

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

ПРОГНОЗ ПАРАМЕТРОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛАСТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ

Ключевые слова: чувствительность, квантово-химические расчеты, молекулярный кластер.

В работе проведены квантово-химические расчеты с использованием кластерных моделей, позволяющие учитывать внутри- и межмолекулярные взаимодействия, а также связывать значения определенных молекулярных дескрипторов, что дает возможность использовать их при прогнозировании чувствительности полиморфных модификаций различных энергонасыщенных веществ.

Key words: sensitivity, quantum-chemical calculations, molecular cluster.

In this article the quantum-chemical calculations using cluster models that take into account intra-and intermolecular interactions, as well as to bind the values of certain molecular descriptors that allow for their use in predicting the sensitivity of different polymorphs of powersaturated substances was conducted.

Введение

В настоящее время в расчетных методах оценки чувствительности энергетических материалов (ЭМ) применяются различные квантово-химические методы, в основе которых лежит расчет молекулярных параметров, которые характеризуют внутри и межмолекулярные взаимодействия в ЭМ [1].

Однако во многих известных моделях расчета чувствительности, где используются квантово-химические методы, проводят расчет одной молекулы ЭМ и на основании этого расчета получают значения молекулярных дескрипторов, которые не учитывают вклад соседних молекул ЭМ. А так же при расчетах в этих моделях используются молекулы геометрия которых получена так же расчетным способом.

В данной работе начальная геометрия молекул (расстояния между атомами, валентные и торсионные углы) была получена на основании данных рентгеноструктурного анализа, и для просчета использовалась не одна молекула, а кластер, состоящий из нескольких молекул (от 4 до 24 молекул).

Расчетная часть

Квантово-химические расчеты были выполнены полуэмпирическим методом квантовой химии AM1 [2]. Спиновая мультиплетность молекул равнялась единице, что соответствует их основному энергетическому состоянию.

Приведенные в работе молекулы ЭМ являются жесткими реагентами [3]. Известно, что положение реакционных центров в жестких реагентах определяется зарядами на их атомах. Поэтому в работе произведен расчет распределения зарядов на атомах исследуемых молекул ЭМ по Малликену [4], на основании величин и знаков зарядов можно определить наиболее вероятные направления электрофильных, нуклеофильных и радикальных атак.

В таблице 1 приведены параметры чувствительности к механическим воздействиям

исследуемых, а также некоторых ЭМ совместно с квантово-химическими расчетами.

Таблица 1 – Зависимость чувствительности индивидуальных ЭМ от величины заряда на нитрогруппах

Название ЭМ	Q_{NO_2} наиб. отд., e	Длина связи, C(N)-NO ₂ , Å	ЧУ (частоты), %	ЧУ (НП) мм	ЧТ (НП) МПа
TATB	-0,19	1,4794	0	400	800
TNT	-0,1	1,4988	4-8	100	350
Fox-7	-0,119	1,4728	0-12	150	400
CL-14	-0,156	1,4758	16-24	120	250
HNS	-0,1	2,3461	68	90	200
RDX	-0,036	1,4175	88	70	200
HMX	-0,018	1,4262	100	70	200
CL-20	0,03	1,4225	100	50	180

В работе [5] рассчитаны эффективные энергии взаимодействия функциональных групп в исследуемых соединениях. Показано, что в HMX энергии взаимодействия положительные, т.е. имеет место дестабилизация молекул за счет взаимодействия нитрогрупп. В TATB, CL-14 и Fox-7 взаимодействие аминных и нитрогрупп между собой приводят к отрицательной величине энергии взаимодействия, т.е. к стабилизации молекулы.

Согласно данным таблицы 1, а так же результатам работ [6], первоначальным и ключевым актом разложения гетероциклических нитроаминов является отрыв нитрогруппы от «остова» молекулы ЭМ. Нитрогруппы в молекулах полинитросоединений имеют большой потенциал для привлечения электронов и этот потенциал может быть выражен через заряд, сосредоточенный на нитрогруппе (Q_{NO_2}) [7]. Чем больше заряд на нитрогруппе, тем больше вероятность (присоединив электрон) оторваться от остова молекулы. В работах [6,7] показана связь между зарядом на нитрогруппах в молекулах полинитросоединений и их чувствительностью к ударному импульсу. Так, с увеличением заряда на наиболее отдаленной от

«остова» молекулы ВВ нитрогруппе, чувствительность ЭМ к удару возрастает.

Согласно расчетам, проведенным в работе [3], наименьшими значениями зарядов обладают нитрогруппы, ближайшими соседями которых являются атомы водорода $-NH_2$ групп. В кристаллах НМХ $-NH_2$ группы отсутствуют, а наибольшими значениями Q_{NO_2} обладают наиболее удаленные от остова молекулы или кластера $-NO_2$ группы.

Было показано [3,8], что если ввести в контакт концевую $-NO_2$ группу молекулы или кластера ЭМ с одной стороны, и концевую $-NH_2$ группу молекулы или кластера МЧЭМ, возможно уменьшить заряд на $-NO_2$ группе, тем самым уменьшить её электроноакцепторные свойства и повысить стабильность молекулы или кластера в целом.

В работе применялись молекулярные кластеры, состоящие из молекул НМХ, CL-14, TATB, Fox-7.

При составлении квантово-химических моделей молекулярных кластеров применялась теория диполь-дипольного взаимодействия [9], согласно которой между молекулами, обладающими (в силу несимметричного распределения зарядов) постоянными дипольными моментами, возникает ориентационное взаимодействие.

Первоначальная геометрия молекул в кластере задавалась из данных РСА, расстояние между атомами концевых групп соседних молекул составляло 2-3Å, молекулы НМХ и МЧЭМ (CL-14, TATB, Fox-7) ориентировались по отношению друг к другу по типу «голова к хвосту» ($-NO_2$ группа НМХ располагалась в одной плоскости с $-NH_2$ группой CL-14, TATB, Fox-7). Энергия электростатического притяжения молекул принималась выше энергии их теплового движения.

Полученные данные использовались для расчета распределения зарядов в молекулах исследуемых ЭМ в кластерах.

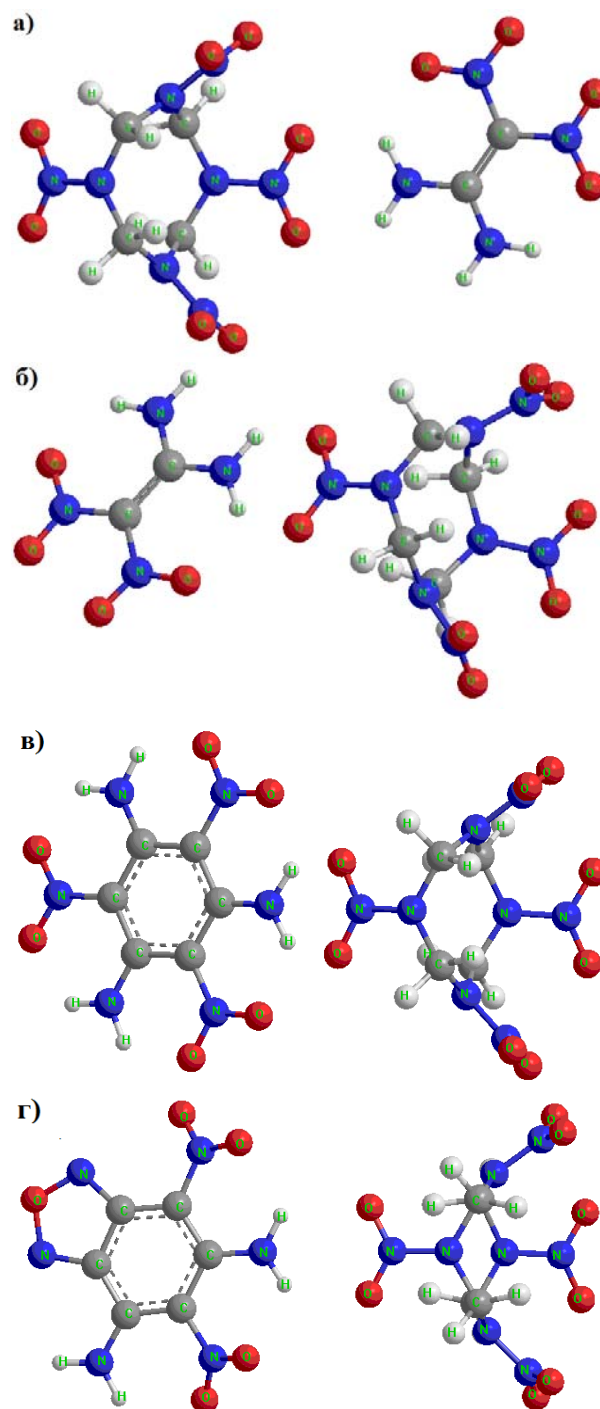
Расчет распределения зарядов на нитрогруппах для молекулярных кластеров, состоящих из двух молекул ЭМ проводился полуэмпирическим методом AM1 [2].

На рисунке 1 представлены фрагменты двухмолекулярных кластеров. Расположение молекул TATB, Fox-7 и CL-14 в кластерах варьируется относительно $-NO_2$ групп, входящих в молекулу НМХ.

Расчетные значения зарядов на нитрогруппах в молекулах НМХ с CL-14, TATB, Fox-7 в кластерах представлены в таблице 2.

Сравнение данных таблиц 1 и 2, показывает, что заряд на $-NO_2$ группе в молекуле НМХ, находящейся в непосредственной близости от $-NH_2$ группы молекулы МЧЭМ, меньше ($Q_{NO_2} < -0,049e^-$ для кластера НМХ - Fox-7; $Q_{NO_2} < -0,061e^-$ для кластера НМХ - TATB; $Q_{NO_2} < -0,047e^-$ для кластера НМХ - CL-14), чем заряд на этой же нитрогруппе в индивидуальной молекуле октогена ($Q_{NO_2} = -0,018e^-$). Как видно, электроноакцепторные свойства нитрогруппы НМХ, стабилизированной $-NH_2$ группой TATB, Fox-7 и CL-14 уменьшаются,

следовательно, уменьшается вероятность захвата электрона этой нитрогруппой и её последующего отрыва от «остова» молекулы в процессе инициирования. Значения зарядов остальных нитрогрупп в молекулах практически не изменяются.



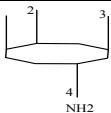
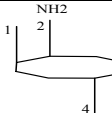
а), б) НМХ - Fox-7 с варьируемым расположением молекулы Fox-7 относительно молекулы НМХ; в) НМХ + TATB; г) НМХ + CL-14

Рис. 1 – Модели фрагментов двухмолекулярных кластеров

Электроноакцепторные свойства других нитрогрупп в молекулах НМХ в кластере

практически не меняются (в силу малого изменения зарядов).

Таблица 2 - Результаты квантово-химических расчетов двухкомпонентных систем, проведенных полуэмпирическим методом AM1

№ п/п	Название ЭМ	Положение -NH ₂ группы относительно -NO ₂ НМХ в кластере			
					
		$Q_{NO_2, e}$	Длина связи C(N)-NO ₂ , Å	$Q_{NO_2, e}$	Длина связи C(N)-NO ₂ , Å
1	HMX - Fox-7	-0,031	1,3962	-0,017	1,3962
		-0,016	1,4010	-0,037	1,4009
		-0,025	1,3972	-0,021	1,3971
		-0,049	1,4142	-0,011	1,4142
2	HMX - ТАТВ	-0,033	1,3962	-0,021	1,3962
		-0,015	1,4009	-0,042	1,4008
		-0,029	1,3972	-0,022	1,3972
		-0,061	1,4142	-0,026	1,4143
3	HMX - CL-14	-0,024	1,3962	-0,016	1,3962
		-0,008	1,4010	-0,030	1,4010
		-0,013	1,3972	-0,015	1,3971
		-0,047	1,4142	-0,012	1,4143

Выводы

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов полностью подтверждают предположение о том, что введение в контакт поверхностных -NH₂ групп Fox-7, CL-14, ТАТВ с -NO₂ группами НМХ вызывает снижение заряда и, следовательно, уменьшение электроакцепторных свойств -NO₂ групп.

Полученные в результате расчетов данные позволяют учитывать вклад кластерного взаимодействия в значения молекулярных дескрипторов и могут быть использованы при

прогнозировании чувствительности полиморфных модификаций различных ЭМ.

Литература

1. Бадретдинова, Л.Х. Квантово-химические модели прогнозирования чувствительности к удару полинитросоединений / Л.Х. Бадретдинова, А.Н. Анисимов, Д.А. Хадиева, В.Я. Базотов // Вестник КГТУ – Казань, 2014. - Т.17, №7, С. 26.
2. Dewar, M. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model / M. Dewar // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V.107, № 5. – P. 3902-3909.
3. Анисимов А.Н. Малочувствительные взрывчатые композиции с химически активными добавками: дис. канд. техн. наук / А.Н. Анисимов. - М.: 2008. - 176 с.
4. Milliken, R. // Chem. Phys. – 1955. - №23. – P. 1833.
5. Афанасьев Г.Т. Термохимические и взрывчатые свойства триаминотринитробензола и диаминодинитроэтилена / Г.Т. Афанасьев, К.П. Лебедев, Ю.И. Матюшин и др. // Химическая физика. – 2003, - Том 22, № 126. – С. 38-43.
6. 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.
7. Chaoyang, Z. Theoretical Investigation of the Relationship between Impact Sensitivity and the Charges of the Nitro Group in Nitro Compounds / Z. Chaoyang // J. Energ. Mat. – 2005. - № 23. – P. 107-119.
8. Бадретдинова Л.Х. Учет кластерного взаимодействия в квантово-химических моделях прогнозирования чувствительности энергетических материалов / Л.Х. Бадретдинова, И.Д. Ахмадиев, А.Н. Анисимов, В.Я. Базотов // Использование синхротронного излучения: тез. докл. Всероссийской молодежной конф. – Новосибирск: ИЯФ СО РАН, 2012. – С. 21.
9. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт; пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 763 с.

© Л. Х. Бадретдинова – канд. техн. наук, асс. каф. ТТХВ КНИТУ, salamandra_1985@mail.ru, А. Н. Анисимов – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, zumo@rambler.ru, Д. А. Хадиева – асс. той же кафедры, diljara88@mail.ru, В. Я. Базотов - д-р техн. наук, проф. той же кафедры, ttxb@mail.ru.