

Л. А. Пашина, Н. В. Баранова, А. В. Косточко

**РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ЧАСТОТ МОЛЕКУЛЫ
ЦИКЛОТРИМЕТИЛЕНТРИНИТРАМИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ DFT**

Ключевые слова: Циклотриметилентринитрамин, Теория функционала плотности, активный центр, кислотно-основная концепция, поверхность, спектры характеристических частот.

Проведен расчет характеристических частот молекулы циклотриметилентринитрамина с использованием квантово-химического метода теории функционала плотности DFT B3LYP/6-311G с предварительной оптимизацией геометрии молекулы. Получены расчетные спектры валентных колебаний идеализированной молекулы циклотриметилентринитрамина. Химический состав и структура молекулы кристаллического наполнителя рассматривалась с точки зрения кислотно-основной концепции молекулярной теории адгезии.

Keywords: Cyclotrimethylenetrinitramine, Density functional theory (DFT), active centre, acid-base conception, surface, spectrums of characteristic frequencies.

Calculation of the characteristic frequencies of cyclotrimethylenetrinitramine's molecule was made by quantum-chemistry method density functional theory DFT B3LYP/6-311G with preliminary optimization of molecule's geometry. Calculation's spectrums of the valence oscillations of the idealized cyclotrimethylenetrinitramine's molecule have been received. The chemical group composition and structure of the molecule of crystalline filler were considered on the base of the «acid-base conception» of molecule's theory of adhesion.

Циклотриметилентринитрамин является широко распространенным наполнителем нитраминного типа и имеет большое практическое значение при создании композиций для горнодобывающей промышленности. В связи с этим существует большой объем проведенных исследований различных свойств данного кристаллического наполнителя нитраминного типа [1, 2].

Несмотря на это, в настоящее время является актуальным изучение адгезионных свойств циклотриметилентринитрамина, прогнозирование силы и возможности межфазного адгезионного взаимодействия на границе полимерная матрица – кристаллический наполнитель нитраминного типа, исходя из химического состава и структурного расположения активных центров последнего. Наиболее наглядно это позволяют сделать такие экспериментальные методы как КР, ИК-спектроскопии, ЯМР, рентгеноструктурный анализ и др.

Однако отметим, что исследуемый нами кристаллический наполнитель является взрывчатым материалом с высокой степенью подверженности к внешним воздействиям, в связи с этим ряд экспериментальных методов, позволяющий безопасно исследовать его свойства, резко сокращается.

В связи с выше изложенным, при исследовании свойств веществ подобного типа, приоритетно использовать расчетные методы, результаты которых сопоставимы по информативности с экспериментальными данными.

В настоящее время такого рода методом является квантово-химический расчет. Данный метод достаточно широко используется зарубежом для прогнозирования физических и физико-химических свойств наполнителей нитраминного типа [3-5].

Несмотря на высокую популярность данного метода в исследовании нитраминных наполнителей, применение квантово-химического расчета для определения активных центров взаимодействия с

точки зрения кислотно-основной концепции молекулярной теории адгезии не проводилось. Поэтому перед нами встала задача выявить такого рода центры, так как, исходя из их наличия, можно косвенно судить о состоянии поверхности кристалла, и соответственно интенсивности и возможности адгезионного взаимодействия на межфазных границах в композиционных материалах.

Таким образом, в данной работе проводился расчет идеализированной молекулы циклотриметилентринитрамина при использовании квантово-химического метода теории функционала плотности DFT B3LYP с использованием программного пакета «GAUSSIAN-98» с предварительной оптимизацией геометрии молекул, с использованием расширенного базиса 6-311G, результаты которого позволяют наблюдать распределение электронной плотности на атомах идеализированной молекулы с оптимизированной геометрией, а, следовательно, определять активные центры взаимодействия и структурные особенности конформационного расположения кристаллической решетки исследуемой молекулы.

Четко и хорошо структурированный пик характеристической частоты колебаний углеродного шестичленного цикла на спектральной диаграмме выражен в единственно соответствующей ему полосе. Это вполне закономерно, так как согласно условиям расчетного метода, на спектре валентных колебаний регистрируются только характеристические частоты основных структурных и химических особенностей исследуемого вещества.

Наблюдаемое на расчетных спектрах оптимизированной молекулы наполнителя большое количество интенсивных полос, характеризующих колебания цикла, и наличие полосы деформационных колебаний метиленовой группы в азотистых соединениях, является свидетельством высокой подвижности циклического скелета молекулы нитраминного наполнителя и большой вероятности

конформационного поворота в пространстве ее кристаллической упаковки с выходом на поверхность тех или иных группировок.

Результаты расчетных спектральных диаграмм позволяют более обоснованно прогнозировать присутствие тех или иных активных центров на поверхности, поскольку они получены для оптимизированных, идеально скомпенсированных энергетически скелетных форм молекул. Соответственно, наличие полос низкой интенсивности для пиков, характеризующих основные центры, и средней интенсивности – кислотные, на расчетной спектральной диаграмме, сочетающиеся с высокой долей вероятности конформационного молекулярного поворота, позволяет ожидать выход кислотных центров на поверхность кристаллического наполнителя – циклотриметилентринирамина.

Визуализация расчетных данных, полученных квантово-химическим методом с использованием теории функционала плотности, позволяет судить об энергетической стабильности функциональных групп оптимизированной молекулы циклотриметилентринирамина в пространстве и прогнозировать их присутствие на поверхности, в качестве активных центров взаимодействия.

Анализ спектров, полученных методом квантово-химических расчетов, свидетельствует о возможности конформационного поворота, в виду высокой подвижности циклического скелета молекулы наполнителя и преимущественном содержании на поверхности кристалла кислотных центров Бренстеда (С-Н). Полученные результаты коррелируют с ранее проведенными исследованиями кислотно-основных свойств характеризующих поверхности данного наполнителя [6,7,8].

Результаты проведенных исследований полезны для прогнозирования адгезионного взаимо-

действия на границе полимерная матрица – циклотриметилентринирамина, с учетом активных центров поверхности последнего в высокоэнергетических композициях применяемых в горнодобывающей промышленности.

Литература

1. Pratim K. Chattaraj, Nelly Gonza.lez-Rivas, Myrna H. Matus, Marcelo Galva/ Substituent Effects// J. Phys. Chem. A 2005, 109, 5602-5607
2. M. W. Conroy, I. I. Oleynik, S. V. Zybin, C. T. White/ Density functional theory calculations of anisotropic constitutive relationships in alpha-cyclotrimethylenetrinitramine//JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 104, 2008, 113501.1-5
3. Edward F C Byrd, Gustavo E Scuseria, Cary F Chabalowski / An ab initio study of solid nitromethane, HMX, RDX, and CL20: Successes and failures of DFT//Journal of Physical Chemistry B 2004, 108, 13100-13106
4. Ogata, S., Lidorikis, E., Shimojo F., Nakano A., Vashishta P., Kalia R. K., "Hybrid Finite-Element/Molecular-Dynamics/Electronic-Density-Functional Approach to Materials Simulations on Parallel Computers,"// Computer Physics Communications, Vol. 138, No. 2, 2001, pp. 143–154.
5. Fuyuki Shimojo^{1,2}, Zhongqing Wu¹, Aiichiro Nakano¹, Rajiv K. Kalia¹, Priya Vashishta¹ / Density functional study of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine molecular crystal with van der Waals interactions // J. Chem. Phys. 132, 2010, p. 094106.1-8.
6. Н.В.Баранова, С.А.Богданова, В.Г.Бандорин, А.В.Косточко, Журнал прикладной химии, 78, 10, 1687 (2005).
7. Н.В. Баранова, А.В.Кленько, А.В.Косточко, Вестник Казанского технологического университета, 14, 14, 90-95 (2011).
8. Н.В.Баранова, Л.А.Пашина, А.В.Косточко, Вестник Казанского технологического университета, 15, 15, 170-175 (2012).