

PREDICCIÓN DE NUEVOS COMPUESTOS POLINITROGENADOS Y ANÁLOGOS COMO MATERIALES ALTAMENTE ENERGÉTICOS

R. Cubas C.¹, A. Cjuno H.²

RESUMEN

En los últimos años, el descubrimiento de nuevos materiales energéticos se ha acelerado debido al uso de la química cuántica computacional, identificando compuestos innovadores con prometedoras propiedades energéticas. La estimación de estas, como el calor de formación, densidad, velocidad de la detonación, presión de la detonación y sensibilidad, nos permite en una etapa siguiente, seleccionar a las moléculas candidatas potenciales para la síntesis del laboratorio. En este artículo, se estudian las propiedades estructurales, electrónicas y espectroscópicas teóricas de nuevos fulerenos nitrogenados, obtenidas mediante técnicas de predicción cuántica. Los cálculos computacionales se realizaron con métodos semiempíricos (PM3) y ab initio (UHF).

Palabras clave: Fulerenos, semiempírico, ab initio, detonación.

PREDICTION OF NEW POLYNITROGEN COMPOUNDS AND ANALOGOUS AS HIGHLY ENERGETIC MATERIALS

ABSTRACT

In the last years, the discovery of new energetic materials has accelerated due to the use of the computational quantum chemistry, identifying innovative compounds with promising energy properties. The estimate of these, as the heat of formation, density, speed of the detonation, pressure of the detonation and sensibility, allow us in a following stage, to select to the candidates potentials for laboratory synthesis. In this paper, we study the structural, electronic and spectroscopic properties of the new fullerenes nitrogen's, obtained by technical of prediction quantum. The calculations were carried out with semiempirical (PM3) and ab initio (UHF) methods.

Keywords: Fullerenes, semiempirical, ab initio, detonation.

I. INTRODUCCIÓN

El nitrógeno es un ingrediente crítico en la mayoría de los explosivos, ya sea el TNT (trinitrotolueno), nitrato del amonio y en sofisticados altos explosivos como el TATB (1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenceno)^[1].

Es decir, se generan grandes cantidades de energía cuando los enlaces de una molécula energética metaestable se rompen y forman moléculas más pequeñas. El triple enlace formado entre los átomos de nitrógeno, como el nitrógeno diatómico molecular,

se encuentra entre los enlaces más fuertes encontrados en la naturaleza, ver **Cuadro N.º 1**.

En contraste, los simples y dobles enlaces entre los átomos de nitrógeno son débiles comparado con sus colegas en otros átomos, como el carbono. Como resultado, el nitrógeno no tiende a formar cadenas moleculares grandes. Si compuestos densos de nitrógeno puro pudieran sintetizarse con simples y dobles enlaces, se debería generar gran cantidad de energía

1 roger_cubas@hotmail.com, egresado de Maestría en Química, FQIQ-UNMSM.

2 jcyjnoh@unmsm.edu.pe, Departamento de Fisicoquímica, FQIQ-UNMSM.

(reacciones exotérmicas), si y solo si, estos compuestos podrían activarse para producir rápidamente gas diatómico de nitrógeno. Como se muestra en la **Figura N.º 1**, esta reacción química genera gran cantidad de energía y gases, haciendo del N_4 un material aún en estudio ^[3].



Fig. N.º 1. En el campo de los altos explosivos y propulsores es deseable producir un material denso que genere gran energía a través de una reacción exotérmica^[1]. El N_4 es un material energético que puede exhibir estas propiedades a través de la reacción mostrada^[3].

Los compuestos polinitrogenados son termodinámicamente inestables con respecto al N_2 y poseen solo estabilidad cinética. Por lo que, el gran contenido de energía depende de la energía de enlaces (**Entalpia de Enlace**) de los compuestos. Los enlaces débiles pueden ser estabilizados por resonancia en la molécula.

Cuadro N.º 1. Comparación de la energía de enlace entre compuestos de carbono y nitrógeno.

C-C 85 kcal/mol	N-N 38 kcal/mol
C=C 143 kcal/mol	N=N 100 kcal/mol
C≡C 194 kcal/mol	N≡N 226 kcal/mol
$(-HC=CH-)_n + 34 HC≡CH$	$(-N=N-)_n - 88 INENI$
$85 + 143 \rightarrow 194$	$38 + 100 \rightarrow 226$
Polímeros estables	Polímeros inestables
Monómeros inestables	Monómeros estables

Gracias a la química cuántica computacional, en este trabajo se ha logrado predecir teóricamente las estructuras y las propiedades de nuevas moléculas nitrogenadas, de alta densidad y potencialmente energéticas.

En este grupo de moléculas propuestas, se encuentran los fulerenos, que hasta la actualidad solo existen las hechas de átomos de carbono. Los fulerenos de nitrógeno son una rareza, pues las únicas moléculas conocidas son el N_2 (el más abundante en la atmósfera) y el N_3 muy explosivo. La primera molécula de Fulereo o Buckminsterfulereo (tercera forma alotrópica de Carbono C_{60}), se creó experimentalmente en 1985, por ello sus descubridores obtuvieron el premio Nobel en 1996. Se nombran *Fulerenos* por el R. **Buckminster Fuller**, domo geodésico estructuralmente similar a una molécula del fulereo, también conocido como el Buckyballs, que producido en gran cantidad se aplica en superconductores, en contenedores moleculares y su forma estructural aplicado en nanotecnología. Así como el desarrollo de un nanotubo, que es una sustancia integrada por fulerenos polimerizados, en los que los átomos de carbono a partir de un determinado punto enlazan con los átomos de carbono de otro fulereo. Los fulerenos cilíndricos pueden *formar* estructuras más complejas, asociándose entre sí y formando nanotubos, ver **Figura N.º 2**.

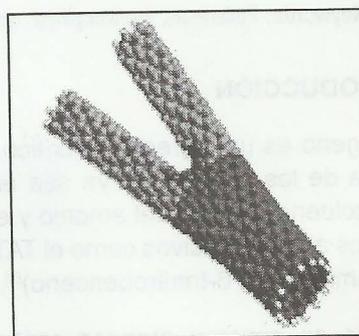
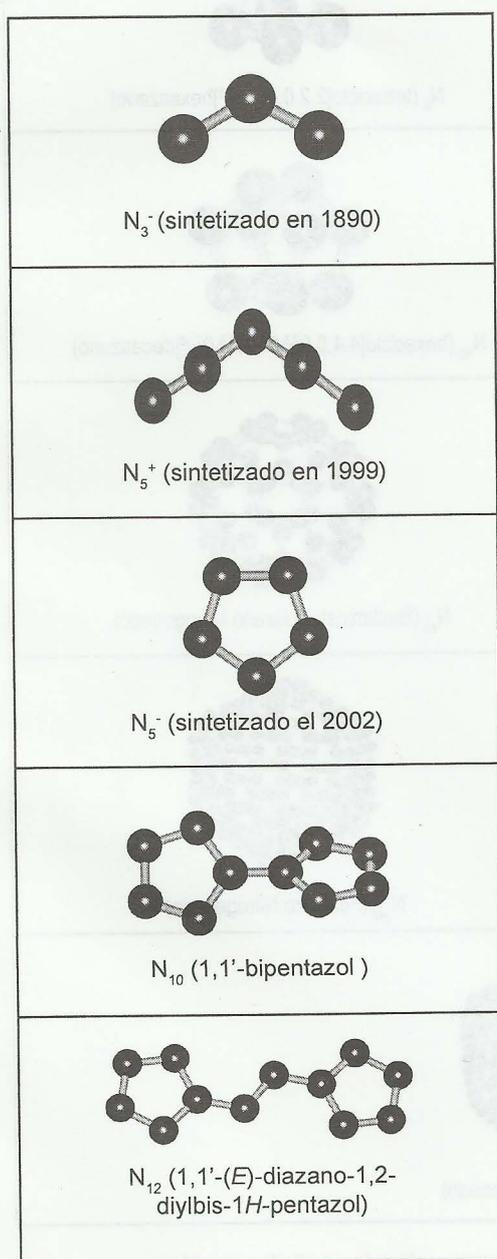


Fig. N.º 2. Los nanotubos fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima (Japón). Este es un polímero de "gigantescos" fulerenos rectilíneos. En sus paredes, el nanotubo hereda de uno de sus ancestros, el grafito, una característica: el motivo hexagonal.

Según referencias bibliográficas, en pruebas experimentales hasta el momento se han creado con éxito los polinitrógenos de baja performance, como lo muestra el Cuadro N.º 2. Las moléculas N_3 , N_3^+ , y N_4^+ son inestables debido a su estructura lineal y enlaces débiles^[2].

Cuadro N.º 2. Compuestos nitrogenados de baja performance (La molécula N_{10} está formada por dos unidades de dipentazol, conectados perpendicularmente por un enlace relativamente fuerte y flexible).^[4]



Actualmente una rama de la química del nitrógeno, se enfoca en la síntesis e identificación del sólido energético N_5AsF_6 , así como, seguidas por la producción de varias otras sales que contienen el catión N_5^{+} ^[2]. En un único trabajo experimental de síntesis y caracterización estructural de nanotubos y fullerenos que contienen nitrógeno. Se realizaron usando un sistema de descarga de arco con mezclas gaseosas de He y N_2 . Caracterizados por Microscopia de Barrido Electrónico, Análisis de Rayos X y Espectroscopia de Masa de las muestras de fullerenos nitrogenados o "nitrofullerenos" en atmósfera rica en nitrógeno^[6].

Por lo que la aplicación a largo plazo se sustentaría en las altas densidades y energía de las grandes moléculas de nitrógeno, que serían los primeros candidatos como nuevos explosivos con mayor generación de energía comparado con el mejor explosivo actualmente conocido o quizás para el desarrollo de un nuevo propulsor (Combustible sólido conformada con fullerenos de nitrógeno incorporados pudiesen generar altos impulsos específicos y velocidades del cohete por la gran descarga de energía comparado con otros monopropelentes o bipropelentes existentes)^[1].

II. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Para las aplicaciones se utilizaron PC Pentium IV de 2.0 GHz, 1 GB y 256 MB de RAM, implementados con los programas HYPERCHEM 7.5/DFT [8], MOPAC 2007 y GAUSSIAN [9] 03/DFT para Windows^[5].

El proceso se inicia mediante el diseño molecular, construyendo la molécula objetivo en estudio, enlazando los átomos adecuadamente y por lo tanto produciéndose una geometría "inexacta".

Seguidamente se evalúa y elige el método de cálculo apropiado (PM3, PM6, MP2 y DFT), instruyendo al software para que determine la geometría de la molécula y se procede al cálculo químico cuántico. El tiempo de cálculo dependerá del sistema

químico en estudio, el método elegido, el conjunto de funciones de base y la exactitud que se requiera. Luego del cálculo, se obtiene una "estructura optimizada", para la cual existe una función de onda resuelta. Es decir, la geometría de la molécula está en equilibrio en estado fundamental y fase gaseosa. Con los parámetros optimizados, se instruirá a la computadora para calcular

las diferentes propiedades de las moléculas energéticas: ya sean parámetros electrónicos, termoquímicos y espectroscópicos^[5].

Con el estudio realizado a las principales moléculas energéticas existentes, se pueden predecir las nuevas moléculas de gran energía y estimar razonablemente sus propiedades. Las cuales deberán ser sintetizadas en un futuro cercano^[6].

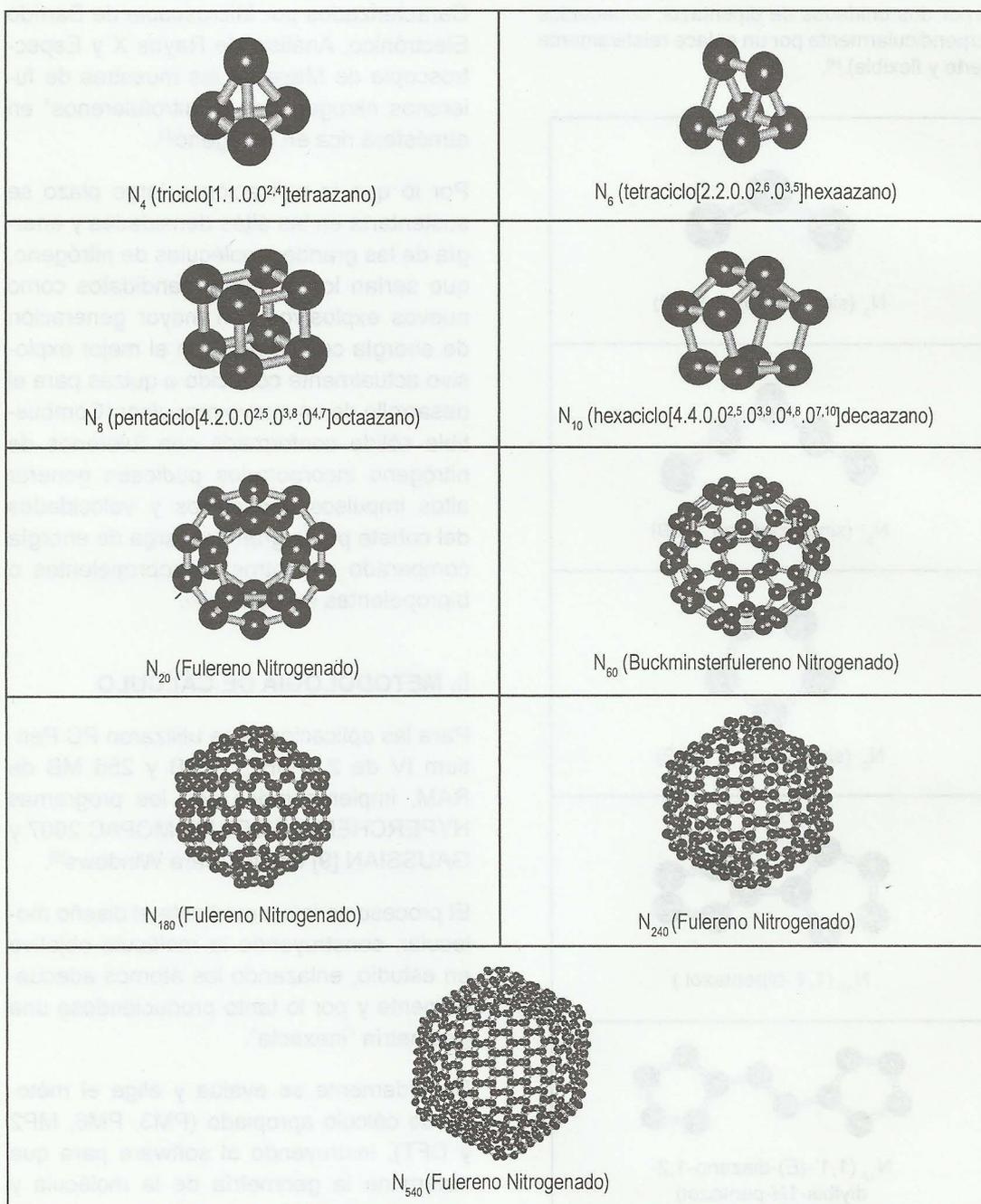


Figura N.º 3. Estructuras optimizadas de nuevas moléculas polinitrogenadas.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuadro N.º 3. Propiedades electrónicas y termoquímicas de los nuevos fulerenos nitrogenados y análogos.

Método semiempírico PM3 (Moléculas Nitrogenadas)	Energía total (KCAL/MOL)	Calor de formación (KCAL/MOL)	Potencial de ionización (EV)	GAP de energía (EV)
N4	-14725.24	265.70	13.9781	13.0387
N6	-22142.08	344.34	13.2104	10.8989
N8	-29575.75	406.13	12.9859	11.0313
N10	-37004.24	473.12	13.3349	11.1781
N20	-74139.84	814.89	13.1671	9.6317
N60	-222109.83	2754.36	12.5387	7.1189
N180	-658111.81	16480.77	9.2283	5.4222
N240	-877120.38	22336.36	7.7714	3.9763
N540	-1966596.48	52894.01	1.8552	-2.9295

Los fulerenos nitrogenados propuestos probablemente tendrían que ser sintetizados bajo condiciones extremas, como presión y energía alta. Debido a ello, se crea la necesidad de identificación, desarrollo y formulación de nuevos materiales enérgicos para las aplicaciones en propulsión avanzada. La limitación actual de propulsores usados se ha alcanzado, por lo que se exigen nuevos compuestos enérgicos y que generen productos de combustión no contaminantes como el N₂ gaseoso, ver Figura N.º 3.

Relacionado a la naturaleza benigna del gas de N₂ como un producto de la reacción, estas características harían del N₂ puro uno de los grandes candidatos como ingrediente de los propulsores compuestos sólidos debido a la gran deflagración e impulso del cohete.

El Cuadro N.º 3 muestra el desempeño de estas nuevas sustancias, que se sustenta en la alta cantidad de energía contenida en su estructura, así como del gasto de energía que se necesita para formar estos compuestos nitrogenados. La sensibilidad a la iniciación de estos compuestos a descomponerse

está relacionado a su energía de ionización, por lo tanto, a menor valor de energía se necesitará menor esfuerzo para producir su descomposición en N₂ diatómico.

Asimismo, la mayor cantidad de átomos de nitrógeno en la estructura, prevé un aumento progresivo en la conductividad eléctrica de la molécula.

En la Figura N.º 4, se proponen las propiedades electrónicas características como son el potencial electrostático, orbitales moleculares y espectroscópicas, así como los espectros teóricos UV/visible e infrarrojo de la molécula más representativa de los fulerenos nitrogenados como es el Buckminsterfulereno N60. En este se identifica un alto contenido de energía (alta correlación electrónica) y baja sensibilidad de la estructura cíclica fusionada. La máxima absorción de energía de los enlaces nitrogenados $\lambda_{Max} = 312.85 \text{ nm}$ y los modos vibracionales de toda la molécula de fullereno nitrogenado con un máximo de absorción de energía infrarroja a 855.90 cm^{-1} .

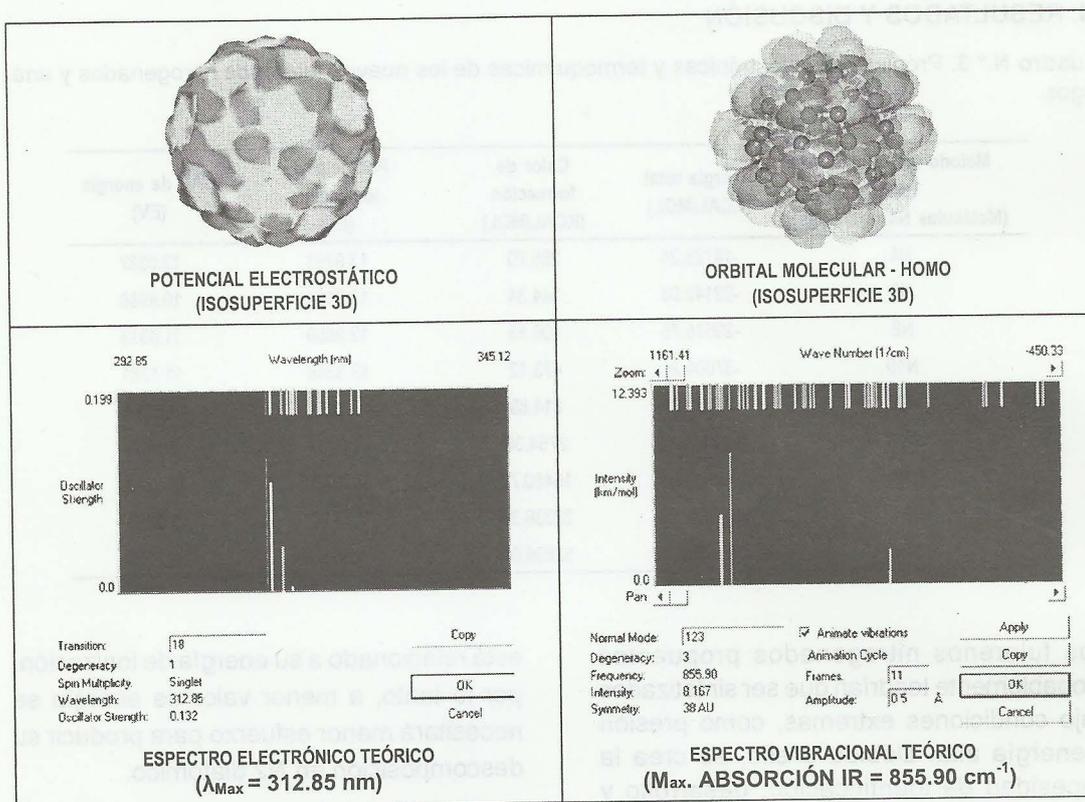


Fig. N.º 4. Propiedades electrónicas y espectroscópicas del buckminsterfulereno nitrogenado (N60).

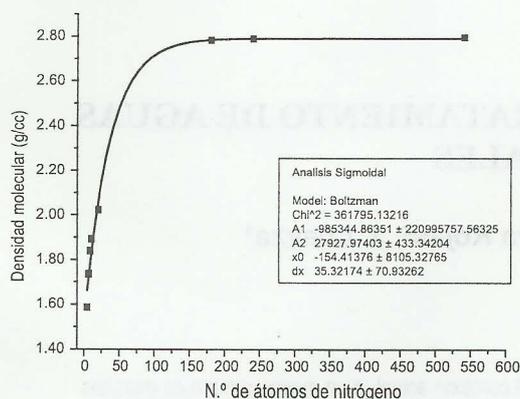
Cuadro N.º 4. Propiedades fisicoquímicas de los nuevos fullerenos nitrogenados y análogos.

Propiedades calculadas por el Método Quantitative Structure Activity Relationships (QSAR)	Densidad molecular (g/cc)	Masa (amu)	Área superficial (Å²)	Refractividad (Å³)
N4	1.5870	56.03	163.24	10
N6	1.7348	84.40	181.79	15
N8	1.8392	112.05	205.23	20
N10	1.8922	140.07	223.07	25
N20	2.0224	280.13	295.23	50
N60	2.0990	840.40	536.85	150
N180	2.7832	2521.20	920.76	450
N240	2.7909	3361.60	1162.20	600
N540	2.7977	7563.64	2379.09	1350

En el Cuadro N.º 4, se presentan los cálculos de las propiedades fisicoquímicas mediante el Método QSAR, realizados a las diferentes moléculas nitrogenadas con aumento en el número de átomos de nitrógeno (mayor número de anillos fusionados) se generan una

elevación progresiva de la densidad molecular, área superficial, masa y refractividad. Sin embargo, más allá de los 120 átomos de nitrógeno la tendencia de inclinación tiende a ser constante, ver Cuadro N.º5.

Cuadro N.º 5. Densidad vs. N.º átomos de nitrógeno.



Las estructuras tensionadas de estos materiales aumenta en su densidad molecular, contenido energético y grado de reactividad, dando lugar a una mejora en el desempeño de los parámetros de detonación o fuerza del explosivo orgánico. Por lo que, se considera a la densidad como el "parámetro físico primario influyente en la performance de los parámetros de la detonación de un material energético".

IV. CONCLUSIONES

Se han caracterizado nuevos materiales energéticos del tipo fulerenos de nitrógeno y análogos. Los resultados de estos cálculos a estas nuevas moléculas han sido representativos y podrán ser comparadas con futuros resultados experimentales. Estos compuestos podrían exhibir diferentes transiciones de fase dentro de un rango de temperatura, presión alta y condiciones de irradiación. Casos particulares de este grupo de materiales son los polímeros de fulerenos nitrogenados que podrían poseer propiedades magnéticas a altas temperaturas.

Por lo tanto, se abre un nuevo campo de aplicación de los métodos de la química cuántica computacional, para el desarrollo de la nueva ciencia de los materiales energéticos, ya sea para una aplicación pedagógica,

industrial y otros campos. La aplicación se sustentaría en las altas densidades y energía de las grandes moléculas de nitrógeno, que serían los primeros candidatos como nuevos explosivos con mayor generación de energía comparado con el mejor explosivo actualmente conocido o quizás para el desarrollo de un nuevo propulsor de alta performance con fulerenos de nitrógeno incorporados.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Beat Vogelsanger; *Chimia*; 58; 401-408; 2004.
- [2] Ashwani Vij; Polynitrogen chemistry, synthesis; characterization and cristal structure of surprisingly stable salt of N5+; *Journal of American Chemical Society*; 3-19; USA; 2001.
- [3] Jun Ping Zheng; Tetrazete (N4) Can it be prepared and observed; *Chemical Physics Letters*; 328; 227-333; 2000.
- [4] Wallin Sara; High energy density materials efforts for synthesize the pentazolate anion; *Swedish Defense Research Agency*; 1-66; 2005.
- [5] Dorset H. Overview of molecular modeling and ab initio molecular orbital methods suitable for use energetic materials; *Aeronautical Research Lab, Australia*; 2000.
- [6] Wu C J. First-Principles study of high explosive decomposition energetic; *Lawrence L. National Lab; Universidad de California*; USA; 1998.
- [7] Kast H y Metz L. Examen químico de las materias explosivas; *Madrid: Aguilar S.A*; 1959.
- [8] *Manual Hyperchem® 7.5/DFT for Windows*; Hypercube Inc; 2002.
- [9] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et. al. *Gaussian® 03W/DFT*; Revision A.9; *Gaussian Inc; Pittsburg P.A*; 2003.