

评介《四唑化学的现代理论》

董海山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

《四唑化学的现代理论》一书由科学出版社于2000年10月出版。作者是南京理工大学肖鹤鸣教授和他的学生陈兆旭博士。陈兆旭的博士学位论文被评为全国百篇优秀学位论文;肖鹤鸣成为“2000全国优秀博士学位论文指导教师”。该书是他们多年教、学和科研工作的结晶,是“含能材料量子化学”研究领域最新的高水平学术专著。

全书共十章,除第一章简介该书所涉及的当代理论化学研究方法外,其余九章均为作者的研究成果总结。第二至第六章是(9种取代基63种)四唑衍生物的静态计算结果,包括气相和液相的分子几何构型、电子结构、IR谱和不同温度下的热力学性质,关联了芳香性、稳定性和溶剂效应。第七和第八章是四唑衍生物互变异构反应和热解反应的动态计算结果,揭示各种因素对平衡浓度和热解机理的影响。第九章归纳四唑金属配合物的结构和成键特征。第十章探讨重要爆炸性质——撞击感度的理论判别。由此可见,该书内容十分丰富,是四唑化合物结构和性能最为系统完整的理论总结。

该书主要基于量子化学中从头计算和密度泛函理论,计算方法先进,结果精确严格,标志进入了以 *ab initio* 和 DFT 为主流的“量化”新时代。但与通常量子化学专著不同,该书借助统计力学作所谓“量化后”(PQ)研究,提供了丰富的热力学性质,直至求得反应的平衡常数和平衡组成,也提供了大量动力学参量,包括活化能、指前因子和速率常数,这些信息更具深度和广度,利于更紧密地阐明或预示实验。

与作者先前的两本专著^[1,2]一样,该书也有其国防科技应用背景。该书围绕着寻求新型安全钝感炸药这一主题,对含能材料的最基本属性——感度(爆炸的难易程度)相对大小的判别进行细致的理论探索。在国内外前人提出的各种理论判据都无法归纳四唑衍生物及其金属配合物感度实验的状况下,他们找到了“热解

引发反应活化能”这一动态新判据^[3,4],将先前的判据——最小键级原理(PSBO)^[5]和最易跃迁原理(PEI)^[6]上升到动力学高度^[7-12]。

该书除提出“取代基模型”揭示四唑金属配合物的热解机理^[13],进而发现其与四唑衍生物均可用热解引发反应活化能作感度统一判据外,还将等键等电子对反应(以四唑母体为参照物)成功用于四唑衍生物(共轭体系)精确生成热的计算^[14,15]。这一思想近期又被他们成功而简便地推广于有机笼状体系——多取代基立方烷^[16-19](以立方烷为参照物)的精确生成热计算,从而有助于其结构、性能关系的深入研究和高能量密度材料(HEDM)的寻求。

笔者认为,炸药感度理论判据问题的解决,仅靠量子化学的方法是不够的。因炸药在外界刺激作用下发生爆炸是一个十分复杂的过程,包括机械的、物理的和化学的等多个方面。在相同的刺激下,由于炸药的摩擦系数、弹塑性、硬度和模量等性质不同,炸药所吸收的机械功就不同;即使在炸药吸收的机械功相同的情况下,由于炸药的熔点、熔化焓、比热、导热系数等参数的不同,在炸药内产生的热点温度就不同。只有在热点的尺寸、温度及持续时间相同的情况下,炸药发生爆炸的难易程度才决定于炸药分子的反应能力,即可由量子化学计算的结构参数及热力学和动力学数据。但是,对于炸药合成工作者来说,他们最感兴趣的正是决定炸药感度诸因素的最后那些参数。肖鹤鸣教授正是在这一领域中成功地运用了量子化学方法,并作出了许多开拓性和奠基性的工作。近来他们又对含能混合体系分子间相互作用做了一些有益的探索研究^[20-26],以期对高聚物粘结炸药的配方设计提供理论指导。

祝愿南京理工大学在这独具特色的多学科交叉研究领域取得新的更大的成就。

参考文献:

- [1] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论[M]. 北京:国防工业出版社,1993.

- [2] 肖鹤鸣,李永富. 金属叠氮化物的能带和电子结构[M]. 北京: 科学出版社,1996.
- [3] CHEN Zhao-xü, XIAO He-ming, YANG Shu-lin. Theoretical investigations on the impact sensitivity of tetrazole derivatives and their metal salts[J]. Chem. Phys., 1999,250: 243.
- [4] CHEN Zhao-xü, XIAO He-ming. Impact sensitivity and activation energy of pyrolysis for tetrazole compounds[J]. Inter. J. Quantum Chem., 2000,79: 350.
- [5] 肖鹤鸣,王遵尧,姚剑敏. 芳香族硝基炸药感度和安全性的量子化学研究(I)[J]. 化学学报,1985,43: 14.
- [6] 肖鹤鸣,李永富. 金属叠氮化物的能带和电子结构——感度和导电性[J]. 中国科学(B),1995,38: 538.
- [7] XIAO He-ming, FAN Jian-fen, GONG Xüe-dong. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic materials (1) simple model molecules containing $-\text{NO}_2$ group[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1997, 22: 360.
- [8] FAN Jian-fen, XIAO He-ming. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic materials, (2) Nitro derivatives of benzene[J]. J. Mol. Struct. (Theochem), 1996, 365: 225.
- [9] XIAO He-ming, FAN Jian-fen, GU Zi-ming, et al. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic materials., (3) Nitro derivatives of aminobenzenes [J], Chemical Physics., 1998, 226: 15.
- [10] FAN Jian-fen, GU Zi-ming, XIAO He-ming, et al. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic materials., (4) Nitro derivatives of phenols[J]. J. Phys. Org. Chem., 1998, 11: 177.
- [11] GU Zi-ming, FAN Jian-fen, XIAO He-ming. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic materials (5) Nitro derivatives of methylbenzene [J]. Chemical Research in Chinese Universities. 2000,16: 21.
- [12] GONG Xüe-dong, XIAO He-ming. Quantum chemical studies on the structures, properties and decomposition of the azide derivatives of trinitrobenzenes[J]. Chinese J. Chem., 1998, 16: 311.
- [13] 陈兆旭. 四唑衍生物及其配合物结构和性能的量子化学研究[D]. 南京: 南京理工大学,1999.
- [14] CHEN Zhao-xü, XIAO He-ming, SONG Wen-yü. Theoretical investigation of nitro derivatives of tetrazole with density function theory (DFT) [J]. J. Mol. Struct. (Theochem), 1999, 460: 167.
- [15] CHEN Zhao-xü, XIAO Ji-mei, XIAO He-ming, et al. Studies on heats of formation for tetrazole derivatives with density functional theory B3LYP method[J]. J. Phys. Chem. (A), 1999,103: 8062.
- [16] ZHANG Ji, XIAO He-ming, GONG Xüe-dong. Theoretical studies on heats of formation for polynierocubanes using density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods[J]. J. Phys. Org. Chem., 2001, 14: 583.
- [17] ZHANG Ji, XIAO He-ming, XIAO Ji-jün, et al. Studies on heats of formation for polycyanocubanes with DFT B3LYP method and semiempirical MO methods[J]. Acta Chimica Sinica, 2001, 8: 1230.
- [18] XIAO He-ming, ZHANG Ji. Theoretical predication on heats of formation for polyisocyanocubanes ——looking for typical high energetic density material (HEDM) [J]. Science in China (B), 2002, 45: 21.
- [19] ZHANG Ji, XIAO Ji-jün, XIAO He-ming. Theoretical studies on heats of formation for cubyl nitrates using density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods [J]. Inter. J. Quantum Chem., 2002, 86: 305.
- [20] 肖鹤鸣,李金山,董海山. 高能体系分子间相互作用研究——含 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{NH}_2$ 混合物[J]. 化学学报, 2000,58(3): 297-302.
- [21] LI Jin-shan, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. A study on the intermolecular interaction of energetic system——mixtures containing $-\text{CNO}_2$ and $-\text{NH}_2$ groups[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2000, 25: 26-30.
- [22] LI Jin-shan, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Theoretical study on intermolecular interaction of epoxyethane dimmer[J]. Int. J. Quantum Chem., 2000, 78: 94-98.
- [23] XIAO He-ming, LI Jin-shan, DONG Hai-shan. A quantum-chemical study of PBX; intermolecular interaction of TATB with CH_2F_2 and with linear fluorine-containing polymers[J]. J. Phys. Org. Chem., 2001, 14: 1-6.
- [24] 谭金芝,肖鹤鸣,贡雪东,等. 硝酸乙酯分子间相互作用的 ab initio 研究[J]. 化学学报,2002,60: 200.
- [25] Jü Xüe-hai, XIAO He-ming. Theoretical study on intermolecular interactions and thermodynamic properties of nitroamine dimers [J]. Chinese J. Chem., 2002, 20: 227.
- [26] 姬广富,肖鹤鸣,董海山. β -HMX 晶体结构及其性质的高水平计算研究[J]. 化学学报,2002,60: 194.