

文章编号: 1006-9941(2016)11-1063-07

多硝甲基氧化偶氮呋喃含能衍生物爆轰与安全性能理论研究

毕福强^{1,2}, 王玉¹, 王伯周^{1,2}, 张家荣¹, 张俊林¹, 翟连杰¹, 李祥志¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了考察多硝甲基氧化偶氮呋喃含能衍生物的爆轰与安全性能, 基于密度泛函理论的 B3LYP 方法, 在 6-31G** 基组水平上, 对比研究了硝基氧化偶氮、三硝甲基氧化偶氮及氟二硝甲基氧化偶氮三种含能基团对呋喃、偶氮呋喃、氧化偶氮呋喃及呋喃醚的几何构型、静电势分布、密度、生成焓、氧平衡、爆速、爆压、键离解能以及撞击感度的影响。结果表明, 三硝甲基氧化偶氮基团与氟二硝甲基氧化偶氮基团均可大幅提高呋喃衍生物的密度和氧平衡, 氟二硝甲基氧化偶氮基团还可大幅提高呋喃衍生物的爆速和爆压, 且具有良好的热稳定性和撞击感度特性。基于 12 种呋喃含能衍生物理论计算结果, 筛选出一种高能量密度化合物: 3,3'-双(氟二硝甲基氧化偶氮基)-4,4'-氧化偶氮呋喃, 其密度为 2.019 g·cm⁻³、爆速为 9.735 km·s⁻¹、爆压为 44.90 GPa、特性落高为 36 cm。

关键词: 多硝甲基氧化偶氮呋喃衍生物; 爆轰与安全性能; 理论研究

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.005

1 引言

追求高能量、高密度是含能化合物合成研究领域永恒的主题, 欧美等西方国家以致密的张力环和笼型结构为母体结构单元, 引入—NO₂等含能基团设计、合成出了八硝基立方烷(ONC)^[1]和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)^[2]等高能量密度化合物。上述含能化合物存在合成步骤多、合成难度大、制造成本和感度较高等突出问题, 严重制约其在武器装备中的推广应用。近年来, 基于呋喃环具有生成焓较高、热稳定性好的特点, 开展呋喃含能化合物设计、合成及性能研究已成为含能材料领域的研究热点之一^[3-7]。Luk'yanov等^[8-12]利用氨基呋喃中氨基和亚硝基化合物的氧化偶联反应构建出 α -烷基取代的氧化偶氮基团, 再利用硝化、氟化反应进一步在烷基上引入含能基团, 已成功合成出多种结构新颖的 α -多硝甲基氧化偶氮呋喃含能化合物, 其中, 以二氨基氧化偶氮呋喃为原料, 经过多步反应合成出 3,3'-双(三硝甲基氧化偶氮基)-4,4'-氧化偶氮呋喃, 文献^[11]只报道了该化合物的合成

方法和熔点(64~66℃)。目前, 多硝甲基氧化偶氮呋喃化合物的设计、合成研究受到国内外含能材料领域的关注^[13], 但已有化合物的爆轰性能和安全性能等应用基础性能尚未披露, 也未见文献对比研究多硝甲基氧化偶氮基团对呋喃化合物爆轰和安全性的影响规律。

为了考察三硝甲基氧化偶氮基团和氟二硝甲基氧化偶氮基团对呋喃化合物性能的影响, 并与硝基氧化偶氮基团进行对比。本研究利用量子化学中的密度泛函理论, 对由呋喃(F)、偶氮呋喃(AF)、氧化偶氮呋喃(AOF)和呋喃醚(FE)四类呋喃母体结构和硝基氧化偶氮基(I)、三硝甲基氧化偶氮基(II)、氟二硝甲基氧化偶氮基(III)三种含能基团组合而成的十二种呋喃化合物(图1)的性能进行理论研究, 考察母体结构和含能基团对化合物密度、生成焓、爆速、爆压、撞击感度的影响, 为高能量密度化合物的设计、合成提供参考。

2 计算方法

采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法^[14], 在 6-31G** 基组水平上对化合物结构进行了全优化, 经振动频率分析发现无虚频, 表明优化结构为势能面上的极小点。采用 Multwfn 程序^[15]对各化合物的静电势进行统计分析, 获得静电势参数。采用 Monte-

收稿日期: 2016-04-02; 修回日期: 2016-07-10

基金项目: 国家自然科学基金资助(21503162)

作者简介: 毕福强(1982-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料的设计、合成及性能研究。e-mail: bifuqiang@gmail.com

通信联系人: 王伯周(1967-), 男, 研究员, 主要从事含能材料的设计、合成及性能研究。e-mail: wbz600@163.com

Carlo 法^[16]计算了 100 次三种分子的体积, 取其平均值为摩尔体积 (V_m), 并利用 B. M. Rice 等人^[17]提出的公式和参数进行校正 (式 1), 获得化合物的密度 (ρ)。

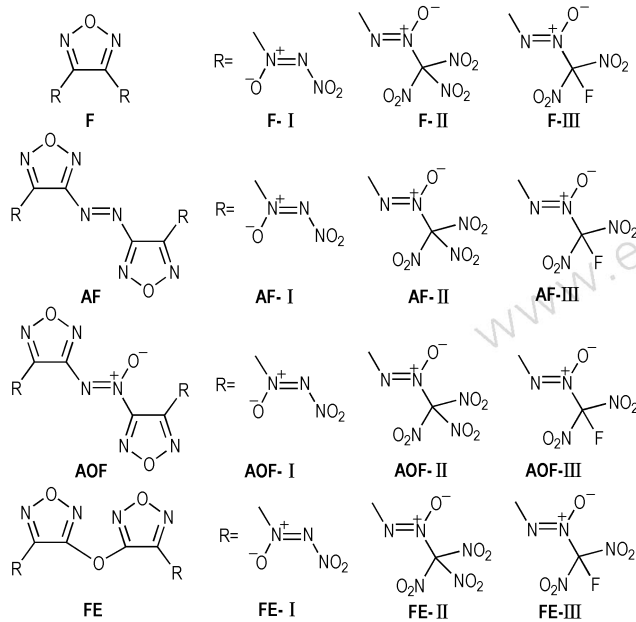


图 1 12 种呋咱含能化合物结构

Fig. 1 Structures of 12 kinds of furazan energetic compounds

为了获得较准确的气相生成焓值, 设计了目标化合物的等键反应, 如图 2。利用反应焓变和其它小分子的气相生成焓值, 计算目标化合物的气相生成焓; 其中等键反应方法涉及到的其它小分子化合物的气相生成焓值, 采用 G3 方法^[18]按照原子化方案计算得出。化合物的升华焓利用 Politzer 等人^[19]提出的公式 (式 2) 和化合物的静电势参数计算得出, 进而求得固相生成焓 ($\Delta_f H_{(s,M,298K)}^\ominus$) (式 3)。

将含能化合物的组成、密度和生成焓数据代入 Kamlet-Jacobs 公式^[20] (式 4、式 5), 可计算出理论爆速 (D) 和理论爆压 (p)。

分子结构中最弱键的键离解能 (BDE) 按照式 6 进行计算, 以 H_{50} 表示的撞击感度按照与静电势参数有关的经验公式^[21] (式 7) 进行计算。

$$\rho = 1.00462 \times \left(\frac{M}{V_M} \right) + 0.0021 \times (\nu \sigma_{\text{tot}}^2) - 0.1586 \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H = 0.000475 \times A^2 + 2.1194 \times (\nu \sigma_{\text{tot}}^2) 0.5 - 2.25 \quad (2)$$

$$\Delta_f H_{(s,M,298K)}^\ominus = \Delta_f H_{(g,M,298K)}^\ominus - \Delta_{\text{sub}} H \quad (3)$$

$$p = 1.558 \rho^2 N \bar{M}^{1/2} Q^{1/2} \quad (4)$$

$$D = 1.01 (N \bar{M}^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.30 \rho) \quad (5)$$

$$\text{BDE}(A-B) = H(A) + H(B) - H(A-B) \quad (6)$$

$$H_{50} = -0.0064 \sigma_+^2 + 241.42 \nu - 3.43 \quad (7)$$

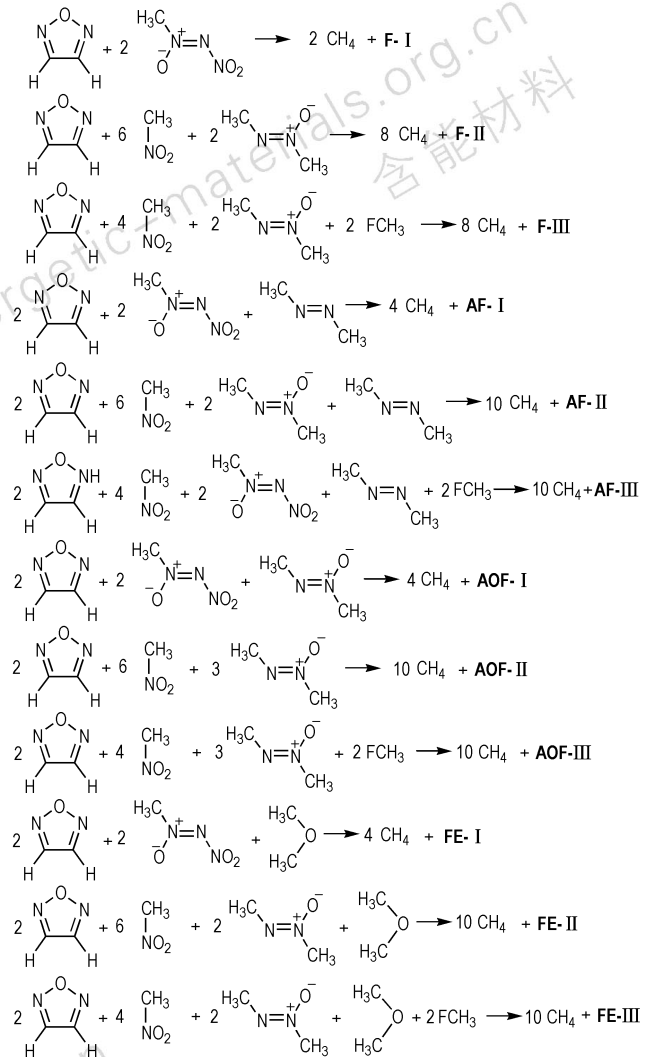


图 2 设计的 12 种呋咱含能化合物等键反应

Fig. 2 Designed isodesmic reactions for 12 kinds of furazan energetic compounds

3 结果与讨论

3.1 几何结构

12 种呋咱含能化合物的稳定构型如图 3 所示。由图 3 可见, 呋咱环上所有的键长介于单键和双键键长之间, 呋咱环中存在较为明显的共振结构, 与其较高的稳定性较为一致。所有偶氮相连的较大基团均为反式排布, 为较为稳定的构型。偶氮键和氧化偶氮键均和与其直接相连的原子构成平面, 表明偶氮键有助于提高分子内的电子共轭作用, 从而分散电荷, 提高含能化合物的稳定性。以氧化偶氮呋咱化合物为例,

AOF-I 的所有偶氮基的 $N=N$ 键键长约为 1.28 nm, 偶氮基和呔唑环之间的 $C-N$ 键键长介于 1.37 ~ 1.44 nm, 而偶氮基和硝基之间的 $N-N$ 键键长约为 1.49 nm, 键长较长, 受外界条件刺激, 可能为较易断裂的键; AOF-II 分子中, 偶氮基和三硝甲基的碳原子之间的 $C-N$ 键键长约为 1.49 nm, 而碳原子和硝基之间的 $C-N$ 键键长约为 1.55 nm, 表明, $C-NO_2$ 较 $C-N(O)=N$ 更易断裂; AOF-III 中氟原子对 $C-N$ 键的键长影响较小, $C-NO_2$ 和 $C-N(O)=N$ 中 $C-N$ 键键长分别约为 1.50 nm 和 1.55 nm。AOF-I 中硝基氧化偶氮基团中由 $N-N(O)=N$ 构成的平面和呔唑环的夹角为 47.8° , AOF-II 和 AOF-III 中由 $C-N(O)=N$ 构成的平面和呔唑环的夹角接近 0° , 可见, 多硝甲基氧化偶氮基团和呔唑环具有较好的电子共振作用, 多硝甲基氧化偶氮呔唑化合物在稳定性方面可能优于硝基氧化偶氮呔唑化合物。

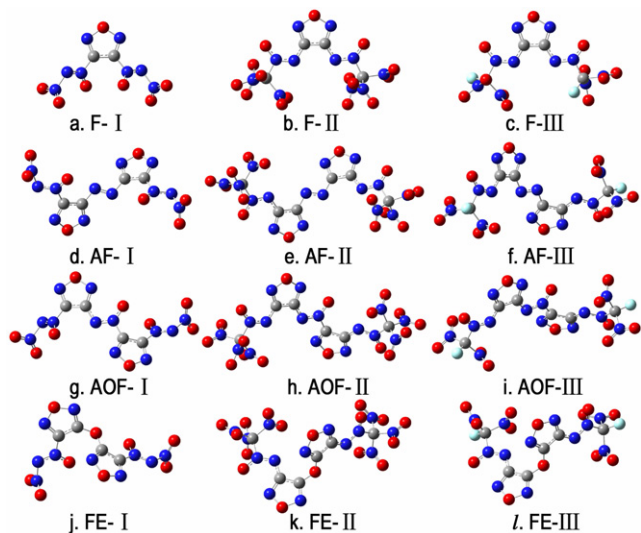


图3 几何构型

Fig.3 Geometric configuration

3.2 静电势分析

分子静电势和分子反应性、分子间相互作用具有

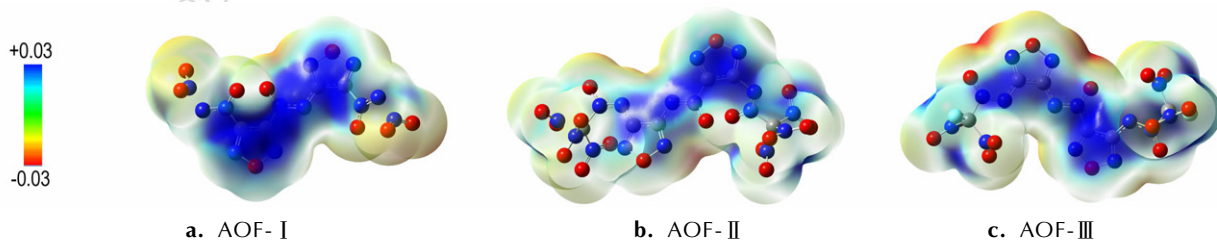


图4 AOF-I、AOF-II 和 AOF-III 的静电势图

Fig.4 Electrostatic potential of AOF-I, AOF-II and AOF-III

重要的相关性, 通过可视化的静电势图可对化合物的含能性质进行定性判断, 同时, 通过统计分析, 获得静电势参数可进一步用于计算化合物的密度、生成焓、感度等性能。

在 B3LYP/6-31G** 水平下, 得到了化合物在 $0.001 \text{ electron} \cdot \text{bohr}^{-3}$ 电子密度等值面上的三维静电势分布示意图(图4以氧化偶氮呔唑化合物为例), 并利用 Multiwfn3.0.1 程序, 对正负静电势区域的面积和强度进行了统计, 结果列于表1。从图4可见, 化合物的正静电势主要分布在中心呔唑环和桥联的偶氮基团上, 负静电势主要分布在周围的硝基和氧化偶氮基团的氧原子。Klapötke 等人^[22]认为在含能体系中, 正静电势区域所占的面积比例要大, 而且强度要大于负静电势区域。由表1可知, 12种呔唑含能化合物的正静电势区域的面积和强度均大于负静电势区域的面积和强度, 表现出含能材料所特有的静电势分布特性。

3.3 能量性能

对12种呔唑化合物的理论密度(ρ)、固相生成焓($\Delta_f H_{(s,M,298K)}^\ominus$)、氧平衡(OB)、理论爆速(D)、理论爆压(p)进行了理论计算, 结果见表2和图5。

由表2和图5中数据可见, 将12种呔唑含能化合物密度的计算值和 AF-I、FE-I 的实测值^[23-24]进行对比, 发现误差 $< 3\%$, 表明所采用的计算方法可靠。对于每种桥联结构的呔唑化合物而言, 通过将硝基和氧化偶氮进行组合构建的含能基团均具有较高的密度, 且存在如下顺序: $\text{III} > \text{II} > \text{I}$, 和硝基氧化偶氮基团相比较, 三硝甲基氧化偶氮基团可使呔唑化合物的密度提高约 $0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 以氟替代硝基, 可使密度略有提高。可见, 在呔唑环上构建三硝甲基氧化偶氮基团和氟二硝甲基氧化偶氮基团, 是一种设计合成密度大于 $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 高能量密度化合物的有效途径。通过对比不同的桥联结构, 发现, 通过氧化偶氮基团相连的呔唑化合物普遍具有较高的密度, 该结果和 Shreeve 等人^[23]的研究结果较为一致。

表 1 12 种呋咱含能化合物静电势参数

Table 1 Electrostatic potential parameters for 12 kinds of urazan energetic compounds

compound	A	σ_+	ν	$\nu\sigma_{\text{tot}}^2$	As ⁺	As ⁻	Vs ⁺	Vs ⁻
F-I	222.58	127.30	0.0915	12.97	118.089	104.496	14.357	-7.086
F-II	353.68	91.93	0.1093	11.49	201.337	152.339	12.115	-4.411
F-III	318.70	95.03	0.1378	15.68	175.366	143.333	13.278	-5.756
AF-I	305.04	125.67	0.0992	14.04	167.887	137.155	14.660	-7.124
AF-II	436.25	92.42	0.1221	13.15	240.770	195.485	12.677	-4.971
AF-III	375.74	95.62	0.1537	18.13	213.233	162.505	13.543	-6.443
AOF-I	310.61	134.95	0.1068	16.41	167.220	143.393	15.417	-7.508
AOF-II	426.06	106.16	0.1344	13.31	244.202	181.854	11.281	-5.264
AOF-III	405.98	98.43	0.1658	20.66	215.861	190.118	13.621	-7.071
FE-I	284.30	122.31	0.1030	14.26	163.817	120.484	13.954	-7.231
FE-II	418.98	92.63	0.1143	12.19	245.781	173.202	12.507	-4.560
FE-III	383.32	87.64	0.1432	15.18	210.083	173.237	13.034	-6.071

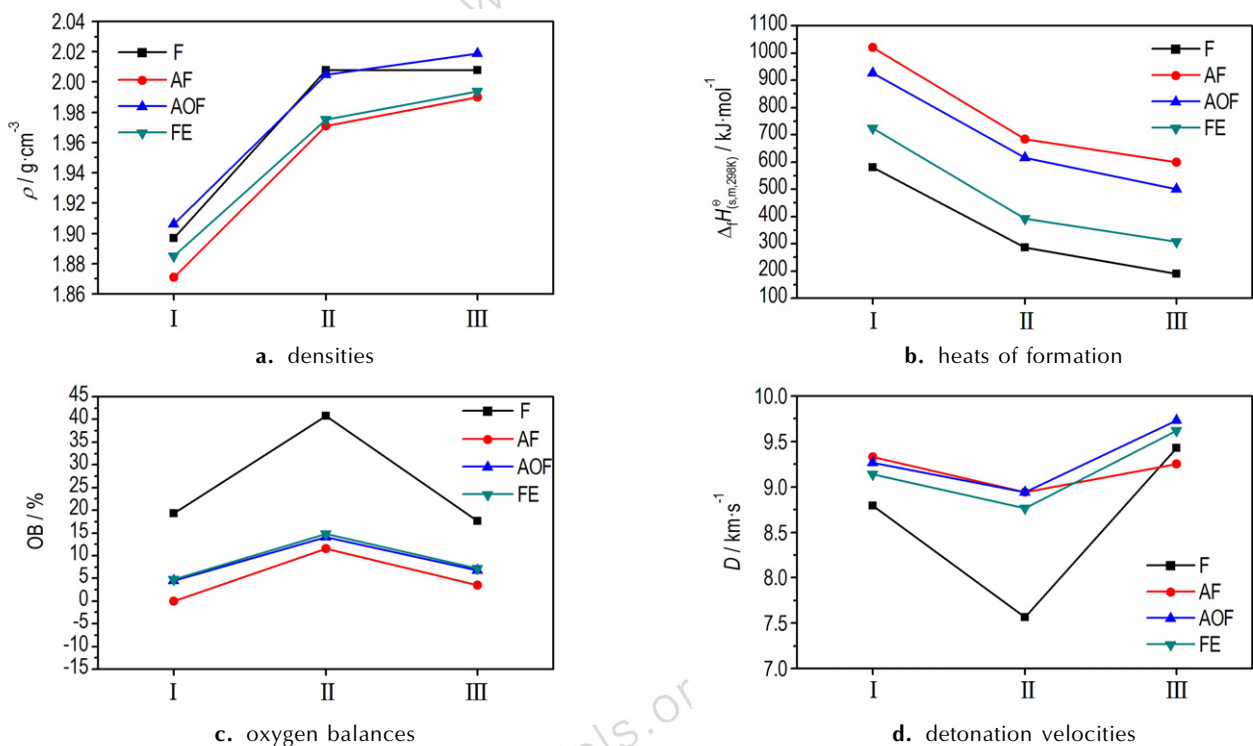


图 5 呋咱化合物的密度、生成焓、氧平衡和爆速

Fig. 5 Densities, enthalpies of formation, oxygen balances and detonation velocities of furazan compounds

呋咱环自身的生成焓较高,以其为结构单元构建的含能化合物均有较高的生成焓,由图中结果可见,12种化合物的生成焓均大于 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,储存的化学能较高,有助于提高爆轰过程中的爆热。通过对比,可以发现桥联结构与生成焓的大小关系顺序为 $\text{AF} > \text{AOF} > \text{FE} > \text{F}$; 含能基团与生成焓的大小关系顺序为 $\text{I} > \text{II} > \text{III}$ 。

三种含能基团均具有较高的氧含量,使得12种呋咱化合物的氧平衡均 ≥ 0 ,桥联结构与氧平衡的大小关系顺序为 $\text{F} > \text{FE} \approx \text{AOF} > \text{AF}$; 含能基团与氧平衡的大小

关系顺序为 $\text{II} > \text{III} \approx \text{I}$ 。其中, F-II的氧平衡高达 40.73%, 高于目前常用的高氯酸铵 (AP, 27.23%)、二硝酰胺铵 (ADN, 25.80%)、硝酸铵 (AN, 20.00%)、硝仿肼 (HNF, 13.00%) 等离子型氧化剂,是一种含氧量极高的分子型氧化剂。

爆速和爆压是含能化合物爆轰性能重要的表现参数,受密度、生成焓、氧平衡以及分子组成的影响。含能基团与爆速、爆压的大小关系顺序为 $\text{III} > \text{I} > \text{II}$, 氟二硝甲基氧化偶氮基团构建的含能化合物均表现出较高的爆轰性能, AOF-III的爆速高达 $9.735 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆

压高达 44.90 GPa, 能量水平高于 CL-20。含能基团中具有最高氧平衡的 II 反而使爆速急剧下降, 同样, 氧平衡普遍较高的呋喃(F)结构化合物的爆速也较低, 可能是其较高的氧含量使得爆轰过程中产生二氧化碳、水等完全氧化产物, 虽然放热较大, 但是做工介质较少, 难以产生较高的爆轰作用, 而且, 大量氧元素剩余, 难以发挥其能量潜能, 将其和氧含量较低的含能材料配合使用, 有可能进一步提高爆轰性能。

表 2 12 种呋喃含能化合物的能量性能

Table 2 Energy performances of 12 kinds of furazan energetic compounds

compound	ρ /g · cm ⁻³	$\Delta_f H_{(s,M,298K)}^\circ$ /kJ · mol ⁻¹	OB /%	D^0 /km · s ⁻¹	p /GPa
F-I	1.897	580.18	19.35	8.794	36.05
F-II	2.008	286.15	40.73	7.568	27.58
F-III	2.008	188.59	17.58	9.425	41.97
AF-I	1.871 (1.874 ^[23])	1021.17	0.00	9.327	40.24
AF-II	1.971	683.15	11.59	8.944	38.12
AF-III	1.990	598.68	3.48	9.252	40.24
AOF-I	1.906	925.58	4.44	9.263	40.12
AOF-II	2.005	614.38	14.08	8.944	38.48
AOF-III	2.019	500.37	6.72	9.735	44.90
FE-I	1.885 (1.845 ^[24])	724.11	4.82	9.141	38.83
FE-II	1.975	392.62	14.81	8.762	36.63
FE-III	1.994	306.65	7.14	9.621	43.56

3.4 安全性能

含能化合物是否具有可接受的安全性能将是影响其应用的关键因素, 考察了含能基团和桥联结构对呋喃含能化合物的热稳定性和撞击感度的影响。

判断含能化合物热稳定性较为常用的一种方法是比较具有最小键级的化学键的键离解能(BDE)。对 12 种呋喃化合物优化构型的自然键级轨道(NBO)分析得到具有最小键级的化学键, 并分别计算了这些化学键的 BDE, 计算结果列于表 3 和图 6a 中。

由表 3 和图 6a 可见, 12 种呋喃化合物中的最弱键均为和硝基直接相连的化学键, 而且桥联结构对 BDE 的影响较小, 含能基团与 BDE 大小顺序关系为 III > II > I。硝基氧化偶氮基团具有最低的 BDE, BDE 约为 117 ~ 119 kJ · mol⁻¹, 三硝甲基氧化偶氮基团和氟二硝甲基氧化偶氮基团中, 通过引入碳原子, 构建了具有较稳定化学键的 C—N 键, 热稳定性得以改善, 同时, 以一个氟原子取代硝基后使稳定性进一步提高。根据肖鹤鸣等^[24]提出的判断高能量密度化合物稳定性的定量标准, 若 BDE > 120 kJ · mol⁻¹, 则认为满足品

优高能量密度化合物的稳定性要求。三硝甲基氧化偶氮呋喃及氟二硝甲基氧化偶氮呋喃化合物的 BDE 均大于 120 kJ · mol⁻¹, 而且, 氟二硝甲基氧化偶氮呋喃化合物具有高于三硝甲基氧化偶氮呋喃的热稳定性。

表 3 呋喃化合物最弱键及键离解能

Table 3 The weakest bonds and corresponding BDEs of furazan compounds

compound	weakest bond	BDE/kJ · mol ⁻¹	H_{50} /cm
F-I	N—N(O ₂)	117.35	18
F-II	C—N(O ₂)	124.67	22
F-III	C—N(O ₂)	156.74	29
AF-I	N—N(O ₂)	118.44	20
AF-II	C—N(O ₂)	123.44	25
AF-III	C—N(O ₂)	157.93	33
AOF-I	N—N(O ₂)	117.20	21
AOF-II	C—N(O ₂)	123.54	28
AOF-III	C—N(O ₂)	157.55	36
FE-I	N—N(O ₂)	117.23	21
FE-II	C—N(O ₂)	123.93	24
FE-III	C—N(O ₂)	155.75	31

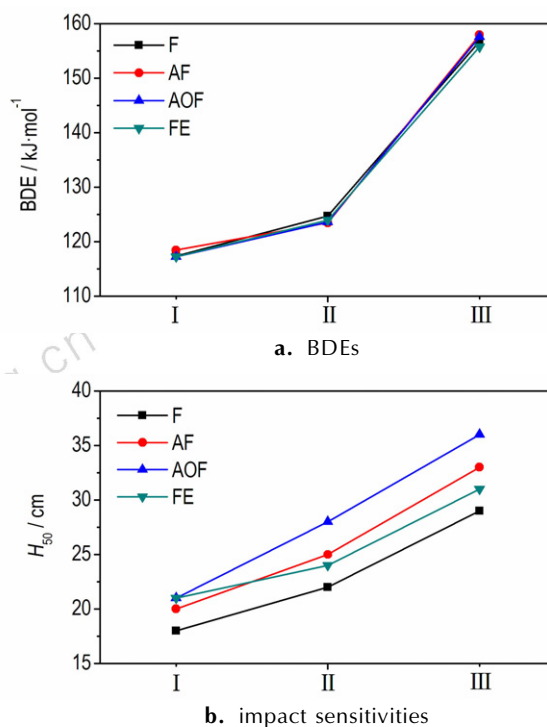


图 6 呋喃化合物的键离解能和撞击感度

Fig. 6 BDEs and impact sensitivities of furazan compounds

根据静电势参数计算出 12 种呋喃化合物的撞击感度^[21], 以特性落高 H_{50} 表示, H_{50} 值越大, 撞击感度越低, 结果见表 3 和图 6b。结果表明, 以氧化偶氮进行

桥联的呔唑化合物具有较高的特性落高值,安全性能较好。硝基氧化偶氮基团会提高呔唑化合物的撞击感度,而氟二硝甲基氧化偶氮基团则有助于降低呔唑化合物的撞击感度。通过和 BDE 数据进行比较,可见,具有相同呔唑母体结构的化合物,最弱键的断裂难易程度和撞击感度具有一定的相关性,BDE 值越大,撞击感度越低。AOF-Ⅲ的 BDE 值为 $157.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H_{50} 为 36 cm,表现出较好的热稳定性和低于 RDX (H_{50} 为 26 cm)^[21] 的撞击感度性能。

4 结 论

(1) 呔唑环和硝基、多硝甲基分别处于偶氮键的反式位置,为较为稳定的构型;和硝基直接相连的 N—N 键和 C—N 键的键长明显大于其它化学键,可能为较易断裂的键;多硝甲基氧化偶氮基团和呔唑环的共面性优于硝基氧化偶氮基团,表明其稳定性更佳。

(2) 正静电势主要分布在中心呔唑环和桥联的偶氮基团上,负静电势主要分布在周围的硝基和氧化偶氮基团的氧原子,且正静电势区域的面积和强度均大于负静电势区域的面积和强度,表现出含能材料所特有的静电势分布特性。

(3) 对于四种呔唑母体结构,三硝甲基氧化偶氮基团及氟二硝甲基氧化偶氮基团均可大幅提高化合物的密度和氧平衡,氟二硝甲基氧化偶氮呔唑化合物具有较高的爆速 ($>9400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) 和爆压 ($>41 \text{ GPa}$),能量水平较高,热稳定性和撞击感度也优于硝基氧化偶氮呔唑和三硝甲基氧化偶氮呔唑化合物。

(4) 理论计算结果表明,3,3'-双(氟二硝甲基氧化偶氮基)-4,4'-氧化偶氮呔唑(AOF-Ⅲ)的密度为 $2.019 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,氧平衡为 6.72%,爆速为 $9.735 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压为 44.90 GPa,最弱键键离解能为 $157.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,特性落高为 36 cm,表现出优良的综合性能,是一种具有应用潜力的高能量密度材料。

参考文献:

- [1] 邱玲,许晓娟,肖鹤鸣. 多硝基立方烷的合成、结构和性能研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 262-268.
 QIU Ling, XU Xiao-juan, XIAO He-ming. Review on synthesis, structure and performance of polynitrocubanes[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 262-268.
- [2] 庞思平,申帆帆,吕芑浩,等. 六硝基六氮杂异伍兹烷合成工艺研究进展[J]. 兵工学报, 2014, 5: 725-732.
 PANG Si-ping, SHENG Fan-fan, LV Fan-hao, et al. Research progress in synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Acta*

Armamentarii, 2014, 5: 725-732.

- [3] 何玲,董琳琳,张光全,等. 呔唑并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(FTDO)分子结构及性质的理论研究[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 693-696.
 HE Ling, DONG Lin-lin, ZHANG Guang-quan, et al. Structure and properties of furazano[3,4-e]-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 693-696.
- [4] 翟连杰,王伯周,霍欢,等. 3,4-双(3-硝基呔唑-4-氧基)呔唑合成、晶体结构及热性能[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 18-22.
 ZHAI Lian-jie, WANG Bo-zhou, HUO Huan, et al. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of 3,4-Bis(3-nitrofurazan-4-oxy) furazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 18-22.
- [5] 刘宁,王伯周,李辉,等. 两种呔唑并[3,4-b]四唑并[1,2-d]吡嗪化合物的合成、晶体结构及热性能[J]. 含能材料, 2015 23(1): 13-17.
 LIU Ning, WANG Bo-zhou, LI Hui, et al. Synthesis, crystal structure and thermal properties of two furazano [3,4-b] tetrazolo [1,2-d] pyrazines[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015 23(1): 13-17.
- [6] 王伯周,翟连杰,廉鹏,等. 3,3'-二(氟偕二硝基)二呔唑基醚(FOF-13)新法合成[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 884-886.
 WANG Bo-zhou, ZHAI Lian-jie, LIAN Peng, et al. A novel synthesis of 3,3'-bis(fluorodinitromethyl) difurazanyl ether (FOF-13)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 884-886.
- [7] 付小龙,樊学忠,毕福强,等. 硝基呔唑/CMDB 推进剂能量特性[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 852-856.
 FU Xiao-long, FAN Xue-zhong, BI Fu-qiang, et al. Energy characteristics of CMDB propellants with Nitrofurazan compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 852-856.
- [8] Luk'yanov O A, Pokhvisneva G V, Ternikova T V, et al. Aliphatic α -nitroalkyl-ONN-azoxy compounds and their derivatives[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(10): 2063-2069.
- [9] Luk'yanov O A, Pokhvisneva G V, Ternikova T V, et al. α -Nitroalkyl-ONN-azoxyfurazanes and some of their derivatives[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2011, 60(8): 1703-1711.
- [10] Luk'yanov O A, Pokhvisneva G V, Ternikova T V, et al. 3,4-Bis(α -nitroalkyl-ONN-azoxy) furazans and some of their derivatives[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2012, 61(2): 360-365.
- [11] Luk'yanov O A, Pokhvisneva G V, Ternikova T V. Bis(nitro and polynitromethyl-ONN-azoxy) azoxyfurazans and some of their derivatives[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2012, 61(9): 1783-1786.
- [12] Luk'yanov O A, Parakhin V V, Pokhvisneva G V, et al. 3-Amino-4-(α -nitroalkyl-ONN-azoxy) furazans and some of their derivatives[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2012, 61(2): 355-359.
- [13] 田均均,张庆华,李金山. 含能分子合成最新进展[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 1-9.
 TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan. Recent advances in energetic molecule synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 1-9.
- [14] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *Journal of Chemistry Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [15] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analy-

- zer[J]. *J Comput Chem*, 2002, 33: 580–592.
- [16] 林梦海. 量子化学计算方法与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- LIN Meng-hai. Computational methods and applications of quantum chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [17] Rice B M, Byrd E F C. Evaluation of electrostatic descriptors for predicting crystalline density[J]. *J Comput Chem*, 2013, 34: 2146–2151.
- [18] Larry A. Curtiss, Krishnan Raghavachari, Paul C. Redfern, et al. Gaussian-3 G3 theory for molecules containing first and second-row atoms[J]. *J Chem Phys*, 1998, 109(18): 7764–7776.
- [19] Politzer P, Murray J S, Grice M E, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation[J]. *Mol Phys*, 1997, 91: 923–928.
- [20] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation. I. a simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23–35.
- [21] Pospíšil M, Vavra P, Concha M C, Murray J S, Politzer P. A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds[J]. *J Mol Model*, 2010, 16: 895–901.
- [22] Hammerl A, Klapötke T M, Noeth H, et al. Synthesis, structure, molecular orbital and valence bond calculations for tetrazole azide, CHN₇[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28: 165–173.
- [23] Jiaheng Zhang, Jean'ne M. Shreeve. 3, 3'-Dinitroamino-4, 4'-azoxyfuran and its derivatives an assembly of diverse N-O building blocks for high-performance energetic materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(11): 4437–4445.
- [24] 肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲. 高能量密度材料的理论设计[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- XIAO He-ming, XU Xiao-uan, QIU Lin. Theoretical design for high energetic materials[M]. Beijing: Science Press, 2008.

Theoretically Study on the Detonation and Safety Properties of Energetic Derivatives Based on Polynitromethylazoxyfuran

BI Fu-qiang^{1,2}, WANG Yu¹, WANG Bo-zhou^{1,2}, ZHANG Jia-rong¹, ZHANG Jun-lin¹, ZHAI Lian-jie¹, LI Xiang-zhi¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: To investigate the detonation and safety properties of energetic derivatives of polynitromethylazoxyfuran, the effects of nitroazoxy, trinitromethylazoxy and fluorodinitromethylazoxy etc energetic groups on the geometric configuration, electrostatic potential distribution, density, enthalpy of formation, oxygen balance, detonation velocity, detonation pressure, bond dissociation energy and impact sensitivity of furazan, azofurazan, azoxyfuran and furazan ether compounds were compared and studied at the B3LYP/6-31G** basis set level based on B3LYP method of density functional theory. Results show that trinitromethylazoxy and fluorodinitromethylazoxy can greatly improve the density and oxygen balance of furazan derivatives, fluorodinitromethylazoxy can also greatly improve the detonation velocity and detonation pressure of furazan derivatives and has good thermal stability and impact sensitivity. Based on theoretical calculation results of 12 kinds of furazan energetic derivatives, a high energy density compound 3, 3'-bis(fluorodinitromethylazoxy)-4, 4'-azoxyfuran is selected and its density is 2.019 g·cm⁻³, detonation velocity is 9.735 km·s⁻¹, detonation pressure is 44.90 GPa, characteristic drop height is 36 cm.

Key words: polynitromethylazoxyfuran derivatives; detonation and safety properties; theoretical study

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.005