

文章编号: 1006-9941(2010)03-0252-05

# 硝基吡唑类衍生物的结构和爆轰性能的理论研究

仪建红<sup>1</sup>, 胡双启<sup>2</sup>, 刘胜楠<sup>2</sup>, 曹端林<sup>2</sup>, 任君<sup>2</sup>

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051; 2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 采用 B3LYP/6-311G\*\* 方法对 24 种硝基吡唑类衍生物体系进行了全优化, 几何优化结果表明所有化合物均无虚频, 为势能面上的稳定结构; 采用 Monte-Carlo 方法理论估算了 24 种化合物的密度, 并设计等键等电子反应计算了其生成焓; 运用 Kamlet-Jacobs 预测了爆速、爆压, 其爆速在 6.42~9.00 km·s<sup>-1</sup> 之间。结果表明: 吡唑环上有一定的芳香性, 所设计的系列硝基吡唑化合物能量较高, 是有潜力的含能材料候选物。

**关键词:** 物理化学; 含能材料; 硝基吡唑; 硝基衍生物; 密度泛函理论; 热力学性质; 爆轰性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.003

## 1 引言

近年来, 寻找新型高能钝(低)感炸药是含能材料领域的主要任务之一<sup>[1-4]</sup>。硝基氮杂环吡唑类、吡唑类化合物以其较低的感受度和较高能量而倍受关注。吡唑环因含有高焓 C=C 双键和 N-N 单键, 所以提供了增加生成焓的条件。例如, 3,5-二硝基吡唑是又一种吡唑类化合物<sup>[5]</sup>, 其分子呈对称分布, 分子比较稳定, 可以作为一种单质炸药, 其密度为 1.800 g·cm<sup>-3</sup>、爆热为 800.45 kJ·mol<sup>-1</sup>、爆速为 8.15 km·s<sup>-1</sup>、分解温度为 316.8 °C<sup>[3,6]</sup>, 可作为一种关键中间体用于不敏感炸药的合成。3,5-二硝基吡唑通过亲核取代氢(VNS)反应可以合成钝感炸药 4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)<sup>[4]</sup>。由于硝基吡唑类化合物具有非常可观的能量, 在高能炸药、安全钝感、低感添加剂等领域有很好的应用前景。然而有关结构-性能理论研究方面文献报道甚少。最近殷明等<sup>[7]</sup>采用密度泛函方法计算了硝基咪唑类化合物的爆轰性能, 表明: 咪唑环上有一定的芳香性, 所设计的系列硝基咪唑化合物能量高, 其中三硝基咪唑化合物是最有潜力的含能材料候选物。

量子化学由于其计算功能的强大及准确性、精确性, 已成为计算化学物质性能的主要手段之一。2007

年来蔚鹏等<sup>[8]</sup>计算了二硝基吡唑并吡唑(DNPP)的性能, 并预测了其理论密度和爆速等爆轰参数。另外, 南京理工大学肖鹤鸣教授<sup>[9-13]</sup>课题组曾用量子化学理论方法对各类高能量密度材料的电子结构、热力学性质、爆轰特性进行了大量细致的研究, 获得了与实验值较为吻合的结果。本文以吡唑环为基本骨架, 采用硝基、甲基取代部分氢原子, 设计计算了 24 个硝基吡唑衍生物(包括已知的 LLM-116 和 DNPP), 在 B3LYP/6-311G\*\* 水平上对这些化合物进行了理论计算研究。通过设计等键反应, 获得了这些衍生物的标准摩尔生成焓, 并且预测了硝基吡唑类衍生物的密度、爆速、爆压, 以期设计高能量密度材料(HEDM)和标题物的实验研究提供理论参考。

## 2 计算方法和原理

### 2.1 结构优化

因 B3LYP 方法充分考虑了电子相关效应, 保持了从头算等诸多优点, 又较节省计算成本, 在 6-311G\*\* 水平上对硝基吡唑衍生物的几何结构进行了全优化(图 1), 经振动频率分析确证优化构型为势能面上极小点(无虚频), 得到分子的总能量  $E$  和焓  $H^0$ 。本文应用 Gaussian03 程序完成。

### 2.2 爆速、爆压的计算原理及方法

爆速、爆压是含能化合物最重要的爆轰特性, 对设计新型高能材料具有重要价值, 因此估算爆轰性能参数在理论和实践中均具有重要的意义。Kamlet 和 Jacobs<sup>[14]</sup>提出的简单经验性公式(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

收稿日期: 2009-07-20; 修回日期: 2009-09-16

基金项目: 兵器青年创新基金(No. hzy08030104-3)

作者简介: 仪建红(1968-), 男, 教授, 从事含能材料的合成、模拟研究。

通讯联系人: 曹端林(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 从事含能材料的合成、模拟研究。e-mail: cdl@nuc.edu.cn

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,因而需对密度和生成焓进行预估。

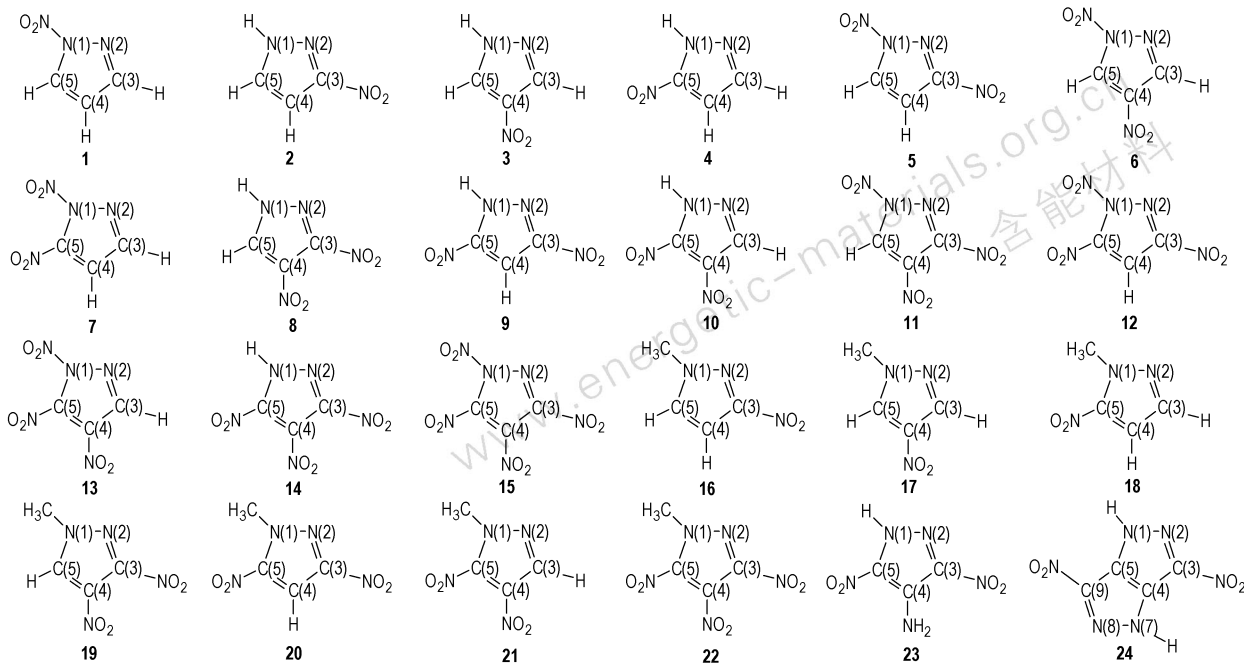
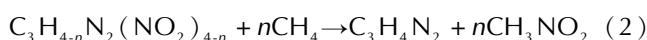


图 1 硝基吡唑衍生物的结构  
Fig. 1 Molecular structures of the nitro-pyrazole derivatives

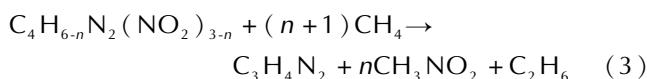
$\rho = 1.558\rho^2\varphi$ ,  $D = 1.01\varphi^{1/2}(1 + 1.30\rho)$ ,  $\varphi = NM^{1/2}Q^{1/2}$  (1)  
式中, $\rho$ 为爆压, GPa;  $D$ 为爆速,  $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $Q$ 为每克炸药的最大爆热,  $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $N$ 为每克炸药的气体爆轰产物物质的量,  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $M$ 为气体爆轰产物的平均摩尔质量,  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\rho$ 为炸药装药密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。按照 kamlet-Jacobs 方程求  $D$  和  $\rho$  的关键在于求得标题物的  $\rho$  和  $Q$ 。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,其是在稳定构型下。基于  $0.001 e \cdot \text{bohr}^{-3}$  的等电子密度面所包围的体积空间,用 Monte-Carlo 方法求得的。

### 2.3 生成焓的计算原理及方法

等键反应是计算化合物生成焓的成功方法,由于在等键等电子反应过程中体系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<sup>[15]</sup>,由此获得的  $\Delta_f H^\theta$  有较高的准确度,被广泛用于化合物生成焓的计算<sup>[16-19]</sup>。为了保持反应物和生成物的电子环境相似,设计的等键反应应不破裂标题物分子的吡唑环骨架。选取吡唑环为参考物质,设计如下等键反应对其各种硝基衍生物的  $\Delta_f H^\theta$  进行计算。对于非甲基取代的硝基吡唑有:



对于甲基取代的硝基吡唑有:



## 3 结果与讨论

### 3.1 分子几何

吡唑环上不同位置的 H 分别被 1~4 个硝基—NO<sub>2</sub> 取代或者 1 位被甲基取代后共得到 24 种可能的硝基衍生物,限于篇幅,表 1 仅列出 8 个代表性化合物的部分键长与相应的 Wiberg 键级。计算结果表明,吡唑环上所有 C—C 键的键长均在 0.1372 ~ 0.1428 nm,而所有 C—NO<sub>2</sub> 键的键长均在 0.1439 ~ 0.1465 nm,明显小于标准 C—NO<sub>2</sub> 单键(0.147 nm)键长,同时所有几个 1 位硝基取代的 N—NO<sub>2</sub> 键的键长也在 0.1470 ~ 0.1527 nm。另外,NBO 分析结果表明,吡唑环上的 C—C 键的 Wiberg 键级均在 1.21 ~ 1.54 a. u 之间,处于标准的单键(1.0)个标准的双键(2.0)的键级值之间,但分布的范围较宽,故硝基吡唑类化合物的共轭性较弱;C—NO<sub>2</sub> 的键级则在 0.91 ~ 1.03 a. u 之间,弱于一般的 C—N 键;N—NO<sub>2</sub> 的键级也在 0.77 ~ 1.26 a. u 之间。按照最小键级理论,

N—NO<sub>2</sub> 和 C—NO<sub>2</sub> 键在硝基吡唑类衍生物中键级最小, 键强度最弱, 可能是硝基吡唑衍生物高温裂解的引发键, 文献[20]用相同的方法研究硝基吡唑类衍生物时也得到了同样的结果。

### 3.2 硝基吡唑衍生物的分子轨道能级

基于分子轨道理论: 化合物的最高占据轨道(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。本文在最优几何优化基础上, 得到了所有化合物的最高占据轨道及最低空轨道能量, 从而进一步求得了分子轨道能级差  $\Delta E$ 。计算结果表明(表2): 随着吡唑环上硝基个数的增加, 其轨道能级差减小, 除

LLM-116 外, 其它化合物的  $\Delta E$  均大约在 5 eV 左右, 说明该类化合物较稳定<sup>[21]</sup>。

### 3.3 硝基吡唑衍生物的热力学性质

基于统计热力学, 用 Gaussian03 和自编程序, 求得部分标题化合物在 100 ~ 1000 K 温度范围的热力学性质, 列于表3。它们是标准摩尔焓( $H_m$ )、标准摩尔热容( $C_p$ )和标准摩尔熵( $S_m$ )。由表3可见,  $C_p$  及  $H_m$  均随温度升高而增加, 这主要是因为较低温度时, 分子的平动和转动对热力学函数的贡献大; 但是温度升高后, 分子的振动增强, 对热力学函数贡献大, 从而导致热力学函数值增加。另外, 当硝基数目逐渐增加时,  $C_p$ 、 $S_m$ 、 $H_m$  值都逐渐增大。

表1 几种硝基衍生物在 B3LYP/6-311G\*\* 水平上的部分键长参数 (nm) 和 Wiberg 键级 (括号内)

**Table 1** Partial bond length(nm) and Wiberg bond order(a.u.) (in parentheses) for some nitro derivatives at the B3LYP/6-311G\*\* level

bond	2	9	12	16	20	22	23	24
N(1)—N(2)	0.1335(1.26)	0.1326(1.29)	0.1323(1.27)	0.1336(1.25)	0.1329(1.29)	0.1327(1.29)	0.1341(1.26)	0.1314(1.32)
N(2)—C(3)	0.1324(1.47)	0.1329(1.45)	0.1321(1.47)	0.1325(1.45)	0.1330(1.42)	0.1327(1.43)	0.1325(1.49)	0.1333(1.42)
C(3)—C(4)	0.1409(1.31)	0.1404(1.33)	0.1408(1.30)	0.1406(1.32)	0.1396(1.35)	0.1398(1.32)	0.1411(1.22)	0.1428(1.21)
C(4)—C(5)	0.1376(1.54)	0.1375(1.46)	0.1372(1.50)	0.1376(1.53)	0.1379(1.45)	0.1382(1.41)	0.1389(1.29)	0.1399(1.30)
N(1)—C(5)	0.1363(1.23)	0.1359(1.20)	0.1376(1.15)	0.1365(1.21)	0.1371(1.17)	0.1368(1.19)	0.1363(1.17)	0.1372(1.14)
C(3)—N(O)	0.1458(0.93)	0.1462(0.92)	0.1465(0.91)	0.1455(0.93)	0.1459(0.92)	0.1459(0.92)	0.1446(0.94)	0.1439(1.03)
C(5)—N(O)		0.1443(0.85)	0.1455(0.93)		0.1445(0.96)	0.1445(0.89)		
N(1)—N(O)			0.1527(0.77)					
C(4)—N(O)						0.1470(0.96)		
N(7)—N(O)							0.1341(1.26)	
C(4)—N(O)								0.1339(1.26)
C(5)—N(O)								0.1406(0.96)

表2 硝基吡唑衍生物的标准生成焓、分子轨道能级差、平均摩尔体积、理论密度、爆速和爆压

**Table 2** Standard enthalpies of formation  $\Delta_f H^\theta$ , average molar volumes  $V$ , theoretical densities  $\rho$  and the calculated values of  $D$  and  $p$  for nitro derivatives of pyrazole

No.	compound	$\Delta_f H^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta E / \text{eV}$	$V / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}$
1	1-nitro-pyrazole	-115.65	5.68	73.47	1.54	6.76	18.37
2	3-nitro-pyrazole	-173.86	5.58	71.98	1.57	7.02	20.08
3	4-nitro-pyrazole	-167.17	5.58	74.19	1.52	6.86	18.81
4	5-nitro-pyrazole	-172.56	5.25	71.49	1.58	7.05	20.34
5	1,3-dinitro-pyrazole	-115.89	5.09	90.56	1.75	8.09	28.53
6	1,4-dinitro-pyrazole	-121.64	5.14	93.65	1.69	7.92	26.77
7	1,5-dinitro-pyrazole	-76.87	4.95	90.19	1.75	8.03	28.17
8	3,4-dinitro-pyrazole	-169.57	5.30	91.27	1.73	8.16	28.88
9	3,5-dinitro-pyrazole	-185.85	5.09	88.92	1.78	8.34	30.67
10	4,5-dinitro-pyrazole	-193.81	4.71	89.44	1.77	8.33	30.43
11	1,3,4-trinitro-pyrazole	-81.36	4.84	110.45	1.84	8.72	34.19
12	1,3,5-trinitro-pyrazole	-66.48	4.95	108.06	1.88	8.83	35.51
13	1,4,5-trinitro-pyrazole	-54.74	4.95	108.27	1.88	8.80	35.21
14	3,4,5-trinitro-pyrazole	-138.63	4.76	107.21	1.89	9.00	37.09
15	1,3,4,5-tetratrinro-pyrazole	-254.68	4.81	127.78	1.94	8.89	36.69
16	1-methyl-3-nitro-pyrazole	-210.01	5.54	86.20	1.47	6.62	17.11
17	1-methyl-4-nitro-pyrazole	-216.49	5.49	90.71	1.40	6.42	15.52
18	1-methyl-5-nitro-pyrazole	-202.16	5.03	86.25	1.47	6.60	16.99
19	1-methyl-3,4-dinitro-pyrazole	-187.90	5.19	102.55	1.67	7.76	25.57
20	1-methyl-3,5-dinitro-pyrazole	-205.37	5.14	102.81	1.68	7.77	25.65
21	1-methyl-4,5-dinitro-pyrazole	-178.86	4.79	102.01	1.69	7.77	25.74
22	1-methyl-3,4,5-trinitro-pyrazole	-152.95	4.76	119.84	1.81	8.52	32.37
23	LLM-116	-229.63	3.94	100.09	1.83(1.90) <sup>1)</sup>	8.24	29.42
24	DNPP	-224.42	4.79	111.90	1.78(1.865) <sup>1)</sup>	7.81	26.75

Note: 1) values in parentheses are taken from reference[5]. Average volume from 150 single-point volume calculation at the B3LYP/6-311G\*\* level.

表 3 部分硝基衍生物 100 ~ 1000 K 时的热容  $C_p$  及焓  $H_m$   
**Table 3** Heat capacity  $C_p$  and enthalpy  $H_m$  at 100 - 1000 K for some nitro derivatives

1-methyl-3-nitro-pyrazole 16				1-methyl-3,5-dinitro-pyrazole 20			
T	$C_p$	$S_m$	$H_m$	T	$C_p$	$S_m$	$H_m$
298	114.19	84.63	20.86	298	158.19	101.64	29.27
100	56.79	64.38	4.35	100	81.98	72.64	5.64
200	85.59	75.83	11.43	200	123.52	89.32	15.94
300	118.85	85.62	21.64	300	163.60	103.12	30.32
400	151.15	94.87	35.17	400	200.39	115.61	48.56
500	178.66	103.67	51.71	500	231.26	127.12	70.21
600	200.90	111.94	70.74	600	255.96	137.75	94.62
700	218.74	119.62	91.75	700	275.54	147.55	121.24
800	233.21	126.90	114.39	800	291.17	156.60	149.62
900	245.08	133.64	138.32	900	303.81	164.98	179.39
1000	254.95	139.94	163.35	1000	314.14	172.77	210.32
1-methyl-3,4,5-trinitro-pyrazole 22				3-nitro-pyrazole 2			
T	$C_p$	$S_m$	$H_m$	T	$C_p$	$S_m$	$H_m$
298	195.50	116.99	36.76	298	99.01	79.71	18.39
100	105.16	80.36	6.95	100	50.08	62.14	4.09
200	156.19	101.67	20.10	200	73.81	72.05	10.21
300	201.49	118.89	38.02	300	103.03	80.51	19.05
400	241.90	134.11	60.25	400	130.16	88.52	30.75
500	275.67	147.92	86.19	500	152.29	96.06	44.92
600	302.66	160.53	115.17	600	169.54	103.07	61.05
700	323.92	172.08	146.56	700	182.98	109.57	78.71
800	340.74	182.70	179.83	800	193.59	115.59	97.57
900	354.16	192.49	214.61	900	202.14	121.16	117.37
1000	364.99	201.55	250.69	1000	209.14	126.35	137.96
3,5-dinitro-pyrazole 9				1,3,5-trinitro-pyrazole 12			
T	$C_p$	$S_m$	$H_m$	T	$C_p$	$S_m$	$H_m$
298	134.74	93.78	24.99	298	172.76	109.55	32.50
100	69.47	69.32	5.06	100	92.58	77.41	6.34
200	103.87	83.29	13.69	200	136.73	96.03	17.84
300	139.48	94.99	25.88	300	178.19	111.19	33.62
400	170.95	105.65	41.46	400	213.83	124.66	53.29
500	196.38	115.45	59.88	500	242.34	136.83	76.16
600	216.13	124.45	80.55	600	264.34	147.88	101.55
700	231.35	132.70	102.97	700	281.18	157.94	128.87
800	243.19	140.28	126.73	800	294.12	167.13	157.68
900	252.55	147.26	151.54	900	304.20	175.56	187.62
1000	260.06	153.72	177.19	1000	312.15	183.33	218.46
1,3,4,5-tetratrinro-pyrazole 15				LLM-116 23			
T	$C_p$	$S_m$	$H_m$	T	$C_p$	$S_m$	$H_m$
298	210.29	125.80	40.22	298	159.95	98.86	28.69
100	116.83	85.87	7.76	100	76.63	70.20	5.19
200	169.88	109.26	22.18	200	123.89	86.43	15.26
300	216.27	127.88	41.56	300	165.24	100.36	29.78
400	255.41	144.08	65.20	400	199.78	112.90	48.09
500	286.76	158.55	92.39	500	227.51	124.30	69.52
600	311.02	171.58	122.34	600	249.14	134.70	93.40
700	329.52	183.39	154.42	700	265.96	144.19	119.20
800	343.65	194.15	188.18	800	279.19	152.90	146.49
900	354.52	203.98	223.06	900	289.77	160.92	174.97
1000	362.97	213.02	258.96	1000	298.38	168.33	204.40

### 3.4 爆轰性能

一般来讲,性能优良的高能量密度材料,密度要大于  $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,爆速要大于  $9 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,爆压要大于  $40 \text{ GPa}$ 。因此分子设计时,预测目标物的密度、爆压和爆速等参

数至关重要。采用 Monte-Carlo 方法计算了标题化合物的分子密度,具体用 Gaussian03 程序包中 Volume IOP(6/45 = 5000)关键词求得分子的摩尔体积  $V$ ,后除分子量求得理论密度  $\rho$ ,然后按照式(1)和等键反应式(2)和(3)计算得到  $\Delta_f H^\theta$ ,  $D$  和  $p$  等值,计算结果列于表 2 中。由表可知,计算 LLM-116 密度为  $1.83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (爆速为  $8.24 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 接近实验测定值  $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [5]; 计算 3,5-二硝基吡唑的密度为  $1.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、爆速  $8.34 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,也非常接近实验值(密度  $1.800 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、爆速  $8.15 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [22]; 另外计算的 DNPP 密度为  $1.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  与实验值  $1.865 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  比较吻合。尽管列出的硝基吡唑衍生物  $D, p$  计算值与优良 HEDM 的要求有差距,但是得出随化合物硝基数目的增加,  $D, p$  等计算值迅速增大的结果对 HEDM 的分子设计仍然是有帮助的。

## 4 结论

利用 B3LYP/6-311G\*\* 方法对硝基吡唑衍生物的几何构型、热力学性质和爆轰性能进行了计算研究。可得出以下结论:

(1) 依据 Wiberg 键级、最小键级理论,预计其热引发键始于 C—N 键和 N—N 键,而不是骨架 C—C 键的均裂。

(2) 热容及焓均随温度升高而增加,同时  $C_p$  及  $H_m$  均随硝基数目的增加而增大,这体现了很好的基团加和性。

(3) 对爆轰性能各个参数分析表明,相同硝基数的各异构体的爆速和爆压相近,但是随着硝基数目的增加,其爆速和爆压迅速增大。

(4) 从计算结果可以看出,3,5-二硝基吡唑、LLM-116 和 DNPP 从能量、感度等爆轰性能上可以作为备选 HEDM。

### 参考文献:

- [1] 舒远杰,龙新平. 含能材料: 辉煌的 20 世纪及其前途 [C] // 四川省中青年专家大会, 四川, 成都. 2002. 10.
- [2] 王宏社,杜志明. 富氮化合物研究进展 [J]. 含能材料, 2005, 13 (3): 196 - 199.  
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Progress in synthesis and properties of nitrogenrich [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2005, 13 (3): 196 - 199.
- [3] Lebedev V P, Matyushin Yu N, Inolemtcev Ya D. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles [C] // Int ICT Conference on Energetic Materials, Russia, 1998, 180.
- [4] Schmidt R D, Lee G S, Pagoria P F, et al. Synthesis and properties of a new explosive 4-amino-3,5-dinitro-1Hpyrazole (LLM-116)

- [R]. 2001, Reprot UCRL-D-148510.
- [5] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187–204.
- [6] 汪营磊, 张志忠, 王伯周, 等. 3,5-二硝基吡唑合成研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 574–576.  
WANG Ying-lei, ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis of 3,5-dinitropyrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 574–576.
- [7] 殷明, 舒远杰, 熊鹰, 等. 硝基咪唑化合物结构与性质的理论研究[J]. 化学学报, 2008, 66(19): 2117–2123.  
YIN Ming, SHU Yuan-jie, XIONG Ying, et al. Theoretical studies on structures and properties of nitroimidazole compounds[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(19): 2117–2123.
- [8] 来蔚鹏, 廉鹏, 王伯周, 等. 二硝基吡唑及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. Study of the properties of 3,6-dinitropyrazole [4,3-c] pyrazoles by quantum chemistry[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2007, 24(8): 1025–1028.
- [9] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [10] 肖鹤鸣. 高能化合物的结构和性质[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.
- [11] 王桂香, 肖鹤鸣, 居学海, 等. 含能材料的密度、爆速、爆压和静电感度的理论研究[J]. 化学学报, 2007, 65: 517–524.  
WANG Gui-xiang, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical studies on densities, detonation velocities and pressures and electric spark sensitivities of energetic materials[J]. *Acta Chim Sinica*, 2007, 65: 517–524.
- [12] 许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 等. 多硝基金刚烷红外光谱及热力学性质的理论研究[J]. 含能材料, 2005, 13(1): 40–44.  
XU Xiao-juan, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical study on the vibrational spectra, thermodynamic properties for polynitroadamantanes[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 40–44.
- [13] QIU Ling, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical studies on the structures, thermodynamic properties, detonation properties, and pyrolysis mechanisms of spiro nitramines[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 3797–3807.
- [14] 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: 23–25.
- [15] 迪安 J A. 兰氏化学手册[G]. 魏俊发译. 北京: 科学出版社, 2003.
- [16] ZHENG Wen-xu, WONG Ning-Be, LI Wai-Kee, et al. Thi-s-triazine and its nitrogen isoelectronic equivalents: An ab initio study[J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 11721–11727.
- [17] ZHENG Wen-xu, WONG Ning-Be, GE Zhou, et al. Theoretical study of tri-s-triazine and some of its derivatives[J]. *New J Chem*, 2004, 28: 275–283.
- [18] 梁晓琴, 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: 2057–2064.  
LIANG Xiao-qin, PU Xue-mei, SHU Yuan-jie, et al. Theoretical studies on structures and properties of benzene and its nitrogen isoelectronic equivalents[J]. *Acta Chim Sinica*, 2006, 64: 2057–2064.
- [19] 张骥, 肖鹤鸣. 多异氰基立方烷生成热的理论研究[J]. 中国科学 B 辑, 2001, 31(6): 493–498.  
ZHANG Ji, XIAO He-ming. Studies on heats of formation for polyisocyanocubanes[J]. *Science China (Series B)*, 2001, 31(6): 493–498.
- [20] SU Xing-fang, CHENG Xin-lu, MENG Chuan-min, et al. Quantum chemical study on nitroimidazole, polynitroimidazole and their methyl derivatives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161: 551–558.
- [21] 葛忠学, 来蔚鹏, 廉鹏, 等. 氧桥多呋喃类化合物爆轰性能预估[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 280–284.  
GE Zhong-xue, LAI Wei-peng, LIAN Peng, et al. Predicting on the detonation performances of poly-furazans with oxy bridges[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 280–284.
- [22] Lebedev M J, Matyushim Yu N, Inolemtcev Ya D. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles[C] // Int ICT Conference on Energetic Materials, Russia, 1998. 180.

## Theoretical Study on Structures and Detonation Performances for Nitro Derivatives of Pyrazole by Density Functional Theory

YI Jian-hong<sup>2</sup>, HU Shuang-qi<sup>1</sup>, LIU Sheng-nan<sup>2</sup>, CAO Duan-lin<sup>2</sup>, REN Jun<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Twenty-four nitropyrazole compounds and their derivatives were investigated by density functional theory. Their optimized geometries and electronic structures were calculated at the B3LYP/6-311G(d,p) level. Optimized geometries of these compounds show that they have no imaginary frequencies, and they are stable on the potential energy surface. The heat capacity and enthalpy of some typical compounds at different temperatures were obtained by statistic thermodynamics, and isodesmic reactions were designed for calculating standard enthalpies of formation for the derivatives of nitropyrazole. The average molar volume and theoretical density were estimated using the Monte-Carlo method based on  $0.001 e \cdot \text{bohr}^{-3}$  density space. Furthermore, the detonation velocity and pressure of the derivatives were estimated by the Kamlet-Jacobs equation. Results show that the ring of pyrazole has some aromaticity and the detonation velocities of these compounds are between 6.42 and 9.00  $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ . Detonation performances of these compounds show that they are very good candidates for energetic materials.

**Key words:** physical chemistry; energetic materials; nitropyrazole; nitro derivative; density functional theory; thermodynamic property; detonation performance

**CLC number:** Tj55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.003