# تفسير العلاقة بين الأوكسجين الذري والمحتوى الحراري الناتج من احتراق المركبات الحاوية مجاميع النترو باستخدام طريقة PM3

# Explanation of the relation between atomic oxygen and energy contents released from combustion of nitro compounds using PM3 method

د. صلاح الدين جاسم
جامعة ديالى – كلية العلوم – قسم الكيمياء

Salah aldin jassim - chemistry department- college of science-diyala university

## الخلاصة

الهدف من هذا البحث هو تفسير المحتـوى الطاقي العالي لمادة (TNAZ ) من خلال متابعة مسالك التفاعل عند تفككها حراريا ، ومن ثم تحديد نواتج التفكك الماصة والباعثة للحرارة والتي تميز هذه المواد من خلال دراسة منحنيات الطاقة وتحديد قمم التحولات الانتقالية بين هذه المكونات ، عمليات التجزؤ لهذه المركبات بنيت على أساس إحداث تغييرات في الشكل الهندسي للجزيئة من خلال التدرج في إطالة الأواصر (والمفترض حصولها أثناء عملية الاحتراق) اضافة الى التغيرات المتوقعة في قيم الزوايا والمؤدية الى ظهور ايزومرات اخرى نتيجة حصول عملية إعادة ترتب rearrangement . تم انجاز هذا البحث باستخدام طريقة PM3 وهي من طرق الحسابات الجزيئية شبه التجريبية.

## Abstract

The goal of this work is to diagnostic the high energy content of 1 , 3, 3 trinitroazetidine (TNAZ) by follows the decomposition pathways to investigate the endothermic and exothermic reactions due to study the potential energy surfaces (PES) . Dissociation of this compounds based on changes in molecular geometry which was accomplished by stepwise increasing of bond lengths (assumed during combustion process ) in addition to changes in bond angles which produce new isomers by rearrangement phenomena. This job was carried out by using PM3 calculations which is one of the semiempirical molecular modeling.

## المقدمة

تكتسب المواد ذات المحتوى الطاقي العالي أهمية كبيرة في تطبيقاتها وميزاتها ، وقد كانت (الى وقت قريب) الكثير من المعطيات الضرورية لتفسير طبيعة المحتوى الحراري لهذه المواد مجهولة الى حد ما ، بسبب تعقيدات التفاعلات الناتجة من احتراقها نتيجة كثرتها والسرعة الفائقة في حصولها وعدم إمكانية طرق التحليل والتشخيص التقليدية والمتطورة لمتابعة سلسلة هذه التفاعلات ، وبظهور برامج الحسابات الجزيئية Molecular Modeling [1,2] أصبح بالإمكان تفسير مسالك هذه التفاعلات من خلال استحضار المبادئ الأساسية في الكيمياء اللاعضوية في تحديد الصلة بين أبعاد الجزيئة وطبيعة الطاقة المستهلكة او الناتجة خلال سلسلة التفاعلات المتوقعة بدراسة ومتابعة سلوك الجزيئة وأشكالها وأبعادها ( أطوال وزوايا الأواصر) ، ففي معظم حالات التفكك او التجزؤ للجزيئات وما يصاحبها من كسر الأواصر، فان هناك حاجة لامتصاص طاقة من خارج النظام (endothermic energy) وهذا يسري أيضا على التغيرات المفترضة في قيم الزوايا لتكوين ايزومرات جديدة ، وفي الوقت نفسه فان هناك طاقة منبعثة (exothermic energy) تصاحب عملية تكوين أواصر جديدة بين الجسيمات الناتجة من سلسلة التفاعلات[3] . ويلعب الأوكسجين الذري (atomic oxygen) دور مفصلي ومهم في عمليات انتاج الطاقة نظرا لما يمتلكه من فعالية شديدة للارتباط بالعناصر الأخرى وخصوصا الكربون لتكوين أواصر جديدة.

يعتبر TNAZ احد اهم المركبات التي توصف بالمواد ذات المحتوى الطاقي العالي ، وهو الأسم العلمي المختصر للمركب 1,3,3 trinitroazetidine ، درجة انصهاره $101\ C^{O}$ ، وكثافته($1.84\ g/cm^3$)، ويحوي في تركيبه على ثلاث

مجاميع نترو وهو ما يميز فعالية هذه المادة وهو مستقر حراريا لحد درجة 240ºC [4] وقد استخدمت برامج الحسابات الجزيئية Molecular Modeling لمتابعة مسالك التفاعل بنوعيها ( التفكك والاندماج) لتحديد منحنيات الطاقة Potential energy surfaces وبطرق حسابية مختلفة وخصوصا الطرق المهجنة (B3LYP) [5]، وكذلك كثرة الدراسات النظرية لتحديد خصائص ومواصفات هذه المواد [6].

ان منحنيات الطاقة Potential energy surfaces تمثل العلاقة الرياضية بين شكل الجزيئة والطاقة الناتجة ، وتعتمد على تغيير طول أصرة معينة في الجزيئة ( او مقدار الزاوية) وتسجيل قيمة الطاقة الناتجة لقمة هذا التحول كحالة انتقالية Transition state [7] . وقد استخدمت هذه المنحنيات في بحوث اخرى في تحديد استقرارية طاقات هيئات الجزيئات (molecular structure) الأكثر استقرارا لمادة البورفرين porphyrin conformers [8] ، ومواد اخرى مثل formaldoxime [9] ، ومن خلالها ايضا يمكن التعرف على طبيعة نواتج التفكك الحراري لمركبات Chlorofluoromethanol وتأثيرها على تلوث الجو[10] لمساعدة الباحثين في هذا المجال في وضع الاليات والمقترحات التي تضمن معالجة التلوث والحفاظ على البيئة.

## طريقة الحساب

استخدمت طريقة PM3 وهي أحدى الطرق المنظوية تحت مجموعة Semiempirical Methods والتي تتميز بجودة في حسابات الطاقة ، وقد استخدمت في هذه الحسابات مجموعة من المعاملات Additional keywords لملائمة نوع الجزيئة للحصول على نتائج مقبولة الى حد ما ، وتم تثبيتها في فايلات الادخال Input File وبالشكل التالي :

**EF GNORM=0.100 MMOK GEO-OK UHF PM3 PL SCFCRT=1.D-N SHIFT=30 PULAY**

**علما انه خلال الدورات الحسابية يتطلب الامر رفع احدى هذه المعاملات واعادته في دورة لاحقة وكما سيتم بيانه لاحقا*.**

## النتائج والمناقشة

بغية تفسير المحتوى الطاقي العالي لمادة (TNAZ) (الشكل-1)، لابد من متابعة مسالك التفاعل لتحديد نواتج التجزؤ لهذه الجزيئة ، وقد تم ذلك من خلال دراسة منحنيات الطاقة لتشخيص قمم الحالات الأنتقالية (TS) لهذه التحولات، (الاشكال 2-15)** تبين النتائج المستخرجه من هذه المنحنيات (أسفل كل شكل هناك جدول بالقيم المرسومة) .

ان انفصال مجموعه $NO_2$ المرتبطه مع النتروجين في الجزيئه الاصليه ( الشكل-3) يكون أسهل من انفصال المجموعه ذاتها المرتبطه بالكربون (الشكل-2) ، اذ تظهر هذه الاشكال ان قيمة التحول الاول هو TS 24 ، بينما للثاني تكون TS 33 بوحدات (kcal/mol) ، وفي الخطوات اللاحقة تم دراسه كلا الاحتمالين وهكذا لحين الوصول لمجموعه من النواتج الصغيره وهي $C_3NH_4$ , $NO_2$ , NO , O ، كما ان هناك العديد من حالات التحول الى ايزومرات بطاقات تحول قليلة ( الاشكال10,11 ) .

ان تعدد النواتج والمسارات يقتضي اختيار السبل التفاعليه الأسهل اعتمادا على منحنيات الطاقه ، وحصيلة هذه المسارات مبينـــه ( في الشكل- 14 ) والتي ترجح المسار المؤشر بالأسهم ذات اللون ( الوردي) أو الأسهم ▪▪▪▪▪▪▪▪▪▪▪▪► ( في حالة عدم توفر اللون في الطباعة) ، ان طاقات التحول والطاقات النسبيه تكون لهذا المسار اقل من المسارات الأخرى وهي الأساس في تحديد الأفضلية .

أما فيما يتعلق بالمسارات المؤديه الى تكوين الأوكسجين الذري ( اسفل الشكل- 14) المؤشرة بالأسهم ذات اللون الأخضر أو ◄── فان المسار المفضل هو الناتج من انفصال ذره الأوكسجين عن $NO_2$ وبطاقة تحول مقدارها ( TS 93 ) ، والملاحظ إن جميع مسارات التفكك المبينه في الاشكال المشار اليها هي تفاعلات من نوع ماصة للحرارة Endothermic .

بعدها ، تمت متابعه سبل التفاعل اللاحقة وذلك من خلال التفاعلات الاندماجيه لنواتج التفكك لتشخيص طاقات التحول وطبيعة حرارة التكوين الناتجه (ماصه او باعثه ) ومن الواضح ( في الشكل- 15 ) إن هناك تفاعلات باعثة للحرارة مهمة وخصوصا تفاعلات الاوكسجين الذري مع ايزومرات $C_3NH_4$ من جهة الكربون ، ( المنحنيات 1،2 في الشكل- 15) ، بينما ارتباط الاوكسجين الذري من جهة النتروجين في هذه الايزومرات (3) ، او ارتباط NO مع كربون الحلقة ( من جهة النتروجين) (4) لاتعتبر ذات أهميه عاليه في إنتاج الطاقه من احتراق جزيئة (TNAZ) .

* تظهر أحيانا قيم شاذة وغير منطقية أثناء رسم المنحنيات ، تتم معالجة هذه المشكلة برفع PULAY من مجموعة keywords المثبتة في فايلات الإدخال على ان يتم إعادتها في المرة اللاحقة ، وكذلك تظهر أحيانا بعض الأخطاء توقف الدورة الحسابية ومنها UNABLE TO ACHIEVE SELF CONSISTENCE ويتم معالجتها برفع او اعادة SCFCRT=1.D-N من فايل الإدخال عند الضرورة.

** ان بعض المنحنيات التي ظهرت في الأشكال قد جرت معاملتها بعملية Fitting ( مجهزة أصلا في نظـام Microsoft word.

## الاستنتاجات

تمخضت هذه الدراسة عن تحديد السبل التفاعلية المصاحبة لاحتراق جزيئة (TNAZ) وهي نوعين ، تفاعلات التفكك (الماصة للحرارة) وتفاعلات اندماج بعض نواتج التفكك (وليس جميعها) تكون ( باعثة للحرارة) ، وان حصيلة المحتوى الحراري الناتج من احتراق هذه الجزيئة يعود بالأساس الى وفرة الأوكسجين الذري ، المحرك الرئيسي للتفاعلات الباعثة من خلال ارتباطه بذرة كربون تحديدا .

## شكر وتقدير

اتقدم بالشكر والتقدير العالي الى الاستاذ الدكتور مثنى شنشل على سعة صدره في فتح مختبرات الدراسات النظرية في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة بغداد ، وما تحتويه من برامج حسابات ذات مستوى راقي لانجاز هذا البحث ، وعلى ملاحظاته السديدة في ايضاح بعض المفاصل، باعتباره الرائد الاول في ادخال برامجيات Molecular Modeling الى القطر .

## المصادر

1- T.Moffett and M.Moffett, Introduction to Molecular Modeling, SUNY Plattsburgh, 2005

2-B. Mostofian and F. Frank , Basic Principles in Molecular Modeling , University of Heidelberg, 2005

3-E. Wiberg , N. Wiberg, A.F. Hollemen , Inorganic Chemistry,P-77,2001

4-R. Behrens , 32th JANNAF Combustion Meeting , Alabama, October, 1995.

5- B. Jerry ,A. Thompson, Donald L.; Scientific and Technical Aerospace, Reports (STAR) N ,VOL 41 , Issue, February 21 , 2003.

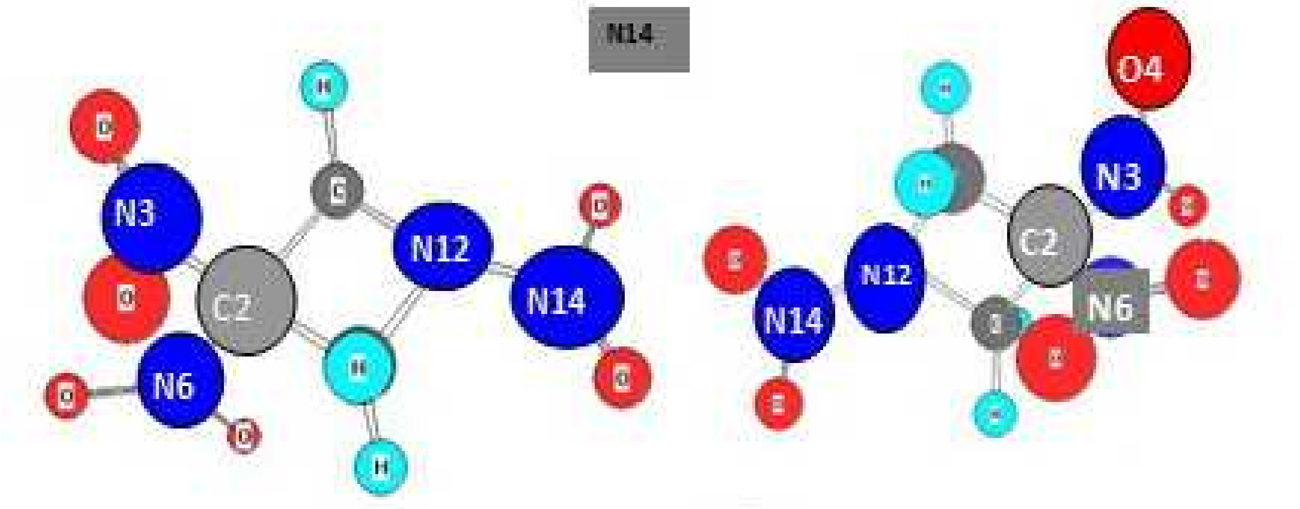
6-, D. Thompson, REPORT PERIOD:June 1, 2002 – August 31, 2004 , Dep. Of Chemistry , Oklahoma State Univirsity.

7- C. M. Ramos, MASTER OF SCIENCES thesis in chemistry, University, Puerto Rico,2005.

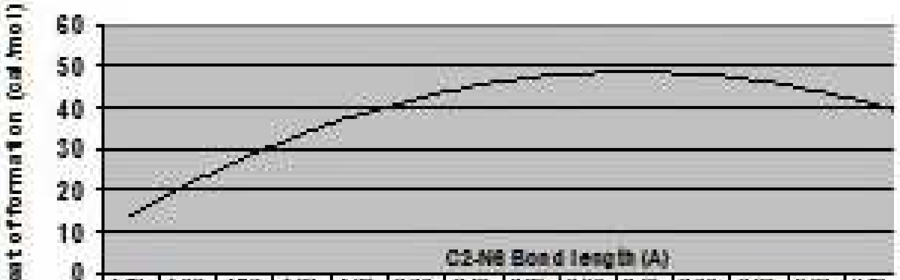
8-J. A. Shelnutt , J. Porphyrins Phthalocyanines 4, 386–389 (2000).

9- Y. Umar, T. Jimoh, M.A. Morsy, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 725 pp. 157–161, (2005).

10- S. K. WANG1, Etl. Chinese Chemical Letters Vol. 11, No. 10, pp. , 891-892, 2000.

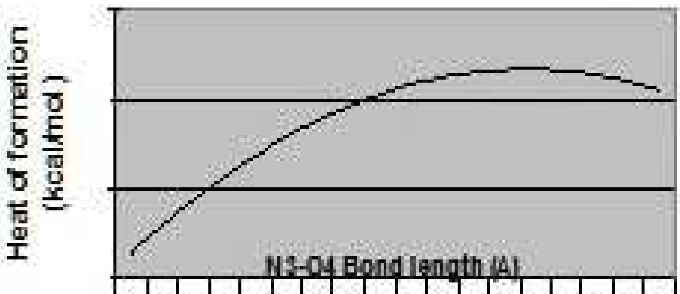



(الشكل - 1 ) منظر جانبي لجزيئة TNAZ من زاويا مختلفة



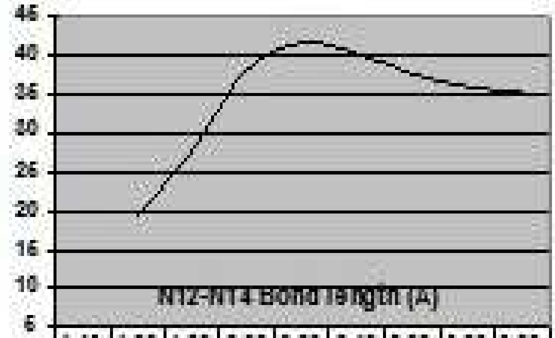

| | 1.58 | 1.68 | 1.78 | 1.88 | 1.98 | 2.08 | 2.18 | 2.28 | 2.38 | 2.48 | 2.68 | 2.88 | 3.08 | 3.58 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eact | 17.5 | 19.43 | 24.02 | 30.23 | 37.82 | 44.2 | 49 | 50.3 | 50 | 49 | 48.4 | 44 | 41.9 | 38 |

(الشكل - 2 ) منحنى الطاقة لتفكك الاصرة C2-N6



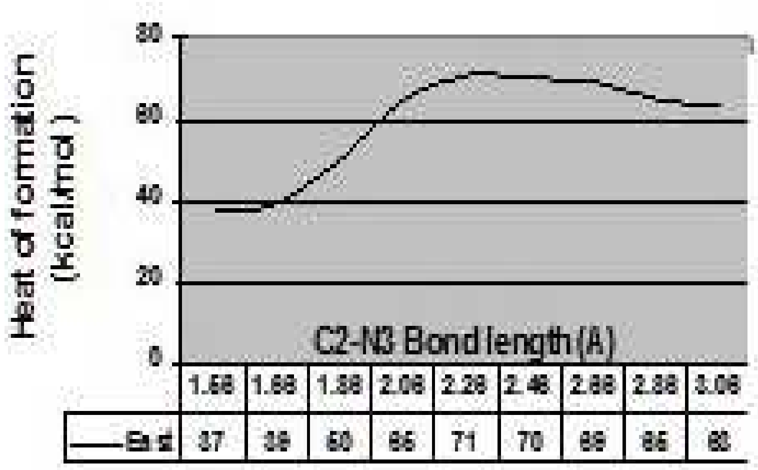

| | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 2 | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.5 | 2.6 | 2.7 | 2.8 | 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eact | 18 | 29 | 40 | 50 | 69 | 81 | 93 | 99 | 105 | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |

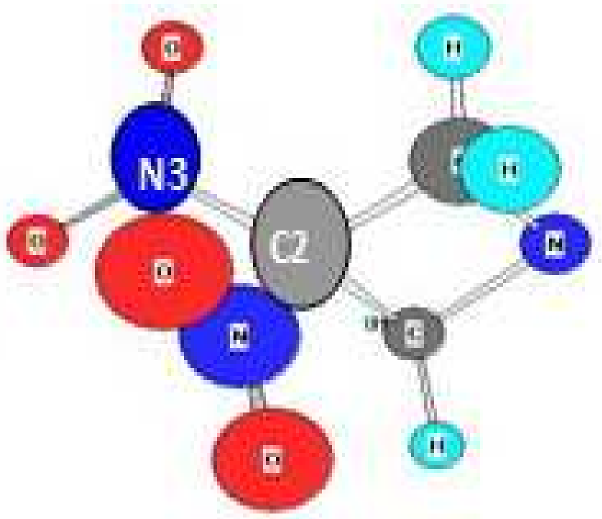
(الشكل - 4 ) منحنى الطاقة لتفكك الاصرةN3-O4



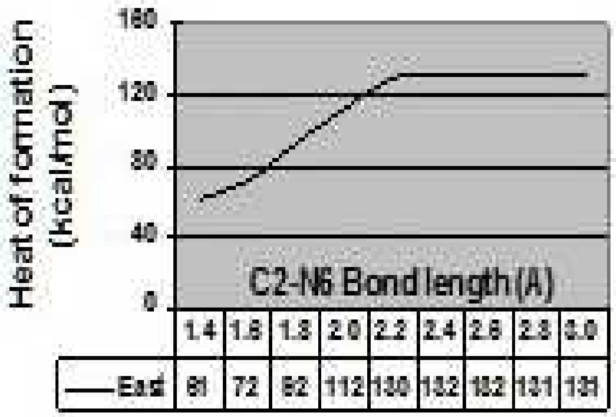

| | 1.48 | 1.68 | 1.88 | 2.08 | 2.28 | 2.48 | 2.68 | 2.88 | 3.08 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ead | 17.6 | 21.2 | 34.3 | 41.9 | 41.8 | 38.8 | 38.7 | 36.6 | 36 |

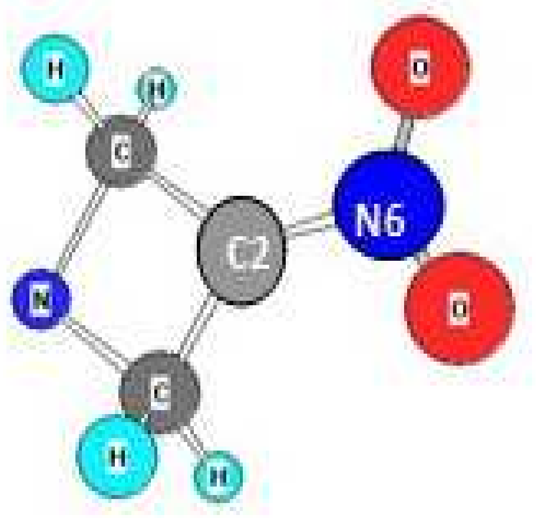
(الشكل - 3 ) منحنى الطاقة لتفكك الاصرةN12-N14



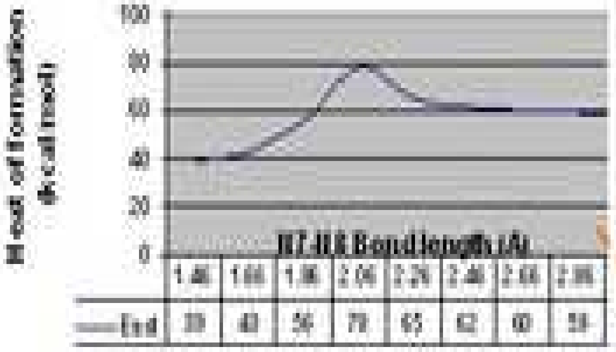




(الشكل - 5 ) منحنى الطاقة لتفكك الاصرة C2-N3

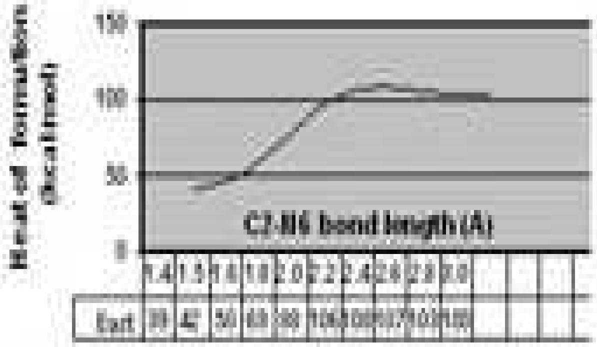


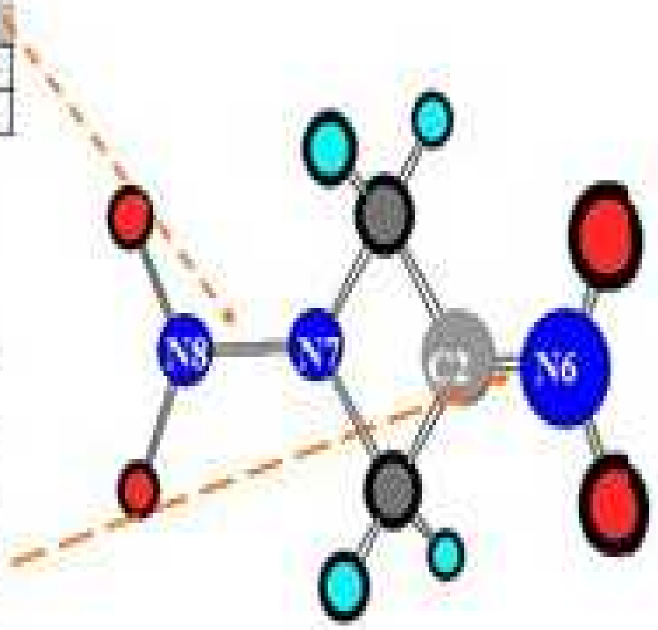




(الشكل - 6 ) منحنى الطاقة لتفكك الاصرة C2- N6

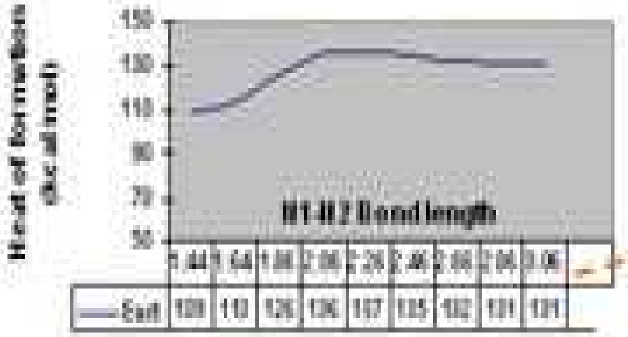


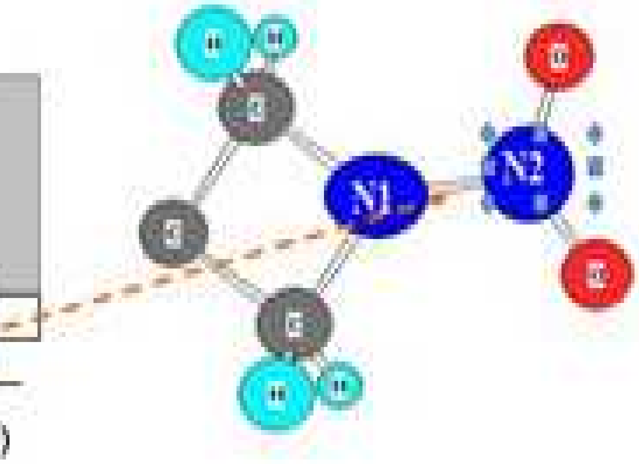

(الشكل - 7 ) منحنى الطاقة لتفكك الآصرة N7-N8



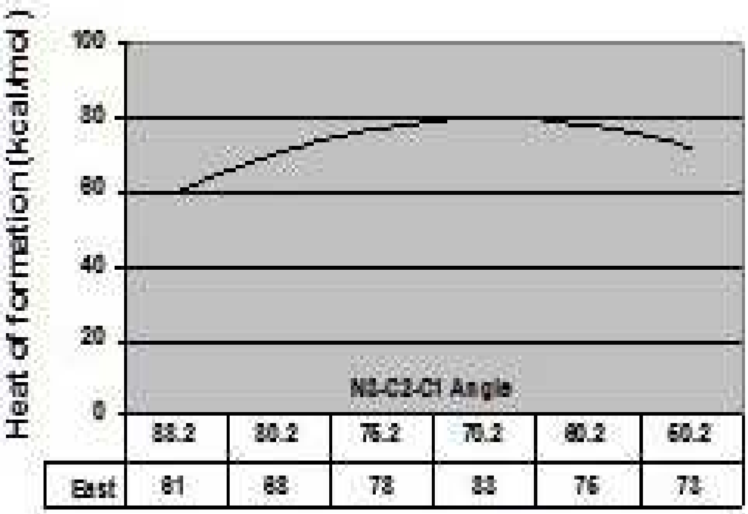




(الشكل - 8 ) منحنى الطاقة لتفكك الآصرة C2-N6

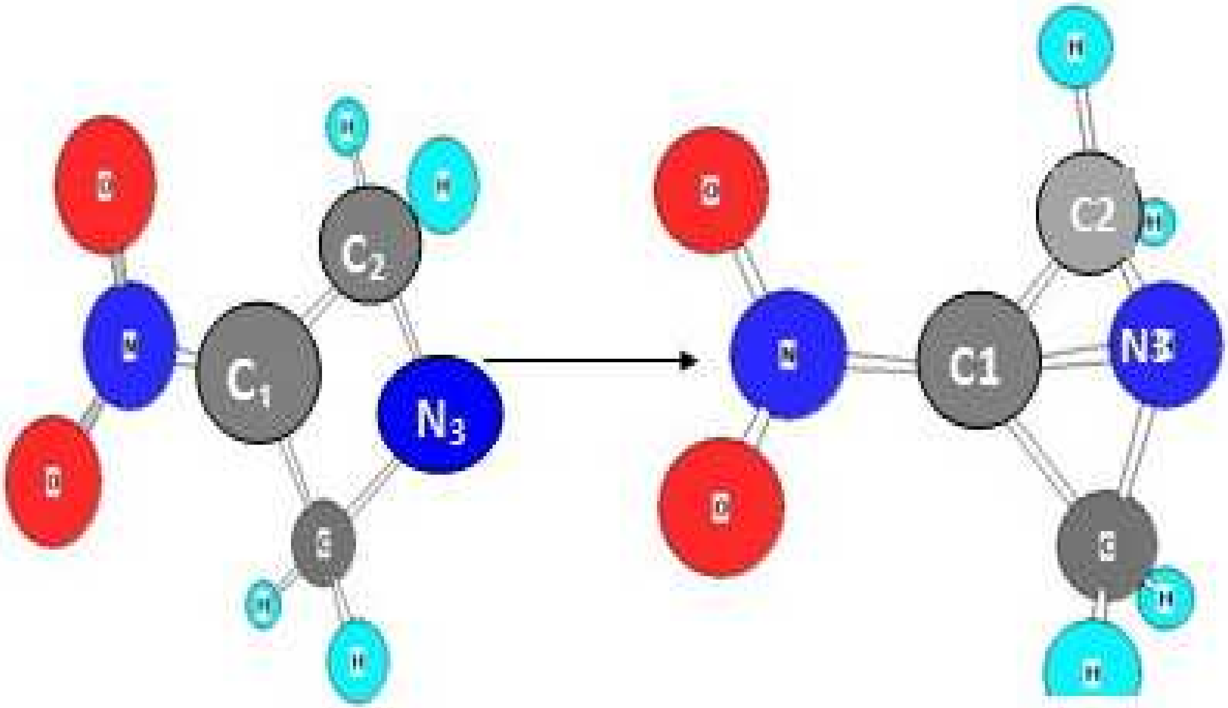


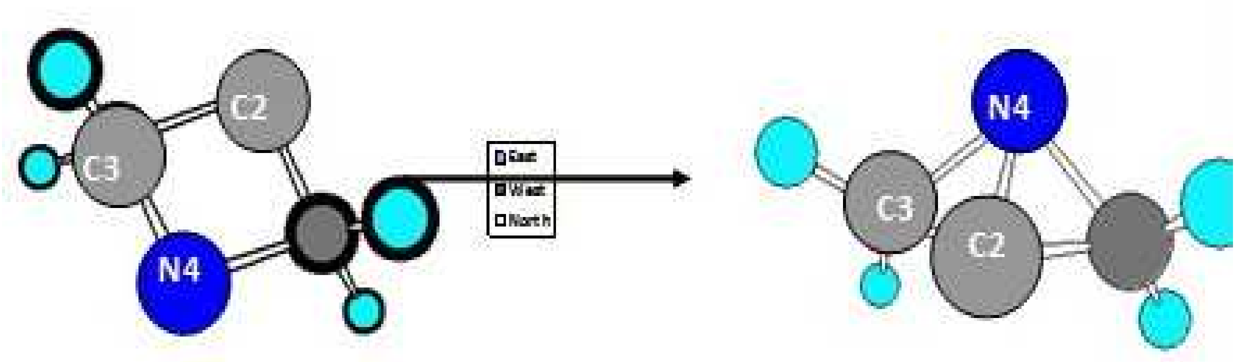



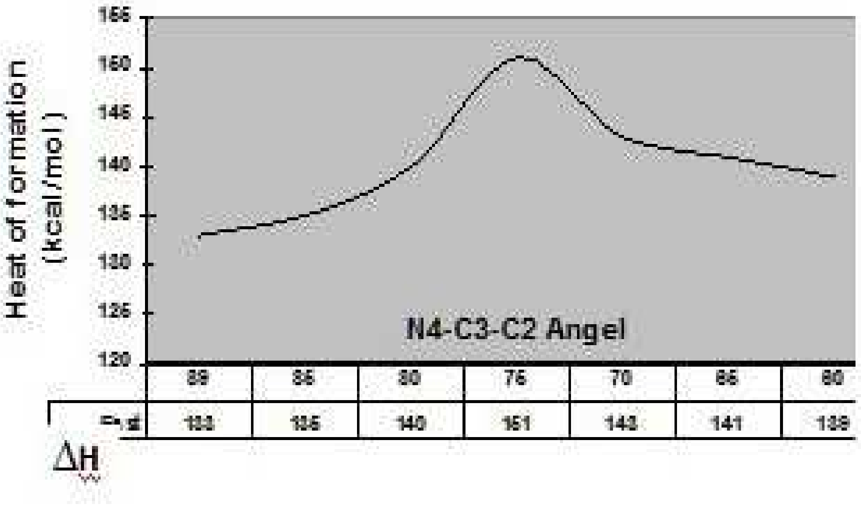

(الشكل - 9 ) منحنى الطاقة لتفكك الآصرة N1-N2



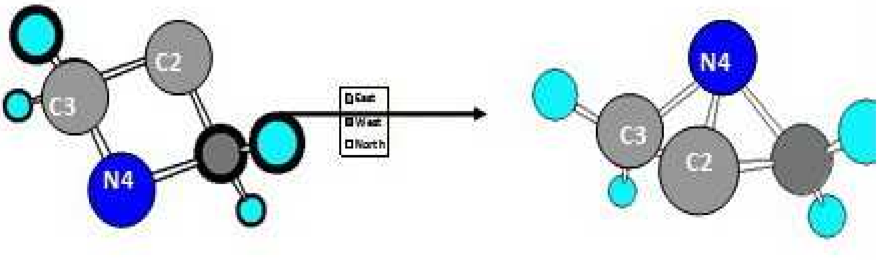

(الشكل- 10 ) منحنى الطاقة لتغير الزاوية N3-C2-C1 والتحول الى ايزومر جديد

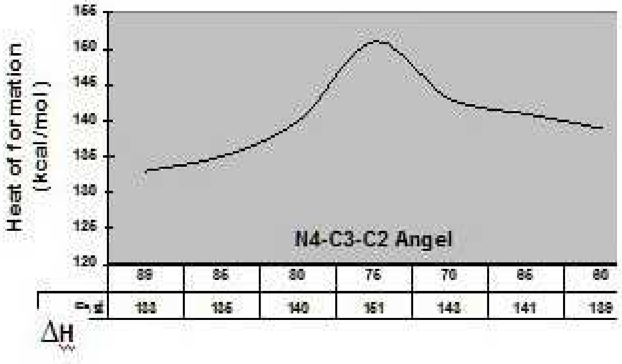




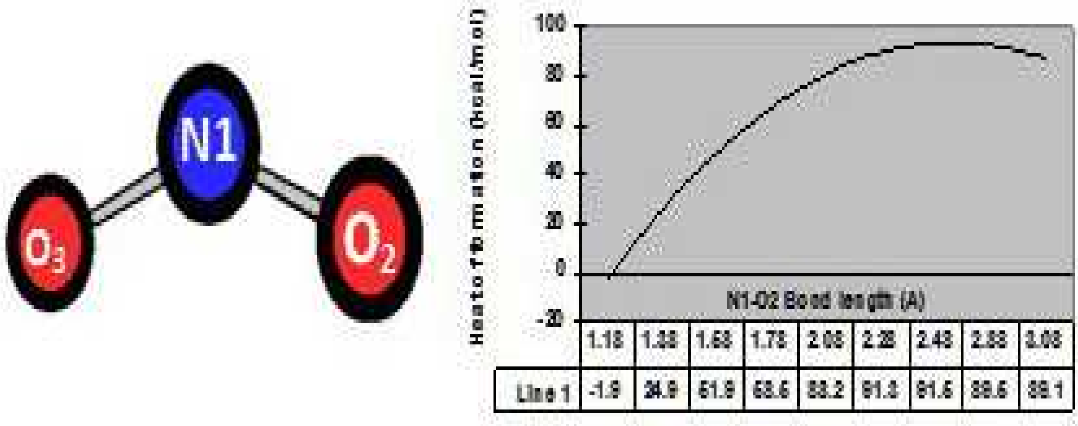




(الشكل -11 ) منحنى الطاقة لتغيير الزاوية N4-C3-C2



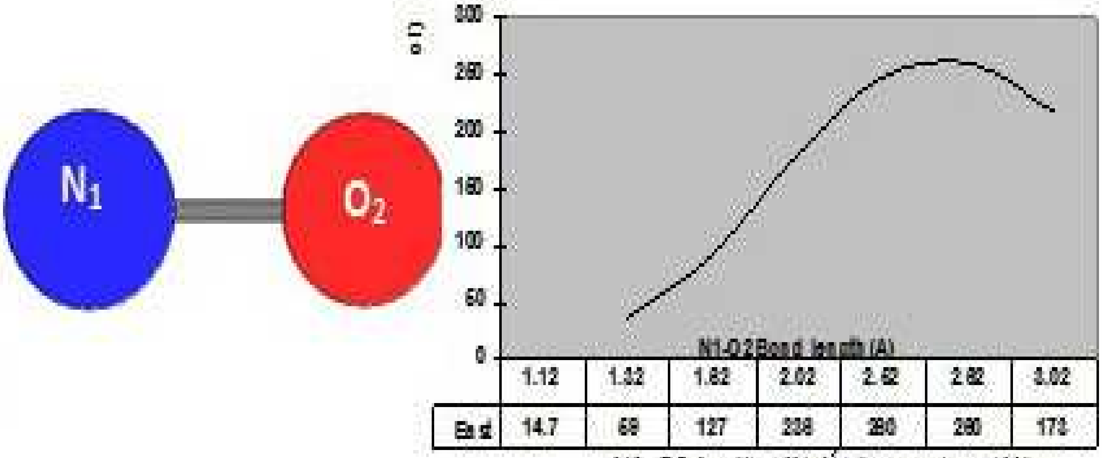




(الشكل -11 ) منحنى الطاقة لتغيير الزاوية N4-C3-C2



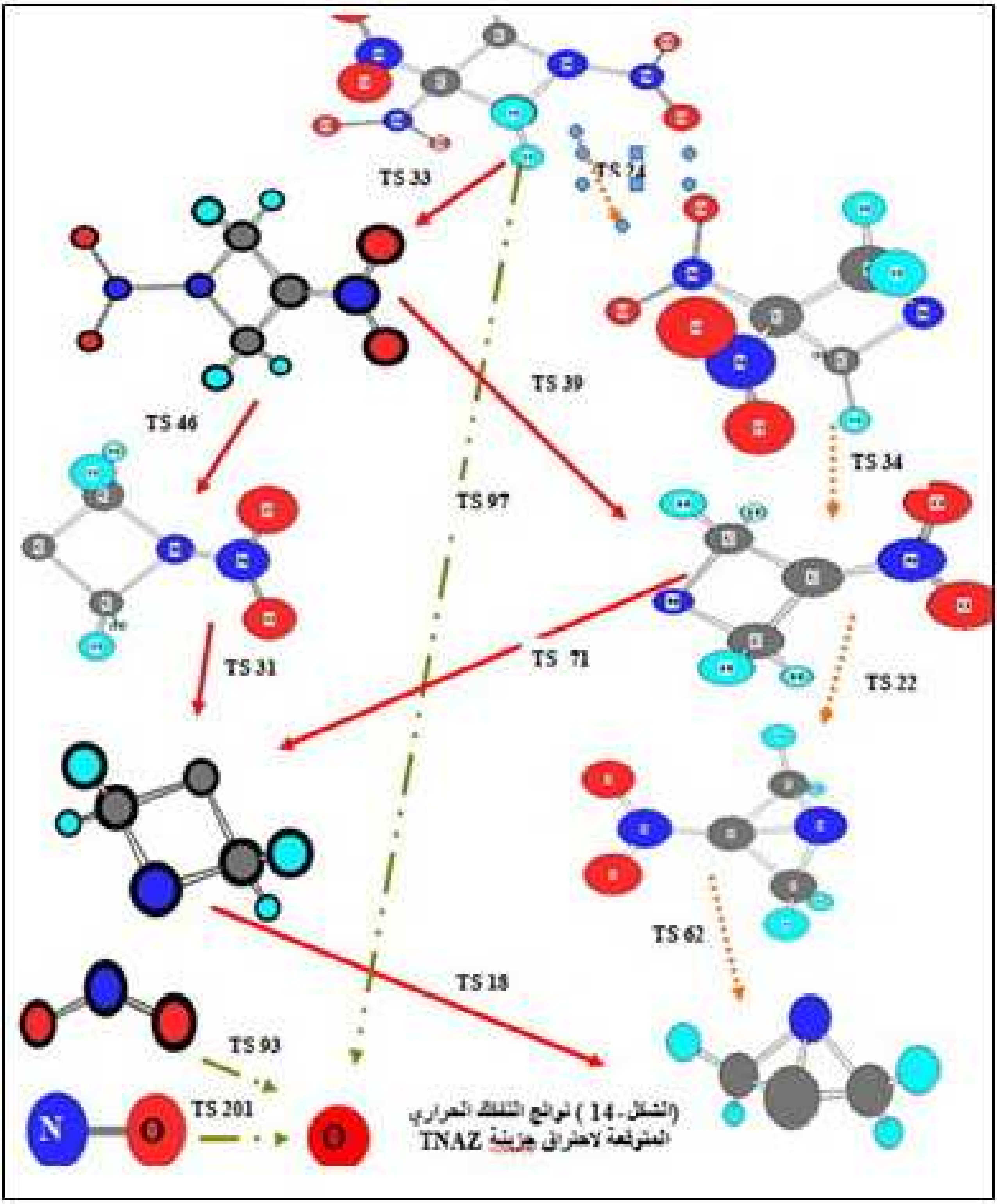

| | 1.18 | 1.38 | 1.58 | 1.78 | 2.08 | 2.28 | 2.48 | 2.88 | 3.08 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Line 1 | -1.9 | 24.9 | 51.9 | 68.6 | 88.2 | 91.3 | 91.6 | 88.6 | 88.1 |

(الشكل - 12) منحنى الطاقة لتفكك الاصرة N1-O2

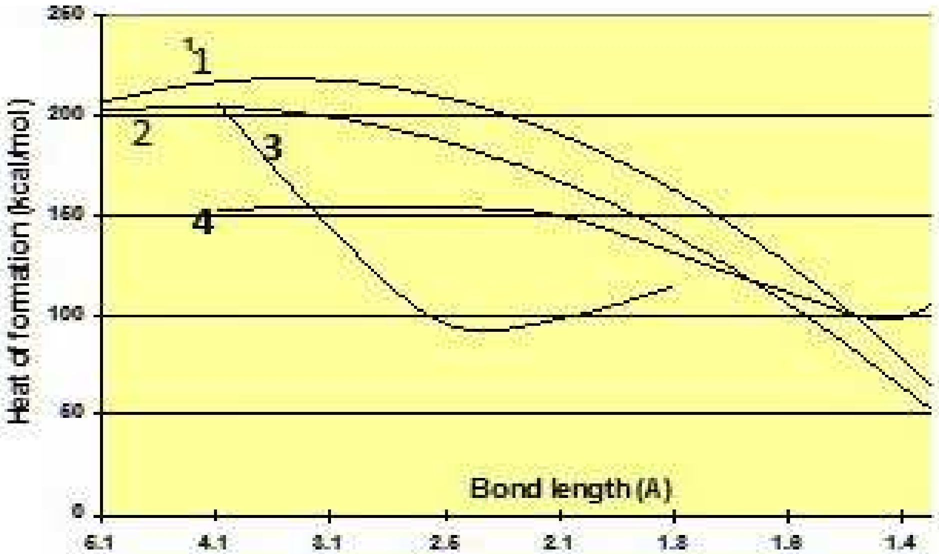



| | 1.12 | 1.32 | 1.82 | 2.02 | 2.42 | 2.82 | 3.02 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eb.d | 14.7 | 69 | 127 | 208 | 260 | 260 | 173 |

الشكل - ) منحنى الطاقة لتفكك الاصرة N1-O2




(الشكل، 14 ) نواتج التفكك الحراري المتوقعة لاحتراق جزيئة TNAZ




(الشكل -15 ) التفاعلات الاندماجية المنتجة للطاقة