

文章编号: 1006-9941(2013)02-0213-04

## 5-氨基四唑硝仿盐的理论计算

刘威<sup>1</sup>, 李玉川<sup>1</sup>, 李小童<sup>2</sup>, 杨雨璋<sup>1</sup>, 林秋汉<sup>1</sup>, 庞思平<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 国家知识产权局专利审查协作中心, 北京 100190)

**摘要:** 采用量子化学方法研究了 5-氨基四唑硝仿盐的结构和性能, 计算了 5-氨基四唑硝仿盐的密度、生成热、爆速、爆压等, 其预测密度为  $1.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 估算爆速和爆压分别为  $9.47 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $38.82 \text{ GPa}$ , 爆轰性能高于 TNT, RDX 和 HMX。

**关键词:** 物理化学; 5-氨基四唑; 硝仿; 离子盐; 爆轰性能

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.011

## 1 引言

在研究高密度含能材料的过程中, 多氮化合物得到越来越多的关注<sup>[1]</sup>。与多硝基化合物如 TNT(三硝基甲苯)和 HMX(1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷)<sup>[2]</sup>等不同, 多氮化合物包括 3,3'-偶氮(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)<sup>[3]</sup>和四唑叠氮化物<sup>[4]</sup>的能量主要来自自身较高的生成热, 而前者能量主要来自于自身骨架碳原子的燃烧, 或者笼型结构的张力。生成热随着杂环中氮原子数目的增加而增大<sup>[5]</sup>; 由于较高的生成热和高的氮含量, 四唑得到很多的关注。最近, 一系列的 4-唑衍生物被合成出来<sup>[6-7]</sup>。

含能材料的离子盐一般比它们类似的非离子结构物有着更高的密度和更低的蒸汽压。四唑环有着较高的氮含量, 预示着其较高的密度和生成热; 但是唑环的氧平衡性不好, 从而限制了它的含能性能。通过与富氧离子成盐可有效改善唑环氧平衡, 已经有文献报道将氨基四唑阳离子与硝酸根阴离子成盐<sup>[8]</sup>, 但是密度性能未能得到有效改善, 而且, 相对于 HMX 等传统含能材料, 含能离子盐的密度普遍偏低。

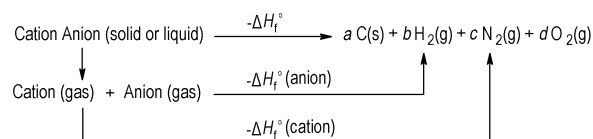
为进一步改善四唑衍生物密度性能和氧平衡性,

关键在于搭配合适的阴离子配体。由于其较高的氧含量以及活泼的氢原子利于制备衍生物, 硝仿(三硝基甲烷)对于制备优良爆轰性能的含能材料很有价值。近来一系列硝仿衍生物<sup>[9-10]</sup>被合成出来, 但是还没有 5-氨基四唑硝仿盐合成成功报道<sup>[10]</sup>。由于结合了四唑环的高生成热、高氮含量和硝仿基高密度、正氧平衡的特点, 5-氨基四唑硝仿盐理论上具有优良的爆轰性能。本文运用密度泛函理论对其进行了理论计算, 并在 Kamlet-Jacobs 方程基础上对爆速和爆压进行了计算。

## 2 计算方法和原理

所有结果都是基于密度泛函理论采用高斯 03 软件计算得到; 密度泛函理论是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法, 在物理和化学上都有广泛的应用, 特别是用来研究分子和凝聚态的性质, 是凝聚态物理和计算化学领域最常用的方法之一。

化合物结构是在 B3LYP/6-31G(d) 水平<sup>[11]</sup>下完成, 并用默认收敛准则来确保在局部能量最小的势能面没有虚频; 理论密度是用由 Xiao 等<sup>[12]</sup>报导的统计学的平均法获得。生成热是评估含能材料的一个重要参数, 为获得 5-氨基四唑硝仿的生成热, 运用 Born-Haber 循环(图 1)进行计算。



**图 1** 离子液体形成的 Born-Haber 体系(产物摩尔量分别为  $a, b, c, d$ )  
**Fig. 1** The Born-Haber circle of ionic liquids( $a, b, c, d$  are molar weights of the products)

收稿日期: 2011-12-13; 修回日期: 2012-02-16

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(批准号: 11176004)

作者简介: 刘威(1986-), 男, 博士研究生, 主要从事含能离子盐的合成及理论计算方法研究。e-mail: liuwei1986825@sina.com

通讯联系人: 庞思平(1973-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事多氮化合物和多氮杂笼形化合物合成及新型高密度材料合成研究。

e-mail: pangsp@bit.edu.cn

涉及到的含能盐生成热可用方程(1)计算得到:  
 $\Delta H_f^{\circ}$  (离子盐, 298 K) =  $\sum \Delta H_f^{\circ}$  (阳离子, 298 K) +  
 $\sum \Delta H_f^{\circ}$  (阴离子, 298 K) -  $\Delta H_L$  (1)

式中,  $\Delta H_L$  为离子盐的晶格能; 对 1: 1 型离子盐, 考虑阳离子和阴离子非线性性质,  $\Delta H_L$  由方程(2)<sup>[13]</sup>得到:

$$\Delta H_L = U_{\text{POT}} + [p(n_M/2 - 2) + q(n_X/2 - 2)]RT \quad (2)$$

式中,  $n_M$  和  $n_X$  分别由离子  $M^{p+}$  和  $X^{q-}$  的性质决定。  $p$ ,  $q$  分别为阳阴离子电荷数;  $R$  为压力常数值,  $T$  为温度。对于单原子离子取 3, 线型多原子离子取 5, 非线性多原子离子取 6。晶格能方程中  $U_{\text{POT}}$  可由方程(3)得到:

$$U_{\text{POT}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1981.2 (\rho_m / M_m)^{1/3} + 103.8 \quad (3)$$

式中,  $\rho_m$  为密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $M_m$  为离子盐的分子量,  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

依据文献[4]可采用 Kamlet 和 Jacobs 方程(方程(4)和(5))<sup>[15]</sup>在生成热基础上, 计算出 5-氨基四唑硝仿盐的爆速( $D$ )和爆压( $p$ ):

$$D = 1.01 (NM^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.30\rho_0) \quad (4)$$

$$p = 1.558\rho^2 NM^{1/2} Q^{1/2} \quad (5)$$

式中,  $D$  为爆速,  $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $p$  为爆压,  $\text{GPa}$ ;  $N$  为每克爆炸物得到的气体摩尔量;  $M$  为气体的平均分子量;  $\rho_0$  为爆炸物的密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $Q$  为爆炸热,  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 具体参数求解方法参见表 1。

表 1 Kamlet-Jacobs 方程中参数  $Q$  求解方法 (化合物为  $C_aH_bO_cN_d$  形式)

Table 1 The calculation of parameter  $Q$  in the Kamlet-Jacobs equation (the product is  $C_aH_bO_cN_d$ )

	$c \geq 2a + b/2$	$2a + b/2 > c \geq b/2$	$b/2 > c$
$N$	$(b + 2c + 2d) / 4M'$	$(b + 2c + 2d) / 4M'$	$(b + d) / 2M'$
$M$	$4M' / (b + 2c + 2d)$	$(56d + 88c - 8b) / (b + 2c + 2d)$	$(2b + 28d + 32c) / (b + d)$
$Q^* 10^{-3}$	$(28.9b + 94.05a + 0.239\Delta H_f^{\circ}) / M'$	$[28.9b + 94.05(c/2 - b/4) + 0.239\Delta H_f^{\circ}] / M'$	$(57.8c + 0.239\Delta H_f^{\circ}) / M'$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结构优化

5-氨基四唑硝仿盐的结构优化在 B3LYP/6-31G(d) 水平下<sup>[11]</sup>完成, 此前, 我们采用此方法对系列 1-氨基-1, 2, 3-三唑离子盐的结构进行优化<sup>[16]</sup>, 证明该方法适用于富氮离子盐体系; 从优化结果来看, 四唑环中 C—N 键长为 1.3309Å 和 1.3272Å, 与文献报道的 5-氨基四唑钡盐<sup>[1]</sup>单晶数据中唑环键长 1.3309Å 吻合

较好; 以及唑环 N—N 单键 1.3456Å 和 1.3550Å 与 5-氨基四唑钡盐中 1.3508Å 也较接近, 证明 5-氨基四唑硝仿盐的优化结构结果可靠。(5-氨基四唑硝仿盐的优化结构见图 2, 部分原子间键长见表 2)



图 2 5-氨基四唑硝仿盐的优化结构

Fig. 2 The optimized structure of 5-aminotetrazolium nitroformate

表 2 目标化合物优化结构中的部分化学键长

Table 2 Selected bond lengths in the optimized structure of the target compound

bond	bond lengths/Å	bond	bond lengths/Å
C(1)—N(2)	1.327(2)	C(1)—N(4)	1.330(9)
C(1)—N(8)	1.304(1)	N(2)—N(7)	1.345(6)
N(6)—N(7)	1.225(5)	N(4)—N(6)	1.355(0)
N(2)—H(3)	1.016(8)	N(8)—H(10)	0.994(5)
C(11)—N(12)	1.419(9)	N(12)—O(14)	1.210(9)

#### 3.2 密度计算

密度是影响含能材料性能的重要因素, 含能离子盐的密度和其阴、阳离子的密度有密切关系, 目前, 已报道的含能离子盐密度在 1.6 ~ 1.9  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[6,8,10,17]</sup>之间, 如咪唑, 吡唑, 三唑等硝仿含能盐的密度分别为 1.77, 1.63, 1.70  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[10]</sup>; 5-氨基四唑硝仿盐计算密度为 1.93  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 高于已报道的大多数含能盐, 也超过了传统的含能材料 RDX, HMX; 可见作为阳离子配体, 5-氨基四唑能有效提高含能离子盐的密度; 5-氨基四唑硝仿盐的密度计算结果参见表 3。

表 3 5-氨基四唑硝仿密度计算结果和部分参比化合物

Table 3 The calculated density of 5-aminotetrazolium nitroformate and some referred compounds

compound	density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
5-aminotetrazolium nitroformate	1.93
HNF <sup>[10]</sup>	1.86
RDX	1.82
HMX	1.89
CL-20	2.04

### 3.3 生成热和爆速爆压计算

由预测密度计算得 5-氨基四唑硝仿晶格能为  $500.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 阴、阳离子的生成热由质子化反应<sup>[17]</sup>得到, 分别为  $-1083, 2012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 代入 Born-Haber 循环计算 5-氨基四唑硝仿盐的生成热为:

$$\Delta H_f^\circ([\text{CH}_4\text{N}_5]^+[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-) = 220.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 Kamlet 和 Jacobs 方程计算得 5-氨基四唑硝仿盐的爆速和爆压, 计算结果见表 4 (OB 为氧平衡参数)。

表 4 5-氨基四唑硝仿的爆轰数据计算结果

Table 4 The calculated detonation data of 5-aminotetrazolium nitroformate

compound	$\rho$ /g · cm <sup>-3</sup>	$\Delta H_f^\circ$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$D$ /km · s <sup>-1</sup>	$p$ /GPa	OB/%
5-aminotetrazolium nitroformate	1.93	220.22	9.47	38.82	0
TNT <sup>[19]</sup>	1.654	24.1	6.9	28.1	-74
RDX <sup>[20]</sup>	1.82	192	8.75	32.53	-21.6
HMX <sup>[20]</sup>	1.89	75	9.1	37.97	-21.6
CL-20 <sup>[20]</sup>	2.04	397.8	9.6	43.2	-11.0

由表 4 可见, 5-氨基四唑硝仿盐为零氧平衡, 优于 TNT、RDX、HMX、CL-20 等, 显示出硝仿基在改善含能化合物氧平衡方面的优势。5-氨基四唑硝仿盐的估算爆速和爆压分别为  $9.47 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $38.82 \text{ GPa}$ , 高于 RDX 和 HMX, 仅次于 CL-20, 显示出良好的爆轰性能。

## 4 结 论

采用密度泛函理论(DFT), 在 B3LYP/6-31G(d) 水平下得到了 5-氨基四唑硝仿盐的优化结构, 并对其理化性质和爆轰性能进行了理论研究, 计算结果表明 5-氨基四唑硝仿盐兼具硝仿离子和 5-氨基四唑二者的优点: 零氧平衡、具有较高的密度 ( $1.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 和生成热 ( $220.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); 预测 5-氨基四唑硝仿盐爆速为  $9.47 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压为  $38.82 \text{ GPa}$ , 爆轰性能均超过传统含能材料 TNT、RDX 和 HMX, 符合高密度含能材料的要求。有关合成工作正在进行中。

### 参考文献:

- [1] Hammerl A, Klapötke T M, Warchhold M. Barium salts of tetrazole derivatives-synthesis and characterization[J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 2003, 28(4): 163-180.
- [2] Köhler J, Meyer R. Explosive[M]. *Explosivstoffe*, 7th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1991.
- [3] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. Novel high-nitrogen materials based on nitroguanilyl-substituted tetrazines[J]. *Org Lett*, 2004, 6(17): 2889-2891.

- [4] Hammerl A, Klapötke T M, Warchhold M. Synthesis, structure, molecular orbital and valence bond calculations for tetrazole Azide, CHN7[J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 2003, 28(4): 163-173.
- [5] Ostrovskii V A, Pevzner M S, Kofman T P, et al. Energetic 1, 2, 4-triazoles and tetrazoles. Synthesis, structure and properties [M]. *Targets Heterocycl. Syst.* 1999, 3: 467-526.
- [6] Klapötke T M, Mayer P, Welch J M, et al. Simple, nitrogen-rich, energetic Salts of 5-Nitro-tetrazole[J]. *Inorg Chem*, 2008, 47: 6014-6027.
- [7] Klapötke T M, Sabaté C M. 5-Amino-tetrazolium 5-Aminotetrazolates- New Insensitive Nitrogen-Rich Materials[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2009, 635: 1812-1822.
- [8] Denffer M, Klapötke T M, Kramer G. Improved synthesis and X-ray structure of 5-aminotetrazolium nitrate[J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 2005, 30(3): 191-195.
- [9] Göbel M, Klapötke T M, Mayer P. Crystal structure of the potassium and silver salts of nitroform [J]. *Z. Anorg Allg Chem*, 2006, 632: 1043-1050.
- [10] Huang Y, Gao H, Twamley B, et al. Synthesis and characterization of new energetic nitroformate salts[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 14: 2025-2030.
- [11] Parr R G, Yang W. Density functional theory of atoms and molecules[J]. *Inter J Quan Chem*, 1989, 47(1): 101.
- [12] Wang G X, Gong X D, Liu Y, et al. Theoretical studies on the structures, density, detonation properties, pyrolysis mechanisms and impact sensitivity of nitro derivatives of toluenes[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 177: 703-710.
- [13] Jenkins H D B, Tudela D, Glasser L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements[J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(9): 2364-2367.
- [14] Density, Heat of formation, energetic properties and thermodynamics of formation of energetic nitrogen rich salts containing substituted, protonated and methylated tetrazole cations: A computational study [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 13142-13152.
- [15] Kamlet M J, Jacobs S J. The chemistry of detonation. I. a simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives[J]. *J Chem Phys*, 1968, 48(1): 23-25.
- [16] Lin Q H, Li Y C, Li Y Y, et al. Energetic salts based on 1-amino-1, 2, 3-triazole and 3-methyl-1-amino-1, 2, 3-triazole[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 666-674.
- [17] 黄海丰, 孟子晖, 周智明, 等. 含能盐和含能离子液体[M]. 化学进展, 2009, 21: 152-164. HAUANG Hai-feng, MENG Zi-hui, ZHOU Zhi-ming, et al. Energetic salts and energetic ionic liquids[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21: 152-164.
- [18] Ling He, Guo H T, Parrish D A, et al. Nitrocyamide-based ionic liquids and their potential applications as hypergolic fuels [J]. *J Eur Chem*, 2010, 16: 5736-5743.
- [19] 曹菊珍, 周淑荣, 李德谦. 铸装 TNT 爆轰性能数值模拟[J]. 含能材料, 1997, 5(3): 121-127. CAO Ju-zhen, ZHOU Shu-rong, LI De-qian. The numerical modeling of detonation properties of cast TNT[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(3): 121-127.
- [20] Elbeih A, Pachman J, Zeman S. Thermal stability and detonation characteristics of pressed and elastic explosives on the basis of selected cyclic nitramines[J]. *Cen Eur J Ener Mater*, 2010, 7(3): 217-232.

## Theoretical Computation of 5-Aminotetrazolium Nitroformate

LIU Wei<sup>1</sup>, LI Yu-chuan<sup>1</sup>, LI Xiao-tong<sup>2</sup>, YANG Yu-zhang<sup>1</sup>, LIN Qiu-han<sup>1</sup>, PANG Si-ping<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Patent Examination Cooperation Center of SIPO, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The structure and properties of 5-aminotetrazolium nitroformate were studied using quantum chemistry method. The density, heat of formation, detonation velocity and pressure were calculated. The calculated density was  $1.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , and the detonation velocity and pressure were  $9.47 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$  and  $38.82 \text{ GPa}$ , respectively. The detonation properties were better than those of TNT, RDX, HMX.

**Key words:** physical chemistry; 5-aminotetrazole; nitroform; inoic salts; detonation properties

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.011



## 中国兵工学会火工烟火专业第十七届学术年会征文通知

为促进我国火工烟火行业的创新发展,紧跟国际火工烟火前沿技术和新兴技术发展趋势,加强科技人员间的学术交流与信息沟通,提高研究水平,经研究决定,拟定于2013年三季度召开中国兵工学会火工烟火专业第十七届学术年会。

### 一、征文内容

- (1) 国内外火工品及相关药剂、烟火剂的基础理论,关键技术;
- (2) 国内外火工品、爆破器材、烟火器材的发展趋势及动态分析;
- (3) 国内外火工品及相关药剂的新工艺、新材料、新方法;
- (4) 火工品安全性、可靠性评估新方法、新理论;
- (5) 火工品及相关药剂测试分析新技术、新方法及仪器设备;
- (6) 火工烟火技术的发展趋势及动态分析。

### 二、稿件要求

- (1) 论文内容反映的研究成果具有较高的理论水平或应用价值;
- (2) 论文未在国内外正式出版物上发表过;
- (3) 作者提交的论文必须通过所在单位的保密审查,文责自负,论文内容不得涉密;
- (4) 论文请按如下顺序排列:题目,作者名,单位名,所在地,邮编,中文摘要,中文关键词,正文,参考文献,作者简介;
- (5) 论文格式按照科技论文标准规范,要求用 Word 2003 以上版本软件排版。

### 三、征文截至时间 2013年5月30日

学术年会召开的具体时间、地点另行通知。优秀论文可推荐到《火工品》期刊。

### 四、投稿采用电子邮件方式 hgxb2005@163.com

### 五、联系方式 联系地址:西安市99号信箱兵工学会,710061

联系人:王建华

电话:029-85333477

中国兵工学会火工烟火专业委员会

2013年3月1日