

文章编号: 1006-9941(2008)05-0567-05

吡唑类化合物结构与性能关系的理论研究

殷 明¹, 舒远杰¹, 熊 鹰¹, 罗世凯¹, 龙新平², 朱祖良², 杜军良³

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900;

3. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621900)

摘要:构建了几种吡唑化合物的分子结构,运用密度泛函理论在 B3LYP/6-311G(d,p)水平上对设计的吡唑氮杂环化合物性能进行了理论计算。在最稳定几何构型基础上,基于自然键轨道理论,分析了稳定结构的成键情况和吡唑环上的共轭性;用静电势图分析了吡唑化合物的反应性;理论估算了 9 种化合物的标准气态生成热和 Bader 密度;最后采用 VLW 方程计算了这些化合物的爆速、爆压。结果表明:吡唑环上有一定的芳香性特征;理论计算得到部分化合物的总能量和密度与 NH₂ 原子个数都有较好的线性关系;大多数化合物的爆速在 8.0 km · s⁻¹ 以上。

关键词:物理化学;含能材料;理论研究;吡唑基[4,3-c]吡唑环体系衍生物;结构和性质;爆轰性能

中图分类号:TJ55; O64

文献标识码:A

1 引 言

目前,寻求高能密度材料(HEDM)是含能材料领域最重要的任务之一^[1]。近来,美国利弗莫尔国家实验室合成了一些性能较好的硝基吡唑和吡唑基[4,3-c]吡唑环体系类的含能化合物,如 4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)和 1,4-二硝基-3,6-吡唑基[4,3-c]吡唑(LLM-119)等,其中 LLM-116 的爆炸特性落高为 167.5 cm(5 kg 落锤,HMX 为 32 cm),对静电火花钝感,预测能量是 HMX 的 90%,LLM-119 的理论能量为 HMX 的 1.04 倍^[2]。由于硝基吡唑化合物具有非常可观的能量,在 高能炸药、低感添加剂、安全钝感起爆药等领域有很好的应用前景^[3]。然而,这类化合物的实验和理论研究较少^[4]。

本文设计了一系列硝基吡唑和吡唑基[4,3-c]吡唑环化合物(分子结构见 Scheme 1,其中化合物 1、4、7 已被合成),主要采用量子化学中密度泛函理论对其结构和性能进行研究。重点分析了硝基吡唑基[4,3-c]吡唑环化合物(见 Scheme 1 中 5-9)中氨基个数对性能的影响,并对 9 个咪唑化合物的能量性质进行了理论研究,结果可为这类化合物在 高能炸药和火工品中应用提供理论参考。

2 计算方法

采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)中的 B3LYP^[5]方法,使用 6-311G(d,p) 基组优化了所有分子构型,自洽场收敛标准为程序内定值;采用自然键轨道(natural bond orbital, NBO)^[6]方法分析了 Wiberg 键级以及轨道之间和孤对电子与轨道之间的相互作用;还用 gOpenMol 2.32 程序^[7]画出三维的分子静电势(MESP)^[8-9]图,分析电子结构和反应活性;采用原子化方案(atomic scheme)^[10-11]计算了所有分子的气态生成热。在全优化分子几何构型的基础上,基于 0.001e/Bohr³ 的等电子密度面所包围的体积空间,运用 Monte-Carlo 方法求得分子的平均摩尔体积(Bader 体积),进而求得化合物的 Bader 密度($\rho = M/V$, M 为分子的摩尔质量, V 为分子的平均摩尔体积)^[12-14];所有的量子化学计算都采用 Gaussian98 软件包完成。

最后采用 VLW 状态方程^[15]估算了所有化合物的爆速和爆压。

3 结果与讨论

3.1 分子几何构型

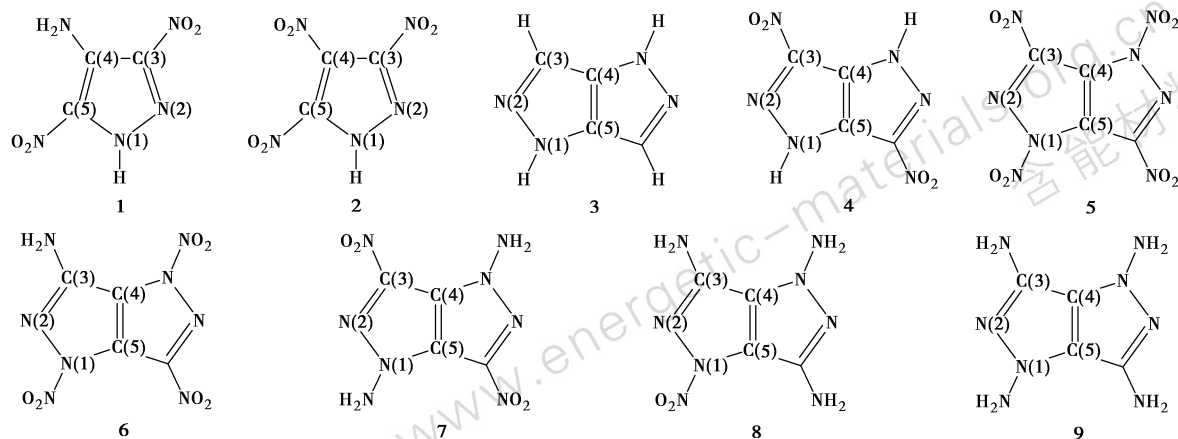
Scheme 1 列出了所研究的 9 种吡唑化合物的分子结构和原子编号,其中 1-2 为单环硝基吡唑,3-9 为吡唑基[4,3-c]吡唑环体系衍生物,在 B3LYP/6-311G(d,p)水平上进行了优化,所有化合物吡唑环上的部分几何参数的计算结果列于表 1 中。

收稿日期: 2008-05-04; 修回日期: 2008-07-28

基金项目: 国家自然科学基金-中物院 NSAF 联合重点基金(No. 10576030)、中俄国际合作项目(No. 10610194)及中物院“双百人才”(2008Rc01)

作者简介: 殷明(1984-),男,在读研究生,从事含能材料的理论研究。

通讯联系人: 舒远杰,研究员。e-mail: syjfree@sina.com



Scheme 1

通常孤立的 N—N 单、双键键长分别为 1.450 Å 和 1.250 Å, C—N 单、双键长分别为 1.470 Å 和 1.273 Å, C—C 单、双键长分别为 1.540 Å 和 1.330 Å。由表 1 可见, N—N 键键长在 1.33 ~ 1.38 Å 之间, C—N 键键长在 1.32 ~ 1.39 Å 之间, C—C 键键长在 1.33 ~ 1.44 Å 之间, 即大多数吡唑环骨架键长介于相应的 N—N、C—N 和 C—C 单、双键之间, 表明吡唑衍生物的吡唑环具有一定的芳香性。

化合物 1 与 2 的结构上的差别仅为 C(4) 位的取代基不同, 1 为供电子的氨基, 2 为吸电子的硝基。化

合物 1 和 2 相比, 理论上 C(4) 原子附近的 C(4)—C(5) 和 C(3)—C(4) 键键长相差应该是最大的, 但由表 1 可以看出并不是这样的, C(4) 原子附近的 C(4)—C(5) 键键长仅相差 0.006 Å, 而 N(2)—C(3) 键键长却相差了 0.022 Å, 这说明了吡唑环是共轭的, 取代基的改变不仅对其附近的原子有影响, 对整个吡唑环也有影响。另外, 吡唑环骨架原子形成的键角在 101.4° ~ 112.7° 之间, 偏离正常的 sp^2 杂化的 120° 而接近正五边形的内角 108°, 说明吡唑环内存在一定的张力。

表 1 9 种化合物部分几何参数的计算结果
Table 1 Optimized parameters of nine compounds

parameters	bond	1	2	3	4	5	6	7	8	9
bond length/Å	N(1)—N(2)	1.372	1.357	1.355	1.341	1.337	1.373	1.327	1.372	1.384
	N(2)—C(3)	1.399	1.377	1.329	1.325	1.314	1.323	1.334	1.337	1.328
	C(3)—C(4)	1.428	1.406	1.417	1.411	1.420	1.439	1.411	1.422	1.425
	C(4)—C(5)	1.332	1.326	1.394	1.388	1.391	1.381	1.393	1.377	1.378
	C(5)—N(1)	1.314	1.325	1.366	1.363	1.375	1.373	1.368	1.352	1.370
bond angle/(°)	N(2)—N(1)—C(5)	112.7	112.7	111.6	111.8	112.6	111.6	112.0	110.8	109.8
	N(1)—N(2)—C(3)	107.6	106.9	107.0	106.1	106.3	107.1	106.6	106.9	107.1
	N(2)—C(3)—C(4)	101.4	103.3	109.5	111.1	110.8	108.8	110.4	108.8	109.6
	C(3)—C(4)—C(5)	113.3	112.4	106.1	104.6	105.2	107.0	104.7	106.3	106.1
	C(4)—C(5)—N(1)	105.0	104.6	105.7	106.4	105.1	105.4	106.2	107.2	109.8

Notes: Atoms on the ring of pyrazole are in the same plane, therefore dihedral angles are not given.

3.2 电子结构及共轭性

采用 NBO 方法计算了 9 种化合物吡唑环上各键的 Wiberg 键级。从 NBO 分析看, 环上各键的 Wiberg 键级在 1.10 ~ 1.56 之间 (见表 2), 明显处于标准的单键 (1.0) 和标准的双键 (2.0) 键级之间, 并不像苯环上 C—C 键级分布 1.5 附近, 分布的范围相对较

宽, 故推断硝基唑类化合物的共轭性要比苯环弱。由表 2 还可以看出 9 个化合物中吡唑环上的键均为 N(1)—N(2) 和 C(5)—N(1) 的 Wiberg 键级最小, 说明了这些键是环上较弱的部分。

本文还采用 NBO 计算了这些化合物的二阶稳定化相互作用能 $E(2)$, $E(2)$ 是用来描述电子从供体轨道离

域能到受体轨道的趋势。其中, BD (bonding natural bond orbital) 表示成键自然轨道, BD* (antibonding natural bond orbital) 表示反键自然轨道, LP 表示孤电子对。

表2 9种化合物环上的各键的 Wiberg 键级

Table 2 The Wiberg bond indexes in the ring of nine compounds

compounds	N(1)—N(2)	N(2)—C(3)	C(3)—C(4)	C(4)—C(5)	C(5)—N(1)
1	1.32	1.42	1.21	1.30	1.14
2	1.29	1.46	1.30	1.42	1.20
3	1.21	1.56	1.26	1.30	1.16
4	1.26	1.49	1.22	1.30	1.16
5	1.21	1.53	1.21	1.32	1.12
6	1.11	1.50	1.14	1.35	1.10
7	1.28	1.42	1.22	1.27	1.14
8	1.13	1.46	1.21	1.34	1.17
9	1.11	1.50	1.18	1.33	1.12

表3中列出了大于 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 咪唑环上的二阶稳定化相互作用能, 双环的吡唑体系中仅列出一个吡唑环的相互作用能, 结果显示除5外, 其它8个化合物中的 C(4)—C(5) 键中的 π 成键轨道与 N(2)—C(3) 的反键轨道有一定的相互作用, 二阶稳定化相互作用能值在 $22 \sim 29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。此外, N(1) 原子的孤对电子与相邻的 π 键形成了 $p \rightarrow \pi$ 共轭, 其相互作用能为 $20 \sim 47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这表明了 N(1) 原子参与了共轭的形成。

化合物5中仅 C(4)—C(5) 键中的成键轨道与 N(2)—C(3) 的反键轨道的作用能值超过了 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 N(1) 原子的孤对电子与相邻的 π 键的作用能值较低, 说明吡唑环上主要是轨道成键 π 和反键 π^* 之间形成的共轭, 而非 N(1) 上的孤对电子与相邻 π 键的 $p \rightarrow \pi$ 形成的共轭, 这可能与 N(1) 原子连接了吸电子基团 NO_2 有关。由表3可以看出, 化合物6中 N(1) 原子的孤对电子与相邻的 π 键的作用能值是除了化合物5外最低的, 可能也是由于 N(1) 位引入了吸电子基团 NO_2 的缘故。

综上所述, 所有的化合物中存在一个大的共轭体系, 结合3.1节提出这些化合物吡唑环是共面的, 得出本文研究9种化合物的吡唑环具有一定芳香性特征。

3.3 静电势分析

在 B3LYP 理论水平下, 画出了 $0.001 \text{ electron} / \text{bohr}^3$ 电子密度等值面上的三维静电势分布示意图, 如图1所示。从图1中可以看出, 除了化合物3、8和9以外, 其它化合物的正静电势主要分布在中心的吡唑环上, 负电势主要分布在周围的原子上。通常正电势越强, 说明该区域电荷密度

较低, 故可以看出吡唑环上是易受亲核试剂进攻的。

表3 9种化合物中部分二阶稳定化相互作用能 $E(2)$

Table 3 The partial stabilization interaction energies $E(2)$ of nine compounds

compounds	donor NBO	acceptor NBO	$E(2)$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	BD C(4)—C(5)	BD* N(2)—C(3)	22.64
	LP N(1)	BD* N(2)—C(3)	46.73
	LP N(1)	BD* C(4)—C(5)	32.66
2	BD C(4)—C(5)	BD* N(2)—C(3)	26.01
	LP N(1)	BD* N(2)—C(3)	38.14
	LP N(1)	BD* C(4)—C(5)	41.11
3	BD C(4)—C(5)	BD* N(2)—C(3)	26.79
	LP N(1)	BD* N(2)—C(3)	35.60
	LP N(1)	BD* C(4)—C(5)	36.87
4	BD C(4)—C(5)	BD* N(2)—C(3)	28.35
	LP N(1)	BD* N(2)—C(3)	40.32
	LP N(1)	BD* C(4)—C(5)	39.25
5	BD C(4)—C(5)	BD* N(2)—C(3)	26.85
6	BD C(4)—C(5)	BD* N(2)—C(3)	24.09
	LP N(1)	BD* N(2)—C(3)	20.07
	LP N(1)	BD* C(4)—C(5)	21.88
7	BD C(4)—C(5)	BD* N(2)—C(3)	27.90
	LP N(1)	BD* N(2)—C(3)	42.86
	LP N(1)	BD* C(4)—C(5)	37.94
8	BD C(4)—C(5)	BD* N(2)—C(3)	25.31
	LP N(1)	BD* N(2)—C(3)	20.19
	LP N(1)	BD* C(4)—C(5)	26.93
9	BD C(4)—C(5)	BD* N(2)—C(3)	27.63
	LP N(1)	BD* N(2)—C(3)	21.92
	LP N(1)	BD* C(4)—C(5)	31.96

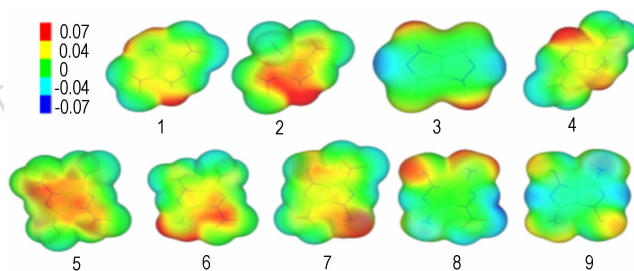


图1 9种化合物的三维静电势分布示意图

Fig. 1 Electrostatic potential distributions of nine compounds

Klapötke 等人认为在含能体系中, 正的静电势所占的面积比例要大, 且要有一定的强度^[16]。由图1可以看出, 除了化合物3、8和9以外, 中心的正静电势都会连成一片, 面积比例要比负静电势大许多, 且有一定的强度, 其中化合物2、5、6和7表现较为明显。总体来看, 硝基吡唑化合物基本上都符合 Klapötke 等对含能体系的定性判断, 所以硝基吡唑氮杂环系列化合物可以作为潜在的含能材料进行研究。

3.4 能量分析

3.4.1 总能量

采用 B3LYP/6-311G(d, p) 方法计算了 9 种化合物的分子总能量, 结果见表 4 (经过零点校正), 同时选取化合物 5-9 的能量与其含有的 NH_2 个数作图 (见图 2)。从图 2 中可以看出随着 NH_2 个数的增加, 体系的总能量也会增加, 且有线性关系。每增加一个 NH_2 , 分子的总能量约增加 $3.91 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 4 9 种化合物的能量和密度

Table 4 The molecular energies and densities of nine compounds

compounds	molecular mass /g · mol ⁻¹	total energy /10 ⁶ kJ · mol ⁻¹	ΔH_f° /kJ · mol ⁻¹	ρ /g · cm ⁻³
1	173.02	-1.81	221.1	1.752
2	202.99	-2.20	327.4	1.866
3	108.04	-0.98	455.9	1.445
4	198.01	-2.06	480.4 (339) ^[16]	1.794 (1.865) ^[2]
5	287.98	-3.13	756.0 (500) ^[16]	1.942
6	258.01	-2.74	679.1	1.863
7	228.04	-2.34	699.7 (477) ^[16]	1.777 (1.845) ^[2]
8	198.15	-1.95	629.9	1.612
9	168.16	-1.56	680.7	1.462

Notes: Heats of formation in brackets are cited from reference [16], densities in bracket are from reference [2].

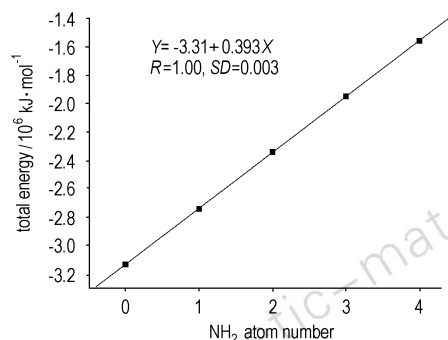


图 2 化合物 5-9 的总能量与 NH_2 数目的关系曲线

Fig. 2 The relationship between the total energy and number of NH_2 for compounds 5-9

3.4.2 标准生成热

生成热是衡量含能材料爆炸性能的一个重要指标, 对设计新型的含能材料非常重要。本文采用原子化方案计算了 9 种化合物的标准气态生成热, 结果列于表 4 中。由表可见, 用原子化方案得到的标准气态生成热与文献 [17] 计算得到的生成热数据相比, 还有

一定的差异, 但其大小变化趋势是相同的。由表 4 还可以看出, 双环吡唑体系与单环吡唑相比, 标准气态生成热有较大的提高, 故设计新型含能材料可考虑引入双环吡唑体系。

3.5 密度

用 Monte-Carlo 方法计算了 9 种化合物分子的 Bader 密度, 结果列于表 4 中, 括号值为文献 [2] 中给出的晶体密度值。对比发现, Bader 密度要比实测的晶体密度结果偏低, 可能与化合物分子间存在氢键有关, 但二者相差较小, 故下文使用 Bader 密度估算了所有化合物的爆轰参数。

对化合物 5-9 密度与 NH_2 的个数做线性拟合, 如图 3 所示, 发现二者有很好的线性关系, 每增加一个 NH_2 , 采用 Monte-Carlo 方法预测的密度降低约 $0.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

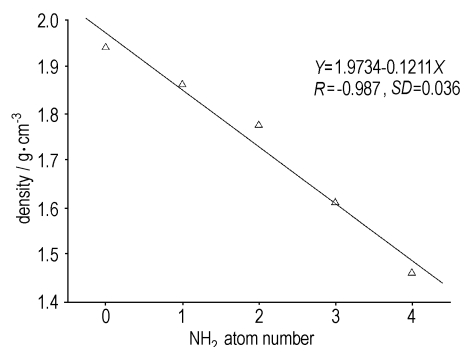


图 3 化合物 5-9 的密度与 NH_2 数目的关系曲线

Fig. 3 The relationship between the density and number of NH_2 for compounds 5-9

3.6 爆速和爆压

采用 VLW 状态方程^[15], 结合上面计算的生成热和密度估算了 9 种吡唑化合物的爆速和爆压, 结果见表 5。由表 5 可见, 除了化合物 3 外, 所有的吡唑化合物的爆速均超过了 $8 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 而具有硝基基团的化合物爆速都超过了 $9 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 故要得到爆轰参数好的 3,6-二硝基吡唑基 [4,3-c] 吡唑环体系化合物可考虑引入硝基。

表 5 中也给出了已有的吡唑化合物的撞击感度特性落高数据^[2], 用 VLW 方程理论计算的爆速和实验测 H_{50} 的倒数作图 (见图 4), 发现有很好的线性关系。上述的 9 种化合物大多数还未合成, 撞击感度的实验数据较少, 图 4 还不能全面反映出二者之间的关系, 但该图还是在一定程度上说明了这类化合物爆速与 H_{50} 成反比, 这与含能材料能量与安全性能矛盾有相同的趋势, 从而也说明了我们所采用的计算密度、生成热和爆速的方法是恰当的。

表5 9种化合物的爆速和爆压计算值
Table 5 Velocity and Chapman-Jouguet pressure
of detonation for nine compounds

compounds	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$D_{C,J}/k \cdot ms^{-1}$	8.497	9.106	6.629	8.597	9.297	9.132	8.862	8.019	8.102
$p_{C,J}/GPa$	31.89	50.63	13.33	34.45	59.47	47.97	35.56	22.96	20.07
H_{50}/cm	167.5		68				24		

Note: Data of impact sensitivity are cited from reference[2], which were measured by type 12 tool.

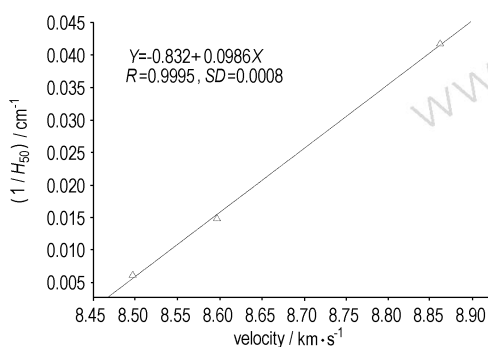


图4 化合物1、4、7的爆速与特性落高倒数关系曲线

Fig. 4 Relationship between $D_{C,J}$ and $1/H_{50}$ for compounds 1, 4, 7

4 结论

标题物的吡唑环骨架具有一定的芳香性特征；其中C(5)—N(1)为环上最弱键；化合物5—9的分子总能量与NH₂的个数有好的线性关系，每增加一个NH₂，分子的总能量约增加了 $3.91 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；理论预测化合物5—9的Bader密度与NH₂的个数也有很好的线性关系，每增加一个NH₂，密度降低约 $0.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；用VLW方程理论计算的爆速和已有的部分实测落锤感度特性落高的倒数有很好的线性关系，可以进一步研究这种定性关系；化合物2、4、5、6和7的爆速均超过了 $8.0 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ，具有较高的能量。总之，设计的硝基吡唑化合物可以作为潜在的含能材料进行进一步详细的研究。

参考文献：

- [1] 舒远杰, 龙新平. 含能材料辉煌的21世纪[C]//四川省中青年专家大会, 成都, 2002. 10.
SHU Yuan-jie, LONG Xin-ping. to splendent 21st century of energetis materials [C] // The Convention for Young Experts of Sichuan Province, Chengdu, 2002. 10.
- [2] Pagoria P F, Gregory S L, Alexander R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochemica Acta*, 2002, 384: 187–204.
- [3] Pagoria P F, Mitchell A R, Schmidt R D. The synthesis of aminoand nitro-substituted heterocycles as insensitive energetic materials[C] // Presented at the 21 1th American Chemical Society National Meeting. New Orleans, 1996. 24–28.
- [4] 来蔚鹏, 廉鹏, 王伯周, 等. 二硝基吡唑并吡唑性能的量子化学研究[J]. *计算机与应用化学*, 2007, 24(8): 1025–1028.
LAI Wei-peng, LIAN Peng, WANG Bo-zhou, et al. Theoretical studies on properties of dinitropyrazolo [4, 3-c] pyrazole (DNPP) [J]. *Computer and Applied Chemistry*, 2007, 24(8): 1025–1028.
- [5] Becke A D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact-exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648.
- [6] Weinhold F. Natural bond orbital methods. In *Encyclopedia of Computational Chemistry* [M]. John Wiley & Sons: Chichester, U. K., 1998, 3: 1792.
- [7] Bergman D L, Laaksonen L, Laaksonen A. Visualizations of solvation structures in liquid mixtures[J]. *J Mol Graph Model*, 1997, 15: 301–306.
- [8] Boris B, Petia B. Molecular electrostatic potential as reactivity index in hydrogen bonding: Ab initio molecular orbital study of complexes of nitrile and carbonyl compounds with hydrogen fluoride[J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 6793–6799.
- [9] Gadre S R, Bhadane P K. Molecular electrostatics for exploring complexes of carbonyl compounds and hydrogen fluoride[J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 3512–3517.
- [10] 周歌. 几种笼状含能化合物及三嗪类分子器件的理论研究[D]. 博士论文. 成都: 四川大学, 2004.
- [11] 梁小琴, 蒲雪梅, 舒远杰, 等. 苯及其含氮等电子体化合物的结构和性质的理论研究[J]. *化学学报*, 2006, 64(20): 2057–2064.
LIANG Xiao-qing, PU Xue-mei, SHU Yuan-jie, et al. Theoretical studies on structures and properties of benzene and its nitrogen isoelectronic equivalents[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(20): 2057–2064.
- [12] 周阳. 四嗪类高氮化合物结构与性能关系的理论研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2007.
- [13] 邱玲, 肖鹤鸣. 由量子化学计算快速预测含能材料晶体密度的简易新方法: HEDM的定量分子设计[J]. *含能材料*, 2006, 14(2): 158.
QIU Ling, XIAO He-ming. A new simple method for rapid predicting crystalline densities of energetic materials based on quantum chemistry-quantitative molecular design of HEDM [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 158.
- [14] 周阳, 龙新平, 舒远杰, 等. 六元氮杂环取代四嗪化合物的密度泛函理论研究[J]. *含能材料*, 2006, 14(6): 429–435.
ZHOU Yang, LONG Xin-ping, SHU Yuan-jie, et al. DFT studies on the terazine substituted by six-membered C—N heterocyclic derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 429–435.
- [15] 龙新平. VLW 爆轰产物状态方程及纳米级铝粉含铝炸药爆轰特性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1999.
- [16] Anton Hammerl, Klapötke T M, Nöth H, et al. Synthesis, structure, molecular orbital and valence bond calculations for tetrazole azide, CHN₇ [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 165–173.
- [17] Laurence E, Riad M, Pagoria F, et al. Design and synthesis of energetic materials[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2001, 31: 291–321.

(下转 576 页)

四氮烯异构体的密度泛函理论研究

崔 燕^{1,2}, 张同来¹, 张建国¹, 杨 利¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术重点实验室, 北京 100081;

2. 防化研究院第六研究所, 北京 102205)

摘要: 采用密度泛函理论对四氮烯起爆药的异构体进行研究。在 B3LYP/6-311 + G** 水平下对四氮烯三种异构体分子的几何结构进行全优化计算。计算结果表明, (III) 的总能量比 (I) 和 (II) 都低, 这说明 (III) 是最稳定的分子结构, 这与四氮烯的晶体结构和 (III) 非常相近这一事实一致。对三种异构体分子的红外振动计算结果表明, 它们的分子中都不存在虚频, 由此说明这三种异构体都是可能存在的结构。由三种异构体分子的 NBO 电荷可以看出, (III) 分子中的原子排列比 (I) 和 (II) 便于分子中电荷的分散。前线轨道分析结果表明: N(8) 是 (III) 分子中最活跃的原子, 在 (III) 被活化的时候, N(8)—N(12) 键先断裂。

关键词: 物理化学; 四氮烯; 异构体; 分子结构; 密度泛函理论

中图分类号: TJ55; O626.28; O641.12

文献标识码: A

(上接 566 页)

Measurement and Calculation for SCB Electro-explosion Energy Conversion Features

ZHANG Wen-chao, YE Jia-hai, QIN Zhi-chun, ZHOU Bin, TIAN Gui-rong, XU Zhen-xiang

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The changes of current, voltage and light intensity of semiconductor bridge (SCB) with discharge time under capacitor energy supply excitation were conducted. The electro-explosion energy conversion processes and phase changes for SCB were analyzed based from the electric energy input and enthalpy change theoretical calculation. Results show that melting ratio, vaporizing ratio and ionizing-ratio of SCB are 61.1%, 14.5% and 70.3% at 2.18 μs , 3.48 μs , and 17.60 μs respectively when the capacitance is 22 μF and the charging voltage is 45 V.

Key words: applied chemistry; pyrotechnics; semiconductor bridge; plasma; electro-explosive energy conversion

(上接 571 页)

Theoretical Study on Relationship Between Structures and Properties of Pyrazole Compounds

YIN Ming¹, SHU Yuan-jie¹, XIONG Ying¹, LUO Shi-kai¹, LONG Xin-ping², ZHU Zu-liang², DU Jun-liang³

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

3. School of Materials Science and Engineering, SUST, Mianyang 621010, China)

Abstract: Structures of pyrazole compounds were constructed and their energetic properties were studied theoretically. For 9 pyrazole compounds, their geometry and electronic structures were analyzed by means of natural bond orbital (NBO) theory; their reactivity was analyzed by electrostatic potential distributions, heats of formation and Bader density were also calculated. After that, detonation velocities and Chapman-Jouguet pressures of these compounds were given by means of VLW equation. Results show that there is some aromaticity in the ring of pyrazole compounds, also there is some linear relationship between total energy, density and the number of amine groups respectively. Calculated detonation velocities of these compounds are more than 8.0 $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$, which indicate that these compounds are very good potential energetic materials.

Key words: physical chemistry; energetic materials; theoretical study; derivative of pyrazolo[4,3-c] pyrazole; structure and property; detonation performance