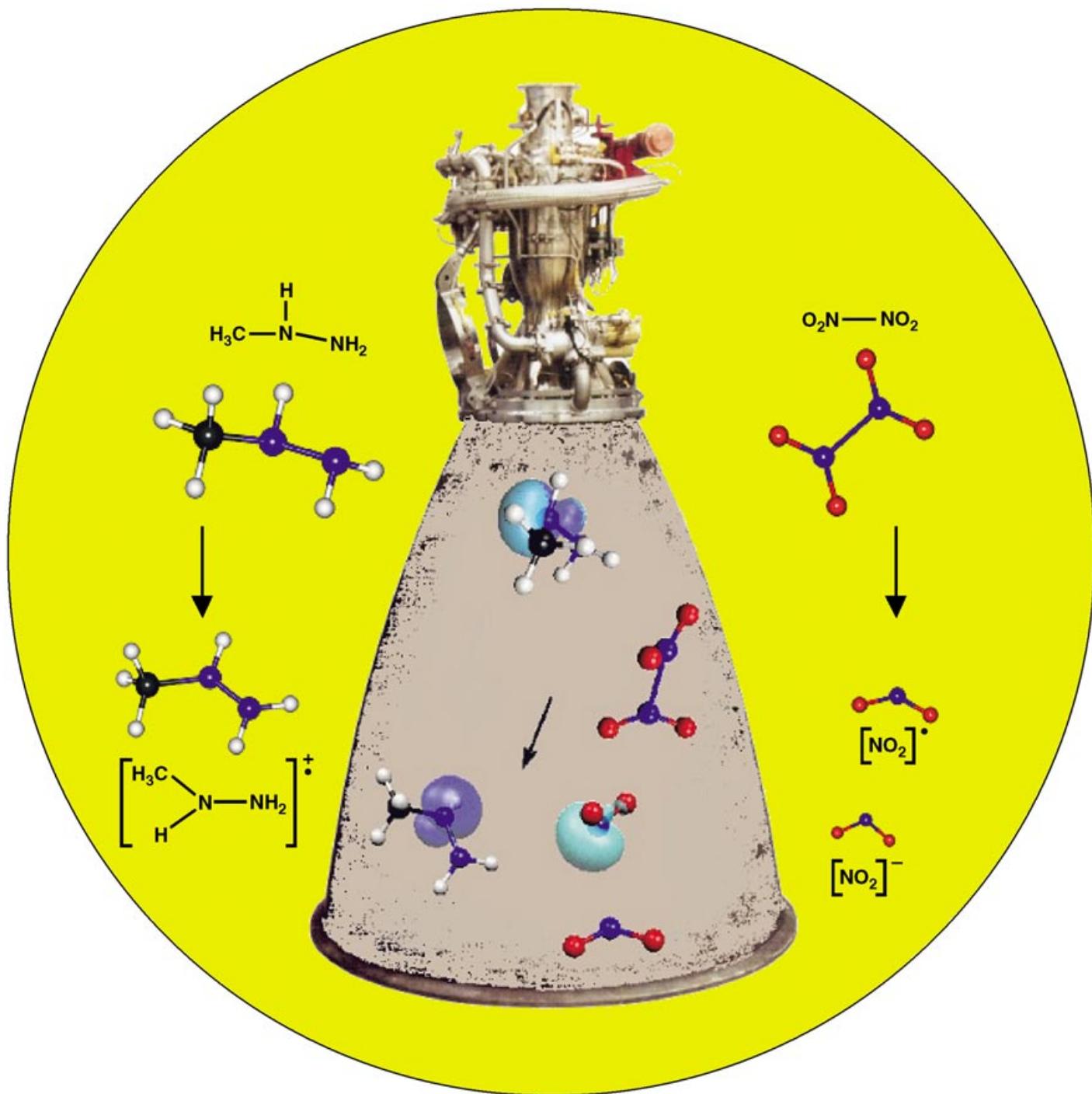


Zuschriften



Das Gemisch aus Monomethylhydrazin und Distickstofftetroxid wird als Raketentreibstoff verwendet. Moleküldynamiksimulationen liefern Erklärungen für die „kalte Vorreaktion“, die zu Methyldiazan und salpetriger Säure führt, und für den unkontrollierten Reaktionsverlauf über Dimethyltetrazan. Mehr dazu erfahren Sie in der Zuschrift von I. Frank et al. auf den folgenden Seiten.

Hypogole Mischungen

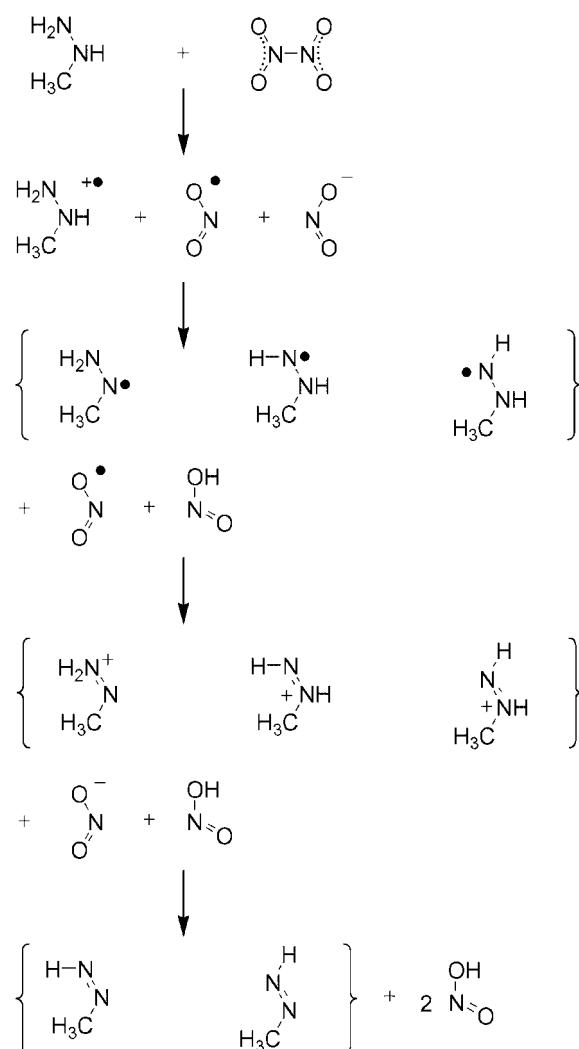
Die ultraschnelle Kaltreaktion im Treibstoffgemisch Monomethylhydrazin/Distickstofftetroxid: CPMD-Simulation**

Christel Nonnenberg, Irmgard Frank* und Thomas M. Klapötke

Das Treibstoffgemisch aus Monomethylhydrazin (MMH) und Distickstofftetroxid (NTO, nitrogen tetroxide) wird seit vielen Jahren in der Raumfahrt verwendet,^[1] z.B. als Oberstufentreibstoff in der europäischen Trägerrakete Ariane 5 und in amerikanischen Raumfahrtantrieben der RS-Serie (z.B. RS-21, RS-25, RS-28, RS-41 und RS-42). Allerdings hat sich das Gemisch nicht nur in der Handhabung, sondern auch im Betrieb als problematisch erwiesen. So trat 2001 bei einer Ariane-5-Mission (Flug 510) eine Komplikation auf, deren Ursache auf Probleme im Oberstufenantrieb zurückgeführt wurde.^[2]

Die Mischung reagiert beim Zusammengeben der Komponenten sofort unter heftiger Gas- und Hitzeentwicklung (hypogoles Gemisch). Bei der Vorreaktion, die vor der eigentlichen Zündung auftritt, erhitzt sich das Gemisch noch nicht („kalte Vorreaktion“). Im Experiment ist es nicht einfach, solche ultraschnellen Prozesse detailliert zu analysieren, zumal es schwierig ist, eine wohldefinierte Mischung der Ausgangssubstanzen herzustellen. Eine theoretische Analyse in Form von Moleküldynamiksimulationen nach der Car-Parrinello-Methode^[3,4] bietet sich als eine attraktive Alternative an.^[5–8] Hier erweist sich sogar die extrem hohe Reaktivität der Substanzen als Vorteil. Car-Parrinello-Moleküldynamiksimulationen bieten aufgrund des Dichtefunktionalansatzes^[9,10] für die Beschreibung der Elektronenstruktur die Möglichkeit, unterschiedliche Reaktionstypen in einem System zu beobachten. Der Reaktionsweg muss dabei nicht fest vorgegeben werden, vielmehr können sämtliche Kernfreiheitsgrade berücksichtigt werden. Der Fokus der vorliegenden Untersuchung liegt nicht auf der genauen Berechnung der einzelnen Moleküleigenschaften, sondern auf dem Auffinden relevanter Reaktionswege bei variierenden Reaktionsbedingungen wie Mischungsverhältnis, Temperatur und Verunreinigungen.

Zunächst wurde ein MMH/NTO-Gemisch im Verhältnis 1:1 mit einer Dichte von 0.9 g cm^{-3} simuliert (Schema 1 und Abbildung 1). Bei Temperaturen über 300 K wird zunächst



Schema 1. Redoxreaktion von MMH zu Methyldiazen, wie sie anhand der CPMD-Simulationen formuliert werden kann.

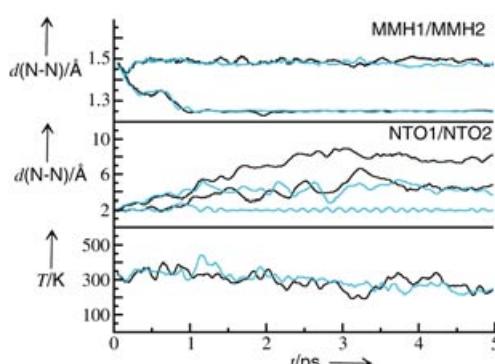


Abbildung 1. Simulationen eines 1:1-Gemisches von MMH/NTO mit einer Dichte von 0.9 g cm^{-3} (oben: N-N-Abstände der MMH-Moleküle, Mitte: N-N-Abstände der NTO-Moleküle, unten: Temperatur).

ein Elektron von MMH auf NTO übertragen, wobei NTO dissoziert. Die resultierenden Ionen neutralisieren sich durch einen anschließenden Protonentransfer. Nun wird ein zweites Elektron transferiert, und wiederum werden durch Proto-

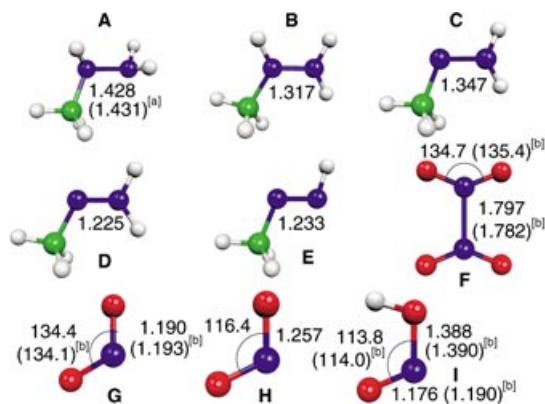
[*] C. Nonnenberg, Dr. I. Frank, Prof. Dr. T. M. Klapötke

Department Chemie und Biochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77568
E-mail: frank@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und dem Leibniz-Rechenzentrum München (HLRB Projekt h0621) für Rechenzeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

nenübertragung neutrale Produkte gebildet (Schema 1; Details zu den energetischen Verhältnissen sind in den Hintergrundinformationen zu finden). Der jeweilige Oxidationszustand des MMH-Moleküls und seiner Folgeprodukte ist während der Simulationen in einfacher Weise am N-N-Abstand zu erkennen (siehe Abbildung 1 und Schema 2).



Schema 2. Berechnete Strukturen (B3LYP/cc-pVQZ) der Folgeprodukte von MMH und NTO; A: MMH, B: MMH-Radikalkation, C: Methylhydrazyl-Radikal, D: protoniertes Methyldiazin, E: *trans*-Methyldiazin, F: NTO, G: NO_2^- , H: NO_2^+ , I: HNO_2^- . [a] Lit. [11]. [b] Lit. [12].

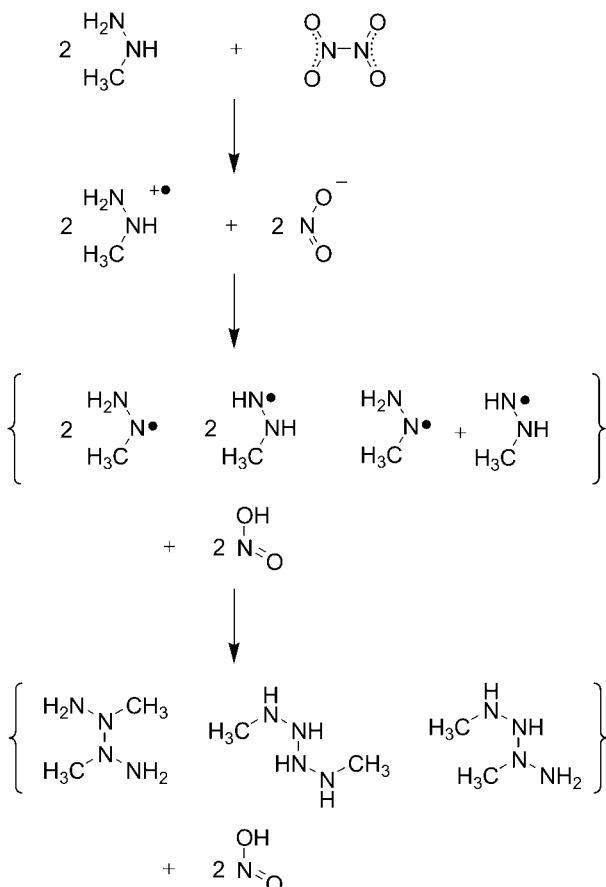
Ebenso ist der O-N-O-Winkel des NO_2 -Fragments ein Indiz dafür, ob dieses nach der Dissoziation von NTO als Radikal oder Anion vorliegt (Schema 2). Die Protonen können sowohl auf die entstandenen Nitrit-Anionen als auch auf andere MMH-Moleküle übertragen werden (je nachdem, welcher Reaktionspartner sich am nächsten befindet). Insgesamt werden in dieser Reaktionssequenz Methyldiazin und salpetrige Säure gebildet.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss typischer Verunreinigungen der Ausgangsstoffe (Methylamin, Wasser und Salpetersäure) auf die Reaktion untersucht. Die Simulationen von Mischungen, die diese Verunreinigungen enthalten, zeigen jedoch keinen grundsätzlich anderen Reaktionsmechanismus. Die Verunreinigungen können zwar als Basen die Protonentransfers beeinflussen, letztens wird aber in jedem Fall Methyldiazin gebildet. Methyldiazin kann also auch unter diesen Bedingungen als Hauptprodukt angenommen werden.

In weiteren CPMD-Simulationen wurde untersucht, ob ausgehend von Methyldiazin ultraschnelle Reaktionen auftreten, die ein instabiles Verhalten erklären könnten: Methyldiazin wurde mit NTO, den erwähnten Verunreinigungen sowie den radikalischen und ionischen Zwischenprodukten der Vorreaktion in Kontakt gebracht – es wurde jedoch auch bei erhöhter Temperatur keine Reaktion beobachtet. Untersuchungen zu den erstmals 1965 direkt nachgewiesenen monosubstituierten Diazinen^[13] und speziell zu dem in Reinsubstanz isolierbaren Methyldiazin^[14] belegen eine gewisse kinetische Stabilität. (Auch die biologische Chemie des Methyldiazins als reaktiver Zwischenstufe und Metabolit bei der chemischen Carcinogenese ist gut untersucht. Wie MMH reagiert auch Methyldiazin direkt mit Hämoglobin,^[15,16]

ebenso wurde über die Reaktion von Methyldiazin mit Cytochrom P450-Fe^{III} berichtet.^[17])

In Simulationen mit einem Überschuss an MMH verläuft die Oxidation zum Methyldiazin nicht vollständig und bleibt auf der Stufe des Methylhydrazylradikals stehen. Zum Teil tritt daraufhin eine Disproportionierung zweier Methylhydrazylradikale zu Methyldiazin und MMH auf (siehe Lit. [18]). Diese Reaktion liefert jedoch noch keine neue Zwischenstufe, die zu einer heftigen Reaktion führen könnte. Dies ist aber möglich durch eine Rekombinationsreaktion zweier Methylhydrazylradikale zu Dimethyltetrazen (Schema 3), einem sehr instabilen Molekül mit einer Kette

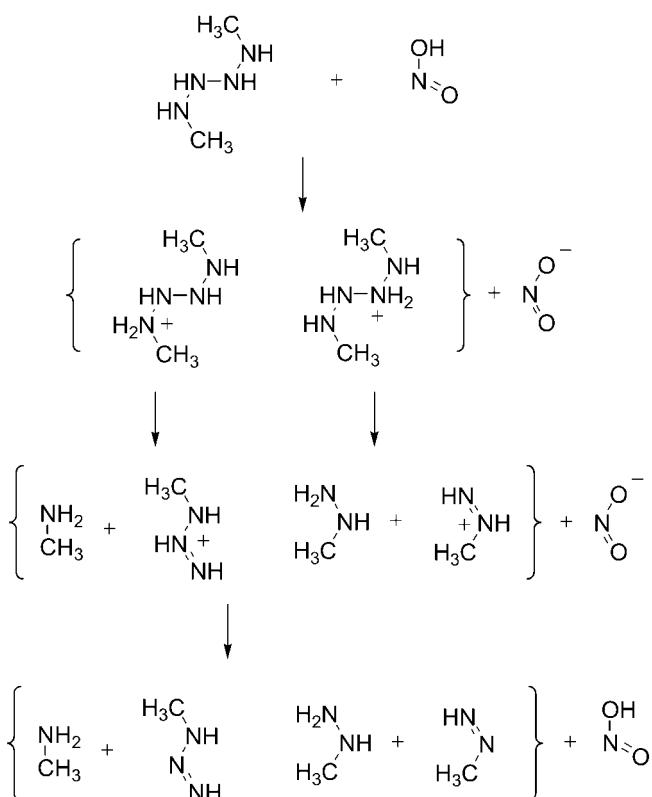


Schema 3. Reaktionsschema zur Bildung von Dimethyltetrazen-Isomeren aus einem Überschuss an MMH.

von vier Stickstoffatomen. Die Rekombinationsreaktion zeigt keine oder nur eine sehr niedrige Energiebarriere (B3LYP/6-31G*(Gaussian) $\approx 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. BLYP/6-31G*(Gaussian) $= 0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Tetrazanbildung wurde bereits im Zusammenhang mit dem Zerfallsmechanismus von Hydrazylradikalen diskutiert.^[19–21] Bei dieser exothermen Additionsreaktion muss es jedoch zu einem Dreikörperstoß kommen, damit die freiwerdende Energie für die neu entstandene Bindung abgeführt werden kann. Daher läuft diese Reaktion vermutlich vor allem an Gefäßwänden ab.

Unsubstituiertes Tetrazen ist äußerst instabil gegen den Zerfall in alkalischer Lösung.^[22] Wegen dieser hohen Reaktivität konnten erst in jüngerer Zeit hoch fluorierte methyl-

substituierte Tetrazanderivate wie das Hexakis(trifluormethyl)tetrazen hergestellt werden.^[23,24] Eine theoretische Untersuchung der thermochemischen Eigenschaften von Tetrazen^[25] ergibt unter anderem, dass die Protonenaffinität der Stickstoffatome höher ist als bei Ammoniak und Hydrazin. CPMD-Simulationen von Dimethyltetrazenen mit salpetriger Säure zeigen zum einen die Protonierung eines endständigen Stickstoffatoms unter Abspaltung von Methylamin oder Ammoniak und zum anderen die Protonierung eines inneren Stickstoffatoms unter Spaltung des Tetrazanderivats in Methylhydrazin und protoniertes Methyldiazen (Schema 4). Die



Schema 4. Reaktionsschema für den Abbau eines Dimethyltetrazen-Isomers durch Säure-Base-Reaktionen.

Protonierung eines endständigen Stickstoffatoms entspricht der Abbaureaktion, die für den Grundkörper Tetrazen anhand experimenteller Befunde vorgeschlagen wird.^[18,20,21]

Ein weiterer Abbau des entstandenen Methyltriazens konnte nicht beobachtet werden. Die Moleküldynamiksimulationen zeigten meist nur eine Protonierung des endständigen sp^2 -hybridisierten Stickstoffatoms. Eine Hemmung der Protonierung des sp^3 -hybridisierten Stickstoffatoms könnte durch eine Konjugation des freien Elektronenpaares mit der π -Bindung der beiden anderen Stickstoffatome zu erklären sein, ähnlich wie bei Tetrazen.^[26] Im Experiment konnte in protischer Umgebung der Zerfall zu Stickstoff und methylierten Aminen oder Ammoniak nachgewiesen werden.^[20,21] Die Bildungsgeschwindigkeit von Triazen konnte im sauren pH-Bereich experimentell nicht bestimmt werden.^[20] Dies

wurde insbesondere darauf zurückgeführt, dass die Reaktion von protoniertem Tetrazen zu Triazen viel schneller verläuft als der Zerfall von Triazen. Auch in unseren Simulationen liegt eine Säure vor, die durch Reduktion von NTO gebildet wird. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen kann Dimethyltetrazen also nicht leicht nachgewiesen werden, da es durch Reaktion mit dem Nebenprodukt HNO_2 umgehend zerfällt. Ein experimenteller Nachweis könnte allenfalls spektroskopisch oder durch Matrixisolation gelingen.

Wir konnten mithilfe von Car-Parrinello-Moleküldynamiksimulations zeigen, dass die kalte Vorreaktion im Gemisch MMH/NTO mit der Oxidation von Monomethylhydrazin zu Methyldiazen erklärbar ist. Bis zu diesem Zeitpunkt heizt sich das Gemisch noch nicht auf, und die Weiterreaktion zu Stickstoff ist kinetisch gehindert. Unseren Simulationen zufolge ist die Annahme plausibel, dass diese Reaktion vor der Zündung in jedem Fall abläuft und noch nicht notwendigerweise eine heftige Reaktion nach sich zieht. Ein unkontrolliertes Verhalten kann dagegen durch die Reaktionsroute über Dimethyltetrazen und Methyltriazen erklärt werden. Dies ist im Einklang mit der experimentellen Beobachtung, dass eine heftige Zersetzungreaktion besonders bei niedrigen Temperaturen und bei MMH-Überschuss auftritt. Wenn MMH im Überschuss vorhanden ist, kann die Reaktion nach der Ein-Elektronenoxidation stehenbleiben. Treffen nun zwei Radikale aufeinander, so wird deren Rekombination durch niedrige Temperaturen begünstigt. Die bei der Tetrazenbildung sowie beim anschließenden Zerfall freiwerdende Energie kann schließlich weitere Zersetzungreaktionen auslösen.

Mit Car-Parrinello-Simulationen können wir unter den vielen infrage kommenden Reaktionspfaden im Gemisch MMH/NTO die relevantesten identifizieren. Eine heftige Abreaktion ohne Zündung ist den Simulationen zufolge durch eine Kombination von ultraschnellen Redox-, Radikal- und Säure-Base-Reaktionen möglich.

Rechenmethoden

Für die statischen Berechnungen der relativen Energien und der Strukturen wurden das Programmpaket Gaussian^[27] mit dem Hybridsfunktional B3LYP^[28,29] (cc-pVQZ-Basisatz) und das CPMD-Programmpaket^[30] mit dem BLYP-Funktional^[31,29] in lokaler Spin-dichtenäherung verwendet. Bei den CPMD-Rechnungen wurden ein Ebene-Wellen-Basisatz (Energie-Cutoff: 70 Rydberg) und Troullier-Martins-Pseudopotentiale^[32] verwendet. Die Moleküle wurden in einen Kasten von $8.5 \times 8.5 \times 8.5 \text{ Å}^3$ positioniert und als isolierte Systeme behandelt.

Die Moleküldynamiksimulations wurden mit dem CPMD-Programmpaket unter Verwendung periodischer Randbedingungen durchgeführt. Es wurden ein Zeitschritt von 4 a.u. (0.1 fs) und eine fiktive Elektronenmasse von 400 a.u. verwendet. Die Startstrukturen wurden mithilfe von Moleküldynamik bei endlicher Temperatur optimiert und anschließend auf die gewünschte Temperatur getempernt. Die Kastengröße wurde von $7.9 \times 7.9 \times 7.9 \text{ Å}^3$ bis $9.5 \times 9.5 \times 9.5 \text{ Å}^3$ variiert, um bei unterschiedlicher Teilchenzahl ähnliche Dichten zu erhalten.

Eingegangen am 24. Februar 2004,
veränderte Fassung am 15. Juni 2004 [Z54093]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Hypergole Mischungen · Quantenchemie · Reaktive Zwischenstufen

-
- [1] E. W. Schmidt, *Hydrazine and Its Derivatives*, Vol. 2, 2. Aufl., Wiley, Chichester, New York, **2001**, Kap. 6.2, S. 1475, zit. Lit.
- [2] Launchers.dev, Informationsbrief der CNES Launchers Division, Ausgabe Juli 2002, CNES, Evry Cedex, Frankreich, <http://www.cnes.fr>.
- [3] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471.
- [4] M. Parrinello, *Solid State Commun.* **1997**, 102, 107.
- [5] „Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation“: D. Marx, J. Hutter in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. Grotendorst), Forschungszentrum Jülich, NIC Series, **2000**, S. 301.
- [6] I. Frank, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1607; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1569.
- [7] S. Reinhardt, C. M. Marian, I. Frank, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3683.
- [8] E. J. Meijer, M. Sprik, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2893.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [11] N. Murase, K. Yamanouchi, T. Egawa, K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.* **1991**, 242, 409.
- [12] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84. Aufl., **2003–2004**.
- [13] E. M. Kosower, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 193.
- [14] M. N. Ackermann, M. R. Hallmark, S. K. Hammond, N. Roe, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 3076.
- [15] D. Mansuy, P. Battioni, J. P. Mahy, G. Gillet, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1982**, 106, 30.
- [16] P. Battioni, J. P. Mahy, G. Gillet, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1399.
- [17] P. Battioni, J. P. Mahy, M. Delaforge, D. Mansuy, *Eur. J. Biochem.* **1983**, 134, 241.
- [18] G. V. Buxton, H. E. Sims, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 4941.
- [19] F. O. Rice, F. Scherber, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 291.
- [20] E. Hayon, M. Simic, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 42.
- [21] J. W. Sutherland, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 789.
- [22] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 670.
- [23] B. Krumm, A. Vij, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 586.
- [24] G. Sarwar, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4255.
- [25] D. W. Ball, *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, 465.
- [26] B. Kovačević, Z. B. Maksić, P. Rademacher, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 293, 245.
- [27] Gaussian03 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazayev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [28] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [29] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [30] CPMD, Version 3.4, J. Hutter et al., Max-Planck-Institut für Festkörperforschung und IBM Forschungslabor Zürich (**1995–1999**).
- [31] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [32] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 1993.