

Л. Х. Бадретдинова, А. Н. Анисимов, Д. А. Хадиева,
В. Я. Базотов

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К УДАРУ ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: чувствительность к удару, квантово-химические модели, полинитросоединения.

В работе проведен обзор современных методов прогнозирования чувствительности энергонасыщенных материалов основанных на квантово-химических расчетах, связывающих значения определенных молекулярных дескрипторов, таких как заряд на нитрогруппах, энергий молекулярных орбиталей в молекулах и кластерах энергонасыщенных материалов, с их чувствительностью к воздействиям ударного характера.

Key words: sensitivity to impact, quantum-chemical model, polynitrocompounds.

The review of modern methods to predict the sensitivity of energy-materials based on quantum-chemical calculations, the values of specific binding molecular descriptors, such as the charge on the nitro group, the energies of molecular orbitals in molecules and clusters of energy-materials, with their sensitivity to the effects of shock character was discovered.

Основным источником информации чувствительности энергетических материалов (ЭМ) к механическим воздействиям до сих пор остаются экспериментальные методы оценки чувствительности на копрах К-44-2 и К-44-3. Однако эти испытания всегда связаны с проведением большого числа трудоемких опытов. В этой связи, прогнозирование показателей чувствительности ЭМ является весьма важной задачей и имеет большое практическое значение.

Из литературы известно, что в расчетных методах оценки чувствительности ЭМ применяются различные квантово-химические методы, в основе которых лежит расчет молекулярных параметров, которые характеризуют внутри и межмолекулярные взаимодействия в ЭМ. В работах [1, 2] расчет чувствительности ведется на основе величин средней резонансной энергии особенностей распределения поверхностных электростатических потенциалов. На основании величин и знаков зарядов можно определить наиболее вероятные направления электрофильных, нуклеофильных и радикальных атак.

В работе [2] с помощью квантово-химического метода AM1 определены набор собственных значений и энергетических уровней, на которых размещены все электроны молекул ЭМ, а также полные заряды на атомах. Полные заряды на атомах вычислялись по методу Малликена:

$$q_I = Z_I - Q_I,$$

где q_I – полный заряд на атоме I (эффективный заряд); Z_I – заряд ядра атома I; Q_I – полное число электронов, приписываемое атому I.

Малликен предложил оценивать электронные заселенности атомов путем деления заселенности перекрывания орбиталей между рассматриваемой парой атомов поровну. Тогда полное число электронов, приписываемое атому I, равно:

$$Q_I = 2\sum P_{\alpha\alpha}(I) + \sum \sum P_{\alpha\beta}(I,J) S_{\alpha\beta}(I,J),$$

где $P_{\alpha\alpha}(I)$ – электронная заселенность орбитали α , центрированной на атоме I; $P_{\alpha\beta}(I,J) S_{\alpha\beta}(I,J)$ – электронная заселенность перекрывания орбиталей α и β , центрированных на атомах I и J. Интеграл перекрывания равен $S_{\alpha\beta}(I,J)=1$, если $\alpha=\beta$, $I=J$.

В методе Камлета и Адольфа [3] чувствительность к удару линейно связана с величиной кислородного баланса ЭМ следующим уравнением:

$$\log h_{50} = a_1 + a_2 KB_{100},$$

где константы a_1 и a_2 имеют определённые значения для различных классов ЭМ вида $C_aH_bN_cO_d$; h_{50} – высота, при которой вероятность взрыва равна 50 %; KB_{100} – кислородный баланс ЭМ.

В работе [4] значения чувствительности рассчитывали с помощью средней резонансной энергии E_R с помощью уравнения вида:

$$h_{50} = A \exp(a E_R),$$

где E_R для пары атомов A и B равна:

$$E_{AB}^R = 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}$$

где $P_{\mu\nu}$ – порядок связи; β_{AB}^0 – резонансный интеграл; $S_{\mu\nu}$ – интеграл перекрывания.

В работе [5] для прогнозирования чувствительности ЭМ, используются параметры, связанные с особенностями распределения поверхностных электростатических потенциалов в молекуле ЭМ.

Приблизительный электростатический потенциал V_M был рассчитан ими в средней точке относительно каждой связи, используя частичные заряды для всех атомов в молекуле, а не только для двух атомов (углерода и азота), создающих связь C-N в C-NO₂, как это сделано в работе [4]:

$$V_M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_j^n \frac{q_j}{r_{ij}},$$

где n - число атомов в молекуле; N - число связей в молекуле, для которых были рассчитаны электростатические потенциалы в средней точке связи; q_j - частичный заряд на каждом атоме; r_{ij} - расстояние от середины i -ой связи к j -му атому.

В последнее время для прогнозирования чувствительности ЭМ к удару стали использоваться расчетные модели, в которых чувствительность того или иного ЭМ связывается с величиной заряда на наиболее удаленной от состава молекулы (а значит наиболее уязвимой для электронной атаки) нитрогруппе.

В работах [6,7] определена корреляций между зарядом на нитрогруппе Q_{NO_2} , полинитросоединений наиболее удаленной от соответствующего атома углерода в молекуле и экспериментальными значениями чувствительности. Нитрогруппы в молекуле полинитросоединений имеют большой потенциал для привлечения электронов, этот потенциал может быть выражен через заряд нитрогруппы Q_{NO_2} . Чем больше заряд на нитрогруппе, тем больше её способность привлечь электрон и тем меньше устойчивость молекулы.

На практике чаще пользуются полуэмпирическими методами, в которых используют приближенные эмпирические формулы и известные из экспериментов параметры атомов. Полуэмпирические расчеты в настоящее время проводят в валентных приближениях CNDO, INDO и NDDO [6]. В этих приближениях расчет проводится только для валентных электронов, а электроны внутренних оболочек включают в остов молекулы; используют минимальный базис; пренебрегают значительной частью кулоновских интегралов. Последнее допущение является наиболее существенным и позволяет значительно упростить расчет.

В последние годы наиболее широко из полуэмпирических используют MNDO-подобные методы, к которым относят MNDO [8], AM1 [9] и PM3 [10]. Все три метода незначительно отличаются друг от друга и дают примерно одинаковые результаты. Подробный обзор применения MNDO-подобных методов к различным задачам приводится в работе [6]. Особенностью метода AM1 является несколько лучшее описание межмолекулярных взаимодействий, тогда как в методе PM3 разработаны параметры для большего числа элементов, в т.ч. и металлов. Следует отметить, что в MNDO-подобных методах рассматриваются

только s - и p -орбитали, хотя в настоящее время ведутся работы по включению в них d -орбиталей. Для квантово-химических расчетов молекулярных взаимодействий в ЭМ применялся современный MNDO-подобный полуэмпирический метод AM1. Подробный обзор применения данного метода приводится в работе [6].

Так, в работе [11] была использована данная модель, она имеет хорошую сходимости расчетных данных с экспериментом, и может быть использована при прогнозе чувствительности разрабатываемых перспективных ЭМ и составов.

Таким образом использование современных методов квантовой химии позволяет прогнозировать с достаточно высокой точностью уровень чувствительности ЭМ к механическим воздействиям, что позволит усовершенствовать процесс создания новых энергонасыщенных веществ с заданным уровнем чувствительности.

Литература

1. Белик А.В. Расчет чувствительности органических веществ к удару / А.В. Белик, В.А. Потемкин, С.Н. Слукa // ФГВ. – 1999. - №5. – С.107-112.
2. Milliken, R. // Chem. Phys. – 1955. - №23. – Р. 1833.
3. Камлет, М. Связь между чувствительностью к удару и структурой полинитроалифатических органических взрывчатых веществ / М. Камлет // Детонация и взрывчатые материалы. - 1981. - №1. - С. 142-159.
4. Murrey J. S. // Chem. Phys. Len. - 1990. - № 168. - Р. 135.
5. Rice В.М. // J. Phys. Chem. – 2002. – №106 (А). – Р. 1770.
6. Бурштейн К.Я. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К.Я.Бурштейн, П.П. Шорыгин – М.: Наука, 1989. – 104 с
7. Анисимов, А.Н. Прогнозирование чувствительности к удару полинитросоединений с использованием молекулярных дескрипторов / А.Н. Анисимов, В.Я. Базотов, Д.В. Андреев // Вестник КГТУ. - 2008. - №3.
8. Dewar, M. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Applications and parameters / M. Dewar, W. Thiel // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – V.99, № 15. – Р. 4899-4907.
9. Dewar, M. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model / M. Dewar // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V.107, № 5. – Р. 3902-3909.
10. Stewart, J. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method / J. Stewart // J. Comput. Chem. – 1989. – V.10, № 2. – Р. 20-220.
11. Бадретдинова, Л.Х. Анализ чувствительности к удару нитро-пиридинов и их бензольных аналогов с помощью метода AM1 / Л.Х. Бадретдинова, А.Н. Анисимов, Р.З. Гильманов, В.Я. Базотов // Вестник КГТУ – Казань, 2012. - Т.15, №6, С. 33-34.