

# PAHN: UNA NUEVA MOLÉCULA ALTAMENTE ENERGÉTICA

R. Cubas C.<sup>1</sup>, A. Cjuno H.<sup>2</sup>

## RESUMEN

El nuevo material energético 2,2,5,5,7,7-hexanitrooctahidro-1,4,3-(azanetriilmetano)-1-azaciclobuta[cd]pentale no o Poliazaheterociclo hexanitrado (PAHN) con estructura densa y altamente tensionada ha sido estudiado teóricamente describiéndose una posible vía sintética comparada con materiales energéticos tradicionales. La caracterización de la molécula se ha basado en análisis espectrales del tipo RMN <sup>13</sup>C y <sup>15</sup>N, UV/Vis e Infrarrojo. Los parámetros de la performance de detonación fueron estimados mediante las ecuaciones de Kamlet-Jacobs. Los cálculos fueron llevados a cabo por medio del nuevo método semi-empírico PM6 (Parametric Model 6). Los parámetros geométricos optimizados y valores de formación fueron obtenidos por el método *ab initio* (UHF/6-31g\*) y PM6 respectivamente.

**Palabras clave:** Detonación, semi-empírico, modelo paramétrico.

## PAHN: A NEW HIGH ENERGETIC MOLECULE

## ABSTRACT

The new energetic material 2,2,5,5,7,7-hexanitrooctahydro-1,4,3-(azanetriylmethano)-1-azacyclobuta[cd]pentale or Poliazaheterociclo hexanitrado (PAHN) with dense and highly stressed structure has been studied theoretically describing a possible synthetic pathway compared with traditional energetic materials. The characterization of the molecule is based on spectral analysis of the type <sup>13</sup>C y <sup>15</sup>N RMN, UV / Vis and Infrared. The performance parameters of the detonation were estimated using the Kamlet-Jacobs equations. The calculations were carried out through the new PM6 semi-empirical method (Parametric Model 6). The optimized geometrical parameters and heats of formation were obtained by *ab initio* method (UHF/6-31g\*) and PM6 respectively.

**Keywords:** Detonation, semi-empirical, parametric model.

## I. INTRODUCCIÓN

El término "material energético" define a una sustancia que se encuentra en un alto estado de energía interna. Estos pueden reaccionar rápida y exotérmicamente sin aporte exterior de oxígeno, liberando una considerable cantidad de energía como gases y calor. Existen tres tipos de materiales energéticos: mezclas pirotécnicas, propulsantes y explosivos. Según esto, las moléculas necesitan grupos químicos que incrementen sus calores de formación y los productos gaseosos de la reacción.

Este tipo de grupos químicos son llamados "explosiforicos". Los grupos más comunes se basan en nitrógeno y oxígeno, tales como el grupo nitro, nitrato, ester nitrado, nitramina y los grupos azida. También los percloratos y cloratos. Debido a estos grupos explosiforicos, el oxígeno necesitado para la conversión de los reactantes en sus productos gaseosos, como NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>O, están disponibles dentro de las moléculas correspondientes. Por lo tanto, el Balance de Oxígeno es el porcentaje de oxígeno químicamente enlazado en una molécula, así

1 roger\_cubas@hotmail.com, Licenciado en Química con Maestría en Físicoquímica, FQIQ-UNMSM.

2 jcjunoh@unmsm.edu.pe, Departamento de Físicoquímica, FQIQ-UNMSM.

como también el contenido de nitrógeno de una molécula son los parámetros cruciales para la identificación de sustancias explosivas y sus mezclas.

Las propiedades de los primeros materiales energéticos conocidos como la pólvora negra o la dinamita, no cumplían los requerimientos de seguridad en su manejo y presentaban baja performance de detonación [1].

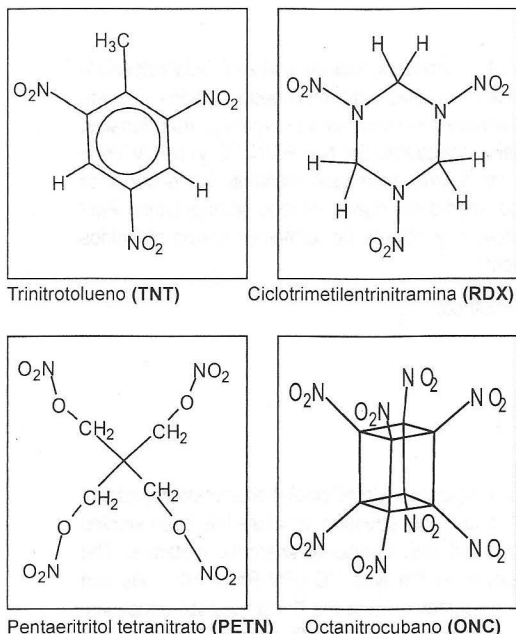


Figura N.º 1. Estructura molecular de los principales materiales energéticos.

El material energético ideal es de gran potencia, seguro y fácil de manipular, que puede ser almacenado por largos periodos de tiempo. Los compuestos son generalmente mezclados con polímeros y aditivos. Los materiales energéticos primarios son los responsables de la iniciación y propagación de una explosión por su baja energía de activación y sensibilidad a la fricción, impacto y chispas eléctricas.

El primer material energético utilizado fue el 2,4,6-trinitrofenol o llamado "Ácido Pírico" en 1885 y fue ampliamente usado en la Primera Guerra Mundial. Su desfavorable alta sensibilidad y alto punto de fusión hacía difícil su producción, por lo que se introdujo el 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) con producción en

masa en los conflictos globales y aun usados en mezclas explosivas actualmente. Debido a su insensibilidad puede ser fundido a bajas temperaturas para su mejor manejo [2].

Para materiales con superior performance, fueron introducidos los compuestos nitraminicos hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX, Hexógeno) y octahidro-1,3,5,7-tetrahidro-1,3,5,7-tetrocina (HMX, Octogeno). En estado puro estos compuestos son sensibles a reaccionar y solo pueden utilizarse con aditivos insensibles o mezclas como el TNT. El nitro ester 2,2-bis [(nitroxi) metil]-1,3-propanodiol, di-nitrato (PETN, Pentrita) es frecuentemente usado en la minería por su alto poder detonante, ver Figura N.º 1.

La búsqueda y diseño de nuevos materiales energéticos con alta performance e insensibilidad se encuentra progresivamente en desarrollo.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Para las aplicaciones se utilizaron PCs Pentium IV de 2.0 GHz, 1 GB y 256 MB de RAM, implementados con los programas MOPAC 2009 [3] y GAUSSIAN 03 para Windows [4].

El MOPAC (Molecular Orbital PACKAGE) es un programa de química computacional diseñada para implementar algoritmos del tipo semi-empíricos, para predecir en estado fundamental y en fase gaseosa propiedades químicas y mecanismos de reacción. El método PM6 es la parametrización corregida de datos experimentales y *ab initio* de los grupos principales y metales de transición.

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), instruyendo al software para que determine la geometría de la molécula adecuada.

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. La convergencia de los cálculos genera una "Estructura Optimizada", para la cual existe una función de onda resuelta. Luego se procederá a calcular las diferentes propiedades de las moléculas energéticas: ya sean los parámetros termoquímicos electrónicos y espectroscópicos.

### SÍNTESIS PROPUESTA

La síntesis química propuesta es relativamente simple. El proceso se inicia por medio de una reacción del tipo Hetero-Diels-Alder, obteniéndose el intermediario **I1** (1,4-dihidro-1,4-metanopiridazino [1,2-a] piridazina-6,9,11-triona), seguida de una transformación fotoquímica intramolecular denominada una cicloadición fotoquímica se convierte en la molécula **I2** (hexahidro-

1,4,3-(azanetriylmetano)-1-azaciclobuta[cd]pentaleno-2,5,7-triona).

La ruta de síntesis para la obtención del polinitroheterocicloalcano del tipo homo cubano (PAHN), parte del intermediario tensionado con tres grupos cetónicos **I2**, los cuales dos son protegidos selectivamente como acetales y el otro grupo activo es nitrado por vía del intermediario oxima **I4**.

La subsecuente desprotección del acetal **I8** (7,7-dinitrohexahidro-1,4,3-(azanetriylmetano)-1-azaciclobuta[cd]pentaleno-2,5-diona) deja activo el grupo cetónico para ser nitrado.

Y así sucesivamente, hasta obtener la nitración de los grupos cetónicos del Poliazaheterociclo hexanitroado (PAHN) o 2,2,5,5,7,7-hexanitrooctahidro-1,4,3-(azanetriylmetano)-1-azaciclobuta[cd]pentaleno, ver Figura N.º 2.

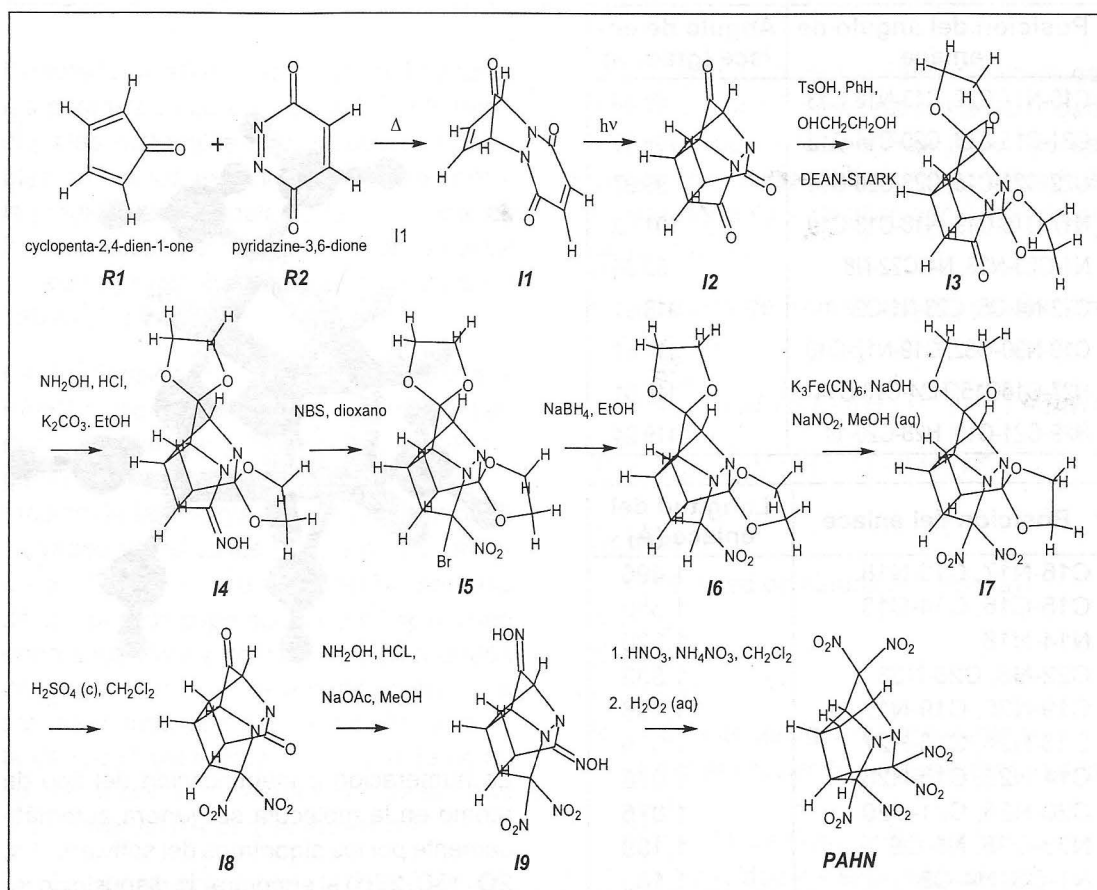


Figura N.º 2. Síntesis propuesta.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La síntesis propuesta se basa en un mecanismo relacionado a la obtención de materiales energéticos del tipo polinitropoli-

cicloalcanos<sup>[6]</sup>. La ruta electrónica se obtiene realizando cálculos puntuales de la energía total (Kcal/mol) a cada intermediario (R1, R2, I1,...,I9) que interviene en la ruta sintética, Ver Figura N.º 3.

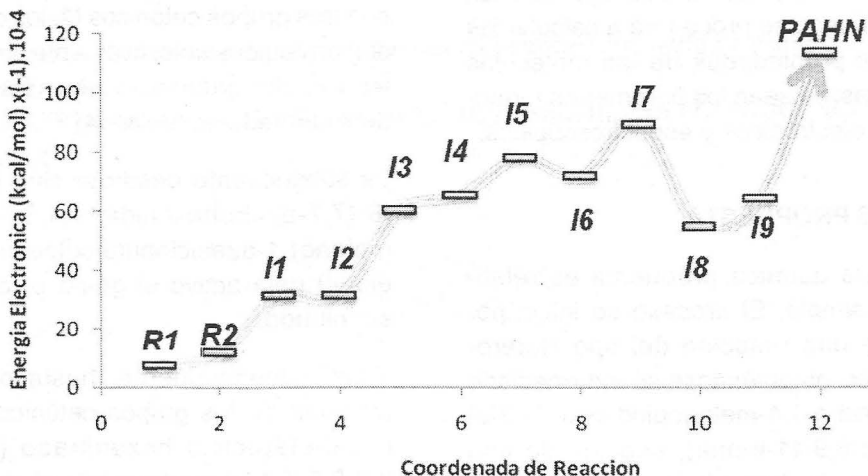
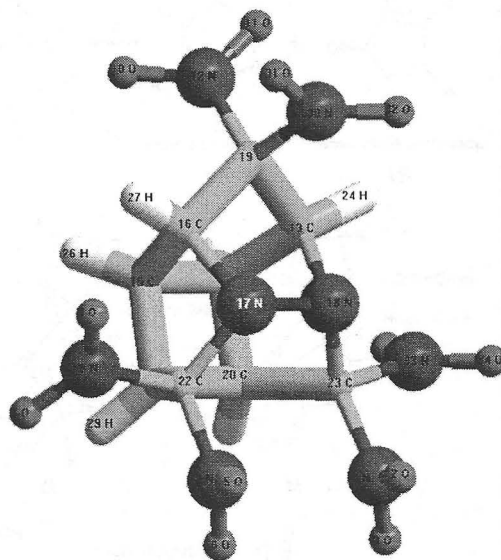


Figura N.º 3. Ruta electrónica derivada de la síntesis.

Tablas N.º 1. Estructura y parámetros geométricos optimizados del PAHN.

Posición del ángulo de enlace	Ángulo de enlace (grados)
C16-N17-C22, C13-N18-C23	99.39
C21-C15-C16, C20-C14-C13	105.09
C22-C21-C15, C23-C20-C14	99.97
N17-C16-C19, N18-C13-C19	101.89
N1-C23-N33, N4-C22-N8	99.36
C22-N4-O5, C23-N1-O2	116.91
C19-N30-O32, C19-N12-O10	117.61
H27-C16C15, H24-C13-C14	118.91
H29-C21-C15, H28-C20-14	119.24

Posición del enlace	Longitud del enlace (Å)
C16-N17, C13-N18	1.496
C15-C16, C14-C13	1.555
N14-N18	1.520
C22-N8, C23-N33	1.533
C19-N30, C19-N12	1.496
C13-H24, C16-H27	1.075
C14-H25, C15-H26	1.078
C20-H28, C21-C29	1.075
N33-O35, N8-O9	1.188
N1-O3, N4-O5	1.188
N30-O31, N12-O11	1.187



La numeración e identificación del tipo de átomo en la molécula se genera automáticamente por los algoritmos del software (1N, 2O, 13C, 26H) al encontrar la disposición tridimensional optimizada. (Ver Tabla N.º 1).

**Tabla N.º 2.** Comparación de las propiedades fisicoquímicas del PAHN y de materiales energéticos existentes.

Método: Quantitative Structure Activity Relationships (QSAR)	Fórmula Química	Masa (amu)	Densidad Molecular (g/cc)	Balace de Oxígeno (%)	Área Superficial (Å²)
PAHN	C9H6N8O12	418.19	1.97	-34.44	331.54
ONC	C8N8O16	464.13	2.12	0.00	363.00
TNT	C7H5N3O6	227.13	1.69	-73.98	214.41
RDX	C3H6N6O6	222.12	1.82	-21.61	215.61
PETN	C5H8N4O12	316.14	1.77	-10.12	306.46

**Tabla N.º 3.** Comparación de las propiedades termoquímicas del PAHN y de materiales energéticos tradicionales.

Método Semi-empírico PM6	Energía Electrónica (Kcal/mol)	Calor de Formación (Kcal/mol)	Potencial de Ionización (eV)	Calor de Detonación (cal/g)	Gap de Energía (eV)
PAHN	-1134255.50	115.68	12.08	-1704.41	10.09
ONC	-1327338.38	132.13	13.75	-1907.12	10.98
TNT	-392464.53	-9.18	11.85	-1321.45	9.42
RDX	-399293.75	14.04	10.81	-1480.04	9.56
PETN	-695466.38	-131.67	12.09	-1506.32	11.59

El método QSAR reproduce adecuadamente los parámetros característicos de los tradicionales materiales energéticos comparables con datos experimentales, así como, la predicción razonable de las propiedades fisicoquímicas y termoquímicas de la nueva molécula propuesta, como se muestra en la Tabla N.º 2 y 3.

La alta densidad molecular que presenta el PAHN sugiere una alta tensión estructural, energía potencial y electrónica, por ende, generará un drástico proceso de transformación de la energía que se intercambia a elevadas velocidades con el medio adyacente. Es decir, una detonación; proceso de combustión supersónica que implica una onda expansiva y zona de reacción detrás de ella, a diferencia de la deflagración, que es una combustión subsónica. Por lo que, la densidad está relacionada directamente con la velocidad de detonación de la onda expansiva del material energético<sup>[6]</sup>.

La evaluación de la performance de los materiales energéticos se realiza por medio de

la Teoría de Detonación Termodinámica de Kamlet-Jacobs<sup>[7]</sup>, para predecir la velocidad y presión de detonación<sup>[8]</sup> de todo tipo de explosivos. Utilizando los valores predichos como la fórmula molecular, densidad y calor de formación.

La ecuación de Kamlet-Jacobs es descrita como sigue:

$$D = A \cdot [N \cdot (M)^{0.5} \cdot (-\Delta H_d^\circ)^{0.5}]^{0.5} \cdot (1 + B \cdot \rho)$$

$$P = K \cdot \rho^2 \cdot [N \cdot (M)^{0.5} \cdot (-\Delta H_d^\circ)^{0.5}]$$

**Donde:**

D = Velocidad de detonación (mm/s)

A = 1.01

B = 1.3

K = 15.85

N = moles de gas/gramo de explosivo

M = Peso Molecular de los gases producidos (g/mol)

$\Delta H_d^\circ$  = Calor de Detonación (cal/g)

$\rho$  = Densidad del explosivo (g/cc)

P = Presión de Detonación (kbar)



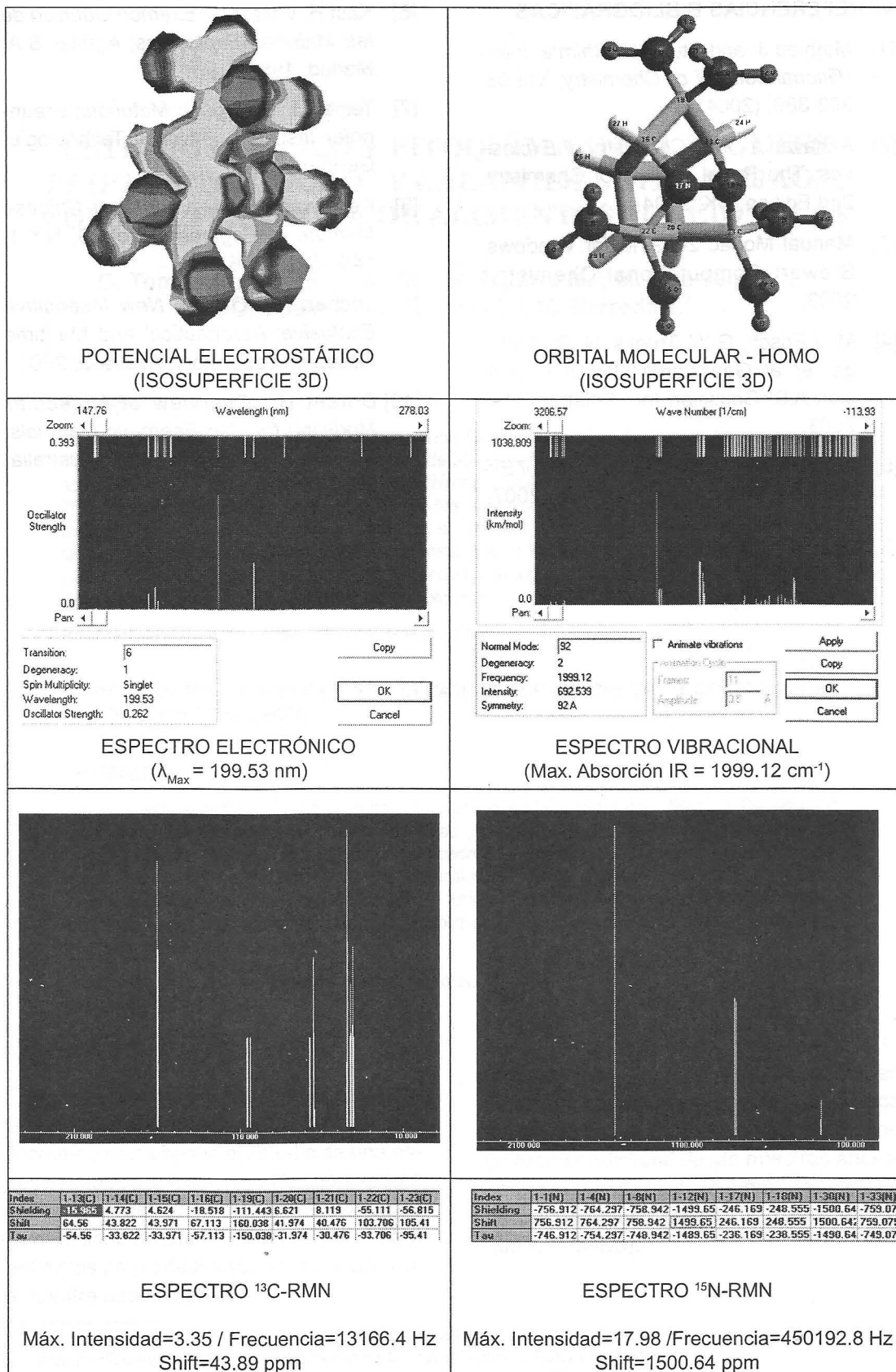


Figura N.º 4. Propiedades electrónicas y espectroscópicas del PAHN.

## V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mathieu J. and Stucki H; *Chimia: International Journal of Chemistry*; Vol 58; 383-389; (2004).
- [2] Akhavan J.; *The Chemistry of Explosives*; The Royal Society of Chemistry; 2nd Edition; UK; 2004.
- [3] Manual Mopac 2009TM for Windows; Stewart Computational Chemistry; 2008.
- [4] M. J Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, *et. al*; Gaussian® 03W/DFT; Revision A.9; Gaussian Inc; Pittsburg P.A; 2003.
- [5] Agrawal J. P.; *Organic Chemistry of Explosives*; Wiley; England; 74-76; 2007.
- [6] Kast H. y Metz L.; *Examen Químico de las Materias Explosivas*; Aguilar S.A; Madrid; 1959.
- [7] Teipel U.; *Energetic Materials*; Fraunhofer Institut Chemische Technologie; Germany; 2005.
- [8] Keshavarz M. H.; *Journal of Chinese Institute of Engineers*; Vol 29; N.º 1; 145-151; (2006).
- [9] Lochert I.; *FOX-7 A New Insensitive Explosive*; Aeronautical and Maritime Research Laboratory; Australia; 2001.
- [10] Dorset H.; *Overview of Molecular Modeling for Use Energetic Materials*; Aeronautical Research Lab; Australia; 2000.