



Paolo Zanirato
Dipartimento di Chimica
Organica «A. Mangini»
Università di Bologna
zanirato@ms.fci.unibo.it

COMPOSTI ORGANICI AZOTATI ESPLOSIVI

Correlazione RIM in strutture molecolari ad alta energia

Molecole contenenti numerosi atomi di azoto costituiscono una classe di composti con elevata densità elettronica ed alto contenuto energetico che possono dare luogo ad esplosione termica, generalmente associata a rapida eliminazione di frammenti molecolari gassosi. Moderni metodi d'analisi termica ed il calcolo quantomeccanico possono predire la loro sensibilità.

Un'esplosione si verifica in occasione di un rapido incremento della velocità di reazione con l'aumento della temperatura dovuto ad auto-riscaldamento generato in un sistema esotermico. Si ha *esplosione termica* quando l'esotermicità della reazione non può essere dispersa: la temperatura del sistema aumenta e la reazione procede sempre più velocemente (*detonazione*). In

alcuni casi l'aumento della temperatura provoca la formazione di stadi laterali (*reazione a catena*) mediante scissione omolitica di un frammento in più radicali intermedi instabili (*'trasportatori' della catena*) ed aumento della velocità globale di reazione. L'interdipendenza tra le condizioni fisiche, le strutture molecolari delle specie intermedie e la potenzialità esplosiva (*sensibilità*) dei reagenti può essere correlata sia al contenuto

energetico della molecola reagente sia alle proprietà dei legami coinvolti nella reazione. La tendenza ad alterarsi di una molecola (*sensibilità*), mediante una trasformazione che genera uno o più composti dotati di maggiore stabilità, è caratteristica di un composto (o di un sistema) *labile* la cui struttura elettronica e le relative energie nello stato fondamentale e degli stati eccitati giocano un ruolo importante sulla stabilità molecolare

(Reattività Intrinseca Molecolare, RIM). La struttura molecolare dei frammenti è importante per determinare se il contenuto energetico, alle condizioni di pressione e temperatura data, può essere dissipato per assorbimento (frammenti di grandi dimensioni) oppure se l'aumento della temperatura produrrà un drammatico aumento della velocità della reazione (*esplosione termica*) o una violenta reazione coinvolgente frammenti radicalici (*reazione a catena*). È possibile ottenere una descrizione semi-quantitativa di un'esplosione termica sulla base della velocità di produzione del calore per unità di volume (Φ_+) in funzione della velocità totale di reazione (ρ) e della variazione di entalpia molare (ΔH), ricordando che parte del calore può essere dissipato attraverso le pareti del reattore:

$$\Phi_+ = \rho \Delta H.$$

La letteratura chimica riporta numerosi eventi esplosivi verificatisi nel corso di processi chimici a causa della marcata sensibilità di composti molti dei quali contenenti azoto. I più noti tra questi sono nitro ($-\text{NO}_2$) ed azido ($-\text{N}_3$) derivati, ma anche eterocicli penta- ed esatomici poli-azotati (triazoli, tetrazoli, triazine, tetrazine) o contenenti altri eteroatomi (ossadiazoli e tiadiazoli) e corrispondenti composti saturi (ossadiazoline, tiadiazoline), che per esposizione a calore, luce, urti meccanici o a contatto con taluni reagenti chimici possono dare luogo ad una esplosione termica generalmente associata alla rapida

eliminazione di frammenti gassosi ed accompagnata dal rilascio di grandi quantità di energia.

Può la sensibilità di un composto essere definita?

Predire la sensibilità di una nuova struttura molecolare ad alta energia è un problema di importanza primaria per un ricercatore dedicato alla sintesi ed alla formulazione chimica. La valutazione del controverso concetto di sensibilità, allo scopo di evitare confusioni epistemologiche, dovrebbe fare riferimento alle sole proprietà che possono essere realmente misurate. Tuttavia, la formazione di un imprevisto composto esplosivo può avvenire nel corso di un normale processo chimico. È noto ad esempio che si ha formazione di esplosivo azoto tricloruro (NCl_3) durante il processo di separazione di metalli preziosi mediante sali di ammonio ed acido cloridrico in presenza di perossido di idrogeno [1]. È perciò opportuno conoscere semplici teorie in grado di fornire le basi per l'interpretazione e la conoscenza del fenomeno riferito ad una molecola e/o ad un meccanismo di reazione.

La pressione, la velocità, l'energia e il calore di detonazione sono stati per molti anni le principali misure utilizzate per l'interpretazione del comportamento degli esplosivi. Solo quantità sperimentalmente misurabili e correlabili mediante calcolo teorico sono realmente utili in questa difficile verifica. I parametri fisici e strutturali coinvolti nel processo possono essere calcolati mediante

un complesso programma di calcolo CHEETAH 2.0, un programma termochimico che predice i parametri della detonazione di un reagente (o una miscela di reagenti) ed al quale si dovrebbe fare riferimento in caso di strutture sospette di estrema sensibilità [2].

Indici di sensibilità semi-quantitativi sono più facilmente ottenibili mediante semplici equazioni semiempiriche, basate su dati sperimentali e sul calcolo quantomeccanico, che correlano il calore di detonazione (Q_d) con la composizione elementare ($\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$) ed i calori di formazione (ΔH_f) del reagente e dei frammenti molecolari ricorrenti (generalmente N_2 , H_2 , H_2O , CO_2 e CO) stimati sulla base delle regole additive (eq. di Kamlet-Jacobs) [3]:

$$Q \sim [\Delta H_f(\text{prod. di detonazione}) - \Delta H_f(\text{esplosivo})]/\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$$

Equazioni di questo tipo correlano il calore di detonazione alla composizione elementare dell'esplosivo e poiché è più comodo calcolare mediante elaboratori elettronici i calori di formazione molecolare in fase gassosa,

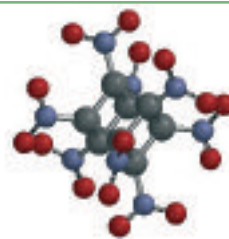


Fig. 1 - Ottanitrocubano

Explosive high-Nitrogen Compounds. Molecular Intrinsic Reactivity (MIR) Correlation in high-Energy Molecular Structures

Some high-nitrogen compounds form an unique class of high-energy material that can undergo thermal explosion with extrusion of small molecular fragment. Modern thermal analysis processes combined with quantum chemical calculation may represent tools to predict the sensitivity of these compounds.

ABSTRACT 

piuttosto che in fase condensata, l'equazione precedente è stata modificata su basi empiriche considerando i calori di detonazione (Q_d) espressi in kJ/g di 37 tra i composti esplosivi più noti. Sono state proposte due equazioni ottimizzate, per molecole aromatiche o alifatiche, in cui sono stati introdotti cinque parametri empirici variabili per ciascun elemento molecolare indicizzato [4]. È quindi possibile utilizzare alcune correlazioni standard di termodinamica classica e strutturistica molecolare come diagnostiche equazioni fenomenologiche. Alcuni ricercatori hanno ipotizzato che la sensibilità di nitro composti del tipo C-NO₂, N-NO₂ e O-NO₂ dipende dalla struttura molecolare e dalle proprietà dei rispettivi legami come i potenziali elettrostatici, la lunghezza e la forza [5]. L'analisi della popolazione elettronica (Mulliken) del nitro gruppo è stata recentemente impiegata come parametro energetico-strutturale per stimare la sensibilità di nitro derivati [6].

L'azoto è un elemento essenziale per la vita, [7] ma è necessario tuttavia ricordare che l'azoto può anche essere distruttivo. Alfred Nobel deve la propria fortuna economica alla scoperta della dinamite (1867) e la successiva ricerca di esplosivi sempre più potenti ha portato, a partire dalla sintesi del cubano [8], alla scoperta dell'ottani-

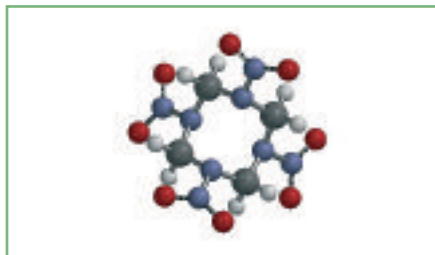


Fig. 2 - Ottaidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocina (HMX)

trocubano (Fig. 1), che è il più potente esplosivo attualmente conosciuto [9].

Calcoli effettuati [10] con l'equazione di Kamlet-Jacobs [3] indicano che la velocità e la pressione di detonazione dell'ottanitrocubano sono molto più elevate del classico esplosivo trinitrotoluene (TNT) di tipo C-NO₂ e ca. 15-30% superiori rispetto ad esplosivi del tipo N-NO₂, come per esempio l'ottaidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocina (HMX) (Fig. 2).

Le molecole organiche contenenti un numero elevato di atomi di azoto formano una classe di composti caratterizzati da elevata densità elettronica, alta energia e basso numero di atomi di idrogeno e carbonio. Calcoli *ab initio* e densità funzionale (DFT) sono stati effettuati con l'intento di stabilire le differenze strutturali ed energetiche di una serie di dinitro- tetranitro-, ettanitro, ed ottanitro-cubani [11]. Mediante il calcolo quantomeccanico, ora eseguibile

con programmi commerciali (Wavefunction Spartan [12], Gaussian [13], Gamess, MOPAC ecc.) che funzionano su normali elaboratori elettronici (PC, Mac, IBM), è possibile ottenere dati strutturali, termochimici ed energetici insieme ad alcune proprietà fisiche e spettroscopiche (funzione d'onda, momento di dipolo, frequenza vibrazionale, spettri IR, UV-vis, ¹H- e ¹³C-NMR e strutture conformazionali), che possono essere utilmente integrati (o comparati) con misure termiche sperimentali.

I progressi fatti negli ultimi anni nello studio della *dinamica molecolare* ed in particolare sugli effetti energetici che accompagnano una reazione (*termodinamica*) ed il tempo richiesto perché la reazione abbia luogo (*cinetica*) in relazione alla struttura molecolare, cioè alle relative stabilità dei reagenti e dei prodotti, permettono alla ricerca chimica non solo di valutare ma anche 'prevedere' il *rischio* chimico; come dimostrano recenti studi basati su metodi di calcolo quantomeccanico HF/6-31G* e B3LYP/6-31G* mediante i quali è possibile 'prevedere' la sensibilità in strutture ipotetiche del tipo (CNO₂)_{8-n}N_n (con n = 0-8) come l'ottazacubano ed una serie di isomerici azanitrocubani sulla base del potenziale elettrostatico molecolare (MESP) e la densità elettronica calcolati [14].

Bibliografia e note

- [1] M. Knothe, W. Hasenpusch, *J. Hazardous. Mat.*, 1997, **56**, 137.
- [2] L.E. Fried *et al.*, CHEETAH 2.0, User's Manual, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1998.
- [3] M.J. Kamlet, S.J. Jacobs, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 23.
- [4] M.H. Keshavarz, *Termochim. Acta*, 2005, **428**, 95.
- [5] J. Delpuch, J. Cherville, *Propellants Explos.*, 1979, **4**, 121; M.J. Kamlet, H.G. Adolph, *Propellants, Explos. Pyrothec.*, 1979, **4**, 30.
- [6] Y. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 8978.
- [7] F. Pozharskii *et al.*, *Heterocycles in Life and Society*, Wiley, Chichester, 1997.
- [8] P.E. Eaton, T.W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3157.
- [9] M.X. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 391.
- [10] I calcoli sono stati effettuati considerando valori di densità pari a 1,9-2,2 g/cm³ e $\Delta H_f = 81-144$ kcal mol⁻¹.
- [11] D.A. Hrovat *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 1289.
- [12] Spartan '04, Tutorial and User's Guide, Wavefunction Inc., Irvine, CA, 2003.
- [13] Gaussian Inc, Pittsburg, Pennsylvania, 1998.
- [14] N.R. Dhumal *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 749.