

文章编号: 1006-9941(2008)03-0280-05

氧桥多呋咱类化合物爆轰性能预估

葛忠学¹, 来蔚鹏¹, 廉 鹏¹, 王伯周¹, 薛永强²

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2. 太原理工大学应用化学系, 山西 太原 030024)

摘要:采用 B3LYP/6-31G 方法对二硝基链式氧桥多呋咱($C_{2n}N_{2n+2}O_{2n+3}$)($n=2\sim 7$) 体系及环式氧桥多呋咱($C_{2n}N_{2n}O_{2n}$)($n=2\sim 4,6$) 体系进行了结构全优化, 得到其稳定的几何构型; 采用 Monte-Carlo 方法预估了密度; 设计等键等电子反应计算了生成焓; 运用 Kamlet 公式预测了爆速、爆压和爆热。分析了两种体系中 n 的变化对其爆轰性能的影响规律。结果表明: (1) 二硝基链式或环式氧桥多呋咱结构中, 随着重复单元呋咱环数量的增加, 化合物爆轰性能参数(爆速、爆压和爆热等)呈现减少的趋势; (2) 当 n 相同时, 环式氧桥多呋咱比链式氧桥多呋咱更稳定。因此, 对于该类化合物应选择爆轰性能好的 4,4'-二硝基双呋咱醚($n=2$, 链式)及 1,4-二氧[2,3,5,6]二呋咱环己烷($n=2$, 环式)进行合成。

关键词:量子化学; 链式氧桥多呋咱; 环式氧桥多呋咱; 爆轰性能; B3LYP/6-31G 方法

中图分类号: O641; O642

文献标识码: A

1 引 言

现代火炸药的发展始终以“远程打击, 高效毁伤”为最终目标, 这就要求含能化合物具有高密度、高爆轰性能及高稳定性的特点。呋咱类化合物密度大多高于 $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 生成焓超过 $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[1], 且具有“无氢高氮”的特点, 这对于大幅度提高混合炸药的威力以及低特征信号推进剂和洁净推进剂能量具有重要的意义, 是目前世界上备受关注的高能材料之一。尤其是氧桥呋咱类化合物, 由于具有良好的热稳定性, 同时保持很高的能量密度, 成为“呋咱家族”的优秀成员, 目前, 国外已成功合成出了 4,4'-二硝基双呋咱醚^[2]。

量子化学由于其计算功能的强大性及准确性, 已成为计算化学物质性能的主要手段之一^[3-8]。2006 年张朝阳^[9]应用 Dmol³ 等软件计算了氧桥二硝基链式多呋咱的性能, 并与其它桥连呋咱(偶氮桥、氧化偶氮桥、硫桥、羰桥)进行了比较, 结果表明氧桥是二硝基链式多呋咱结构中对爆轰性能有利的连接基团。2007 年葛忠学等^[10]应用 Gaussian98 程序计算了氧桥呋咱 FOF-18 的性能, 结果表明 FOF-18 的爆轰性能与 CL-20 的接近。综上所述, 氧桥呋咱类化合物是很有潜力的高性能含能材料。本文通过量子化学方法对二硝基链式氧桥多呋咱($C_{2n}N_{2n+2}O_{2n+3}$)($n=2\sim 7$) 体系及环式

氧桥多呋咱($C_{2n}N_{2n}O_{2n}$)($n=2\sim 4,6$) 体系进行了结构全优化及密度、生成焓、爆速、爆压、爆热的预估, 并在此基础上, 研究了这两种体系密度、生成焓、爆速、爆压、爆热、分子轨道能级差与 n 的变化关系, 并且将 n 相同时两种体系的性能做了对比。通过对化合物密度及爆轰性能的预估研究, 可大幅度减少含能化合物合成工作量, 提高制备工作的安全程度。

2 计算部分

2.1 计算体系的选取

为了揭示呋咱环数量对氧桥呋咱类化合物性能的影响规律, 本文选取链式及环式氧桥多呋咱类化合物(见 Scheme1)作为研究体系。

2.2 计算程序与计算方法

因 B3LYP 法较充分考虑电子相关, 保持了从头算法等诸多优点, 又较节省机时, 且在 6-31G 水平上求出的分子结构和性能接近于实验值, 故本文结构优化均采用 Gaussian98 第二版应用程序中 B3LYP/6-31G 计算得到。

2.3 爆速、爆压、爆热的计算原理及方法

爆速、爆压、爆热是含能化合物最重要的爆轰特性。Kamlet 公式^[11](见式 1)是估算 CHON 系高能化合物爆轰性能较准确的经验公式之一, 因此, 本文中所有化合物的爆速、爆压、爆热均采用该法计算得到。根据公式, 计算爆轰性能必须已知化合物的密度及生成焓, 因此, 需对密度及生成焓进行预估。

$$p = 7.617 \times 10^8 \varphi \rho_0^2$$

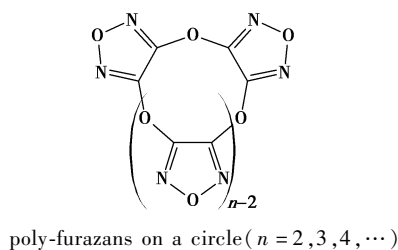
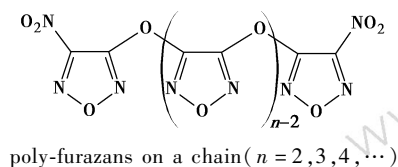
收稿日期: 2008-03-07; 修回日期: 2008-03-24

作者简介: 葛忠学(1966-), 男, 高级工程师, 在读博士, 从事含能材料研究。e-mail: gzx204@yahoo.com.cn

$$D = 706\varphi^{1/2}(1 + 1.30\rho_0) \quad (1)$$

$$\varphi = N\sqrt{MQ}$$

式中, p 为爆压, Pa; D 为爆速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; Q 为最大定压爆热, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, 与生成焓成正比; ρ_0 为装药密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; φ 为炸药的特性值; N 为每克炸药所生成气态爆轰产物的物质的量, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; M 为气态爆轰产物的平均摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



Scheme 1

2.4 密度的计算原理及方法

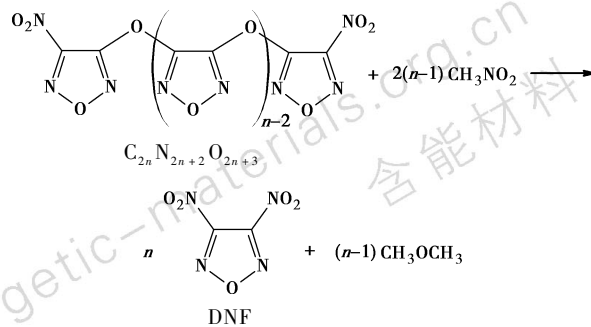
本文所有化合物的密度均采用摩尔体积法 ($\rho = M/V_m$) 计算得到, 其中 M 为化合物的摩尔质量, V_m 为化合物的摩尔体积, 采用 Monte-Carlo 法进行指定增加点的密度的高精度分子体积计算得到。

2.5 生成焓的计算原理及方法^[12]

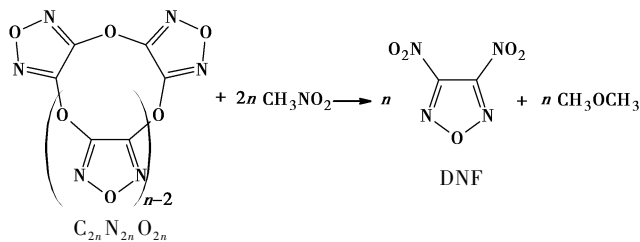
由于在等键等电子反应过程中体系的各种类型键的数目和电子对数目保持不变, 反应物和产物电子环境相近, 因此由电子相关能造成的误差可相互抵消, 被广泛用于化合物生成焓的计算^[9,13-14]。据等键等电子反应设计要求将二硝基链式氧桥多呋咱及环式氧桥多呋咱分别分解成 Scheme 2 和 Scheme 3 来进行生成焓的预测。由于缺乏 3,4-二硝基呋咱(DNF)的生成焓实验值, 需从 3-(3-硝基呋咱基-4-)-4-硝基呋咱(DNBF)生成焓的实验值 ($422.867 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[2] 设计等键等电子反应来计算 (见 Scheme 4)。

2.6 分子轨道能级差的计算原理及方法

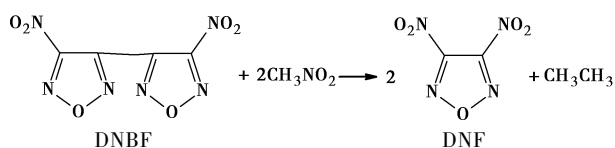
分子轨道理论认为: 化合物的最高占有轨道 (HOMO) 能量越低, 最低空轨道 (LUMO) 能量越高, 即分子轨道能级差 $\Delta E (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ 越大, 化合物越稳定。本文在几何优化基础上, 求得了所有化合物的最高占有轨道 (HOMO) 能量及最低空轨道 (LUMO) 能量, 从而进一步求得了分子轨道能级差 ΔE 。



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

3 结果与讨论

3.1 二硝基链式氧桥多呋咱化合物

二硝基链式氧桥多呋咱化合物几何优化后的结构图如图 1 所示。可以看出, 随着 n 的增加, 分子结构的共平面性越来越差。

密度、生成焓、爆速、爆压、爆热及分子轨道能级差随 n 的变化趋势见图 2。可以看出: 二硝基链式氧桥多呋咱爆速、爆压、爆热及分子轨道能级差均随 n 的增大整体呈减小趋势, 且爆热与 $-\ln(n-1)$ 成线性关系, 其关系式为 $Q = -714.65\ln(n-1) + 6689$, 相关系数 $R = 0.9986$, 说明随着重复单元呋咱环数量的增加, 并不能提高该类化合物的爆轰性能及安定性, 这是由于随着呋咱数目的增加, 链的长度增加, 化合物的空间位阻变大, 堆积系数变小而导致的。因此, 对于该类化合物应选择合成难度最低、爆轰性能最好的 $n = 2$ 时的 4,4'-二硝基双呋咱醚来合成。

3.2 环式氧桥多呋咱化合物

环式氧桥多呋咱化合物几何优化后的结构图如图 3 所示。

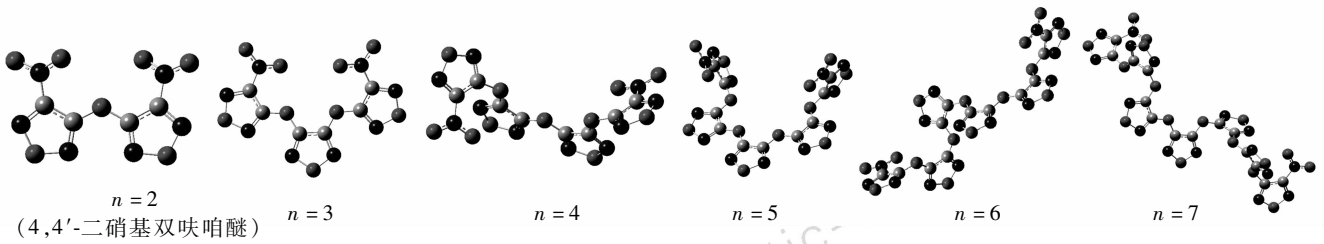


图1 二硝基链式氧桥多呋咱($C_{2n}N_{2n+2}O_{2n+3}$)优化后的结构

Fig. 1 The optimized structures of dinitro-poly furazans on a chain with oxy bridges($C_{2n}N_{2n+2}O_{2n+3}$)

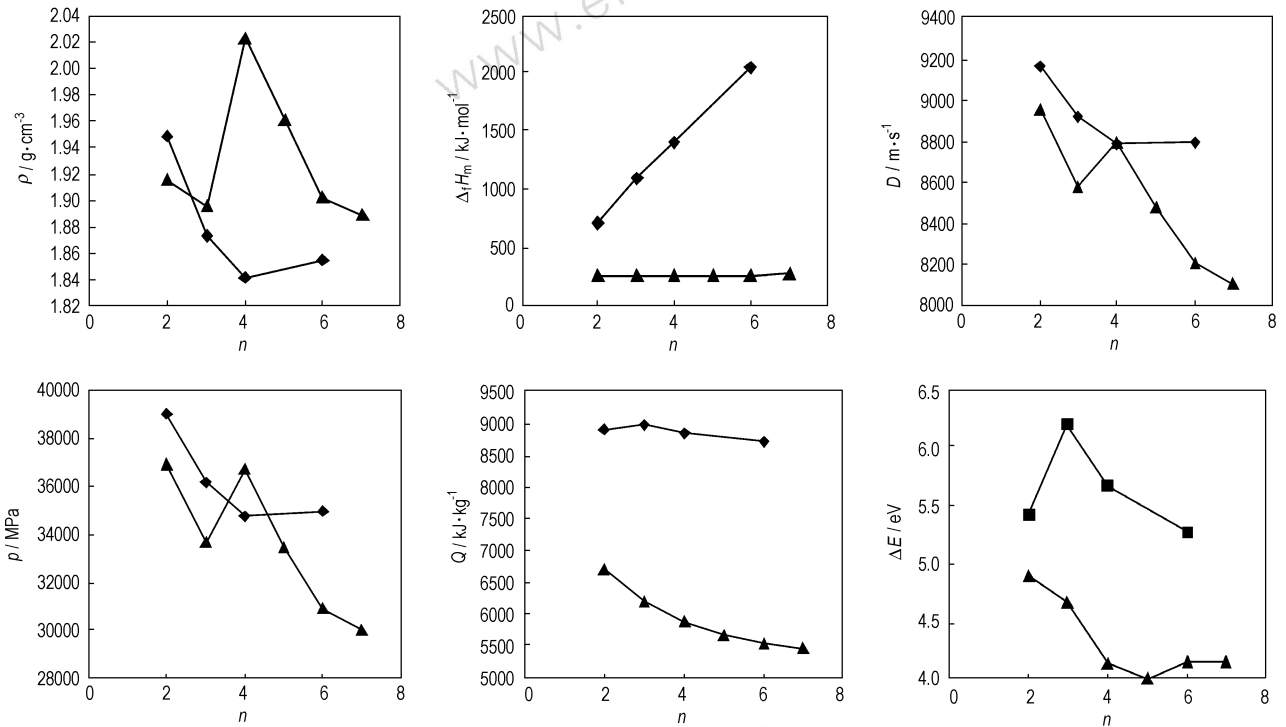


图2 链式(▲)及环式(◆)氧桥多呋咱的 ρ 、 $\Delta_f H_m$ 、D、p、Q及 ΔE 与n的关系

Fig. 2 The relationships between ρ , $\Delta_f H_m$, D, p, Q, ΔE and n of the poly furazans on a chain (▲) and on a circle (◆) with oxy bridges

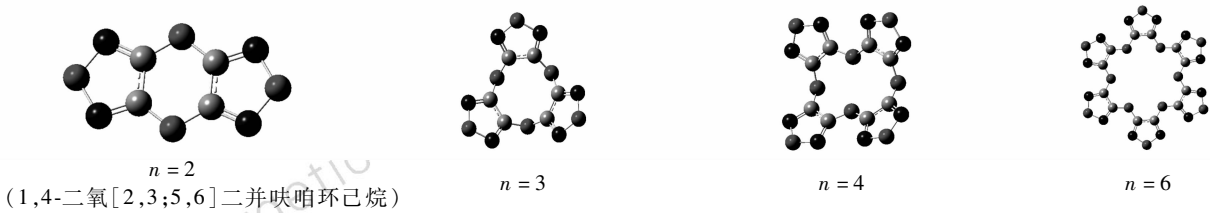


图3 环式氧桥多呋咱($C_{2n}N_{2n}O_{2n}$)优化后的结构

Fig. 3 The optimized structures of poly furazans on a circle with oxy bridges($C_{2n}N_{2n}O_{2n}$)

可以看出,环式结构中当 $n=2$ 及 $n=6$ 时,分子中所有原子是共平面的;而当 $n=3$ 及 $n=4$ 时,呋咱环平面是向一个方向包拢的。

可以看出:环式氧桥多呋咱密度、爆速、爆压及爆热随 n 的增大整体呈减小趋势,且减小幅度越来越小,当 $n=6$ 时,密度、爆速、爆压性能值有所回升,这与分

子的对称性及结构有关,当 n 由 2 增加到 6 时,分子先由中心对称的平面结构($n=2$)变为轴对称的立体结构($n=3,4$),然后再变为中心对称的平面结构($n=6$)(见图3);分子轨道能级差 $\Delta E(E_{LUMO}-E_{HOMO})$ 均大于 5,说明该类化合物较稳定。综上所述:环式氧桥多呋咱化合物中,增加呋咱环的数量并不能提高该类化合

物的爆轰性能,因此,对于该类化合物应选择合成难度最低、爆轰性能最好的 $n = 2$ 时的 1,4-二氧[2,3;5,6]二并呋咱环己烷来合成。

3.3 二硝基链式氧桥多呋咱与环式氧桥多呋咱性能的比较

从图3可以看出:当 n 相同(呋咱个数相等)时,环式氧桥多呋咱与二硝基链式氧桥多呋咱相比:虽然前者密度低于后者,但爆轰性能及稳定性却高于后者。这是由于虽然对称性提高有利于密度的增大,但连接基团的密度下降($C-O$ 的基团密度 $< C-NO_2$ 的基团密度),导致环式氧桥多呋咱密度较二硝基链式氧桥多呋咱的低;氧桥多呋咱成环后分子的对称性提高,因此稳定性提高,生成焓增大,根据式(1)爆轰性能与密度及生成焓成正比,二者共同导致环式氧桥多呋咱爆轰性能较二硝基链式氧桥多呋咱高。

4 结 论

(1) 二硝基链式氧桥多呋咱爆速、爆压、爆热及分子轨道能级差均随 n 的增大整体呈减小趋势,且爆热与 $-\ln(n-1)$ 成线性关系。

(2) 环式氧桥多呋咱密度、爆速、爆压及爆热随 n 的增大整体呈减小趋势,且减小幅度越来越小,当 $n = 6$ 时,密度、爆速、爆压性能值有所回升。

(3) 当 n 相同(呋咱个数相等)时,环式氧桥多呋咱爆轰性能及稳定性高于链式氧桥多呋咱。

(4) 氧桥呋咱类化合物应选择合成难度低、爆轰性能好的 4,4'-二硝基双呋咱醚($n = 2$,链式)及 1,4-二氧[2,3;5,6]二并呋咱环己烷($n = 2$,环式)进行合成。

参考文献:

- [1] 李战雄,唐松青,欧育湘,等. 呋咱含能衍生物合成研究进展[J]. 含能材料,2002,10(2): 59-65.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, OU Yu-xiang, et al. Synthesis status of furazano energetic derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 59-65.
- [2] Sheremetev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Dinitro trifurazans with oxy, azo, and azoxy bridges[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23: 142-149.
- [3] 来蔚鹏,薛永强,廉鹏,等. 粒度对纳米体系化学反应热力学性质的影响[J]. 物理化学学报,2007,23(4): 508-512.
LAI Wei-peng, XUE Yong-qiang, LIAN Peng, et al. Effects of particle size on properties of chemical reaction thermodynamics of nanosystems[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(4): 508-512.
- [4] 来蔚鹏,薛永强,赵红. 纳米金刚石反应热的量子化学研究[J]. 计算机与应用化学,2005,23(9): 703-706.
LAI Wei-peng, XUE Yong-qiang, ZHAO Hong. Study on the heat of reaction of diamond nanoparticles by quantum chemistry method[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2005, 23(9): 703-706.
- [5] 马海霞,肖鹤鸣,宋纪蓉,等. 1,2,4-三唑-5-酮结构和性质的理论研究[J]. 含能材料,2005,13(3): 166-168.
MA Hai-xia, XIAO He-ming, SONG Ji-rong, et al. Theoretical study on the structure and properties of 1,2,4-triazol-5-one[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 166-168.
- [6] 许晓娟,肖鹤鸣,居学海,等. 1,3,5,7-四硝基金刚烷结构和性能的理论研究[J]. 化学学报,2005,63(1): 27-32.
XU Xiao-juan, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical study on the structure and properties of 1,3,5,7-tetranitroadamantane[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(1): 27-32.
- [7] 郑祥娥,王志中,封继康,等. 含氧超价化合物 OK_n 的结构和稳定性[J]. 分子科学学报,1999,15(3): 129-134.
ZHENG Xiang-e, WANG Zhi-zhong, FENG Ji-kang, et al. Structures and bonding in hypervalent OK_n ($n = 3-6$) and related species at B3LYP-DFT level[J]. *Journal of Molecular Science*, 1999, 15(3): 129-134.
- [8] 黄铭,庞文宁,王凤. C60 外价简并轨道电子相关性质的 DFT 研究[J]. 原子与分子物理学报,2006,23(4): 595-600.
HUANG Ming, PANG Wen-ning, WANG Feng. DFT studies on C60 HOMO electrons[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2006, 23(4): 595-600.
- [9] ZHANG C Y. Computational investigation of the detonation properties of furazans and furoxans[J]. *Journal of Molecular Structure: Theoretical*, 2006, 765: 77-83.
- [10] 葛忠学,来蔚鹏,廉鹏,等. FOF-18 结构与性能的量子化学研究[J]. 火炸药学报,2007,30(6): 5-8,23.
GE Zhong-xue, LAI Wei-peng, LIAN Peng, et al. Study on the structures and properties of FOF-18 by quantum chemistry[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(6): 5-8, 23.
- [11] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 23.
- [12] Hahre W J, Radom L, Schleyer P V R, et al. Ab Initio Molecular Orbital Theory[M]. Wiley New York, 1986.
- [13] 张朝阳,舒远杰,黄奕刚,等. 二硝基多呋咱类气态标准生成热的计算[J]. 含能材料,2005,13(3): 162-165.
ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Calculation for normal heat of formation of dinitro-polyfurazan series in gas state[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 162-165.
- [14] 苏欣纺,陈恒杰,程新路. 三硝基甲烷键离解能和生成焓的理论计算[J]. 原子与分子物理学报,2006,23(4): 721-724.
SU Xin-fang, CHEN Heng-jie, CHENG Xin-lu. Theoretical calculation of bond dissociation energy and enthalpy of formation for trinitromethane[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2006, 23(4): 721-724.

Predicting on the Detonation Performances of Poly-furazans with Oxy Bridges

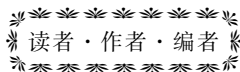
GE Zhong-xue¹, LAI Wei-peng¹, LIAN Peng¹, WANG Bo-zhou¹, XUE Yong-qiang²

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Department of Applied Chemistry of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Poly-furazans on a chain ($C_{2n}N_{2n+2}O_{2n+3}$) ($n = 2 - 7$) and on a circle ($C_{2n}N_{2n}O_{2n}$) ($n = 2 - 4, 6$) were optimized at B3LYP/6-31G theory level. The steady geometric configurations were obtained. The densities were calculated theoretically by Monte-Carlo method, and the enthalpies of formation were obtained by designing reactions having equal bonds and equal electronic pairs. The detonation velocities, detonation pressures and detonation heats were predicted by the formula of Kamlet. The relationships between detonation performance and n of two systems were studied, respectively. The results show that: (1) Detonation velocities, detonation pressures and detonation heats of two systems decrease with increasing of n ; (2) The stabilities of poly furazans with oxy bridges on a circle are better than that on a chain when n is equal. Therefore, 4, 4'-dinitrobifurazan ether ($n = 2$, chain) and 1,4-dioxino[2,3;5,6]oxadiazole ($n = 2$, circle) are the target compounds for synthesis due to their good detonation performances.

Key words: quantum chemistry; poly-furazans on a chain; poly-furazans on a circle; detonation property; B3LYP/6-31G method



会议信息(二)

中国化学会第26届学术年会

会议主题:化学与和谐社会

会议内容:1. 绿色化学; 2. 环境化学; 3. 化学生物学; 4. 纳米化学; 5. 应用化学; 6. 有机化学; 7. 功能高分子科学前沿; 8. 无机与配位化学; 9. 分析化学; 10. 新能源与能源化学; 11. 不对称催化; 12. 光化学; 13. 胶体与界面化学; 14. 理论化学方法和应用; 15. 化学信息学与化学计量学; 16. 有机固体材料; 17. 超分子组装与软物质材料; 18. 现代核化学与放射化学; 19. 晶体工程; 20. 化学教育; 21. "化学与社会"论坛; 22. 附设"新技术、新产品与新仪器成果展"。

承办单位:南开大学 时间:7月13日-16日 地点:天津市

联系人:唐惠(北京市中关村北一街2号中国化学会,100080)

电话:010-62625584 传真:010-62568157 电子信箱:ccs_office@iccas.ac.cn

第14届全国化学热力学和热分析学术会议

会议主题:会议将集中展现我国近两年在化学热力学和热分析领域的主要研究成果

会议内容:1. 溶液化学; 2. 化学、化工热力学与热力学教育; 3. POPs热化学及其应用; 4. 热分析及其应用; 5. 材料热力学; 6. 生物热力学; 7. 表面和胶体热力学; 8. 相平衡和分离技术; 9. 统计热力学和计算机模拟; 10. 仪器和方法; 11. 其他。

承办单位:中国科学院大连化学物理研究所 时间:5月21日-25日 地点:辽宁省大连市

联系人:孙立贤(大连市中山路457号中科院大连化学物理研究所,116023)

电话:0411-84379213 传真:0411-84379215 电子信箱:ctta14@dicp.ac.cn

第十届全国量子化学会议

会议主题:量子化学、理论动力学和统计力学的新方法和应用

会议内容:1. 近年来理论化学基础理论和计算方法的新进展; 2. 理论与计算化学在化学、材料和生命科学中的应用。

承办单位:南京大学化学化工学院 时间:5月30日-6月2日 地点:江苏省南京市

联系人:黎书华(南京大学化学化工学院,210093)

电话:025-83686465 传真:025-83686553 电子信箱:shuhua@nju.edu.cn