

文章编号: 1006-9941(2000)04-0149-06

六硝基六氮杂异伍兹烷气相热解 引发反应的理论研究

张 骥, 肖鹤鸣, 贡雪东, 李金山

(南京理工大学化学系, 江苏 南京 210094)

摘要: 运用量子化学中非限制性 Hartree - Fock 自洽场 PM3 (UHF - SCF - PM3) 分子轨道 (MO) 方法计算研究了与六硝基六氮杂异伍兹烷 (HNIW) 的 α 、 β 、 γ 、 ϵ 和 δ 五种晶型相对应的化合物分子的气相热解引发反应, 求得反应过渡态、活化能和位能曲线, 揭示了反应中体系几何、能量和原子上电荷的递变规律。发现标题物与通常的非笼状硝胺类爆炸物遵循类似的热解引发反应机理。讨论了反应活化能和撞击感度的关系。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷 (HNIW); 热解; PM3 法; 活化能; 撞击感度

中图分类号: O613.61

文献标识码: A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷 (HNIW, 即 CL - 20) 是具有立体笼状结构的新型高能密度化合物, 1987 年由美国首先合成^[1] 出来, 其能量密度高, 热安定性较好, 潜在应用价值很大, 已成为当前的研究热点^[1-13]。HNIW 由六个硝基连接到六氮杂异伍兹烷六个桥氮原子上构成, 六个硝基相对于五元环和六元环的空间指向 (以及空间堆积) 决定了 HNIW 的晶型结构。根据计算并考虑空间位阻, HNIW 可能有 13 种晶型异构体。目前, 在常温常压下已获得 α 、 β 、 γ 和 ϵ 四种晶型, 其中 α 和 γ 仅晶格堆积不同、在气相时具有相同分子结构, 而 δ 晶型出现在 HNIW 分解温度附近 (约 203 °C)^[4]。它们的分子结构见图 1。

对 HNIW 的理论研究只有其分子结构的静态计算报道^[8-11]。本文用 UHF - PM3 - MO 法求得与其五种晶型对应的不同构象的热解引发反应的过渡态、活化能和位能曲线。从理论上比较了 HNIW 与其它炸药的感度相对大小, 并认为通常的非笼状硝胺类爆炸物气相热解引发反应始于 N - N 键均裂 (生成两个自由基) 这一机理同样适用于 HNIW。

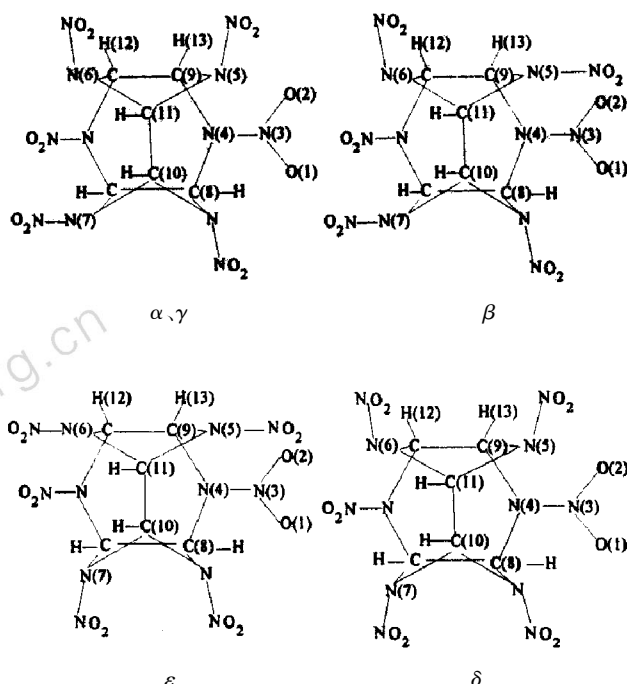


图 1 HNIW 五种晶型的分子结构和部分原子编号

Fig. 1 Molecular structures and the numberings of some atoms for five polymorphs of HNIW

2 计算方法

因 HNIW 分子较大, 以严格的 ab initio 或 DFT 方

收稿日期: 2000-04-11; 修回日期: 2000-09-06

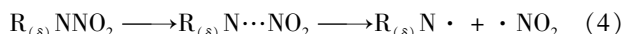
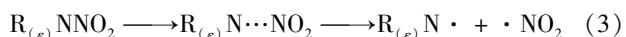
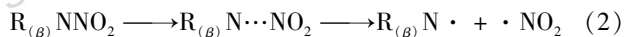
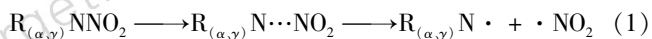
基金项目: 中国工程物理研究院科学技术基金资助项目 (99050330)

作者简介: 张骥 (1964 -), 男, 博士生, 从事分子材料学研究。

法进行动态计算较困难;而用限制性 Hartree - Fock 方法(RHF)计算均裂反应,只得到能量一直上升并趋于平缓的曲线,而得不到过渡态^[14-16]。此外,笔者曾采用 PM3 和 AM1 两种半经验 MO 法^[17,18] 计算过 HNIW 五种晶型下的化合物,在与实验结果^[3,19] 进行比较后发现,尽管 AM1 计算分子几何和电子结构优于 PM3,但用 PM3 计算生成热远比 AM1 好。笔者根据先前工作^[20-23] 选用了 Mopac 6.0 程序包中 UHF - SCF - PM3 MO 方法加以研究。

非笼状硝胺类爆炸物的热解机理已有文献总结,其气相热解引发反应步骤通常认为是 N—N 键均裂、生成两个自由基^[24]。从图 1 可见,HNIW 五种晶型的分子中 N—N 键全部位于笼环的侧链上,但各分子中笼环上均具较大张力,笼环上 C—C 和 C—N 键也可能

断裂。为推测热解引发键加以理论计算,参照表 1 给出的 PM3 静态计算结果,发现在 HNIW 的各类键中以 N—N 键的键级最小、最弱,加之考虑到非笼状硝胺化合物的热解机理,我们对以下 HNIW 五种晶型所对应化合物分子中键级最小的 N—N 键均裂(形成两个自由基)反应进行了研究。



式中,R 代表五种晶型分子中各去掉一个 NNO₂ 基团后的组成,其右下方字母表示 HNIW 晶型。因 α 和 γ 两种晶型的分子结构相同,故用 $R_{(\alpha,\gamma)}$ 统一表示。

表 1 HNIW 五种晶型的分子中各类键的 Wiberg 键级变化范围 (PM3 结果)

Table 1 The variation ranges of Wiberg bond order of molecules in the five polymorphs of HNIW (PM3 results)

C—C	C—H	C—N	N—O	N—N
0.8940 ~ 0.9201	0.9112 ~ 0.9178	0.8964 ~ 0.9564	1.4701 ~ 1.4762	0.8131 ~ 0.8486

计算中反应物和产物的构型均采用 EF 方法优化。以 N—NO₂ 基团中两个 N 原子间距离为反应坐标,0.01 nm 为间距,拉伸各晶型分子中最弱的 N—N 键求得各单点的优化几何和生成热,再用反应坐标上各点对应的生成热作出位能曲线。位能曲线上的最高点即为过渡态。过渡态用 NLLSQ 方法优化,并由 Hessian 力常数矩阵中仅有一个负本征值所确证,计算中所有收敛精度均取程序内定值,全部计算在本室同创 586 微机上完成。

3 结果和讨论

3.1 分子几何构型的递变

表 2 给出上述四个气相热解引发反应中反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)的主要几何参数。参照图 1 可见,在反应物中 N4、N3、O1 和 O2 近于同面,N3 近似取 sp^2 杂化,键角 O1N3O2 约 130°,O1—N3 键长约为 0.119 nm。随着 N3—N4 键的拉长,在 0.21 ~ 0.22 nm 时体系处于过渡态,键角 O1N3O2 增大到 136°左右,笼环上的键角 C9N4C8 略有增大,O1—N3 键长缩小为 0.118 nm。反应坐标(N3—N4 间距)继续增长至 0.34 ~ 0.37 nm 时,优化得到产物的几何构型,键角 O1N3O2 增至 137°,O1—N3 键长变化很小,在反应

(1)、(2)和(3)中,二面角 N4N3O1O2 由接近 180°(反应物和过渡态)分别递减为 102.3°、91.8°和 68.9°(产物),这说明三个反应在过渡态后硝基发生了扭转;但对于反应(4),二面角 N4N3O1O2 在反应物、过渡态和产物中分别为 179.3°、-174.8°和 -173.8°,表明随着反应的进行,硝基 - NO₂ 构型变化甚微。

3.2 原子上净电荷的递变

为详细、直观地考察反应中原子上净电荷的递变规律,以 β 晶型对应的反应(2)为例,表 3 列出 5 种原子上净电荷随反应坐标(N3—N4 间距)的变化,图 2 是对应的变化曲线。由图可看出,当反应坐标从 0.156 nm 变至 0.190 nm 时,N3 原子上正电荷仅减小 0.013e,N4 原子上负电荷仅增加 0.088e;但当反应坐标从 0.190 nm 变化至 0.216 nm 时,N3 和 N4 原子上净电荷由 1.297e 和 -0.492e 突变为 0.887e 和 -0.125e,即分别变化了 0.410e 和 0.367e,而反应过渡态正处于这一突变之中;此后随反应进行 N3 和 N4 原子上净电荷变化均较小,曲线趋于平缓,直至产物分别稳定在 0.833e 和 -0.077e。反应产物两基团中各原子的净电荷之和均为零,表明反应确是生成了两个自由基。与 N3 和 N4 原子相比,硝基上的 O1 原子以及在笼环上并与均裂键直接相连的 C9 原子即使在接近过渡态

时净电荷变化均较小;而距离均裂键较远的其它原子上净电荷,在整个热解过程中几乎没有什么变化。

总之,反应中均裂键上原子净电荷变化最显著,而

与均裂键直接相连的有关原子净电荷变化相对较小,其它原子净电荷几乎无变化。另三个反应也具相似变化规律。

表2 UHF-PM3法求得的HNIW五种晶型气相热解引发反应中反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)的主要几何参数

Table 2 Selected geometrical parameters of reactants, transition states and products

for the pyrolysis initiation reactions of five polymorphs of HNIW obtained by the UHF-PM3 method in gas phase

几何参数	反应(1)			反应(2)			反应(3)			反应(4)		
	R	TS	P	R	TS	P	R	TS	P	R	TS	P
O1—N3/■	1.194	1.180	1.181	1.196	1.184	1.181	1.191	1.180	1.180	1.198	1.180	1.181
N3—N4/■	1.567	2.192	3.607	1.564	2.156	3.636	1.583	2.186	3.720	1.550	2.173	3.473
N4—C9/■	1.494	1.465	1.459	1.483	1.463	1.459	1.488	1.463	1.457	1.495	1.479	1.461
C10—C11/■	1.577	1.580	1.579	1.576	1.576	1.578	1.580	1.581	1.582	1.580	1.583	1.581
O1N3O2/(°)	129.5	136.0	137.9	130.6	135.7	137.3	131.1	136.3	137.4	130.2	136.1	138.0
O1N3N4/(°)	114.3	111.5	94.9	115.1	111.4	85.1	113.8	112.0	95.0	116.0	109.9	107.4
C9N4C8/(°)	115.3	116.5	117.3	115.9	116.3	116.9	115.3	116.4	117.1	107.5	108.0	108.7
N4N3O1O2/(°)	176.5	168.4	102.3	175.9	161.7	91.8	-175.2	-162.4	-68.9	179.3	-174.8	-173.8
O1N3N4C9/(°)	-169.3	-142.4	36.7	146.9	145.4	160.4	164.9	156.7	128.5	-123.2	-99.5	76.1
N3N4C9C8/(°)	-142.6	-143.3	-167.6	-158.0	-153.9	-163.3	149.4	148.2	147.6	142.5	139.8	-176.8

表3 反应(2)中5种原子上净电荷随N3—N4原子间距离的变化

Table 3 The changes of net charges of five kinds of atoms over N3—N4 distance in reaction (2)

原子	N3—N4 距离/ 10^{-1} nm										
	1.56	1.70	1.90	2.16	2.30	2.50	2.80	3.10	3.40	3.64	4.00
O1	-0.522	-0.479	-0.417	-0.425	-0.427	-0.427	-0.427	-0.427	-0.420	-0.417	-0.419
N3	1.310	1.300	1.297	0.887	0.850	0.844	0.851	0.845	0.830	0.833	0.832
N4	-0.404	-0.434	-0.492	-0.125	-0.102	-0.099	-0.102	-0.085	-0.090	-0.077	-0.077
C9	0.063	0.063	0.065	0.001	-0.002	0.000	0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001
H13	0.138	0.131	0.121	0.143	0.147	0.144	0.146	0.143	0.144	0.143	0.144

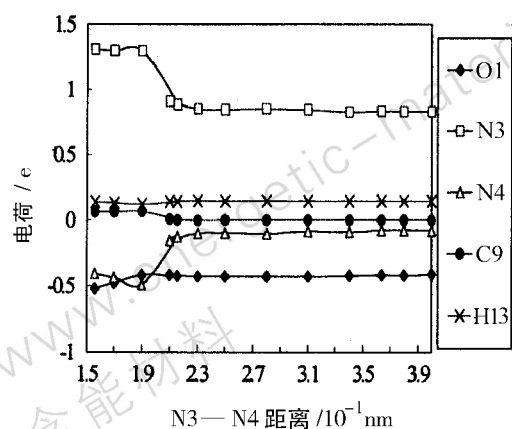


图2 反应(2)中随着N3—N4距离增长部分原子上净电荷的变化曲线

Fig. 2 The curves of net charges of some atoms over N3—N4 distance in reaction (2)

3.3 热解反应位能曲线

表4给出四个反应中反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)的生成热以及各反应经零点能校正的活化能。根据生成热(平行地即分子总能量)随反应坐标的变化可得位能曲线(图3)。从图3和表4可见,对于反应(2),反应物生成热为 $453.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,随着N—NO₂键的拉长,反应体系的生成热逐渐增大,当反应坐标为 0.216 nm 时对应于过渡态,体系的生成热达到最大值 $560.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;其后,随着反应进行,生成热逐渐变小,直至产物生成热为 $520.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。与反应物相比,产物生成热增大 $67.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,为吸热反应。图3中反应(1)、(3)和(4)的位能曲线与反应(2)很接近,若干点几近重合;此外,各过渡态均处于反应坐标 $0.215 \sim 0.219 \text{ nm}$ 范围内,且均为吸热

反应。这表明对应于 HNIW 的 α 、 β 、 γ 、 ε 和 δ 五种晶型的气相热解引发反应,其能量变化规律很相似,这是由于它们的气相分子间彼此互成构象、分子结构非常接近所致。

表 4 HNIW 气相热解引发反应中反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)的生成热以及各反应的活化能

Table 4 Heat of formation for reactants, transition states and products and activation energy for the pyrolysis initiation reactions of HNIW in gas phase

	生成热			活化能 ¹⁾
	R	TS	P	
反应(1)	457.24	567.97	531.01	100.04
反应(2)	453.24	560.56	520.38	97.77
反应(3)	462.60	572.88	534.20	99.91
反应(4)	466.72	569.24	532.73	92.91

注: 1) 活化能均经零点能校正

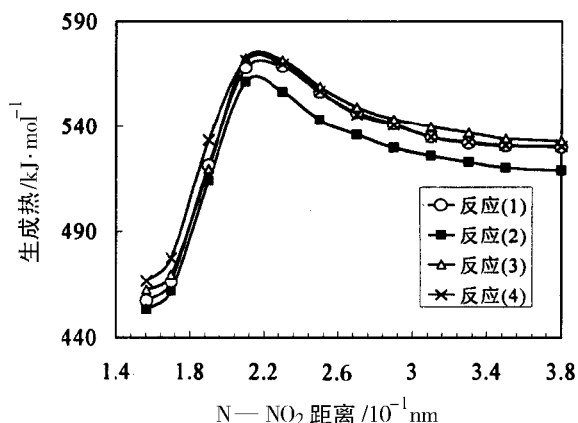


图 3 UHF-PM3 法计算得到的 HNIW 五种晶型气相热解引发反应的位能曲线

Fig. 3 The potential curves for the pyrolysis initiation reaction of five polymorphs of HNIW calculated by the UHF-PM3 method in gas phase

3.4 热解活化能和撞击感度

多数研究者认为,硝基化合物热解引发反应步骤为较慢的一级均相裂解并决定整个热解反应的速率^[24]。热解引发反应活化能决定该步骤进行的难易,进而可判断整个热解反应速率的大小。比较表 4 中四个反应的活化能可见:反应(1)和(3)的活化能相对较大(100.04 kJ·mol⁻¹和 99.91 kJ·mol⁻¹),预示对应于 α 、 γ 和 ε 三种晶型的气相热解反应相对较难;而反应(4)的活化能最小(92.91 kJ·mol⁻¹),说明 δ 晶型对应的气相热解最易; β 对应的气相热解难易程度

居中。

感度是衡量炸药性能优劣的重要指标。我们曾以气相热解引发反应活化能判别结构相似系列爆炸物撞击感度的相对大小,活化能越低,感度越高^[20-23]。由表 5 可见,三种常见炸药 TATB、DATB 和 TNT 的气相热解引发反应活化能^[21, 25]与其感度^[26]之间存在着平行关系;而与 HNIW 五种晶型对应的气相热解引发反应活化能均低于这三种常见炸药的活化能,因而可推断 HNIW 五种晶型的感度均高于这三种炸药,这与表 5 所列实验数据^[13]一致,表明本文计算结果与实验相符。

表 5 HNIW 五种晶形和三种常见炸药的撞击感度($H_{50\%}$)^[26, 13]及对应气相热解引发反应的活化能^[21, 25]

Table 5 The impact sensitivity (H_{50})^[26, 13] and the activation energy^[21, 25] for pyrolysis initiation reactions in gas phase of the five polymorphs of HNIW and three explosives

化合物	撞击感度 H_{50}/m	活化能/kJ·mol ⁻¹
α	0.21	100.04
β	0.24	97.77
γ	0.25	100.04
ε	0.27	99.91
δ	—	92.91
TATB	≥ 3.20	157.21
DATB	3.20	140.40
TNT	1.6	114.50

比较 HNIW 五种晶型对应的气相热解引发反应活化能和实测感度,可预示 δ 晶型最易分解、感度最高,这与至今尚不能在常温常压下合成 δ 晶型的事实相符。至于 α 、 β 、 γ 和 ε 四种晶型所对应的气相热解引发反应活化能与它们撞击感度之间的平行关系不够理想,这是因为反应物分子间互成构象、结构很相似,活化能相差很小(最大差值仅 2.27 kJ·mol⁻¹);同时四种晶型的实测撞击感度也彼此接近(最大差值仅为 0.06 m)。在这种情况下,对于对实验条件很敏感的物质,显然不能仅以气相电子结构性质加以严格判别。

参考文献:

- [1] Nielsen A T. [R]. NWC-TP-8020, 1989.
- [2] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, Nichols A L. The thermal stability of the polymorphs of HNIW. Part 1 [J]. Prop. Explos. Pyrotech., 1994, 19: 19-25.
- [3] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷

- 四种晶型的晶体结构[J]. 火炸药学报, 1998(4): 41 - 43.
- [4] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, Nichols A L. The thermal stability of the polymorphs of HNIW. Part 2 [J]. Prop. Explos. Pyrotech., 1994, 19: 133 - 144.
- [5] 北京理工大学 CL-20 合成课题组. 高能量密度材料 CL-20 合成成功[R]. 八六三计划高技术新材料快报, 1994, 167(8).
- [6] Wardle B R, Hinshaw C J, Braithwaite P, et al. Synthesis of the caged nitramine HNIW (CL-20) [A]. Proceedings of the 27th ICT Conference on Propellants, Explosives and Pyrotechnics [C]. Karlsruhe, 1996.
- [7] Bottaro C J. Recent advance in explosives and solid propellants [J]. Chemistry and Industry, 1996, 4: 219 - 222.
- [8] Wang Y M. Theoretical study of the geometry and heat of formation of the N-nitro derivatives of hexaazaisowurtzitane [J]. Huoyao Jishu, 1993, 9(2): 35 - 43.
- [9] Wang Y M. Theoretical study of the molecular structure of energetic material HNIW [J]. Huoyao Jishu 1992, 8(4): 41 - 49.
- [10] Pivina T C, Tatyana S. Computer-assisted prediction of novel target high-energy compound [J]. Prop. Explos. Pyrotech., 1995, 20(3): 144 - 146.
- [11] 文忠, 田双河, 赵鹏骥, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷分子构型的理论研究 [J]. 含能材料, 1999, 7(3): 110 - 114.
- [12] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(3) [J]. 含能材料, 1999, 7(2): 49 - 52.
- [13] 欧育湘, 王才, 潘则林, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的感度 [J]. 含能材料, 1999, 7(3): 100 - 102.
- [14] 樊建芬, 肖鹤鸣, 李永红, 洪三国. 含 NO₂ 分子热解自由基机理的 UHF-AM1 研究 - (III) 硝胺及其甲基衍生物 [J]. 含能材料, 1995, 3(4): 1 - 6.
- [15] 肖鹤鸣, 江明. 硝基甲烷热解机理的量子化学研究 [J]. 化学学报, 1989, 47: 1164.
- [16] Ling Yue, Tang Zehua, Xiao Heming. Molecular orbital studies of the thermal decomposition mechanism of dimethylnitramine [J]. Prop. Explos. Pyrotech., 1992, 17: 116 - 119.
- [17] Dewar M J S, Thiel W [J]. J. Am. Chem. Soc., 1987, 99: 4899.
- [18] Stewart J J P. [J]. J. Comp. Chem., 1989, 10: 209.
- [19] AD A201416, 1988.
- [20] Xiao Heming, Fan Jianfen, Gong Xuedong. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. Part I: Simple model molecules containing NO₂ group [J]. Prop. Explos. Pyrotech., 1997, 22: 360 - 364.
- [21] Xiao Heming, Fan Jianfen, Gu Ziming, Dong Haishan. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds (3) Nitro derivatives of aminobenzenes [J]. Chemical Physics, 1998, 226: 15 - 24.
- [22] Fan Jianfen, Xiao Heming. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds (2): Nitro derivatives of benzene [J]. J. Mol. Struct. (Theochem), 1996, 365: 225 - 229.
- [23] Fan Jianfen, Gu Ziming, Xiao Heming. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds (4): Nitro derivatives of phenols [J]. J. Phys. Org. Chem., 1998, 11: 177 - 184.
- [24] 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.
- [25] 樊建芬. 含能材料热解和感度的 QM 研究及乙烯在沸石中扩散行为的 MD 模拟 [D]. 南京理工大学, 1997.
- [26] Kamlet M J, Adolph H G. The relationship of impact sensitivity with structure of organic high explosives. II. polynitroaromatic explosives [J]. Prop. Explos. Pyrotech., 1979, 4: 30 - 34.

Theoretical Study on Pyrolysis Initiation Reactions of Hexanitrohexaazaisowurtzitane in Gas Phase

ZHANG Ji, XIAO He-ming, GONG Xue-dong, LI Jin-shan

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The quantum-chemical UHF – SCF – PM3 MO method has been employed to calculate the pyrolysis initiation reactions of α , β , γ , ε and δ polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane in gas phase. Their transition states, activation energies, and potential energy curves have been obtained. The changes of the geometries, energies and atomic charges over these reactions are revealed. It is found that the mechanism of pyrolysis initiation reaction of titled compound is similar to that of usual non-caged nitramine explosives. In addition, the relationship between the activation energy and the impact sensitivity is also discussed.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW); pyrolysis; PM3 method; activation energy; impact sensitivity

隆重推荐国家级重点教材——

《耐热硝基芳烃化学》

《含能材料》编辑部向读者推荐最新出版的炸药专著——《耐热硝基芳烃化学》。该书由南京理工大学博士生导师吕春绪教授撰写,由兵器工业出版社出版,现已由《爆破器材》编辑部公开发行。

该书蕴含吕春绪教授多年丰富的教学经验和丰硕的科研成果,介绍了国内外炸药领域的最新成果及发展前景,内容翔实,数据可靠,是吕教授继《工业炸药》、《猛炸药化学及工艺学》、《硝化理论》之后又一部极具特色的专著,被列为普通高等教育“九五”国家级重点教材。可供从事这方面教学、科研、生产和应用的工程技术人员和院校师生参考。

耐热炸药(主要是耐热硝基芳烃)已广泛应用于深空宇航、深井射孔,耐热线型装药及耐热火工品领域中。该书以耐热硝基芳烃应用为主线,以“耐热炸药合成理论与实践”、“硝化理论”、“芳烃硝化”、“炸药化学及工艺学”以及“有机含能化合物”等为蓝本,在结构设计、性能计算上,均具有较强的理论性,有其独到之处。该书结合作者在耐热炸药合成及工艺,特别是在合成理论、硝酰阳离子反应研究中的成果,介绍了各种类型硝基芳烃,具有较好的完整性和系统性。书中列举的众多实例对生产实际具有重要的参考价值。

全书近 40 万字,共分 10 章 63 节,书末附有 270 篇主要参考资料。该书为 16 开本,每册定价 26 元,另加包装、挂号邮寄费 5 元,合计每册 31 元。请需要的读者速从邮局汇款至:南京理工大学化工学院《爆破器材》编辑部刘美娣老师收,款至即发书。邮编:210094,电话:025-4315530。