

УДК 536.46

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЫ 2,4-ДИНИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

П. Сринивасан¹, С. Н. Астана², П. Кумарадхас¹

¹Университет Перияр, 636011 Салем, Индия, kumaradhas@yahoo.com

²Лаборатория исследования высокоэнергетических материалов, 411021 Пуна, Индия

Энергетические параметры, такие как плотность, прочность связи и чувствительность к удару, определяют детонационную мощность и эксплуатационную безопасность взрывчатого вещества (или ракетного топлива). Однако экспериментальная оптимизация этих параметров представляет собой сложную задачу, поэтому до начала синтеза имеет смысл найти эти параметры, применяя численные неэмпирические методы расчета кристаллической структуры, а также квантово-химические методы в сочетании с AIM-анализом. В работе проведен расчет плотности кристалла 2,4-динитробензойной кислоты по моделям кристаллических структур, полученным путем расчета *ab initio*. Проведено сопоставление с экспериментальными данными. Анализ топологических характеристик связей показал, что наиболее слабыми и, следовательно, наиболее чувствительными в молекуле являются связи C—NO₂. Чувствительность связей оценена по методу Мюррея. Рассчитана чувствительность к удару. Установлено наличие больших областей отрицательного электростатического потенциала вблизи групп NO₂ и карбоксильных групп. Эти участки молекулы являются реакционно-активными.

Ключевые слова: энергетические материалы, расчет кристаллической структуры, электронная плотность, лапласиан электронной плотности, электростатический потенциал, чувствительность к удару.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется исследованию нитроароматических и циклических нитраминов, таких как 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ), гексагидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазин (гексоген) и октагидро-1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразолин (октоген) [1]. Разработка новых материалов с высокой плотностью энергии, улучшенными характеристиками и низкой чувствительностью к удару является одним из важнейших направлений исследований [2]. Особенно важно знать свойства и характеристики предлагаемых составов до начала экспериментальных исследований [3]. Путь проб и ошибок для синтеза высокоэнергетических материалов чреват опасностями [4]. Поэтому перед проведением синтеза высокоэнергетических материалов целесообразно выполнять компьютерные

расчеты свойств предполагаемых материалов, а именно: молекулярное моделирование, неэмпирические расчеты кристаллической структуры, анализ электронной плотности заряда [5]. В последнее время с помощью вычислительных методов были проведены расчеты кристаллических структур многих энергетических и полиморфных материалов [6]. Предварительный расчет кристаллической структуры, во-первых, позволяет точно определить плотность энергетического материала, что невозможно сделать так же точно другими методами, во-вторых, значительно упрощает экспериментальный поиск материалов с высокой плотностью энергии путем пробного синтеза большого числа соединений для получения молекул взрывчатого вещества/топлива того же типа для гражданского, военного или космического применения. В литературе имеется масса примеров успешного прогнозирования кристаллических структур [7], включая слепой тест [8–11] для поиска глобального минимума энергии решетки. В работах [12, 13] разработан и применен новый метод

© Srinivasan P.¹, Asthana S. N.², Kumaradhas P.¹, 2013.

¹Department of Physics, Periyar University, 636011 Salem, India, ²High Energy Material Research Laboratory, DRDO, Sutarwadi, 411021 Pune, India.

расчета кристаллической структуры и плотности, а также молекулярно-ориентационных эффектов.

В настоящей работе представлены результаты неэмпирического исследования кристаллической структуры, топологии распределения электронной плотности и энергетических параметров молекулы 2,4-динитробензойной кислоты (ДНБК). Молекула ДНБК — высокоэнергетическая, имеющая в структуре два атома азота. В последнее время эта молекула вызывает особый интерес [14], поскольку она проявляет свойства полярного метаболита, термически стабильна, менее чувствительна к удару и трению, высокоэнергетична и имеет богатый азотом остов. Все эти характерные особенности редко можно найти у других энергетических молекул. В работе [15] исследовался фотолит 2,4-динитротолуола и его производных. В настоящей работе представлены неэмпирические данные о кристаллической структуре и свойствах связей, таких как электронная плотность $\rho(r)$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho_{bcpr}(r)$, распределение плотности энергии и электростатические свойства молекулы ДНБК, полученные путем квантово-химических расчетов и анализа в рамках теории Бейдера [16]. Знание распределения электронной плотности в этой молекуле позволит установить ее слабые и сильные связи. Кроме того, определены электростатические и энергетические свойства свободной молекулы. В настоящей работе демонстрируется возможность предсказания плотности, структуры и энергетических свойств молекул на основе неэмпирических расчетов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Геометрия минимальной энергии молекулы определялась методом теории функционала плотности B3LYP/6-31G* [17, 18] с использованием программного пакета Gaussian03 [19]. Затем оптимизированная геометрия молекулы рассматривалась в качестве начальной геометрии для получения возможных кристаллических структур ДНБК с помощью программы MOLPAK (MOlecular PAcking) [9, 20]. После расчета кристаллических структур проводилась минимизация энергии решетки путем нахождения минимума на гиперповерхности энергии упаковки с использованием потенциала UMD [21] и программного пакета PMIN (по-

следняя версия пакета WMIN) [22]. Кристаллическую структуру с наибольшей плотностью и наименьшей энергией в принципе можно считать истинной. Однако это не всегда так, в действительности реальная структура может не иметь минимальной энергии. Это легко проверить, сопоставив рассчитанную структуру с наблюдаемой экспериментально. Так, в настоящей работе показано, что рассчитанная структура кристалла соответствует полученной методом рентгеноструктурного анализа [14], при этом ее энергия не является минимальной (в табл. 1 параметры реальной структуры см. в третьей строке). Таким образом, применение вычислительных методов дает вполне приемлемый результат и может быть полезным для оценки плотности и других параметров кристаллической структуры.

Одноточечные расчеты энергии методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G*) проводили для изолированной молекулы. Волновая функция, полученная этим методом, использовалась для определения параметров распределения плотности заряда с применением метода, основанного на теории Бейдера и реализованного в программе AIMPAC [23]. Интегральные заряды вычисляли по программе AIMALL [24]. Карты деформационной плотности и лапласиана электронной плотности построены с помощью программных пакетов *Wfn2plots* и *XD* [25]. Для визуализации областей положительного и отрицательного потенциала использовался программный пакет MOLISO [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура и плотность

Рассчитанные параметры кристаллической структуры элементарной ячейки оказались очень близки к результатам измерения методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [14] (табл. 2). Например, среднее отклонение расчетной длины элементарной ячейки от измеренной [14] составило $\approx 2.05\%$. Удовлетворительное согласие получено и по параметрам межмолекулярного взаимодействия (водородных связей) (табл. 3). Например, для рассчитанной кристаллической структуры, соответствующей реальной структуре, приведенной в третьей строке табл. 1, отличие от минимальной рассчитанной энергии составляет

Таблица 1
Кристаллические структуры,
полученные путем неэмпирических расчетов

Пространственная группа	Плотность, г/см ³	Энергия, кДж/моль
Pbca	1.659	-134.10
P2 ₁ /c	1.623	-133.68
P2 ₁	1.683	-131.80
P2 ₁ /c	1.615	-131.54
Pca2 ₁	1.688	-130.42
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1.672	-129.91
Pca2 ₁	1.690	-129.49
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1.596	-128.24
Pna2 ₁	1.597	-128.20
Pbcn	1.636	-128.11
P2 ₁ /c	1.635	-127.32
P2 ₁ /c	1.624	-127.24
Pna2 ₁	1.537	-126.65
Pbcn	1.675	-125.81
C2/c	1.616	-125.52
P2 ₁	1.603	-125.02
P ₁	1.672	-124.98
Cc	1.628	-124.89
P1	1.602	-124.89
Pna2 ₁	1.588	-122.55
C2	1.598	-122.21
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1.652	-117.40

0.418 кДж/моль, а соответствующая разница плотностей 0.036 г/см³. Согласно расчетам элементарная ячейка имеет следующие параметры: $a = 6.115 \text{ \AA}$, $b = 14.690 \text{ \AA}$, $c = 9.724 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ и $\beta = 96.4^\circ$. Они мало отличаются от полученных методом РСА [14]. Отличие рассчитанных и измеренных величин энергии и плотности также незначительно. Рассчитанные кристаллические структуры, их энергия, плотность, а также соответствующие пространственные группы симметрии представлены в табл. 3.

Одной из наиболее важных характеристик высокоэнергетического материала является взрывная работоспособность. Она в основном определяется плотностью материала [3]. Поэтому расчет точного значения плотности кристалла очень важен для предсказания характеристик энергетического материала. Одной из основных целей настоящей работы является разработка вычислительной методики для определения кристаллической плотности энергетического материала. Это весьма непростая задача. Однако даже если расчет будет проведен, сопоставление с экспериментальными данными все же необходимо, чтобы из нескольких рассчитанных кристаллических структур выбрать соответствующую реальной. В настоящее время продолжается работа по расчету приблизительной плотности определенных в [5] кристаллических структур. Расчет для нескольких сотен кристаллических структур показал, что их энергия различается не более чем на 8.3 кДж/моль. Распределение плотности рассчитанных кристаллических структур находится в достаточно узком диапазоне. Отклонение расчетной плотности от экспериментальной невелико (2.98 %).

Таблица 2
Параметры элементарной ячейки, полученные методами рентгеноструктурного анализа и расчета

Данные	Размеры пространственной группы P2 ₁ /c			$\alpha/\beta/\gamma$, град	Объем, Å ³	Плотность, г/см ³
	a , Å	b , Å	c , Å			
РСА	6.215	14.393	9.487	90/97.1/90	841.9	1.673
Расчет	6.115	14.689	9.724	90/96.4/90	868.1	1.623
Отклонение	1.60	2.05	2.51	0.78	3.10	2.98

Таблица 3
Параметры водородных связей

Тип водородной связи	(D...A)/∠D—H...A, Å/град	
	РСА	расчет
O(6)—H(6)···O(5) ⁱ	2.656/174.39	3.160/149.21
C(5)—H(5)···O(4) ⁱⁱ	3.397/174.09	3.425/173.03
C(4)—H(4)···O(2) ⁱⁱⁱ	3.197/142.74	3.266/145.20

ⁱ $-x+2, -y+1, -z$, ⁱⁱ $x-1, -y+1/2, +z+1/2$, ⁱⁱⁱ $-x+1, +y+1/2, -z+1/2$.

Структурные аспекты

Длины и углы связей, а также углы внутреннего вращения, измеренные ранее методом РСА [14] и рассчитанные в этой работе, представлены в табл. 4. Длины связей С—С ароматического кольца, согласно результатам расчета, лежат в интервале $1.389 \div 1.402$ Å, что заметно больше измеренных значений ($1.374 \div 1.388$ Å). Кроме того, длина связи С—С в карбоксильной группе немного больше (1.505 Å), чем в ароматическом кольце (рис. 1). В рассчитанной молекуле длины связей С=О и С—О карбоксильной группы много больше результатов измерения методом РСА (см. табл. 4). Различие длин этих связей можно объяснить влиянием метода обработки данных. Длина связи С—N по расчетам составляет ≈ 1.476 Å, практически то же значение дает рентгеновское исследование. Аналогично, вычисленные и измеренные длины связей N—O и O—H находятся в хорошем согласии. Рассчитанные углы связей также очень близки к полученным методом РСА (см. табл. 4), максимальная разница составляет 2° для атомов, не связанных с атомами водорода, и чуть больше для связей нитрогрупп и карбоксильной группы. Конформация нитрогруппы и карбоксильной группы в рассчитанной структуре немного отличается от той, что дают результаты РСА (отличаются углы поворота относительно бензольного кольца). Это видно из значений соответствующих углов внутреннего вращения. Согласно расчету они составляют $\approx 6.2, -134.3$ и -127.5° для карбоксильных групп O(5)—C(7)—O(6)—H(6), C(2)—C(3)—C(7)—O(5) и C(4)—C(3)—C(7)—O(5) соответственно; различие углов свидетельствует о том, что карбоксильные группы немного повернуты относительно положений, определен-

Таблица 4
Геометрические параметры

Связь	РСА	Расчет
Длина связи, Å		
C(1)—C(2)	1.378	1.389
C(2)—C(3)	1.388	1.402
C(3)—C(4)	1.388	1.399
C(4)—C(5)	1.388	1.392
C(5)—C(6)	1.374	1.392
C(6)—C(1)	1.377	1.390
C(3)—C(7)	1.504	1.505
C(2)—N(2)	1.479	1.476
N(2)—O(4)	1.213	1.228
N(2)—O(3)	1.210	1.227
C(6)—N(1)	1.473	1.477
N(1)—O(2)	1.216	1.228
N(1)—O(1)	1.214	1.229
C(7)—O(6)	1.286	1.346
C(7)—O(5)	1.227	1.208
O(6)—H(6)	0.983	0.976
C(1)—H(1)	1.063	1.082
C(4)—H(4)	1.062	1.085
C(5)—H(5)	1.060	1.083
Углы связи, град		
C(1)—C(2)—C(3)	122.8	122.1
C(2)—C(3)—C(4)	118.0	118.1
C(3)—C(4)—C(5)	120.8	121.1
C(4)—C(5)—C(6)	118.7	118.7
C(5)—C(6)—C(1)	123.4	122.2
C(6)—C(1)—C(2)	116.6	117.8
C(1)—C(2)—N(2)	117.2	116.9
C(2)—C(1)—H(1)	121.9	121.0
C(6)—C(1)—H(1)	121.4	121.2
C(2)—C(3)—C(7)	125.4	125.0
C(2)—C(3)—N(2)	119.8	121.0
C(2)—N(2)—O(4)	116.9	117.0
C(2)—N(2)—O(3)	118.5	117.2
O(4)—N(2)—O(3)	124.6	125.7
C(4)—C(3)—C(7)	116.5	116.9
C(3)—C(7)—O(6)	114.2	112.0
C(3)—C(7)—O(5)	120.6	123.2
O(6)—C(7)—O(5)	124.9	124.6
C(7)—O(6)—H(6)	112.9	106.9
C(5)—C(4)—H(4)	119.6	120.3
C(3)—C(4)—H(4)	119.4	118.6

Продолжение таблицы 4

Связь	РСА	Расчет
C(4)—C(5)—H(5)	121.0	121.7
C(6)—C(5)—H(5)	120.8	119.7
C(5)—C(6)—N(1)	118.7	119.2
C(1)—C(6)—N(1)	117.8	118.7
C(6)—N(1)—O(2)	117.5	117.4
C(6)—N(1)—O(1)	118.2	117.2
O(2)—N(1)—O(1)	124.2	125.4
Углы внутреннего вращения, град		
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	-2.3	2.2
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	1.5	-1.5
C(3)—C(4)—C(5)—C(6)	-0.3	0.1
C(4)—C(5)—C(6)—C(1)	-0.3	0.9
C(2)—C(1)—C(6)—C(5)	-0.4	-0.2
C(6)—C(1)—C(2)—C(3)	1.7	-1.3
C(1)—C(2)—C(3)—C(7)	174	-176.2
C(6)—C(1)—C(2)—N(2)	-176.2	174.9
C(1)—C(2)—N(2)—O(4)	160.3	-147.6
C(1)—C(2)—N(2)—O(3)	-19.4	30.3
C(3)—C(2)—N(2)—O(4)	-17.6	28.7
C(3)—C(2)—N(2)—O(3)	162.7	-153.5
H(1)—C(1)—C(2)—C(3)	-178.4	179.5
H(1)—C(1)—C(2)—N(2)	3.8	-4.4
C(2)—C(1)—C(6)—N(1)	178.3	-179.6
H(1)—C(1)—C(6)—C(5)	179.7	179
H(1)—C(1)—C(6)—N(1)	-1.6	-0.5
N(2)—C(2)—C(3)—C(4)	175.5	-173.8
N(2)—C(2)—C(3)—C(7)	-8.3	7.8
C(2)—C(3)—C(4)—H(4)	-177.8	178.9
C(3)—C(4)—C(5)—H(5)	179.6	-179.8
C(2)—C(3)—C(7)—O(6)	-66.8	50.9
C(2)—C(3)—C(7)—O(5)	118.4	-134.3
C(4)—C(3)—C(7)—O(6)	109.6	-127.5
C(4)—C(3)—C(7)—O(5)	-65.3	47.3
C(3)—C(7)—O(6)—H(6)	-175.9	-179.1
O(5)—C(7)—O(6)—H(6)	-1.3	6.2
C(7)—C(3)—C(4)—C(5)	-175	177
C(7)—C(3)—C(4)—H(4)	5.6	-2.6
H(4)—C(4)—C(5)—C(6)	179	179.6
H(4)—C(4)—C(5)—H(5)	-1.1	-0.2
C(4)—C(5)—C(6)—N(1)	-178.9	-179.7
H(5)—C(5)—C(6)—C(1)	179.8	-179.3
H(5)—C(5)—C(6)—N(1)	1.2	0.1
C(1)—C(6)—N(1)—O(2)	-2.9	0.4
C(1)—C(6)—N(1)—O(1)	175.9	-179.5
C(5)—C(6)—N(1)—O(2)	175.8	-179.1
C(5)—C(6)—N(1)—O(1)	-5.4	1

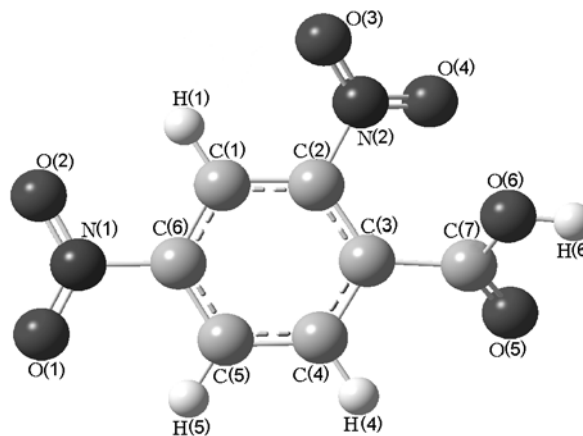


Рис. 1. Структура молекулы 2,4-динитробензойной кислоты

ных по данным РСА (см. рис. 1). Рассчитанные углы внутреннего вращения -147.6 , -30.3 , -134.3 , -127.5° для групп C(1)—C(2)—N(2)—O(4), C(3)—C(2)—N(2)—O(3), C(2)—C(3)—C(7)—O(5) и C(4)—C(3)—C(7)—O(6) мало отличаются от полученных методом РСА [14] (табл. 4).

Электронная плотность и лапласиан электронной плотности

Критические точки связи (bcp — bond critical points) типа (3, -1) [27] были найдены как для рассчитанной структуры, так и для установленной по данным РСА. В критических точках каждой связи были определены топологические характеристики электронной плотности (табл. 5). Расчетное распределение электронной плотности хорошо согласуется с экспериментальным (РСА). На рис. 2 представлена рассчитанная деформационная плотность молекулы ДНБК. Карта деформационной плотности показывает, что связи в молекуле ковалентные. Электронная плотность $\rho_{bcp}(r)$ связей C—C ароматического кольца находится в пределах $\approx 2.09 \div 2.14 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; для связей C(1)—C(2) и C(1)—C(6) она выше, что также подтверждается данными РСА. Низкая электронная плотность ($\approx 1.80 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) наблюдается на связи C(3)—C(7). Как и ожидалось, в критических точках связей C=O и C—O сосредоточена высокая электронная плотность (2.83 и $2.07 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Эти значения находятся в хорошем согласии с данными для салициловой кислоты [28]. Электронная плотность связей C—N составляет $\rho_{bcp}(r) \approx 1.79 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, что очень близко

Таблица 5

Топологические характеристики связей молекулы ДНБК

Связь	$\rho_{bcp}(r), e\text{Å}^{-3}$	$\nabla^2 \rho_{bcp}(r), e\text{Å}^{-5}$	$\lambda_1, e\text{Å}^{-5}$	$\lambda_2, e\text{Å}^{-5}$	$\lambda_3, e\text{Å}^{-5}$	ε	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	$D, \text{Å}$
C(1)—C(2)	2.14	-21.1	-16.0	-13.1	8.0	0.22	1.389	0.712	0.677
	2.14	-21.1	-16.0	-13.1	8.0	0.22	1.389	0.677	0.712
C(2)—C(3)	2.08	-19.9	-15.4	-12.7	8.3	0.22	1.403	0.715	0.688
	2.08	-19.9	-15.4	-12.7	8.3	0.22	1.403	0.715	0.688
C(3)—C(4)	2.09	-20.1	-15.4	-12.9	8.2	0.20	1.399	0.713	0.686
	2.14	-21.2	-16.1	-13.2	8.1	0.21	1.390	0.680	0.710
C(4)—C(5)	2.12	-20.8	-15.7	-13.2	8.1	0.19	1.393	0.692	0.700
	2.12	-20.8	-15.7	-13.2	8.1	0.19	1.393	0.700	0.692
C(5)—C(6)	2.14	-21.3	-16.0	-13.3	8.0	0.21	1.392	0.718	0.675
	2.14	-21.3	-16.0	-13.3	8.0	0.21	1.392	0.718	0.675
C(6)—C(1)	2.14	-21.2	-16.1	-13.2	8.1	0.21	1.390	0.680	0.710
	2.09	-20.1	-15.4	-12.9	8.2	0.20	1.399	0.713	0.686
C(3)—C(7)	1.80	-16.3	-13.1	-12.3	9.1	0.07	1.505	0.760	0.745
	1.80	-16.3	-13.1	-12.3	9.1	0.07	1.505	0.745	0.760
C(2)—N(2)	1.79	-18.1	-13.7	-12.3	7.9	0.11	1.476	0.896	0.580
	1.79	-18.1	-13.7	-12.3	7.9	0.11	1.476	0.896	0.580
N(2)—O(4)	3.34	-23.2	-29.7	-26.8	33.3	0.11	1.228	0.639	0.589
	3.34	-23.2	-29.7	-26.8	33.3	0.11	1.228	0.589	0.639
N(2)—O(3)	3.34	-23.2	-29.7	-26.8	33.4	0.11	1.227	0.638	0.589
	3.34	-23.2	-29.7	-26.8	33.4	0.11	1.227	0.638	0.589
C(6)—N(1)	1.78	-17.8	-13.5	-12.2	7.90	0.11	1.477	0.579	0.898
	1.78	-17.8	-13.5	-12.2	7.90	0.11	1.477	0.898	0.579
N(1)—O(2)	3.34	-23.2	-29.7	-26.9	33.4	0.11	1.228	0.639	0.589
	3.34	-23.2	-29.7	-26.9	33.4	0.11	1.228	0.639	0.589
N(1)—O(1)	3.33	-23.1	-29.6	-26.8	33.3	0.11	1.229	0.590	0.639
	3.33	-23.1	-29.6	-26.8	33.3	0.11	1.229	0.590	0.639
C(7)—O(6)	2.07	-11.2	-16.4	-16.1	21.3	0.02	1.347	0.897	0.450
	2.07	-11.2	-16.4	-16.1	21.3	0.02	1.347	0.897	0.450
C(7)—O(5)	2.83	4.1	-27.3	-24.2	55.7	0.13	1.208	0.400	0.808
	2.83	4.1	-27.3	-24.2	55.7	0.13	1.208	0.400	0.808
O(6)—H(6)	2.27	-42.9	-40.4	-39.9	37.3	0.01	0.946	0.162	0.784
	2.27	-42.9	-40.4	-39.9	37.3	0.01	0.946	0.784	0.162
C(1)—H(1)	1.91	-25.7	-19.3	-19.1	12.7	0.01	1.062	0.343	0.718
	1.91	-25.7	-19.3	-19.1	12.7	0.01	1.062	0.343	0.718
C(4)—H(4)	1.90	-24.6	-18.7	-18.5	12.7	0.01	1.065	0.707	0.359
	1.90	-24.6	-18.7	-18.5	12.7	0.01	1.065	0.707	0.359
C(5)—H(5)	1.91	-25.1	-19.0	-18.8	12.7	0.01	1.063	0.711	0.352
	1.91	-25.1	-19.0	-18.8	12.7	0.01	1.063	0.711	0.352

Примечания. $\rho_{bcp}(r)$ — электронная плотность, $\nabla^2 \rho_{bcp}(r)$ — лапласиан электронной плотности, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — собственные значения гессиана, ε — эллиптичность связи, d_1, d_2 — расстояния между критической точкой связи и соответствующими атомами, D — полная длина связи; первая строка цифр — результаты расчета, вторая — РСА.

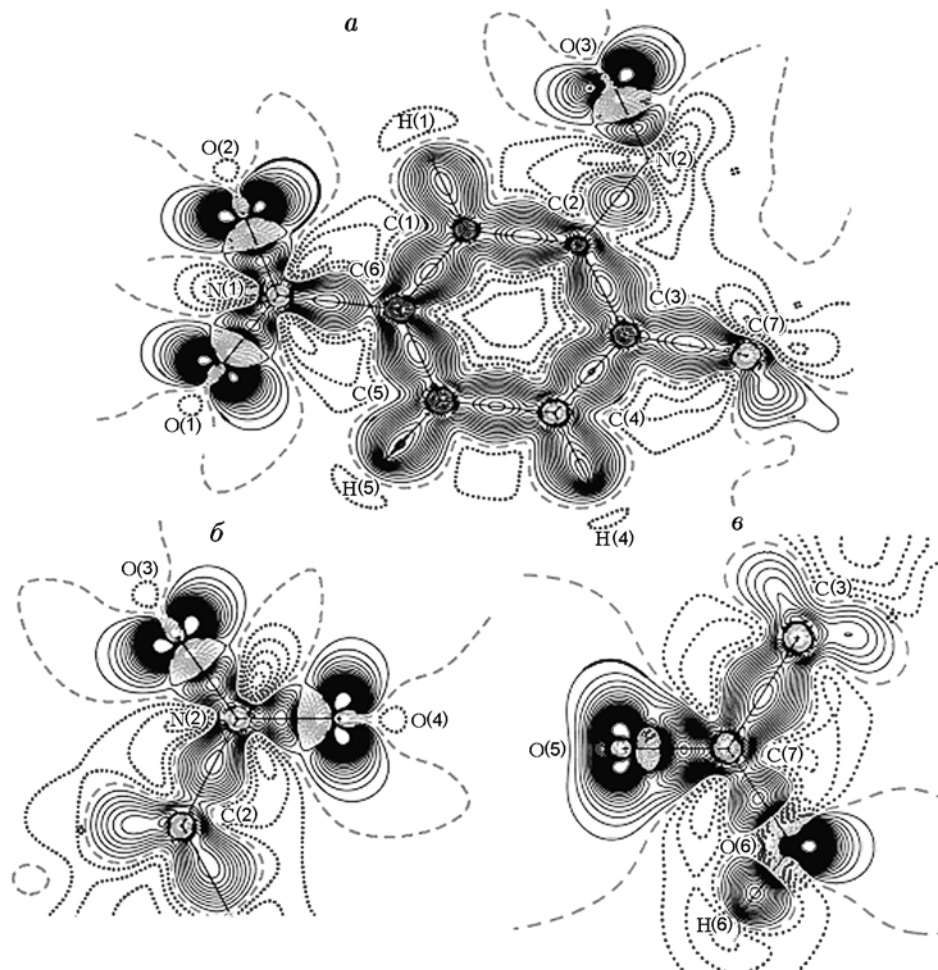


Рис. 2. Карты деформационной плотности молекулы ДНБК:

a, б — деформационная плотность ароматического кольца и нитрогрупп, *в* — карбоксильной группы; сплошные линии — положительные контуры, пунктирные — отрицательные контуры, приведены с шагом $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, штриховые линии — нулевые контуры

к данным работы [29] ($1.76 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Электронная плотность связей $\text{N}=\text{O}$, равная $\rho_{bcр}(r) \approx 3.34 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, хорошо согласуется со значениями, полученными в работе [30]. На рис. 2, *б, в* отчетливо видно положение неподеленной пары электронов кислорода. Электронная плотность сконцентрирована в критической точке полярной связи $\text{O}-\text{H}$ и равна $\approx 2.27 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Электронная плотность связей $\text{C}-\text{N}$ одинакова как в рассчитанной структуре, так и в определенной методом РСА: $\rho_{bcр}(r) \approx 1.91 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho_{bcр}(r)$ в критических точках связей молекулы содержит ценную информацию о химической связи. На рис. 3 показано распределение лапласиана электронной плотности молекулы. Из контуров связей $\text{C}-\text{C}$ кольца

видно, что электронная плотность распределена равномерно, а перекрытие атомных орбиталей обеспечивает ковалентное связывание. Для связей $\text{C}-\text{C}$ молекулы, согласно расчетам, $\nabla^2 \rho_{bcр}(r) \approx -19.9 \div -21.2 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Для связей $\text{C}-\text{N}$ получено $\nabla^2 \rho_{bcр}(r) \approx -17.9 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, что свидетельствует о незначительном уменьшении заряда на этих связях. Для связи $\text{C}(3)-\text{C}(7)$ карбоксильной группы $\nabla^2 \rho_{bcр}(r) \approx -16.3 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, что существенно меньше, чем для связей $\text{C}-\text{C}$ ароматического кольца и связей $\text{C}-\text{N}$. Это означает, что на связи $\text{C}(3)-\text{C}(7)$ также наблюдается уменьшение заряда (см. рис. 3). Менее отрицательный лапласиан электронной плотности связи $\text{C}(3)-\text{C}(7)$ свидетельствует о слабом межатомном взаимодействии [31]. В отличие

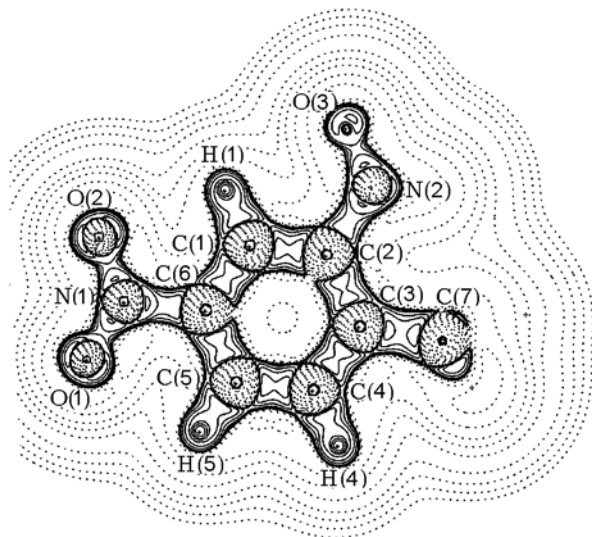


Рис. 3. Лапласиан электронной плотности молекулы ДНБК:

сплошные линии — положительные контуры, пунктирные — отрицательные контуры, приведены в логарифмическом масштабе, $3.0 \times 2^N \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, где $N = 2, 4$, и 8×10^n , $n = -2, -1, 0, 1, 2$

от других связей молекулы, лапласиан связи $\text{C}(7)=\text{O}(5)$ положительный ($\approx 4.1 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$). Это можно объяснить, если рассмотреть собственные значения гессиана λ_1 , λ_2 и λ_3 . Ранее было показано, что это может быть связано с различным поведением функций гауссова и слейтеровского типов вблизи критических точек связей [32–35]. Однако в работе [36], в которой проводилось сравнение результатов расчета с экспериментальными данными для связей $\text{C}=\text{O}$, установлено, что это может быть вызвано быстрым изменением лапласиана вдоль межъядерного вектора, включая положение критической точки связи. Для связи $\text{C}(6)-\text{H}(6)$ рассчитано, что $\nabla^2 \rho_{bcpr}(r) \approx -42.9 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Столь высокое отрицательное значение лапласиана свидетельствует о высокой степени концентрации заряда, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [28]. Как и ожидалось, концентрация заряда на связях $\text{N}=\text{O}$ очень высокая: $\approx -23.2 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Для связей $\text{C}-\text{H}$ лапласиан составил $\nabla^2 \rho_{bcpr}(r) \approx -25 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, что много меньше по сравнению с сильнополярной связью $\text{O}-\text{H}$, однако концентрация электронной плотности на связи при этом умеренная.

Теплота детонации

Химическая энергия детонации Q — это один из важнейших параметров, определяющих детонационные характеристики взрывчатых веществ [37]. Согласно подходу, предложенному авторами работы [38], скорость детонации энергетического соединения растет как корень четвертой степени из Q , а давление детонации увеличивается как корень квадратный из Q . По результатам квантово-химических расчетов для молекулы ДНБК $Q = 1.202$ ккал/г, что хорошо согласуется с величиной, полученной из данных РСА (1.204 ккал/г). Для молекул гексогена и октогена $Q = 1.25$ ккал/г [38], это больше, чем для молекулы ДНБК. Химическая энергия детонации определяется количеством групп NO_2 и прочностью связи карбоксильных групп.

Электростатический потенциал и чувствительность к удару

Электростатический потенциал позволяет получить информацию о поляризации, электронной корреляции, переносе заряда и реакционно-активных участках молекулы [39]. На рис. 4 показаны изоповерхности ($\pm 0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$) молекулярного электростатического потенциала свободной молекулы. Большая электроотрицательная область имеется вблизи нитрогрупп и карбоксильной группы молекулы ДНБК. Очевидно, что эти участки являются нуклеофильными. Остальная часть молекулы электроположительная.

Характеристики чувствительности к удару энергетической молекулы определяют ее стабильность [40]. Нами была использована идея, предложенная в работе [39], авторы которой показали, что величина положительного электростатического потенциала в области связи $\text{C}-\text{NO}_2$ коррелирует с чувствительностью материала к удару. Чтобы привести в соответствие электростатический потенциал и чувствительность к удару, мы исследовали электростатический потенциал в средних точках связей [41] молекулы, который определяли следующим образом:

$$V_{mid} = \frac{q_i + q_j}{0.5R},$$

где q_i и q_j — заряды на i -м и j -м атомах, R — длина связи. Вычисление значений V_{mid}

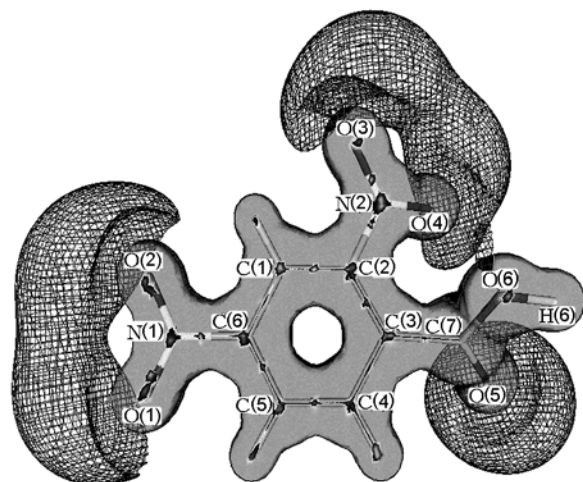


Рис. 4. Изоповерхности электростатического потенциала свободной молекулы:

темная поверхность — положительный потенциал, $0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$, заштрихованная поверхность — отрицательный потенциал, $-0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$

для всех связей показало, что высокий положительный потенциал характерен для связей C—N и C(3)—C(7) ($\approx 0.79/0.90$ и $0.85/0.94 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$) (табл. 6). Это свидетельствует о том, что данные связи наиболее слабые в молекуле и на них сосредоточена низкая электронная плотность. Отсюда следует, что связи C—N и C(3)—C(7) являются чувствительными в молекуле. Интересно отметить, что значения V_{mid} , рассчитанные с использованием двух методов анализа заселенностей (по Малликену и натуральный), неодинаковы, что связано с различием в определении зарядов в молекуле. Однако это не влияет на сделанный вывод.

Кислородный баланс (КБ) — одна из важнейших характеристик энергетического материала. Он определяется как количество кислорода (в процентах по массе), которое высвобождается в результате полного превращения взрывчатого материала в диоксид углерода, воду, диоксид серы, оксид алюминия и т. д. [42]. При отрицательном кислородном балансе образуется больше CO, а при положительном — больше NO_x [39]. Выражение для кислородного баланса записывается следующим образом:

$$\text{КБ}_{100} = \frac{2n_{\text{O}} - n_{\text{H}} - 2n_{\text{C}} - 2n_{\text{COO}}}{M} \cdot 100 \%,$$

где n_{O} и n_{H} — количества атомов соответствующих элементов в молекуле, n_{COO} — количе-

Таблица 6
Электростатический потенциал
в средних точках связей

Связь	$V_{mid}, \text{ e}\text{\AA}^{-1}$	
	МРА	НРА
C(1)—C(2)	0.10	-0.14
C(2)—C(3)	0.51	-0.02
C(3)—C(4)	-0.08	-0.42
C(4)—C(5)	-0.04	-0.54
C(5)—C(6)	0.20	-0.17
C(6)—C(1)	0.14	-0.17
C(3)—C(7)	0.85	0.94
C(2)—N(2)	0.84	0.82
N(2)—O(4)	0	0.26
N(2)—O(3)	0.01	0.26
C(6)—N(1)	0.90	0.79
N(1)—O(2)	0.03	0.24
N(1)—O(1)	0.03	0.24
C(7)—O(6)	-0.04	0.19
C(7)—O(5)	0.13	0.41
O(6)—H(6)	-0.24	-0.12
C(1)—H(1)	0.11	0.20
C(4)—H(4)	0.18	0.14
C(5)—H(5)	0.12	0.16

Примечание. МРА — расчет по Малликену, НРА — натуральный.

ство карбоксильных групп, M — молекулярная масса. Расчет показывает, что кислородный баланс молекулы ДНБК отрицательный: -3.77% . Соответствующие величины для других веществ следующие [43]: -3.08% для ТНТ, -1.41% для ТНБ, -2.33% для ТАТБ, -22% для гексогена и -22% для октогена.

С использованием кислородного баланса и энергии Q_{NO_2} была рассчитана чувствительность к удару. Эти два параметра позволяют установить влияние молекулярной структуры на чувствительность к удару. Выражение для чувствительности к удару H_{50} (%) для молекулы ДНБК записывается в виде [44]:

$$H_{50} = 0.1926 + 98.64Q_{\text{NO}_2}^2 - 0.03405\text{КБ}_{100}.$$

Для молекулы ДНБК $H_{50} = 13.7$ м. Сопоставление с другими веществами [44] показывает, что чувствительность к удару ДНБК много меньше, чем для ТНТ (1.6 м), ТНБ (1.0 м) и гексогена (0.28 м).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен расчет кристаллической структуры 2,4-динитробензойной кислоты (полярного метаболита) неэмпирическим методом — мощным инструментом расчета плотности молекулярной упаковки энергетических молекул, позволяющим моделировать свойства материалов с высокой плотностью энергии. Параметры рассчитанной кристаллической структуры и геометрические параметры молекулы оказались в хорошем согласии с полученными ранее экспериментальными данными, максимальное различие параметров элементарной ячейки составило 2.05 %. Проведен расчет топологических и электростатических характеристик связей молекулы. Для связей C—NO₂ и C(3)—C(7) установлен недостаток электронной плотности, т. е. они являются наиболее слабыми в молекуле. Малая теплота образования молекулы ДНБК по сравнению с молекулами гексогена и октогена обусловлена большим отрицательным кислородным балансом. Расчеты электростатического потенциала V_{mid} показали, что в молекуле наиболее чувствительными являются связи C—NO₂ и C(3)—C(7). Большие электроотрицательные области имеют место вблизи нитрогрупп и карбоксильных групп. Эти участки молекулы являются нуклеофильными. Информация, полученная в данной работе путем расчета с применением неэмпирических методов, позволила установить связь между структурой и свойствами исследованной энергетической молекулы. Численный расчет плотности материала представляет большую ценность, поскольку именно плотность в основном определяет мощность детонации энергетического материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crocker F. H., Indest K. J., Fredrickson H. L. Biodegradation of the cyclic nitramine explosives RDX, HMX, and CL-20 // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* — 2006. — V. 73. — P. 274–290.
2. Yan Liu., Wang L., Wang G., Du H., Gong X. Theoretical studies on 2-diazo-4,6-dinitrophenol derivatives aimed at finding superior propellants // *J. Mol. Model.* — 2012. — V. 18. — P. 1561–1572.
3. Keshavarz M. H., Warey P. B. *New Research on Hazardous Materials.* — Nova Sci. Publ., Inc., 2006.
4. Rice B. M., Sorescu D. C. Assessing a generalized CHNO intermolecular potential through *ab initio* crystal structure prediction // *J. Phys. Chem. B.* — 2004. — V. 108. — P. 17730–17739.
5. Stephen D. A., Srinivasan P., Asthana S. N., Pawar R. B., Kumaradhas P. Crystal structure prediction and charge density distribution of highly energetic dimethylnitraminotetrazole: a first step for the design of high energetic materials // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* — 2012. — V. 9, N 3. — P. 201–217.
6. Price S. L. Computed crystal energy landscapes for understanding and predicting organic crystal structures and polymorphism // *Acc. Chem. Res.* — 2009. — V. 42. — P. 117–126.
7. Hulme A. T., Price S. L., Tocher D. A. A new polymorph of 5-fluorouracil found following computational crystal structure predictions // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2005. — V. 127. — P. 1116–1117.
8. Bayer T., Lewis T., Price S. L. Which organic crystal structures are predictable by lattice energy minimization? // *Cryst. Eng. Commun.* — 2001. — V. 44. — P. 178–212.
9. Lommerse J. P. M., Motherwell W. D. S., Ammon H. L., Dunitz J. D., Gavezzotti A., Hofmann D. W. M., Leusen F. J. J., Mooij W. T. M., Price S. L., Schweizer B., Schmidt M. U., Van Eijck B. P., Verwer P., Williams D. E. A test of crystal structure prediction of small organic molecules // *Acta Crystallogr. B.* — 2000. — V. 56. — P. 697–714.
10. Cady H. H. Estimation of the densities of organic explosives from their structural formulas // Los Alamos Scientific Laboratory, Report LA-7760-MS; *Chem. Abstr.* — 1980. — V. 92. — P. 149480–149505.
11. Marchand A. P., Zope A., Zaragoza F., Bott S. G., Ammon H. L., Du Z. Synthesis, characterization and crystal density modeling of four C₂₄H₂₈ cage-functionalized alkenes // *Tetrahedron.* — 1994. — V. 50. — P. 1687–1698.
12. Marchand A. P., Vidyanand D., Liu Z., Kumar K. A., Zaragoza F., Talafuse L. K., Bott S. G., Watson W. H., Kashyap R. P., Ammon H. L. Synthesis, characterization and crystal density modeling of polycarbocyclic oxiranes // *Tetrahedron.* — 1996. — V. 52. — P. 9703–9712.
13. Holden J. R., Du Z., Ammon H. L. Prediction of possible crystal structures for C-, H-, N-, O-, and F-containing organic compounds // *J. Comput. Chem.* — 1993. — V. 14. — P. 422–437.
14. Wieckowski T., Krygowski T. M. Crystallographic studies and physicochemical properties of pi-electron compounds. 2. Crystal and molecular-structure of 2,4-dinitrobenzoic acid (DNBA) // *Croatica Chem. Acta.* — 1985. — V. 58, N 1. — P. 5–14.
15. Burrows E. P., Rosenblatt D. H., Mitchell W. R., Parmer D. L. Organic explosives and

- related compounds: environmental and health considerations // US Army Biomed. Res. & Development Laboratory, Report 8901. — Fort Detrick, Frederick, MD, 1989.
16. **Bader R. F. W., Nguyen-Dang T. T.** Quantum theory of atoms in molecules — dalton revisited // *Adv. Quantum Chem.* — 1981. — V. 14. — P. 63–124.
 17. **Perdew J. P.** Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B.* — 1986. — V. 33. — P. 8822–8824.
 18. **Becke A. D.** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* — 1993. — V. 98. — P. 5648–5652.
 19. **Frish A., Leen E., Nielson A. B., Holder A. J., Roy Dennigton R. D., Keith T. A.** Gaussian Incorporated. — Pittsburgh, PA, 2005.
 20. **Ammon H. L.** Updated atom/functional group and atom-code volume additivity parameters for the calculation of crystal densities of single molecules, organic salts, and multi-fragment materials containing H, C, B, N, O, F, S, P, Cl, Br, and I // *Propul., Explos. Pyrotechn.* — 2008. — V. 33, N 2. — P. 92–108.
 21. **Holden J., Du Z., Ammon H. L., Prasad S., Wells E., Albu N.** Structure Predictions with MOLPAK, WMIN and PMIN. — Univ. of Maryland, USA, 2009.
 22. **Busing W. R.** WMIN — a computer program to model molecules and crystals in terms of potential energy functions // Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-5747. — 1981.
 23. **Cheeseman J., Keith T. A., Bader R. F. W.** AIMPAC Program Package McMaster. — Univ. Hamilton, Ontario, 1992.
 24. **Keith T. A.** AIMAll (Beta Version 09.08.26). — 2009.
 25. **Koritsanszky T., Macchi P., Gatti C., Farugia L. J., Mallinson P. R., Volkov A., Richter T.** XD-2006. A Computer Program Package for Multipole Refinement and Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure Factors, Version 5.33. — 2007.
 26. **Hubschle C. B., Luger P.** Molliso — a program for colour-mapped iso-surfaces // *J. Appl. Cryst.* — 2006. — V. 39. — P. 901–904.
 27. **Popelier P. L. A.** Atoms in Molecules an Introduction. — Prentice Hall, UK., 2000.
 28. **Munshi P., Guru Row T. N.** Intra- and intermolecular interactions in small bioactive molecules: cooperative features from experimental and theoretical charge-density analysis // *Acta Cryst. B.* — 2006. — V. 62. — P. 612–626.
 29. **Ellena J., Goeta A. E., Howard J. A. K., Punte G.** Role of the hydrogen bonds in nitroanilines aggregation: charge density study of 2-methyl-5-nitroaniline // *J. Phys. Chem. A.* — 2001. — V. 105. — P. 8696–8708.
 30. **Kulkarni G. U., Kumaradhas P., Rao C. N. R.** Charge density study of the polymorphs of *p*-nitrophenol // *Chem. Mater.* — 1998. — V. 10. — P. 3498–3505.
 31. **Stephen D. A., Pawar R. B., Kumaradhas P.** Exploring the bond topological properties and the charge depletion-impact sensitivity relationship of high energetic TNT molecule via theoretical charge density analysis // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM).* — 2010. — V. 959. — P. 55–61.
 32. **Rajalakshmi G., Devipriya B., Parameswari R. A., Stephen D. A., Kumaradhas P.** Understanding the N—N bond cleavage and the electrostatic properties of isoniazid drug molecule via theoretical charge density study // *Comp. Theor. Chem.* — 2011. — V. 966. — P. 259–264.
 33. **Ellena J., Goeta A. E., Howard J. A. K., Punte G. J.** Role of the hydrogen bonds in nitroanilines aggregation: charge density study of 2-methyl-5-nitroaniline // *Phys. Chem. A.* — 2001. — V. 105. — P. 8696–8708.
 34. **Birkedal H., Madsen D., Mathiesen R. H., Knudsen K., Weber H. P., Pattison P., Schwarzenbach D.** The charge density of urea from synchrotron diffraction data // *Acta Crystallogr. A.* — 2004. — V. 60. — P. 371–381.
 35. **Volkov A., Abramov Y., Coppens P., Gatti C.** On the origin of topological differences between experimental and theoretical crystal charge densities // *Acta Crystallogr. A.* — 2000. — V. 56. — P. 332–339.
 36. **Hibbs D. E., Overgaard J., Piltz R. O.** X—N charge density analysis of the hydrogen bonding motif in 1-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)ethanone // *Org. Biomol. Chem.* — 2003. — V. 1. — P. 1191–1198.
 37. **Ravi P., Gore G. M., Surya P. Tewari, Sikder A. K.** Theoretical studies on amino- and methyl-Su bstituted trinitrodiazoles // *J. Energ. Mater.* — 2011. — V. 29. — P. 209–227.
 38. **Kamlet M. J., Jacobs S. J.** Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H, N—O explosives // *J. Chem. Phys.* — 1968. — V. 48. — P. 23–35.
 39. **Murray J. S., Concha M. C., Politzer P.** Links between surface electrostatic potentials of energetic molecules, impact sensitivities and C—NO₂/N—NO₂ bond dissociation energies // *Mol. Phys.* — 2009. — V. 107. — P. 89–97.
 40. **Song X. S., Cheng X. L., Yang X. D., He B.** Relationship between the bond dissociation energies and impact sensitivities of some nitro-explosives // *Propul., Explos. Pyrotechn.* — 2006. — V. 31, N 4. — P. 306–310.
 41. **Brinck T., Murray J. S., Politzer P.** Surface electrostatic potentials of halogenated methanes as indicators of directional intermolecular interactions // *Intern. J. Quantum Chem.* — 1992. — V. 44, N 19. — P. 57–64.

42. **Gobel M., Karaghiosoff K., Klapotke T. M., Piercey D. G., Stierstorfer J.** Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction // J. Amer. Chem. Soc. — 2010. — V. 132, N 48. — P. 17216–17226.
43. **Yan L., Gong X., Wang L., Wang G., Xiao H.** Substituent effects on the properties related to detonation performance and sensitivity for 2,2',4,4',6,6'-hexanitroazobenzene derivatives // J. Phys. Chem. A. — 2011. — V. 115, N 9. — P. 1754–1762.
44. **Zhang C., Shu Y., Huang Y., Zhao X., Dong H.** Investigation of correlation between impact sensitivities and nitro group charges in nitro compounds // J. Phys. Chem. B. — 2005. — V. 109. — P. 8978–8982.

*Поступила в редакцию 16/V 2012 г.,
в окончательном варианте — 5/II 2013 г.*
