

文章编号: 1006-9941(2024)01-0038-11

一组同分异构体含能化合物热稳定性差异的机理研究

王榕¹, 令狐遥遥^{1,2}, 张朝阳¹, 钟凯¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 同分异构现象在含能化合物中普遍存在, 同分异构体在能量和安全性能上可存在差异, 研究其机制有助于深化含能化合物结构-性能关系。本研究基于电荷自洽的密度泛函束缚方法探究了2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧化吡嗪(LLM-105)、3,5-二氨基-4,6-二硝基-1-氧化吡嗪和1,4-二硝基吡嗪并[3,4-*b*]哌嗪(DNFP)3种同分异构体含能化合物在程序升温 and 恒温加热条件下的热分解机理。结果表明, LLM-105晶体中存在较强的氢键网络, 在分解初期能够发生占比达68.75%的分子间氢转移反应, 对其高热稳定性起到了重要作用; 3,5-二氨基-4,6-二硝基-1-氧化吡嗪的骨架结构在加热下容易通过N—N键断裂发生开环, 其热稳定性比LLM-105更低; DNFP发生硝基断裂的键解离能为172.3 kJ·mol⁻¹, 显著低于其它两种同分异构体, 同时其并环骨架也容易通过C—C键和N—O键断裂发生开环, 其热稳定性最低。可见, 分子最弱键的解离能、环骨架结构的稳定性、晶体的氢键网络都是决定含能化合物热稳定性的重要结构因素。

关键词: 含能化合物; 同分异构体; 热分解; 稳定性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023194

0 引言

含能化合物是含能材料的核心, 化合物性能由其分子结构决定, 含能分子设计已逐步发展为含能材料研究的一个重要方向。目前, 含能分子的高通量设计已成为加速低感高能化合物研发的强力手段。尽管以“组成+结构”来初筛分子的高通量分子设计方法的效率很高, 但仅以分子组成为初筛条件无法区分出互为同分异构体的分子。然而, 在含能化合物领域, 同分异构现象却普遍存在, 并且互为同分异构体的含能化合物可能表现出截然不同的能量与安全性能。比如, 分子组成为C₃H₄N₆O₄的化合物5-氨基-3-硝基-1*H*-1,2,4-三唑(ANTA)^[1]的爆速为8085 m·s⁻¹, 而其同分异构体化合物1,5-二氨基-3,4-二硝基吡嗪^[2]和1,5-二氨基-2, *H*-二硝基咪唑^[3]的爆速分别为8689 m·s⁻¹和

8806 m·s⁻¹, 三者间的最大爆速差异可达721 m·s⁻¹。分子组成为C₂H₃N₅O₂的四唑含能化合物2-甲基-5-硝基四唑^[4]的跌落能(即从一定高度跌落撞击台面发生起爆的最小能量)仅为1 J, 而该化合物的三唑异构体1-氨基-3-硝基1,2,4-三唑^[2]的撞击感度大于40 J, 其四唑异构体N-6-氨基-1,2,4,5-四唑1,5-二氧化物^[5]的感度也高达32 J。此外, 互为同分异构体的含能化合物之间通常在堆积系数和晶体密度等晶体结构特征上也存在差异^[6]。研究同分异构体含能化合物之间的性能差异, 探索造成差异的结构因素, 不仅能明确其分子/晶体结构与性能间的构效关系, 而且可用于指导含能分子的高通量设计, 对于发展低感高能的新型含能化合物具有重要意义。

热稳定性是含能化合物的一种重要性能, 对其制造、储存和使用均具有重要的实际意义。探索具有优秀热稳定性的耐热炸药是含能化合物发展的一个重要方向。1998年, 美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室首次报道了一种含有氧化吡嗪骨架的含能化合物2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧化吡嗪(LLM-105), 其分子式为C₄H₄O₅N₆^[7]。该化合物在升温速率5 °C·min⁻¹的试验条件下测得的初始分解温度为344 °C, 基于Kissinger

收稿日期: 2023-09-08; 修回日期: 2023-10-25

网络出版日期: 2023-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(22173086, 21875227)

作者简介: 王榕(1991-), 女, 博士研究生, 主要从事含能材料构效关系研究。e-mail: wangrong1017@qq.com

通信联系人: 钟凯(1993-), 男, 博士, 主要从事含能材料反应机理研究。e-mail: 1044886167@qq.com

引用本文: 王榕, 令狐遥遥, 张朝阳, 等. 一组同分异构体含能化合物热稳定性差异的机理研究[J]. 含能材料, 2024, 32(1):38-48.

WANG Rong, LINGHU Yao-yao, ZHANG Chao-yang, et al. Mechanism Study on the Thermal Stability Difference of a Group of Isomeric Energetic Compounds [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(1):38-48.

方法计算的分解活化能约为 $296 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[8],表明其热稳定性比大多数含能化合物更高,几乎与1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)相当,是一种典型的耐热炸药。然而,LLM-105与其同分异构体含能化合物之间的热稳定性却存在较大差异。比如,分子式同为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_6$ 的3,5-二氨基-4,6-二硝基-1-氧化吡嗪合成于2018年,该化合物在升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的试验条件下测得放热峰为 $215 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[9]。而另一种分子式为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_6$ 的1,4-二硝基呋咱并[3,4-*b*]哌嗪(DNFP)合成于1985年^[10],该化合物的热稳定性较差,其热分解发生于高于 $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 的熔化相^[11]。

多项实验和模拟研究表明,LLM-105在热分解的初始阶段会发生大量的氢转移反应^[12]。比如,Ju等^[13]通过多通道原位红外光谱分析表明LLM-105在初始热分解过程中主要发生分子间氢转移和C-NO₂键断裂反应。Wang等^[14]也在加热模拟研究中发现LLM-105在热分解过程中发生了分子内的氢转移反应,特别是在低温条件下。他们还通过计算表明LLM-105发生分子内氢转移反应的能垒较低,并且是可逆的,这是导致其撞感低的重要原因。然而,目前对LLM-105的同分异构体的热分解机制却鲜有研究。

从同分异构体出发研究含能化合物的热分解机制,探究其热稳定性差异根源,有可能产生新的认知,并用以指导含能分子设计。鉴于此,本研究采用分子动力学模拟方法研究了LLM-105及其同分异构体含能化合物在程序升温加热和恒温加热下的热分解机制,包括势能演化、化学物种数量演化、分解反应动力学以及初始分解反应路径,阐明了影响它们热稳定性的结构因素,可为含能分子设计提供参考。

1 模型与模拟参数

1.1 模型

研究选取了分子式为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_6$ 的3种同分异构体含能化合物作为研究对象,如图1所示。同分异构体 **a** 即LLM-105,其分子骨架结构为吡嗪,基团包括2个硝基、2个氨基和1个配位氧原子。同分异构体 **a** 形

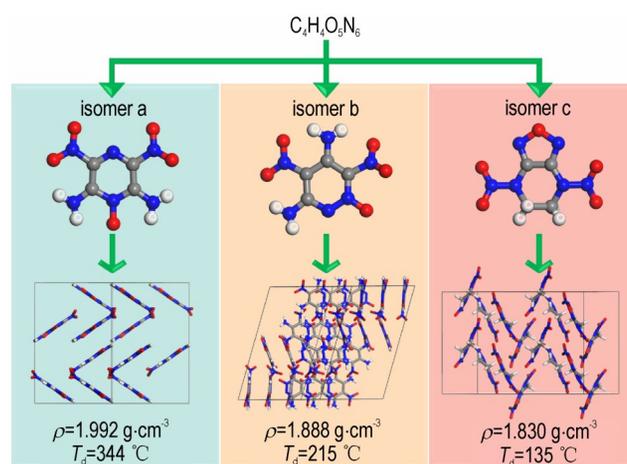


图1 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_6$ 的3种同分异构体含能化合物(ρ 为晶体密度, T_d 为实验测得的初始热分解温度)

Fig.1 Three energetic isomers of $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_6$ (ρ is the crystal density, and T_d is the initial thermal decomposition temperature measured by experiments)

成的晶体堆积模式为波浪型,晶体密度为 $1.922 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。同分异构体 **b** 即3,5-二氨基-4,6-二硝基-1-氧化吡嗪,其分子骨架结构为吡嗪,基团与LLM-105一致,同样包括2个硝基、2个氨基和1个配位氧原子。同分异构体 **b** 形成的晶体堆积模式为混合型,晶体密度为 $1.888 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。同分异构体 **c** 为DNFP,其分子骨架结构为呋咱与吡嗪的并环,基团为2个硝胺基。同分异构体 **c** 形成的晶体堆积模式为交叉型,晶体密度为 $1.830 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。从结构上看,这3种同分异构体含能化合物在分子结构上均包含1个带有硝基基团的环骨架,但它们的环骨架类型不同,并且在晶体堆积模式上也存在差异。从热稳定性上看,这些同分异构体的初始热分解温度(T_d)相差可达 $209 \text{ }^\circ\text{C}$,热稳定性差异大。

研究分别构建了上述3种同分异构体的晶体模型,其晶胞参数如表1所示。

1.2 模拟参数

密度泛函紧束缚(density functional tight binding, DFTB)方法^[15]是一种结合密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)^[16]与紧束缚(tight binding, TB)方法而发展出的半经验量子力学计算方法。与DFT方

表1 3种同分异构体模型的晶胞参数

Table 1 The cell parameters of 3 isomer models

models	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / (^\circ)$	$\beta / (^\circ)$	$\gamma / (^\circ)$	molecular number	stacking modes
isomer a	11.42	15.84	16.83	90.00	101.14	90.00	16	wavelike
isomer b	18.70	15.81	16.49	90.00	110.65	90.00	24	mixing
isomer c	19.49	13.27	12.16	90.00	94.22	90.00	16	crossing

法相比, DFTB方法将原子轨道线性组合(Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO)作为Kohn-Sham方程的基组, 在计算过程中使用Hamiltonian和交换矩阵方法从而避免了复杂的参数化过程, 具有高效和灵活性的优点^[15]。但是, DFTB方法对于分子体系的键长、生成热等性质计算误差太大。因此, Elstner等发展了基于电荷自洽的密度泛函紧束缚(self-consistent charge density functional tight binding, SCC-DFTB)方法, 提高了DFTB方法的准确性^[17]。目前, SCC-DFTB方法已经成功用于揭示2, 4, 6, 8, 10, 12-六硝基-2, 4, 6, 8, 10, 12-六氮杂异伍兹烷(CL-20)^[18]、1, 3, 5, 7-四硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷(HMX)^[19]、2, 2-二硝基乙烯-1, 1-二胺(FOX-7)^[20]、LLM-105^[14]等含能化合物在加热、加压以及冲击下的分解机制。

研究采用SCC-DFTB方法对建立的3种同分异构体模型进行热分解模拟, 采用的赝势为3ob-3-1。首先对建立的模型进行1 ps的常温常压驰豫, 之后对这些模型进行加热模拟。加热的方式分为程序升温 and 恒温两种。在程序升温加热模拟中, 加热温度从300 K逐渐升温至3000 K, 加热时间为30 ps, 升温速率为 $90 \text{ K} \cdot \text{ps}^{-1}$ 。在恒温加热模拟中, 加热温度包括1000, 1500, 2000 K和2500 K, 加热时间为30 ps。所有加热模拟均采用Berendsen热浴, 步长为0.2 fs。

2 结果与讨论

2.1 势能演化

首先分析了不同同分异构体模型在程序升温加热过程中的势能演化, 如图2所示。势能演化图像表明, 3种同分异构体势能演化曲线都呈现先升高后下降的趋势, 但3种同分异构体的势能曲线到达峰值的时间不同。同分异构体a、b、c的势能曲线达到峰值的时间

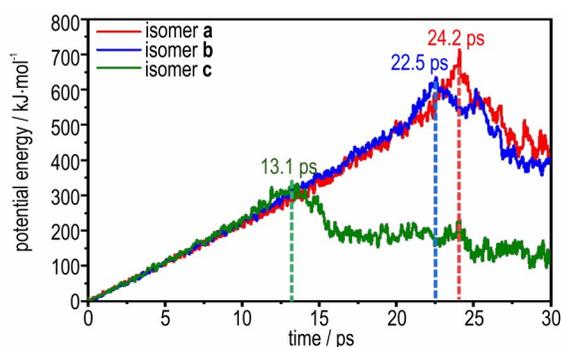


图2 程序升温加热条件下3种同分异构体模型的势能演化
Fig.2 Potential energy evolution of 3 isomer models under programmed temperature heating

分别为24.2, 22.5 ps和13.1 ps, 表明同分异构体a、b、c的热稳定性依次下降。

3种同分异构体模型在不同温度下进行恒温加热的势能演化如图3所示。在1000 K的恒温加热下(图3a), 所有同分异构体模型的势能在模拟时间内均维持稳定。但在1500 K的恒温加热下(图3b), 同分异构体c的势能已经有明显下降, 而同分异构体a、b的势能仍然维持稳定, 表明同分异构体c的热稳定性最弱。在2000 K和2500 K的恒温加热下(图3c、图3d), 所有同分异构体模型的势能均有下降。其中同分异构体a的势能下降幅度最小, 同分异构体b的势能下降幅度略高, 而同分异构体c的势能下降幅度最大。上述分析表明, 在1000, 1500, 2000 K和2500 K的恒温加热下, 同分异构体a的热稳定性最强, 同分异构体b的热稳定性则略低, 而同分异构体c的热稳定性则显著低于前两者, 与程序升温加热模拟得到的结论类似。

从势能演化的分析中可以看出, 在本研究的程序升温 and 恒温加热模拟中, 同分异构体a均呈现出最强的热稳定性, 同分异构体b的热稳定性次之, 而同分异构体c的热稳定性最弱, 这与热分解实验中测得的同分异构体a、b、c的热分解温度趋势一致^[8-9, 11]。

2.2 物种数量演化

2.2.1 反应物数量演化

3种同分异构体在程序升温加热下的反应物数量演化如图4所示。从图4中可以看出, 同分异构体a、b开始分解的时间相近, 约在16 ps附近, 而同分异构体c开始分解的时间为2 ps附近, 远远早于同分异构体a、b。从图4还可以看出, 3种同分异构体模型在程序升温加热下的势能曲线开始下降的时间均晚于反应物开始分解的时间, 这说明3种同分异构体分子的初始分解反应为吸热反应, 随着分解过程达到一定程度后开始发生放热反应, 势能才开始下降。

恒温加热下的反应物数量演化如图5所示。从图5中可以看出, 在1000 K的恒温加热下, 仅有同分异构体c发生了分解, 而同分异构体a和b均未发生分解。在1500 K的恒温加热下, 同分异构体c已经能够完全分解, 而同分异构体a和b模型中有小部分分子发生了分解。在2000 K和2500 K的恒温加热下, 所有同分异构体在模拟时间内均分解完全, 其中同分异构体c的分解速度最快, 而同分异构体a和b的分解速度相似。

2.2.2 产物数量演化

统计了3种同分异构体模型分解出的NO、CO和H₂O的归一化分子数量随时间的演化, 如图6所示。

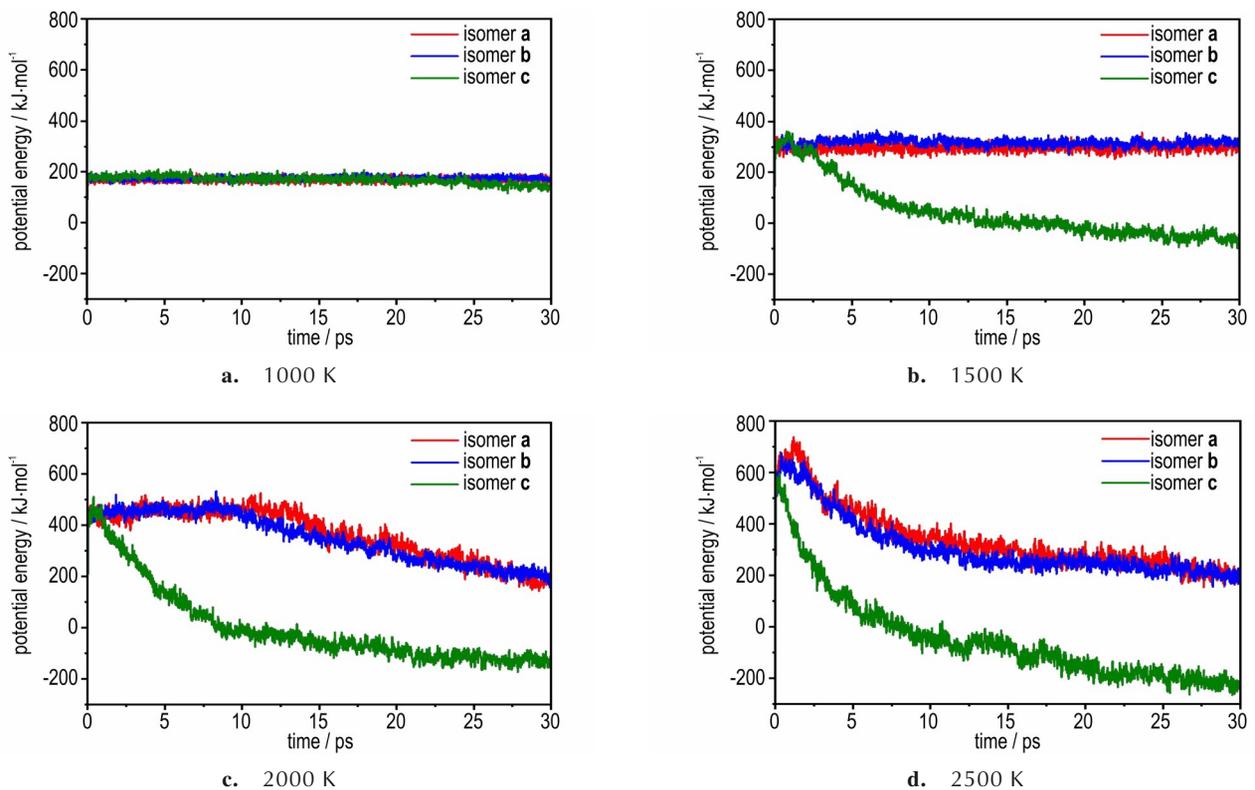


图3 3种同分异构体模型在不同温度下恒温加热的势能演化

Fig.3 Potential energy evolution of 3 isomer models under constant temperature heating at different temperatures

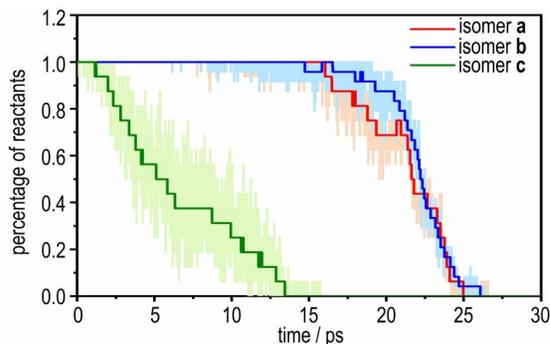


图4 程序升温加热条件下3种同分异构体模型的反应物数量演化

Fig.4 Number evolution of the reactants in 3 isomer models under programmed temperature heating

从图6中可以看出,同分异构体c的模型中形成NO、CO和H₂O的时间总是早于其余2种同分异构体模型,这是由于同分异构体c的热稳定性最弱导致的。而同分异构体a和同分异构体b在最终产物的数量演化曲线上类似。在同分异构体a的热分解实验中,Yu等^[21-22]通过红外光谱和质谱检测到同分异构体a的热分解气体产物主要包括CO₂,NO,HCN,C₂N₂和H₂O,而Xiao等^[23]也通过二维相关红外光谱提出同分异构体a在热分解的第一阶段释放H₂O和NH₃,第二阶段

首先释放H₂O和CO₂,随后产生含N气体,比如NO、N₂O、HCN、NO₂和NH₃,第三阶段主要释放CO₂和NH₃,而HCN和NO₂的含量逐渐降低。模拟结果中,同分异构体a在分解初期即产生H₂O分子,随后产生了大量NO分子,这与实验现象是一致的。然而,我们却较少观测到CO₂以及NH₃分子的产生,这可能与模拟时长的限制有关。在同分异构体c的热分解实验中,Oyumi等^[11]发现NO₂产物出现后紧接着产生了大量NO气体,本研究的模拟结果也基本与此吻合。

不同同分异构体模型在2500 K的恒温加热下产物NO、CO和H₂O的归一化分子数量演化如图7所示。在NO分子数量的演化上(图7a),同分异构体c模型中的NO分子数量增长最快,这可能意味着同分异构体c最容易发生硝基断裂反应。在CO分子数量的演化上(图7b),同分异构体a模型中的CO分子数量增长慢于其余两种同分异构体,推测其发生开环反应的时间最晚。而在H₂O分子数量的演化上(图7c),同分异构体a模型中的H₂O分子数量增长速度显著快于其余两个模型,这可能意味着同分异构体a在分解初期发生了大量氢转移反应,通过HO自由基捕获H原子从而产生了大量H₂O分子。

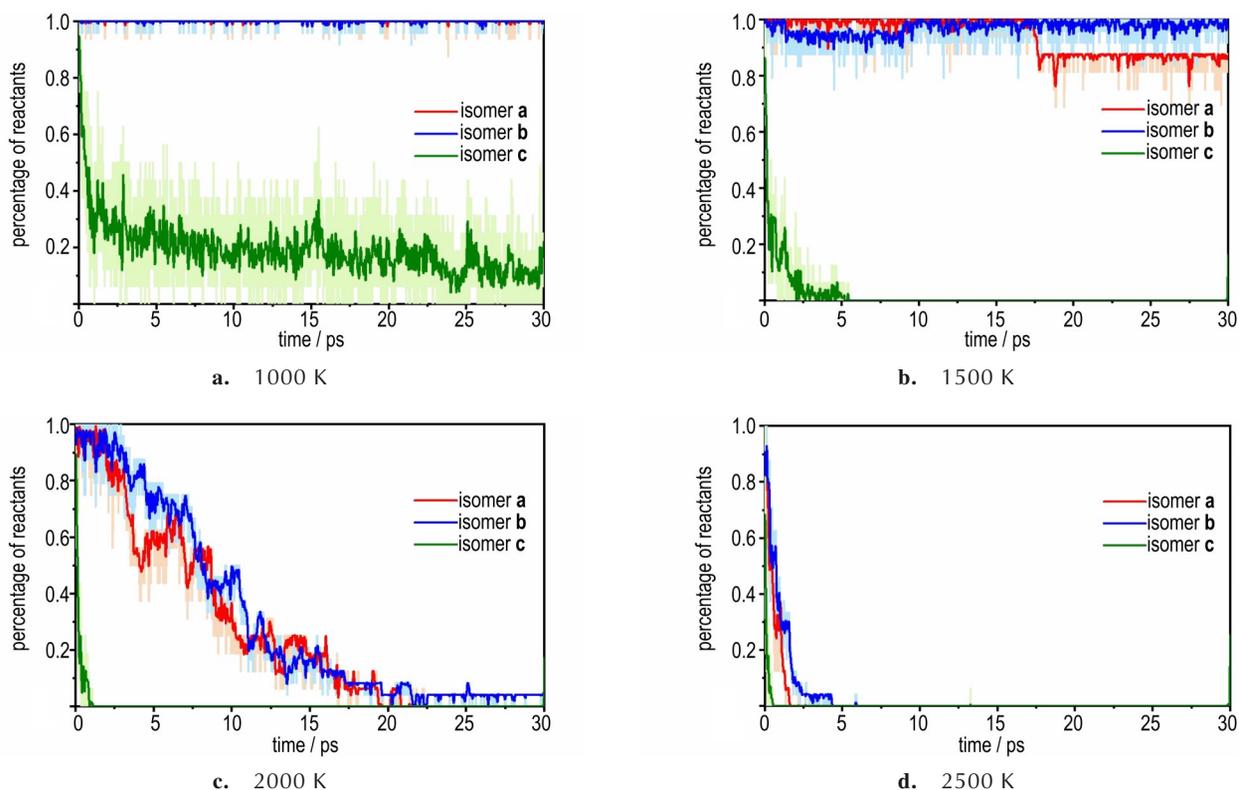


图5 恒温加热下3种同分异构体模型的反应物数量演化

Fig.5 Number evolution of the reactants in 3 isomer models under constant temperature heating

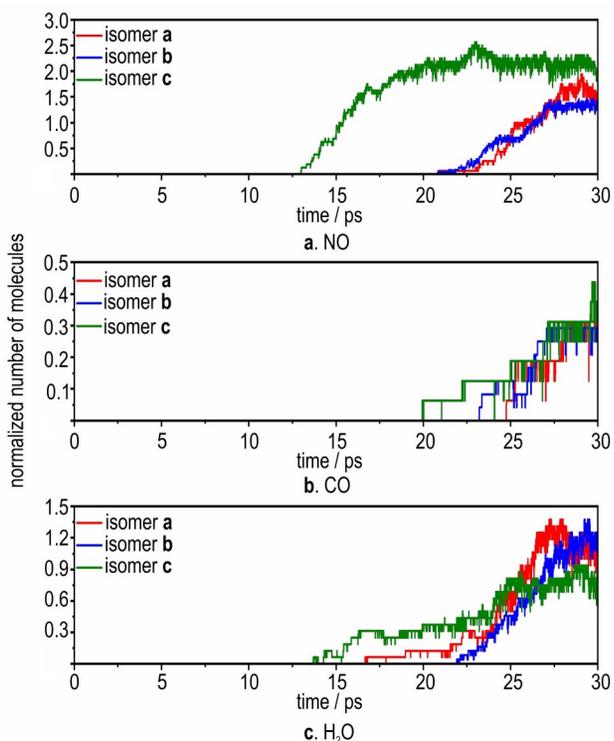


图6 程序升温加热下3种同分异构体模型中产物的归一化分子数量演化

Fig.6 Normalized molecular number evolution of products in 3 isomer models under programmed temperature heating

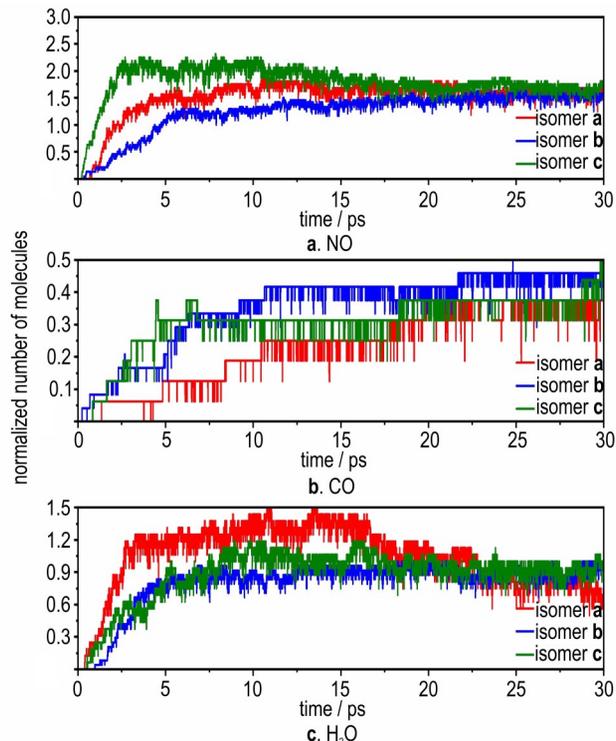


图7 2500 K恒温加热下3种同分异构体模型中产物的归一化分子数量演化

Fig.7 Normalized molecular number evolution of products in 3 isomers models under constant temperature heating at 2500 K

值得注意的是,在本研究的热分解模拟过程中,所有的同分异构体模型中N原子在模拟时间内主要生成稳定的NO分子,而产生N₂分子的数量极少,这种现象与Hamilton等^[12]的DFTB模拟结果是一致的。他们通过计算产物分子的形成能并与实验值、DFT计算值和ReaxFF计算值对比表明,基于mio-1-1赝势的DFTB模拟计算的NO形成能偏低,因此会过高估计NO的稳定性,使得在短时间的DFTB模拟过程中缺乏N₂产物。

2.3 分解反应动力学

根据恒温模拟下的反应物数量演化,可以计算出不同温度下反应物分解的速率常数 k ,从而获得不同同分异构体热分解的 $1000/T-\ln k$ 曲线,如图8所示。从图8可以看出,同分异构体c在相同温度下的分解速率显著更高,而同分异构体a和b的分解速率接近,与前述的结论一致。根据阿伦尼乌斯方程,本研究还计算了不同同分异构体热分解的指前因子 A 和活化能 E_a ,如表2所示。从表2可以看出,同分异构体a分解的活化能最高,达到了 $223.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与差示扫描量热实验中测得的活化能值 $222.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 接近^[21]。除此之外,同分异构体b分解的活化能稍低,而同分异构体c分解的活化能最低。这些动力学参数结果与实验测得的初始热分解温度结果取得了较好的一致性。

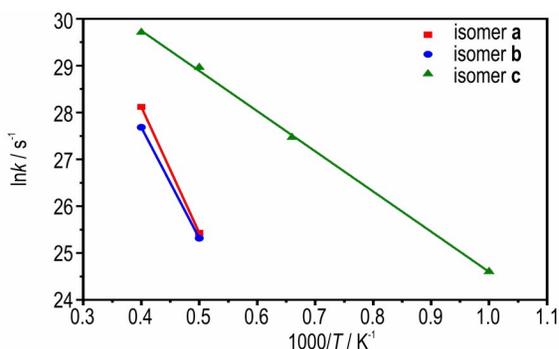


图8 3种同分异构体的 $1000/T-\ln k$ 曲线

Fig.8 $1000/T-\ln k$ curves of 3 isomers

表2 3种同分异构体的分解动力学参数

Table 2 Decomposition kinetic parameters of 3 isomers

	isomer a	isomer b	isomer c
A / s^{-1}	7.6×10^{16}	1.4×10^{16}	2.6×10^{14}
$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	223.5	196.8	71.3

Note: A is pre-exponential factor. E_a is activation energy.

2.4 初始分解反应路径

2.4.1 同分异构体a

通过分析反应轨迹信息,研究得到了同分异构体a的初始分解反应路径,如图9左半部分所示。从图9

中可以看出,同分异构体a极易发生分子间氢转移反应(图9a),解离出的H自由基可以被邻位分子上的O原子、N原子以及一些游离自由基如HO、O、NO₂等捕获。同分异构体a还可以发生分子内氢转移反应(图9b),氨基上的H原子转移到噁环的配位O原子上,之后N—O键断裂产生HO自由基。这些氢转移反应的发生使得同分异构体a在分解过程的初期形成了大量H₂O分子,这在2.2.2节的产物数量演化中已有分析。此外,同分异构体a噁环的配位O原子还能够直接发生解离(图9c),游离的O自由基之后会被H原子捕获形成HO自由基,或者被NO捕获形成NO₂。最后,少量的同分异构体a还能以C—NO₂键断裂的方式发生初始分解(图9d),在本研究的模拟中这种反应的数量仅占1/16。

此外,本研究还在同分异构体a的热分解过程中观测到了大量的可逆氢转移反应,如图9右半部分所示。同分异构体a的可逆氢转移反应可以发生在分子内与分子间,比如,H原子在氨基与配位O原子间发生可逆转移(图9e),在氨基与邻位硝基上的O原子间发生可逆转移(图9f),或者在氨基与邻位分子环上的N原子间发生可逆转移(图9g)。

综上所述,同分异构体a在热分解的初始阶段会发生大量的氢转移反应,之前的实验和模拟研究也得到了类似的结论^[12-14]。而本研究结果表明,分子间氢转移反应是同分异构体a在热分解初期发生的最主要反应,它可以发生在相邻完整分子之间,也可以发生在完整分子与一些活性自由基产物之间。同时,同分异构体a还可以发生分子内氢转移反应、O解离反应和C—NO₂键断裂反应,这些反应发生后的残余分子仍然能够发生氢转移,直到环境温度进一步升高导致开环反应发生并形成链式反应。这些结果表明,同分异构体a和TATB具有类似的初始分解反应路径,主要通过氢转移反应(无论是分子内还是分子间的,还是可逆和不可逆的)发生初始分解,而非硝基断裂反应,这与热稳定性相对较低的HMX是不一样的,可能是导致同分异构体a和TATB热稳定性更高的一个重要因素^[24]。

2.4.2 同分异构体b

同分异构体b在加热过程中的初始分解反应路径如图10所示。从图10可以看出,同分异构体b主要通过C—NO₂键断裂(图10a)和氢转移反应(图10b)发生初始分解。其中,同分异构体b发生C—NO₂键断裂后通常会立即发生N—N键断裂导致开环,之后再进一步断裂为中间产物碎片。而同分异构体b的氢

转移反应主要发生在分子间, 解离出的 H 自由基被其他活性中间产物如 HO、O、HNCN 等捕获。此外, 同分异构体 **b** 还可以通过氧解离形成 O 自由基(图 10c)

和直接的 N—N 键断裂导致开环(图 10d)发生初始分解反应, 但这两种反应的数量占比较低。

上述结果表明, 同分异构体 **b** 分子中的哒嗪环在

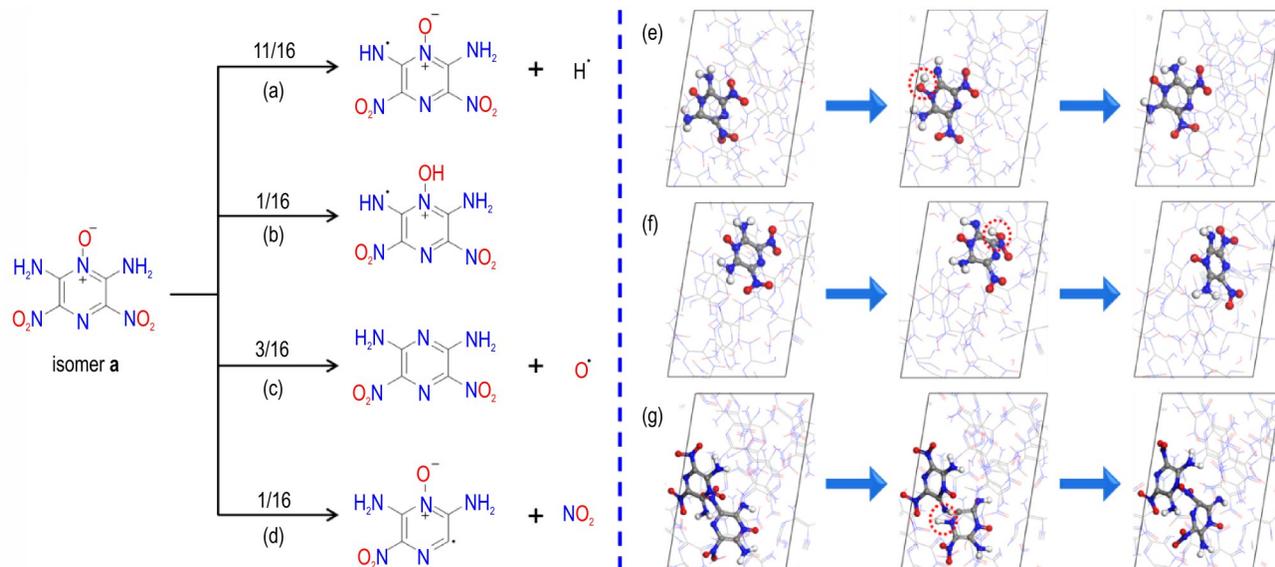


图 9 (a~d) 同分异构体 **a** 的初始分解反应路径(数字代表反应数量占比); (e~g) 同分异构体 **a** 的可逆氢转移反应

Fig.9 (a~d) Initial decomposition reaction path of isomer **a**(the number represents the proportion of reaction quantities), (e~g) Reversible hydrogen transfer reaction of isomer **a**

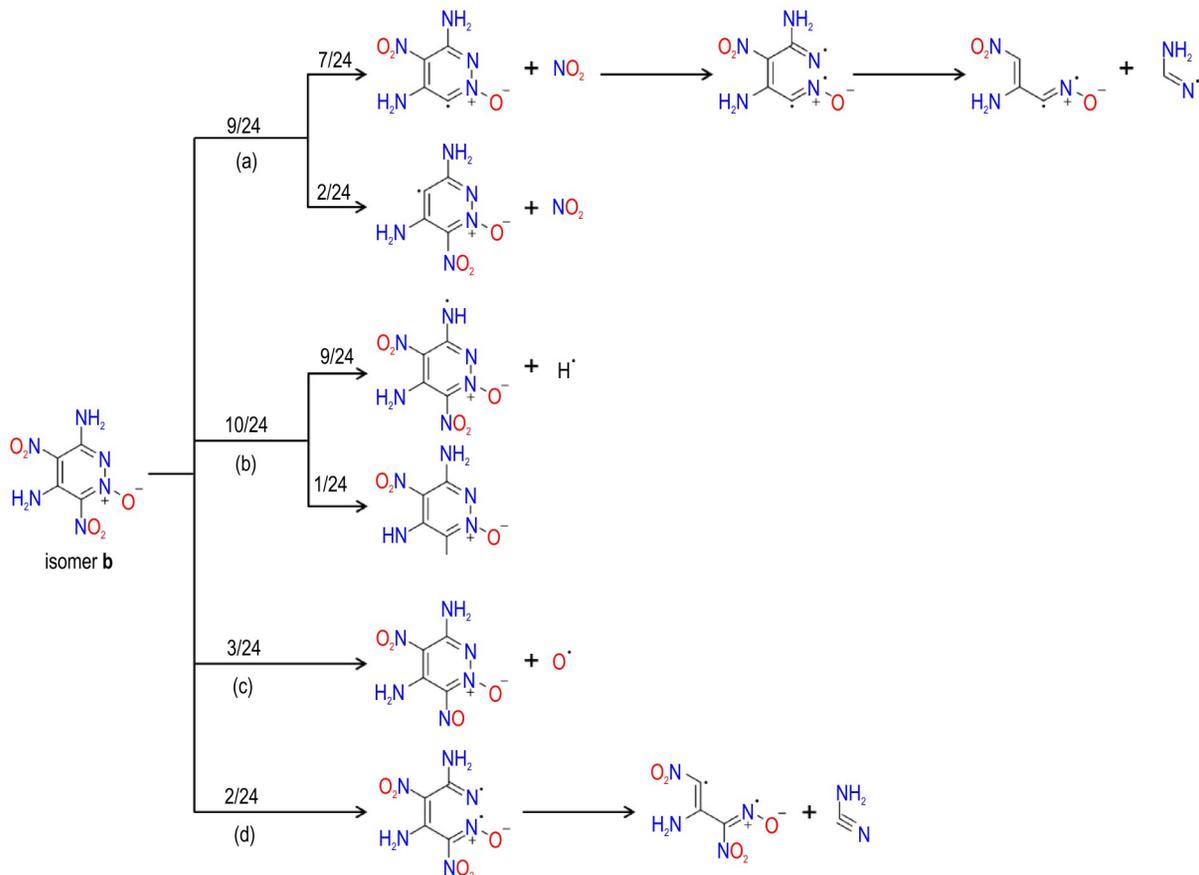


图 10 同分异构体 **b** 的初始分解反应路径

Fig.10 The initial decomposition reaction paths of isomer **b**

加热下容易通过 N—N 键断裂发生开环,从而释放大 量热量,这可能是其热稳定性低于同分异构体 **a** 的 原因之一。同时,这也解释了图 2 中同分异构体 **b** 的 势能曲线比同分异构体 **a** 更早发生下降的现象。

2.4.3 同分异构体 c

同分异构体 **c** 的初始分解反应路径如图 11 所示。 从图 11 可以看出,同分异构体 **c** 分子上的 N—NO₂ 键 在加热下会首先发生断裂,生成 2 个 NO₂ 分子。之后, 剩余的同分异构体 **c** 分子骨架上的 C—C 键和 N—O 键 会同时发生断裂导致开环。Oyumi 等^[11]也在同分 异构体 **c** 的热分解实验中发现其初期的分解产物主要 是 NO₂,表明其主要的初始分解反应路径为 N—NO₂ 键 断裂,我们的研究结论与此一致。一般而言,N—NO₂ 键 比 C—NO₂ 键更不稳定^[25-26],加之并环骨架结构的不稳 定性,因此同分异构体 **c** 发生 N—NO₂ 键断裂和开环反 应的时间都远早于其余两种同分异构体,这是其热稳定 性在本文研究的 3 种同分异构体中最低的重要原因。

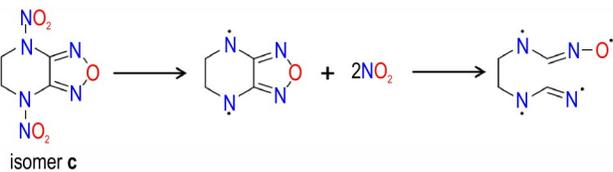


图 11 同分异构体 **c** 的初始分解反应路径

Fig.11 The initial decomposition reaction path of isomer **c**

2.5 分解反应差异

2.5.1 硝基断裂反应

从前述的讨论可以得出,3 种同分异构体在分解 过程的初期发生硝基断裂反应的倾向性按照 **a**、**b**、**c** 的顺序依次增强。为了阐明同分异构体之间发生硝基断 裂反应差异的原因,本研究通过 Gaussian 程序^[27]在 m062x/6-311++g(d,p) 的水平上计算了不同同分异 构体分子发生硝基断裂反应的键解离能(bond disso- ciation energy, BDE),结果如图 12 所示。从图 12 可 以看出,同分异构体 **a**、**b**、**c** 发生硝基断裂反应的 BDE 依次下降。其中,同分异构体 **c** 发生 N—NO₂ 键断裂 的键解离能要显著低于前两者发生 C—NO₂ 键断裂 的键解离能。这解释了不同同分异构体分子发生硝基断 裂反应的差异。

2.5.2 氢转移反应

为了解释不同同分异构体中发生氢转移反应的差 异,本研究分析了这些同分异构体的氢键网络。在同分 异构体 **a** 的结构中,—NO₂ 基团与同一分子以及相邻分 子上的—NH₂ 基团形成了较强的氢键作用,如图 13a 所

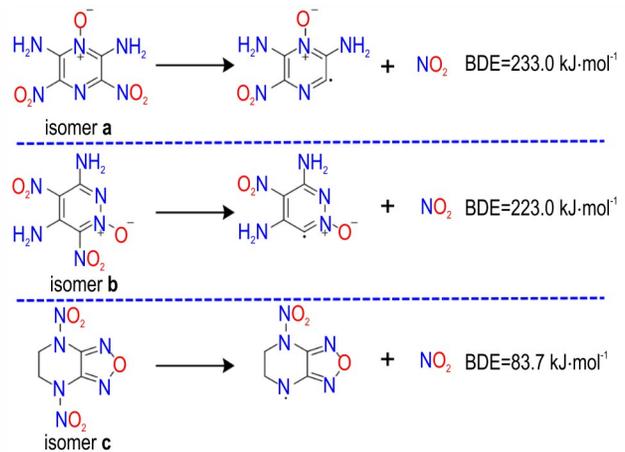
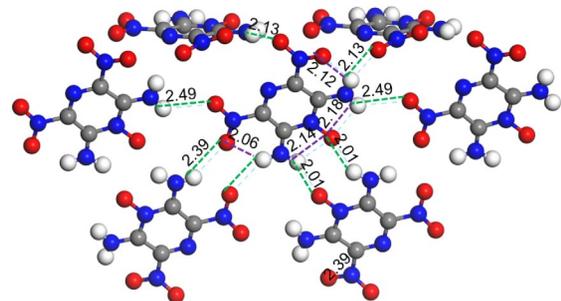


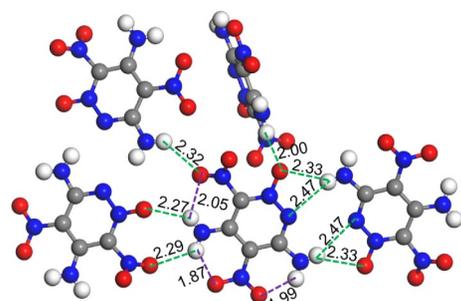
图 12 同分异构体分子发生硝基断裂反应的化学反应方程及 键解离能

Fig.12 Chemical reaction equations and bond dissociation energies of cleavage of nitro group in isomeric molecules



	intermolecular hydrogen bond	intramolecular hydrogen bond
number	8	4
average bond length / Å	2.25	2.12

a. isomer **a**



	intermolecular hydrogen bond	intramolecular hydrogen bond
number	8	3
average bond length / Å	2.31	1.97

b. isomer **b**

图 13 2 种同分异构体的氢键网络

Fig.13 Hydrogen bond networks of 2 isomers

示,形成分子间氢键的平均键长为 2.25 Å,这使得同分异构体 **a** 发生在分解初期能够发生大量的分子间氢转移反应。在同分异构体 **b** 的结构中,一NO₂基团尽管也能与相邻的一NH₂基团形成氢键,如图 13b 所示,但其分子间氢键的平均键长为 2.31 Å,氢键作用稍弱于同分异构体 **a**,导致同分异构体 **b** 发生分子间氢转移的数量占比低于前者。而在同分异构体 **c** 的结构中不存在氢键作用,因此基本上不发生氢转移反应。

研究还通过 Gaussian 程序在 m062x/6-311++g(d,p) 的水平上计算了同分异构体 **a** 和 **b** 发生分子内氢转移的能垒,如图 14 所示。从图 14 可以看出,同分异构体 **a** 发生分子内氢转移反应的最低能垒仅为 44.0 kJ·mol⁻¹,与文献报道的值相近^[14],远低于同分异构体 **b** 发生分子内氢转移的能垒 159.4 kJ·mol⁻¹。因此,无论是在分子间还是分子内的氢转移反应上,同分

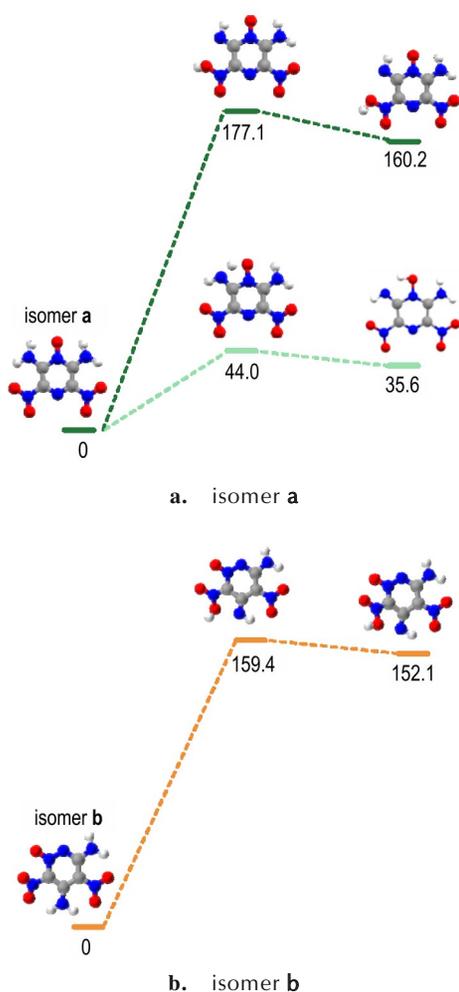
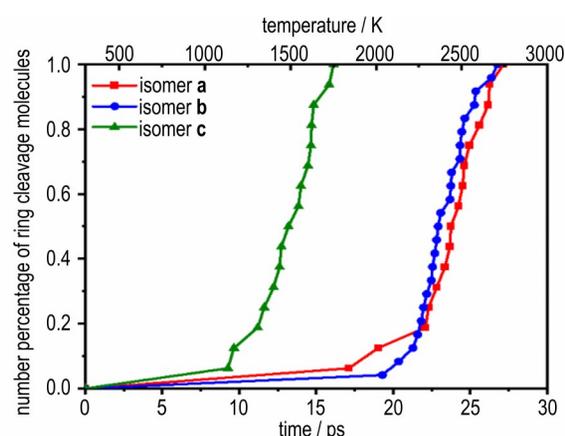


图 14 2 种同分异构体的分子内氢转移反应能垒(kJ·mol⁻¹)
Fig. 14 Energy barriers for intramolecular hydrogen transfer of 2 isomers (kJ·mol⁻¹)

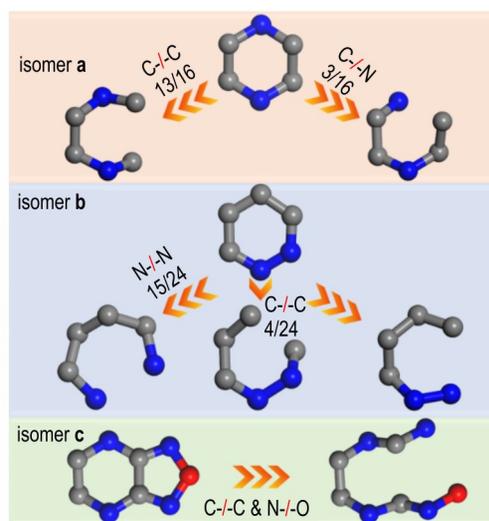
异构体 **a** 都更占优势。

2.5.3 开环反应

在含能化合物的热分解过程中,开环反应能释放大热量,是引发链式反应的关键步骤。因此,本研究分析了不同同分异构体含能化合物在程序升温加热下发生开环反应的差异。图 15a 显示了不同同分异构体模型在整个程序升温加热过程中发生开环反应的分子数量占比随时间的演化。从图中可以看出,同分异构体 **a** 发生开环反应的趋势最慢,同分异构体 **b** 发生开环反应的趋势要略快,他们发生开环反应的温度集中于 2000~2800 K 范围内,而同分异构体 **c** 发生开环反



a. evolution of the percentage of molecules that undergo ring opening reactions



b. types of ring opening reactions and their proportions

图 15 发生开环反应的分子数量百分比演化与开环反应类型及其占比

Fig. 15 Evolution of the percentage of molecules that undergo ring opening reactions, and the types of ring opening reactions and their proportions

应的时间最早,其开环反应的温度集中于1000~1800 K范围内。上述分析表明,在不同类型环骨架的热稳定性方面,同分异构体**a**的吡嗪骨架在加热下相对最稳定,同分异构体**b**的哒嗪骨架次之,而同分异构体**c**的并环骨架则最不稳定。此外,图15b还显示了不同环骨架在加热下发生开环反应的类型及其占比。同分异构体**a**中的吡嗪骨架主要通过C—C键断裂发生开环,其数量占比达到了81.25%,其余的吡嗪骨架则通过C—N键断裂开环。同分异构体**b**中的哒嗪骨架主要通过N—N键断裂开环,其数量占比为65.50%,此外还能通过C—C键和C—N键断裂发生开环。同分异构体**c**中的并环骨架则通过C—C键和N—O键的同时断裂发生开环,这与咪唑环上的N—O键为最弱键也有关^[28]。

3 结论

研究通过SCC-DFTB方法模拟了分子式为 $C_4H_4O_5N_6$ 的3种同分异构体的热分解过程,分析了它们的势能演化、物种数量演化、初始分解反应路径,比较了它们发生的分解反应差异,阐明了导致它们呈现出不同热稳定性的结构和化学根源。得到以下结论:

(1) 同分异构体**a**晶体中存在较强的氢键网络,因此在分解反应初期能够发生大量的氢转移反应,特别是分子间的氢转移反应,在初始分解路径中的反应数量占比高达68.75%,对其高热稳定性起到了重要作用。

(2) 同分异构体**b**在加热下主要通过C—NO₂键断裂和氢转移反应发生初始分解,特别是哒嗪骨架结构在加热下容易通过N—N键断裂发生开环,因此其热稳定性比同分异构体**a**更低。

(3) 同分异构体**c**发生硝基断裂的键解离能显著低于前两者,m062x/6-311++g(d,p)水平的DFT计算值仅为172.29 kJ·mol⁻¹,同时其并环骨架也容易通过C—C键和N—O键断裂发生开环,因此其热稳定性最低。

综上所述,从结构上来看,分子最弱键的键解离能、环骨架结构的稳定性、晶体的氢键网络都是决定含能化合物热稳定性的重要因素,这可以为高热稳定性含能分子的设计提供指导与参考。

参考文献:

- [1] DIPPOLD A A, KLAPOTKE T M, MARTIN F A, et al. Nitraminoazoles based on ANTA-A comprehensive study of structural and energetic properties [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 2012(14): 2429–2443.
- [2] YIN P, ZHANG J, HE C, et al. Polynitro-substituted pyrazoles and triazoles as potential energetic materials and oxidizers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(9): 3200–3208.
- [3] HE C, YIN P, MITCHELL L A, et al. Energetic aminated-azole assemblies from intramolecular and intermolecular N-HO and N-HN hydrogen bonds [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(52): 8123–8126.
- [4] KLAPOTKE T M, SABATE C M, STIERSTORFER J. Neutral 5-nitrotetrazoles: Easy initiation with low pollution [J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33(1): 136–147.
- [5] LIU Y, ZHAO G, YU Q, et al. Intermolecular weak hydrogen bonding (Het-HN/O): An effective strategy for the synthesis of monosubstituted 1,2,4,5-Tetrazine-based energetic materials with excellent sensitivity [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2019, 84(24): 16019–16026.
- [6] LIU Y, CAO Y, LAI W, et al. Molecular-shape-dominated crystal packing features of energetic materials [J]. *Crystal Growth Design*, 2021, 21: 1540–1547.
- [7] PAGORIA F P. Synthesis, scale-up, and characterization of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [R]. Livermore, CA (United States): Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), 1998.
- [8] YU Q, ZHAO C, ZHU Q, et al. Influence of polydopamine coating on the thermal stability of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide explosive under different heating conditions [J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 686: 178530.
- [9] GOSPODINOV I, KLAPOTKE T M, STIERSTORFER J. Energetic functionalization of the pyridazine scaffold: Synthesis and characterization of 3,5-diamino-4,6-dinitropyridazine-1-oxide [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2018, 2018(8): 1004–1010.
- [10] WILLER R L, MOORE D W. Synthesis and chemistry of some furazano-and furoxano [3,4-b] piperazines [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1985, 50(25): 5123–5127.
- [11] OYUMI Y, RHEINGOLD A L, BRILL T B. Thermal decomposition of energetic materials. 16. Solid-phase structural analysis and the thermolysis of 1,4-dinitrofurazano [3,4-b] piperazine [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(19): 4686–4690.
- [12] HAMILTON B W, STEELE B A, SAKANO M N, et al. Predicted reaction mechanisms, product speciation, kinetics, and detonation properties of the insensitive explosive 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2021, 125(8): 1766–1777.
- [13] XIAO Q, SUI H, HAO X, et al. Application of a multi-channel in-situ infrared spectroscopy: The case of LLM-105 [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 240: 118577.
- [14] WANG J, XIONG Y, LI H, et al. Reversible hydrogen transfer as new sensitivity mechanism for energetic materials against external stimuli: A case of the insensitive 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(2): 1109–1118.
- [15] SEIFERT G. Tight-binding density functional theory: an approximate Kohn-Sham DFT scheme [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(26): 5609–5613.
- [16] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including ex-

- change and correlation effects [J]. *Physical Review*, 1965, 140: A1133–A1138.
- [17] ELSTNER M, POREZAG D, JUNGNIKEL G, et al. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties[J]. *Physical Review B*, 1998, 58(11): 7260–7268.
- [18] LIU G, XIONG Y, GOU R, et al. Difference in the thermal stability of polymorphic organic crystals: A comparative study of the early events of the thermal decay of 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) polymorphs under the volume constraint condition[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(27): 16565–16576.
- [19] LIU G, TIAN B, WEI S-H, et al. Polymorph-dependent initial thermal decay mechanism of energetic materials: A case of 1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-Tetrazocane[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(18): 10057–10067.
- [20] JIANG H, JIAO Q, ZHANG C. Early events when heating 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene: Self-consistent charge density-functional tight-binding molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(27): 15125–15132.
- [21] YU Q, LIU Y, SUI H, et al. Kinetic analysis of overlapping multistep thermal decomposition of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105)[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(45): 25999–26006.
- [22] YU Q, ZHAO C, LIAO L, et al. A mechanism for two-step thermal decomposition of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(24): 13729–13736.
- [23] XIAO Q, SUI H, YU Q, et al. Gas releasing mechanism of LLM-105 using two-dimensional correlation infrared spectroscopy [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(11): 1375–1383.
- [24] WU C J, FRIED L E. Ring closure mediated by intramolecular hydrogen transfer in the decomposition of a push-pull nitroaromatic: TATB[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(27): 6447–6452.
- [25] OXLEY J C, SMITH J L, ZHANG J, et al. A comparison of the thermal decomposition of nitramines and difluoramines [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(3): 579–590.
- [26] TURKER. Some trinitroazetidine isomers - a DFT treatment[J]. *Earthline Journal of Chemical Sciences*, 2021, 6(1): 85–98.
- [27] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09. Wallingford CT[CP]. Gaussian, Inc., 2009.
- [28] PATIL D G, BRILL T B. The thermal decomposition of energetic materials. Part 64. Kinetics of decomposition of furazano [3, 4, b] piperazine and its 1, 4-dinitro nitramine derivative [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 235(2): 225–230.

Mechanism Study on the Thermal Stability Difference of a Group of Isomeric Energetic Compounds

WANG Rong¹, LINGHU Yao-yao^{1,2}, ZHANG Chao-yang¹, ZHONG Kai¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Isomerism is common in energetic compounds. Isomers may have differences in energy and safety performance. Investigating the mechanisms in these differences contributes to a deeper understanding of the structure-performance relationship of energetic compounds. The thermal decomposition mechanisms of three isomeric energetic compounds, 2, 6-diamino-3, 5-dinitro-1-oxide pyrimidine (LLM-105), 3, 5-diamino-4, 6-dinitro-1-oxide diazine, and 1, 4-dinitrofurazan [3, 4-*b*] pyrazine (DNFP), were studied using the self-consistent-charge density-functional tight-binding method (SCC-DFTB) under program heating and isothermal heating conditions. The results show that there is a strong hydrogen bond network in the LLM-105 crystal, enabling a molecular hydrogen transfer reaction accounting for 68.75% in the early stage of decomposition, which plays an important role in its high thermal stability; The skeleton structure of 3, 5-diamino-4, 6-dinitro-1-oxide diazine was prone to ring-opening through N—N bond cleavage under heating, resulting in lower thermal stability compared to LLM-105; The bond dissociation energy of DNFP for nitro group cleavage is 172.3 kJ·mol⁻¹, which is significantly lower than the other two isomers. Additionally, its fused-ring skeleton was also susceptible to ring-opening through C—C and N—O bond cleavage, resulting in the lowest thermal stability. In summary, the bond dissociation energy of the weakest bond in the molecule, the stability of the ring skeleton structure, and the hydrogen bond network of the crystal are important structural factors that determine the thermal stability of energetic compounds.

Key words: energetic compounds; isomers; thermal decomposition; thermostability

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023194

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos. 22173086, 21875227)

(责编: 姜梅)