

## تغییر انرژی اتم‌ها در ایزومریزاسیون FOX-7

فرخ رویا نیکمرام<sup>+</sup>، جمشید نجف پور

گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد یادگار امام خمینی (ره) - شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

بهزاد شیخ

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد یادگار امام خمینی (ره) - شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش انرژی اتم‌ها در ایزومریزاسیون مولکول FOX-7 (۱ دی آمینو ۲ و ۲-دی نیترو اتن FOX-7) به ایزومر نیتريت و ایزومر ناشی از انتقال درون ملکولی هیدروژن به روش نظریه تابعی چگالی (DFT) در سطح محاسباتی مکانیک کوانتومی B<sub>3</sub>LYP/ aug-cc-pVDZ مورد بررسی قرار گرفت. با مطالعه انرژی اتم‌ها به کمک نظریه کوانتومی اتم در ملکول QAIM، اتم‌هایی که در تغییر انرژی FOX-7 به فراورده، بیشترین سهم را دارند، مشخص شدند. در ایجاد ایزومر نیتريت از FOX-7 و حالت گذار آن، اتم کربن متصل به گروه نیترو و نیتروژن گروه نیترو، بیشترین سهم را دارند. در تشکیل ایزومر انتقال هیدروژن از FOX-7 نقش اتم‌های نیتروژن گروه های NO<sub>2</sub> و NH<sub>2</sub> در موقعیت ترانس، مهم است، ولی تغییر انرژی اتم کربن متصل به گروه NO<sub>2</sub> (C1) و اتم اکسیژن از همین گروه نیترو، نیز چشمگیر است. تفاوت انرژی کل ساختارها در آنالیز QAIM با نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه‌های DFT مقایسه شد.

**کلمات کلیدی:** FOX-7؛ انرژی؛ QAIM؛ ایزومر نیتريت؛ ایزومر انتقال هیدروژن.

**KEYWORDS:** FOX-7; Energy; QAIM; Nitrite isomer; Hydrogen transfer isomer.

### مقدمه

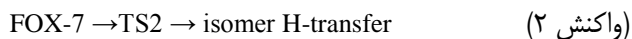
کاربردهای تسلیحاتی آن بسیار مورد توجه مراکز پژوهشی نظامی قرار گرفته است [۴]. پیش بینی می شود که مکانیسم های ممکن برای آغاز واکنش ها در FOX-7 جامد به سه طریق (۱) انتقال هیدروژن در درون مولکول (۲) ایزومریزاسیون نیترو - نیتريت و (۳) برش پیوند کربن - نیترو وجود داشته باشند. بسیاری از واکنش های شیمیایی در گرمای ملایم، به علت انتقال هیدروژنی درون ملکولی صورت می گیرند. مهاجرت درون ملکولی

FOX-7 با نام آیوپاک ۱و۱ دی آمینو ۲و۲-دی نیترو اتیلن و فرمول بسته C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> مولکولی است که کاربردهای زیادی در عرصه مواد منفجره دارد [۱-۳]. دانسیته آن برابر ۱/۸۸۵ g/cm<sup>3</sup>، وزن مولکولی آن ۱۴۸/۰۸ گرم بر مول و نقطه جوش آن برابر ۲۳۸ °C است. مولکول FOX-7 ملکولی پر انرژی، به نسبت نوین و یک ترکیب شیمیایی غیر حساس است و اطلاعات کمی در مورد ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آن موجود است. تولید FOX-7 بسیار پر هزینه بوده و تولید تجاری آن به صرفه نیست. اما با توجه به

+E-mail: nikmaram87@yahoo.com

\* عهده دار مکاتبات

با حالت گذار TS2 :



اختلاف انرژی حالت گذار نسبت به واکنشگر مطابق معادله (۱) و اختلاف انرژی محصول نسبت به حالت گذار مطابق معادله (۲) داده شده است.

$$\Delta E_{\text{atom}} = E(\text{atom in TS}) - E(\text{atom in FOX-7}) \quad (۱) \text{ معادله}$$

$$\Delta E_{\text{atom}} = E(\text{atom in product}) - E(\text{atom in TS}) \quad (۲) \text{ معادله}$$

مطالعه تغییر انرژی هر اتم در مرحله‌های گوناگون با محاسبه انرژی اتم‌های کوانتومی به کمک نظریه کوانتومی اتم در مولکول<sup>۵</sup> (QTAIM) ممکن می‌باشد [۹، ۱۰]. به کمک این مطالعه، اتم‌هایی که در تغییر انرژی مولکول از واکنشگر به حالت گذار و نیز در تبدیل حالت گذار به فراورده، بیش‌ترین سهم را دارند، مشخص می‌شوند. محاسبه‌های بهینه‌سازی هندسه ساختارها، تعیین فرکانس‌های ارتعاشی و مطالعه سطح انرژی پتانسیل<sup>۶</sup> PES<sup>۶</sup> به کمک مسیر واکنش<sup>۷</sup> IRC با نرم افزار Gaussian 03 [۱۱] و محاسبه‌های مربوط به آنالیز چگالی الکترونی و تقسیم آن‌ها به زیر سامانه‌ها در قالب نظریه کوانتومی اتم در مولکول، QTAIM، برای تعیین انرژی اتمی در سطح محاسباتی B<sub>3</sub>LYP/aug-cc-pVDZ به کمک نرم‌افزار AIMALL [۱۲] انجام گرفته است. برای محاسبه انرژی اتمی نخست فایل‌های FCHK با بسته نرم‌افزاری Gaussian 03 تولید شده و سپس با استفاده از بسته نرم‌افزاری AIMAll فایل‌های WFX به دست آمده‌اند. همه‌ی نتیجه‌ها به طور مستقیم در خروجی AIMAll (فایل sum) گزارش شده‌اند. دقت عمل انتگرال‌گیری‌ها با حفظ انتگرال اتمی مربوط به لاپلاسی هر حوزه اتمی به مقدار کمتر و مساوی ۳×۱۰<sup>-۴</sup> واحد اتمی، تضمین شده است. افزون بر این، مجموع انرژی همه زیر سامانه‌ها در یک مولکول (یعنی همان اتم‌های توپولوژی) با کل انرژی هر مولکول مقایسه شدند تا اطمینان به دست آید که خطای انتگرال‌گیری QTAIM زیر دقت شیمیایی (۲ kcal/mol) می‌باشد. آنالیز QTAIM انرژی تک تک اتم‌ها را نتیجه می‌دهد [۱۳، ۱۴]. با بررسی انرژی اتم‌ها می‌توان روند تغییر

هیدروژن، نیاز به انرژی زیادی ندارد. توتومریسم یا انتقال هیدروژن درون ملکولی نقش مهمی در پدیده‌های زیستی بازی می‌کند [۵]. تصور بر این است که به دلیل نزدیکی هیدروژن گروه آمینی با اکسیژن گروه نیترو، به طور طبیعی پیوند هیدروژنی درون مولکولی باعث پایداری FOX-7 شده است. با این حال می‌دانیم که به علت حضور گروه‌های آمینی در مولکول‌های نیترو آروماتیک، شوک یا ضربه می‌تواند باعث کاهش ثبات مولکول شود [۶، ۴]. از این رو مطالعه مهاجرت هیدروژن بر روی گروه نیترو و محاسبه انرژی اتم‌های FOX-7، در ماده اولیه، فراورده و حالت گذار دارای اهمیت است.

یکی دیگر از ایزومرهای مطرح برای مولکول FOX-7، ایزومر نیتريت است که از جابجایی اکسیژن در گروه NO<sub>2</sub> و اتصال ONO به کربن ایجاد می‌شود.

در این پژوهش، مطالعه انرژی اتم‌ها در تبدیل ایزومری FOX-7 به ایزومر نیتريت و ایزومر ناشی از انتقال هیدروژن صورت پذیرفته است.

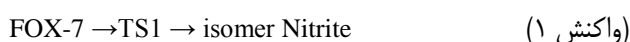
## بخش نظری

### روش محاسباتی

استفاده از شیمی محاسباتی، بررسی ساختارها و واکنش‌های شیمیایی را بر اساس قوانین فیزیک، بدون انجام فعالیت‌های آزمایشگاهی، به صورت شبیه‌سازی با نرم افزارهای محاسباتی امکان پذیر می‌کند [7].

در این پژوهش از روش نظریه تابعی چگالی در سطح محاسبات مکانیک کوانتومی B<sub>3</sub>LYP/aug-cc-pVDZ برای بهینه‌سازی<sup>۱</sup> هندسه همه ساختارها در فاز گاز استفاده شده است. محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی برای تشخیص پایدارترین هندسه (با فرکانس‌های حقیقی) و نیز تشخیص نقطه‌های زینی مرتبه اول (تنها با یک فرکانس مجازی<sup>۲</sup>) و تصحیح‌های انرژی ارتعاشی نقطه صفر<sup>۳</sup>، در سطح محاسباتی B<sub>3</sub>LYP/aug-cc-pVDZ با مقیاس ۰٫۹۸۶ انجام گرفته است [۸] دو واکنش به ترتیب زیر دنبال شده است:

- واکنش تبدیل FOX-7 به ایزومر نیتريت با حالت گذار TS1:



- واکنش تبدیل FOX-7 به ایزومر ناشی از انتقال هیدروژن

(۱) optimization

(۲) Imaginary frequency

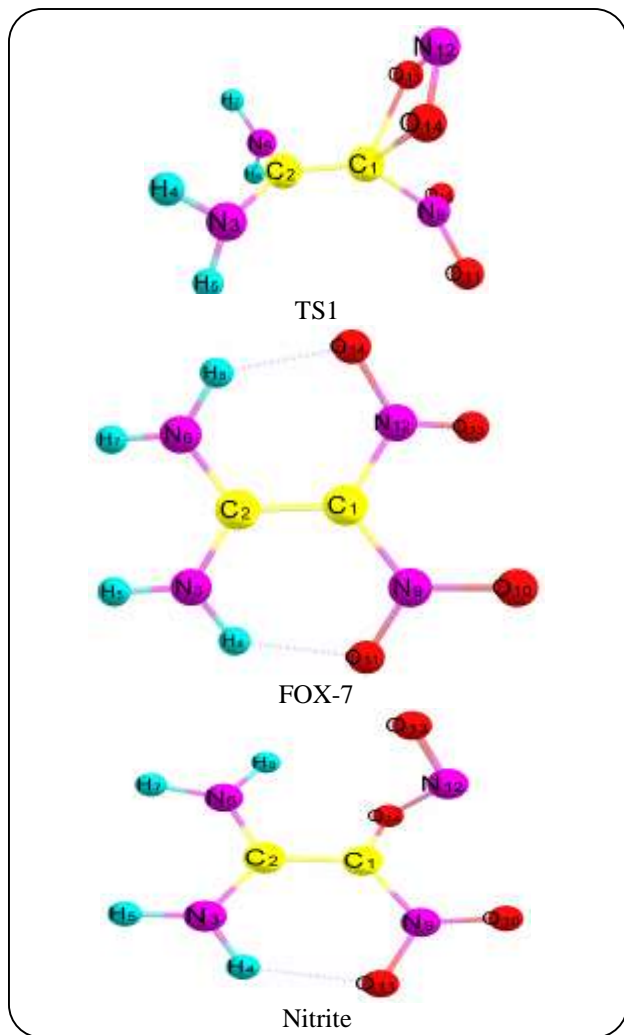
(۳) Zero point vibrational energy

(۴) Transition state

(۵) Quantum Theory of Atoms In Molecules

(۶) potential energy surface

(۷) Intrinsic reaction coordinate



شکل ۱- ویژگی‌های هندسی واکنشگر، حالت گذار و فراورده در تبدیل FOX-7 به ایزومر نیتريت.

در این تبدیل، اکسیژن‌های ۱۳ و ۱۴ و هیدروژن ۴ به دلیل چرخش مولکول حول محور پیوند کربن تغییر بیش‌تری در انرژی همراه هستند.

به‌طور کلی در تبدیل ایزومر FOX-7 به ایزومر نیتريت، اتم کربن متصل به گروه  $\text{NO}_2$  ( $\text{C}_1$ ) به مقدار 0/1430 واحد اتمی پایدارتر و اتم کربن متصل به گروه  $\text{NH}_2$  ( $\text{C}_2$ ) به مقدار 0/1974 واحد اتمی ناپایدار می‌گردد. در این تبدیل بیش‌ترین ناپایداری مربوط به اتم نیتروژن شماره ۱۲ و پایداری بیش‌تر مربوط به اتم اکسیژن ۱۳ است. چرخش گروه  $\text{NO}_2$  در حالت گذار، باعث گسستن پیوند بین کربن و نیتروژن از عامل  $\text{NO}_2$  شده و منجر به ایجاد گروه ONO در ایزومر نیتريت می‌شود.

انرژی اتم‌ها را در فرایند ایزومریزاسیون مطالعه نمود. بدین ترتیب اتم‌هایی که در واکنش ایزومریزاسیون FOX-7 بیش‌ترین نقش را دارند، معلوم می‌شوند.

## نتیجه‌ها و بحث

در جدول‌های ۱ و ۲ انرژی اتم‌ها و تغییر در انرژی اتم‌ها برای واکنشگر، حالت گذار و فراورده به‌ترتیب برای تبدیل ایزومری به ایزومر نیتريت و ایزومر انتقال هیدروژن در واحد اتمی<sup>۱</sup> (a.u.) داده شده است.

در جدول‌ها، اتم‌هایی که بیش‌ترین تغییر در انرژی را دارند، به رنگ قرمز مشخص شده اند.

### - انرژی اتم‌ها در تبدیل FOX-7 به ایزومر نیتريت با آنالیز QTAIM:

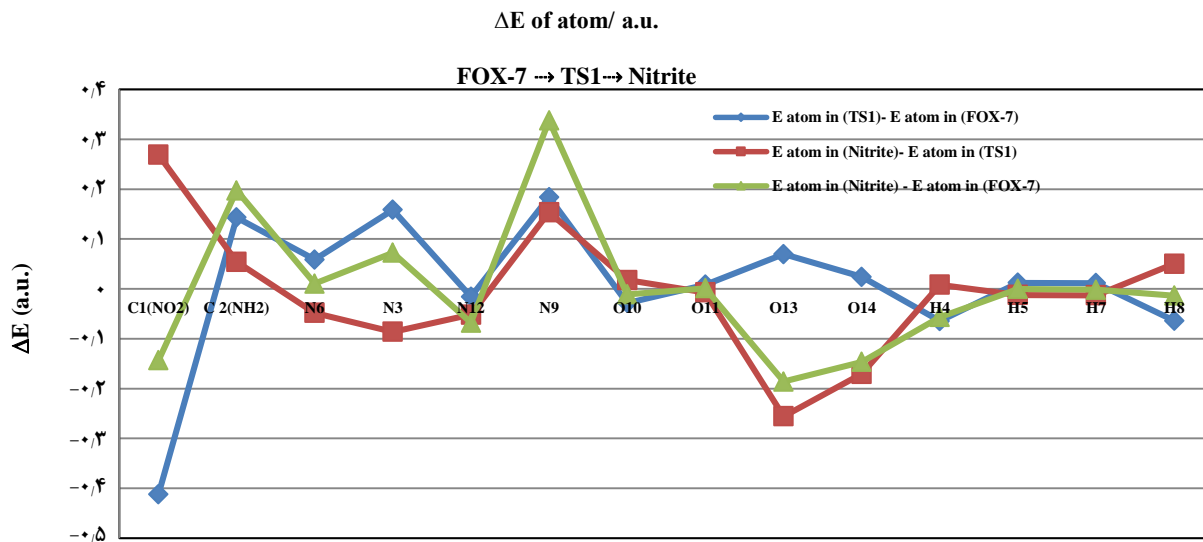
شکل ۱ تبدیل FOX-7 به ایزومر نیتريت را با گذر از حدواسط TS1 نشان می‌دهد. جدول ۱ انرژی اتم‌ها و تغییر در انرژی اتم‌ها برای FOX-7، حالت گذار TS1 و ایزومر نیتريت را در واحد اتمی (a.u.) داده است.

مطالعه سطح انرژی پتانسیل تبدیل ایزومر FOX-7 به ایزومر نیتريت، بر اساس واکنش (۱)، جدول ۱ و نمودار ۱ نشان می‌دهد که بیش‌ترین تغییر انرژی در تبدیل ایزومر FOX-7 به حالت گذار TS1 مربوط به اتم کربن متصل به گروه  $\text{NO}_2$  ( $\text{C}_1$ ) است. اتم کربن متصل به گروه  $\text{NO}_2$  ( $\text{C}_1$ ) به میزان 0/4120 واحد اتمی پایدارتر شده است. همچنین اتم  $\text{N}_3$  به میزان 0/1585 و اتم  $\text{N}_{12}$  به میزان 0/1837 واحد اتمی ناپایدار شده‌اند. نیتروژن  $\text{N}_{12}$  که در تبدیل گروه نیترو  $\text{NO}_2$  به نیتريت ONO شرکت دارد و نیتروژن  $\text{N}_7$  به دلیل نزدیک و تأثیرات فضائی ناشی از این تبدیل، دچار بیش‌ترین تغییر در انرژی شده‌اند.

همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود با چرخش گروه  $\text{NO}_2$  در حالت گذار TS1، پیوند C-N شکسته شده و با ایجاد حلقه C-O-N-O، ایزومر نیتريت تشکیل می‌شود.

در تبدیل حالت گذار TS1 به ایزومر نیتريت، بیش‌ترین تغییر انرژی مربوط به اتم کربن متصل به گروه  $\text{NO}_2$  ( $\text{C}_1$ ) و اتم‌های  $\text{O}_{13}$ ،  $\text{N}_{12}$  و  $\text{O}_{14}$  است که در این حالت اتم کربن متصل به گروه  $\text{NO}_2$  ( $\text{C}_1$ ) به اندازه 0/2689 و اتم  $\text{N}_{12}$  به اندازه 0/1536 واحد اتمی ناپایدار شده‌اند. اتم‌های  $\text{O}_{13}$  و  $\text{O}_{14}$  نیز به‌ترتیب به میزان 0/2554 و 0/1705 واحد اتمی پایدارتر می‌شوند.

(۱) Atomic unit



نمودار ۱- تغییر انرژی اتمها در تبدیل FOX-7 به حالت گذار TS1 و در تبدیل حالت گذار به ایزومر نیتريت

جدول ۱: انرژی اتمها در FOX-7، ایزومر نیتريت و حالت گذار TS1 و اختلاف انرژی ها محاسبه شده با آنالیز QTAIM بر حسب واحد اتمی.

Atom	FOX-7	ایزومر نیتريت	TS1	(انرژی اتم در TS1) - (انرژی اتم در FOX-7)	(انرژی اتم در ایزومر نیتريت) - (انرژی اتم در TS1)	(انرژی اتم در ایزومر نیتريت) - (انرژی اتم در FOX-7)
C <sub>1</sub> (NO <sub>2</sub> )	-۳۷,۴۱۴۲	-۳۷,۵۵۷۲	-۳۷,۸۲۶۲	-۰,۴۱۲۰	۰,۲۶۸۹	-۰,۱۴۳۰
C <sub>۲</sub> (NH <sub>2</sub> )	-۳۷,۷۰۱۳	-۳۷,۵۰۳۸	-۳۷,۵۵۸۱	۰,۱۴۳۲	۰,۰۵۴۲	۰,۱۹۷۴
N <sub>3</sub>	-۵۵,۴۲۵۰	-۵۵,۳۵۲۶	-۵۵,۲۶۶۵	۰,۱۵۸۵	-۰,۰۸۶۱	۰,۰۷۲۳
N <sub>6</sub>	-۵۵,۴۲۵۱	-۵۵,۴۱۴۶	-۵۵,۳۶۶۶	۰,۰۵۸۵	-۰,۰۴۸۰	۰,۰۱۰۴
N <sub>۹</sub>	-۵۴,۴۳۵۳	-۵۴,۵۰۳۰	-۵۴,۴۵۱۲	-۰,۰۱۵۹	-۰,۰۵۱۸	-۰,۰۶۷۷
N <sub>۱۲</sub>	-۵۴,۴۳۵۳	-۵۴,۰۹۷۹	-۵۴,۲۵۱۶	۰,۱۸۳۷	۰,۱۵۳۶	۰,۳۳۷۳
O <sub>۱۰</sub>	-۷۵,۴۶۵۰	-۷۵,۴۷۵۹	-۷۵,۴۹۳۵	-۰,۰۲۸۴	۰,۰۱۷۵	-۰,۰۱۰۹
O <sub>۱۱</sub>	-۷۵,۵۰۰۴	-۷۵,۴۹۹۲	-۷۵,۴۹۲۱	۰,۰۰۸۳	-۰,۰۰۷۱	۰,۰۰۱۱
O <sub>۱۳</sub>	-۷۵,۵۰۰۶	-۷۵,۶۸۶۵	-۷۵,۴۳۱۱	۰,۰۶۹۵	-۰,۲۵۵۴	-۰,۱۸۵۹
O <sub>۱۴</sub>	-۷۵,۴۵۶۰	-۷۵,۶۰۲۵	-۷۵,۴۳۲۰	۰,۰۲۴۰	-۰,۱۷۰۵	-۰,۱۴۶۵
H <sub>4</sub>	-۰,۳۷۸۳	-۰,۴۳۴۷	-۰,۴۴۳۰	-۰,۰۶۴۷	۰,۰۰۸۲	-۰,۰۵۶۴
H <sub>5</sub>	-۰,۴۵۴۳	-۰,۴۵۴۴	-۰,۴۴۲۱	۰,۰۱۲۲	-۰,۰۱۲۲	-۴,۱E-۰۵
H <sub>7</sub>	-۰,۴۵۴۳	-۰,۴۵۶۰	-۰,۴۴۳۰	۰,۰۱۱۳	-۰,۰۱۳۰	-۰,۰۰۱۷
H <sub>8</sub>	-۰,۳۷۸۳	-۰,۳۹۱۸	-۰,۴۴۲۱	۰,۰۶۳۸	۰,۰۵۰۲	-۰,۰۱۳۵

و  $N_{12}$  است که بیش از ۱۲ واحد اتمی، اتم  $N_3$  ناپایدار و اتم  $N_{12}$  پایدار شده‌اند. در مولکول مسطح FOX-7 اثر الکترون کشندگی  $NO_2$  و الکترون دهنده گی  $NH_2$  در موقعیت ترانس، توسط رزونانس ایجاد شده از وجود پیوند دوگانه اتیلنی تعدیل می‌شود، این وضعیت در حالت گذار TS2 به هم خورده است. بنابراین نیتروژن گروه آمین  $N_3$  اثر الکترون دهنده گی بیش تری از خود نشان داده و ناپایدار شده و نیتروژن گروه نیترو  $N_{12}$  اثر الکترون کشندگی بیش تری نشان داده و پایدارتر می‌شود. به دلیل انطباق نداشتن مقیاس تغییرهای انرژی اتم‌های  $N_{12}$  و  $N_3$  با سایر اتم‌ها، نمایش تغییر انرژی اتم‌های  $N_3$  و  $N_{12}$  در نمودار (۲) امکان پذیر نبود.

در تبدیل حالت گذار TS2 به ایزومر انتقال هیدروژن، نیز بیشترین تغییر انرژی مربوط به اتم‌های  $N_3$  و  $N_{12}$  است که به اندازه بیش از ۱۲ واحد اتمی به ترتیب پایدار و ناپایدار شده اند. بنابراین در تشکیل ایزومر انتقال هیدروژن از FOX-7 اتم‌های  $N_3$  و  $N_{12}$  بیشترین سهم را دارند اما تغییر انرژی مربوط به کربن  $C_1$  و اتم  $O_{11}$  در تبدیل FOX-7 به ایزومر انتقال هیدروژن دارای اهمیت است.

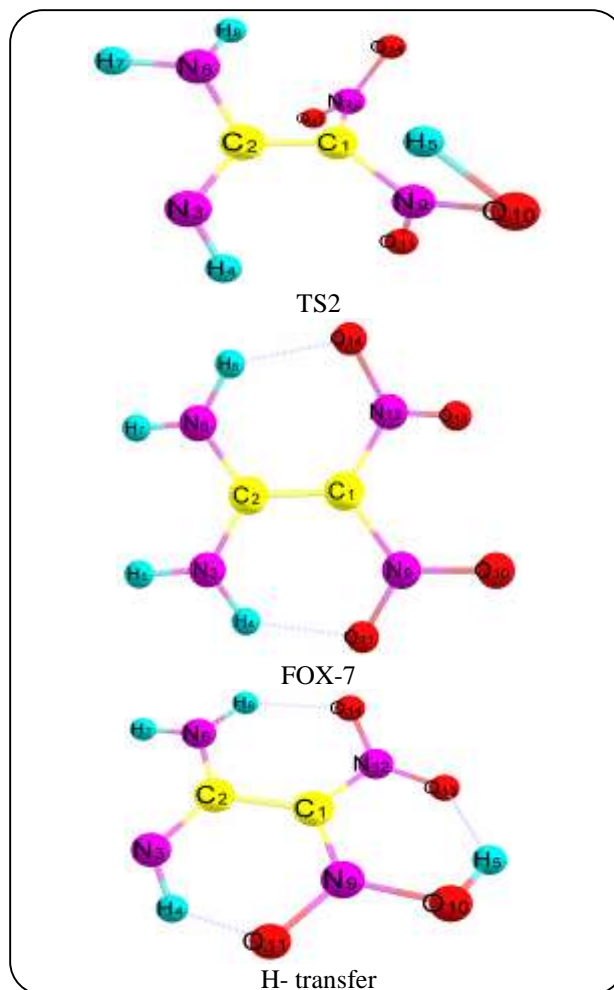
#### مقایسه انرژی ساختارها در آنالیز QTAIM با محاسبات DFT:

از جمع انرژی اتم‌های به دست آمده از آنالیز QTAIM، انرژی کل هر مولکول بدست آمده و با انرژی کل مولکول، به دست آمده از محاسبات DFT در سطح  $B_3LYP/aug-cc-pVDZ$  در جدول ۳ مقایسه شده است.

جدول ۳ انرژی FOX-7، ایزومر نیتريت، ایزومر ناشی از انتقال هیدروژن و حالت‌های گذار آن‌ها را که با محاسبات QTAIM و DFT در سطح  $B_3LYP/aug-cc-pVDZ$  به دست آمده، بر حسب واحد اتمی داده است. همچنین اختلاف انرژی  $\Delta E$  محاسبه شده با محاسبات QTAIM و DFT برای هر ملکول بر حسب واحد اتمی و نیز با واحد کیلوکالری بر مول آمده است. بیشترین اختلاف در انرژی کل با محاسبه DFT و آنالیز QTAIM در حدود ۱/۸ کیلوکالری برای ایزومر انتقال هیدروژن و کمترین اختلاف برای ایزومر نیتريت در حدود ۰/۰۷ کیلوکالری بر مول به دست آمده است.

#### نتیجه گیری

در این مطالعه انرژی اتم‌ها در تبدیل FOX-7 به ایزومرهای نیتريت و انتقال هیدروژن با روش نظریه تابعی دانسیته DFT و نیز با کمک نظریه کوانتومی اتم در ملکول QTAIM در سطح محاسباتی  $B_3LYP/aug-cc-pVDZ$  مورد بررسی قرار گرفته است.

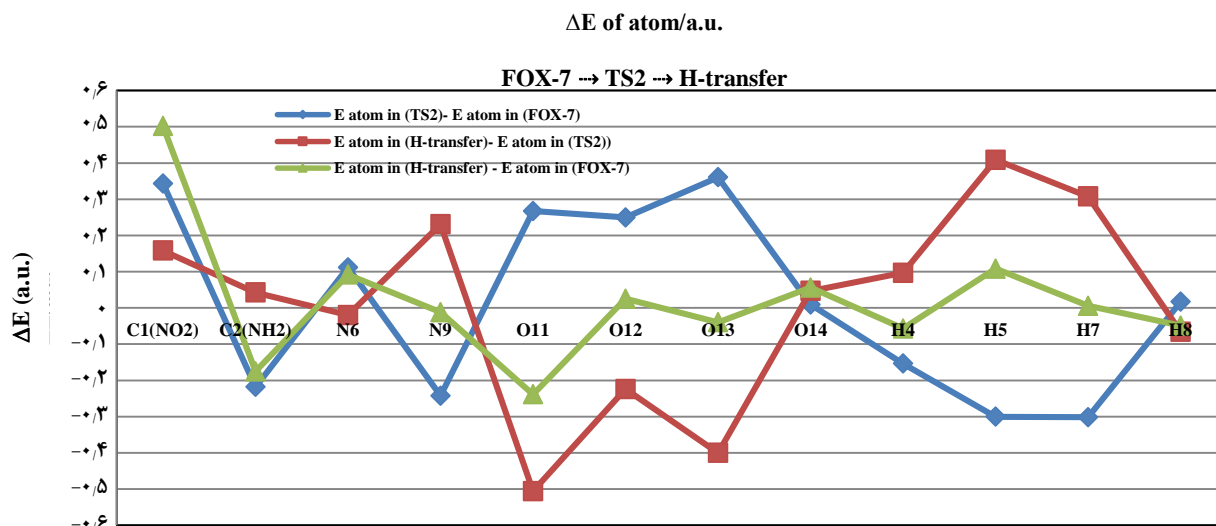


شکل ۲- ویژگی‌های هندسی واکنشگر، حالت گذار و فراورده در تبدیل FOX-7 به ایزومر انتقال هیدروژن.

#### انرژی اتم‌ها در تبدیل FOX-7 به ایزومر ناشی از انتقال هیدروژن با آنالیز QTAIM

شکل ۲ تبدیل FOX-7 به ایزومر ناشی از انتقال هیدروژن را با گذر از حدواسط TS2 نشان می‌دهد. جدول ۲ انرژی اتم‌ها و تغییر در انرژی اتم‌ها برای FOX-7، حالت گذار TS2 و ایزومر انتقال هیدروژن را در واحد اتمی (a.u.) داده است. انتقال هیدروژن از گروه  $NH_2$  به گروه  $NO_2$  منجر به تشکیل ایزومر ناشی از انتقال هیدروژن می‌شود.

در تبدیل FOX-7 به ایزومر انتقال هیدروژن، نخست هیدروژن به واسطه ایجاد پیوند هیدروژنی، بر روی اکسیژن مهاجرت کرده سپس مولکول دور محور افقی پیوند کربن می‌چرخد. مطالعه سطح انرژی پتانسیل در فرآیند تبدیل FOX-7 به ایزومر انتقال هیدروژن بر اساس واکنش (۲) و جدول ۲ معلوم می‌دارد که بیشترین تغییر انرژی در تبدیل ایزومر FOX-7 به حالت گذار TS2 مربوط به اتم‌های  $N_3$



نمودار ۲- تغییر انرژی اتمها در تبدیل FOX-7 به حالت گذار TS2 و در تبدیل حالت گذار به ایزومر انتقال هیدروژن.

جدول ۲- انرژی اتمها در FOX-7، ایزومر انتقال هیدروژن و حالت گذار TS2 و اختلاف انرژی ها محاسبه شده با آنالیز QTAIM بر حسب واحد اتمی.

Atom	FOX-7	ایزومر انتقال هیدروژن	TS2	انرژی اتم (TS2) در - (انرژی اتم FOX-7)	(انرژی اتم در ایزومر انتقال هیدروژن) - (انرژی اتم در TS2)	(انرژی اتم در ایزومر انتقال هیدروژن) - (انرژی اتم در FOX-7)
C <sub>1</sub> (NO <sub>2</sub> )	-۳۷,۷۰۱۳	-۳۷,۱۹۹۴	-۳۷,۳۵۷۸	۰,۳۴۳۵	۰,۱۵۸۴	۰,۵۰۱۹
C <sub>۲</sub> (NH <sub>2</sub> )	-۳۷,۴۱۴۲	-۳۷,۵۸۹۶	-۳۷,۶۳۲۲	-۰,۲۱۸۰	۰,۰۴۲۶	-۰,۱۷۵۴
N <sub>3</sub>	-۵۵,۴۲۵۰	-۵۵,۳۵۶۹	-۴۲,۸۶۵۷	۱۲,۵۵۹۳	-۱۲,۴۹۱۲	۰,۰۶۸۱
N <sub>6</sub>	-۵۵,۴۲۵۱	-۵۵,۳۳۳۱	-۵۵,۳۱۳۱	۰,۱۱۱۹	-۰,۰۱۹۹	۰,۰۹۲۰
N <sub>9</sub>	-۵۴,۴۳۵۳	-۵۴,۴۴۷۰	-۵۴,۶۷۷۷	-۰,۲۴۲۴	۰,۲۳۰۷	-۰,۰۱۱۷
N <sub>۱۲</sub>	-۵۴,۴۳۵۳	-۵۴,۶۸۱۸	-۶۷,۰۵۲۴	-۱۲,۶۱۷۰	۱۲,۳۷۰۵	-۰,۲۴۶۵
O <sub>1۰</sub>	-۷۵,۵۰۰۴	-۷۵,۴۷۵۰	-۷۵,۲۵۰۹	۰,۲۴۹۵	-۰,۲۲۴۱	۰,۰۲۵۴
O <sub>11</sub>	-۷۵,۴۶۵۰	-۷۵,۷۰۳۴	-۷۵,۱۹۷۷	۰,۲۶۷۳	-۰,۵۰۵۷	-۰,۲۳۸۳
O <sub>13</sub>	-۷۵,۴۵۶۰	-۷۵,۴۹۵۶	-۷۵,۰۹۵۶	۰,۳۶۰۴	-۰,۴۰۰۰	-۰,۰۳۹۶
O <sub>14</sub>	-۷۵,۵۰۰۶	-۷۵,۴۴۴۳	-۷۵,۴۹۱۳	۰,۰۰۹۳	۰,۰۴۷۰	۰,۰۵۶۳
H <sub>4</sub>	-۰,۳۷۸۳	-۰,۴۳۵۱	-۰,۵۳۱۹	-۰,۱۵۳۶	۰,۰۹۶۹	-۰,۰۵۶۷
H <sub>5</sub>	-۰,۴۵۴۳	-۰,۳۴۶۰	-۰,۷۵۴۷	-۰,۳۰۰۳	۰,۴۰۸۷	۰,۱۰۸۳
H <sub>7</sub>	-۰,۴۵۴۳	-۰,۴۴۸۵	-۰,۷۵۶۱	-۰,۳۰۱۷	۰,۳۰۷۶	۰,۰۰۵۸
H <sub>8</sub>	-۰,۳۷۸۳	-۰,۴۲۷۵	-۰,۳۶۱۶	۰,۰۱۶۶	-۰,۰۶۵۸	-۰,۰۴۹۲

جدول ۳- اختلاف انرژی محاسبه شده با آنالیز QTAIM و DFT در ساختارهای FOX-7، ایزومر نیتريت و حالت گذار TS1 و TS2 در سطح B<sub>3</sub>LYP/ aug-cc-Pvdz

		FOX-7	ایزومر نیتريت	TS1	ایزومر انتقال هیدروژن	TS2
Total energy/ a.u.	AIMALL	-۵۹۸,۴۲۳۶	-۵۹۸,۴۳۰۸	-۵۹۸,۳۳۹۲	-۵۹۸/۳۸۳۲	-۵۹۸/۳۳۸۹
	DFT	-۵۹۸,۴۲۵۳	-۵۹۸,۴۳۱۰	-۵۹۸,۳۴۰۲	-۵۹۸/۳۸۰۲	-۵۹۸/۳۳۷۹
$\Delta E$ (AIMALL - DFT)	a.u.	۰,۰۰۱۷	۰,۰۰۰۱	-۰,۰۰۱۰	-۰/۰۰۳۰	۰/۰۰۰۹
	Kcal/mol	۱,۰۶۶۷	۰,۰۷۱۴	-۰,۶۴۶۳	-۱,۸۸۲۵	-۰/۵۸۹۸

TS2 و نیز تشکیل ایزومر انتقال هیدروژن از حالت گذار TS2 اتم‌های نیتروژن گروه های NO<sub>2</sub> و NH<sub>2</sub> در موقعیت ترانس ( نیتروژن‌های شماره ۳ و ۱۲) با تغییر زیاد انرژی، بیش‌ترین نقش را داشته باشند ولی در کل، در تشکیل ایزومر انتقال هیدروژن از FOX-7، تغییرهای انرژی اتم کربن متصل به گروه NO<sub>2</sub> (C<sub>1</sub>) و اتم O<sub>11</sub> دارای اهمیت است.

بررسی انرژی کل ساختارها در مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه DFT و آنالیز QTAIM، نشان داده است که این اختلاف در بیش‌ترین مقدار، حدود ۸/۱ کیلو کالری بر مول است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۱۷

در مطالعه ای که در مورد توزیع انرژی در اتم‌های کوانتومی به کمک نظریه کوانتومی اتم در ملکول صورت پذیرفت، مشخص است که برخی از اتم‌ها در مرحله تبدیل FOX-7 به حالت گذار بیش‌ترین سهم و تغییر انرژی را دارند درحالی که ممکن است در مرحله تبدیل حالت گذار به محصول سهم چندانی نداشته باشند.

بیش‌ترین تغییرات انرژی اتمی در فرایند تبدیل FOX-7 به حالت گذار TS1 مربوط به اتم کربن متصل به گروه NO<sub>2</sub> (C<sub>1</sub>) و نیتروژن گروه‌های NO<sub>2</sub> و NH<sub>2</sub> در موقعیت ترانس ( نیتروژن‌های شماره ۳ و ۱۲) است. در تشکیل ایزومر نیتريت از حالت گذار TS1، اتم کربن متصل به گروه NO<sub>2</sub> (C<sub>1</sub>) و اتم های O<sub>13</sub>، N<sub>12</sub> و O<sub>14</sub> بیش‌ترین سهم را دارند. از نتیجه‌های پیش بینی می شود که در تبدیل FOX-7 به حالت گذار

## مراجع

- [1] نجف پور، جمشید؛ زهری، نرگس؛ هندسه، ساختار مولکولی و پیوند شیمیایی در ماده منفجره FOX-7، *مجله علمی- پژوهشی مواد پراانرژی*، ۳(۲): ۷۳ تا ۸۱ (۱۳۸۷).
- [2] Bemm U., Östmark H., 1,1-Diamino-2,2-Dinitroethylene: a Novel Energetic Material with Infinite Layers in Two Dimentions, *Acta Cryst C*, **54**: 1997-1999 (1998).
- [3] Dorsett H., "Computational Studies of FOX-7, A New Insensitive Explosive", *DSTO-TR-1054*, Australia, (2000).
- [4] Najafpour J., Zohari N., The Structure and Chemical Bond of FOX-7: The AIM Analysis and Vibrational Normal Modes, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **30**(3): 113-120 (2011).
- [5] Mohammadi M., Hashemi Dashtaki S.L., Ramazani S., Karami B., Chemical Kinetics for Reaction of 5-Nitro-1H-benzo[d]imidazole to Produce 6-Nitro-1H-benzo[d]imidazole and Calculation of Heat Capacity of Activation, *Phys.Chem. Res*, **5**: 409-424 (2017).

- [۶] آزادی، رؤیا؛ نظری فر، زهرا؛ نیترودار کردن ترکیبات آروماتیک با استفاده از N-برموسوکسینیمید، سدیم نیتريت و سیلیکاژل به عنوان یک سامانه ملایم و گزینشی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴): ۳۶ تا ۸۹ تا ۹۵ (۱۳۹۶).
- [۷] سلیمانی امیری، سمیه؛ کسای، محمدزمان؛ بررسی محاسباتی حالت‌های الکترونی یکتایی، سه تایی و پنج تایی نایترنواتینیل هالوسایلین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴): ۳۵ تا ۸۷ تا ۹۸ (۱۳۹۵).
- [8] Alecu M., Zheng J., Zhao Y., Truhlar, D G., [Computational Thermochemistry: Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational Frequencies Obtained from Electronic Model Chemistries](#), *J. Chem. Theory Comput.* **6**: 2872–2887 (2010).
- [9] Bader R F W., “[Atoms in Molecules: A Quantum Theory](#)”, Oxford University Press: Oxford, U.K. (1990).
- [10] Popelier P L A., “[Atoms in Molecules: An Introduction](#)”, Prentice Hall, England, (2000).
- [11] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H B., Scuseria G E., Robb M A., Cheeseman J R., Montgomery J A., Vreven T., Kudin K N., Burant J C., M. Millam J., Iyengar S S., Tomasi J., Yazyev O., Austin A J., Cammi R., Pople J A.; “Revision B.03 ed., [Gaussian](#), Inc., Pittsburgh PA”, (2003).
- [12] Biegler F., Bayles D., AIM2000, *J. Comp. Chem.*, **22**: 545-559(2001).
- [۱۳] خان محمدی، آزاده؛ مطالعه نظری برهمکنش های مولکولی مشتقات بنزن پارا استخلاف شده با سیانید هیدروژن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲): ۳۶ تا ۲۱ تا ۳۲ (۱۳۹۶).
- [14] Bader R F W., [Everyman's Derivation of the Theory of Atoms in Molecules](#), *J. Phys. Chem. A*, **111**: 7966- 7972 (2007).