



Molécules énergétiques riches en azote nouvellement synthétisées:

Prédiction des chaleurs de formation

*H. Abou-Rachid
X. Lafleur-Lambert
L.-S. Lussier
RDDC Valcartier*

*A. Hu
Q-Science Inc., Brossard*

*J. Brisson
Université Laval, Québec*

Defence R&D pour la défense Canada – Valcartier

Rapport technique

DRDC Valcartier TR 2007-500

Mars 2008

Molécules énergétiques riches en azote nouvellement synthétisées:

Prédiction des chaleurs de formation

H. Abou-Rachid
X. Lafleur-Lambert
L.-S. Lussier
RDDC Valcartier

A. Hu
Q-Science Inc., Brossard

J. Brisson
Université Laval, Québec

R & D pour la défense Canada-Valcartier

Rapport technique

RDDC Valcartier TR 2007-500

Mars 2008

Auteure :

Hakima Abou-Rachid

Approuvé par :

Pierre Lessard
Chef de section, Matériaux énergétiques

Publication approuvée par :

Christian Carrier
Scientifique en chef

© Her Majesty the Queen as represented by the Minister of National Defence, 2008

© Sa majesté la reine, représentée par le ministre de la Défense nationale, 2008

Abstract

Conventional energetic materials such as RDX, TNT and ammonium perchlorate are more and more questioned by the international community because of their toxicity, both toward the environment and the users. Therefore, it is imperative to develop, for the future, other energetic materials with less impact on the health of our soldiers and the environment. The synthesis of new compounds that are rich in nitrogen and stable under ambient conditions could be an alternative. The synthesis of new compounds based on heterocyclic systems stabilized by aromatization could lead to additives that are rich in nitrogen, and characterized by positive heats of formation and high densities. The fast and precise evaluation by modeling of these important properties, namely heat of formation and density, would largely simplify the design process of these types of materials.

Seven recently synthesized [Garnier & al., *Synlett*, **3**, 0472 (2006)] novel 1,2,4-triazine-based compounds were selected for this purpose. For the validation of the model, a molecule (DAAT), similar to the seven other ones was selected because its experimental properties are known [Kerth & al., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **27**, 111 (2002)].

Résumé

De plus en plus, la communauté internationale conteste l'utilisation des matériaux énergétiques traditionnels tels le RDX, le TNT et le perchlorate d'ammonium, à cause de leur toxicité pour l'environnement et leurs utilisateurs. Il est donc impérieux de mettre au point de nouveaux matériaux énergétiques moins nocifs pour la santé de nos soldats et celle de l'environnement. Une solution pourrait être la synthèse de nouveaux composés riches en azotes et stables en conditions normales d'opération. Or, la synthèse de composés formés de systèmes hétérocycliques stabilisés par l'aromatisation nous offre des adduits fortement azotés et caractérisés par des chaleurs de formation positives et des densités élevées. Toutefois, le recours à la modélisation pour évaluer rapidement et précisément des propriétés importantes — la chaleur de formation et la densité — simplifierait grandement le processus de conception des matériaux de ce type.

Pour cette étude, nous avons choisi sept molécules nouvellement synthétisées à partir de la 1,2,4-triazine, [Garnier et coll., *Synlett*, **3**, 472 (2006)]. Pour valider le modèle théorique, nous avons choisi une autre molécule, le DAAT, dont les propriétés sont connues expérimentalement et dont la composition chimique ressemble à celle des sept autres molécules [Kerth et coll., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **27**, 111 (2002)].

Page laissée intentionnellement en blanc.

Executive summary

The search for new energetic materials (EM) that are more powerful, less sensitive or more harmless to the environment is a very active field of research. Indeed, the army of tomorrow will have to face challenges that will require energetic materials fulfilling specific constraints. For example, the increase in the range of a weapon will require the use of more powerful EMs with higher performance in terms of delivered energy. Moreover, these new ingredients will have to meet increasingly strict standards of vulnerability, without ignoring that to ensure sustainable training of the troops, these new molecules will have to be non-toxic and with no effect to the environment.

Such challenges will be difficult to meet since the requests sometimes seem contradictory. For instance, we require more performance as well as less sensitivity. To face such challenges it is thus imperative to develop tools that will facilitate our task and will allow us to make a selection among several candidates. Indeed, the synthesis of new energy materials is an expensive task which takes time and, moreover, generates an impressive quantity of waste which will have to be eliminated while respecting increasingly strict and expensive environmental standards. Furthermore, all these efforts could be pointless if the synthesized products do not meet the expected characteristics.

It would thus be interesting to be able to evaluate *a priori* certain characteristics of a compound. Two interesting characteristics in terms of delivered energy are heat of formation and density. Indeed, the heat of formation of a product makes it possible to calculate, using thermodynamic codes, the force of a gun powder or the specific impulse of a rocket motor; in other words, its performance. These two values are directly connected to the range of gun firings or a missile. Finally, heat of formation and density also make it possible to calculate the detonation velocity of an explosive, and thus its performance. This will avoid spending time and money on useless products and allow us to select only the most promising one.

This work precisely describes the efforts carried out with DRDC Valcartier by using computational chemistry in order to obtain *a priori* the densities and heats of formation of energetic materials of the future. In this work, computational chemistry methods have been applied to rich nitrogen molecules with promising characteristics in terms of burning rate acceleration and improvements in terms of vulnerability as well as toxicity of future EM formulations.

This innovating work opens the door for molecular simulation which will become a new tool for defence science and which will prove surely more useful in the future to meet the needs of the army of tomorrow in fields as varied as fire power, sustainable training of the troops and the health of the soldiers.

Abou-Rachid H., Lafleur-Lambert X., Lussier L.-S., Hu A. et Brisson J. 2008. *Molécules énergétiques riches en azote nouvellement synthétisées — prédiction des chaleurs de formation*. RDDC Valcartier TR 2007-500. Defence R&D Canada

Sommaire

La mise au point de nouveaux matériaux énergétiques plus puissants, moins sensibles et moins nocifs pour l'environnement est un des domaines de recherches les plus actifs. En effet, pour faire face aux défis de demain, l'armée devra disposer de matériaux énergétiques satisfaisant à des contraintes précises. Par exemple, l'allongement de la portée d'une arme exigera la découverte de matériaux énergétiques plus puissants et libérant plus d'énergie. Qui plus est, ces nouveaux matériaux devront satisfaire à des normes de plus en plus strictes au chapitre de leur vulnérabilité. En outre, pour assurer un entraînement soutenu pour nos troupes, ces nouvelles molécules devront être non toxiques et bénignes pour l'environnement.

De tels défis sont difficiles à relever, car ces exigences semblent parfois contradictoires. Par exemple, on souhaite une plus grande performance tout en désirant une sensibilité moindre. Pour répondre à ce défi, on devra créer des outils qui allégeront le travail du concepteur et lui permettront de choisir parmi plusieurs candidats. En effet, la mise au point de nouveaux matériaux énergétiques peut être coûteuse et fastidieuse, elle produit aussi une grande quantité de déchets qui devront être éliminés en respectant des normes environnementales de plus en plus strictes et onéreuses. De surcroît, ces efforts pourraient s'avérer inutiles si l'on constatait que les produits manufacturés ne possédaient pas les caractéristiques souhaitées ou prévues.

Il serait donc utile de pouvoir évaluer *a priori* certaines caractéristiques d'une substance, notamment les deux propriétés les plus importantes pour l'énergie délivrée : la chaleur de formation et la densité. La chaleur de formation d'un produit est un paramètre d'entrée des programmes de thermodynamique qui permettent de calculer la force d'une poudre à canon ou encore la poussée spécifique d'un moteur fusée. Ces deux propriétés influencent directement la portée des tirs au canon ou encore des missiles, en d'autres mots, leur performance. Finalement, la chaleur de formation et la densité permettent aussi de calculer la vitesse de détonation d'un explosif, donc son efficacité. La sélection préalable des produits les plus prometteurs, nous évite les pertes de temps et d'argent découlant de travaux sur de produits inadéquats.

Ce travail décrit les travaux de chimie numérique effectués à R & D pour la défense Canada – Valcartier visant à déterminer *a priori*, les densités et les chaleurs de formation de futurs matériaux énergétiques. Dans ce rapport, nous appliquons ces méthodes sur des molécules riches en azote ayant un fort potentiel d'accélération de la vitesse de combustion tout en présentant une vulnérabilité réduite et une toxicité faible et qui pourraient faire partie de futures formulations énergétiques.

Ces travaux innovateurs ouvrent la porte à la simulation moléculaire — un nouvel outil pour les sciences de la défense. Nous croyons que cet outil sera des plus utiles et pourra satisfaire les besoins de l'armée de demain dans des domaines aussi variés que la puissance de feu, l'entraînement soutenu des troupes et la santé des soldats.

Abou-Rachid H., Lafleur-Lambert X., Lussier L.-S., Hu A. et Brisson J. 2008. *Molécules énergétiques riches en azote nouvellement synthétisées — prédiction des chaleurs de formation*. RDDC Valcartier TR 2007-500. R et D pour la défense Canada.

Table des matières

Abstract.....	i
Executive summary	iii
Sommaire.....	iv
Table des matières	v
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux	vi
1. Introduction	1
2. Méthodologie.....	3
2.1 Détermination de l'enthalpie de formation en phase gazeuse	3
2.2 Détermination de l'enthalpie de sublimation.....	4
3. Résultats et discussions	8
3.1 Réactions isodesmiques.....	8
3.2 Méthode des atomes équivalents	11
3.3 Calcul des enthalpies de sublimation.....	15
4. Conclusion.....	20
Références	21
Annexe 1 –Protocole des calculs avec Dmol3 de Materials Studio	24
Annexe 2 – Détermination des C, H, N (avec Maple 10).....	25
Liste des symboles, abréviations, acronymes et sigles	26
Liste de distribution.....	27

Liste des figures

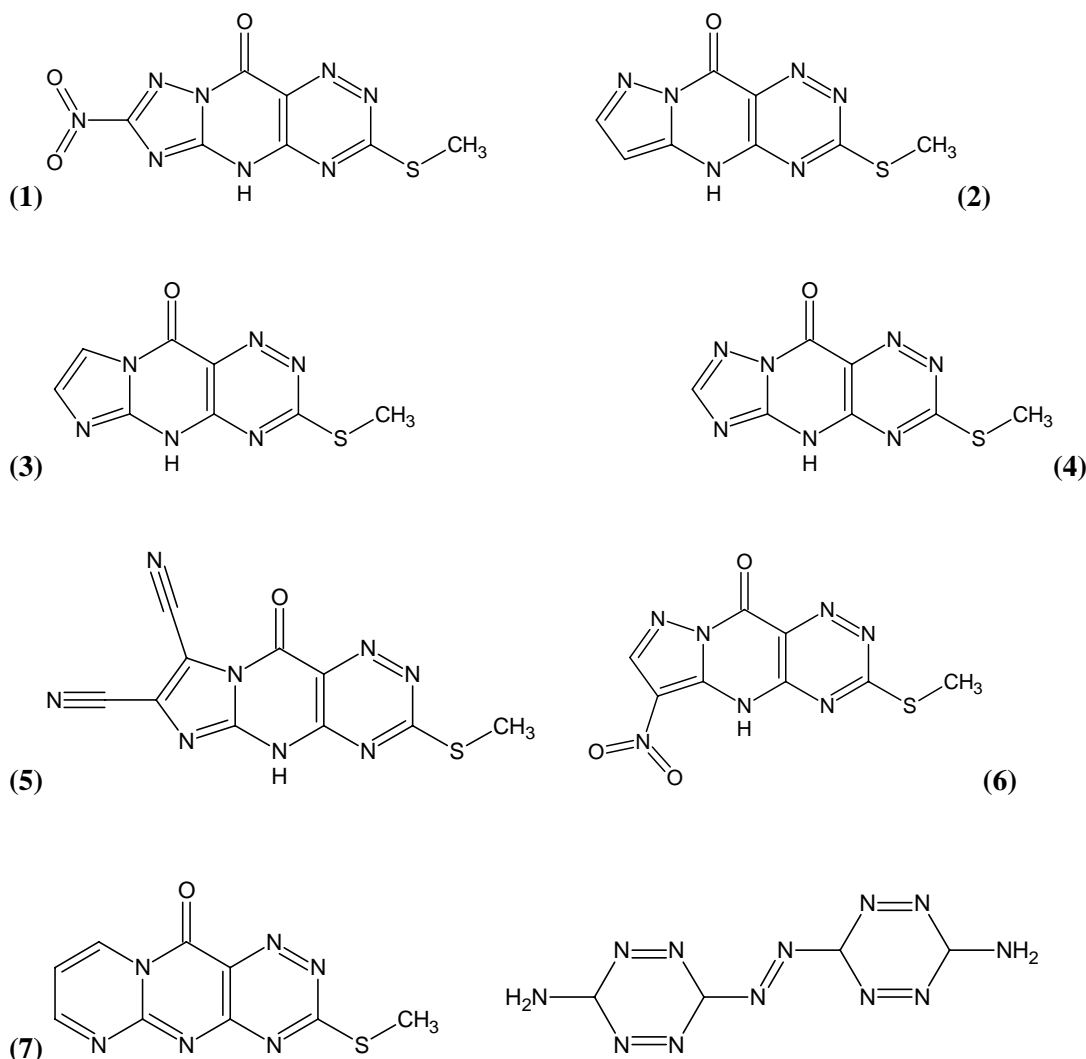
Figure 1. Molécules énergétiques étudiées.....	1
Figure 2. Empilements moléculaires des structures cristallines prédites par MOLPAK.....	17
Figure 3. Structures amorphes générées par modélisation moléculaire (N = nombre de molécules).....	18

Liste des tableaux

Tableau 1. Chaleurs de formation de la 1,2,4-triazine et de la 1,2,4,5-tétrazine à l'état gazeux calculées avec l'approximation GGA et la fonctionnelle BLYP.....	10
Tableau 2. Enthalpies des molécules utilisées pour les calculs isodesmiques avec l'approximation GGA et la fonctionnelle BLYP.....	11
Tableau 3. Chaleurs de formation à l'état gazeux des molécules étudiées, calculée avec l'approximation GGA et la fonctionnelle BLYP, en u.a. et en kcal/mol	11
Tableau 4. Énergies des molécules d'éthane et de propane.....	12
Tableau 5. Énergies des atomes équivalents pour l'éthane et le propane.....	13
Tableau 6. Énergies des molécules servant de bases au calcul des AE, avec l'approximation GGA et la fonctionnelle BLYP.....	13
Tableau 7. Énergies des atomes et des groupes équivalents.....	14
Tableau 8. Chaleurs de formation des molécules énergétiques calculées avec la méthode AE au niveau GGA/BLYP.....	14
Tableau 9. Comparaison des chaleurs de formation en phase gazeuse calculées avec les méthodes AE, isodesmique et semi-empiriques PM3 en kcal/mol.....	15
Tableau 10. Enthalpies de sublimation obtenues par différentes méthodes en kcal/mol.....	16
Tableau 11. Comparaison de la densité évaluée par modélisation pour une phase amorphe et une phase cristalline en g/cm^3	16
Tableau 12. Enthalpies de formation à l'état solide ΔH_f^s en kcal/mol, calculées avec $\Delta H_{f, \text{solide}} = \Delta H_{\text{gaz}} - \Delta H_{\text{sub}}$ où $\Delta H_{f, \text{gaz}}$ a été évaluée avec les méthodes AE, iso/BLYP et iso/PBE, et ΔH_{sub} avec les méthodes Amorphe, Molpak et Politzer.....	19

1. Introduction

Récemment, Garnier et ses collaborateurs [1] ont synthétisé une série de molécules tricycliques fortement azotées, à partir de molécules dérivées de l'imidazole, du pyrazole et du 1,2,4-triazole ainsi qu'un dérivé de la 1,2,4-triazine (figure 1 : 1 à 7). La liaison de ces deux types de molécules se fait expérimentalement en présence d'un catalyseur au palladium. Nous nous sommes demandés si ces molécules riches en azote pourraient présenter un intérêt pour des formulations énergétiques comme des poudres à canon et des moteurs fusées. Pour répondre à cette question, il est nécessaire de connaître la chaleur de formation et la densité de ces molécules. Étant donné leur synthèse toute récente, ces propriétés n'ont pas été mesurées. Nous avons donc entrepris de calculer *a priori* les chaleurs de formation et les densités de ces sept molécules et du 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) (figure 1 : 6).



3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) : DAAT
Figure 1. Molécules énergétiques étudiées

Nous avons utilisé plusieurs méthodes de chimie numérique pour d'évaluer les enthalpies de formation et de sublimation de quelques composés énergétiques du type polycycliques azotés. Nous présentons également une prédiction théorique de la densité et des mailles cristallines de ces composés.

Les nouveaux matériaux énergétiques les plus prometteurs contiennent beaucoup d'azote et peu d'hydrogène [2], ils présentent une enthalpie de formation positive élevée, et le CO_2 et le N_2 sont leur principaux produits de combustion. Puisque la production de H_2O , laquelle a une forte capacité thermique, tend à diminuer la libération totale d'énergie par la combustion, il est préférable que le matériau énergétique soit dépourvu d'hydrogène. La performance de ces molécules en tant qu'explosifs proviendra alors de leurs chaleurs de formation fortement positives plutôt que, simplement, de l'oxydation d'une structure d'atomes de carbone et d'hydrogène.

Les molécules énergétiques idéales ne comporteraient que des atomes d'azote, mais de telles structures seraient trop instables pour satisfaire aux critères d'insensibilité exigés des matériaux énergétiques modernes. Un compromis possible est la création de molécules poly-hétérocycliques composées d'une alternance de carbone et d'azote dans des cycles aromatiques de cinq ou six atomes. La présence de structures aromatiques dans une molécule énergétique augmente grandement la stabilité. Un bel exemple est le TNT, pionnier des explosifs sécuritaires.

L'ajout de groupements énergétiques nitro (NO_2) ou nitrile (CN) au système polycyclique permet d'accroître davantage la densité énergétique du composé, mais probablement au détriment de sa stabilité. Cet effet est toutefois difficile à évaluer par modélisation et on doit le déterminer en laboratoire. Par exemple, les fonctions amines (NH_2) présentes dans la molécule de DAAT augmentent l'insensibilité de cette molécule énergétique par un effet de résonance électronique, ce qui est aussi le cas pour les explosifs FOX-7 et TATB [3].

Nous avons utilisé trois méthodes pour évaluer l'enthalpie de formation à l'état gazeux : la méthode semi-empirique PM3, le modèle des atomes équivalents (noté AE) et la méthode des réactions isodesmiques. L'enthalpie de sublimation des composés a également été évaluée de trois façons : par la dynamique moléculaire avec le logiciel Discover (produit par Accelrys Inc.), par l'empilement moléculaire calculé avec le logiciel MOLPAK [4] et enfin par la méthode de Politzer [5]. Les calculs de dynamique moléculaire sont basés sur la construction d'une maille amorphe des molécules, ceux de MOLPAK sont fondés sur la création d'une maille cristalline. Quant à la méthode de Politzer, elle repose sur l'extraction des propriétés électrostatiques autour de chaque molécule isolée étudiée, ce qui permet alors d'évaluer les chaleurs de sublimation et de vaporisation de la phase condensée de cette molécule.

2. Méthodologie

Il est rare que l'on calcule directement la prédiction théorique de la chaleur de formation d'un composé à l'état solide ou liquide. Elle est souvent déterminée à partir de la chaleur de formation à l'état gazeux d'une molécule isolée à laquelle on retranche l'enthalpie de changement de phase — sublimation ou vaporisation selon que l'on s'intéresse à un solide ou un liquide.

2.1 Détermination de l'enthalpie de formation en phase gazeuse

Dans ce rapport, nous présentons l'ensemble de l'étude théorique conduite pour les huit molécules énergétiques citées plus haut, qui présentent des chaleurs de formation à l'état solide positives et des densités élevées. Nous avons évalué leur chaleur de formation à l'état gazeux, leur chaleur de sublimation, leur chaleur de formation à l'état solide, leur structure géométrique ainsi que leur structure cristalline. Nous avons fait des calculs de mécanique quantique en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), et des calculs de mécanique moléculaire. L'évaluation des chaleurs de formation des différents systèmes étudiés a nécessité le recours à certaines méthodes pour prédire les propriétés physico-chimiques des molécules pour lesquelles nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale.

2.1.1 Méthode des réactions isodesmiques

L'adjectif *isodesmique* a été créé pour désigner une réaction chimique dans laquelle le nombre et le type de liens chimiques est le même dans les réactifs et les produits [6]. De telles réactions sont généralement hypothétiques, au sens où il n'existe pas de mécanisme envisageable qui produirait de tels réarrangements moléculaires. Le type de réaction isodesmique qui donne la plus grande précision est l'échange simple de molécules de H₂ entre les réactifs et les produits. De plus, les chaleurs de formation expérimentales doivent être connues pour tous les composés autres que la molécule cible. Si on ne connaît pas la chaleur de formation expérimentale pour une molécule donnée faisant partie de la réaction originale, il est toujours possible de la calculer en effectuant une autre réaction isodesmique. Tous ces calculs ont été effectués avec la théorie de la fonctionnelle de la densité, avec l'approximation GGA et la fonctionnelle BLYP, (logiciel Dmol³, Materials Studio, Accelrys Inc.).

2.1.2 Méthode des atomes équivalents

La méthode des atomes équivalents [7], abrégée AE, consiste à déterminer l'énergie de formation totale ε_j de chaque type d'atomes j dans la molécule i , et évaluer par la suite l'enthalpie de formation ΔH_i de la molécule i , selon l'expression suivante :

$$\Delta H_i = E_i - \sum n_j \varepsilon_j \quad (1)$$

où E_i est l'énergie électronique totale de la molécule i , ε_j est l'énergie de l'atome équivalent j et n_j est le nombre de fois que cet atome équivalent est présent dans la molécule i . Chaque « atome équivalent » choisi doit représenter l'environnement chimique (type de liens) de la molécule i dont la chaleur de formation expérimentale n'est pas connue. Puisque les

molécules étudiées sont aromatiques, il faut définir des atomes équivalents (C, H et N) à partir de molécules aromatiques similaires aux molécules ciblées et dont l'enthalpie de formation expérimentale en phase gazeuse nous est connue. Pour utiliser la méthode AE, nous avons calculé les énergies E_i et ε_j en employant également la théorie de la fonctionnelle de densité avec la fonctionnelle BLYP. Cette méthode reste prometteuse dans la mesure où elle est moins onéreuse en temps de calcul et fournit des résultats comparables aussi précis que ceux des méthodes *ab initio* plus sophistiquées, comme G2 (Gaussian-2), G3 (Gaussian-3) et MP2 (Møller-Plesset d'ordre 2).

Nous avons utilisé le module Dmol³ du logiciel Materials Studio 4.0 (Accelrys Inc.) pour tous les calculs de DFT. Chaque molécule a été optimisée au niveau de la méthode GGA/BLYP. On trouvera les détails du protocole de calcul à l'annexe 1.

2.2 Détermination de l'enthalpie de sublimation

2.2.1 Dynamique moléculaire

Puisque dans les conditions normales (1 atm et 298 K), un composé est soit à l'état solide ou liquide, il pourra être modélisé en créant une maille contenant des molécules en phase amorphe, à l'aide des modules Amorphous Cell et Discover de Materials Studio 4.0. Les forces intermoléculaires que subissent les atomes sont déterminées en imposant aux atomes des vitesses initiales aléatoires, ce qui permet de simuler les mouvements de la molécule en recalculant, pour un intervalle typique d'environ 200 picosecondes, les nouvelles positions et vitesses résultant du mouvement sur la surface d'énergie potentielle. Le champ de force COMPASS [8] a été utilisé pour toutes les molécules sauf la cinquième et le DAAT, car celles-ci contiennent des liens dont le type n'est pas paramétré dans COMPASS. Ainsi, pour ces deux molécules seul le champ de force PCFF [9] a pu être employé. Or, cette méthode de dynamique moléculaire ne tient pas compte de la structure cristalline ou du groupe de symétrie sous lequel se forme en réalité le composé, mais elle est beaucoup plus rapide que les méthodes de prédiction de structures cristallines exactes, telles que l'empilement moléculaire.

2.2.2 Méthode de l'empilement moléculaire : MOLPAK

Cette méthode mise au point par Ammon et ses collaborateurs [10] permet de déterminer toutes les symétries d'empilement possibles pour une molécule donnée, en fonction des groupes d'espace cristallographiques les plus fréquents. Un potentiel de répulsion électrostatique est alors assigné à la surface de la molécule cible, et les distances minimales de contact entre molécules servent à prédire les structures de plus basses énergies et de plus hautes densités. L'énergie de réseau est ensuite évaluée, cette quantité étant directement reliée à la chaleur de sublimation de la substance. Cette méthode est expliquée en détail dans un rapport antérieur [11].

2.2.3 Méthode de Politzer

Les chaleurs de sublimation sont aussi évaluées par la méthode de Politzer, en utilisant la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) dans des calculs de DFT. L'enthalpie de sublimation est alors calculée par extrapolation et corrélation entre la surface du potentiel électrostatique et une série de molécules dont on connaît les enthalpies de sublimation ou de vaporisation expérimentales.

2.2.3.1 Calculs des chaleurs de formation à l'état solide et liquide

La procédure élaborée par Politzer et ses collaborateurs [5] est basée sur les relations suivantes :

$$\Delta H_{\text{liquide},f} = \Delta H_{\text{gaz},f} - \Delta H_{\text{vap.},298\text{K}} \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{solide},f} = \Delta H_{\text{gaz},f} - \Delta H_{\text{sub.},298\text{K}} \quad (3)$$

L'estimation des chaleurs de formation à l'état solide ou liquide — les phases où se trouvent pour les matériaux énergétiques dans les conditions normales de température et de pression — repose sur l'évaluation des chaleurs de formation des composés à l'état gazeux et sur leurs chaleurs de changement de phase (vaporisation et de sublimation). On devra donc déterminer empiriquement ces chaleurs de changement de phase. Politzer et ses collaborateurs [5] ont montré que les chaleurs de vaporisation et de sublimation pouvaient être reliées analytiquement aux propriétés du potentiel électrostatique qui entoure toute la surface d'une molécule.

2.2.3.2 Prédiction des chaleurs de sublimation et de vaporisation : méthode de Politzer

Récemment, Politzer et coll. ont montré à travers une série de publications qu'il existe une corrélation directe entre les propriétés quantitatives des phases condensées et le potentiel électrostatique sur la surface moléculaire du matériel en phase gazeuse. Les propriétés sont essentiellement celles liées aux interactions moléculaires comme le point d'ébullition, la viscosité, la densité, la solubilité, la constante de diffusion et la chaleur de transformation des phases, cette dernière étant la propriété qui nous intéressait pour ce travail.

Le potentiel électrostatique $V(r)$ créé en tout point r autour de la molécule par les noyaux et les électrons est donné par l'expression suivante :

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

où Z_A est la charge nucléaire sur l'atome A, localisé en R_A et $\rho(r)$ la densité électronique. Le potentiel $V(r)$ est généralement calculé sur une surface moléculaire définie par un contour correspondant à une densité électronique $\rho(r)$ de 0,001 électron/bohr³. On calcule par traitement statistique la variance totale du potentiel $V(r)$, notée σ^2_{tot} sur la surface de contour prédéfini. Cette variance indique la variabilité ou l'intervalle du potentiel électrostatique dans l'espace entourant la molécule, et se calcule avec l'expression suivante :

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [V_s^+(\vec{r}_i) - \bar{V}_s^+]^2 + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n [V_s^-(\vec{r}_j) - \bar{V}_s^-]^2, \quad (5)$$

où $V_s^+(\vec{r}_i)$ et $V_s^-(\vec{r}_j)$ sont les valeurs positives et négatives de $V(r)$ sur la surface, $\bar{V}_s^+(\vec{r})$ et $\bar{V}_s^-(\vec{r})$ étant leurs valeurs moyennes, calculées comme suit :

$$\bar{V}_s^+(\vec{r}) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m V_s^+(\vec{r}_i) \quad (6)$$

et

$$\bar{V}_s^-(\vec{r}) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n V_s^-(\vec{r}_j). \quad (7)$$

Un autre paramètre, ν , appelé paramètre de balance, entre les régions positives et négatives du potentiel électrostatique $V(r)$ est défini comme :

$$\nu = \frac{\sigma_+^2 \sigma_-^2}{[\sigma_{tot}^2]^2}. \quad (8)$$

Une fois que tous ces paramètres sont calculés, nous pouvons exprimer les chaleurs de vaporisation et de sublimation comme une régression linéaire des grandeurs calculées :

$$\Delta H_{\text{vap}} = a_1 S_A^{0,5} + a_2 (\nu \sigma_{tot}^2)^{0,5} + a_3, \quad (9)$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = b_1 S_A^{0,5} + b_2 (\nu \sigma_{tot}^2)^{0,5} + b_3, \quad (10)$$

où S_A représente l'aire de la surface moléculaire, et où les coefficients a_i et b_i sont déterminés par un ajustement selon les données expérimentales de chaleurs de vaporisation et de sublimation. Cette procédure de calcul a été bien testée avec les méthodes *ab initio* de Hartree-Fock. Des calculs au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité tenant compte de la corrélation électronique avec la fonctionnelle B3LYP en conjonction avec la base de fonction d'onde 6-31G* ont été effectués par Rice et ses collaborateurs [12] qui ont pu dresser une autre liste de données. La valeur absolue des erreurs était alors d'environ 2,8 kcal/mole.

2.2.3.3 Calculs des chaleurs de formation en phase gazeuse

La procédure la plus directe pour prédire les chaleurs de formation ΔH_f° est le calcul des énergies électroniques ΔE à 0 K des composés et de leurs éléments en phase gazeuse. Les logiciels commerciaux de chimie quantique, par exemple Gaussian 03 [13] et autres, permettent les calculs de ce type. Pour remonter à la valeur de ΔE à 298 K, on doit tenir compte des contributions des termes pour l'énergie thermique vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle des produits et des réactifs en supposant que les molécules gazeuses se

comportent comme des gaz parfaits. Dans ces conditions, on peut calculer l'enthalpie ΔH à cette température en utilisant l'équation des gaz parfaits :

$$\Delta H_{298\text{ K}} = \Delta E_{298\text{ K}} + \Delta(PV) = \Delta E_{298\text{ K}} + RT\Delta n \quad (11)$$

Les quantités $\Delta(PV)$ et Δn sont respectivement les variations du produit volume-pressure et du nombre de moles de gaz présentes en réaction ; R est la constante des gaz parfaits et T la température qui, ici, s'élève à 298 K.

L'exemple qui suit donne un aperçu de la méthodologie :

Soit une molécule AB, son enthalpie à 0 K est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta H_f^0(\text{AB}, 0\text{ K}) = \Delta H_f^0(\text{A}) + \Delta H_f^0(\text{B}) - \Sigma D_0 \quad (12)$$

Pour les espèces atomiques, on utilise les données des tableaux de JANAF [14].

ΣD_0 représente les énergies d'atomisation définies par :

$$D_0 = E(\text{A}) + E(\text{B}) - E(\text{AB}) \quad (13)$$

Les enthalpies théoriques à 298 K sont alors calculées ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta H_{f(\text{AB}, 298\text{K})}^0 = & \Delta H_{f(\text{AB}, 0\text{K})}^0 + [H_{(\text{AB}, 298\text{K})}^0 - H_{(\text{AB}, 0\text{K})}^0] \\ & - [H_{(\text{A}, 298\text{K})}^0 - H_{(\text{A}, 0\text{K})}^0]_{\text{calculé}} - [H_{(\text{B}, 298\text{K})}^0 - H_{(\text{B}, 0\text{K})}^0]_{\text{calculé}} \end{aligned} \quad (14)$$

3. Résultats et discussions

3.1 Réactions isodesmiques

La méthode par réactions isodesmiques peut être illustrée à travers l'exemple des réactions montrées plus bas. Toutefois, pour faciliter le cheminement, il est utile de rappeler quelques définitions de grandeurs qui reviendront souvent dans le reste de ce rapport. Soit la réaction fondamentale suivante :

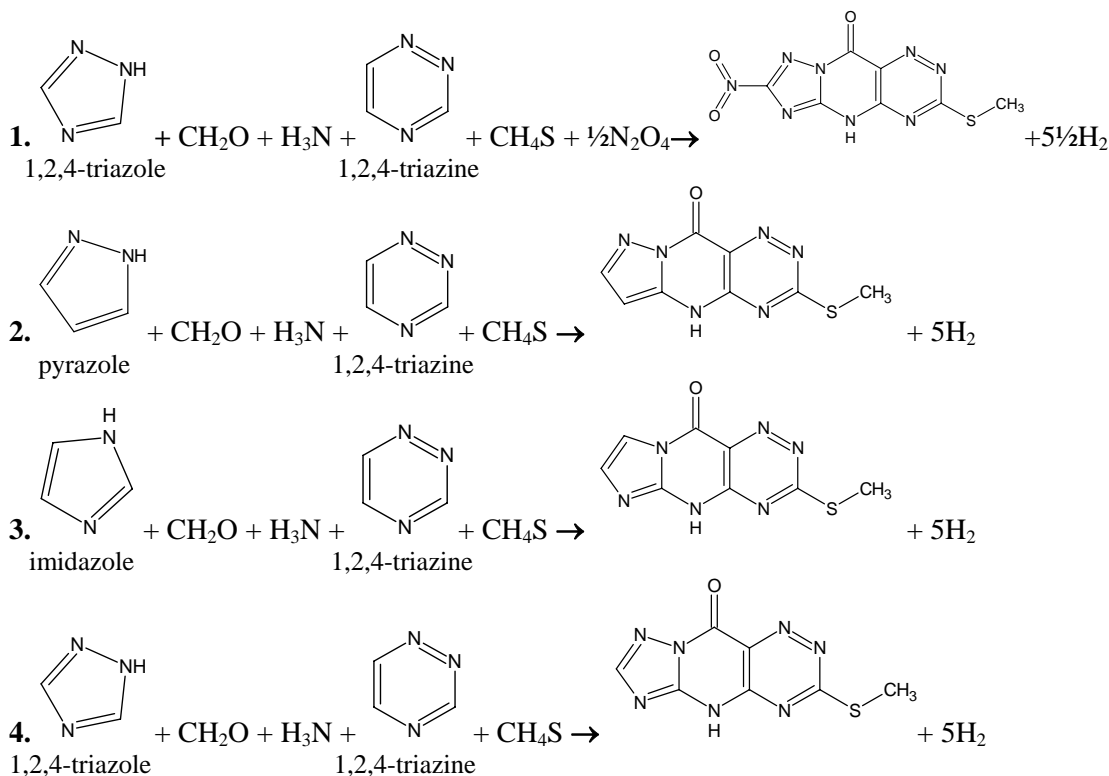


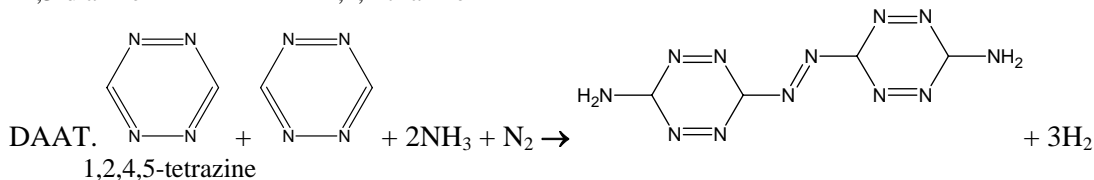
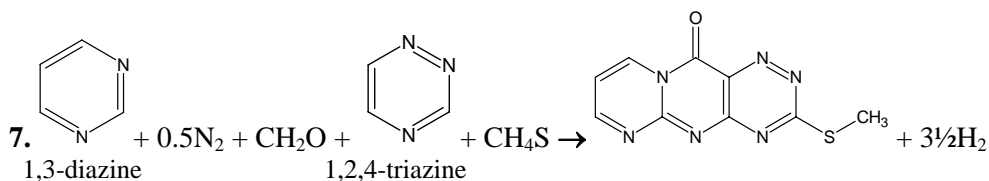
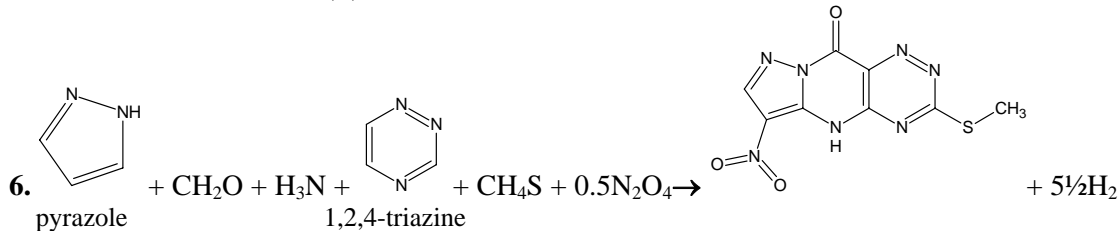
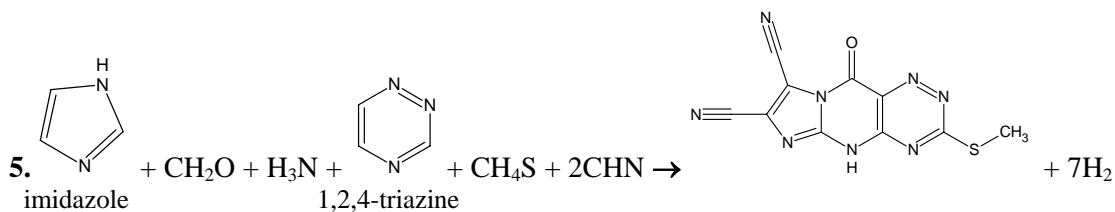
Sa chaleur de réaction est donnée par

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{f-produits}} - \Delta H_{\text{f-réactifs}} \quad (16)$$

Cette différence d'enthalpie ΔH_{rxn} (en kcal/mol) est ainsi directement exprimé en fonction de la différence des enthalpies de formation des produits et des réactifs.

Nous avons effectué l'étude théorique des réactions suivante :





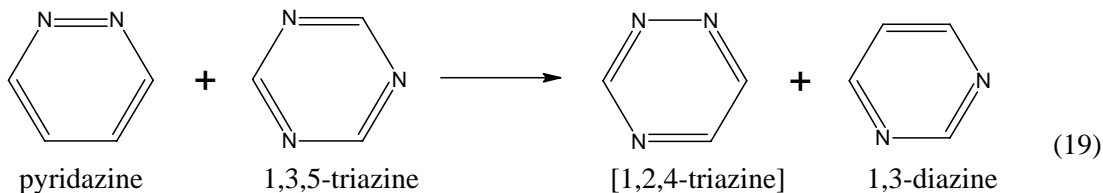
Comme on le notera pour toutes les réactions, la chaleur de formation $\Delta H_{f\text{-produits}}$ sera toujours donnée comme la somme des chaleurs de formation de la molécule cible (celle dont on désire calculer la chaleur de formation) et la chaleur de formation de H_2 , telle qu'exprimée par l'équation 17 :

$$\Delta H_{f\text{-produits}} = \Delta H_{f\text{-molécule cible}} + n\Delta H_{f\text{-H}_2} \quad (17)$$

Il est bien connu que l'enthalpie de formation des éléments pris dans à leur état normal est nulle donc, par définition, $\Delta H_{f\text{-H}_2} = 0$. La chaleur de formation $\Delta H_{f\text{-molécule cible}}$ est donnée par :

$$\Delta H_{f\text{-molécule cible}} = \Delta H_{\text{-rxn}} + \Delta H_{f\text{-réactifs}} \quad (18)$$

On connaît les chaleurs de formation expérimentales en phase gazeuse de toutes molécules apparaissant dans les réactions ci-dessus, hormis la 1,2,4-triazine et la 1,2,4,5-tétrazine. On peut les calculer à l'aide de deux autres types de réactions isodesmiques montrées aux équations 19 et 20.



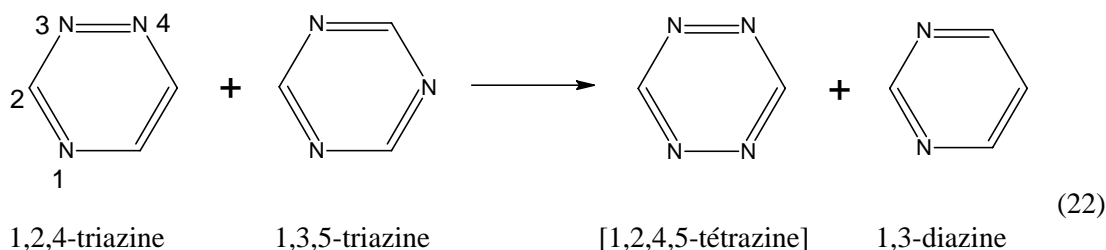
Dans l'équation 19, la molécule dont on veut déterminer la chaleur de formation est la [1,2,4-triazine]. Nous avons choisi les trois autres molécules parce qu'elles devaient être suffisamment similaires à la première pour garantir la précision du calcul de l'enthalpie de réaction. Cette enthalpie de réaction [15] est exprimée comme la différence entre les enthalpies des produits et des réactifs montrées à l'équation 19. On la calcule comme suit :

$$\Delta H_{\text{rxn}, 298\text{K}} = [H_{1,2,4\text{-triazine}} + H_{1,3\text{-diazine}} - H_{\text{pyridazine}} - H_{1,3,5\text{-triazine}}] \quad (20)$$

Finalement, la chaleur de formation cherchée pour la 1,2,4-triazine est exprimée comme suit :

$$\Delta H_{\text{f}, 1,2,4\text{-triazine}} = \Delta H_{\text{-rxn}, 298\text{K}} + \Delta H_{\text{f}, 1,3,5\text{-triazine}} + \Delta H_{\text{f}, \text{pyridazine}} - \Delta H_{\text{f}, 1,3\text{-diazine}} \quad (21)$$

Pour la [1,2,4,5-tétrazine], dont la synthèse est montrée à l'équation 22, on suivra le même raisonnement pour le calcul de la chaleur de formation :



Ainsi :

$$\Delta H_{\text{-rxn}, 298\text{K}} = [H_{1,2,4,5\text{-tétrazine}} + H_{1,3\text{-diazine}} - H_{1,2,4\text{-triazine}} - H_{1,3,5\text{-triazine}}]. \quad (23)$$

Finalement, la chaleur de formation du système 1,2,4,5-tétrazine s'exprime comme :

$$\Delta H_{\text{f}, 1,2,4,5\text{-tétrazine}} = \Delta H_{\text{-rxn}, 298\text{K}} + \Delta H_{\text{f}, 1,2,4\text{-triazine}} + \Delta H_{\text{f}, 1,3,5\text{-triazine}} - \Delta H_{\text{f}, 1,3\text{-diazine}}. \quad (24)$$

Les résultats de ces calculs pour les réactions montrées aux équations 19 et 22 sont regroupés au tableau 1 :

Tableau 1. Chaleurs de formation de la 1,2,4-triazine et de la 1,2,4,5-tétrazine à l'état gazeux, calculées avec l'approximation GGA et la fonctionnelle BLYP

Molécules	ΣH (réactifs) (u.a.)	ΣH (produits) (u.a.)	ΔH_{rxn} (u.a.)	ΔH_{rxn} kcal/mol	$\Delta H_{\text{f}, (g)}$ kcal/mol
1,2,4-triazine	-544,54753	-544,54139	0,00614	3,85	77,56
1,2,4,5-tétrazine	-560,61145	-560,57290	0,03855	24,19	108,93

Afin calculer les chaleurs de formations de toutes les molécules intervenant dans les réactions ci-dessus, il faut d'abord trouver leurs énergies électroniques E_{elec} et y apporter les corrections thermiques H_{correc} , pour obtenir enfin l'enthalpie H .

Le tableau 2 énumère les résultats théoriques de l'approximation des gradients généralisée (approximation GGA) avec la fonctionnelle de Backer-Lee-Yang-Parr (fonctionnelle BLYP) et les résultats expérimentaux pour les huit réactions mentionnées plus haut :

Tableau 2. Enthalpies des molécules utilisées pour les calculs isodesmiques avec l'approximation GGA et la fonctionnelle BLYP

Molécules	E_{elec} (u.a.)	H_{correc} (u.a.)	H (u.a.)	$\Delta H_{f,(g) exp}$ kcal/mol
N ₂	-109,55850	0,00863	-109,54986	0,00
CHN	-93,44220	0,01928	-93,42292	32,30 [16]
N ₂ O ₄	-410,36011	0,02814	-410,33198	2,17 [16]
CH ₄ S	-438,70723	0,04941	-438,65782	-5,46 [17]
NH ₃	-56,55777	0,03712	-56,52065	-10,97 [16]
HCOH	-114,53051	0,02971	-114,50080	-27,70 [16]
H ₂	-1,16748	0,01334	-1,15415	0,00
1,3-diazine	-264,33523	0,08019	-264,25504	46,80 [18]
1,3,5-triazine	-280,39312	0,06802	-280,32510	53,98 [19]
Pyridazine	-264,30163	0,07921	-264,22243	66,53 [20]
1,2,4,5-tétrazine	-296,37249	0,05463	-296,31786	108,93*
1,2,4-triazine	-280,35358	0,06724	-280,28634	77,56 *

* La valeur expérimentale non disponible a été remplacée par la valeur calculée précédemment

Tableau 3. Chaleurs de formation à l'état gazeux des molécules étudiées, calculée avec l'approximation GGA et la fonctionnelle BLYP, en u.a. et en kcal/mol

Molécules	ΣH (réactifs) (u.a.)	ΣH (produits) (u.a.)	ΔH_{rxn} (u.a.)	ΔH_{rxn} kcal/mol	$\Delta H_{f,(g)}$ kcal/mol
1	-1337,35108	-1337,29133	0,05975	37,49	118,11
2	-1116,10616	-1116,06162	0,04453	27,94	104,27
3	-1116,12141	-1116,08780	0,03362	21,10	87,82
4	-1132,18509	-1132,14372	0,04137	25,96	105,49
5	-1302,96725	-1302,91096	0,05629	35,33	166,65
6	-1321,27215	-1321,22595	0,04620	28,99	106,40
7	-1152,47494	-1152,44281	0,03214	20,17	111,37
DAAT	-815,22688	-815,12816	0,09872	61,95	257,87

3.2 Méthode des atomes équivalents

Rappelons la définition de la méthode par atomes équivalents (AE) citée plus haut : Il s'agit de déterminer l'énergie totale ε_j de chaque atome j dans la molécule i , et de calculer l'enthalpie de formation $\Delta_f H_g(i, 298)$ de la molécule i , selon l'équation (1) que l'on peut récrire comme :

$$\sum n_j \varepsilon_j = E_i - \Delta_f H_g(i, 298)_{\text{exp}} \cdot \sum n_j \varepsilon_j = E_i - \Delta_f H_g(i, 298)_{\text{exp}} \quad (25)$$

E_i est l'énergie électronique totale de la molécule i , ε_j est l'énergie d'un atome équivalent j et n_j correspond au nombre de fois que cet atome équivalent apparaît dans la molécule i . Chaque « atome équivalent » choisi doit représenter l'environnement chimique (type de liens) de la molécule i dont la chaleur de formation expérimentale n'est pas connue. Dans la méthode AE, on résout une équation linéaire à plusieurs variables du type $A \cdot X = B$ ce qui permet d'obtenir les énergies de différents d'atomes (C, H, N) dans des molécules similaires.

Afin d'illustrer cette méthode, considérons l'exemple simple des molécules très similaires d'éthane (deux carbones et six hydrogènes) et de propane (trois carbones et huit hydrogènes), dont leurs atomes sont dans des environnements chimiques presque identiques :



Tableau 4. Énergies des molécules d'éthane et de propane

Molécules	E_{elec} (u.a.)	H_{correc} (u.a.)	$E(i)$ (u.a.)	$\sum n(j) \varepsilon(j)$ (u.a.)
Éthane	-79,80245	0,07698	-79,72641	-79,69448
Propane	-119,10486	0,10641	-118,99940	-118,95952

Pour cet exemple particulier, l'équation linéaire à résoudre $A \cdot X = B$ se réduit à un système d'équation à deux variables, $\varepsilon(1)$ et $\varepsilon(2)$ étant les énergies que l'on désire obtenir pour les atomes équivalents C et H :

$$A \cdot X = B \quad (26)$$

$$\begin{bmatrix} n1c & n1h \\ n2c & n2h \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \varepsilon(1) \\ \varepsilon(2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{\text{éthane}} \\ E_{\text{propane}} \end{bmatrix} \quad (27)$$

Les paramètres $n1c$ et $n1h$ sont le nombre de carbone et d'hydrogène présents dans la molécule d'éthane et $n2c$ et $n2h$ le nombre de carbone et d'hydrogène dans le propane. Les termes $E_{\text{éthane}}$ et E_{propane} du vecteur à droite de l'équation 27 représentent les énergies électroniques corrigées pour les termes du demi quantum d'énergie (énergie au zéro absolu : ZPE) et des contributions énergétiques des mouvements vibrationnels, rotationnels et translationnels ($E(i) = E_{\text{elec}} + ZPE + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$) à $T = 298$ K. Compte tenu que les $\Delta_f H_g(i, 298)$ sont connues, on peut réarranger l'équation 25 comme suit :

$$E_{\text{éthane}} = E(\text{éthane}) - \Delta H_f^0(298)_{\text{exp-éthane}} \quad (28a)$$

$$E_{\text{propane}} = E(\text{propane}) - \Delta H_f^0(298)_{\text{exp-propane}} \quad (28b)$$

On peut résoudre manuellement l'équation 27 à deux variables ou utiliser un progiciel de calcul formel comme Maple (voir annexe 2) qui utilise une régression linéaire par moindres carrés. Les énergies ε_j calculées pour les atomes équivalents C et H de notre exemple sont données au tableau 5 :

Tableau 5. Énergies des atomes équivalents pour l'éthane et le propane

Atome	ε (u.a.)
C	-38,10066
H	-0,58219

Après l'exemple la méthode AE, il est temps de passer à des molécules plus complexes, en particulier les sept molécules énergétiques dérivées des triazines proposées pour cette étude. Ces molécules étant toutes aromatiques, nous avons calculé les atomes équivalents de C, H et N à partir de molécules aromatiques similaires : l'imidazole, le pyrazole, le 1,2,4-triazole et le 1,2,4-triazine. Ces molécules, dont on connaît les enthalpies de formation expérimentales en phase gazeuse, sont les précurseurs des molécules cibles. Puisque différents groupes fonctionnels sont présents dans les molécules énergétiques dérivées des triazines, nous avons déterminé les énergies ε des atomes équivalents comme suit :

- Nous avons utilisé les quatre molécules suivantes : imidazole, pyrazole, 1,2,4-triazole et 1,2,4-triazine (tableau 6), dont nous avons déterminé l'énergie électronique. La méthode AE pour ces molécules nous fournit alors les énergies pour les atomes équivalents C, H et N (tableau 7).
- Afin de déterminer les énergies totales ε_j des quatre groupes équivalents présents dans les triazines (CH_3S , CO , NO_2 et CN), nous avons choisi des molécules simples portant ce type de groupements fonctionnels : le sulfure de diméthyle (CH_3SCH_3), l'acétamide ($\text{NH}_2(\text{CO})\text{CH}_3$), le 2-nitropropane ($\text{CH}_3\text{CHNO}_2\text{CH}_3$) et le 2-méthyle-propanenitrile ($\text{CH}_3\text{CHCNCH}_3$) (tableau 6).

Tableau 6. Énergies des molécules servant de base au calcul des atomes équivalent, au niveau GGA/BLYP

Molécules	E_{elec} (u.a.)	H_{correc} (u.a.)	$E(i)$ (u.a.)	$\Sigma n(j)\varepsilon(j)$ (u.a.)	$\Delta H_{f\text{-exp}}$ kcal/mol
imidazole	-226,22942	0,07363	-226,15674	-226,20979	33,29 [21]
pyrazole	-226,21414	0,07360	-226,14148	-226,20984	42,90 [22]
1,2,4-triazole	-242,28177	0,06231	-242,22041	-242,29387	46,10 [23]
1,2,4-triazine	-280,35358	0,06724	-280,28729	-280,41089	77,56*
sulfure de diméthyle	-478,01027	0,07946	-477,93176	-477,91748	-8,96 [24]
acétamide	-209,24379	0,07668	-209,16806	-209,07729	-56,96 [25]
2-nitropropane	-323,69850	0,11177	-323,58768	-323,53476	-33,21 [26][27]
2-méthyle-propanenitrile	-211,36716	0,10704	-211,26106	-211,26973	5,44 [28]

* Puisque aucune valeur expérimentale n'est disponible pour cette molécule, nous avons utilisé la valeur calculée précédemment.

Les énergies ϵ_j de ces molécules sont obtenues tel que décrit à l'étape a. Par la suite, nous n'avons gardé que les énergies correspondant aux groupes équivalents présents dans les triazines. Par exemple, dans le cas de CH_3SCH_3 , il faut soustraire les énergies de $(1\text{C} + 3\text{H})$ de l'énergie totale de CH_3SCH_3 calculée à l'étape b. Nous avons utilisé les énergies des atomes équivalents obtenues en a. La même procédure a été suivie pour les autres molécules et les résultats obtenus sont présentés au tableau 7.

Tableau 7. Énergies des atomes et des groupes équivalents

Atome ou groupement	ϵ (u.a.)
C	-38,11702
H	-0,57610
N	-54,77718
CH_3S	-438,07215
CO	-113,30258
NO_2	-205,15099
CN	-92,88596

Les chaleurs de formation à l'état gazeux des triazines et de la molécule de DAAT sont déterminées à partir de l'équation 1 en utilisant les énergies $E(i)$ de chaque composé ainsi que les termes énergétiques $\sum n(j)\epsilon(j)$ évalués auparavant (tableau 7). Ainsi, la différence entre ces deux termes donne l'enthalpie de formation des molécules énergétiques i , à l'état gazeux à $T = 298$ K. Puisque la molécule DAAT est similaire aux molécules triazines, nous avons utilisé les mêmes énergies $\epsilon(j)$ trouvées pour les triazines. L'ensemble de ces résultats est présenté au tableau 8.

Tableau 8. Chaleurs de formation des molécules énergétiques calculées avec la méthode AE au niveau GGA/BLYP

Molécule	E_{elec} (u.a.)	H_{correc} (u.a.)	$E(i)$ (u.a.)	$\sum n(j)\epsilon(j)$ (u.a.)	$\Delta H_{\text{f-(g)}}$ kcal/mol
1	-1331,09276	0,14922	-1330,94448	-1331,12556	114,6
2	-1110,44876	0,15788	-1110,29182	-1110,46631	110,7
3	-1110,47524	0,15819	-1110,31800	-1110,46631	94,3
4	-1126,51924	0,14626	-1126,37392	-1126,55037	111,9
5	-1294,99017	0,15826	-1294,83286	-1295,08665	160,0
6	-1315,04057	0,16244	-1314,87907	-1315,04150	102,9
7	-1148,56694	0,16365	-1148,40423	-1148,58332	113,6
DAAT	-811,79977	0,13406	-811,66665	-812,09860	271,1

Aux fins de comparaison, nous avons regroupé, au tableau 9, les chaleurs de formation en phase gazeuse des huit molécules évaluées à différents niveaux de théories.

Tableau 9. Comparaison des chaleurs de formation en phase gazeuse calculées avec les méthodes AE, isodesmique et semi-empiriques PM3 en kcal/mol

Molécules	$\Delta H_{f,g}$ (AE/BLYP)	$\Delta H_{f,g}$ (Isodesmique/BLYP)	$\Delta H_{f,g}$ (Isodesmique/PBE)	$\Delta H_{f,g}$ PM3
1	114,6	118,1	117,7	88,8
2	110,7	104,3	110,5	86,4
3	94,3	87,8	93,7	66,1
4	111,9	105,5	111,5	90,5
5	160,0	166,6	174,2	144,3
6	102,9	106,4	105,2	74,5
7	113,6	111,4	116,2	86,7
DAAT	271,1	257,9	235,5	223,1

À la lumière des résultats du tableau 9, on peut noter que les résultats produits par les méthodes AE et isodesmique présentent un bon accord, contrairement aux résultats de la méthode semi-empirique PM3, dont l'écart avec les deux premières méthodes est de 20 à 30 kcal/mol, ce qui représente une erreur considérable.

3.3 Calcul des enthalpies de sublimation

Les enthalpies de sublimation présentées au tableau 10 ont été calculées à l'aide de deux méthodes :

- L'agencement de molécules en une phase amorphe simulée à l'aide des champs de forces COMPASS et PCFF du logiciel Discover de Materials Studio. Pour ce type de calcul, nous avons utilisé des maille d'environ mille atomes. L'accroissement du nombre N de molécules augmente le temps de calcul selon N^2 , le choix de mille atomes constituait un compromis raisonnable entre le temps de calcul et la précision des propriétés mesurées du système.

Avec cette méthode, on peut évaluer, grâce au module Amorphous Cell de Materials Studio, l'enthalpie de sublimation pour un système moléculaire en phase amorphe, comme une fonction de la densité d'énergie cohésive [29]. Cette enthalpie s'exprime comme suit :

$$\Delta H_{\text{sub}} = E_{\text{CED}}M/\rho + RT, \quad (30)$$

où E_{CED} est l'énergie de densité cohésive du système, M la masse molaire du composé, ρ sa densité et R la constante des gaz parfaits.

- Le logiciel MOLPAK fondé sur la méthode d'empilement moléculaire d'Ammon et coll. permet de prédire la structure des mailles cristallines.

Ce logiciel MOLPAK permet de calculer diverses structures cristallines, chacune étant caractérisée par une densité, une énergie de réseau cristallin et un groupe de

symétrie. Le choix de la meilleure structure est souvent un compromis entre ces trois paramètres. L'enthalpie de sublimation du système moléculaire est liée à la somme de l'énergie $E_{\text{réseau}}$ du réseau cristallin et du terme $2RT$ ($T = 298 \text{ K}$) [30] selon la relation :

$$\Delta H_{\text{sub}} = -E_{\text{réseau}} - 2RT \quad (31)$$

Le tableau 10 énumère les résultats obtenus avec les différentes méthodes (maille amorphe, maille cristalline, méthode de Politzer) pour les chaleurs de sublimation des huit molécules. L'analyse des résultats montre que la méthode MOLPAK demeure la plus acceptable.

Tableau 10. Enthalpies de sublimation obtenues par différentes méthodes en kcal/mol

Molécules	Amorphe	Molpak	Politzer
1	37,5	31,1	44,5
2	33,0	30,2	40,5
3	31,3	29,7	37,3
4	33,3	28,7	37,4
5	26,0	40,8	51,9
6	36,8	30,0	43,4
7	28,6	33,0	39,7
DAAT	15,9	39,1	40,4

Le tableau 11 nous présente les densités calculées avec MOPLAK, les mailles amorphes ainsi que les groupes d'espaces prédit par MOPLAK pour les différentes molécules. MOLPAK fournit des densités systématiquement plus élevées à cause des empilements plus efficaces basées sur la minimisation des énergies du système cristallin.

Tableau 11. Comparaison de la densité évaluée par modélisation pour une phase amorphe et une phase cristalline en g/cm^3

Molécules	Densité (Amorphe)	Densité (Molpak)	Groupe d'espace
1	1,626	1,688	P21/c
2	1,492	1,533	P212121
3	1,494	1,612	C2/c
4	1,546	1,622	P21/c
5	1,430	1,609	P-1
6	1,595	1,683	P21/c
7	1,433	1,566	Pna21
DAAT	1,450	1,817	P21/c

Il n'existe pas de donnée expérimentale de diffraction rayons X pour les molécules étudiées permettant de connaître le groupe d'espace de chaque molécule. Dans ce rapport, nous proposons donc les structures de mailles cristallines prédites par MOLPAK pour ces huit molécules (figure 2). Dans la figure 3, on peut voir les structures utilisées dans la méthode de la maille amorphe. Le nombre de molécules N est choisi pour s'assurer que chaque maille amorphe contienne environ mille atomes.

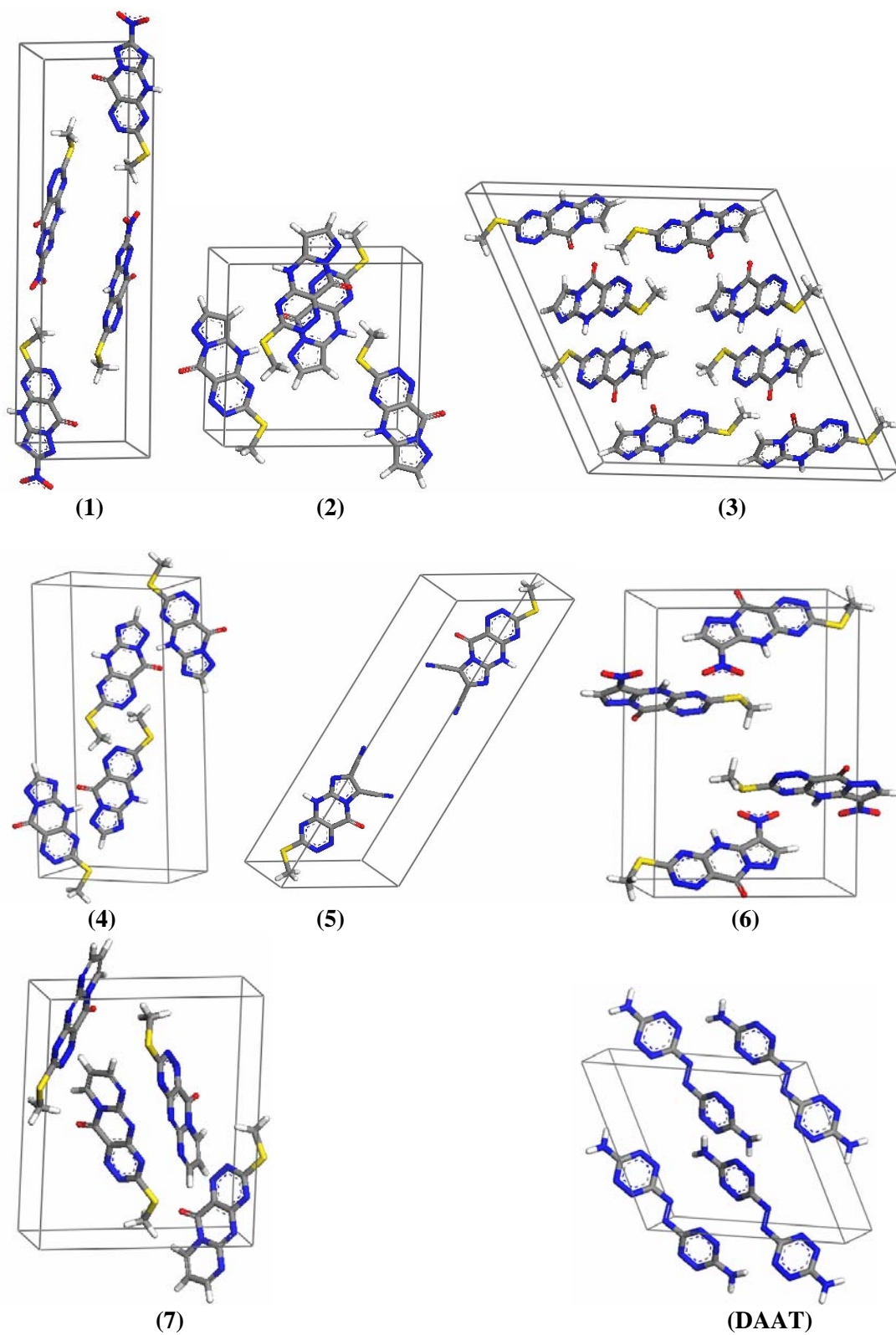


Figure 2. Empilements moléculaires des structures cristallines prédites par MOLPAK

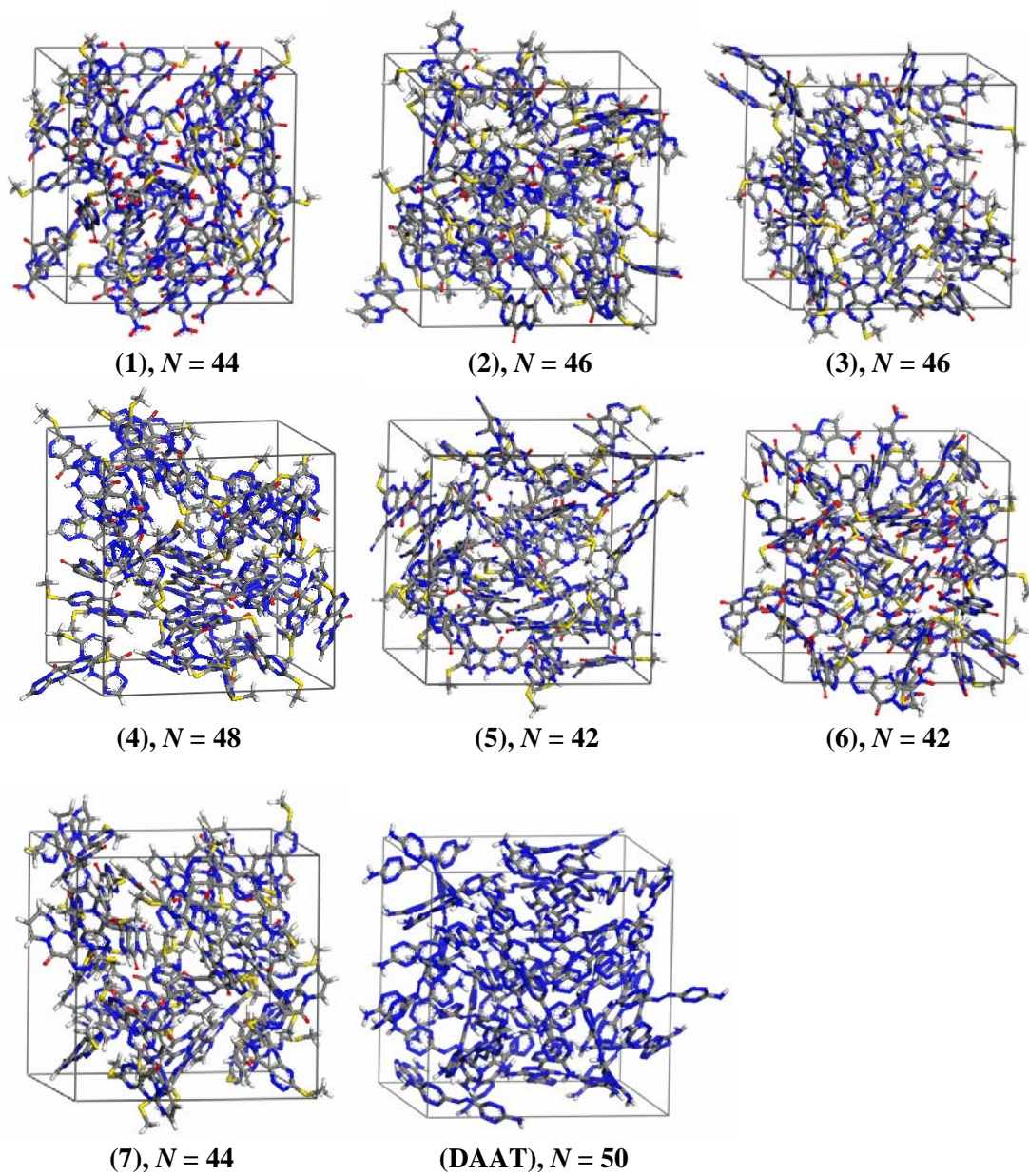


Figure 3. Structures amorphes générées par modélisation moléculaire (N : nombre de molécules)

3.4 Calcul des enthalpies de formation à l'état solide

Les enthalpies de formation des composés à l'état solide sont évaluées par la relation suivante :

$$\Delta H_{f, \text{solide}} = \Delta H_{f, \text{gaz}} - \Delta H_{\text{sub}} \quad (32)$$

On se rappellera que les chaleurs de sublimation de l'équation (32) ont été évaluées à l'aide de trois méthodes : amorphe, Molpak et Politzer. D'autre part, les chaleurs de formation à l'état gazeux ont été calculées avec trois méthodes : AE, isodesmique/BLYP et isodesmique/PBE. Les résultats sont regroupés au tableau 12. Deux valeurs expérimentales des chaleurs de formation à l'état solide pour DAAT sont connues : 247,4 et 206,0 kcal/mol [références 31 et 32 respectivement].

Tableau 12. Enthalpies de formation à l'état solide ΔH_f en kcal/mol, calculées avec $\Delta H_{f, \text{solide}} = \Delta H_{\text{gaz}} - \Delta H_{\text{sub}}$ où $\Delta H_{f, \text{gaz}}$ a été évaluée avec les méthodes AE, iso/BLYP et iso/PBE, et ΔH_{sub} avec les méthodes Amorphe, Molpak et Politzer.

Molécule	$\Delta H_{f,s}$		
	AE-Amorphe	iso/BLYP-Amorphe	iso/PBE-Amorphe
1	77,1	80,6	80,2
2	77,7	71,3	77,5
3	63,0	56,5	62,4
4	78,6	72,2	78,2
5	134,0	140,6	148,2
6	66,1	69,6	68,4
7	85,0	82,8	87,6
DAAT	255,2	242,0	219,6
	AE-Molpak	iso/BLYP-Molpak	iso/PBE-Molpak
1	83,5	87,0	86,6
2	80,5	74,1	80,3
3	64,6	58,1	64,0
4	83,2	76,8	82,8
5	119,2	125,8	133,4
6	72,9	76,4	75,2
7	80,6	78,4	83,2
DAAT	232,0	218,8	196,4
	AE-Politzer	iso/BLYP-Politzer	iso/PBE-Politzer
1	70,1	73,6	73,2
2	70,2	63,8	70,0
3	57,0	50,5	56,4
4	74,5	68,1	74,1
5	108,1	114,7	122,3
6	59,5	63,0	61,8
7	73,9	71,7	76,5
DAAT	230,6	217,5	195,1

4. Conclusion

Dans ce rapport, nous avons appliqué une série de méthodes théoriques à l'étude de molécules riches en azote présentant de fortes possibilités d'accélérer la vitesse de combustion, tout en diminuant la vulnérabilité et la toxicité des futures formulations énergétiques.

À travers cette étude théorique exhaustive, nous avons pu évaluer *a priori* certaines caractéristiques de performance d'une série de molécules énergétiques, telles que la chaleur de formation et la densité. À la lumière des résultats présentés, on peut noter que les chaleurs de formation de ces molécules sont élevées et toutes positives pour ces molécules qui présentent également de fortes densités. La molécule DAAT a servi de référence pour la validation des modèles théoriques étudiés, ce qui permet de tirer des conclusions qualitatives sur les autres sept molécules de triazines pour lesquelles la littérature expérimentale est muette. Ainsi, la comparaison des chaleurs de formation calculées et mesurées à l'état solide pour le DAAT indique que c'est la valeur calculée avec la méthode amorphe qui correspond le mieux avec celle donnée à la référence [31], alors que c'est le résultat de la méthode Molpak qui se rapproche le plus de la référence [32].

De plus, les chaleurs de formation calculées pour ces molécules peuvent servir de données d'entrée pour le calcul à l'aide de logiciels de thermodynamique, de différentes propriétés, notamment la force d'une poudre à canon ou encore la poussée spécifique d'un moteur fusée. De ces deux valeurs dépendent directement la portée des tirs au canon ou encore des missiles; en d'autres mots, leur performance. Finalement, la chaleur de formation et la densité permettent aussi de calculer la vitesse de détonation d'un explosif, donc déterminer son efficacité. Dans leur article, Garnier et coll. [1] expliquent que cet aspect de ces molécules s'explique par la présence de groupements nitro et de structures tricycliques fusionnées et riches en azote ce qui les rend plus intéressantes sur les plans énergétique et environnemental.

Ces travaux innovateurs ouvrent une nouvelle avenue pour la simulation moléculaire, laquelle pourrait être un nouvel outil pour les sciences de la défense, notamment pour répondre aux besoins futurs de l'Armée dans des domaines aussi variés que la puissance de feu, l'entraînement durable des troupes et la santé des soldats. D'une part, à ce stade, les calculs proposés dans ce travail demeurent plutôt qualitatifs bien qu'ils soient significatifs, et d'autres méthodes pourront apporter de nouveaux raffinements. D'autre part, ces résultats intéresseront les expérimentateurs qui pourront limiter leurs tests des autres propriétés balistiques et physiques aux seules molécules présentant des chaleurs de formation positives et des densités élevées.

Références

- [1] Garnier E., Suzenet F., Poullain D., Lebret B. et Guillaumet G. « New Polynitrogen Materials Based on Fused 1,2,4-Triazines », *Synlett*, **3**, 472 (2006).
- [2] Bronnikov D.O., Zefirov N.S., Arnautova E.A., Molchanova M.S. et Pivina T.S. « Computer Search for the Structure of High-Density Energetic Compounds Among Hydrogen-Free Heterocycles (Tetraazaoentalene Set) », *Proceedings of the 24th International Pyrotechnics Seminar*, 433, (1998).
- [3] Dorsett H. *Computational Studies of FOX-7, A New Insensitive Explosive*, rapport DSTO-TR-1054 (2000).
- [4] Holden J.R., Du Z. et Ammon, H.L. « Prediction of Possible Crystal Structures for C-, H-, N-, O-, and F-Containing Organic Compounds », *J. Comput. Chem.*, **4**, 422 (1993).
- [5] Politzer P., Murray J.S., Grice E.M., Desalvo M. et Miller E. « Calculation of Heats of Sublimation and Solid Phase Heats of Formation », *Molecular Physics*, **91**, 923 (1997).
- [6] Warren J.H. *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunction Inc. (2003).
- [7] McQuaid M.J. et Rice B.M. *Computational Chemistry-Based Enthalpy-of-Formation, Enthalpy-of-Vaporization, and Enthalpy-of-Sublimation Predictions for Azide-Functionalized Compounds*, rapport ARL-TR-3770 (2006).
- [8] Sun H., Ren P. et Fried J.R. « The COMPASS Force Field: Parameterization and Validation for Phosphazenes », *Computational and Theoretical Polymer Science*, **8**, 229 (1998).
- [9] Sun H., Mumby S. J., Maple J. R. et Hagler A. T. « An Ab-Initio CFF93 All-Atom Forcefield for Polycarbonates », *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2978 (1994).
- [10] Holden J. R., Du Z. et Ammon H.L. « Prediction of Possible Crystal Structures for C-Containing, H-Containing, N-Containing, O-Containing and F-containing Organic Compounds », *J. Comput. Chem.* **14**, 422 (1993).
- [11] Abou-Rachid H., Lafleur-Lambert X., Lussier L.-S., Ammon H.L. et Brisson J. *Prédictions des structures, des densités et des chaleurs de formation des molécules : RDX, HMX, TNT, FOX-7 et CL-20*, DRDC Valcartier TF 2006-550 (2006).
- [12] Rice B.M., Sharmila V.P. et Hare J. « Predicting Heats of Formation of Energetic Materials Using Quantum Mechanical Calculations », *Combustion and Flame*, **118**, 445 (1999).
- [13] Frisch A., Frisch M.J. et Trucks G.W. *Gaussian 03 User's Reference Gaussian*, Gaussian, Inc. (2003).

- [14] Chase M.W. Jr, Davies C.A., Downey J.R. Jr, Frurip D.J., McDonald R.A et Syverud A.N. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, Suppl. n° 1 (1985).
- [15] Cramer C.J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley (2002).
- [16] Chase M.W. Jr., « NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph n° 9, 1-1951 (1998).
- [17] Good W.D., Lacina J.L. et McCullough J.P. « Methanethiol and carbon disulfide : Heats of combustion and formation by rotating-bomb calorimetry », *J. Phys. Chem.*, **65**, 2229 (1961).
- [18] Nabavian P.M., Sabbah R., Chastel R. et Laffitte M. « Thermodynamique des composés azotés. II. Étude thermochimique des acides aminobenzoïques, de la pyrimidine, de l'uracile et de la thymine », *J. Chim. Phys.*, **74**, 115 (1977).
- [19] Bystrom K. « The Stabilization Energy of 1,3,5-Triazine Derived from Measurements of the Enthalpies of Combustion and Sublimation », *J. Chem. Thermodyn.*, **14**, 865 (1982).
- [20] Tjebbes J. « The Heats of Combustion and forMation of the Three Diazines and their Resonance Energies », *Acta Chem. Scand.*, **16**, 916 (1962).
- [21] Guthrie J.P. et Pike D.C. « Hydration of Acylimidazoles: Tetrahedral Intermediates in Acylimidazole Hydrolysis and Nucleophilic Attack by Imidazole on Esters. The Question of Concerted Mechanisms for Acyl Transfers, *Can. J. Chem.*, **65**, 1951 (1987).
- [22] Jimenez P., Roux M.V. et Turrion C. « Thermochemical Properties of N-Heterocyclic Compounds. I. Enthalpies of Combustion, Vapour Pressures and Enthalpies of Sublimation, and Enthalpies of Formation of Pyrazole, Imidazole, Indazole, and Benzimidazole », *J. Chem. Thermodyn.*, **19**, 985 (1987).
- [23] Jimenez P., Roux M.V. et Turrion C. « Thermochemical Properties of N-Heterocyclic Compounds II. Enthalpies of Combustion, Vapour Pressures, enthalpies of Sublimation, and Enthalpies of Formation of 1,2,4-Triazole and Benzotriazole », *J. Chem. Thermodyn.*, **21**, 759 (1989).
- [24] Voronkov M.G., Klyuchnikov V.A., Kolabin S.N., Shvets G.N., Varusin P.I., Deryagina E.N., Korchevin N.A. et Tsvetnitskaya S.I. « Thermochemical Properties of Diorganyl Chalcogenides and Dichalcogenides RMnR ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $n = 1, 2$). », *Dokl. Phys. Chem.* (traduction anglaise), **307**, 650 (1989).
- [25] Barnes D.S. et Pilcher G. »Enthalpies of Combustion of Ethanamide, Propanamide, and Butanamide », *J. Chem. Thermodyn.*, **7**, 377 (1975).
- [26] Cass R.C., Fletcher S.E., Mortimer C.T., Quincey P.G. et Springall H.D. « Heats of Combustion and Molecular Structure. Part IV. Aliphatic Nitroalkanes and Nitric Esters », *J. Chem. Soc.*, 958 (1958).

- [27] Holcomb D.E. et Dorsey, C.L. Jr. « Thermodynamic Properties of Nitroparaffins », *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2788 (1949).
- [28] Hall H.K. Jr. et Baldt J.H. « Thermochemistry of Strained-Ring bridged Nitriles and Esters » *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 140 (1971).
- [29] Sun H., Ren P. et Fried J.R. « The COMPASS Force Field: Parameterization and Validation for Phosphazenes », *Computational and Theoretical Polymer Science*, **8**, 229 (1998).
- [30] Ouvrard C. et Mitchell J.B.O. « Can we predict energy from molecular structure? » *Acta Crystallographica B*, **59**, 676 (2003).
- [31] Kerth J. et Löbbecke S., « Synthesis and Characterization of 3,3'-Azobis(6-Amino-1,2,4,5-Tetrazine) DAAT – A New Promising Nitrogen-Rich Compound », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **27**, 111 (2002).
- [32] Chavez D.E., Hiskey M.A. et Gilardi R.D. « 3,3'-Azobis(6-Amino-1,2,4,5-Tetrazine): A Novel High-Nitrogen Energetic Material », *Angew. Chem.*, **112**, 1861 (2000).

Annexe 1 –Protocole des calculs avec Dmol3 de Materials Studio

Les calculs d'optimisation ont été conduits avec l'option *Geometry Optimization* au niveau de qualité *fine*. On devait cocher la propriété *frequency* sous l'onglet *Properties*. Afin d'accélérer la convergence des molécules complexes (plus de six atomes lourds), l'option *Use smearing* a aussi été cochée dans le dialogue *More* de l'onglet *Electronic*. Cette option *smearing* permet d'accélérer la convergence au détriment de la précision de la valeur calculée de l'énergie. Au début, il est conseillé d'optimiser progressivement la géométrie en utilisant les niveaux *Coarse*, puis *Medium* et enfin *Fine* avec l'option *smearing*. Cette procédure permet d'accélérer la vitesse de calculs, mais il est recommandé d'effectuer une dernière optimisation de la géométrie au niveau *fine* sans l'option *smearing*, afin de s'assurer de la précision sur la valeur finale de l'énergie et des paramètres géométriques prédits.

Annexe 2 – Détermination des C, H, N (avec Maple 10)

Voici les commandes que nous avons utilisées pour résoudre des équations linéaires à plusieurs variables à l'aide du logiciel Maple.

```
> with(LinearAlgebra) :
> A := <<3,3,2,3>|<4,4,3,3>|<2,2,3,3>>;

          [ 3   4   2 ]
          [      ]
          [ 3   4   2 ]
A := [
          [ 2   3   3 ]
          [      ]
          [ 3   3   3 ]

> b := <<-226.209787222510,-226.209842517091,-242.293873081341,-
280.410888735434>>;

          [-226.209787222510]
          [                  ]
          [-226.209842517091]
b := [
          [-242.293873081341]
          [                  ]
          [-280.410888735434]

> X := LeastSquares(A,b);

          [-38.1170156540937697 ]
          [                  ]
X := [-0.576103362708563106]
          [                  ]
          [-54.7771772283424596 ]
```

Liste des symboles, abréviations, acronymes et sigles

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DAAT	3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tétrazine)
FOX-7	1,1-diamino-2,2-dinitroéthylène
TNT	Trinitrotoluène
RDX	Cyclotriméthylène trinitramine
TATB	Triaminotrinitrobenzène
PBE	Perdew, Burke et Ernzerhof
NDDO	Neglect of Differential Diatomic Overlap
G2	Gaussian-2
G3	Gaussian-3
MP2	Møller Plesset d'ordre 2
BLYP	Becke, Lee, Yang et Parr
PM3	Parameterization Model 3
MOLPAK	Molecular Packing
ZPE	Énergie au zéro absolu

Liste de distribution

Interne

- 1 – Directeur général
- 3 – Bibliothèque
- 1 – D^{re} Hakima Abou-Rachid
- 1 – D^r Louis-Simon Lussier
- 1 – M. Xavier Lafleur-Lambert

Externe

- 1 – P^r Josée Brisson,
Département de Chimie
Faculté des sciences et Génie,
Université Laval
Québec (Québec) G1K 7P4, Canada

- 1 – P^r Herman L. Ammon,
Département de chimie et biochimie
University of Maryland
College Park, MD 20742
Phone: (301) 450-1824
États-Unis

- 1 – D^r Anguang Hu,
Q-Science Inc.
8331, rue Ouimet,
Brossard (Québec) J4Y 3B4, Canada

- 1 – M. David Saint
RDDC Ottawa
Département DSTT
305, rue Rideau
Ottawa (Ontario), K1A 0K2, Canada

- 1 – Directeur, Gestion du savoir et de l'information (Recherche et développement)
(fichier PDF)

FICHE DE CONTRÔLE DU DOCUMENT

1. PROVENANCE (le nom et l'adresse) R et D pour la défense Canad Valcartier 2459, boul. Pie-XI nord Québec, QC G3J 1X8	2. COTE DE SÉCURITÉ (y compris les notices d'avertissement, s'il y a lieu) Sans classification	
3. TITRE (Indiquer la cote de sécurité au moyen de l'abréviation (S, C, R ou U) mise entre parenthèses, immédiatement après le titre.) Molécules énergétiques riches en azote nouvellement sythétisées: prédiction des chaleurs de formation (U)		
4. AUTEURS (Nom de famille, prénom et initiales. Indiquer les grades militaires, ex.: Bleau, Maj. Louis E.) Abou-Rachid, H., X. Lafleur-Lambert, Lussier, L.-S., A. Hu et J. Brisson		
5. DATE DE PUBLICATION DU DOCUMENT (mois et année) 2008	6a. NOMBRE DE PAGES 36	6b. NOMBRE DE REFERENCES 32
7. DESCRIPTION DU DOCUMENT (La catégorie du document, par exemple rapport, note technique ou memorandum. Indiquer les dates lorsque le rapport couvre une période définie.) Rapport technique		
8. PARRAIN (le nom et l'adresse)		
9a. NUMÉRO DU PROJET OU DE LA SUBVENTION (Spécifier si c'est un projet ou une subvention) collaboration	9b. NUMÉRO DE CONTRAT	
10a. NUMÉRO DU DOCUMENT DE L'ORGANISME EXPÉDITEUR TR 2007-500	10b. AUTRES NUMÉROS DU DOCUMENT N/A	
11. ACCÈS AU DOCUMENT (Toutes les restrictions concernant une diffusion plus ample du document, autres que celles inhérentes à la cote de sécurité.) <input checked="" type="checkbox"/> Diffusion illimitée <input type="checkbox"/> Diffusion limitée aux entrepreneurs des pays suivants (spécifier) <input type="checkbox"/> Diffusion limitée aux entrepreneurs canadiens (avec une justification) <input type="checkbox"/> Diffusion limitée aux organismes gouvernementaux (avec une justification) <input type="checkbox"/> Diffusion limitée aux ministères de la Défense <input type="checkbox"/> Autres		
12. ANNONCE DU DOCUMENT (Toutes les restrictions à l'annonce bibliographique de ce document. Cela correspond, en principe, aux données d'accès au document (11). Lorsqu'une diffusion supplémentaire (à d'autres organismes que ceux précisés à la case 11) est possible, on pourra élargir le cercle de diffusion de l'annonce.)		

SANS CLASSIFICATION

COTE DE LA SÉCURITÉ DE LA FORMULE
(plus haut niveau du titre, du résumé ou des mots-clefs)

13. SOMMAIRE (Un résumé clair et concis du document. Les renseignements peuvent aussi figurer ailleurs dans le document. Il est souhaitable que le sommaire des documents classifiés soit non classifié. Il faut inscrire au commencement de chaque paragraphe du sommaire la cote de sécurité applicable aux renseignements qui s'y trouvent, à moins que le document lui-même soit non classifié. Se servir des lettres suivantes: (S), (C), (R) ou (U). Il n'est pas nécessaire de fournir ici des sommaires dans les deux langues officielles à moins que le document soit bilingue.)

14. De plus en plus, la communauté internationale conteste l'utilisation des matériaux énergétiques traditionnels tels le RDX, le TNT et le perchlorate d'ammonium, à cause de leur toxicité pour l'environnement et leurs utilisateurs. Il est donc impérieux de mettre au point de nouveaux matériaux énergétiques moins nocifs pour la santé de nos soldats et celle de l'environnement. Une solution pourrait être la synthèse de nouveaux composés riches en azotes et stables en conditions normales d'opération. Or, la synthèse de composés formés de systèmes hétérocycliques stabilisés par l'aromatation nous offre des adduits fortement azotés et caractérisés par des chaleurs de formation positives et des densités élevées. Toutefois, le recours à la modélisation pour évaluer rapidement et précisément des propriétés importantes — la chaleur de formation et la densité — simplifierait grandement le processus de conception des matériaux de ce type.

Pour cette étude, nous avons choisi sept molécules nouvellement synthétisées à partir de la 1,2,4-triazine, [Garnier et coll., Synlett, 3, 472 (2006)]. Pour valider le modèle théorique, nous avons choisi une autre molécule, le DAAT, dont les propriétés sont connues expérimentalement et dont la composition chimique ressemble à celle des sept autres molécules [Kerth et coll., Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 27, 111 (2002)] (U).

14. MOTS-CLÉS, DESCRIPTEURS OU RENSEIGNEMENTS SPÉCIAUX (Expressions ou mots significatifs du point de vue technique, qui caractérisent un document et peuvent aider à le cataloguer. Il faut choisir des termes qui n'exigent pas de cote de sécurité. Des renseignements tels que le modèle de l'équipement, la marque de fabrique, le nom de code du projet militaire, la situation géographique, peuvent servir de mots-clés. Si possible, on doit choisir des mots-clés d'un thésaurus, par exemple le "Thesaurus of Engineering and Scientific Terms (TESTS)". Nommer ce thésaurus. Si l'on ne peut pas trouver de termes non classifiés, il faut indiquer la classification de chaque terme comme on le fait avec le titre.)

Triazines, réactions isodesmiques, enthalpies de formation, atomes équivalents, DFT, dynamique moléculaire, Molpak, chaleur de sublimation, DAAT, Politzer, GGA, BLYP, calculs, état solide, état liquide, semi-empiriques.

SANS CLASSIFICATION

COTE DE SÉCURITÉ DE LA FORMULE
(plus haut niveau du titre, du résumé ou des mots-clefs)

Defence R&D Canada

Canada's Leader in Defence
and National Security
Science and Technology

R & D pour la défense Canada

Chef de file au Canada en matière
de science et de technologie pour
la défense et la sécurité nationale



www.drdc-rddc.gc.ca

