

文章编号: 1006-9941(2008)01-0090-04

均三硝基苯类化合物撞击感度与电性拓扑指数的 QSPR 研究

王睿, 蒋军成, 潘勇, 曹洪印

(南京工业大学安全工程研究所, 江苏南京 210009)

摘要: 采用电性拓扑态 (electrotopological state, E-state) 指数模拟分析了 20 种均三硝基苯类化合物的撞击感度, 构建了 4 变量的定量结构-性质相关 (QSPR) 模型, 其相关系数和标准偏差分别为 0.929 和 0.079, 具有较高的可靠性和相关性。模型分析表明: 影响均三硝基苯类化合物撞击感度的主要因素为 4 个 ETSI 描述符对应的子结构, 即 saCa , $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{O}-$ 。说明原子的电性状态对撞击感度有重要影响。

关键词: 有机化学; 硝基化合物; 撞击感度; 电性拓扑态指数; 定量结构-性质相关 (QSPR)

中图分类号: TJ55; TQ246.1; O189; O62; O38

文献标识码: A

1 引言

撞击感度是含能材料的一项最基本、最重要的性质^[1]。它通常以在一定条件的落锤实验中炸药样品的爆炸概率或 50% 爆炸概率的特性落高 H_{50} 表征^[2]。炸药在生产、运输和使用过程中都不可避免地会受到机械撞击, 因此撞击感度也是评判一种炸药危险性的重要安全指标, 这就使撞击感度的研究不论在理论层面还是工程应用中都有着广泛而重要的意义。

将炸药的撞击感度与炸药分子的结构特征进行关联, 寻求炸药撞击感度与其分子结构间的内在定量关系, 是当前炸药撞击感度研究的一个重要课题^[3]。20 世纪 70 年代末, A. Delpuech 及肖鹤鸣等人^[4]提出了使用“最小键级原理”来关联炸药撞击感度与分子结构的关系。Kamlet 和 Adolph^[5]研究了感度的对数与氧平衡之间存在近似线性关系。Politzer 等人^[6]研究了 C—NO₂ 的离解能及静电势与物质撞击感度的关系。郑剑等^[7]使用分子价连通性指数, 研究了硝胺和脂肪族硝基化合物的冲击波感度与分子结构的关系。李疏芬等^[8]选取分子连接度指数与键参数连通性指数分别研究了均三硝基苯类化合物分子结构与撞击感度的关系。

90 年代初, Kier 和 Hall^[9-11]提出了一种新的分子描述符——原子类型电性拓扑状态指数 (electrotopological

state indices for atom type, ETSI), 在定量构效关系研究领域得到了较为广泛的应用, 而国内相关报道较少^[12]。本研究尝试应用电性拓扑状态指数对 20 种均三硝基苯类化合物的撞击感度与其分子结构作关联性研究。

2 样本与方法

2.1 ETSI 的计算

电性状态拓扑指数 (E-state Indices) 由 Kier 和 Hall 在 1990 年提出, 目的是为了克服连接性指数只能反映分子大小及分支情况的局限性。它是根据分子中非氢原子所处的拓扑状态和成键电子状态提出的原子级分子描述子。原子类型电性拓扑指数 (ETSI) 是 1995 年由 Hall 和 Kier 提出的基于原子类型的电性拓扑状态指数^[9]。ETSI 可反映分子特征结构的电子状态和拓扑信息, 它是分子结构中具有相同结构特征的电性拓扑指数的加和, 在定量结构-性质相关性 (QSPR) 分析中可以反映特定类型的原子结构对物质性质影响的大小。本文参考文献^[9], 将 ETSI 计算方法总结如下:

首先计算各原子的固有状态 (本征值 I):

$$I = [(2/N)^2 \delta^V + 1] / \delta \quad (1)$$

式中, N 代表该原子价电子层的主量子数, 反映原子大小; δ 表示该原子的连接度, δ 或 $1/\delta$ 反映分子中原子的邻接程度, δ^V 表示原子的价电子数, 反映非氢原子的成键情况, δ^V/δ 反映价电子的密度, 表征原子电子结构特征; δ 及 δ^V 用下式计算:

$$\delta = \sigma - h; \delta^V = \sigma + \pi + n + h \quad (2)$$

其中, σ 为 σ 轨道的价电子数; π 为 π 轨道价电子数; n 为孤对电子数; h 表示与该原子成键的氢原子数。

第二步, 计算其它非氢原子对该原子的影响或扰

收稿日期: 2007-06-22; 修回日期: 2007-08-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (29936110) 资助和新世纪优秀人才支持计划 (NCET-05-0505) 资助

作者简介: 王睿 (1984-), 男, 硕士, 研究方向为化学物质危险特性及其分析鉴定技术。e-mail: hades44@126.com

蒋军成 (1967-), 男, 教授, 博导, 研究领域为危险化学品安全、化工过程及装备安全。e-mail: jcyj@njut.edu.cn

动作用(ΔI_i)。

原子本征值的计算只考虑了单个孤立原子的固有特性,而在分子环境中,原子会受到其它原子的扰动作用,进而对其固有状态产生影响,即 ΔI_i 。 ΔI_i 按下式计算:

$$\Delta I_i = \sum (I_i - I_j) / r_{ij}^2 \quad (3)$$

式中, I_i, I_j 为原子*i*和*j*的本征值; r_{ij} 为包括原子*i*和*j*在内的两原子之间最短路径上的原子数。

第三步,将原子的本征值加上其所受到扰动,得到该原子的 E-state indices(S_i),如下式所示:

$$S_i = I_i + \Delta I_i \quad (4)$$

再将原子类型相同的 E-state indices 相加,即得到分子中各原子类型的 ETSI。

2.2 实验样本

本研究共选取 20 种均三硝基苯类化合物作为实验样本,其感度值来自文献[8]和文献[13]。这 20 种化合物分子结构中所具有的原子类型及其 ETSI 符号与描述子见表 1。

20 种均三硝基苯类化合物见表 2。

2.3 QSPR 分析与数据处理

本研究使用 SPSS 统计分析软件(Version 11.0),在 90% 置信区间内用所计算得出的 ETSI 对撞击感度($\lg H_{50}$)进行多元线性回归(MLR)分析;所得结果的质量标准采用调整的相关系数平方值(adjusted *R* square 即 R_{adj}^2)、标准偏差(SD)、*F* 检验值及其重要度 *P* 值。

3 结果与讨论

本研究对 20 种均三硝基苯类化合物的撞击感度($\lg H_{50}$)与其 ETSI 进行关联,将 20 种均三硝基苯类化合物的 ETSI 作为自变量、 $\lg H_{50}$ 为应变量输入 SPSS 数据界面,选取多元线性回归分析,采用“全回归法”(Enter)进行关联分析以获得模型。结果表明,所应用的描述子中 X_3, X_6 和 X_{10} 对感度有显著统计意义, X_2 有比较重要的统计意义,也即表现为边际重要性,在 90% 置信区间内有意义。相应的描述子的数值见表 3。

用具有统计意义的这 4 个描述子构建回归模型如下:

$$\lg H_{50} = 3.938 + 0.166X_2 + 0.266X_3 + 0.473X_6 + 0.063X_{10} \quad (5)$$

式中, $n=20$; $R_{adj}^2 = 0.929$; $SD = 0.079$; $F = 20.054$; $P < 0.001$ 。

模型具有较高的相关系数和较低的标准偏差,说明模型可靠;显著性概率远小于 0.05,表明回归方程有意义。

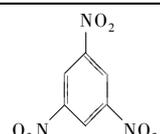
模型参数的显著性检验见表 4。

表 1 14 种原子类型相应编号、ETSI 符号、描述子与本征值
Table 1 14 atomic types and their coding number, ETSI symbol, descriptors and intrinsic values

atom-type	symbol	descriptor	intrinsic value
aCHa	SaaCH	X_1	2.000
saCa	SsaaC	X_2	1.667
	SddsN	X_3	2.000
=O	SdO	X_4	7.000
=CH—	SdsCH	X_5	2.000
—CH ₂ —	SssCH ₂	X_6	1.500
—CH ₃	SsCH ₃	X_7	2.000
—Cl	SsCl	X_8	4.111
—OH	SsOH	X_9	6.000
—O—	SssO	X_{10}	3.500
—NH ₂	SsNH ₂	X_{11}	4.000
≡N	StN	X_{12}	6.000
≡C—	StsC	X_{13}	2.500
	SdssC	X_{14}	2.500

Note: S, ETSI; s, single bond; d, double bond; t, treble bond; a, aromatic bond.

表 2 20 种均三硝基苯类化合物分子结构与撞击感度值
Table 2 The molecule structure and impact sensitivity for 20 kinds of *m*-trinitrobenzenes

No.		H_{50}/cm	$\lg H_{50}$
1	CHO, H, H	36 ^[8]	1.556
2	CH ₂ Cl, H, H	44 ^[8]	1.643
3	CH ₂ OH, H, H	52 ^[8]	1.716
4	C ₂ H ₄ OH, H, H	68 ^[8]	1.833
5	OCH, Cl, Cl	75 ^[8]	1.875
6	Cl, H, H	79 ^[8]	1.898
7	COCH ₃ , H, H	79 ^[8]	1.898
8	OH, H, H	87 ^[13]	1.939
9	COOCH ₃ , H, H	90 ^[8]	1.954
10	H, H, H	100 ^[8]	2.000
11	COOH, H, H	109 ^[8]	2.037
12	CN, H, H	140 ^[8]	2.146
13	CH ₃ , H, H	160 ^[8]	2.204
14	NH ₂ , H, H	177 ^[8]	2.248
15	OC ₂ H ₅	190 ^[8]	2.279
16	OCH ₃ , H, H	192 ^[8]	2.283
17	CH ₃ , NH ₂ , NH ₂	239 ^[13]	2.378
18	OCH ₃ , OCH ₃ , H	251 ^[8]	2.400
19	NH ₂ , NH ₂ , H	320 ^[8]	2.505
20	NH ₂ , NH ₂ , NH ₂	490 ^[13]	2.690

4 结 论

应用电性拓扑态指数表征均三硝基苯类化合物的拓扑结构和电性状态,对相应的原子类型电性拓扑值进行计算,并与其撞击感度应用多元线性回归方法进行关联,构建了4变量QSPR模型。模型具有较高的相关系数($R_{\text{adj}}^2 = 0.929$)和较低的标准偏差($SD = 0.079$)以及显著的重要度($P < 0.05$),表明该模型有意义且具有较高的可靠性。对模型的分析结果表明,原子类型电性拓扑指数可以较好地表征三硝基类化合物的分子结构,尤其是电性状态,并与其撞击感度存在着较好的相关性。在此基础上可以认为,将电性拓扑态指数应用于均三硝基苯类化合物的撞击感度与其分子结构间的定量关联是可取的,同时也将有助于将该方法推广应用于其它类型含能材料的QSPR研究之中。

参考文献:

- [1] Hedi Nefati, Jean-Michel Cense, Jean-Jacques Legendre. Prediction of the impact sensitivity by neural networks[J]. *Journal of Chemical Information and Computer Science*, 1996, 36: 804.
- [2] 金韶华, 王伟, 松全才. 含能材料机械撞击感度判据的认识和发展[J]. *爆破器材*, 2006, 35(6): 11.
JIN Shao-hua, WANG Wei, SONG Quan-cai. Understanding and development of criteria of impact sensitivity of energetic materials[J]. *Explosive Materials*, 2006, 35(6): 11.
- [3] 李金山, 曹刚, 肖鹤鸣, 等. 多硝基芳香化合物撞击感度的量子化学研究[J]. *火炸药学报*, 1997, 2: 56.
LI Jin-shan, CAO Gang, XIAO He-ming, et al. Quantum chemical study on the Impact sensitivity of polynitroaromatics [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1997, 2: 56.
- [4] 黄兴旺, 曾荣英, 邝代治, 等. 多硝基芳香化合物撞击感度的理论研究[J]. *衡阳师范学院学报*, 2004, 25(6): 62.
HUANG Xin-wang, ZENG Rong-ying, KUANG Dai-zhi, et al. Theoretical study on the impact sensitivity of polynitroaromatics [J]. *Journal of Hengyang Normal University*, 2004, 25(6): 62.
- [5] Kamlet M J, Adolph H G. The relationship of impact sensitivity with structure of organic high explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1979, 4: 30.
- [6] Politzer P, Murray J S, Lane P, et al. Shock-sensitivity relationships for nitramines and nitroaliphatics [J]. *Chemical Physics Letters*, 1991, 181: 78-82.
- [7] 郑剑. 分子的价连通性指数与炸药冲击波感度的相关性研究[J]. *推进技术*, 1995, (2): 61-84.
ZHENG Jian. The correlations of shock sensitivity with molecular valence connectivity for some nitramines and nitroaliphatics [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1995, (2): 61-84.
- [8] 李疏芬, 王进. 1,3,5-三硝基苯类化合物的撞击感度与分子拓扑指数[J]. *推进技术*, 2000, 21(5): 69-72.
LI Shu-fen, WANG Jin. Correlation between impact sensitivity of nitroaromatics and molecular topological index [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(5): 69-72.
- [9] Hall L H, Kier L B. Electrotopological state indices for atom types: A novel combination of electronic, topological, and valence state information [J]. *Journal of Chemical Information and Computer Science*, 1995, 35(6): 1039-1045.
- [10] Hall L H, Story C T. Boiling point and critical temperature of a heterogeneous data set: QSAR with atom type electrotopological state indices using artificial neural networks [J]. *Journal of Chemical Information and Computer Science*, 1996, 36(5): 1004-1014.
- [11] Huuskonen J. QSAR modeling with the electrotopological state indices: Predicting the toxicity of organic chemicals [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(7): 949-953.
- [12] 王宇, 刘树深, 赵劲松, 等. 电拓扑状态预测有机磷酸酯类化合物的气相色谱保留指数[J]. *化学学报*, 2006, 64(10): 1043-1050.
WANG Yu, LIU Shu-shen, ZHAO Jin-song, et al. Prediction of gas chromatographic retention indices of organophosphates by electrotopological state index [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(10): 1043-1050.
- [13] 赵俊, 何碧, 程新路, 等. 多硝基炸药撞击感度与分子特征量关联度的神经网络方法研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2006, 43(3): 628.
ZHAO Jun, HE Bi, CHENG Xin-lu, et al. Backpropagation neural networks study on the correlation between impact sensitivity of polynitroexplosives and molecular structure [J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2006, 43(3): 628.

QSPR Study of Correlation between Impact Sensitivity of *m*-Nitroaromatics and Electrotopological State Indices

WANG Rui, JIANG Jun-cheng, PAN Yong, CAO Hong-yin

(Institute of Safety Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A quantitative structure-property relationship (QSPR) model with 4 variables was established with electrotopological state (E-state) indices, and was used to analyze the impact sensitivity of 20 kinds of nitroaromatics. The correlation coefficient and standard deviation of the model are 0.929 and 0.079. The model possesses better reliability and correlation. Results show that the main structural factors influencing the impact sensitivity of *m*-nitroaromatics are the 4 sub-structures such as saCa , —N= , $\text{—CH}_2\text{—}$ and —O— , which indicate that the electrical condition of atoms is an important factor affecting the impact sensitivity.

Key words: organic chemistry; nitro compound; impact sensitivity; E-state indices; quantitative structure-property relationship (QSPR)