rozsahem. Mnoho zástupců z řady CHNO výbušnin jsou toxické sloučeniny, podezřelé z karcinogenity (např. humánní karcinogen nitrosoguanidin). Tyto materiály jsou biologicky rozložitelné, a proto se rozkládají do jiných produktů. Je důležité poznat reakční mechanismy a meziprodukty tohoto rozkladu, meziprodukty které vznikají, jaká je rozpustnost těchto meziproduktů ve vodě, a jak se tyto produkty transportují přes půdu. Samostatným cílem studie je pochopit, jaké účinky mají tyto materiály na živé organismy, jako je tomu v případě každé nové chemické látky, bez ohledu na odvětví. Tyto studie poukazují na minimální úroveň expozice a množství dlouhodobé expozice, která je nutná pro začátek účinku na živých buňkách. To je zvláště důležité nyní, pro nové a netradiční materiály a již syntetizované HNEM materiály [30].

Klasické CHNO výbušiny jsou z hlediska vlivu na životní prostředí a živé organismy poměrně dobře popsány [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37]. Naproti tomu vysokodusíkaté energetické materiály, skládající se z CHN struktur, jsou stále na počátku bádání [38]. A bude to ještě dlouho trvat, než se zjistí, do jaké míry jsou pro živé organismy a pro životní prostředí nebezpečné. Doposud se podařilo zjistit, že mnohé struktury HNEM, jako nitrotriazoly a nitrotetrazoly, jsou meziprodukty vznikající při syntézách farmaceutik a herbicidů. Zatím se dospělo k poznání, že některé deriváty nitrotriazolů mohou být dobrými antikarcinogeny [39].

3.2 METODY VÝPOČTU EXPLOSIVNÍCH VLASTNOSTÍ VÝBUŠIN

Energetické materiály (zejména výbušiny) se posuzují na základě základních explosivních vlastností, kterými jsou především detonační rychlost a detonační tlak [14]. Pokud známe strukturní vzorec látky, lze pro výpočet použít empirické vztahy bez termochemických veličin [40,41,42,43,44], avšak pro přesnější odhady je zcela nezbytná znalost slučovací entalpie a hustoty. K výpočtu detonační rychlosti D a detonačního tlaku P_{det} se velmi často používá semiempirická Kamletova-Jacobsova rovnice, která je však vhodná pouze v případě, pokud známe chemické složení výbušiny, slučovací entalpie $\Delta_f H^\circ(298, \text{s})$ v pevném stavu a hustotu ρ [45]. Pro výbušinu obecného vzorce $C_aH_bN_cO_d$ nabývá tato rovnice tvarů (7) a (8):

$$D = 1010 \cdot \Phi^{0,5} \cdot (1 + 1,3 \cdot \rho_0) \quad (7)$$

$$P_{\text{det}} = 1,558 \cdot \Phi \cdot \rho_0^2 \quad (8)$$

kde parametr Φ (rovnice 9) je funkcí chemického složení, tj. počtu molů produktů rozkladu N z 1g výbušiny, střední molekulové hmotnosti plynných produktů M a detonačního tepla Q_{det}

$$\Phi = N \cdot M^{0,5} \cdot Q_{\text{det}}^{0,5} \quad (9)$$

1g výbušiny, které lze získat z rovnice vyjadřující lineární závislost na slučovací entalpii

$$Q_{\text{det}} = [28,9 \cdot b + 47(d - 0,5 b) + \Delta_f H^\circ(298, \text{s})] \cdot 1000 / (12a + b + 14c + 16d) \quad (10)$$

Slučovací entalpie chemických sloučenin však nejsou experimentálně dostupné, a proto je zapotřebí použít nepřímé metody výpočtů, které jsou založeny především na využívání strukturních odlišností jednotlivých molekul.

3.2.1 Aditivní vztahy pro výpočet slučovacích entalpií

Pro skupinu nitraminů, nitrátů a alifatických nitrolátek [46,47], ale také pro aromatické nitrolátky [48,49], již byly sestaveny rovnice pro výpočet slučovacích entalpií v tuhé fázi $\Delta_f H^\circ(298, \text{s})$, a to s pomocí aditivních vztahů. Nejdříve byla sestavena rovnice pro výpočet slučovací entalpie v pevné fázi $\Delta_f H(\text{s})$ u sloučenin obecného vzorce $C_aH_bN_cO_d$ (11):

$$\Delta_f H(\text{s}) = \Delta H_{\text{core}} + \Delta H_{\text{corr}} \quad (11)$$

kde ΔH_{core} představuje slučovací entalpii, která je funkcí chemického složení výbušiny, a ΔH_{corr} je korekční člen vyjadřující strukturní rozdílnosti a charakter funkčních skupin [46,47]. Podobný vztah, lišící se zejména dodatečným zavedením další veličiny, byl sestaven pro soubor 82 nitroaromatických sloučenin, avšak pouze s tím rozdílem, že při výpočtu je uvažována také molekulová hmotnost MW [48,49]. Tento člen, který zahrnuje i molekulovou hmotnost, je v podstatě zanedbatelný, protože se v rovnici vyskytuje pouze jako 0,0001 násobek MW .

3.2.2 Skupinově aditivní vztahy

Při určení slučovacích entalpií a tepelných kapacit ideálních plynů a kapalin byla úspěšně aplikována metoda aditivity skupin. Teorie, ve které je uvedeno, že termodynamické vlastnosti jsou aditivní a že lze vypočítat slučovací entalpii s přesností $\pm 12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, byla potvrzena rovněž experimentálně [50,51]. Na základě těchto parametrů můžeme proto konstatovat, že slučovací entalpii je možné získávat přímo metodou skupinové aditivity. V dalším textu této studie bude pro vysvětlení prezentován tento postup na výpočtu slučovací entalpie nitrobenzenu v plynné fázi, kde $(\text{C}_B\text{-NO}_2)$ a $(\text{C}_B\text{-H})$ jsou skupinové inkrementy molekuly nitroderivátu benzenu [50]:

$$\Delta_f H^\circ(\text{g}) (\text{NB}) = 1 (\text{C}_B\text{-NO}_2) + 5 (\text{C}_B\text{-H}) \quad (12)$$

Slučovací entalpii v pevné fázi můžeme následně vypočítat pomocí dalšího vztahu (13), ve kterém je $\Delta_s H^\circ(298, \text{s})$ sublimační entalpie a Δ_{in} tzv. interakční člen postihující vzájemné chování NO_2 skupin:

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{s}) = \Delta_f H^\circ(298, \text{g}) - \Delta_s H^\circ(298, \text{s}) + \Delta_{\text{in}} \quad (13)$$

Pro určování slučovacích entalpií z experimentálních spalných tepel existuje alternativní kalorimetrická metoda, která je založena na předpokladu platnosti idealizované rovnice spalovací reakce, tj.:



V původní práci metoda využívá pro výpočet standardní spalovací entalpie výbušiny, která je uváděná v $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$, vztahu

$$\Delta_c H^\circ(298, \text{s}) = \Delta E_c^\circ + 592,47 (d/2 - b/4 + c/2) \quad (15)$$

kde ΔE_c° je energie, která by se uvolnila při spálení zbytkového CO v kalorimetrické bombě; koeficienty a , b , c , d potom odpovídají atomovým indexům v sumárním vzorci.

Pro výpočet slučovací entalpie v pevné fázi byly rovněž aplikovány experimentální hodnoty $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ pro $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a také bylo využito rovnice (16):

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{s}) = a \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + b/2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H^\circ(298, \text{s}) \quad (16)$$

3.2.3 Výpočty na semiempirické úrovni

Často jsou prováděny výpočty pouze na semiempirické úrovni pomocí metod MNDO, AM1 a PM3. Bylo prokázáno, že tyto metody sice poskytují dostatečně kvalitní odhady geometrií molekul, avšak pro výpočty elektronových energií jsou velmi nepřesné. Příčiny této uváděné nepřesnosti jsou dvě; jedná se nejen o omezení velikosti básových funkcí, ale především o redukci Hartreeho-Fockova modelu pouze na valenční elektrony. Základní aproximace, která má významný vliv na zkrácení času věnovaného těmto výpočtům, je fixace atomových orbitalů na jednotlivé atomy, a to bez vzájemného překryvu [52]. Nutno však upozornit na to, že jakékoliv dodatečné aproximace vedou k dalšímu zjednodušení celého výpočtu a současně také umožňují

zavádět empirické parametry. V tomto případě je velmi významnou aproximací například parametrizace pro reprodukci experimentálních slučovacích entalpií, která především v případě aplikace metody PM3 umožňuje jejich vyhovující předpověď [50].

3.2.4 Výpočty na *ab initio* a DFT úrovni

Slučovací entalpii v plynném stavu lze získat na *ab initio* HF úrovni a pomocí DFT metod podle rovnice (17)

$$\Delta_f H^\circ(298, g) = 2625,47 \times (E_j + ZPE_j + T_{\text{kor}} + \sum \alpha_i c_i^*) \quad (17)$$

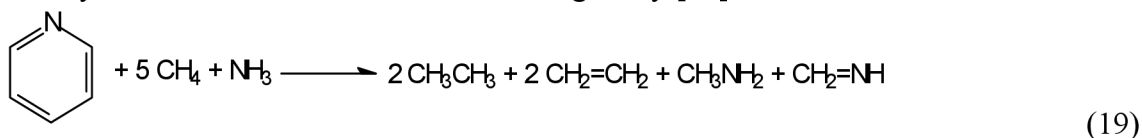
kde E_j je elektronová energie molekuly j , ZPE_j energie nulového bodu, T_{kor} termická korekce, α_i je počet atomů i v molekule j a c_i^* je atomová korekce pro atom i . Slučovací entalpie v pevné fázi můžeme potom získat odečtením sublimačních entalpií v souladu s Haberovým-Boschovým cyklem podle vztahu (18)

$$\Delta_f H^\circ(298, s) = \Delta_f H^\circ(298, g) - \Delta_s H^\circ(298) \quad (18)$$

V mnoha publikacích byl pro výpočet aplikován povrchový elektrostatický potenciál $V_S(\mathbf{r})$. Postupy, prezentované v těchto publikacích, jsou principiálně shodné, vesměs se však liší především druhem funkcionálu DFT metody a použitými báзовými funkcemi [50,51,52,53,54,55,56,57,58].

3.2.5 Výpočty pomocí isodesmických reakcí

Pro výpočet slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298, g)$ v plynném stavu je vhodným postupem také využití isodesmických reakcí [59,60,61]. Definice isodesmických reakcí je následující: v podstatě se jedná se o hypotetické chemické procesy, ve kterých se nemění počet a typ chemických vazeb na obou stranách rovnice, avšak rozdílné je jejich uspořádání. Z výše specifikovaných publikací také vyplynulo, že koncepce výpočtu slučovacích entalpií z energie reakce separace vazeb (bond separation reaction) ΔE_{BSR} , získaných nejčastěji výpočty na DFT úrovni, poskytuje v případě dusíkatých heterocyklických sloučenin isodesmické reakce vedoucí k rozkladu heterocyklických aromatických sloučenin na nízkomolekulární fragmenty [52].

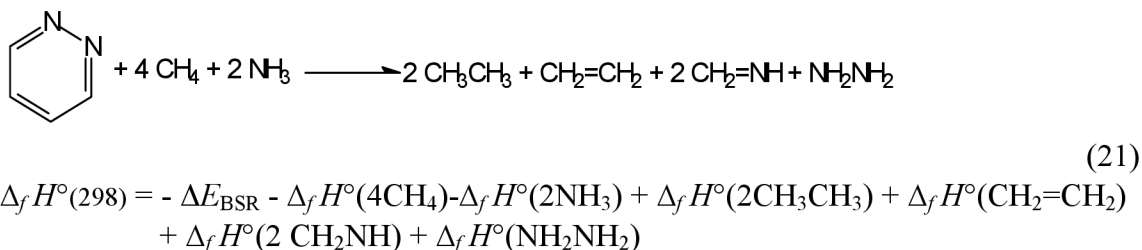


Výpočet $\Delta_f H^\circ(298, g)$ pyridínu z energie separace vazeb ΔE_{BSR} je možný pouze tehdy, pokud známe experimentální hodnoty $\Delta_f H^\circ(298, g)$ všech zbývajících nízkomolekulárních komponent reakce:

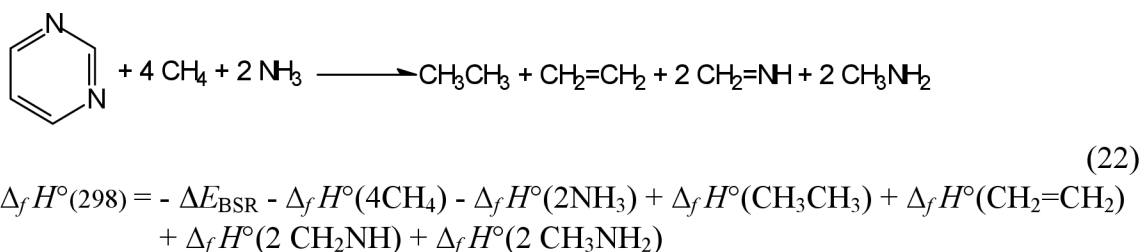
$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(298) = & - \Delta E_{\text{BSR}} - \Delta_f H^\circ(5\text{CH}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) + \Delta_f H^\circ(2\text{CH}_3\text{CH}_3) \\ & + \Delta_f H^\circ(2 \text{CH}_2=\text{CH}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{NH}) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{NH}_2) \end{aligned} \quad (20)$$

Podobné isodesmické rovnice, které jsou použitelné pro výpočet slučovacíh entalpií, lze sestavit také v případě vyšších dusíkatých heterocyklických aromatických sloučenin, např. diazinů.

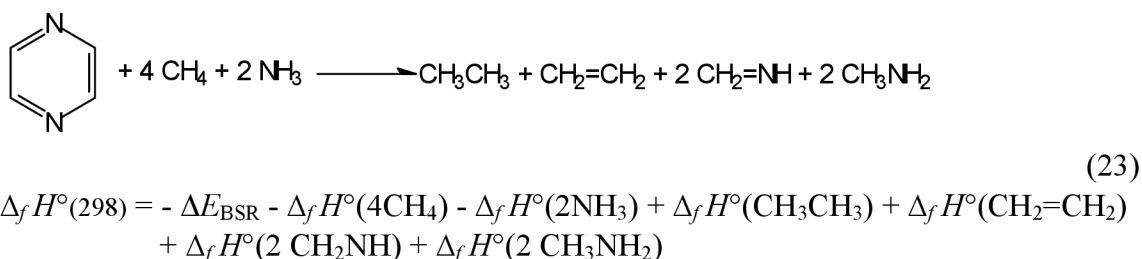
1,2-Diazin



1,3-Diazin



1,4-Diazin



Vypočtené hodnoty $\Delta_f H^\circ(298)$ diazinů pomocí *ab initio* metod HF, MP2 a DFT metody B3LYP jsou uvedeny v Tabulce 3.3.

Tabulka 3.3

Vypočtené a experimentální hodnoty slučovacíh entalpií $\Delta_f H^\circ(298)$ azinů [kJ·mol⁻¹]

Sloučenina	Použitá metoda výpočtu ^a						
	HF		B3LYP		MP2		Exp. ^b
	6-31 ^c	6-311 ^d	6-31 ^c	6-311 ^d	6-31 ^c	6-311 ^d	
Benzen	109	121	71	92	54	67	82,9
Pyridin	188	201	159	172	134	151	140,2
12-DA	372	385	335	347	305	322	278,4
13-DA	255	264	230	243	205	222	196,6
14-DA	285	297	251	264	222	238	196,1

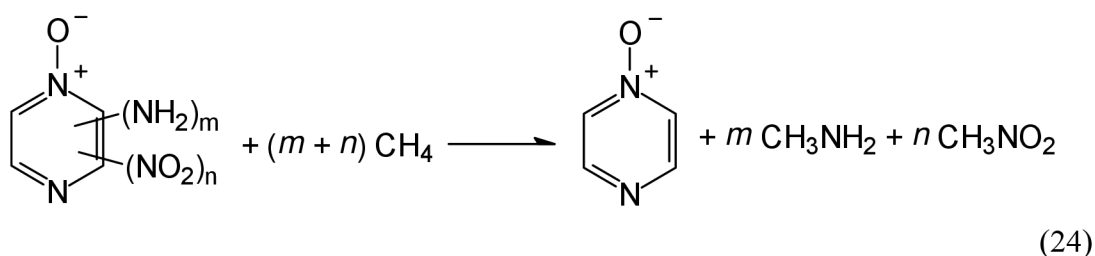
^a Ref. [52] ; ^b Ref. [62] ; ^c 6-31G(d) ; ^d 6-311+G(d,p)

Z Tabulky 3.3 jednoznačně vyplývá, že žádná z použitých metod výpočtu neposkytuje dostatečně přesné hodnoty $\Delta_f H^\circ(298)$ pro jednotlivé diaziny. Příčinou těchto odchylek je samostatná podstata isodesmických reakcí, které umisťují na pravou a levou stranu rovnice

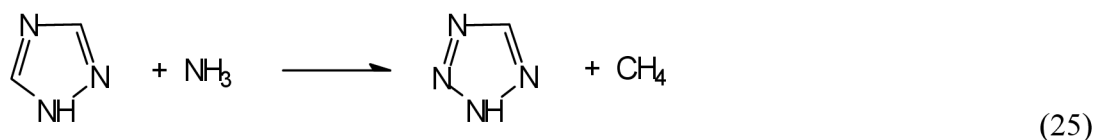
molekuly, které svoji strukturou překračují požadavky nutné pro isodesmický děj. Prvním problémem je samotný aromatický charakter reaktantů, tj. v našem případě diazinů, ve kterých se vyskytují C-C, C-N a N-N konjugované vazby. Naopak produkty reakce již obsahují pouze jednoduché nebo izolované C=C a C=N dvojné vazby.

Další závažný problém omezující výpočet souvisí s rozdílnou velikostí (molekulovou hmotností) reaktantů a produktů. Platí, že čím je větší rozdíl v molekulové hmotnosti, tím více narůstá chyba ve výpočtu ΔE_{BSR} energií, což vede v konečném důsledku rovněž k rozdílným hodnotám výsledných slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ$ [52]. Pro tento specifikovaný typ isodesmických reakcí je zdrojem předem neodhadnutelné chyby slučovací entalpie sloučeniny methaniminu $\text{CH}_2=\text{NH}$, protože experimentální hodnoty $\Delta_f H^\circ(298)$ leží v intervalu cca $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [56].

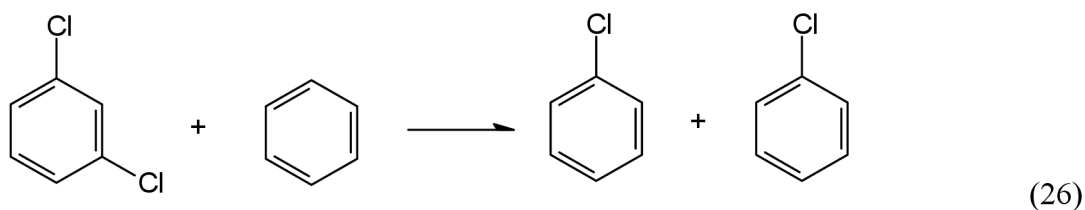
Lepších výsledků s využitím isodesmických reakcí pro řešení heteroaromatických sloučenin bylo dosaženo v případě, pokud ve sloučenině zůstaly zachovány cyklické a konjugované struktury, a to na obou stranách rovnice. Příkladem tohoto tvrzení může být již v literatuře popsán vznik 1,4-diazin-1-oxidu z polysubstituované amino-nitro struktury [63], který je popsán rovnicí (24).



případně konverze 1*H*-1,2,4-triazolu na 2*H*-tetrazol [64] :

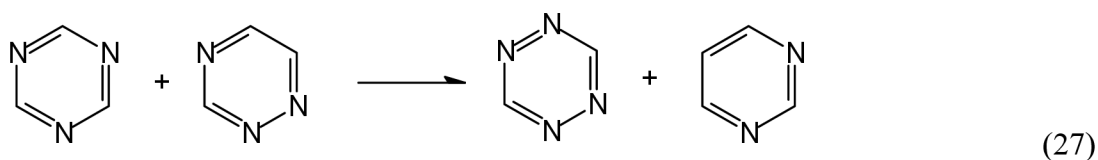


Nejdokonalejšími konstrukcemi isodesmických reakcí jsou disproportionační rovnováhy, ve kterých je velikost reaktantů a produktů nejvíce podobná, v optimálních případech dokonce stejná [60]:

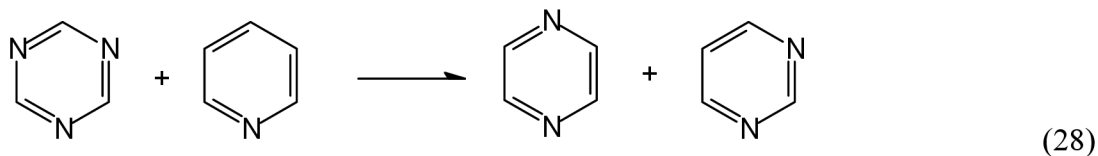


Pro lepší objasnění tohoto tvrzení můžeme říci, že prezentovaná rovnice (26) splňuje všechny požadavky isodesmicity; znamená to, že reaktanty a produkty obsahují stejné vazby, jejich molekuly jsou srovnatelně velké a experimentální hodnoty slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298)$ produktů i reaktantů jsou již předem známy, a to s dostatečnou přesností.

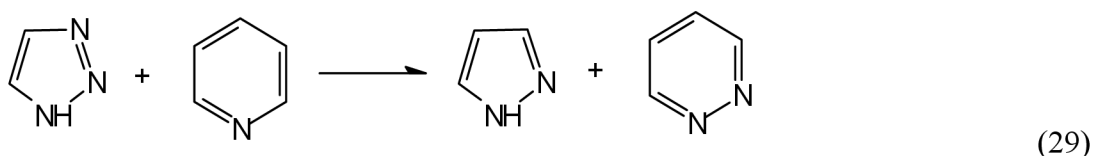
Podobný princip byl rovněž využit při studiu isodesmických reakcí vedoucích k tvorbě 1,2,4,5-tetrazinu z 1,2,4-tetrazolu a 1,3,5-triazinu [65]:



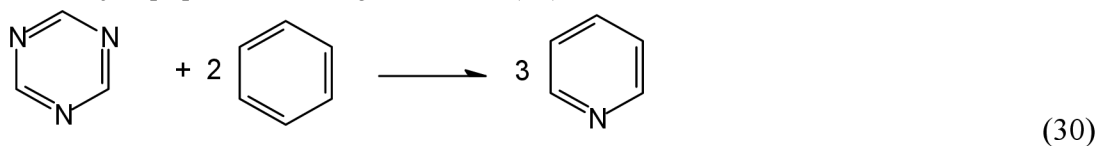
Naopak interkonverze 1,3,5-triazinu pyridinem vede ke vzniku 1,2- a 1,3-diazinů [64].



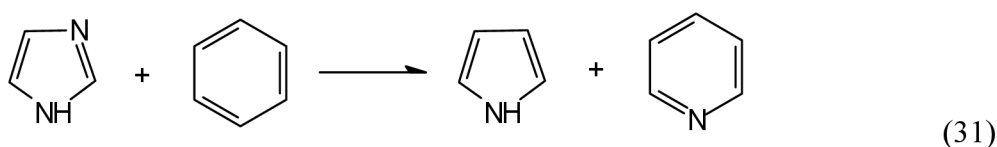
Již bylo zjištěno, že isodesmická reakce pětičlenného heterocyklu 1*H*-1,2,3-triazolu s šestičlenným kruhem pyridinu poskytuje v souladu s rovnicí (23) symetricky 1*H*-1,2-diazol a 1,2-diazin [66]:



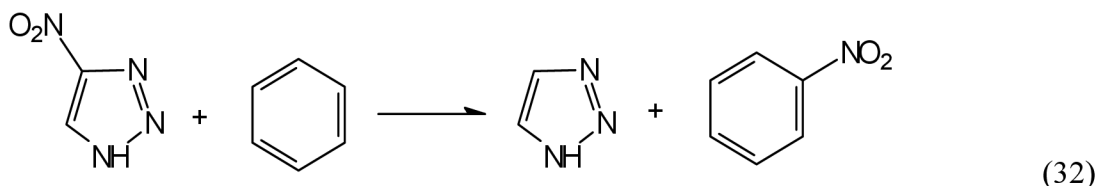
V literatuře již byly popsány specifické isodesmické reakce, ve kterých jsou reaktanty benzen a N-heterocyklické sloučeniny. V souladu s tímto principem byla sestavena symetrická disproportionační isodesmická reakce 1,3,5-triazinu, při které jsou vzniklými produkty 3 molekuly pyridinu, což bylo popsáno následující rovnicí (30):



případně také disproportionace 1*H*-1,3-diazolu na 1*H*-pyrrol a pyridin [67]:



Disodesmické reakce byly rovněž využity pro substituované N-heterocykly, které mohou rovněž reagovat s benzenem [66]:



Z výše specifikovaných příkladů jednoznačně vyplynulo, že zásadní podmínkou pro úspěšnou aplikaci isodesmických reakcí při výpočtu slučovacích entalpií v plynné fázi je dostupnost spolehlivých a přesných experimentálních hodnot $\Delta_f H^\circ(298)$. Nutno však předem upozornit na to, že tato podmínka není ve všech případech splněna, což má za následek to, že výpočty slučovacích entalpií jsou zatíženy velkou chybou [68].

3.2.6 Výpočty termochemickými G-postupy

Jiným způsobem se vypočítávají termochemická data. Pro výpočet přesných a správných termochemických dat byla sestavena rozsáhlá škála tzv. termochemických postupů (thermochemical recipes), ve kterých jsou kombinovány rozdílné kvantově chemické metody (quantum chemistry composite methods) [69,70,71,72]. Základním cílem, který musí být splněn u těchto výpočtů je to, že musí být reprodukovány experimentální slučovací entalpie $\Delta_f H^\circ(298,g)$ s maximální odchylkou 4 – 8 kJ·mol⁻¹, a to prostřednictvím kombinací složitých metod s malými bazovými funkcemi a méně náročných metod s většími bazovými funkcemi.

Přehled používaných metod a bazových funkcí pro Gaussian-G postupy je prezentován v Tabulce 3.4.

Tabulka 3.4

Přehled použitých metod a bazových funkcí v termochemických G postupech a v postupu T1

G2	G3	G3(MP2)	T1
HF/6-31G(d) geometrie	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)
HF/6-31G(d) frekvence	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	RIMP2/6-311++G(2df,2p)
MP2/6-31G(d) geometrie	MP2/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)	
MP4/6-311G(d,p)	MP4/6-31G(d)	-	
MP4/6-311+G(d,p)	-	-	
MP4/6-311G(2df,p)	-	-	
QCISD(T)/6-311G(d,p)	QCISD(T)/6-31G(d)	QCISD(T)/6-31G(d)	
MP2/6-311+G(3df,2p)	MP2/G3LARGE	MP2/6-311++G(2df,2p)	

Z tabulky 3.3 vyplynulo, že pro tyto výpočty byly popsány čtyři termochemické postupy. Termochemický postup G2 představuje kombinaci nejvíce složitých metod (MP4) s poměrně velkými bazovými funkcemi, např. (6-311+G(d,p)). První dva výpočty HF/6-31G(d) umožňují získat vibrační ZPE energie, následující MP2/6-31G(d) výpočet potom poskytuje finální geometrii, kterou lze následně aplikovat ve všech dalších krocích. Další MP4 kroky představují náročnější část výpočtu, protože do výpočtu jsou již zahrnuty efekty polarizačních a difusních funkcí. Nejvyšší úroveň teorie však byla dosažena ve QCISD(T)/6-311G(d,p) výpočtu kvadratických konfiguračních interakcí se singletovými a dubletovými excitacemi, včetně tripletových excitačních příspěvků.

Termochemický postup G3 je v podstatě zjednodušením postupu G2, který byl modifikován pro získání ještě vyšší přesnosti a efektivnosti výpočtu [69,72]. Základním rozdílem termochemického postupu G3 v porovnání s termochemickým postupem G2 je zavedení menších 6-31G bazových funkcí ve všech MP4 a QCISD výpočtech, což vede až k trojnásobnému zvýšení rychlosti výpočtu.

Ještě daleko jednodušší verzí postupu G3 je termochemický postup G3(MP2), při kterém byly potlačeny všechny výpočty na úrovni MP4 a bazové funkce 6-311G byly nahrazeny menšími 6-31G bázemi. Při finálním MP2 výpočtu je možno použít ještě menší bázi 6-311++G(2df,2p), a to v porovnání s bázemi G3LARGE nebo 6-311+G(3df,2p). Tato zjednodušení vedou k cca

pětinasobnému zvýšení rychlosti, v porovnání s termochemickým postupem G3. Nejrychlejším termochemickým postupem je postup T1, který je složen pouze ze dvou kroků. V podstatě se jedná o další zjednodušení G3(MP2) při teoretickém zachování stejné přesnosti výpočtu [70,72]; tento postup je však nejméně přesný. Geometrie je při těchto výpočtech optimalizována pouze na úrovni HF/6-31G(d), zcela vynechán je HF/6-31G(d) výpočet ZPE, výpočet QCISD(T)/6-31G(d) energie a ve finálním výpočtu je používána MP2 metoda v modifikované verzi RI-MP2. Navíc byly do postupu T1 implementovány jak empirické korekce založené na HF a RI-MP2 energiích, tak také Mullikenovy řády vazeb. V porovnání s publikovanými experimentálními daty [72,73] jsou T1 vypočtené slučovací entalpie $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ zatíženy maximální chybou 8.5 – 11.5 kJ·mol⁻¹.

3.2.7 Metody funkcionálu elektronové hustoty (DFT)

Metoda funkcionálu hustoty je založena na dvou Hohenberg-Kohnových teorémech z r. 1964, podle nichž jsou všechny vlastnosti základního stavu systému jednoznačně určeny elektronovou hustotou, která minimalizuje energii systému. Protože přesný tzv. funkcionál hustoty existuje, ale není znám, byla navržena řada jeho aproximací (BP, BLYP, EDF1, B3LYP, atd.) pro výpočet konkrétních vlastností molekul,[74] které lze kombinovat s nejrůznějšími sadami bázevých funkcí, např. s tzv. korelačně-konzistentními bázemi použitými v této práci [75]. Od roku 1980 popularita metod založených na teorii funkcionálu hustoty značně vzrostla a pomocí DFT metod se provádí většina výpočtů elektronové struktury. Přijatelná výpočetní náročnost srovnatelná s Hartreeho-Fockovou metodou poskytuje DFT stále větší popularitu. Srovnáme-li DFT s HF metodou, jsou DFT výpočty přesnější díky zahrnutí tzv. korelační energie [74]. Výhoda výpočtů na úrovni DFT spočívá v tom, že elektronová hustota je funkcí pouze tří prostorových souřadnic, zatímco vlnová funkce N částic závisí na $3N$ souřadnicích.

Protože neexistuje obecně platné schéma zlepšování aproximací neznámého funkcionálu hustoty, fitují se parametry DFT funkcionálů často na *ab initio* výpočty, především na metody coupled cluster (CC). Univerzální funkcionál vhodný pro výpočty široké palety vlastností molekul nebyl bohužel zatím zkonstruován. Z tohoto důvodu existuje velké množství aproximativních funkcionálů vhodných pro specifické účely. Některé systémy vyžadují při DFT výpočtech velkou obezřetnost, například obsahují-li vysoký počet volných elektronových párů [76].

4 CÍLE PRÁCE

Teoretické kvantově-chemické studium termochemických vlastností energetických materiálů (EMs) s vysokým obsahem dusíku, které představují ekologicky šetrnější náhradu klasických EMs. Cílem disertace je vypracování postupu výpočtu slučovacích entalpií ΔH_f° v plynném stavu metodou isodesmických reakcí a jeho aplikování na H a NO₂- vysokodusíkaté EMs.

5 METODIKA VLASTNÍHO POSTUPU VÝPOČTŮ

5.1 VÝPOČETNÍ HARDWARE

Kvantově chemické výpočty byly prováděny na výpočetní stanici GIGABYTE osazené CPU Intel Core i7 – 975 XE 4,17 GHz, RAM 12 GB (3x4), OS Windows 7/64 bit.

Pro výpočty byl používán kvantově chemický software SPARTAN'10 WinP [71]. Pro všechny DFT výpočty, které jsou v programu SPARTAN'10 paralelizovány, byla používána 4-jádrová konfigurace při 2,5 GB na jedno jádro a odkládací diskový prostor 70 GB.

5.2 VÝPOČETNÍ METODY

Pro výpočet slučovací entalpie $\Delta_f H^\circ$ vysokodusíkatých energetických materiálů byly sestavené vlastní alternativní isodesmické rovnice pro každou strukturu zvlášť.

Výpočty elektronových energií a frekvenční výpočty na DFT úrovni byly realizovány za užití funkcionalů B3LYP a B3PW91 a báze funkce cc-pVTZ, které jsou součástí SW balíku Spartan'10.

5.3 VÝPOČTY ELEKTRONOVÝCH ENERGIÍ E_{EL}

Všechny hodnoty slučovací entalpie v této disertaci jsou vypočteny podle metodiky níže uvedené. Důležitou roli, zde sehrávají isodesmické reakce, které byly navrženy pro každou strukturu zvlášť a pomocí kterých se dojde ke kýženému výsledku.

5.3.1 Výpočet reakčních elektronových energií $\Delta_r E_{el}$ HNEM

Reakční elektronová energie $\Delta_r E_{el}$ je dána rozdílem součtu produktů a součtu reaktantů elektronové energie.

$$\Delta_r E_{el} = \sum E_{el}(\text{produkty}) - \sum E_{el}(\text{reaktanty}) \quad (33)$$

5.3.2 Výpočet reakčních celkových elektronových energií $\Delta_r E_\theta$ HNEM

Energie isodesmických reakcí byly nejdříve vypočteny pomocí celkových reakčních elektronových energií $\Delta_r E_\theta$, které představují energii systému na nulové hladině v_0 se zahrnutím reakční energie nulového bodu (ZPE, zero-point energy) $\Delta_r ZPE$.

$$\Delta_r E_\theta = \Delta_r E_{el} + \Delta_r ZPE \quad (34)$$

5.3.3 Výpočet reakčních entalpií $\Delta_r H^\circ(298)$ HNEM

Reakční entalpie isodesmických reakcí byly vypočteny podle rovnice (35), kde výraz $\Delta_r TCH$ představuje termickou korekci entalpie (TCH , thermal correction of enthalpy)

$$\Delta_r H^\circ(298) = \Delta_r E_{cl} + \Delta_r TCH \quad (35)$$

5.3.4 Výpočet slučovacích entalpií HNEM

Výpočty slučovacích entalpií HNEM v plynné fázi jsou hlavním tématem této práce. Prvořadě je nutné sestavit obdobné isodesmické rovnice jako pro výpočet reakčních energií $\Delta_r E$, které obsahují experimentální slučovací entalpie všech zúčastněných látek.

Potom lze sestavit rovnice (36) a (37), které poskytují slučovací entalpie $\Delta_f H^\circ(298, g)$ daných HNEM :

$$\Delta_f H^\circ(298, g) = \sum \Delta_f H^\circ(298, g) (\text{produkty}) - \sum \Delta_f H^\circ(298, g) (\text{reagenty}) - \Delta_r E \quad (36)$$

$$\Delta_f H^\circ(298, g) = \Delta(\Delta_f H^\circ(298, g))_{\text{exp}} - \Delta_r E \quad (37)$$

Při výpočtu slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(E_{cl})$ se za reakční energii $\Delta_r E$ v rovnici (37) dosadí reakční elektronové energie $\Delta_r E_{cl}$ a tak se získá rovnice (38) pro výpočet $\Delta_f H^\circ(E_{cl})$:

$$\Delta_f H^\circ(E_{cl}) = \Delta(\Delta_f H^\circ(298, g))_{\text{exp}} - \Delta_r E_{cl} \quad (38)$$

Obdobně při výpočtu slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(E_0)$ se dosadí za reakční energii $\Delta_r E$ v rovnici (37) reakční celkové elektronové energie $\Delta_r E_0$ a získá se vztah (39):

$$\Delta_f H^\circ(E_0) = \Delta(\Delta_f H^\circ(298, g))_{\text{exp}} - \Delta_r E_0 \quad (39)$$

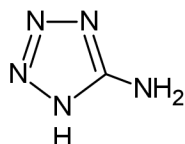
Konečně vztah pro výpočet standardních slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298, g)$ se získá obdobným způsobem tak, že za reakční energie $\Delta_r E$ v rovnici (37) se dosadí reakční entalpie $\Delta_r H^\circ(298)$:

$$\Delta_f H^\circ(298, g) = \Delta(\Delta_f H^\circ(298, g))_{\text{exp}} - \Delta_r H^\circ(298) \quad (40)$$

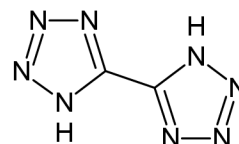
5.4 STUDOVANÉ STRUKTURY ENERGETICKÝCH MATERIÁLŮ

Pro dodržení zadání cíle disertační práce jsou tyto struktury rozdělené do dvou kategorií, a to H-HNEM a NO₂-HNEM podle toho, zda obsahují ve své struktuře nitroskupinu. H-HNEM struktury sestávají z tetrazolů a tetrazinů a nejsou dále členěny. NO₂-HNEM struktury jsou rozdělené dále do dvou skupin, a to podle počtu kruhů ve struktuře na monocyklické [až na výjimku nitrotetrazolu (NT) jakožto monocyklického tetrazolu] a na bicyklické triazoly se svázaním azoskupinou a bez ní.

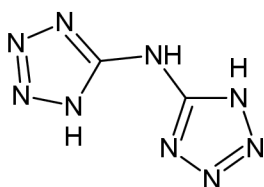
5.4.1 Struktury H-HNEM



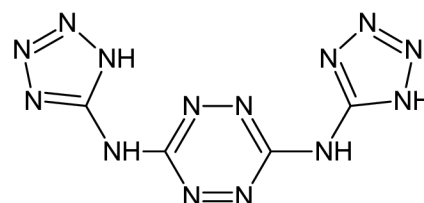
AT



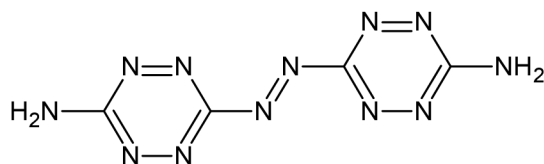
BT



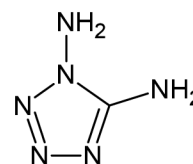
BTA



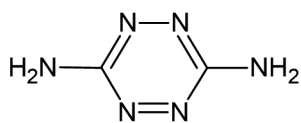
BTAT



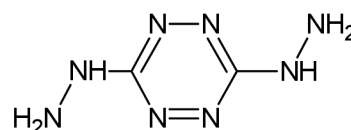
DAAT



DAT



DATz



DHT

Předmět zájmu HNEM struktur se v současné době soustřeďuje na 4-N heterocyklické skelety – 1H-tetrazol a 1,2,4,5-tetrazin. Samotný obsah dusíku v těchto sloučeninách vysoce překračuje limit 50 % (1H-tetrazol 81 %, 1,2,4,5-tetrazin 68 %). Vzájemnou kombinací tetrazolových a tetrazinových jader se získají HNEM s vysokým obsahem dusíku a vyšší hustotou, vyznačujících se současně vysokými hodnotami slučovací entalpie. Zavedení azido-, amino- a hydrazoskupin vede k dalšímu navýšení obsahu dusíku ve struktuře. Výchozí surovinou pro velké množství syntéz tetrazolových derivátů je 5-aminotetrazol AT.

Tabulka 5.1 Základní informace o struktuře H-HNEM

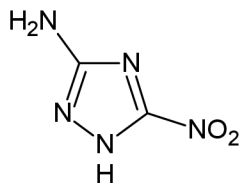
Zkratka	Název	Sumární vzorec	Molekulová hmotnost	CASN	% N
AT	1 <i>H</i> -tetrazol-5-amin	CH ₃ N ₅	85,07	4418-61-5	82
DAT	1 <i>H</i> -tetrazol-1,5-diamin	CH ₄ N ₆	100	2165-21-1	84
DATz	1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin	C ₂ H ₄ N ₆	112,09	19617-90-4	75
BT	1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -5,5'-bitetrazol	C ₂ H ₂ N ₈	138,09	2783-98-4	81
DHT	3,6-bis(hydrazino)-1,2,4,5-tetrazin	C ₂ H ₆ N ₈	142,12	5940-53-4	79
BTA	<i>N</i> -(1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)-1 <i>H</i> -tetrazol-5-amin	C ₂ H ₃ N ₉	153,11	127661-01-2	82
DAAT	6,6'-(<i>E</i>)-diazen-1,2-diylbis(1,2,4,5-tetrazin-3-amin)	C ₄ H ₄ N ₁₂	220,16	303749-95-3	76
BTAT	<i>N,N'</i> -di(1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin	C ₄ H ₄ N ₁₄	248,17	254879-86-2	79

Tabulka 5.2 Dostupné termochemické a výbušinářské vlastnosti H-HNEM

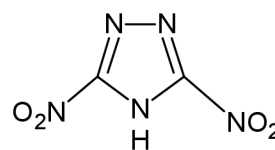
Sledovaná veličina	Teplota tání [°C]:	Hustota [g·cm ⁻³]	Slučovací entalpie [kJ·mol ⁻¹]	Detonační rychlost [m·s ⁻¹]	Citlivost k nárazu [<i>h</i> _{50%} , cm]	Výbuchové teplo [kJ·kg ⁻¹]
AT	209	1,65	208	6900	-----	3245
DAT	187	1,57	310	7100	-----	4004
DATz	360	-----	298	-----	-----	-----
BT	257	1,74	532	7400	-----	4182
DHT	150	1,61	536	7360	-----	4730
BTA	-----	1,53	524	6740	-----	3870
DAAT	252	1,84	862	7400/7577	71	4330
BTAT	264	1,76	883	7266	-----	3925

5.4.2 Struktury NO₂–HNEM

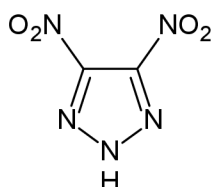
a) monocyklické triazoly



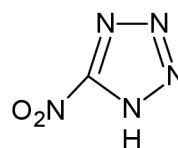
ANTA



DNTA

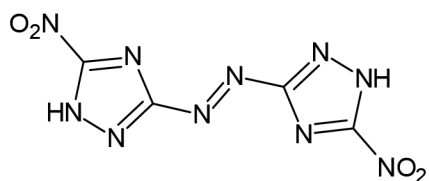


DNTZ

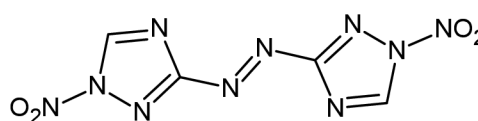


NT

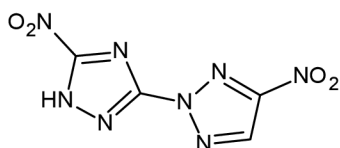
b) bicycklické triazoly



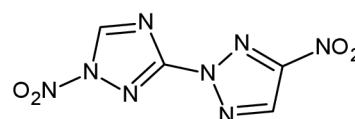
C-DNAT



N-DNAT



CC-DNBT



CN-DNBT

3-N heterocycklické skelety obsahují již samotné více jak 50 % dusíku ve své struktuře (triazoly 62 %). Připojením dalších dusíkatých substituentů (azido N₃-, amino NH₂-, hydrazo NH₂NH-) nebo poly-N-heterocycklických skeletů (zejména tetrazolů) dochází k podstatnému nárůstu obsahu dusíku. Vývoj 3-N heterocycklických HNEM se v současné době soustřeďuje zejména na aminoderiváty 1,2,4-triazolu a azidoderiváty 1,3,5-triazinu.

Tabulka 5.3 Základní informace o struktuře NO₂-HNEM

Zkratka	Název	Sumární vzorec	Molekulová hmotnost	CASN	% N
5-ANTA	5-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-amin	C ₂ H ₃ N ₅ O ₂	129,08	58794-77-7	54
DNTA	3,5-dinitro-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol	C ₂ H ₂ N ₅ O ₄	159,06	-----	44
DNTZ	4,5-dinitro-2 <i>H</i> -1,2,3-triazol	C ₂ H ₂ N ₅ O ₄	159,06	-----	44
NT	5-nitro-1 <i>H</i> -tetrazol	CHN ₅ O ₂	115,05	110498-9-03-8	61
C-DNAT	3,3'-(<i>E</i>)-diazen-1,2-diylbis(5-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol)	C ₄ H ₂ N ₁₀ O ₄	254,12	-----	55
N-DNAT	3,3'-(<i>E</i>)-diazen-1,2-diylbis(1-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol)	C ₄ H ₂ N ₁₀ O ₄	254,12	104364-15-0	55
CC-DNBT	4-nitro-2-(5-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl)-2 <i>H</i> -1,2,3-triazol	C ₄ H ₂ N ₈ O ₄	226,11	-----	49,6
CN-DNBT	4-nitro-2-(1-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl)-2 <i>H</i> -1,2,3-triazol	C ₄ H ₂ N ₈ O ₄	226,11	-----	49,6

Tabulka 5.4 Dostupné termochemické a výbušinářské vlastnosti NO₂-HNEM

Sledovaná veličina	Teplota tání [°C]:	Hustota [g·cm ⁻³]	Slučovací entalpie [kJ·mol ⁻¹]	Detonační rychlost [m·s ⁻¹]	Citlivost k nárazu [<i>h</i> _{50%} , cm]	Výbuchové teplo [kJ·kg ⁻¹]
5-ANTA	244	1,82	75	8460/7777	> 170	4160
DNTA	-----	1,82	167	8705	-----	6140
DNTZ	-----	-----	211	-----	-----	-----
NT	101	1,75	261	8560	-----	5900
C-DNAT	-----	1,88	318	8013	-----	4530
N-DNAT ⁷⁸	172	1,83	395	7990	117	4830
CC-DNBT	-----	-----	36	-----	-----	-----
CN-DNBT	164	1,82	117	7600	-----	4200

Z uvedených Tabulek 5.1-5.4 dostupných termochemických a výbušinářských vlastností HNEM struktur vyplývá důležitost získávání nových souborů dat o těchto do budoucna velmi lukrativních látkách.

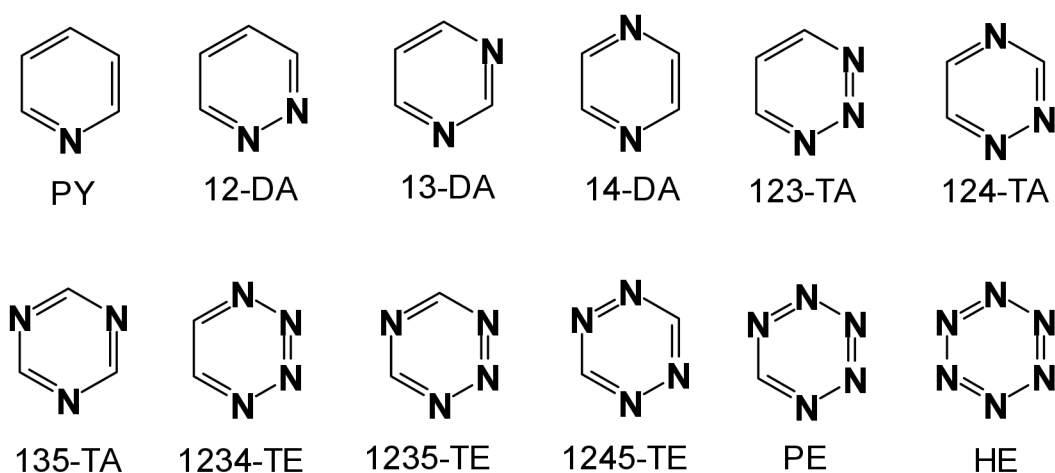
6 VÝSLEDKY A DISKUSE

6.1 ZÁKLAD STRUKTURY HNEM - AZINY A AZOLY

Základem struktury vysokodusíkatých energetických materiálů (HNEM) jsou pěti- a šestičlenné N-heteroaromatické cykly (azoly a aziny), znázorněné v Tabulkách 6.1 a 6.2. Studium těchto struktur bylo realizováno v rámci diplomové práce [77], rozšířené studium i v rámci doktorské práce, které bylo následně publikováno [78]. V této kapitole bude shrnuto nejdůležitější z poznatků.

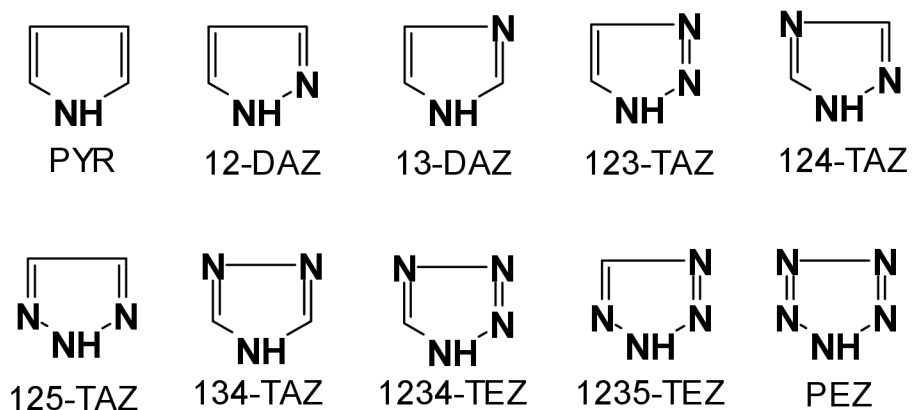
Tabulka 6.1

Přehled studovaných azinů



Tabulka 6.2

Přehled studovaných azolů



Přehledy studovaných azinů a azolů se základními informacemi jsou sumarizovány v Tabulkách P6.1 a P6.2 uvedených v Příloze.

Výběr výpočetní metody, která by vedla k uspokojivým výsledkům slučovací entalpie v plynné fázi $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ a zároveň by výpočetní čas odpovídal kvalitě výstupů, předcházelo rozsáhlé studium kvalitativně rozdílnými metodami (tj. semiempirickými, DFT B3LYP a termochemickými G - postupy). Jednoduchý a také nejrychlejší postup představují semiempirické metody MNDO, AM1 a PM3. Semiempirické metody poskytují spíše orientační hodnoty a proto jsou *a priori* nedostatečné, což je dáno redukcí Hartree-Fockova modelu. G2 postup bohužel trvá příliš dlouho a neposkytuje přesné hodnoty v porovnání s teoretickými poznatky.

Podstatně kvalitnější odhady poskytují DFT B3LYP nebo B3PW91 metody s různě velkými bázevými funkcemi za využití isodesmických reakcí (Tab.6.7). Porovnání vybraných hodnot slučovacích entalpií a výpočetních časů jednotlivými metodami jsou znázorněny v Tabulkách 6.3 a 6.4. Porovnání hodnot slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ diazinů, diazolů a kumulovaných polyazinů, polyazolů vypočtených různými kvantově chemickými metodami jsou v Tabulce 6.5 a vypočtených DFT metodou B3LYP s různě velkými bázevými funkcemi v Tabulce 6.6

Tabulka 6.3

Porovnání hodnot slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ 12-DA [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] a výpočetních časů [min] pro jednotlivé kvantově chemické metody

	PM3	T1	G3	G2	cc-pVTZ ^a	Exp ^b
$\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$	234	282	285	291	281	278
čas	0,1 s	2	56	150	94 ^d	

^a Metoda B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ; ^b Ref. [62]; ^c Ref. [73]; ^d čas výpočtu $\Delta_f H^\circ(298)$ [72].

Tabulka 6.4

Porovnání hodnot slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ 12-DA [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] a výpočetních časů [min] metodou B3LYP s různě velkými bázevými funkcemi

	6-31G(d,p)	6-311+G(d,p)	cc-pVTZ ^a	Exp ^b
$\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$	283	285	281	278
čas	7	11	94 ^d	

^a Ref. [62]; ^c Ref. [73]; ^c čas výpočtu $\Delta_f H^\circ(298)$

Tabulka 6.5

Srovnání hodnot slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ diazinů, diazolů a kumulovaných polyazinů, polyazolů vypočtených různými kvantově chemickými metodami [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Struktura	PM3	T1	G3	G2	cc-pVTZ ^a	Exp. ^{b,c}
12-DA	234	282	285	291	281	278
13-DA	159	188	190	196	189	197
14-DA	165	207	209	214	206	196
123-TA	342	412	409	408	406	----
135-TA	193	227	229	228	231	226
1234-TE	461	551	545	537	542	----
PE	583	688	676	662	676	----
HE	781	900	884	864	876	----
12-DAZ	204	184	185	186	182	181
13-DA Z	131	138	138	139	138	128
123-TAZ	284	273	272	268	274	----
124-TAZ	217	201	200	195	206	193
1234-TEZ	361	350	345	334	353	320
PEZ	505	437	467	453	479	----

^a metoda B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ; ^b Ref. [62]; ^c Ref. [73]

Data obsažená v Tabulce 6.6 prezentují porovnání výpočtů slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298.g)$ kumulovaných polyazinů a polyazolů DFT metodou B3LYP, a to v případě použití různě velkých bazových funkcí. Nalezené rozdíly navzájem dosahují velikosti cca. 10 kJ·mol⁻¹, porovnání dokonalejších bázi 6-311+G(d,p) a cc-pVTZ s experimentem bylo příznivější než pro 6-31G(d,p). Z hlediska výpočetních časů uvedených v Tabulce 6.4. však není závěr jednoznačný, protože i nejméně dokonalá báze poskytuje kvalitní předpověď za mnohem kratší dobu.

Tabulka 6.6

Srovnání hodnot slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298.g)$ diazinů, diazolů a kumulovaných polyazinů, polyazolů vypočtených DFT metodou B3LYP s různě velkými bazovými funkcemi [kJ·mol⁻¹]

Struktura	6-31G(d,p)	6-311+G(d,p)	cc-pVTZ ^a	Exp. ^{b,c}
12-DA	283	285	281	278
13-DA	191	190	189	197
14-DA	207	207	206	196
123-TA	409	413	406	----
135-TA	235	234	231	226
1234-TE	548	554	542	----
PE	686	694	676	----
HE	893	903	876	----
12-DAZ	171	181	182	181
13-DAZ	129	137	138	128
123-TAZ	254	275	274	----
124-TAZ	186	204	206	193
1234-TEZ	325	356	353	320
PEZ	442	486	479	----

^a Ref. [62]; ^b Ref. [73]

Tabulka 6.7

Srovnání hodnot slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298.g)$ diazolů a kumulovaných polyazolů vypočtených DFT metodami B3LYP a B3PW91 [kJ·mol⁻¹]

Struktura	B3LYP ^a	B3PW91 ^b	Exp. ^{c,d}
12-DAZ	182	183	181
13-DAZ	138	141	128
123-TAZ	274	276	----
124-TAZ	206	209	193
1234-TEZ	353	356	320
PEZ	479	480	----

^a metoda B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ; ^b metoda B3PW91/cc-pVTZ//cc-pVTZ; ^c Ref. [62];

^d Ref. [73]

V Tabulce 6.7 je uvedeno porovnání vypočtených slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298.g)$ azolů pomocí metod B3LYP a B3PW91. Naměřené hodnoty obou DFT metod jsou srovnatelně velké. Použití jak různě velkých bazových funkcí, tak také rozdílných funkcionalů B3LYP a B3PW91, však nevede k podstatně rozdílným výsledkům.

Výsledky teoretických výpočtů slučovacích entalpií a jejich vzájemné porovnání, které byly provedeny v rámci diplomové práce, umožnily vyslovit závěr, že pro budoucí studium energetických materiálů s vysokým obsahem dusíku (HNEM) jsou optimálními metodami termochemický postup T1 a DFT metoda B3LYP/cc-pVTZ za užití isodesmických reakcí. Použití poslední metody je navíc výhodné i z hlediska možnosti rozložit isodesmické reakce v rámci Hessova zákona na řadu postupných kroků kopírujících složitou strukturu daného HNEM.

6.2 ZÁVISLOST SLUČOVACÍ ENTALPIE NA ELEKTROSTATICKÉM POTENCIÁLU

Slučovací entalpie v plynné fázi $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ pro 12 studovaných azinů a 10 azolů byly vypočteny pomocí programu SPARTAN'10 [79]; elektronová energie byla korigována TCH (termická korekce entalpie), zahrnující korekce energie nulového bodu ZPE (struktury a zkratky jsou uvedeny v Tabulce 6.1 a 6.2). Výpočty elektronových energií na DFT úrovni byly realizovány za užití funkcionálu B3PW91 a báze funkce cc-pVTZ [52]. Slučovací entalpie (plynné fáze) $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ byly následně získány pomocí isodesmických reakcí z teoretických reakčních entalpií $\Delta_r H^\circ(298)$ a experimentálních hodnot následující rovnice.

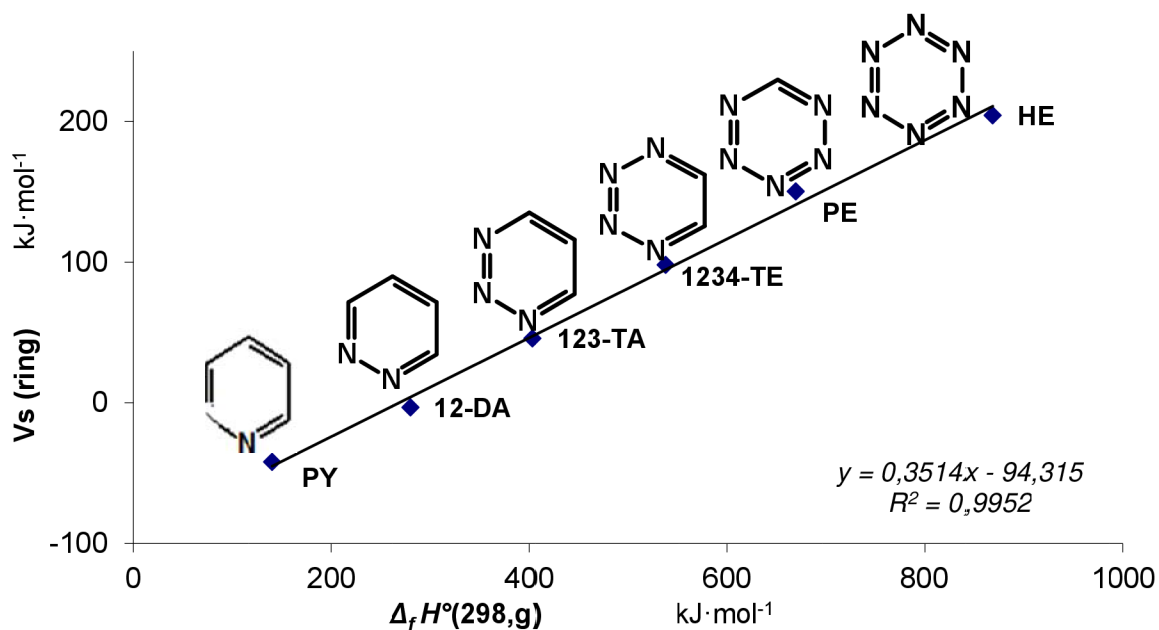
$$\Delta_f H^\circ(298, \text{g}) = \Delta(\Delta_f H^\circ(298, \text{g}))_{\text{exp}} - \Delta_r H^\circ(298) \quad (40)$$

Molekulární povrch elektrostatických potenciálů $V_S(\mathbf{r})$ byl vypočten na úrovni DFT B3LYP/6-31(d,p); za hladinu molekulárního povrchu byl považován obrys $0.001 \text{ e} \cdot \text{au}^{-3}$ elektronové hustoty (byl popsán podrobněji v kapitole Struktura a vlastnosti). Hodnoty molekulárních povrchů elektrostatických potenciálů v centru heteroaromatického kruhu $V_S(\text{ring})$ byly důkladně odečteny.

Tabulka 6.8

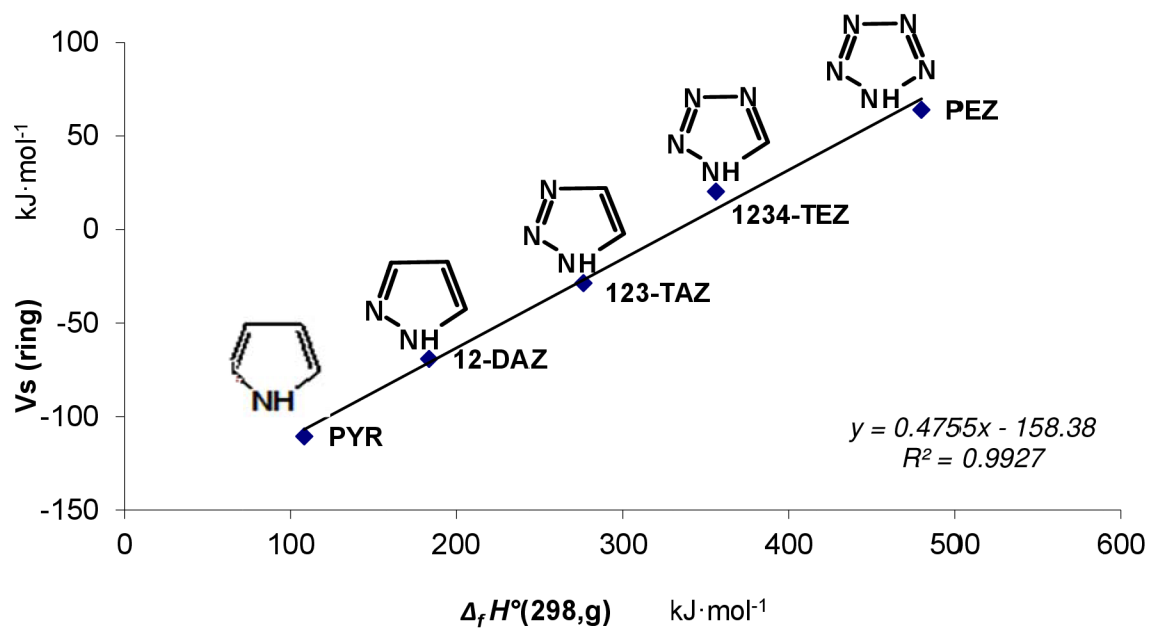
B3PW91/cc-pVTZ plynná fáze slučovací entalpie $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$, B3LYP/6-31(d,p) maxima $V_{S, \text{max}}$, minima $V_{S, \text{min}}$, a kruhový $V_S(\text{ring})$ molekulární povrch elektrostatického potenciálu studovaných azinů a azinů [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Struktura	$\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$	$V_{S, \text{max}}$	$V_{S, \text{min}}$	$V_S(\text{ring})$
PY	140,2	71,6	-163,4	-42,1
12-DA	280,2	100,9	-182,8	-3,3
13-DA	188,9	93,4	-143,2	5,4
14-DA	206,3	70,5	-135,9	4,3
123-TA	403,3	130,0	-177,8	45,8
124-TA	339,0	110,5	-155,0	50,4
135-TA	229,9	77,1	-116,3	56,8
1234-TE	538,0	153,4	-149,1	98,1
1235-TE	455,7	110,9	-141,6	104,9
1245-TE	485,1	114,5	-118,4	93,5
PE	669,5	152,8	-110,0	150,3
HE	868,6	207,0	-69,4	204,3
PYR	108,3	181,1	-115,5	-110,6
12-DAZ	183,4	186,5	-161,6	-69,2
13-DAZ	140,9	207,1	-193,2	-68,8
123-TAZ	276,4	224,5	-186,9	-28,7
124-TAZ	209,3	219,0	-162,0	-16,1
125-TAZ	259,7	198,4	-127,0	-28,4
134-TAZ	235,3	237,2	-204,8	-19,7
1234-TEZ	356,2	262,0	-173,0	20,3
1235-TEZ	346,3	242,2	-150,3	20,2
PEZ	480,0	284,2	-129,4	64,0



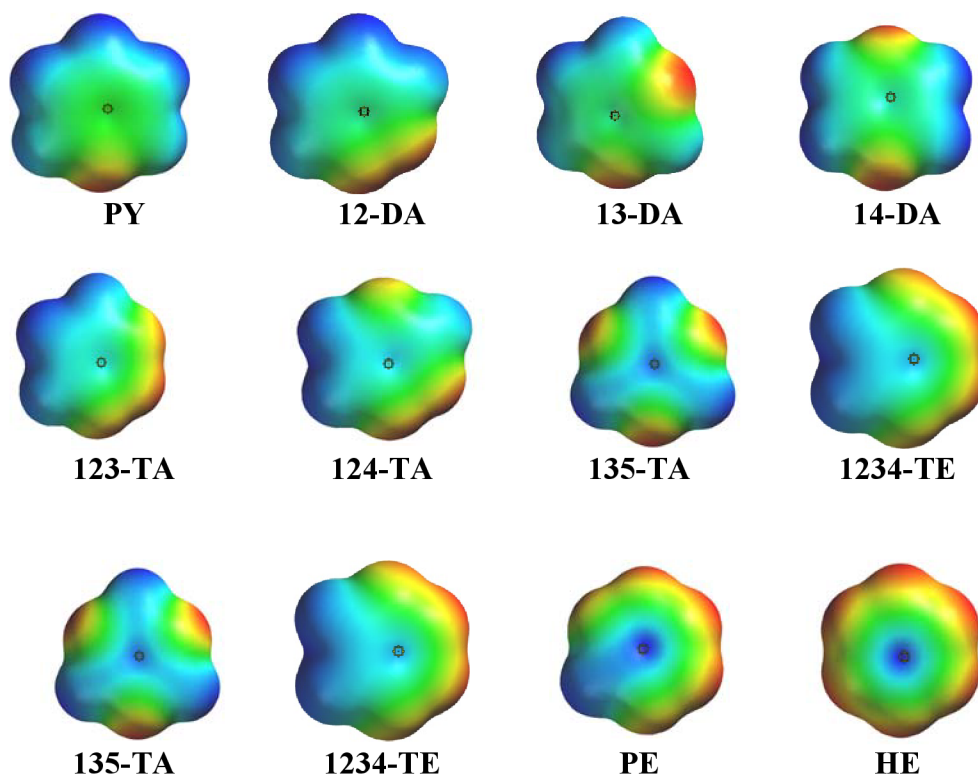
Obr. 6.1

Graf závislosti B3PW91/cc-pVTZ slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ na elektrostatickém potenciálu $V_s(\text{ring})$ studovaných kumulovaných azinů

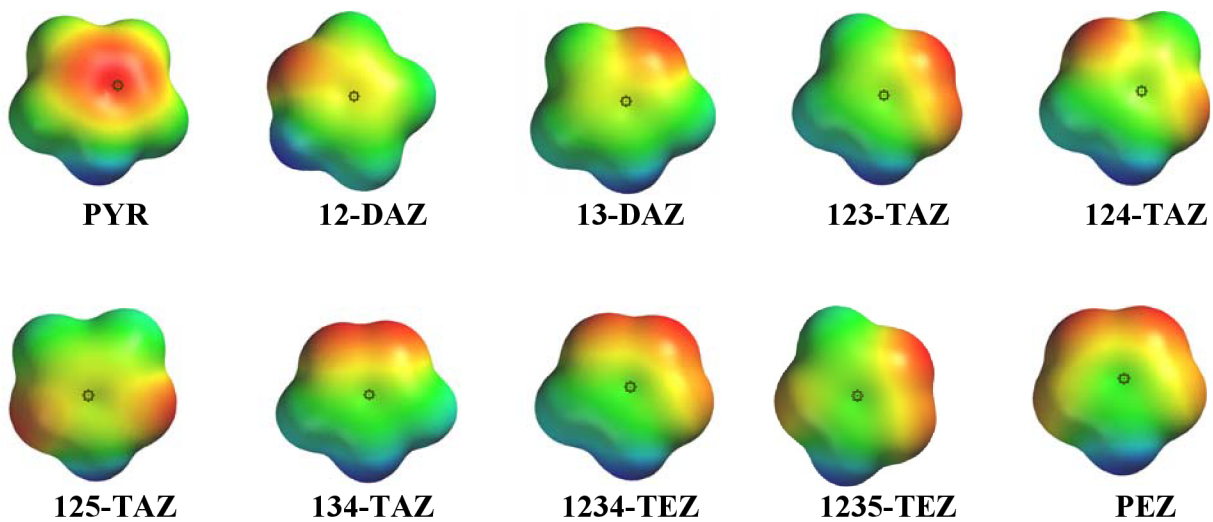


Obr. 6.2

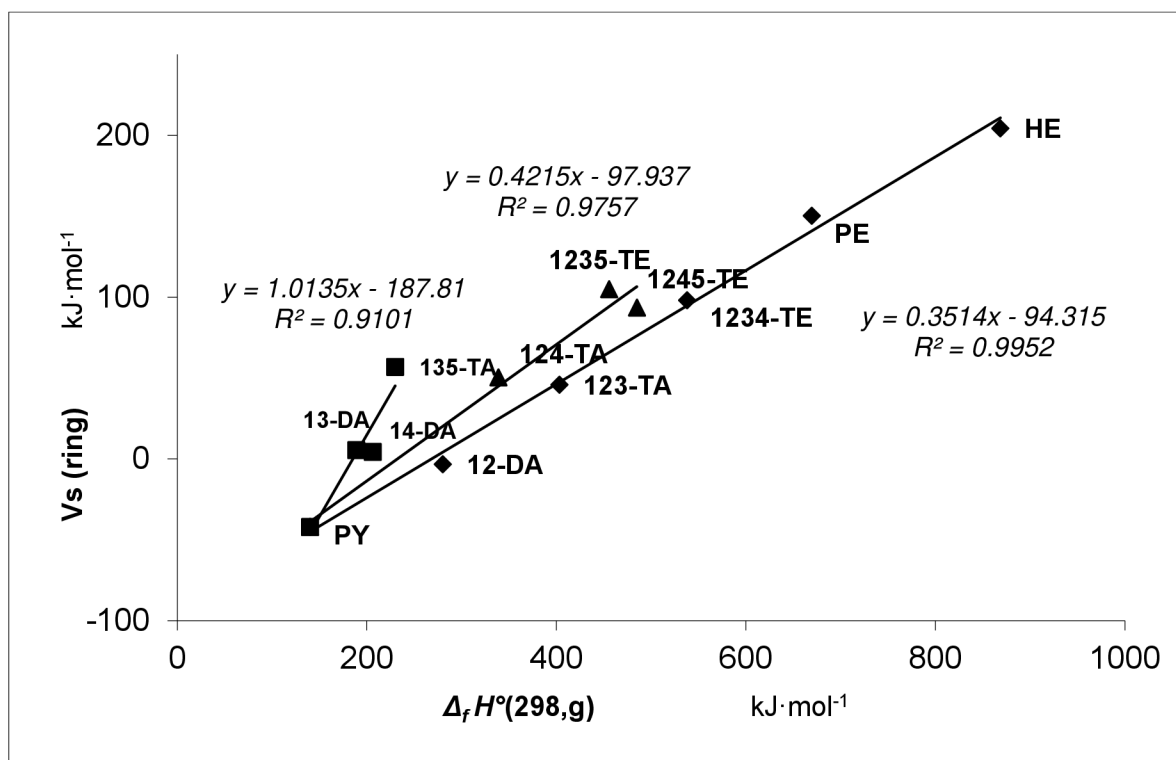
Graf závislosti B3PW91/cc-pVTZ slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ na elektrostatickém potenciálu $V_s(\text{ring})$ studovaných kumulovaných azolů



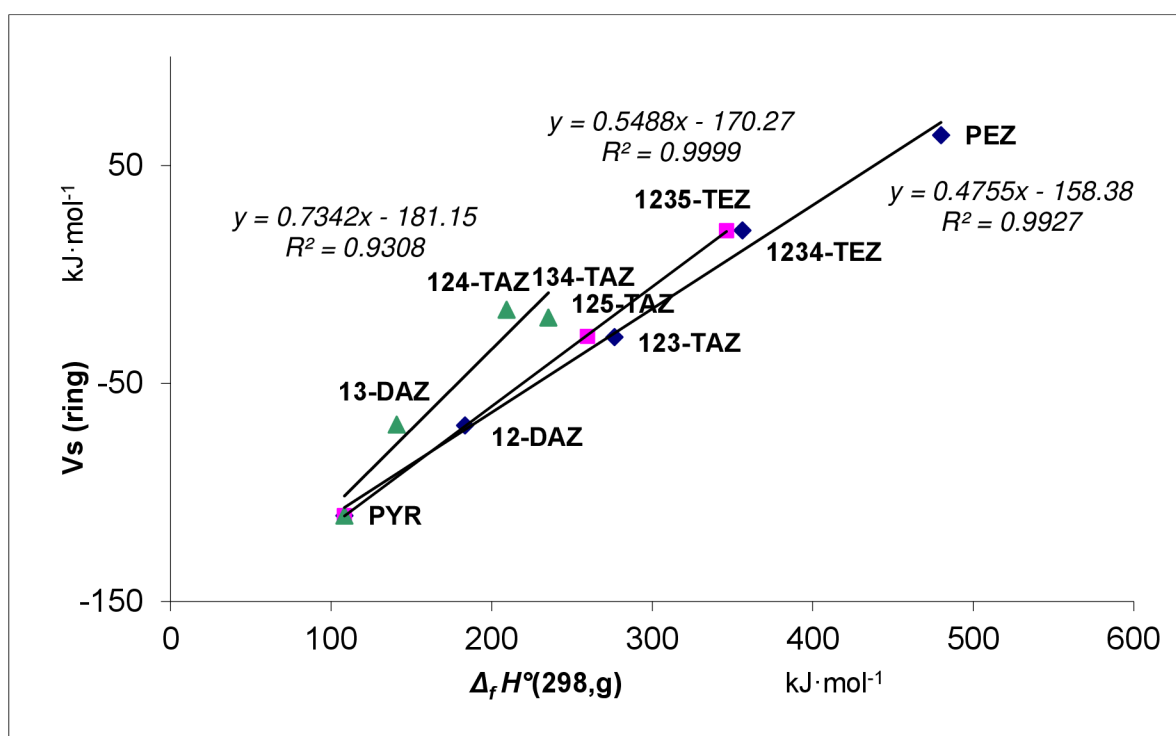
Obr. 6.3 Mapy elektrostatického potenciálu azinů



Obr. 6.4 Mapy elektrostatického potenciálu azolů



Obr. 6.5 Závislost plynné fáze slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ na molekulárním povrchu elektrostatických potenciálů $V_s(\text{ring})$ studovaných azinů



Obr. 6.6 Závislost plynné fáze slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ na molekulárním povrchu elektrostatických potenciálů $V_s(\text{ring})$ studovaných azolů

Molekulární povrch elektrostatického potenciálu je dlouhodobě studován profesorem Politzerem, který ve svých pracích popisuje jeho závislost na citlivosti nitroaromatických a nitroheteroaromatických molekul [80] nebo na homolytických vazbách a disproporcionačních energiích polynitroaromatických sloučenin [81, 82]. O této problematice pojednávají i další publikace, které však jsou podstatně starší a zabývají se aziny [83,84] .

Slučovací entalpie v plynné fázi, které byly vypočteny přístupem isodesmických reakcí [64,66,67] a jsou uvedeny v Tabulce 6.8, ukazují na všeobecnou závislost $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ na molekulové hmotnosti, v tomto konkrétním souboru dat na počtu atomů dusíku [85]. Toto pravidlo lze však rozšířit rovněž na konkrétní izomerní struktury, kde konjugované deriváty mají nejvyšší $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ v porovnání se strukturami obsahujícími izolované atomy dusíku.

Grafické znázornění kumulovaných azinů, které je zobrazeno na obr. 6.1 a kumulovaných azolů, zobrazených na obr. 6.2, znázorňuje závislost slučovací entalpie na elektrostatickém potenciálu. U obou grafů je koeficient determinace $R^2=0,99$, což poukazuje na vnitřní homogenitu vypočtených dat.

Molekulární povrchy elektrostatických potenciálů ve středu heteroaromatických kruhů $V_{S, \text{max}}$ (ring) byly dříve považovány za měřítko detonačních vlastností nitroheteroaromatických a nitroaromatických a energetických materiálů. $V_{S, \text{max}}$ (ring) byl nahrazen obecným potenciálem $V_S(\text{ring})$, který může být buď negativní nebo pozitivní. Mapy elektrostatického potenciálu jsou znázorněny na obrázcích 6.3. a 6.4, kde modrá barva symbolizuje pozitivní hodnotu náboje a červená negativní. Vypočtené údaje jsou shrnuty do Tabulky 6.8.

Na obr. 6.5 jsou znázorněny grafy popisující korelaci mezi plynnou fází slučovací entalpií $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ (HOF) a molekulových povrchů kruhových elektrostatických potenciálů $V_S(\text{ring})$ (RESP) azinů. Až dosud byl typ ESP $V_{S, \text{max}}(\text{ring})$ používán pro studium monocyklických, bicyklických azinů a nitroazinů. Lze nalézt tři různé linie kopírující příslušné vysokodusíkaté aziny.

Nejlepší korelace existuje mezi HOF a RESP kumulovaných azinů 12-DA, 123-TE, 1234-TE, PE a HE, respektive (linie I). ESP popisuje velmi přesné zvýšení HOF s rostoucím počtem atomů dusíku. Ale ještě důležitější je jeho schopnost rozlišovat jednotlivé izomery, což je zřetelné při porovnání linie I a II. Ne zcela kumulované aziny (N=N segment v meta pozici) 124-TA, 1235-TE a 1245-TE vytváří pravděpodobně samostatnou linii II, kdy HOFs těchto azinů jsou nižší než ty kumulované. Konečně aziny 13-DA, 14-DA, a 135-TA s izolovanými všemi atomy dusíku představují velmi samostatné seskupení (linie III) s odpovídající hodnotou regresní přímky 1,014. Současně HOFs izolované aziny jsou nejnižší ve srovnání se semikumulovanými, seskupení = N-NH-N = (linie II) a zejména kumulovanými aziny (linie I). Stejně tři různé linie se vytvořily i u azolů obr. 6.6.

Regresní linie u obr. 6.5 a 6.6 mají velmi podobné profily. Podobnost elektronové hustoty v obou heterocyklických systémech kumulovaných azinů a azolů je patrná z blízkých hodnot regrese linií (azinů 0.351 vs. azolů 0.476).

Výsledky, které byly předloženy, demonstrují význam povrchového elektrostatického potenciálu $V_S(\text{ring})$ k popisu, jak elektronových, tak i termodynamických vlastností heteroaromatických vysokodusíkatých azinů a azolů. Je prokázáno, že $V_S(\text{ring})$ elektrostatických potenciálů popisuje co nejpřesněji struktury N-N konjugovaných azinů a azolů, které mají nejvyšší energetický obsah vyjádřený jejich slučovací entalpií v plynné fázi. Získané výsledky umožní připojit příslušné heteroaromatické aziny a azoly k výstavbě struktur vysokodusíkatých energetických materiálů a následné studium jejich výbušných parametrů.

6.3 VÝPOČET HNEM STRUKTUR

V následující části práce je dán prostor alternativním isodesmickým rovnicím, které byly navrženy pro každou strukturu HNEM zvlášť. Díky těmto rovnicím je možné vypočítat slučovací entalpie. Klasický přístup dle Hehrehho [52] zachovává pouze stejný počet atomů na levé a pravé straně isodesmické rovnice, ale již se nesnaží zachovat přibližnou velikost molekul na obou stranách rovnice. Toto jsme považovali za nevhodné z hlediska velkého strukturálního rozdílu silových působení jednotlivých molekulárních uskupení na levé a pravé straně rovnice podle původního přístupu. Náš přístup je v následujícím označen jako „alternativní isodesmické reakce (AIR metoda)“.

Jednotlivé fragmenty jsou voleny s opatrností, a to hlavně z důvodu spolehlivosti známých dat a jednoduchosti výpočtu ve své složitosti. Isodesmické reakce jsou rozděleny podle HNEM struktur na H-HNEM a NO₂-HNEM. V závorce je zkratka struktury, za ní je název struktury a následuje isodesmická rovnice.

Vysvětlení zkratk:

B Benzen; **CPD** Cyklopentadien; **PY** Pyridin; **PYR** Pyrrol; **AB** Azobenzen; **AN** Anilin;
BP Bifenyl; **DPA** Difenylamin; **IND** Inden; **M** Methan; **PH** Fenylylhydrazin; **NB** Nitrobenzen;
MPYR Methylpyrrol; **DMA** Dimethylamin; **DMNA** Dimethylnitramid;

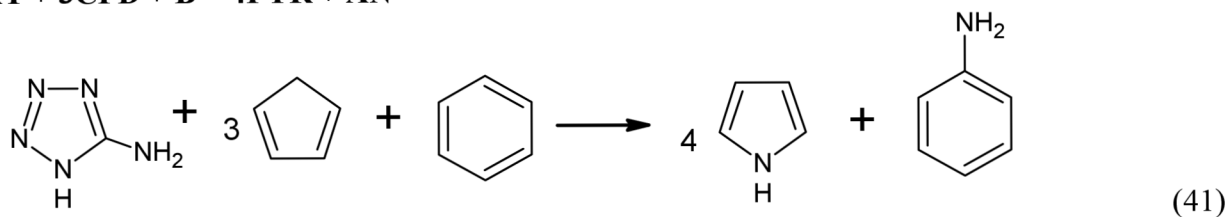
Tabulka 6.9

Použité experimentální hodnoty fragmentů [12]

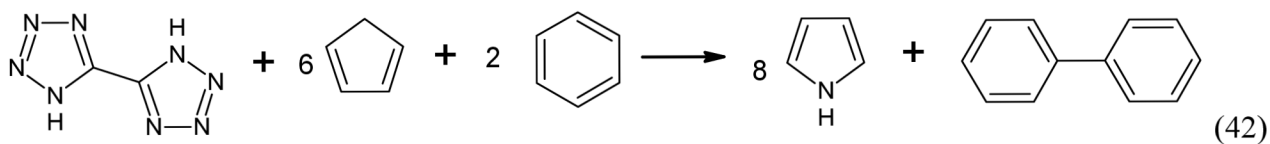
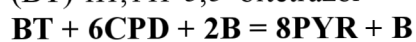
Zkratka fragmentu	$\Delta_f H^\circ(298, s)$ [kJ·mol ⁻¹]
B	82,93
CPD	133,9
PY	140,2
PYR	108,3
AB	405,5
PYR	108,3
AN	87,03
BP	182,1
DPA	201,7
IND	161,2
M	-74,85
PH	202,9
NB	68,53
MPYR	103,1

6.4 ALTERNATIVNÍ ISODESMICKÉ REAKCE PRO H-HNEM

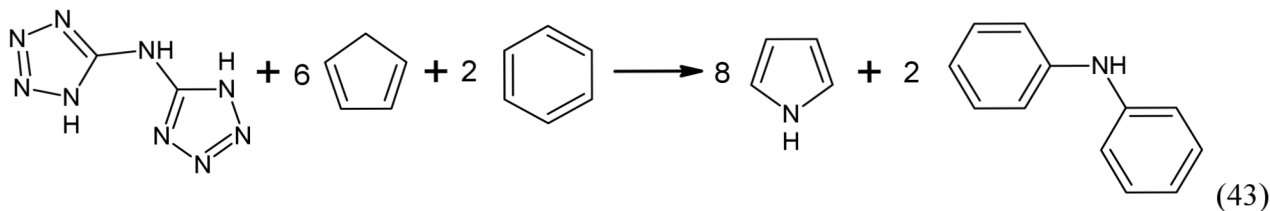
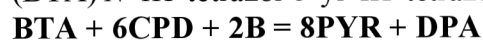
(AT) 1*H*-tetrazol-5-amin



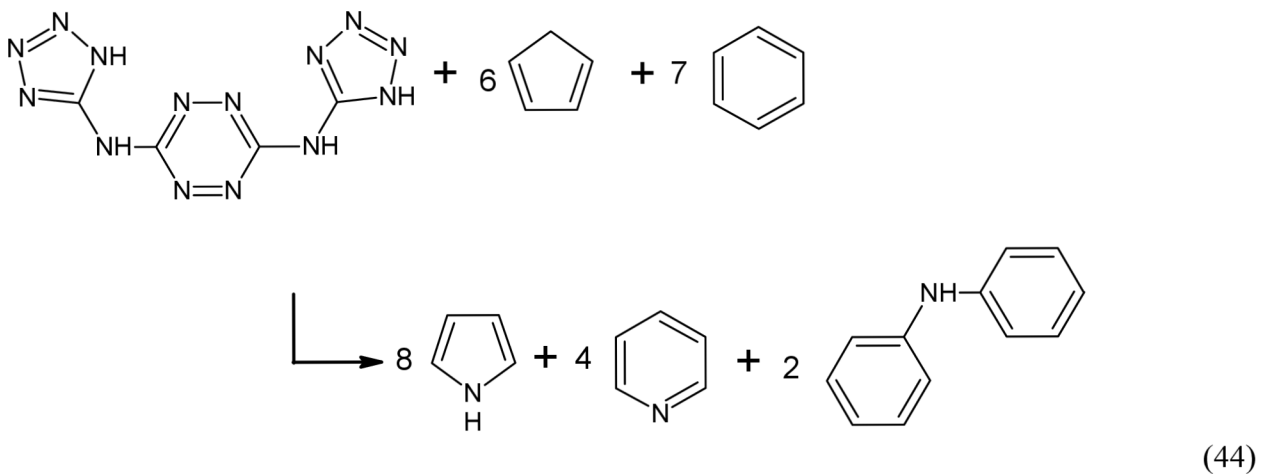
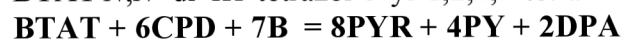
(BT) 1*H*,1'*H*-5,5'-bitetrazol



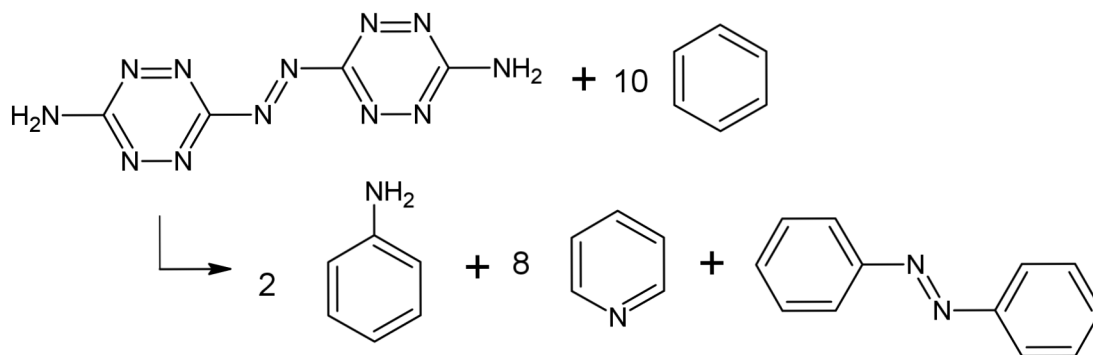
(BTA) *N*-1*H*-tetrazol-5-yl-1*H*-tetrazol-5-amin



BTAT *N,N'*-di-1*H*-tetrazol-5-yl-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin

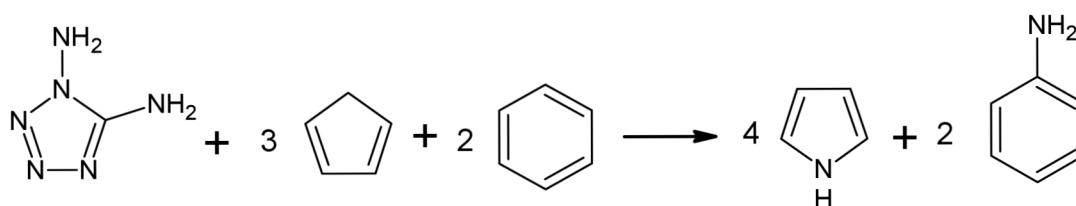


(DAAT) 6,6'-(*E*)-diazen-1,2-diylbis(1,2,4,5-tetrazin-3-amin):
DAAT + 10 B = 2 AN + 8 PY + AB



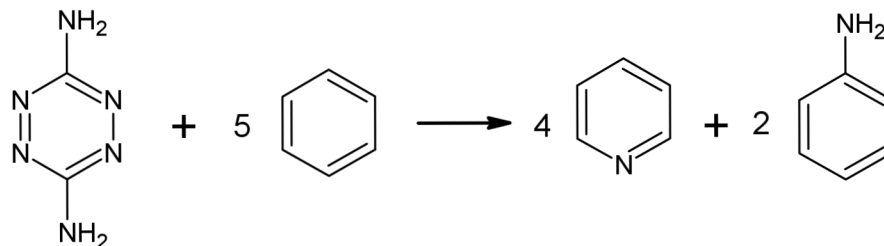
(45)

(DAT) 1*H*-tetrazol-1,5-diamin
DAT + 3CPD + 2B = 4PYR + 2AN



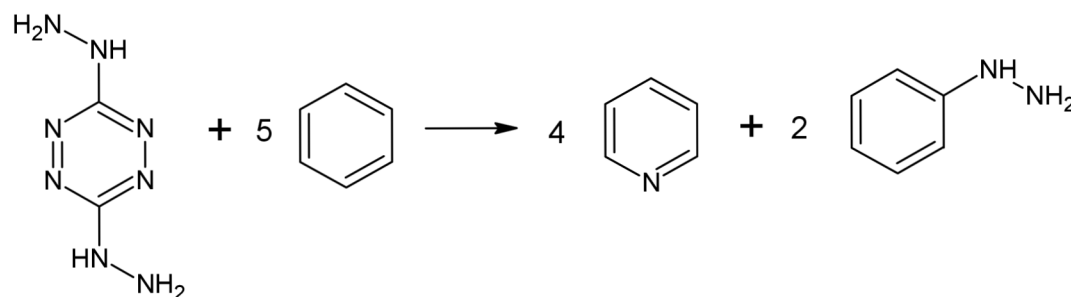
(46)

(DATz) 1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin
DATz + 5B = 4PY + 2AN



(47)

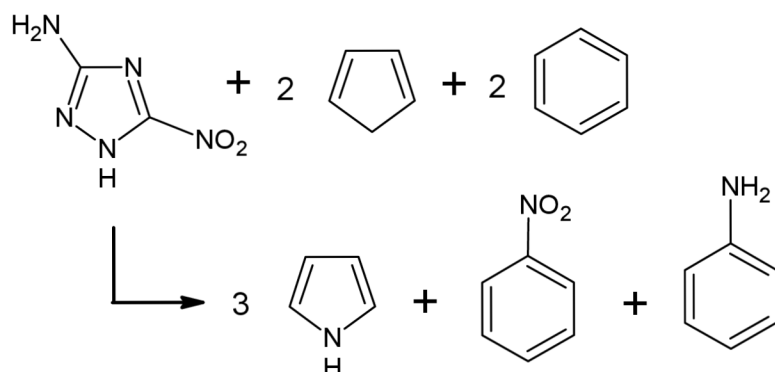
(DHT) 3,6-bis(hydrazino)-1,2,4,5-tetrazin
DHT + 5B = 4PY + 2PH



(48)

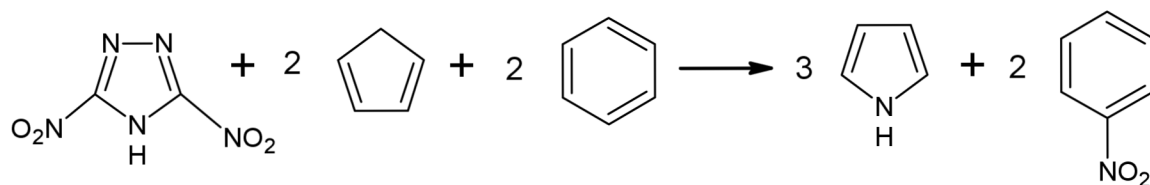
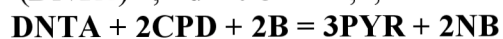
6.5 ALTERNATIVNÍ ISODESMICKÉ REAKCE PRO NO₂-HNEM

(5-ANTA) 5-nitro-1*H*-1,2,4-triazol-3-amin



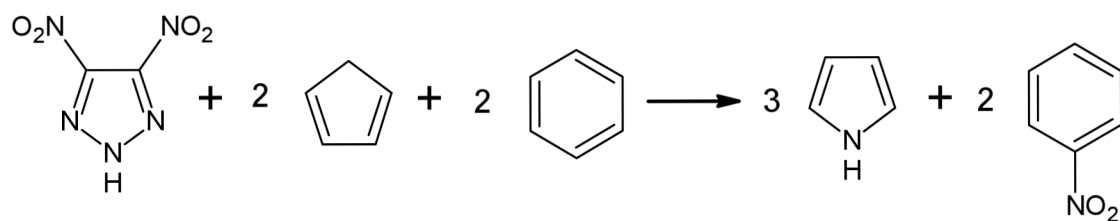
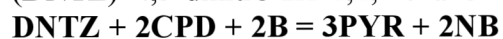
(49)

(DNNTA) 3,5-dinitro-4*H*-1,2,4-triazol



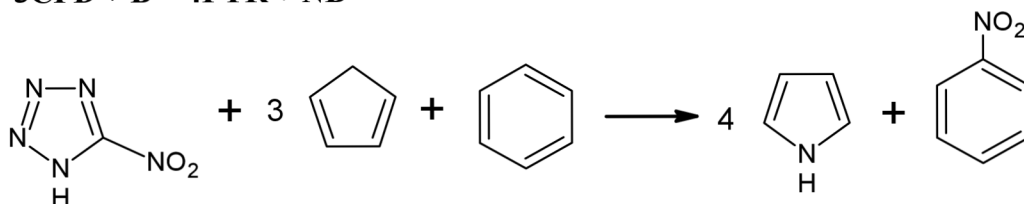
(50)

(DNNTZ) 4,5-dinitro-2*H*-1,2,3-triazol



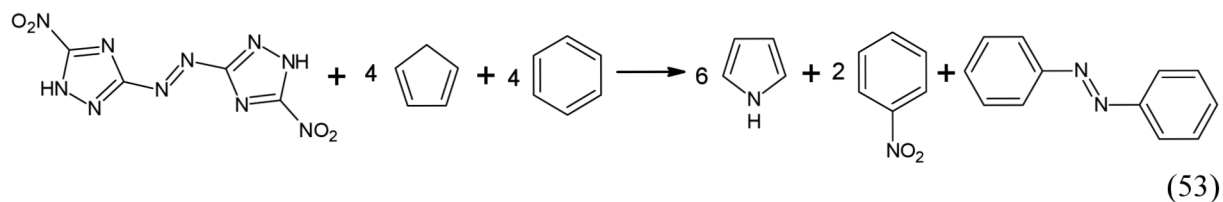
(51)

(NT) 5-nitro-1*H*-tetrazol

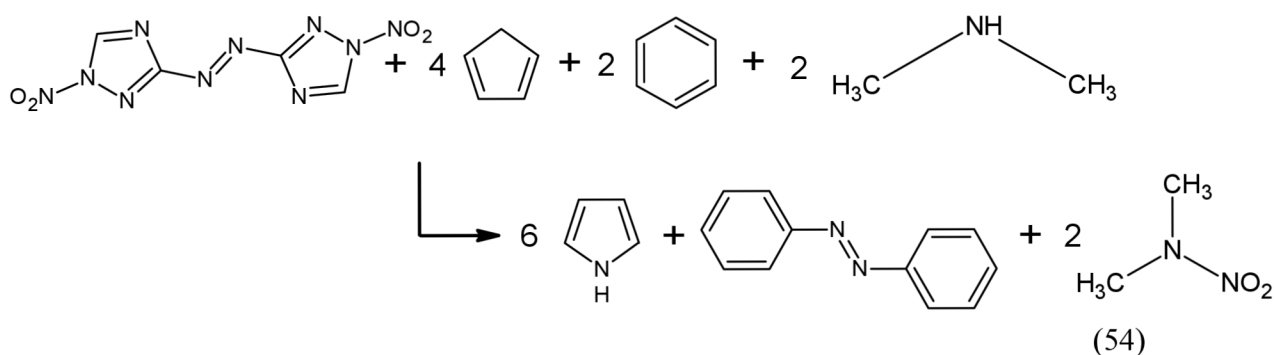


(52)

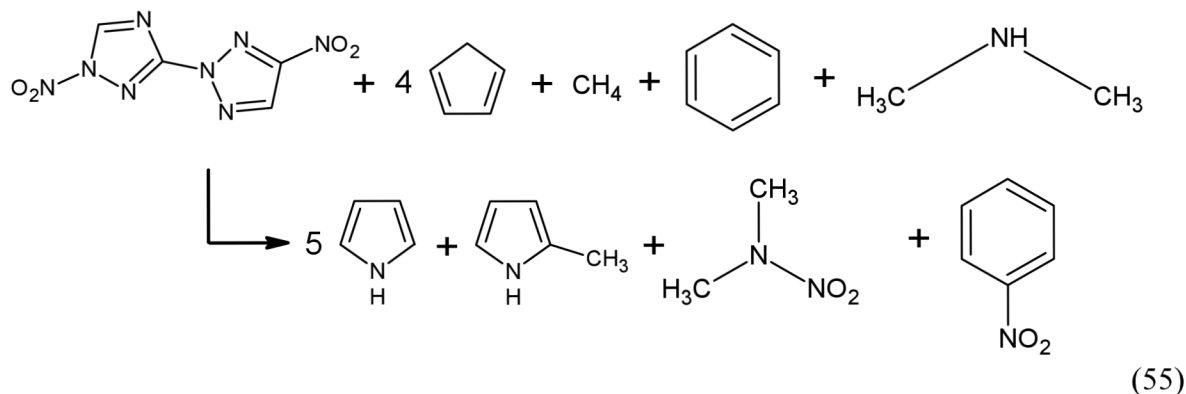
(C-DNAT) 3,3'-(*E*)-diazen-1,2-diylbis(5-nitro-1*H*-1,2,4-triazol)
C-DNAT + 4CPD + 4B = 6PYR + 2NB + AB



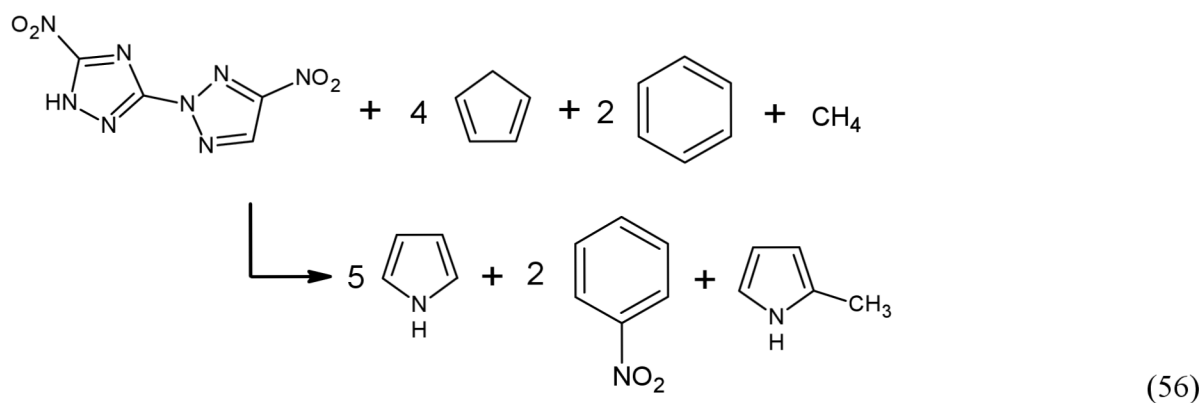
(N-DNAT) 3,3'-(*E*)-diazen-1,2-diylbis(1-nitro-1*H*-1,2,4-triazol)
N-DNAT + 4CPD + 2B + 2DMA = 6PYR + AB + 2DMNA



(CN-DNBT) 4-nitro-2-(1-nitro-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)-2*H*-1,2,3-triazol
CN-DNBT + 4CPD + M + B + DMA = 5PYR + MPYR + DMNA + NB

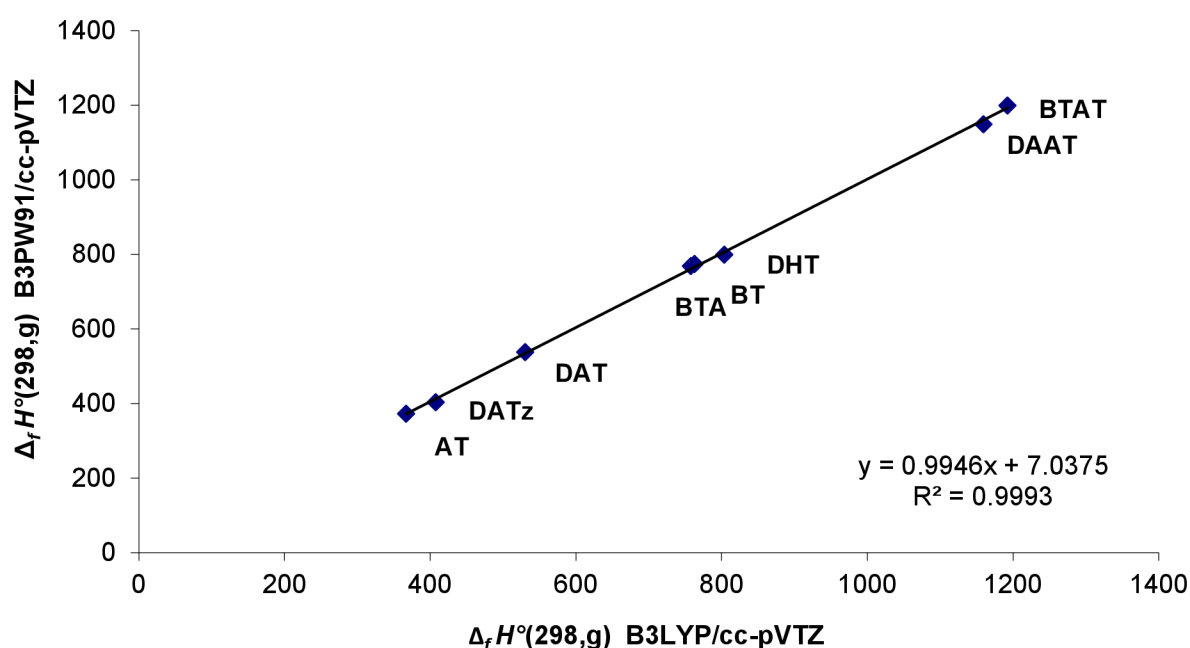


(CC-DNBT) 4-nitro-2-(5-nitro-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)-2*H*-1,2,3-triazol
CC-DNBT + 4CPD + 2B + M = 5PYR + 2NB+ MPYR



K dosaženým výsledkům slučovací entalpie, bylo nutné provést následující sady výpočetních postupů. Nejprve je nezbytné sestavení alternativních isodesmických rovnic (viz kapitola 6.1 a 6.2), kde na levé i pravé straně rovnice jsou srovnatelně velké struktury, které mají totožný počet všech atomů na obou stranách a v zásadě zachované vazby i velikost fragmentů. Dílčí fragmenty jsou struktury, u nichž jsou známa data slučovacích entalpií s dostatečnou přesností. Takže vlastní hodnoty HNEM nejsou zkresleny, tak velkou hrubou chybou. Vzhledem k různým hodnotám slučovacích entalpií v dostupných databázích, je nesmírně důležité dbát na vhodný výběr těchto hodnot. Rozdíly u různých složitějších struktur jsou i v řádech stovek $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, což samozřejmě není uspokojující. V horším případě nejsou známy vůbec.

6.6 POSOUZENÍ PŘIMĚŘENOSTI FUNKCIONÁLU



Obr. 6.7

Vzájemné porovnání funkcionalů B3LYP a B3PW91

Na Obr. 6.7 je možné srovnat oba použité funkcionaly B3LYP a B3PW91 v rámci výpočtu slučovací entalpie pro H-HNEM. Na první pohled je patrný vysoký stupeň korelace těchto dvou funkcionalů, směrnice lineární závislosti je 0,9946, míra těsnosti 0,9993 a absolutní posun 7,0375. Výsledky patrné z grafu se liší pouze o malý konstantní posun $7,0375 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; z tohoto důvodu byl zvolen pro ostatní výpočty funkcional B3LYP. Funkcional B3LYP je obecně znám jako velmi praktický díky své univerzalitě a přesnosti pro výpočet termochemických vlastností organických sloučenin [74]. Všechny funkcionaly, včetně B3, GGA, reprodukují i experimentálně pozorované trendy v anizotropii A tensoru s rostoucí strukturálním zkreslením [86].

6.7 VÝPOČET HODNOT ELEKTRONOVÝCH ENERGIÍ STUDOVANÝCH HNEM

V moji předchozí práci bylo předmětem studium pěti a šestičlenných heterocyklických struktur, jakožto základních stavebních kamenů HNEM. Optimální bázi vyplynula na základě různých sad výpočtů ve srovnání shodnosti spočtených dat s dostupnými experimentálními výsledky a časovou náročností báze cc-pVTZ. Volba funkcionálu byla předurčená stejně, na funkcionály B3LYP a B3PW91 pro srovnání. Funkcionál B3LYP je velmi praktický pro DFT díky své univerzalitě použití na organické struktury. Takže sestavené isodesmické rovnice by již byly, funkcionál s bázi taktéž, nyní je nutné si spočíst elektronovou energii, energii nulového bodu a tepelnou korekci entalpie. Vypočtené hodnoty elektronových energií při 0 K, korekce na energii nulového bodu *ZPE* a termické korekce entalpie *TCH* pro fragmenty HNEM struktur jsou sumarizovány v Tabulkách 6.10 a 6.11. Energie elektronů je uváděna v atomových jednotkách, korekce v $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, je z důvodu přehlednosti, pakliže bychom a.u. převedli na jednotky $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ získali bychom data v řádech milionů ($1 \text{ a.u.} = 2625,4734 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tabulka 6.10

B3LYP/cc-pVTZ elektronové E_{el} [a.u.], *ZPE* a *TCH* [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] korekce fragmentů HNEM

B3LYP/cc-pVTZ			
Zkratka	E_{el}	<i>ZPE</i>	<i>TCH</i>
44-BPY	-495,546848	414,6046	439,7067
AB	-572,959712	500,1523	531,0859
AN	-287,711436	303,8016	320,9766
BP	-463,4664869	476,4219	502,1467
DPA	-518,833540	519,3714	546,5401
IND	-347,883588	368,1636	387,3880
M	-40,538282	117,2252	127,2343
PH	-343,047981	352,0121	372,9003
B	-232,333417	263,5859	277,5697
PY	-248,373209	232,6486	246,3338
CPD	-194,174000	242,1199	255,4950
PYR	-210,249004	216,2418	229,1228
DMH	-190,559737	285,8262	302,8649
NB	-436,911578	270,4277	290,7508
MPYR	-249,571253	288,4216	303,4525
DMA	-135,219925	241,0605	255,2579
DMNA	-339,789345	248,5932	268,7993
PYO	-323,567535	243,7543	259,4915
AZB	-648,171633	514,2532	546,7927

Tabulka 6.11B3PW91/cc-pVTZ elektronové E_{el} [a.u.], ZPE a TCH [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] korekce fragmentů HNEM

B3PW91/cc-pVTZ			
Zkratka	E_{el}	ZPE	TCH
44-BPY	-495,337971	414,4012	439,6454
AB	-572,717530	500,2362	531,1921
AN	-287,592268	304,2135	321,3443
BP	-463,272140	476,2096	502,0527
DPA	-518,617739	519,6246	546,7638
IND	-347,741631	368,2330	387,5045
M	-40,521245	117,1574	127,1707
PH	-342,907037	352,6721	373,4642
B	-232,234970	263,5709	277,5842
PY	-248,267573	232,6381	246,3646
CPD	-194,094763	242,0430	255,4496
PYR	-210,163863	216,7495	229,5712
DMH	-190,483136	286,1402	303,1977

Tabulky elektronové korekce fragmentů HNEM vypočtené pomocí B3PW91/cc-pVTZ a B3LYP/cc-pVTZ se liší hodnotami za desetinnou čárkou.

Fragmenty HNEM jsou vypočítané a stejným způsobem se vypočtou struktury H-HNEM i NO_2 -HNEM. Data jsou sestavena sestupně dle snižujících se hodnot elektronové energie pro snazší srovnání.

Tabulka 6.12B3LYP/cc-pVTZ elektronové E_{el} [a.u.], ZPE a TCH [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] korekce H- HNEM

B3LYP/cc-pVTZ			
Zkratka	E_{el}	ZPE	TCH
AT	-313,730124	167,0060	182,2318
DAT	-369,049814	202,2920	219,4281
DATz	-407,213852	222,8642	243,2936
BT	-515,499101	195,6489	216,0353
DHT	-517,834623	297,1516	320,0066
BTA	-570,874607	238,9976	262,8480
DAAT	-811,925402	328,1908	365,4270
BTAT	-921,501224	368,2334	405,7790

Tabulka 6.13B3PW91/cc-pVTZ elektronové E_{el} [a.u.], ZPE a TCH [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] korekce H- HNEM

B3PW91/cc-pVTZ			
Zkratka	E_{el}	ZPE	TCH
AT	-313,604799	168,4453	183,4955
DAT	-368,903081	203,8730	220,7959
DATz	-407,046549	223,9748	244,3456
BT	-515,292344	197,6454	217,9112
DHT	-517,624110	298,5972	321,3468
BTA	-570,646568	241,2859	264,8866
DAAT	-811,587838	330,3862	367,3668
BTAT	-921,128497	371,1742	408,4944

Elektronové energie samotných H-HNEM struktur vypočtené pomocí B3PW91/cc-pVTZ a B3LYP/cc-pVTZ vycházejí v rámci posloupnosti stejně. Dá se konstatovat, že elektronové energie jsou adekvatní velikosti struktur.

Tabulka B3LYP/cc-pVTZ elektronové korekce pro NO_2 - HNEM je taktéž sestavena sestupně dle hodnoty E_{el} .

Tabulka 6.14B3LYP/cc-pVTZ elektronové E_{el} [a.u.], ZPE a TCH [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] korekce NO_2 - HNEM

B3LYP/cc-pVTZ			
Zkratka	E_{el}	ZPE	TCH
NT	-462,903514	128,9424	146,7261
ANTA	-502,290786	206,3811	228,4838
DNTA	-651,454541	166,4977	191,3221
DNTZ	-651,437862	168,6809	193,6004
CC-DNBT	-892,575222	271,3536	303,4175
CN-DNBT	-892,547198	268,9118	303,4581
C-DNAT	-1002,089202	297,1340	336,3975
N-DNAT	-1002,031174	291,6332	331,1683

6.8 VÝPOČET HODNOT REAKČNÍCH ENTALPIÍ STUDOVANÝCH HNEM

V této kapitole, která je zaměřena na postup výpočtu reakční entalpie, jsou zobrazené postupné výsledky výpočtů reakční energie a následně reakční entalpie spočtené DFT metodou B3LYP a B3PW91 za použití báze funkce cc-pVTZ, v Tabulce 6.15 metodou B3PW91 v Tabulce 6.16 pro H-HNEM a v Tabulce 6.17 pro NO_2 -HNEM

Tabulka 6.15B3LYP/cc-pVTZ reakční energie $\Delta_r H^\circ(298)$ isodesmických reakcí H-HNEM

B3LYP/cc-pVTZ					
Zkratka	$\Delta_r E_{el}$	$\Delta_r ZPE$	$\Delta_r TCH$	$\Delta_r E_0$	$\Delta_r H^\circ(298)$
[kJ·mol ⁻¹]					
AT	-320,07	11,82	11,18	-308,26	-308,89
DAT	-473,22	16,75	17,39	-456,47	-455,82
DATz	-91,29	-2,60	-3,85	-93,89	-95,14
BT	-652,65	30,82	30,98	-621,83	-621,67
DHT	-228,65	19,54	23,28	-209,12	-205,37
BTA	-630,46	30,42	28,57	-600,04	-601,89
DAAT	-285,35	4,89	2,59	-280,45	-282,76
BTAT	-716,24	33,22	29,66	-683,02	-686,58

První sloupec $\Delta_r E_{el}$ udává reakční elektronovou energii vzniklou rozdílem součtů produktů a součtu reaktantů elektronové energie. Následující dva sloupce jsou reakční korekce. Čtvrtý sloupec udává reakční celkové energie $\Delta_r E_0$, které byly vypočteny pomocí reakční elektronové energie se zahrnutím korekce reakční energie nulového bodu $\Delta_r ZPE$. Posledním sloupcem je reakční entalpie $\Delta_r H^\circ(298)$ isodesmických reakcí, která byla získána součtem reakční elektronové energie s termickou korekcí entalpie $\Delta_r TCH$.

Tabulka 6.16B3PW91/cc-pVTZ reakční energie $\Delta_r H^\circ(298)$ isodesmických reakcí H-HNEM

B3PW91 /cc-pVTZ					
Zkratka	$\Delta_r E_{el}$	$\Delta_r ZPE$	$\Delta_r TCH$	$\Delta_r E_0$	$\Delta_r H^\circ(298)$
[kJ·mol ⁻¹]					
AT	-324,67	13,07	12,20	-311,60	-312,47
DAT	-479,62	18,28	18,66	-461,34	-460,96
DATz	-87,77	-2,85	-4,12	-90,61	-91,89
BT	-662,10	33,16	32,85	-628,94	-629,25
DHT	-224,23	19,44	23,12	-204,79	-201,11
BTA	-639,45	32,93	30,58	-606,52	-608,87
DAAT	-275,97	3,67	1,59	-272,30	-274,38
BTAT	-721,50	35,37	31,27	-686,13	-690,23

Tabulka 6.17B3LYP/cc-pVTZ reakční energie $\Delta_r H^\circ(298)$ isodesmických reakcí NO₂-HNEM

B3LYP/cc-pVTZ					
Zkratka	$\Delta_r E_{el}$	$\Delta_r ZPE$	$\Delta_r TCH$	$\Delta_r E_0$	$\Delta_r H^\circ(298)$
[kJ·mol ⁻¹]					
NT	-390,31	16,51	16,46	-373,80	-373,85
ANTA	-169,10	5,16	4,48	-163,93	-164,61
DNTA	-264,63	11,67	11,42	-252,96	-253,21
DNTZ	-308,42	9,49	9,14	-298,93	-299,28
CC-DNBT	-428,19	26,26	22,80	-401,94	-405,39
CN-DNBT	-478,82	29,39	23,12	-449,43	-455,70
C-DNAT	-414,88	18,50	18,67	-396,38	-396,21
N-DNAT	-521,34	25,38	24,62	-495,95	-496,72

Tabulka 6.10B3LYP/cc-pVTZ reakční entalpie $\Delta_r H^\circ(298)$ isodesmických reakcí H-HNEM

B3LYP/cc-pVTZ			
Zkratka	$\Delta_f H^\circ(E_{el})$	$\Delta_f H^\circ(E_0)$	$\Delta_f H^\circ(298)$
[kJ·mol ⁻¹]			
AT	355,70	367,52	366,89
DAT	512,95	529,69	530,34
DATz	411,34	408,74	407,49
BT	731,94	762,76	762,92
DHT	780,44	799,98	803,72
BTA	729,33	759,74	757,89
DAAT	1156,89	1161,78	1159,47
BTAT	1162,77	1195,99	1192,43

Tabulka 6.19B3PW91/cc-pVTZ reakční entalpie $\Delta_r H^\circ(298)$ isodesmických reakcí H-HNEM

B3PW91/cc-pVTZ			
Zkratka	$\Delta_f H^\circ(E_{el})$	$\Delta_f H^\circ(E_0)$	$\Delta_f H^\circ(298)$
[kJ·mol ⁻¹]			
AT	360,30	373,37	372,50
DAT	519,35	537,63	538,01
DATz	407,82	404,97	403,70
BT	741,39	774,55	774,23
DHT	776,02	795,47	799,14
BTA	738,32	771,26	768,90
DAAT	1147,51	1151,18	1149,10
BTAT	1168,03	1203,40	1199,31

Tabulka 6.20B3LYP /cc-pVTZ reakční entalpie $\Delta_r H^\circ(298)$ isodesmických reakcí NO₂-HNEM

B3LYP/cc-pVTZ			
Zkratka	$\Delta_f H^\circ(E_{el})$	$\Delta_f H^\circ(E_0)$	$\Delta_f H^\circ(298)$
[kJ·mol ⁻¹]			
NT	407,44	423,95	423,90
ANTA	215,92	221,08	220,40
DNTA	292,95	304,62	304,37
DNTZ	336,74	346,23	345,88
CC-DNBT	583,28	609,54	606,08
CN-DNBT	651,61	681,00	674,72
C-DNAT	739,96	758,46	758,63
N-DNAT	881,82	907,20	906,43

6.9 VÝPOČET SLUČOVACÍCH ENTALPIÍ STUDOVANÝCH HNEM

Vypočtené hodnoty slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298, \text{g})$ v plynném stavu pomocí alternativních isodesmických rovnicí budou následně porovnány s relevantními hodnotami slučovacích entalpií v pevné fázi $\Delta_f H^\circ(298, \text{s})$ s databázovými hodnotami. Výsledková část je rozdělena zvláště pro H-HNEM a NO₂-HNEM.

6.9.1 Výpočet hodnot slučovacích entalpií studovaných H- HNEM

Z hodnot prezentovaných v následující tabulce 6.21 jsou srovnány hodnoty slučovacích entalpií v pevném stavu, jak výpočetně pomocí isodesmických rovnic, tak pomocí experimentálních dat získaných z dostupných databází, taktéž v pevném stavu. Původní hodnota byla získána v plynném stavu a převedena na pevnou, z důvodu porovnání s databázovými daty.

Tabulka 6.21

Shrnutí všech dat slučovací entalpie pro H-HNEM [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Zkratka	B3LYP	B3PW91	B3LYP	B3PW91	Databázové hodnoty [12]
	$\Delta_f H^\circ(298, \text{g}) \text{cal}$		$\Delta_f H^\circ(298, \text{s}) \text{cal}$		$\Delta_f H^\circ(298, \text{s})$
AT	366,89	372,50	214,31	215,23	207,82
BT	762,92	774,23	531,23	537,98	531,70
BTA	757,89	768,90	527,23	533,69	524,00
BTAT	1192,43	1199,31	874,99	879,48	882,82
DAAT	1159,47	1149,10	848,61	839,15	861,90
DAT	530,34	538,01	345,12	348,19	310,37
DATz	407,49	403,70	246,80	240,29	297,90
DHT	803,72	799,14	563,91	557,99	535,55

Pro lepší přehlednost jsou data shrnuta pro každý funkcionál zvláště v Tabulkách 6.22 a 6.23 jsou vypočtené entalpie porovnány s tabelovanou hodnotou a je zde uveden rozdíl jak v $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, tak i v procentech.

Tabulka 6.22

B3LYP/cc-pVTZ slučovací entalpie H-HNEM [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Zkratka	$\Delta_f H^\circ(298, \text{s})$	Rozdíl	M.h.	nN	%N	$\Delta_f H^\circ(298, \text{s}) \text{cal/M.h.}$
AT	214,31	3,12%	85,07	5	82	2,52
BT	531,23	-0,08%	138,09	8	81	3,85
BTA	527,23	0,62%	153,11	9	82	3,44
BTAT	874,99	-0,89%	248,17	14	79	3,53
DAAT	848,61	-1,54%	220,16	12	76	3,85
DAT	345,12	11,20%	100,08	6	84	3,45
DATz	246,80	-17,5%	112,09	6	75	2,20
DHT	563,91	5,29%	142,12	8	79	3,97

Tabulka 6.22 udává slučovací entalpie s procentuálním rozdílem s tabelovanou hodnotou. Hodnoty dosahují rozdílu 17.5%, což je velmi uspokojivý výsledek.

Z tabulky 6.22 vyplývá zajímavá skutečnost, která je v rozporu s obecně přijatým pravidlem.

Jedná se o obecné pravidlo nárůstu slučovací entalpie na molekulové hmotnosti, respektive na počtu atomu dusíku v molekule. Z posledního sloupce je patrné po provedení výpočtu poměru slučovací entalpie ku jednotce hmotnosti $\Delta_f H^\circ(298,s)/M.h.$ zvýšených hodnot u struktur BT, DAAT, DHT a to nejvyšší hodnoty 3,94; 3,85; 3,85. Teoreticky by měla mít nejvyšší hodnotu poměru $\Delta_f H^\circ(298,s)/M.h.$ struktura BTAT se 14 atomy dusíku v molekule a molekulovou hmotností $248,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vyšší hodnoty tohoto poměru mají však struktury s nižším počtem atomu dusíku - BT (nN=8), DAAT (nN=12) a s DHT (nN=8) nejvyšší hodnotou. Platí to i pro experimentální data z databáze po přepočtu.

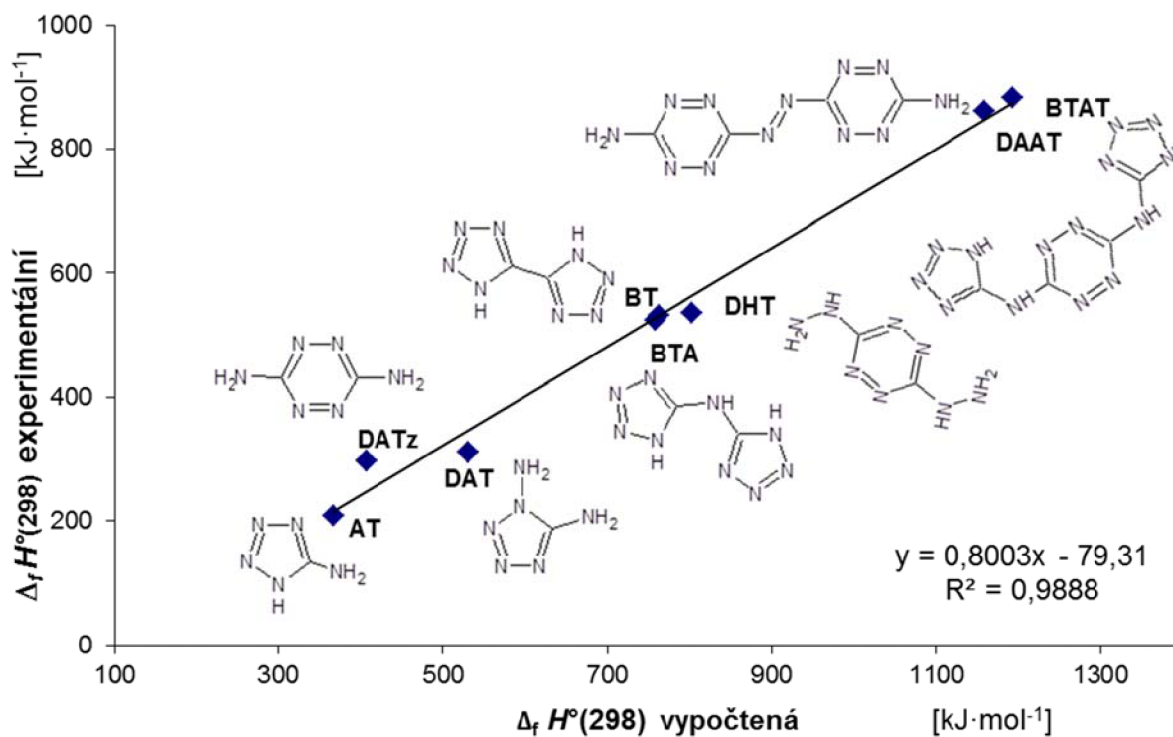
Mohu tedy na tento jev pouze poukázat, protože vysvětlení by vydalo na samostatnou kvantovou studii. Hodnoty slučovacích entalpií vypočtené pomocí funkcionálu B3PW91 vykazují v Tabulce 6.23 výsledek rozdílu oproti tabelované hodnotě do 20 %

Tabulka 6.23

B3PW91/cc-pVTZ slučovací entalpie H-HNEM [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Zkratka	$\Delta_f H^\circ(298,s)$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Rozdíl [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Rozdíl %
AT	215,23	7,41	5,3%
BT	537,98	6,28	1,18%
BTA	533,69	9,69	1,85%
BTAT	879,48	-3,34	-0,38%
DAAT	839,15	-22,75	-2,64%
DAT	348,20	37,82	12,19%
DATz	240,29	-57,61	-19,34%
DHT	557,99	22,44	4,19%

Pokud se podíváme na Tabulku 6.21 je patrné, že po přepočtu plynných hodnot na pevné se hodnoty razantně neliší. Hodnoty slučovacích entalpií jsou u obou funkcionálů s chybou od tabelované hodnoty v rozmezí do 20 %. Což na teoretickou hodnotu je dobrý výsledek. Potvrzuje, že alternativní isodesmické rovnice byly sestaveny správně. Pro potvrzení faktu je grafické znázornění na obrázku 6. 8.



Obr. 6.8

Graf závislosti B3LYP/cc-pVTZ slučovací entalpií $\Delta_f H^\circ(298)$ v pevné a plynné fázi, porovnání experimentálních dat s vypočtenými

Grafické znázornění porovnání slučovací entalpií experimentálních dat s vypočtenými platné pro H-HNEM struktury poukazuje svým koeficientem determinace $R^2=0,9888$ na výbornou konzistenci dat. Z grafu je evidentní správné sestavení isodesmických rovnic, které dávají použitelný teoretický výsledek.

6.9.2 Výpočet hodnot slučovacíh entalpií studovaných NO₂-HNEM

Tabulka 6.24

B3LYP/cc-pVTZ slučovací entalpie NO₂-HNEM [kJ·mol⁻¹]

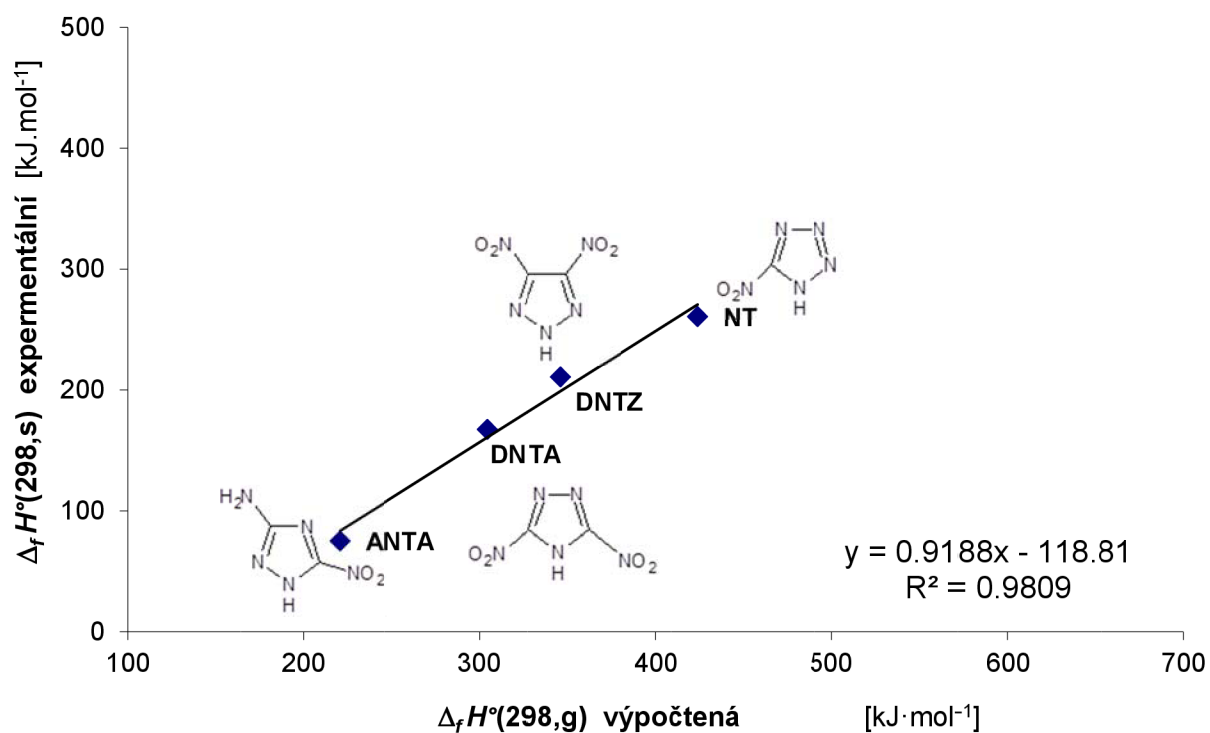
Zkratka	<i>Vypočtené isodesmicky</i>	Přepočtené z gas na solid	Databázové hodnoty [12]
	$\Delta_f H^\circ(298, g) \text{ cal}$	$\Delta_f H^\circ(298, s) \text{ cal}$	$\Delta_f H^\circ(298, s) \text{ exp}$
ANTA	220,40	95,43	75,31
DNTA	304,37	162,90	167,36
DNTZ	345,88	196,25	210,87
NT	423,90	258,94	260,66
C-DNAT	758,63	243,90	317,98
N-DNAT	906,43	427,29	394,97
CC-DNBT	606,08	54,61	36,06
CN-DNBT	674,72	139,79	116,58

Tabulka 6.24 shrnuje výpočty slučovacíh entalpií pro monocyklické a bicyklické triazoly. U struktury ANTA platí pravidlo, že kombinace substituentů s amino a nitroskupinami umožňují inter- a intramolekulární vodíkové můstky, které stabilizují molekulu a zvyšují tím hustotu krystalů [87]. V porovnání s databázovými hodnotami se daří lépe hodnotám monocyklických triazolů, které se liší maximálně o 27 %. Z grafické závislosti na Obrázku 6.9 je patrná kompatibilita dat díky koeficientu determinace $R^2=0,9809$, který je dostatečně vysoký. Domnívám se, že z výsledku patrného z tohoto grafu je možné predikovat data s dostatečnou přesností, aniž bychom znali jiné termochemické a fyzikální parametry. Bohužel z Tabulky 6.25 je také patrné, že u bicyklických triazolů bylo dosaženo horších výsledků než u monocyklických. Grafické znázornění bicyklických triazolů je na Obrázku 6.10. Koeficient determinace je nižší než u monocyklických a dosahuje hodnoty $R^2=0,9124$. Korelace v tomto případě je na první pohled evidentně horší, jedná se sice o bicykly, ale nejsou chemicky rovnocenné. Skupina struktur DNBT a DNAT se od sebe prokazatelně liší navázáním přes N=N přemostěním, které hraje důležitou roli v rámci struktury. U těchto struktur je tedy patrná role sféricity, která je menší, proto jsou interakce dost nehomogenní. Mezimolekulární interakce velmi ovlivňují hodnoty slučovací entalpie. Dá se proto konstatovat, že ačkoli zde srovnáváme jiné typy struktur mezi sebou, dostáváme velmi uspokojivý výsledek koeficientu determinace pro vypočítané slučovací entalpie.

Tabulka 6.25

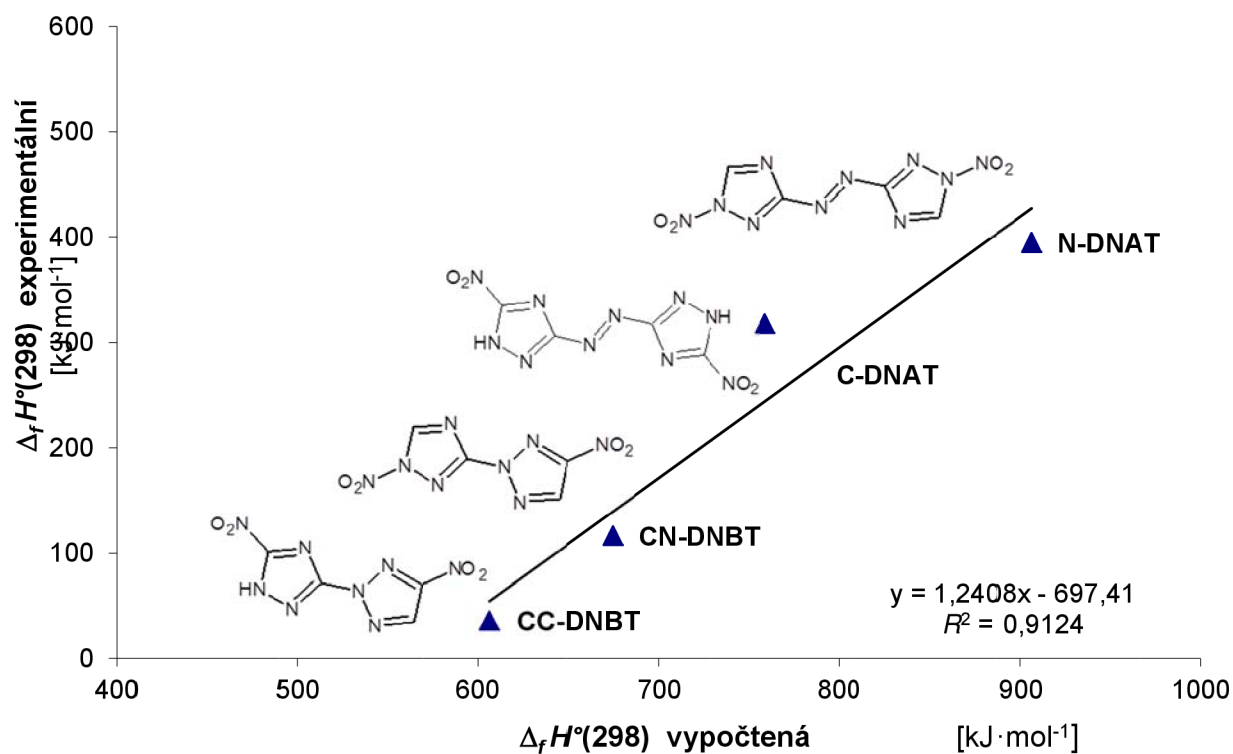
B3LYP/cc-pVTZ slučovací entalpie NO₂-HNEM [kJ·mol⁻¹]

Zkratka	$\Delta_f H^\circ(298, s)$ [kJ·mol ⁻¹]	Rozdíl [kJ·mol ⁻¹]	Rozdíl %
ANTA	95,43	20,12	26,73%
DNTA	162,90	-4,46	-2,67%
DNTZ	196,25	-14,62	-6,93%
NT	258,94	-1,72	-0,66%
C-DNAT	243,90	-74,08	-23,30%
N-DNAT	427,29	32,32	8,18%
CC-DNBT	54,61	18,55	51,45%
CN-DNBT	139,79	23,21	19,91%



Obr. 6.9

Graf závislosti B3LYP/cc-pVTZ slučovacích entalpií $\Delta_f H^\circ(298)$ v pevné a plynné fázi, porovnání experimentálních dat s vypočtenými u monocyklických triazolů



Obr. 6.10

Graf závislosti B3LYP/cc-pVTZ slučovací entalpií $\Delta_f H^\circ(298)$ v pevné a plynné fázi, srovnání experimentálních dat se spočtenými u bicyklických triazolů

Tabulka 6.26

Vypočtená slučovací entalpie HNEM [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] pomocí programu Gaussian dle metody CBS-4m

Zkratka	Vypočtené hodnoty $\Delta_f H^\circ(298,s)$			Databázové hodnoty [12]
	Joback ^a	Trouton's law ^a	Isodesmicky ^b	Exp.
AT	326,39	314,83	215,23	207,82
BT	671,12	687,01	537,98	531,70
BTA	713,36	----	533,69	524,00
BTAT	918,1	1259,04	879,48	882,82
DAAT	968,47	1038,3	839,15	861,90
DAT	----	----	348,20	310,37
DATz	396,36	372,90	240,29	297,90
DHT	522,27	560,47	557,99	535,55
ANTA	84,97	----	95,43	75,31
DNTA	134,18	----	162,90	167,36
DNTZ	236,01	----	196,25	210,87
NT	269,7	----	258,94	260,66
C-DNAT	402,27	----	243,90	317,98
N-DNAT	482,12	----	427,29	394,97
CC-DNBT	189,46	207,802	54,61	36,06
CN-DNBT	555,29	617,844	139,79	116,58

^a program Gaussian, metoda CBS-4m, Univerzita Tel Aviv, realizovala sl. Adva Zehavi

^b DFT metoda B3LYP/cc-pVTZ pomocí alternativních isodesmických rovnic, SPARTAN'10 WinP

Slučovací entalpie vypočtené pomocí metody CBS-4m^a:

Pro výpočet slučovací entalpie v pevné fázi byla použita rovnice 57, jako entalpie sublimační byla aproximována Troutonovým zákonem (58) [88]. U struktur, u nichž nebyla teplota tání, bylo teplo sublimace, odhadnuto s použitím metody Joback [89].

$$\Delta_f H^\circ(g, m) = H(\text{molecule}) - \sum H^\circ(\text{atoms}) + \sum \Delta_f H^\circ(\text{atoms}) \quad (57)$$

$$\Delta_f H^\circ(s) = \Delta_f H^\circ(g) - (\Delta H_{\text{sub}}) \quad (58)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H [\text{J mol}^{-1}] = 188 T_m [\text{K}] \quad (59)$$

Data uvedená v Tabulce 6.26 byla vypočtena^a v Izraeli na Tel Avivské Univerzitě studentkou Advou Zehavi pomocí programu Gaussian dle metody CBS-4m dle Jobacka a Troutonova zákona [88,89]. Pro výpočet dle Troutonova zákona je nutné znát teplotu tání a hustotu látky. Jak je patrné ze sloupce, u některých zkoumaných struktur tyto parametry nejsou dostupné.

Porovnáním vypočtených slučovacích entalpií různými metodami s databázovými hodnotami je zřejmé, že nejbližší experimentálním hodnotám jsou naše hodnoty. Lze tedy konstatovat, že naše metoda alternativních isodesmických rovnic poskytla dobré výsledky.

7 ZÁVĚR

Předložená disertační práce vychází z klasického přístupu Hehrehho [52] k isodesmickým reakcím, který zachovává pouze stejný počet atomů na levé i pravé straně isodesmické rovnice, ale už se nesnaží zachovat přibližně velikost molekul na obou stranách rovnice. Z hlediska velkého strukturálního rozdílu molekul na levé a pravé straně rovnice dle Hehrehho jsme tento přístup považovali za nevyvážený a modifikovali jsme jej na metodu „alternativní isodesmické reakce“ (metoda AIR - molekuly na obou stranách rovnice jsou přibližně stejných velikostí a skeletální podobnosti). Výpočty na bázi AIR byly realizovány pomocí DFT metody B3LYP/cc-pVTZ a B3PW91/cc-pVTZ. Takto byly získány hodnoty slučovacích entalpií v plynné fázi vysokodusíkatých energetických materiálů HNEM, a to z řady monocyklických a bicyklických triazolů, jakož i ze struktur složených z tetrazolů a tetrazinů. Na Tel Avivské Univerzitě byl v rámci spolupráce souběžně proveden tentýž výpočet pro tytéž heterocykly pomocí programu Gaussian, metody CBS-4m (Joback, Troutonův zákon). Porovnáním výsledků obou pracovišť s publikovanými daty se ukazuje, že metoda AIR dává reálnější výsledky; relativně vysoká kompatibilita výstupů AIR metody s experimentálními hodnotami by měla umožnit predikci slučovacích entalpií s dostatečnou přesností, aniž bychom znali jiné termochemické a fyzikální parametry. Také aplikace pomocí této metody získaných slučovacích entalpií ve výpočtu detonačních charakteristik dle metody Kamlet-Jacobse u studovaných heterocyklů poskytla reálné hodnoty těchto parametrů.

8 PŘEHLED POUŽITÝCH ZDROJŮ

-
- [1] S. Zeman, P. Vávra, Energetické materiály – současnost a trendy vývoje výbušnin, *Chemické listy* 2010, 104, 791-797.
- [2] T. M. Klapoetke, *Chemistry of High-Energy Materials*, de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, 2011.
- [3] P. W. Cooper, *Explosives Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
- [4] Brown G. I.: *The Big Bang. A History of Explosives*. Sutton Publ., Thrupp 2005.
- [5] Akhavan J.: *The Chemistry of Explosives*. 2nd Edn. RSC, Cambridge 2004.
- [6] Urbanski T.: *Chemie a technologie výbušnin*. I, II a III. díl. SNTL, Praha 1959.
- [7] Klapötke T. M.: *Chemistry of high-energy materials*. De Gruyter, New York 2011.
- [8] Meyer R., Köhler J., Homburg A.: *Explosives*. 6th Edn. Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- [9] Cooper P. W., Kurowski S. R.: *Technology of explosives*. Wiley, New York 1996.
- [10] Zeman S.: *Technologie energetických materiálů* I. UP FCHT, Pardubice 2007.
- [11] Bartošková M.: *Energetické materiály s vysokým obsahem dusíku*. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2009.
- [12] *ICT – Thermochemical Database*. Fraunhofer Inst. Chem. Technol., Pfintzal 2004.
- [13] Agrawal J. P., Hodgson R. D.: *Organic Chemistry of Explosives*. Wiley, Chichester 2007.
- [14] Vávra P.: *Teorie výbušnin*. FCHT, UP Pardubice, Pardubice 2008.
- [15] N. Cohen, S. W. Benson, *Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods*, *Chem. Rev.* 1993, 93(7), 2419-2438
- [16] J. O. Hirschfelder, Determination of intermolecular forces, *J. Chem. Phys* 1965, 43, S199-S201.
- [17] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*, John Willey, Inc., 1968.
- [18] A. I. Kitajgorodskij, *Molekuljarnye krystally*, Izdat. Nauka, Moskva, 1971.
- [19] D. Klasovítý, S. Zeman, A. Růžička, M. Jungová, M. Roháč: *cis-1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole (BCHMX), its properties and initiation reactivity*. *Journal of Hazardous Materials* 164(2-3), 954-961 (2009).
- [20] C. J. Eckhardt, A. Gavezzotti, Computer simulations and analysis of structural and energetic features of some crystalline energetic materials, *J. Phys. Chem., B* 111, 2007, 3430.
- [21] Hohenberg, P., Kohn, W., 1964, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, 136, B864.
- [22] Murray J. S., Politzer P. : The electrostatic potential: an overview. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2011, 1, 153-163.
- [23] Bulat F. A., Toro-Labbé A., Brinck T., Murray J. S., Politzer P. : Quantitative analysis of molecular surfaces : areas, volumes, electrostatic potentials and average local ionization energies. *J. Mol. Model.*, 2010, 16, 1679-1691.

-
- [24] Politzer P., Murray J. S.: Molecular electrostatic potentials in the computational characterization of energetic compounds. *Proc. 9th New Trends Res. Energet. Mater.*, 65-74. Pardubice, Czech Republic 2006.
- [25] Murray, J. S.; Politzer, P.: Statistical analysis of the molecular surface electrostatic potential: an approach to describing noncovalent interactions in condensed phases. *J. Mol. Struct: THEOCHEM*, 1998, 425(1-2), 107-114.
- [26] Politzer, P.; Murray, J. S.: Representation of condensed phase properties in terms of molecular surface electrostatic potentials. *Trends Chem. Phys.*, 1999, 7, 157-168.
- [27] Politzer, P.; Murray, J. S. Computational prediction of condensed phase properties from statistical characterization of molecular surface electrostatic potentials. *Fluid Phase Equilib.*, 2001, 185 (1-2), 129-137.
- [28] Politzer, P.; Murray, J. S.; Peralta-Inga, Z.: Molecular surface electrostatic potentials in relation to noncovalent interactions in biological systems. *Int. J. Quant. Chem.*, 2001, 85(6), 676-684.
- [29] Bartošková, M.; Friedl, Z. The Relationship Between the Heats of Formation and the Molecular Electrostatic Potentials of Polyazaarenes. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, roč. 10, č. 1, s. 103-112. ISSN: 1733- 7178
- [30] Boddu V., Redner P.: Energetic materials-thermophysical properties, predictions, and experimental measurements, CRC Press, 2010, ISBN:978-1-4398-3513-5
- [31] Bednařík K., Friedl Z.: Syntheses of Aromatic Nitro Compounds Relating to Biodegradation of Isomeric Trinitrotoluenes. *Chem. Listy* 2002, 96, S260.
- [32] Picka K., Friedl Z.: Phytotoxicity of Some Toluene Nitroderivatives and Products of Their Reduction. *Fresenius Environ. Bull.* 2004, 13, 789-794.
- [33] Bečanová J., Šimek Z., Friedl Z.: Determination of trinitrotoluenes and products of their biotransformation using liquid chromatography and capillary electrophoresis. *Chem. Listy* 2005, 99, S121-123.
- [34] Bednařík K., Friedl Z.: Theoretical QSAR study of polynitro derivatives of toluene. *Chem. Listy* 2005, 99, S514-516.
- [35] Bednařík K., Friedl Z.: Toxicity of toluene polynitro derivatives and products of their biotransformation: A QSAR study. *Fresenius Environ. Bull.* 2005, 14, 813-817.
- [36] Bečanová J., Friedl Z., Šimek Z.: Extraction and Determination of Trinitrotoluenes and Products of Their Biotransformation in Soil Samples. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2009, 89(8-12), 785-797. ISSN 0306-7319.
- [37] Bečanová J., Friedl Z., Šimek Z.: Identification and Determination of Trinitrotoluenes and Their Degradation Products Using Liquid Chromatography – Electrospray Ionisation Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectry.* 2010, 291, 133-139. ISSN 1387-3806
- [38] Borkowski A., Szala M., Wolicka D.: Influence of 1,2,4,5-tetrazine derivatives on growth of bacterial consortium isolated from soil, *Chemistry and Ecology*, Vol.27, No.1, February 2011, 57-68
- [39] N.Alderson et al., Environmental, Health, and Safety Research Needs For Engineered Nanoscale Material, The National Nanotechnology Initiative, September 2006

-
- [40] Rothstein L. R., Petersen R.: Predicting high explosive detonation velocities from their composition and structure (I). *Propellants Explos.* 1979, 4, 56-60.
- [41] Rothstein L. R.: Predicting high explosive detonation velocities from their composition and structure (II). *Propellants Explos.* 1981, 6, 91-93.
- [42] Keshavarz M. H., Mofrad R. T., Alamdari R. F., Moghadas M. H., Mostofizadeh A. R., Sadeghi H.: Velocity of detonation at any initial density without using heat of formation of explosives. *J. Hazard. Mater.* 2006, A 137, 1328-1332.
- [43] Keshavarz M. H.: Determining heats of detonation of non-aromatic energetic compounds without considering their heats of formation, *J. Hazard. Mater.* 2006, 142, 54-57.
- [44] Keshavarz M. H.: Reliable estimation of performance of explosives without considering their heat contents. *J. Hazard. Mater.* 2007, 147, 826-831.
- [45] Kamlet M. J., Jacobs S. J.: Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives. *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 23-35; Kamlet M. J., Ablard J. E.: Chemistry of detonations. II. Buffered equilibria. *ibid.* 1968, 48, 36-42; Kamlet M. J., Dickinson C.: Chemistry of detonations. III. Evaluation of the simplified calculational method for Chapman-Jouguet detonation pressures on the basis of available experimental information. *ibid.* 1968, 48, 43-50.
- [46] Keshavarz M. H.: Theoretical prediction of condensed phase heat of formation of nitramines, nitrate esters, nitroaliphatics and related energetic compounds. *J. Hazard. Mater.* 2006, A 136, 145-150.
- [47] Keshavarz M. H., Sadeghi H.: A new approach to predict the condensed phase heat of formation in acyclic and cyclic nitramines, nitrate esters and nitroaliphatic energetic compounds. *J. Hazard. Mater.* 2009, 171, 140-146.
- [48] Keshavarz M. H.: A simple procedure for calculating condensed phase heat of formation of nitroaromatic energetic materials. *J. Hazard. Mater.* 2006, A 136, 425-431.
- [49] Keshavarz M. H.: Predicting condensed phase heat of formation of nitroaromatic compounds. *J. Hazard. Mater.* 2009, 169, 890-900.
- [50] Sikder A. K., Maddala G., Agrawal J. P., Singh H.: Important Aspects of Behaviour of Organic Energetic Compounds: A Review. *J. Hazard. Mater.* 2001, A 84, 1-26.
- [51] Muthurajan H., Sivabalan R., Talawar M. B., Anniyappan M., Venugopalan S.: Prediction of heat of formation and related parameters of high energy materials. *J. Hazard. Mater.* 2006, A 133, 30-45.
- [52] Hehre W. J.: A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. Wavefunction, Irvine 2003.
- [53] Osmont A., Catoire L., Gökalp I., Yang V.: Ab Initio Quantum Chemical Predictions of enthalpies of Formation, Heat Capacities, and Entropies of Gas-Phase Energetic Compounds. *Combust. Flame* 2007, 151, 262-273.
- [54] Politzer P., Murray J. S., Grice M. E., Desalvo M., Miller E.: Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation. *Mol. Phys.* 1997, 91, 923-928.
- [55] Rice B. M., Pai S. V., Hare J.: Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations. *Combust. Flame* 1999, 118, 445-458.

-
- [56] Politzer P., Lane P., Concha M. C.: Computational Approaches to Heats of Formation, in: *Energetic Materials, Part 1: Decomposition, Crystal and Molecular Properties* (Politzer P. A., Murray J. S., Eds.), p. 247. Elsevier, Amsterdam 2003
- [57] Byrd E. F. C., Rice B. M.: Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations. *J. Phys. Chem. A* 2006, *110*, 1005- 1013.
- [58] Rice B. M., Byrd E. F. C., Mattson W. D.: Computational Aspects of Nitrogen-Rich HEDMs. In: High Energy Density Materials. (Klapötke T. M., Ed.) *Structure and Bonding* 2007, *125*, 153-194.
- [59] Hehre W. J., Ditchfield R., Radom L., Pople J. A.: Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. V. Molecular theory of bond separation. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, *92*, 4796-4801.
- [60] Friedl Z.: Electrostatic Effects on Disproportionation Equilibria: Dihalogeno and Methyl Derivatives of Benzene. *Can. J. Chem.* 1984, *62*, 2337-2339.
- [61] Ponomarev D. A., Takhistov V. V.: What are isodesmic reactions? *J. Chem. Educ.* 1997, *74*, 201-203.
- [62] Stull D. R., Westrum E. F., Jr., Sinke G. C.: *Khimicheskaya Termodynamika Organicheskikh Soedinenii*. Izd. Mir, Moskva 1971.
- [63] Li J., Huang Y., Dong H.: Theoretical Calculation and Molecular Design for High Explosives: Theoretical Study on Polynitropyrazines and Their *N*-Oxides. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2004, *29*, 231-235.
- [64] Abou-Rachid H., Song Y., Hu A., Dudiy S., Zybin S. V., Goddard III W. A.: Predicting solid-state heats of formation of newly synthesized polynitrogen materials by using quantum mechanical calculations. *J. Phys. Chem. A* 2008, *112*, 11914-11920.
- [65] Jaidann M., Roy S., Abou-Rachid H., Lussier L.-S.: A DFT theoretical study of heats of formation and detonation properties of nitrogen-rich explosives. *J. Hazard. Mater.* 2010, *176*, 165-173.
- [66] Matulis V. E., Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Elkind P. D., Sukhanov G. T., Bazyleva A. B., Zaitsau D. H.: Theoretical study of gas-phase formation enthalpies and isomerism for 4(5)-nitro-1,2,3-triazole and its *N*-alkyl derivatives and experimental determination of formation enthalpy for 2-methyl-4-nitro-1,2,3-triazole. *J. Mol. Chem. (Theochem)* 2008, *854*, 18-25.
- [67] Williams C. I., Whitehead M. A.: Aromatic nitrogen heterocyclic heats of formation: a comparison of semiempirical and ab initio treatments. *J. Mol. Chem. (Theochem)* 1997, *393*, 9-24.
- [68] Böhm S., Exner O.: Are calculated enthalpies of formation sometimes more reliable than experimental? A test on alkyl substituted benzoic acids. *J. Comput. Chem.* 2006, *27*, 571-577.
- [69] Quantum chemistry composite methods [on line], [cit. 16. 3. 2011]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_chemistry_composite_methods>.
- [70] Rogers D. W.: *Computational chemistry using the PC*. Wiley, New York 2003.
- [71] Spartan'08 for Windows. Tutorial and user's guide. Wavefunction, Irvine, USA 2009.

-
- [72] Ohlinger W. S., Klunzinger P. E., Deppmeier B. J., Hehre W. J.: Efficient calculation of heats of formation. *J. Phys. Chem. A* 2009, *113*, 2165-2175.
- [73] NIST Standard Reference Database, Number 69, 2008. NIST Chemistry Web Book [online], [cit. 1. 3. 2011]. Dostupné z: < <http://webbook.nist.gov/chemistry/> >.
- [74] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd ed. Wiley, 2001. ISBN: 3-527-30372-3
- [75] Dunning Jr. T.H., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations.I. The atoms boron through neon and hydrogen." *J. Chem. Phys* 90 (1989) 1007-23.
- [76] Čárský, P.; Urban M., *Ab initio výpočty v chemii po 28 letech* Chem. Listy 102, 865–872, 2008
- [77] Bartošková, M. *Termochemie polydusíkatých heterocyklických sloučenin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 61 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.
- [78] Bartošková, M.; Friedl, Z. The Relationship Between the Heats of Formation and the Molecular Electrostatic Potentials of Polyazaarenes. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, roč. 10, č. 1, s. 103-112. ISSN: 1733- 7178
- [79] SPARTAN'10 WinP 64 bit, Wavefunction, Irvine 2010.
- [80] Murray J. S., Lane P., Politzer P. : Relationships between impact sensitivities and molecular surface electrostatic potentials of nitroaromatic and nitroheterocyclic molecules. *Mol. Phys.* 1995, *85*, 1-8.
- [81] Pexa M., Friedl Z.: Relationship between bond disproportionation energy and molecular surface electrostatic potential. *Proc. 14th New Trends Res. Energet. Mater.*, 893-899. Pardubice, Czech Republic 2011.
- [82] Pexa M., Friedl Z.: Relationships between reactivity and molecular electrostatic potential of nitroaromatic energetic materials. *Chem. Listy* 2011, *105*, s944.
- [83] Murray J. S., Seminario J. M., Politzer P.: A computational study of the structures and electrostatic potentials of some azines and nitroazines. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 1989, *187*, 95-108.
- [84] Soscun H. J., Aray Y., Murgich J., Hinchliffe A.: Ab initio study of the molecular electrostatic potential of monocyclic and bicyclic azines. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 1994, *307*, 1-8.
- [85] Silva G. da, Moore E. E., Bozzelli J. W.: Quantum chemical study of the structure and thermochemistry of the five-membered nitrogen-containing heterocycles and their anions and radicals. *J. Phys. Chem. A* 2006, *110*, 13979-13988.
- [86] Munzarová, M., Kaupp M.: A density functional study of EPR parameters for vanadyl complexes containing schiff base ligands. *J. Phys. Chem. B*, American Chemical Society, 2001, roč. 105, č. 50, s. 12644-12652. ISSN 1089-5647.
- [87] Simpson, Pagoria, Mitchel, Coon, Synthesis, Properties and Performance of the High Explosive ANTA, *Propelants, Explosives, Pyrotechnics* 19, 174-179 (1994)
- [88] Westwell M.S., Searle M.S., Wales D.J., Williams D.H., Empirical Correlations between Thermodynamic Properties and Intermolecular Forces, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, *117*, 5013.

-
- [89] Joback K.G., Reid R.C., "Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions", *Chem. Eng. Commun.*, 57, 233–243, 1987

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

5-ANTA	3-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-amin
a.u.	atomová jednotka [2625,4734 kJ.mol ⁻¹]
AB	(<i>E</i>)-difenyldiazén; azobenzen
AM1	Austin Method 1
AN	anilin
AT	1 <i>H</i> -tetrazol-5-amin
AIR	alternativní isodesmické reakce
B	benzen
BP	černý střelný prach
BT	1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -5,5'-bitetrazol
BTA	<i>N</i> -1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl-1 <i>H</i> -tetrazol-5-amin
BTAT	<i>N,N</i> -di-1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin
CC	coupled cluster
C-DNAT	3,3'-(<i>E</i>)-diazén-1,2-diylbis(5-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol)
CC-DNBT	4-nitro-2-(5-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl)-2 <i>H</i> -1,2,3-triazol
CN-DNBT	4-nitro-2-(1-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl)-2 <i>H</i> -1,2,3-triazol
CPD	cyklopenta-1,3-dien
D	detonační rychlost
12-DA	pyridazin
13-DA	pyrimidin
14-DA	pyrazin
DAAT	6,6'-(<i>E</i>)-diazén-1,2-diylbis(1,2,4,5-tetrazin-3-amin)
DAT	1 <i>H</i> -tetrazol-1,5-diamin
DATz	1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin
12-DAZ	1 <i>H</i> -pyrazol
13-DAZ	1 <i>H</i> -imidazol
DHT	3,6-bis(hydrazino)-1,2,4,5-tetrazin
DFT	Teorie hustotního funkcionálu (Density Functional Theory)
DNTA	3,5-dinitro-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol
DNTZ	4,5-dinitro-2 <i>H</i> -1,2,3-triazol
<i>E</i>_{el}	elektronová energie
<i>E</i>₀	celková elektronová energie
Δ<i>E</i>_{el}	reakční elektronová energie
Δ<i>E</i>₀	reakční celková elektronová energie
Δ<i>E</i>_{BSR}	energie reakce separace vazeb
Δ<i>E</i>_{DISP}	energie dispropocionální reakce
EMs	Energetické materiály (Energetic Materials)
ESP, RESP	molekulový povrch kruhového elektrostatického potenciálu
Δ_a <i>H</i>^o(298)	atomizační entalpie
Δ_{det} <i>H</i>^o(298)	detonační entalpie
Δ_f <i>H</i>^o(298)	slučovací entalpie
Δ_r <i>H</i>^o(298)	reakční entalpie
HE	hexazin
HMX	(oktogen); 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan
HNEM	high-nitrogen energetic compounds
HNIW	(CL-20); 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan
HOF	slučovací entalpie (heat of formation)
IEM	Insensitive energetic (explosive) material; necitlivý energetický materiál
LA	azid olovnatý

LLM-105	PZO; 3,5-dinitropyrazin-2,6-diamin-1-oxid
LOVA	Low-vulnerability ammunition; nízko-zranitelná munice
LS	trinitroresorcinát olovnatý
M	methan
MF	fulminát rtuťnatý
MNDO	Modified Neglect of Differential Overlap
N-DNAT	3,3'-(<i>E</i>)-diazen-1,2-diylbis(1-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol)
NG	nitroglycerin
NT	5-nitro-1 <i>H</i> -tetrazol
PE	pentazin
PEZ	pentazol
PM3	Parameterization Method 3
PY	pyridin
PYR	1 <i>H</i> -pyrrol
Q	výbuchové teplo [kJ.kg ⁻¹]
RDX	(hexogen); 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan
123-TA	1,2,3-triazin
124-TA	1,2,4-triazin
135-TA	1,3,5-triazin
TAT	2,4,6-triazido-1,3,5-triazin
123-TAZ	1 <i>H</i> -1,2,3-triazol
124-TAZ	1 <i>H</i> -1,2,4-triazol
125-TAZ	2 <i>H</i> -1,2,3-triazol
134-TAZ	4 <i>H</i> -1,2,4-triazol
TCH	teplotní korekce entalpie
1234-TE	1,2,3,4-tetrazin
1235-TE	1,2,3,5-tetrazin
1245-TE	1,2,4,5-tetrazin
Tetrazen	(3 <i>E</i>)-4-(1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)tetraz-3-en-2-carboximidamid
1234-TEZ	1 <i>H</i> -tetrazol
1235-TEZ	2 <i>H</i> -tetrazol
ZPE	energie nulového bodu

10 VYBRANÁ PUBLIKAČNÍ ČINNOST

Semináře, kurzy

BARTOŠKOVÁ, M., FRIEDL, Z. Vztah mezi slučovací entalpií a molekulárním elektrostatickým potenciálem vysokodusíkatých azinů. In *Analýza organických látek v životním prostředí 2012*. Český Těšín: 2Theta, **2012**, s. 482-487. ISBN: 978-80-86380-65-0.

BARTOŠKOVÁ, M., ZEMAN, S. Výpočet slučovacích entalpií polyazaarenů kvantově - chemickým způsobem. *Sborník přednášek z 11. ročníku semináře 14. 10. – 16. 10. 2013*. Český Těšín: Ing. Václav Helán - 2 THETA, **2013**, s. 110-124. ISBN: 978-80-86380-70-4.

BARTOŠKOVÁ, M., ZEMAN, S ; Energetické materiály budoucnosti, Zajištění kvality analytických výsledků 2015, Sborník přednášek, **2015**, s.159-162, Ing. Václav Helán - 2 THETA Český Těšín, ISBN 978-80-86380-75-9

Konference

BARTOŠKOVÁ, M.; FRIEDL, Z. Relationship between heat of formation and molecular electrostatic potential of high-nitrogen azines. In *Studentská odborná konference CHEMIE A SPOLEČNOST, Sborník abstraktů*. Brno: Fakulta chemická, **2012**. s. 28-32. ISBN: 9788021444263

BARTOŠKOVÁ, M.; FRIEDL, Z. High-nitrogen heteroaromatics: Relationship between heat of formation and molecular electrostatic potential. In *Proceedings of the 15 th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*. Pardubice: University of Pardubice, **2012**. s. 444-449. ISBN: 9788073954802

BARTOŠKOVÁ, M., ZEMAN, S.; *Calculating heat of formation of some High nitrogen energetic materials using DFT*, Sborník abstraktů Chemie je život-studentská konference, Brno: VUT v Brně FCH, **2014**, s. 161-166, ISBN: 978-80-214-5077-6

Publikace v impaktovaných časopisech

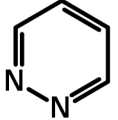
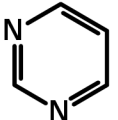
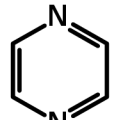
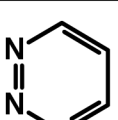
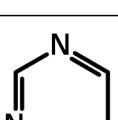
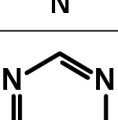
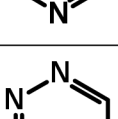
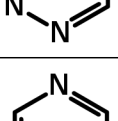
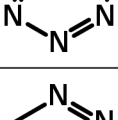
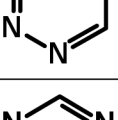
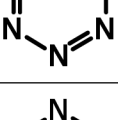
BARTOŠKOVÁ, M.; FRIEDL, Z. The Relationship Between the Heats of Formation and the Molecular Electrostatic Potentials of Polyazaarenes. *Central European Journal of Energetic Materials*, **2013**, roč. 10, č. 1, s. 103-112. ISSN: 1733- 7178

YAN, Q. - KÜNZEL, M. - ZEMAN, S. - SVOBODA, R. - BARTOŠKOVÁ, M. The effect of molecular structure on thermal stability, decomposition kinetics and reaction models of nitric esters. *Thermochimica Acta*, **2013**, vol. 566, no. N, s. 137-148. ISSN: 0040-6031

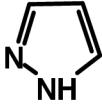
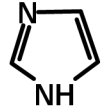
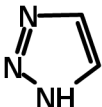
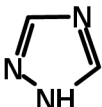
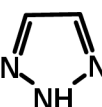
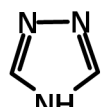
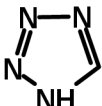
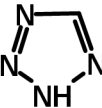
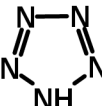
QI-LONG, Y.; ZEMAN, S.; JIAN-GUO, Z.; PIAO, H.; MUSIL, T.; BARTOŠKOVÁ, M. Multi-stage decomposition of 5-aminotetrazole derivatives: kinetics and reaction channels for the rate-limiting steps. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, roč. 16, č. 16, s. 383-393. ISSN: 1463-9076.

11 PŘÍLOHA

Tabulka P6.1 Přehled studovaných azinů

	12-DA 1,2-diazin pyridazin	Zkratka Název IUPAC	Molekulový vzorec Molekulová hmotnost CAS number	C₄H₄N₂ 80,0880 289-80-5
	13-DA 1,3-diazin pyrimidin			C₄H₄N₂ 80,0880 289-95-2
	14-DA 1,4-diazin pyrazin			C₄H₄N₂ 80,0880 290-37-9
	123-TA 1,2,3-triazin 1,2,3-triazin			C₃H₃N₃ 81,0760 289-96-3
	124-TA 1,2,4- triazin 1,2,4-triazin			C₃H₃N₃ 81,0760 290-38-0
	135-TA 1,3,5- triazin 1,3,5-triazin			C₃H₃N₃ 81,0760 290-87-9
	1234-TE 1,2,3,4-tetrazin 1,2,3,4-tetrazin			C₂H₂N₄ 82,0641 290-42-6
	1235-TE 1,2,3,5-tetrazin 1,2,3,5-tetrazin			C₂H₂N₄ 82,0641 592-59-6
	1245-TE 1,2,4,5-tetrazin 1,2,4,5-tetrazin			C₂H₂N₄ 82,0641 290-96-0
	PE pentazin pentazin			CHN₅ 83,0521 290-97-1
	HE hexazin hexazin			N₆ 84,0402 7616-35-5

Tabulka P6.2 Přehled studovaných azolů

	12-DAZ 1,2-Diazol <i>1H</i> -pyrazol	Zkratka Pracovní název IUPAC název	Molekulový vzorec: C₃H₄N₂ Molekulová hmotnost: 68,0773 CAS Number: 288-13-1
	13-DAZ 1,3-diazol <i>1H</i> -imidazol		C₃H₄N₂ 68,0773 288-32-4
	123-TAZ 1,2,3-triazol <i>1H</i> -1,2,3-triazol		C₂H₃N₃ 69,0653 288-36-8
	124-TAZ 1,2,4-triazol <i>1H</i> -1,2,4-triazol		C₂H₃N₃ 69,0653 288-88-0
	125-TAZ 1,2,5-triazol <i>2H</i> -1,2,3-triazol		C₂H₃N₃ 69,0653 288-35-7
	134-TAZ 1,3,4-triazol <i>4H</i> -1,2,4-triazol		C₂H₃N₃ 69,0653 288-88-0
	1234-TEZ 1,2,3,4--tetrazol <i>1H</i> -tetrazol		CH₂N₄ 70,0534 288-94-8
	1235-TEZ 1,2,3,5-tetrazol <i>2H</i> -tetrazol		CH₂N₄ 70,0534 --
	PEZ pentazol <i>1H</i> -pentazol		HN₅ 71,0414 289-19-0

ŽIVOTOPIS

Osobní údaje

Jméno a příjmení, titul: Monika Bartošková, Ing.
Datum narození: 8. 8. 1986
Stav: svobodná

Adresa: Křídlovická 45
60300 Brno

E-mail: bartoskova.m@centrum.cz

Telefon: +420 777 987 364

Vzdělání

2006 – 2009 Vysoké učení technické v Brně – bakalářské studium (Fakulta chemická, obor Chemie a technologie životního prostředí, téma bakalářské práce: *Energetické materiály s vysokým obsahem dusíku*)

2009-2011 Vysoké učení technické v Brně – magisterské studium (Fakulta chemická, obor Chemie a technologie životního prostředí, téma magisterské práce: *Termochemie polydusíkatých heterocyklických sloučenin*)

2011– dosud Vysoké učení technické v Brně – doktorské studium (Fakulta chemická, obor Chemie a technologie životního prostředí, téma disertační práce: *Termochemické vlastnosti vysokodusíkatých energetických materiálů*)

Znalosti

Jazykové znalosti:

Angličtina – aktivní (B2)
Francouzština – pasivní

Počítačové znalosti

Uživatelská znalost kancelářského balíku Microsoft Office:
Microsoft Word, Microsoft Excel, Microsoft Powerpoint – pokročilý

Další dovednosti:

Řidičský průkaz sk. B

2/2012-9/2015 laborantka v organické laboratoři FCH VUT Brno (práce na poloviční úvazek)

CURRICULUM VITAE

PERSONAL INFORMATION

Name: Monika Bartoskova
Address: 45 Kridlovicka, Brno, 603 00, Czech Republic
Telephone number: +420 515 545 669
Mobile telephone number: +420 777 987 364
Email address: bartoskova.m@centrum.cz
Nationality: Czech
Date of birth: August 8, 1986

WORK EXPERIENCE

February 2012 – present:

Laboratory technician in organic chemistry laboratory classes

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection

EDUCATION

- 2006 – 2009 **Brno University of Technology – Bachelor's study program**
(Faculty of Chemistry, Environmental chemistry,
Bachelor's thesis: *High nitrogen energetic materials*)
- 2009 – 2011 **Brno University of Technology – Master's study program**
(Faculty of Chemistry, Environmental chemistry,
Master's thesis: *Thermochemistry of high nitrogen heterocyclic compounds*)
- 2011 – present **Brno University of Technology – Doctoral study program**
(Faculty of Chemistry, Environmental chemistry,
Ph.D. thesis: *Thermochemical properties of high nitrogen energetic materials*), still not finished

Language Skills: Czech (mother tongue), English B2, French A2.

Skills: driving licence, IT skills: Microsoft Word, Microsoft Excel,
Microsoft Power Point – advanced user

Personal highlights: collaborative, inquisitive, resourceful, and responsible.