



بررسی محاسباتی برهمکنش تترانیتروکاربازول با نانو قفس بورنیتريد ($B_{12}N_{12}$)

محمد رضا جلالی سروسنانی^{*۱}

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۷/۰۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۱۰/۱۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۱۱/۰۵

چکیده

در این مطالعه، برهمکنش تترانیتروکاربازول (TNC) با نانو خوشه بورنیتريدی با استفاده از محاسبات مادون قرمز (IR) و اوربیتال های پیوندی طبیعی (NBO) و اوربیتال های مولکولی مرزی (هومو و لومو) مورد ارزیابی قرار گرفت. مقادیر منفی انرژی جذب سطحی، تغییرات آنتالپی و تغییرات انرژی آزاد گیس حاکی از آن بود که جذب سطحی TNC بر روی سطح قفس بورنیتريد گرما ده، خودبخودی و از لحاظ عملی امکان پذیر می باشد. افزایش ظرفیت گرمایی ویژه TNC بعد از جذب شدن بر روی سطح نانو قفس حاکی از آن بود که حساسیت ماده انفجاری نسبت به دما در حین برهمکنش با نانو قفس بورنیتريدی به طور محسوسی کاهش یافته. پارامترهای ساختاری مانند انرژی اوربیتال های هومو و لومو، گپ انرژی، الکتروفیلیسیته، پتانسیل شیمیایی، سختی شیمیایی، چگالی و انرژی نقطه صفر هم محاسبه شده و مورد بحث قرار گرفتند. کاهش چشم گیر گپ انرژی بعد از جذب شدن TNC بر روی سطح $B_{12}N_{12}$ نشان داد که هدایت الکتریکی و خاصیت الکتروکاتالیتیک بعد از برهمکنش جاذب و جذب شونده تضعیف شده و از نانو قفس بورنیتريدی می توان برای ساخت حسگر الکتروشیمیایی نوین برای شناسایی و تعیین تترانیتروکاربازول استفاده کرد.

واژه های کلیدی: تترانیتروکاربازول، نانوقفس بورنیتريدی، نظریه تابعی چگالی، اوربیتالهای طبیعی پیوندی، جذب سطحی.

۱. مقدمه

تترانیتروکاربازول که ساختار بهینه شده آن در شکل ۱، ارائه شده است یک ترکیب انفجاری نیتروآروماتیک ثانویه است که در ساخت کیسه هوای اتوموبیل و سلاح های جنگی از آن به وفور استفاده می گردد. این ماده پرانرژی یک آلاینده بالقوه زیست محیطی می باشد که باعث بروز مشکلات جبران ناپذیری برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده می شود که از جمله این مشکلات می توان به اختلالات سیستم ایمنی، انواع مختلف سرطان، کم خونی شدید، تهوع و استفراغ اشاره نمود. از راه های اصلی

^{*}عهده دار مکاتبات: محمدرضا جلالی سروسنانی

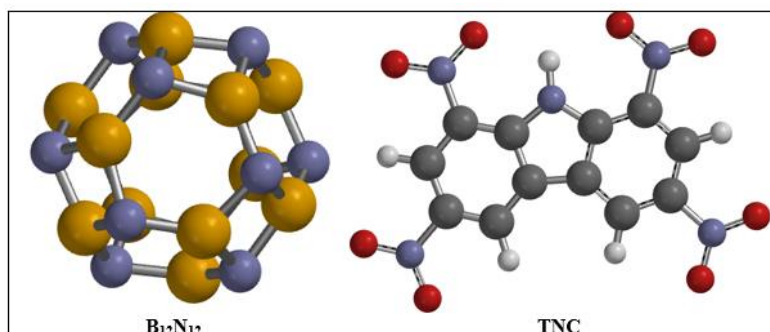
نشانی: گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، شهر ری، ایران

پست الکترونیک: E-mail: rezajalali93@yahoo.com

تلفن: ۰۹۱۰۲۱۲۵۰۶۶

ورود این ماده سمی به طبیعت می‌توان به پساب‌های واحد‌های صنعتی و همچنین انفجارهای رخ داده در فضاها با اشاره نمود [۱-۵]. از این رو، حذف و شناسایی این ماده پرانرژی سمی از اهمیت زیادی برخوردار است. از طرف دیگر، در حوزه پیش‌رانه‌ها سنتز کامپوزیت‌های جدید که حساسیت کمتری نسبت به گرما و حرارت داشته باشند و در عین حال از قدرت و فشار انفجاری بیشتری برخوردار باشند بسیار مهم است و در یک دهه اخیر استفاده از نانوذرات برای تهیه کامپوزیت‌های نوین انفجاری به دلیل خواص بسیار ویژه و مطلوب آنها توجه‌های زیادی را به خود جلب نموده است [۶-۱۰].

علاوه بر این، قفس بور نیتريد نانو ساختاری با ویژگی‌های عالی مانند پایداری حرارتی بالا، ثابت دی‌الکتریک کم، هدایت حرارتی زیاد، مقاومت در برابر اکسیداسیون، نسبت سطح ویژه / مساحت عالی و پایداری ساختاری بسیار خوب می‌باشد، که این ویژگی‌ها آن را به جاذبی ایده آل جهت حذف آلاینده‌های مختلف و گزینه‌ای مناسب برای شناسایی و اندازه‌گیری آنالیت‌های مختلف تبدیل کرده است. تاکنون جذب سطحی مواد مختلفی از جمله HCN ، OCN^- ، آمفتامین، آمینو اسید پرولین و N_2O بر روی سطح قفس بورنیتريد مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱-۱۵]. موضوع بعدی که لزوم بررسی برهم‌کنش $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ با تترانیتروکاربازول را نشان می‌دهد این است که برخی از مطالعات قبلی نشان داده‌اند که نانومواد می‌توانند واکنش‌پذیری و خواص انرژی‌تیک مواد پر انرژی را بهبود ببخشند و حساسیت گرمایی آنها را در بعضی موارد کاهش دهند [۱۵-۲۰]. از این رو، هدف این تحقیق بررسی عملکرد نانو قفس بورنیتريد به عنوان جاذب و حسگر برای حذف و شناسایی TNC و همچنین بررسی تاثیر این نانو ساختار بر حساسیت گرمایی این ماده پرانرژی و همچنین خواص انرژی‌تیک آن با استفاده از تئوری تابعی چگالی، برای نخستین بار می‌باشد.



شکل ۱. ساختار بهینه شده تترانیتروکاربازول و نانوقفس بورنیتريدی

۲. روش‌های محاسباتی

ابتدا ساختارهای TNC، نانو قفس‌های بورنیتريد و کمپلکس‌های آنها در ۲ موقعیت متفاوت با استفاده از نرم افزارهای Spartan و nanotube modeller 1.3.0.3 رسم گردید [۱۹-۲۰]. سپس محاسبات بهینه‌سازی هندسی، مادون قرمز (IR) و اوربیتال‌های طبیعی پیوندی (NBO) و اوربیتال‌های مولکولی مرزی (FMO) بر روی تمامی ساختارها با استفاده از روش تئوری تابعی چگالی و سری پایه B3LYP/6-31G(d) به وسیله نرم افزار اسپارتان صورت گرفت [۱۳-۱۵]. تمامی محاسبات در فشار یک اتمسفر، محیط آبی و در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین در فواصل دمایی 10° - 10° انجام شد. لازم به ذکر است که روش و سری پایه

مذکور به این دلیل انتخاب گردید که در مطالعات پیشین مربوط به نانوساختارها، نتایج حاصل از این روش تطابق و هماهنگی قابل قبولی با داده‌های تجربی داشت [۱۶-۱۸]. فرآیند مورد بررسی به شرح زیر است:



پس از اتمام محاسبات، از روابط ۲ الی ۵ برای محاسبه مقادیر انرژی جذب سطحی (E_{ad})، تغییرات آنتالپی (ΔH_{ad})، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG_{ad}) و ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{th}) استفاده گردید [۱۳].

$$E_{\text{ad}} = \left(E_{(\text{Quetiapine-Fullerene})} - (E_{(\text{Quetiapine})} + E_{(\text{Fullerene})}) \right) \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{ad}} = \left(H_{(\text{Quetiapine-Fullerene})} - (H_{(\text{Quetiapine})} + H_{(\text{Fullerene})}) \right) \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{ad}} = \left(G_{(\text{Quetiapine-Fullerene})} - (G_{(\text{Quetiapine})} + G_{(\text{Fullerene})}) \right) \quad (4)$$

$$K_{\text{th}} = \exp(-\Delta G_{\text{ad}} / RT) \quad (5)$$

در رابطه شماره ۲، E نشان دهنده انرژی کل الکترونی هر یک از ساختارهای کوتیاپین، فولرن و کمپلکس‌های کوتیاپین با نانو ساختار مورد مطالعه، پس از انجام بهینه سازی هندسی می‌باشد. در رابطه شماره ۳، H نماد آنتالپی مواد مورد مطالعه می‌باشد که از جمع کردن انرژی الکترونی ساختار و آنتالپی حرارتی (H_{th}) به دست می‌آید. نماد G نیز در رابطه شماره ۴، برای نشان دادن انرژی آزادی گیبس هر یک از ساختارها در نظر گرفته شده است که از جمع کردن انرژی کل الکترونی هر ساختار با انرژی آزاد گیبس حرارتی (G_{th}) به دست می‌آید [۱۵]. در حقیقت هر سه پارامتر انرژی جذب سطحی، تغییرات آنتالپی و تغییرات انرژی آزاد گیبس به ترتیب از کم نمودن انرژی کل الکترونی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس کوتیاپین-فولرن از مجموع انرژی کل الکترونی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس فولرن و دارو به دست می‌آیند. در معادله شماره ۵ هم R و T به ترتیب نشان دهنده ثابت گازهای ایده آل و دما برحسب کلوین هستند [۱۶]. پارامترهای مرتبط با اوربیتال‌های مولکولی از جمله گپ انرژی (HLG)، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی (μ)، الکتروفیلیسیته (ω) و شاخص حداکثر بار منتقل شده (ΔN_{max}) با استفاده از روابط شماره ۶ الی ۱۰ محاسبه شدند.

$$\text{HLG} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (6)$$

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2 \quad (7)$$

$$\mu = (E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}) / 2 \quad (8)$$

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (9)$$

$$\Delta N_{\max} = -\mu/\eta \quad (10)$$

در روابط ذکر شده در بالا، E_{HOMO} و E_{LUMO} به ترتیب انرژی پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده و انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده می‌باشند [۱۵].

۳. نتایج و بحث

۳-۱. آنالیز NBO اربیتالهای جبهه و خواص ساختاری

همانطور که در شکل ۲ کاملاً مشخص است، به منظور پیدا کردن پایدارترین پیکربندی، برهمکنش TNC با نانوقفس در دو حالت متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. در A-Isomer قفس بورنیتريد به صورت موازی در کنار سه حلقه آروماتیک ترانیتروکاربازول قرار داده شد و در B-Isomer، نانو ساختار در مجاورت دو گروه نیترو خارجی ماده انفجاری گذاشته شده است. همانطور که از ساختارهای بهینه شده در شکل ۲، مشخص است در هر دو حالت بعد از انجام بهینه سازی هندسی، فاصله ترانیتروکاربازول با نانوجاذب بسیار کم است و تغییرات محسوسی در زوایای پیوند، اتم های مجاور ماده پرانرژی مشاهده می‌گردد. بنابراین، به نظر می‌رسد که جذب از نوع شیمیایی باشد و پیوندی میان نانو ساختار و ترانیتروکاربازول شکل گرفته باشد که برای مطالعه بیشتر این موضوع، انرژی جذب سطحی و پارامترهای NBO نیز محاسبه و مورد ارزیابی قرار گرفتند.

مقادیر انرژی جذب سطحی ارائه شده در جدول ۱، نشان می‌دهد که برهمکنش ماده انفجاری و نانو قفس بورنیتريد در هر دو پیکربندی از لحاظ تجربی امکان پذیر است زیرا مقدار انرژی جذب سطحی در هر دو موقعیت منفی و کمتر از ۲۰۰ kJ/mol است. در میان هر دو ایزومر بررسی شده، B-Isomer از همه پایدارتر است زیرا دارای کمترین مقدار انرژی کل الکترونی و منفی ترین انرژی جذب سطحی است. بنابراین، برهمکنش TNC و نانوقفس در این موقعیت قوی تر از حالت دیگر است. نتایج حاصل از محاسبات NBO، نشان داد که در A-Isomer پیوندی میان اتم نیتروژن TNC و اتم بور نانو ساختار به وجود آمده است در مورد پیکربندی B نیز پیوندی میان اتم های O و N نانو ساختار ایجاد شده است. مقادیر عدد اشغال، انرژی پیوند، مرتبه پیوند، طول پیوند و هیبریداسیون پیوندهای شکل گرفته در جدول ۱، ارائه شده اند، همانطور که مشخص است در هر دو موقعیت یک پیوند یگانه با هیبریداسیون sp^3 به وجود آمده است و نتایج NBO هم در تطابق خوبی با داده های پیشین بوده و همگی تایید کننده این موضوع که فرآیند جذب سطحی مورد مطالعه از نوع شیمیایی است [۱۶-۱۲].

مقدار ممان دوقطبی برای TNC، نانوقفس و کمپلکس های آنها محاسبه و بررسی گردید و نتایج حاصل در جدول ۱، ارائه شده است. همانطور که مشخص است، در هر دو پیکربندی مقدار ممان دوقطبی ماده انفجاری بعد از جذب شدن بر روی نانو ساختار افزایش یافته است که نشان می‌دهد مشتقات TNC و قفس بورنیتريد حلالیت بیشتری در آب در مقایسه با ترانیتروکاربازول خالص

دارند [۱۳]. در رابطه با مواد انفجاری چگالی پارامتر بسیار مهمی است زیرا رابطه مستقیمی با قدرت و فشار انفجار دارد، در واقع، ترکیباتی که چگالی بیشتری دارند قدرت و فشار انفجار بیشتری هم خواهند داشت. به همین دلیل، بعد از انجام بهینه سازی هندسی این پارامتر برای همه ساختارها محاسبه و بررسی گردید. همانطور که مقادیر چگالی گزارش شده در جدول ۱، به وضوح نشان می‌دهند مقدار چگالی در هر دو پیکربندی بیشتر از چگالی TNC خالص بدون نانو ساختار می‌باشد. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که مشتقات TNC با قفس بورنیتريد دارای فشار و قدرت انفجار بیشتری در مقایسه با TNC تنها هستند [۱۴-۱۶].

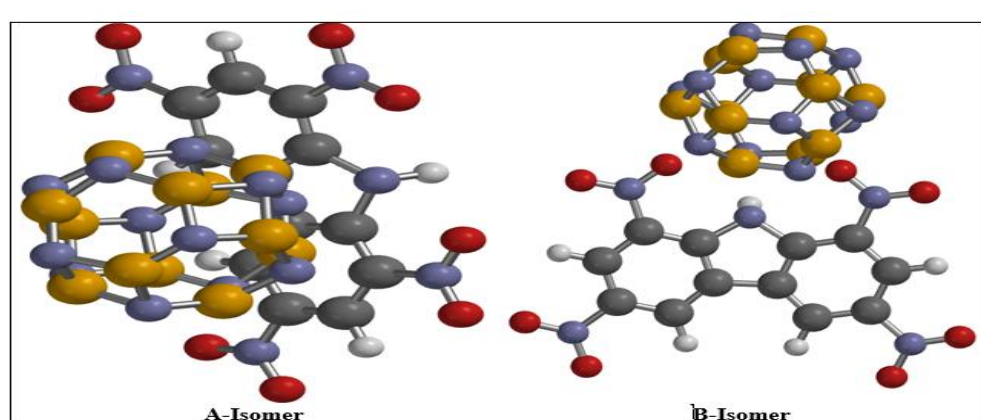
برخی از پارامترهای مرتبط به اوربیتال‌های هومو و لومو و ویژگی‌های ساختاری مانند گاف انرژی، سختی شیمیایی، الکتروفیلیسته، پتانسیل شیمیایی و بیشترین بار انتقال یافته هم محاسبه شدند و نتایج به دست آمده در جدول ۱، ارائه گردید. همان گونه که ملاحظه می‌شود مقدار گاف انرژی قفس بورنیتريد پس از تعامل با تترانیتروکاربازول در هر دو ایزومر افزایش محسوسی یافته است. به عبارتی دیگر، میزان هدایت الکتریکی و خاصیت الکتروکاتالیتیک نانو جاذب بعد از جذب شدن TNC ضعیف تر شده است زیرا گاف انرژی ارتباطی معکوس با رسانایی دارد. یعنی هر چه ترکیبی دارای گاف انرژی کمتری باشد، میزان رسانایی آن هم بیشتر خواهد بود. بنابراین، از $B_{12}N_{12}$ می‌توان به عنوان یک اصلاح گر جهت ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی جدید جهت اندازه گیری TNC استفاده نمود و از مقدار رسانایی الکتریکی کاهش یافته به عنوان سیگنالی که رابطه مستقیمی با غلظت TNC دارد، استفاده کرد. پارامتر بعدی که مورد مطالعه قرار گرفت، سختی شیمیایی بود. همانطور که داده‌های ارائه شده در جدول ۱ به وضوح نشان می‌دهند، میزان سختی شیمیایی TNC بعد از جذب شدن آن بر سطح نانوساختار در ایزومر A، کاهش یافته است اما در پیکربندی B، بیشتر شده است که این موضوع نشان دهنده این است که ایزومرهای A و B به ترتیب دارای واکنش پذیری بیشتر و کمتری در مقایسه با TNC خالص هستند. زیرا، ترکیباتی که نرم تر هستند انرژی کمتری لازم دارند تا انتقال الکترونی مورد نیاز برای انجام واکنش‌های شیمیایی را انجام دهند [۱۶]. مقدار پتانسیل شیمیایی برای تمامی ساختارها منفی می‌باشد که نشان می‌دهد فرآیند جذب از نظر ترمودینامیکی پایدار است.

الکتروفیلیسته و بیشترین بار انتقال یافته، هر دو پارامترهایی هستند که میزان تمایل یک مولکول به جذب الکترون را نشان می‌دهند، همانطور که در مقادیر ارائه شده در جدول ۱ نشان می‌دهند مقدار هر دو پارامتر بعد از جذب شدن TNC بر روی سطح $B_{12}N_{12}$ کاهش فراوانی یافته است که نشان می‌دهد مشتقات TNC و $B_{12}N_{12}$ تمایل کمتری به جذب الکترون دارند [۱۵].

۲-۳. پارامترهای ترمودینامیکی

مقادیر تغییرات آنتالپی جذب سطحی و ظرفیت گرمایی ویژه محاسبه شده در جدول ۲، ارائه شده اند. همانطور که ملاحظه می‌شود مقدار ΔH_{ad} برای هر دو ایزومر به شدت منفی است که نشان می‌دهد فرآیند جذب سطحی در هر دو حالت گرمازا است. تاثیر دما

بر روی این پارامتر بررسی گردید و همانطور که مشخص است تغییر معناداری در مقدار ΔH_{ad} با افزایش دمای محیط به وجود نیامده است. در نتیجه، بر اساس این پارامتر نمی‌توان دمای بهینه برای همکنش TNC با $B_{12}N_{12}$ را مشخص نمود. داده‌های ارائه شده در جدول ۲، نشان می‌دهند که مقدار ظرفیت گرمایی ویژه TNC و $B_{12}N_{12}$ بعد از برهمکنش با یکدیگر افزایش شدیدی یافته است و با افزایش دما، این پارامتر به صورت خطی افزایش می‌یابد [۱۵]. با توجه به اینکه ترکیباتی که ظرفیت گرمایی ویژه بالاتری دارند حساسیت کمتری نسبت به حرارت و گرما از خود نشان می‌دهند. بنابراین، مشتقات تترانیتروکاربازول با قفس بورنیتريد حساسیت کمتری نسبت به حرارت در مقایسه با TNC خالص دارند و قفس بورنیتريد گزینه مناسبی برای ساخت پیش‌رانه‌های ترکیبی نوین از این ماده انفجاری می‌باشد [۱۳].



شکل ۲. ساختارهای بهینه شده کمپلکس‌های TNC با قفس بورنیتريد در دو موقعیت مختلف

جدول ۱. مقادیر انرژی کل الکترونی، انرژی جذب سطحی، کمترین فرکانس، ممان دوقطبی، انرژی نقطه صفر، چگالی نتایج حاصل از محاسبات NBO و اوربیتال‌های مولکولی برای TNC، قفس بورنیتريد و مشتقات آنها

	TNC	$B_{12}N_{12}$	A-Isomer	B-Isomer
Total energy (a.u)	-1310.673	-883.914	-2194.795	-2194.823
Adsorption energy (kJ/mol)	---	---	-545.678	-619.946
Lowest frequency (cm^{-1})	8.621	481.120	29.801	32.145
N-B (Å)	---	---	1.813	---
O-N (Å)	---	---	---	1.615
Occupancy	---	---	1.99	2.01
Bond order	---	---	1	1
Bond energy (a.u)	---	---	-0.810	-0.923
Hybridization	---	---	$Sp^{2.99}$	$Sp^{2.92}$

Dipole moment (Deby)	0.24	4.51	6.71	7.53
Zero-point energy (kJ/mol)	536.191	370.881	886.320	991.206
Density= m/v (amu/Å ³)	1.274	1.322	1.465	1.392
E _H (eV)	-7.890	-5.760	-5.080	-8.080
E _L (eV)	3.170	1.240	3.080	4.080
HLG (eV)	11.060	7.000	8.160	12.160
η (eV)	5.530	3.500	4.080	6.080
μ (eV)	-2.360	-2.260	-1.000	-2.000
ω (eV)	0.504	0.730	0.123	0.329
ΔN _{max} (eV)	0.427	0.646	0.245	0.329

جدول ۲. مقادیر تغییرات آنتالپی جذب سطحی و ظرفیت گرمایی ویژه در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین.

Temperature (K)	ΔH _{ad} (kJ/mol)		C _v (J/mol. K)			
	A-Isomer	B-Isomer	A-Isomer	B-Isomer	TNC	B ₁₂ N ₁₂
298	-579.220	-653.145	466.859	479.410	289.587	210.052
308	-579.222	-653.490	482.720	495.271	297.051	216.784
318	-579.542	-653.809	498.396	510.947	304.424	223.392
328	-579.792	-654.060	513.875	526.426	311.703	229.876
338	-580.024	-654.291	529.144	541.695	318.886	236.236
348	-580.258	-654.526	544.191	556.742	325.970	242.472
358	-580.468	-654.736	559.006	571.557	332.954	248.586
368	-580.650	-654.917	573.581	586.132	339.834	254.579
378	-580.828	-655.096	587.908	600.459	346.609	260.451
388	-580.984	-655.252	601.980	614.531	353.277	266.204
398	-581.130	-655.398	615.793	628.344	359.837	271.840

مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس، تعییرات آنتروپی و ثابت ترمودینامیکی برای فرآیند جذب سطحی TNC روی سطح B₁₂N₁₂ با استفاده از روابط ۴، ۵ و ۶ محاسبه شدند و نتایج در جدول ۳، ارائه گردید. همانطور که مشخص است برهمکنش TNC و قفس

بورنیتريد خودبخودی، برگشت ناپذیر و غیر تعادلی است، زیرا مقدار ΔG_{ad} و K_{th} برای هر دو پیکربندی به ترتیب منفی و بزرگ می‌باشند. تاثیر دما بر روی هر دو پارامتر بررسی شد و همانطور که مشخص است با افزایش دما مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس مثبت تر شده و مقدار ثابت ترمودینامیکی نیز کوچکتر شده است. در واقع، با افزایش دما میزان خودبخودی بودن و برگشت ناپذیری فرآیند کاهش یافته است. در نتیجه، دمای بهینه برای جذب سطحی TNC بر روی سطح $B_{12}N_{12}$ دمای اتاق است و در این دما فرآیند جذب بالاترین راندمان را دارد [۱۳-۱۸]. علاوه بر این، با توجه به اینکه مقادیر تغییرات آنتروپی برای هر دو مشتق منفی است می‌توان دریافت که فرآیند جذب به دلیل تجمع و کلوخه ای شدن که در مشتقات قفس بورنیتريد و تترانیتروکاربازول به وجود می‌آید، نامطلوب می‌باشد [۱۶].

جدول ۳. مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتروپی و ثابت تعادل ترمودینامیکی در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین.

Temperature (K)	ΔG_{ad} (kJ/mol)		K_{th}		ΔS_{ad} (J/mol. K)	
	A-Isomer	B-Isomer	A-Isomer	B-Isomer	A-Isomer	B-Isomer
298	-484.598	-558.605	$7.193 \times 10^{+84}$	$7.392 \times 10^{+97}$	-250.266	-228.866
308	-481.384	-555.652	$4.005 \times 10^{+81}$	$1.557 \times 10^{+94}$	-250.260	-228.860
318	-478.407	-552.675	$3.539 \times 10^{+78}$	$5.530 \times 10^{+90}$	-250.238	-228.838
328	-475.384	-549.651	$4.720 \times 10^{+75}$	$3.135 \times 10^{+87}$	-250.135	-228.735
338	-472.366	-546.633	$9.329 \times 10^{+72}$	$2.770 \times 10^{+84}$	-249.951	-228.551
348	-469.269	-543.537	$2.566 \times 10^{+70}$	$3.568 \times 10^{+81}$	-250.001	-228.601
358	-466.152	-540.420	$9.745 \times 10^{+67}$	$6.618 \times 10^{+78}$	-250.023	-228.623
368	-462.951	-537.218	$4.872 \times 10^{+65}$	$1.681 \times 10^{+76}$	-250.186	-228.786
378	-459.757	-534.024	$3.232 \times 10^{+63}$	$5.869 \times 10^{+73}$	-250.301	-228.901
388	-456.655	-530.923	$2.857 \times 10^{+61}$	$2.822 \times 10^{+71}$	-250.106	-228.706
398	-453.609	-527.877	$3.256 \times 10^{+59}$	$1.805 \times 10^{+69}$	-249.748	-228.348

۴- نتیجه گیری

تترانیتروکاربازول ماده ای سمی و یک آلاینده بالقوه زیست محیطی است. در نتیجه، حذف و اندازه گیری آن ارزشمند است. به همین دلیل، در این تحقیق عملکرد قفس بورنیتريد به عنوان یک حسگر و جاذب برای شناسایی و حذف این ماده پرانرژی مورد مطالعه قرار گرفت. مقادیر انرژی جذب سطحی و پارامترهای ترمودینامیکی نشان دهنده آن بود که برهمکنش TNC با $B_{12}N_{12}$ گرما زا، خودبخودی و از نظر تجربی امکان پذیر است. داده های حاصل از محاسبات NBO حاکی از آن بود که جذب از نوع شیمیایی

بوده و میان TNC و نانوقفس پیوند شیمیایی به وجود آمده است. افزایش چگالی و ظرفیت گرمایی ویژه بعد از جذب شدن ماده انفجاری بر روی سطح $B_{12}N_{12}$ نشان دهنده آن بود که کمپلکس های ترانیتروکاربازول با قفس بورنیتريد هم قدرت و فشار انفجار بیشتری دارند و هم دارای حساسیت کمتری نسبت به حرارت و گرما هستند. علاوه براین، افزایش گاف انرژی و در پی آن کاهش هدایت الکتریکی در حین این برهمکنش، نشان دهنده آن بود که از $B_{12}N_{12}$ می توان برای توسعه حسگرهای نوین حرارتی و الکتروشیمیایی به منظور اندازه گیری TNC استفاده نمود.

۵. مراجع

- [1] Farahani, H. and Rahimi-Nasrabadi, M., Trace Determination of Tetranitrocarbazole in Aquatic Environment Using Carbon Dot-Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by UV-Vis Spectrophotometry. *Iranian Journal of Analytical Chemistry*, 5 (2018) 17-24.
- [2] Rahimi-Nasrabadi, M., Zahedi, M. M., Pourmortazavi, S. M., Heydari, R., Rai, H., Jazayeri, J. and Javidan, A., Simultaneous determination of carbazole-based explosives in environmental waters by dispersive liquid-liquid microextraction coupled to HPLC with UV-Vis detection. *Microchimia Acta*, 177 (2012) 145-152.
- [3] Heydari, R., simultaneous determination of carbazoles in water samples by cloud point extraction coupled to HPLC, *Journal of Applied Chemical Research*, 7 (2013) 21-31.
- [4] Kumari, S., Joshi, S., Cordova-Sintjago, T. C., Pant, D. D. and Sakhuja, R., Highly sensitive fluorescent imidazolium-based sensors for nanomolar detection of explosive picric acid in aqueous medium. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 229 (2016) 599-608.
- [5] Ghosh, P., Roy, P., Ghosh, A., Jana, S., Murmu, N. C., Mukhopadhyay, S. K. and Banerjee, P., Explosive and pollutant TNP detection by structurally flexible SOFs: DFT-D3, TD-DFT study and in vitro recognition. *Journal of Luminescence*, 185 (2017) 272-278.
- [6] Vovusha, H. and Sanyal, B., DFT and TD-DFT studies on the electronic and optical properties of explosive molecules adsorbed on boron nitride and graphene nano flakes. *RSC Advances*, 5 (2015) 4599-4608.
- [7] Ravi, P., Gore, G. M., Tewari, S. P. and Sikder, A. K., DFT study on the structure and explosive properties of nitropyrazoles. *Molecular Simulation*, 38 (2012) 218-226.
- [8] Cooper, J. K., Grant, C. D. and Zhang, J. Z., Experimental and TD-DFT Study of Optical Absorption of Six Explosive Molecules: RDX, HMX, PETN, TNT, TATP, and HMTD. *Journal of Physical Chemistry A*, 117 (2013) 6043-6051.
- [9] Lin, H., Chen, J., Zhu, S., Li, H. and Huang, Y., Synthesis, Characterization, Detonation Performance, and DFT Calculation of HMX/PNO Cocrystal Explosive. *Journal of Energetic Materials*, 35 (2017) 95-108.
- [10] Jalali Sarvestani, M. R., Gholizadeh Arashti, M. and Mohasseb, B., Quetiapine Adsorption on the Surface of Boron Nitride Nanocage ($B_{12}N_{12}$): A Computational Study. *International Journal of New Chemistry*, 7 (2020) 87-100.
- [11] Ahmadi, R. and Jalali Sarvestani, M. R., Adsorption of proline amino acid on the surface of fullerene (C_{20}) and boron nitride cage ($B_{12}N_{12}$): A comprehensive DFT study. *Iranian Chemical Communication*, 7 (2019) 344-351.

- [12] Ahmadi, R., Jalali Sarvestani, M. R. and Sadeghi, B., Computational study of the fullerene effects on the properties of 16 different drugs: A review. *International Journal Nano Dimension*, 9 (2018) 325-335.
- [13] Ahmadi, R. and Jalali Sarvestani, M. R., "Investigating the Effect of Doping Graphene with Silicon in the Adsorption of Alanine by Density Functional Theory", *Physical Chemistry Research*, 6 (2018) 639-655.
- [14] Jalali Sarvestani, M. R. and Ahmadi, R., Investigating the Effect of Fullerene (C20) Substitution on the Structural and Energetic Properties of Tetryl by Density Functional Theory. *Journal of Physical and Theoretical Chemistry*, 15 (2018) 15-25.
- [15] Baei, M. T., First-Principles Study of NO₂ Adsorption on C20 Fullerene. *Heteroatom Chemistry*, 24 (2013) 516-523.
- [16] Jalali Sarvestani, M. R. and Ahmadi, R., Determination of Mn²⁺ in Pharmaceutical Supplements by a Novel Coated Graphite Electrode Based on Zolpidem as a Neutral Ion Carrier. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 5 (2018) 273-284.
- [17] Jalali Sarvestani, M. R. and Ahmadi, R., Adsorption of Tetryl on the Surface of B12N12: A Comprehensive DFT Study. *Chemical Methodologies*, 4 (2020) 40-54.
- [18] Jalali Sarvestani, M. R., Boroushaki, T. and Ezzati, M., The Effect of B12N12 Substitution on the Properties of TEX Energetic Materials in Different Temperature Conditions: A DFT Study. *International Journal of New Chemistry*, 5 (2018) 428-434.
- [19] Deppmeier, B. J., Driessen, A. J., Hehre, T. S., Hehre, W. J., Johnson, J. A., Klunzinger, P. E., Leonard, J. M., Pham, I. N., Pietro, W. J., Yu., J., Irvine, C.A., Spartan '10, Version 1.1.0, Wavefunction, Inc, 2011.
- [20] Nanotube Modeler J. Crystal. Soft., 2014 software.

A Computational Study on Tetranitrocarbazole Interaction with Boron Nitride Nanocage (B₁₂N₁₂)

Mohammad Reza Jalali Sarvestani*

Young Researchers and Elite Club, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Submitted: 30 September 2019, Revised: 04 January 2020, Accepted: 25 January 2020

Abstract

In this study, tetranitrocarbazole (TNC) interaction with boron nitride nanocluster was evaluated by infrared (IR), natural bond orbital (NBO) and frontier molecular orbital (FMO) computations. The negative values of adsorption energy, enthalpy changes, Gibbs free energy variations showed TNC adsorption on the surface of B₁₂N₁₂ is exothermic, spontaneous and experimentally feasible. The negative values of entropy changes showed adsorption process is inappropriate due to aggregation in TNC complexes with boron nitride nanocage. The NBO results indicated a monovalent bond is formed between the explosive and the nano-adsorbent with SP³ hybridization and their interaction is a chemisorption. The enhancement of specific heat capacity values of TNC after its adsorption on the surface of nanocage indicated the heat sensitivity of TNC has reduced significantly. Structural parameters including the energy of HOMO and LUMO orbitals, bandgap, electrophilicity, chemical potential, chemical hardness, density and zero-point energy were also calculated and discussed. The remarkable decrease in bandgap after the TNC adsorption on the surface of B₁₂N₁₂ demonstrated that the electrochemical conductivity and electrocatalytic properties decreased after adsorbate interaction with the adsorbent and this boron nitride nanocage can be used for construction of new electrochemical sensor in order to TNC detection and quantitation.

Keywords: Tetranitrocarbazole (TNC), Boron nitride nanocage (B₁₂N₁₂), Density functional theory, Natural bond orbital (NBO), Adsorption.

*Corresponding author : Mohammad Reza Jalali Sarvestani

Address: Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Tel: 09102125066

E-mail: rezajalali93@yahoo.com