

文章编号: 1006-9941(2016)05-0451-11

1,2,4,5-四嗪的四唑类衍生物高能量密度材料的分子设计

陈沫¹, 宋纪蓉², 马海霞¹

(1. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069; 2. 北京故宫博物院文保科技部, 北京 100080)

摘要: 运用密度泛函理论 DFT-wB97/6-31+G** 方法研究了 30 种 1,2,4,5-四嗪衍生物的几何结构、前线轨道能量和生成焓 (ΔH_f)。在此基础上运用 Kamlet-Jacobs 方程估算了衍生物的爆轰性能。分析了标题化合物的键离解能。运用统计热力学, 计算了部分标题化合物在 200~800 K 的热力学性质。比较了 1,2,4,5-四嗪衍生物的爆轰性能和热稳定性。结果表明, 它们的生成焓为 920.46~2610.45 kJ·mol⁻¹, 爆速为 7.69~9.31 km·s⁻¹。—NO₂ 和 —N=N— 不利于增加衍生物的稳定性的。随温度升高, 标准摩尔热容 (c_p)、标准摩尔熵 (S_m) 和标准摩尔焓 (H_m) 逐渐增大。化合物 **ii2** (3-(5-硝基-1,2,3,4-四唑)-6-硝基-1,2,4,5-四嗪)、**ii2** (3-(偶氮-5-硝基-1,2,3,4-四唑)-6-硝基-1,2,4,5-四嗪) 和 **iv2** (3,6-偶氮-双(5-硝基-1,2,3,4-四唑)-1,2,4,5-四嗪) 可以作为高能量密度材料候选物。

关键词: 密度泛函理论; 1,2,4,5-四嗪衍生物; 生成焓; 爆轰性能; 热力学性质

中图分类号: TJ55; O641

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.006

1 引言

四嗪类高氮化合物是近年发展起来的一类具有良好应用前景的新型含能材料, 其分子结构中含有较多的 N—N 和 C—N 键, 四嗪环含氮量高达 68.3%, 具有高能量、热稳定性好、低特征信号、燃烧无残渣及无污染等优点, 广泛应用于推进剂、新型高能钝感炸药和烟火剂等含能材料领域^[1-14]。目前的研究主要是发现和合成可以取代环三亚甲基三硝胺 (RDX) 和 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷 (HMX) 的四嗪化合物, 实验中研究较多的四嗪类化合物有: 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物 (LAX-112)^[15]、3,3'-偶氮-(6-氨基-1,2,4,5-四嗪) (DAAT)^[16]、3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪 (DHTz)^[17]、3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪 (BTATz)^[18]、3,6-双硝基胍基-1,2,4,5-四嗪 (DNGTz)^[19]、3,6-二(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪 (BT)^[20] 等。

四唑环是一种五元氮杂环, 是唑类化合物中研究

较多的一类, 由于 H 原子位置的变动, 可以分为三种同分异构体, 即 1H-四唑、2H-四唑和 5H-四唑, 而 1H-四唑是目前研究较多的一类。四唑环含氮量高 (80%), 具有高正生成焓, 可以用于研究光敏材料及燃料电池, 也可以制备起爆药和固体推进剂等含能化合物, 还可以作为多种反应中的催化剂, 例如 Suzuki、Heck 等偶联反应, 应用较为广泛^[21-25]。四唑环上的所有原子共平面, 具有芳香性, 稳定性好, 因此是开发新型含能化合物的理想基团^[26,27]。四唑环可以通过各种反应取代环上的 H 原子来接多种含能基团以改善物质的性能, 如硝基 (—NO₂)、偶氮基 (—N=N—) 和氰基 (—CN) 等基团, 可以很好地增加分子内氮含量及能量密度。

本研究选择能量较高的 1,2,4,5-四嗪环为基本骨架, 结合四唑环设计了 30 种 1,2,4,5-四嗪衍生物, 筛选出 wB97/6-31+G** 作为研究该类化合物的方法和基组, 在该水平下对这些化合物进行理论计算研究, 采用原子化方案获得其标准摩尔生成焓, 并在生成焓和密度基础上预测爆轰性能, 以对新型四嗪含能物的设计和性能研究提供参考。

2 计算方法

运用 DFT 方法, 在 B3LYP/(6-31G*, 6-311G*, 6-31+G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-31+G**, 6-311++G**, cc-pVDZ,

收稿日期: 2015-07-01; 修回日期: 2015-08-18

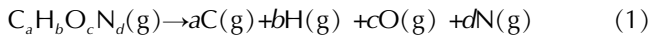
基金项目: 国家自然科学基金资助 (21373161, 21073141)、教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-12-1047)

作者简介: 陈沫 (1989-), 女, 硕士, 主要从事含能材料研究。

e-mail: 10517542@qq.com

通信联系人: 马海霞 (1974-), 女, 教授, 主要从事新型功能材料的设计及开发、热化学、量子化学研究。e-mail: mahx@nwu.edu.cn

cc-pVTZ)水平下计算分析 1,2,4,5-四嗪、3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪、3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪和 3,6-二叠氨基-1,2,4,5-四嗪 4 种化合物生成焓,通过与实验值进行对比拟合,在 B3LYP/6-31+G** 水平下计算的结果与实验值线性相关性最好,达到 0.9863,所以选择基组 6-31+G** 和不同方法(B3PW91, M05, M05-2X, M06, M06-2X, wB97)组合计算上述 4 种化合物生成焓,通过与实验值进行对比拟合,在 wB97/6-31+G** 水平下计算的结果与实验值线性相关性最好,达到 0.9896。在 wB97/6-31+G** 水平下对所设计的 30 种 1,2,4,5-四嗪衍生物的几何结构进行全优化,经振动频率分析表明优化构型为势能面上极小点(无虚频),得到的热力学数据采用原子化方案(atomization scheme)^[28-32] 预测目标化合物的标准生成焓。首先将分子分解为原子:



则该反应在 298 K 时的标准反应焓 ΔH_{298} 由(2)式计算:

$$\Delta H_{298} = \sum \Delta H_{f,p} - \sum \Delta H_{f,r} = a\Delta H_{f,C} + b\Delta H_{f,H} + c\Delta H_{f,O} + d\Delta H_{f,N} - \Delta H_{f,C_aH_bO_cN_d} \quad (2)$$

式中, $\Delta H_{f,r}$ 和 $\Delta H_{f,p}$ 分别表示反应物和生成物在 298 K 的标准生成焓; $\Delta H_{f,C}$ 、 $\Delta H_{f,H}$ 、 $\Delta H_{f,O}$ 和 $\Delta H_{f,N}$ 分别为原子 C、H、O 和 N 在 298 K 的标准生成焓,可从手册中查得; $\Delta H_{f,C_aH_bO_cN_d}$ 为分子 $C_aH_bO_cN_d$ 在 298 K 的标准生成焓,为待求项。同时存在下列关系式:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \Delta E_{298} + \Delta(pV) = \Delta E_0 + \Delta E_{ZPE} + \Delta E_T + \Delta nRT \\ &= E_{0,C} + E_{0,H} + E_{0,O} + E_{0,N} - E_{0,C_aH_bO_cN_d} - \\ &\quad E_{ZPE,C_aH_bO_cN_d} - \Delta E_{T,C_aH_bO_cN_d} + \Delta nRT \end{aligned} \quad (3)$$

式中, $E_{0,C}$ 、 $E_{0,H}$ 、 $E_{0,O}$ 、 $E_{0,N}$ 和 $E_{0,C_aH_bO_cN_d}$ 分别为 wB97/6-31+G** 水平下计算得到的原子 C、H、O、N 和分子 $C_aH_bO_cN_d$ 在 0 K 的总能量; $E_{ZPE,C_aH_bO_cN_d}$ 和 $\Delta E_{T,C_aH_bO_cN_d}$ 分别为分子 $C_aH_bO_cN_d$ 的零点能和热校正项,可从振动分析获得的热力学数据得到,对原子而言, E_{ZPE} 和 ΔE_T 项均为 0; Δn 表示气体产物和反应物的物质的量之差, R 是气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 表示绝对温度, K。综合上式,化合物 $C_aH_bO_cN_d$ 在 298 K 的标准生成焓 $\Delta H_{f,C_aH_bO_cN_d}$ 即可求得。

运用 Kamlet 和 Jacobs 于 1968 年提出的半经验 K-J 方程^[30-36] 估算其爆速(D)、爆压(p)值:

$$D = \Phi^{0.5} (1.011 + 1.312\rho) \quad (4)$$

$$\Phi = N\bar{M}^{0.5} Q^{0.5} \quad (5)$$

$$\rho = 1.558\Phi\rho^2 \quad (6)$$

式中, p 为爆压, GPa; D 为爆速, $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$; ρ 为密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Φ 为炸药的特性值, N 为每克炸药气体爆轰产物摩尔数, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; \bar{M} 为气体产物的平均摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Q 为每克炸药的爆轰化学能, $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$; 结合原子化方案所得的生成焓,参照文献[31]方法求得 Q 。

化学键强度可用键离解能(E_{BD})来衡量,它对理解化学反应过程十分重要^[37]。在 Uwb97/6-31+G** 水平下计算标题化合物的 E_{BD} ,对比化合物键的强度及热稳定性。在 298 K 和 1 个标准大气压压下,化学键 A—B 均裂所需能量等于反应 $A-B(g) \rightarrow A \cdot(g) + B \cdot(g)$ 的反应焓,该反应焓可定义为 A—B 的键离解焓^[38]。文献报道许多有机化合物的键离解能和键离解焓是相等的^[39-42]。因此,标题化合物的键离解能可依据方程式(7)进行计算^[39]:

$$E_{BD}(A-B) = H(A \cdot) + H(B \cdot) - H(A-B) \quad (7)$$

本研究所有化合物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,是在稳定构型下,基于 $0.001 e \cdot \text{bohr}^{-3}$ 等电子密度面所包围的体积空间,用 Monte-Carlo 方法求得。所有计算使用 Gaussian09^[43] 量子化学软件包完成。

3 结果讨论

3.1 几何结构

选择能量较高的 1,2,4,5-四嗪环作为母体,结合四唑环、偶氮基(—N=N—)以及硝基(—NO₂)设计了 30 种四唑类 1,2,4,5-四嗪衍生物,分子结构如图 1 所示。在 wB97/6-31+G** 水平下对 30 种 1,2,4,5-四嗪衍生物进行几何全优化,表 1 列出了标题化合物中部分对称双取代化合物部分几何参数(键长、键角和二面角),计算结果表明,1,2,4,5-四嗪中 H 原子被四唑环取代后,四嗪环上各键(C—N、N—N)键长均受到影响,化合物 **iii1** ~ **iv3** 中与四唑环相邻的四嗪环上 C—N 键长依次为 0.1333/0.1334, 0.1329/0.1330, 0.1333, 0.1333/0.1336, 0.1332/0.1335 和 0.1333/0.1335 nm,略小于未被取代的 1,2,4,5-四嗪中 C—N 键长 0.1336 nm(实验值 0.1338 nm),减幅为 0 ~ 0.0007 nm 之间;连接两环间偶氮基(—N=N—)的引入使四嗪环上与取代基相邻的 C—N 键长略增加;四唑环上引入硝基—NO₂ 和偶氮硝基—N=N—NO₂ 使环上 C—N 键长略减小,

N—N键长略增加。四嗪环上所有 C—N 键的键长在 0.1329 ~ 0.1336 nm 之间, N—N 键长约为 0.1303 ~ 0.1310 nm, 键长趋于均匀化, C—N 键键长短于标准 C—N 单键 (0.1470 nm) 而长于标准 C=N 双键 (0.1280 nm) 的键长; 同样, N—N 键也短于标准 N—N 单键 (0.1450 nm) 长于标准 N=N 双键 (0.1250 nm), 四嗪环中六个 p 电子形成大 π 键, 而非三个首尾相接的双键, 表明 1,2,4,5-四嗪衍生物的四嗪环具有一定的芳香性。

与未取代的 1,2,4,5-四嗪比较, 化合物 **iii1** ~ **iv3** 的四嗪环内键角 N(2)C(3)N(4) 和 N(5)C(6)N(1) 增大, 其余键角减小, 且环内键长和键角差异都较小, 这是因为化合物具有较好的对称性和共轭性。化合物 **iii1**, **iii2** 和 **iii3** 的二面角 N(1)C(6)N(7)N(9) 和 N(5)C(6)N(7)C(12) 分别为 172.96° 和 173.57°, 115.85° 和 122.71°, 8.66° 和 24.97°, **iii1** 的接近 180°, 所以 **iii1** 的四嗪环和四唑环具有较好的共面性。化合物 **iv1**, **iv2** 和 **iv3** 的二面角 N(5)C(6)N(7)N(9) 和 N(2)C(3)N(8)N(10) 分别为 -141.63° 和 -140.63°, -40.92° 和 -139.79°, 40.64°

和 142.29°, 二面角 C(6)N(7)N(9)N(11) 和 C(3)N(8)N(10)N(12) 分别为 -178.49° 和 2.00°, 164.82° 和 14.39°, 0.46° 和 11.32°, 表明四嗪环与四唑环不共面, 连接桥—N=N—的引入使四嗪环与四唑环共面性更差。

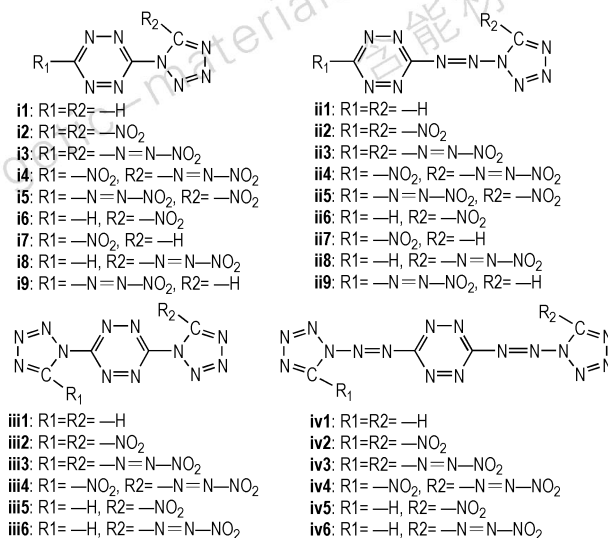


图 1 1,2,4,5-四嗪衍生物的结构

Fig. 1 Molecular structures of 1,2,4,5-tetrazine derivatives

表 1 部分标题化合物的键长、键角和二面角

Table 1 Calculated bond lengths, bond angles and dihedral angles of part of the title compounds

parameters	atom	iii1	iii2	iii3	iv1	iv2	iv3	s-tetrazine
bond length /nm	R(1,2)	0.1306	0.1308	0.1309	0.1307	0.1307	0.1307	0.1313
	R(2,3)	0.1333	0.1329	0.1329	0.1335	0.1335	0.1335	0.1336
	R(3,4)	0.1334	0.1330	0.1330	0.1335	0.1333	0.1333	0.1336
	R(4,5)	0.1306	0.1308	0.1303	0.1309	0.1310	0.1310	0.1313
	R(5,6)	0.1333	0.1329	0.1333	0.1333	0.1332	0.1333	0.1336
	R(6,1)	0.1334	0.1330	0.1333	0.1336	0.1335	0.1335	0.1336
	R(6,7)	0.1403	0.1419	0.1400	0.1423	0.1424	0.1425	0.1425
	R(7,9)	0.1356	0.1347	0.1364	0.1238	0.1235	0.1234	0.1234
	R(7,12)	0.1359	0.1349	0.1359				
	R(9,10)	0.1275	0.1284	0.1269				
	R(10,11)	0.1364	0.1353	0.1368				
	R(11,12)	0.1304	0.1298	0.1299				
	R(9,11)				0.1366	0.1377	0.1368	
	R(11,13)				0.1349	0.1347	0.1354	
	R(11,16)				0.1362	0.1358	0.1359	
R(13,14)				0.1273	0.1275	0.1274		
R(14,15)				0.1372	0.1368	0.1368		
R(15,16)				0.1302	0.1293	0.1299		
bond angle /(°)	A(1,2,3)	116.13	115.97	116.67	116.71	116.55	116.69	116.98
	A(2,3,4)	126.37	127.54	126.90	126.34	126.73	126.60	126.04
	A(3,4,5)	117.48	116.49	116.31	116.78	116.59	116.58	116.98
	A(4,5,6)	116.13	115.97	116.69	116.69	116.53	116.70	116.98
	A(5,6,1)	126.37	127.54	126.72	126.41	126.77	126.59	126.04
	A(6,1,2)	117.48	116.49	116.07	116.78	116.61	116.62	116.98

(Table 1 Continued)

parameters	atom	iii1	iii2	iii3	iv1	iv2	iv3	s-tetrazine
bond angle /(°)	A(8,3,2)	118.10	116.37	117.48	114.54	114.37	114.32	
	A(8,3,4)	115.53	116.08	115.62	118.95	118.75	118.92	
	A(5,6,7)	118.10	116.37	114.96	114.44	118.93	118.93	
	A(1,6,7)	115.53	116.08	118.32	119.01	114.17	114.35	
	A(6,7,9)	122.85	121.14	123.20	111.59	111.90	110.82	
	A(6,7,12)	129.09	131.91	128.40				
	A(7,9,10)	106.09	106.67	106.52				
	A(9,10,11)	111.73	111.56	112.06				
	A(10,11,12)	106.04	105.08	105.13				
	A(11,12,7)	108.09	109.93	109.51				
	A(12,7,9)	108.05	106.76	106.73				
	A(9,11,16)				132.92	134.26	123.74	
	A(9,11,13)				118.32	118.42	128.32	
	A(11,13,14)				106.00	106.59	105.72	
	A(13,14,15)				111.51	111.61	112.35	
	A(14,15,16)				106.29	105.20	105.12	
	A(15,16,11)				107.43	109.36	108.89	
	A(16,11,13)				108.76	107.24	107.88	
dihedral angle /(°)	D(1,6,7,9)	172.96	115.85	8.66	42.40	142.92	-143.17	
	D(5,6,7,12)	173.57	122.71	24.97				
	D(2,3,8,16)	173.57	-122.71	132.20				
	D(4,3,8,13)	172.96	-115.85	125.00				
	D(1,6,7,12)	-5.95	-58.46	-154.61				
	D(5,6,7,9)	-7.52	-62.99	-171.76	-141.63	-40.92	40.64	
	D(2,3,8,10)				-140.63	-139.79	142.29	
	D(6,7,9,11)				-178.45	177.30	-178.64	
	D(3,8,10,12)				-177.93	-177.37	178.82	
	D(7,9,11,13)				-178.49	164.82	0.46	
D(8,10,12,17)				2.00	14.39	11.32		

Note: These data in the brackets are atom number.

3.2 生成焓

生成焓是化合物的基本热力学性质,是其能量高低的标志,也是衡量高能量密度材料(HEDM)爆轰性能的重要参数,因此精确计算生成焓对设计、筛选以及合成新型品优 HEDM 具有重要意义。本研究在 wB97/6-31+G** 水平下采用原子化方案估算 1,2,4,5-四嗪衍生物及传统含能材料 RDX 和 HMX 的生成焓,表 2 列出了各化合物的总能量(E_0)、零点能(E_{ZPE})、温度校正值(E_T)、含氮量($N\%$)及生成焓(ΔH_f)。计算结果表明,所有 1,2,4,5-四嗪衍生物生成焓均大于传统含能材料 RDX 和 HMX,具有高正生成焓,其中最高的生成焓值为 $2610.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。四嗪环有利于提高四嗪衍生物的 ΔH_f ,如化合物 **ii1** 和 **iii1**,且四嗪环上引入 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{N}=\text{N}-\text{NO}_2$ 能够进一步改善四嗪衍生物的生成焓,比其它衍生物(如 **i1** 和 **iii1**)生成焓高,且基团数量越多,生成焓越高,说明四嗪环上引入 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{N}=\text{N}-\text{NO}_2$ 能够有效地改善四嗪衍生物的

ΔH_f 。含氮量越高,生成焓不一定越大,如化合物 **iv1** 的含氮量(81%)最高,生成焓为 $1920.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

图 2 对比不同取代基对四嗪衍生物生成焓的影响,结果表明对称双取代化合物的生成焓明显高于相应单取代的,且四嗪环上引入 $-\text{N}=\text{N}-\text{NO}_2$ 能够显著提高四嗪衍生物的生成焓。不同系列衍生物与氮原子数的关系如图 3 所示,从图 3 可以看出,同系列化合物的生成焓随氮原子数量的增加而逐渐增大,且相同氮原子数量的四嗪衍生物生成焓不同但相近。综上所述,四嗪环及其上引入 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{N}=\text{N}-\text{NO}_2$ 在增加 1,2,4,5-四嗪衍生物的生成焓方面起了非常重要的作用,且同系列 1,2,4,5-四嗪衍生物的生成焓随氮原子数的增加而逐渐增大,含氮量越高,生成焓不一定越大。

3.3 前线轨道能量

基于分子轨道理论,化合物的最高占据轨道能量(E_{HOMO})越低,最低空轨道能量(E_{LUMO})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。

表 2 1,2,4,5-四嗪衍生物及 RDX 和 HMX 的总能量 (E_0)、零点能 (E_{ZPE})、温度校正值 (E_T) 和生成焓 (ΔH_f) 计算值Table 2 Calculated total energies (E_0), zero-point energies (E_{ZPE}), thermal corrections (E_T) and enthalpies of formation (ΔH_f) of 1,2,4,5-tetrazine derivatives together with RDX and HMX

compd.	formula	E_0 /Hartree	E_{ZPE} /Hartree	E_T /Hartree	N/%	ΔH_f /kJ·mol ⁻¹
i1	C ₃ H ₂ N ₈	-553.3198	0.0803	0.0085	74.7	920.46
i2	C ₃ N ₁₀ O ₄	-962.2397	0.0855	0.0136	58.3	1045.69
i3	C ₃ N ₁₄ O ₄	-1181.0983	0.1039	0.0177	66.2	1580.41
i4	C ₃ N ₁₂ O ₄	-1071.6662	0.0946	0.0156	62.7	1319.86
i5	C ₃ N ₁₂ O ₄	-1071.6722	0.0948	0.0157	62.7	1305.09
i6	C ₃ HN ₉ O ₂	-757.7779	0.0832	0.0110	64.6	988.48
i7	C ₃ HN ₉ O ₂	-757.7835	0.0826	0.0111	64.6	972.74
i8	C ₃ HN ₁₁ O ₂	-867.2039	0.0924	0.0129	69.1	1264.36
i9	C ₃ HN ₁₁ O ₂	-867.2154	0.0921	0.0132	69.1	1233.96
ii1	C ₃ H ₂ N ₁₀	-662.7377	0.0902	0.0102	78.7	1219.16
ii2	C ₃ N ₁₂ O ₄	-1071.6549	0.0949	0.0156	62.7	1350.39
ii3	C ₃ N ₁₆ O ₄	-1290.5118	0.1130	0.0196	69.1	1888.81
ii4	C ₃ N ₁₄ O ₄	-1181.0844	0.1041	0.0175	66.2	1616.96
ii5	C ₃ N ₁₄ O ₄	-1181.0870	0.1042	0.0177	66.2	1610.79
ii6	C ₃ HN ₁₁ O ₂	-867.1920	0.0927	0.0129	69.1	1296.36
ii7	C ₃ HN ₁₁ O ₂	-867.2016	0.0925	0.0129	69.1	1270.36
ii8	C ₃ HN ₁₃ O ₂	-976.6265	0.1020	0.0149	72.5	1550.48
ii9	C ₃ HN ₁₃ O ₂	-976.6335	0.1017	0.0150	72.5	1531.42
iii1	C ₄ H ₂ N ₁₂	-810.3505	0.1080	0.0120	77.1	1322.77
iii2	C ₄ N ₁₄ O ₄	-1219.2640	0.1133	0.0171	63.6	1465.14
iii3	C ₄ N ₁₈ O ₄	-1438.1223	0.1317	0.0210	69.2	2000.01
iii4	C ₄ N ₁₆ O ₄	-1328.6907	0.1225	0.0191	66.7	1738.84
iii5	C ₄ HN ₁₃ O ₂	-1014.8082	0.1107	0.0146	69.2	1391.53
iii6	C ₄ HN ₁₅ O ₂	-1124.2334	0.1198	0.0165	72.2	1669.24
iv1	C ₄ H ₂ N ₁₆	-1029.1857	0.1273	0.0156	81.8	1920.40
iv2	C ₄ N ₁₈ O ₄	-1438.0939	0.1322	0.0211	69.2	2075.90
iv3	C ₄ N ₂₂ O ₄	-1656.9523	0.1502	0.0251	73.3	2610.45
iv4	C ₄ N ₂₀ O ₄	-1547.5193	0.1412	0.0229	71.4	2352.78
iv5	C ₄ HN ₁₇ O ₂	-1233.6411	0.1298	0.0183	74.7	1995.03
iv6	C ₄ HN ₁₉ O ₂	-1343.0658	0.1387	0.0203	76.7	2273.37
RDX	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	-897.3532	0.1470	0.0134	37.8	244.21
HMX	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	-1196.4750	0.1972	0.0178	37.8	317.19

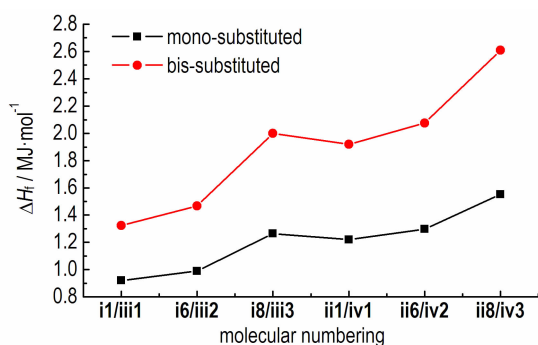


图 2 均四嗪衍生物生成焓的比较

Fig. 2 Compared the ΔH_f of s-tetrazine derivatives

本研究在几何优化基础上,获得1,2,4,5-四嗪衍生物 E_{HOMO} 及 E_{LUMO} ,进一步计算得到分子轨道能级差

ΔE ,列于表3。通过比较1,2,4,5-四嗪衍生物 **i1** (0.33645 a. u.) 和 **i2** (0.34241 a. u.)、**iii1** (0.33575 a. u.) 和 **iii2** (0.34138 a. u.) 能级差可以看出,当四唑环上H被—NO₂取代后, E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 均减小,能级差增大,说明—NO₂有利于提高1,2,4,5-四嗪衍生物的稳定性。通过**i1** (0.33645 a. u.) 和 **ii1** (0.33331 a. u.)、**iii1** (0.33575 a. u.) 和 **iv1** (0.32594 a. u.) 能级差可以看出,连接桥偶氮基—N=N—使1,2,4,5-四嗪衍生物 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 增大,能级差减小,且 **iv3** 偶氮基最多,能级差最小 (0.31803 a. u.),说明—N=N—不利于1,2,4,5-四嗪衍生物稳定性的提高。**i2** (0.34241 a. u.) 和 **iii2** (0.34138 a. u.) 能级差在所有体系中较高,使电子跃迁几率降低,预示其反应活性最低,最稳定,而

iv3 和 **iv4** (0.31803 a. u.) 能级差相同且最小, 故最不稳定的化合物可能是 **iv3** 和 **iv4**。

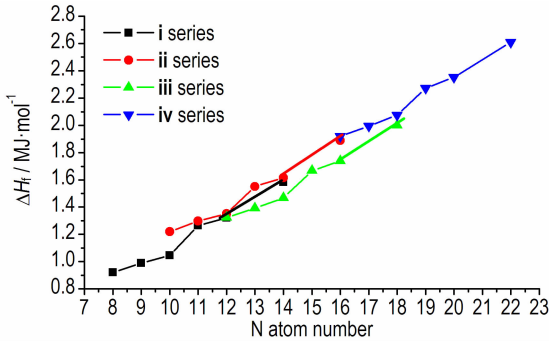


图3 生成焓与氮原子数的关系

Fig. 3 The relationship of the ΔH_f and N atom numbers

表3 1,2,4,5-四嗪衍生物的 E_{HOMO} , E_{LUMO} 和 $E_{\text{LUMO-HOMO}}$

Table 3 Calculated HOMO and LUMO energies and energy gap ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$) of 1,2,4,5-tetrazine derivatives a. u.

compd.	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$
i1	-0.39611	-0.05966	0.33645
i2	-0.43828	-0.09587	0.34241
i3	-0.42417	-0.08994	0.33423
i4	-0.42707	-0.09545	0.33162
i5	-0.42856	-0.08923	0.33933
i6	-0.40691	-0.06776	0.33915
i7	-0.42701	-0.08810	0.33891
i8	-0.40500	-0.06906	0.33594
i9	-0.41811	-0.08226	0.33585
ii1	-0.39224	-0.05893	0.33331
ii2	-0.43016	-0.09628	0.33388
ii3	-0.41698	-0.09348	0.32350
ii4	-0.42697	-0.09049	0.33648
ii5	-0.42105	-0.09636	0.32469
ii6	-0.39901	-0.07567	0.32334
ii7	-0.42338	-0.08366	0.33972
ii8	-0.39858	-0.07690	0.32168
ii9	-0.41475	-0.08406	0.33069
iii1	-0.41982	-0.08407	0.33575
iii2	-0.43813	-0.09675	0.34138
iii3	-0.42312	-0.09646	0.32666
iii4	-0.42733	-0.09655	0.33078
iii5	-0.42784	-0.08941	0.33843
iii6	-0.42479	-0.09146	0.33333
iv1	-0.40842	-0.08248	0.32594
iv2	-0.42157	-0.10111	0.32046
iv3	-0.41659	-0.09856	0.31803
iv4	-0.41900	-0.10097	0.31803
iv5	-0.41706	-0.09625	0.32081
iv6	-0.41304	-0.09312	0.31992

3.4 爆轰性能

爆速和爆压是衡量含能材料爆轰性能的重要参

数。本研究在 wB97/6-31+G^{*} 水平下预测 1,2,4,5-四嗪衍生物及 RDX 和 HMX 的爆速 (D) 和爆压 (p), 见表 4。由表 4 可知, RDX 和 HMX 的理论预测值与实验值对比为接近, 说明运用该方法得到的结果用于预测标题化合物的爆轰性能是相对可靠的。结果表明, 带有不同取代基的 1,2,4,5-四嗪衍生物密度不同, 最大为 $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 最小为 $1.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 这也因此说明了目标化合物可能具备不同的 D 和 p 。通过比较 **i1** 和 **i2**, **ii1** 和 **ii2**, **iii1** 和 **iii2**, **iv1** 和 **iv2** 的 ρ , D , p 可以看出, 四唑环上引入 $-\text{NO}_2$ 有利于增加 1,2,4,5-四嗪衍生物的 ρ , D , p ; 比较 **i1** 和 **iii1**, **iii1** 和 **iv1**, **i2** 和 **i3** 的 ρ , D , p 可以看出, 四唑环上引入 $-\text{N}=\text{N}-$ 使四嗪衍生物 ρ 减小, 而 D 和 p 显著增加; 比较 **i1** 和 **iii1** 的 ρ , D , p 可以看出, 四唑骨架能显著增加 1,2,4,5-四嗪衍生物的 ρ , D , p 。取代基相同但位置不同的 1,2,4,5-四嗪衍生物 (**i4** 和 **i5**, **i6** 和 **i7**, **i8** 和 **i9**, **ii4** 和 **ii5**, **ii6** 和 **ii7**, **ii8** 和 **ii9**) 的 ρ , D , p 计算结果不同但相近, 说明取代基的位置不同对均四嗪衍生物的爆轰性能影响较小。

1,2,4,5-四嗪衍生物与 RDX 和 HMX 的 ρ , D 和 p 的比较如图 4 所示。从图 4 可以看出, 有 13 种标题化合物的 ρ 接近 RDX^[44] ($1.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 最高达到 $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。 D 和 p 的趋势一致, 有 16 种 1,2,4,5-四嗪衍生物的 D 和 p 比 RDX^[44] ($8.75 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 34.00 GPa) 高, 且有 12 种化合物有较理想的爆轰性能, ρ , D 和 p 分别接近于 $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $9.00 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 40.00 GPa , 其 D 超过 HMX ($9.10 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[44]), p 接近于 HMX (39 GPa ^[44]), 尤其是 **iv3**, D 和 p 达到 $9.307 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 38.673 GPa , 具有很好的爆轰性能, 因此可以作为潜在的 HEDM 候选物。

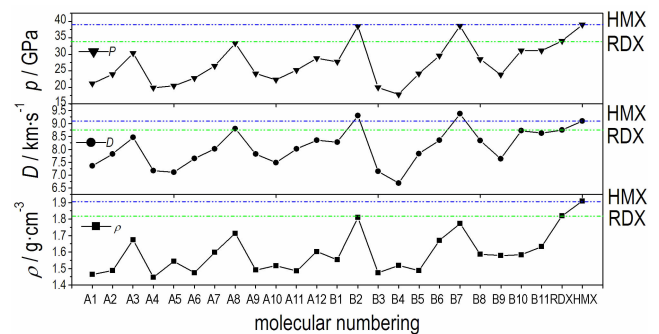


图4 目标化合物及 RDX 和 HMX 的 ρ , D , p

Fig. 4 Calculated ρ , D , and p values of the title compounds together with RDX and HMX

表 4 1,2,4,5-四嗪衍生物及 RDX 和 HMX 的平均摩尔体积(V)、摩尔质量(M)、理论密度(ρ)、爆热(Q)、爆速(D)和爆压(p)Table 4 Predicted average molar volumes (V), molar mass (M), theoretical densities (ρ), heats of detonation (Q), detonation velocities (D) and detonation pressures (p) of 1,2,4,5-tetrazine derivatives together with RDX and HMX

compd.	$V/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$M/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$Q/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$D/\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	p/GPa
i1	93.498	150.040	1.60	1466.206	7.69	24.45
i2	130.365	240.010	1.84	1825.004	9.14	37.55
i3	163.096	296.023	1.82	1911.401	9.27	38.32
i4	147.310	268.017	1.82	1878.786	9.19	37.77
i5	148.941	268.017	1.80	1865.615	9.11	36.82
i6	110.860	195.025	1.76	1721.237	8.54	31.91
i7	110.695	195.025	1.76	1701.948	8.51	31.73
i8	129.114	223.031	1.73	1800.734	8.63	32.27
i9	128.026	223.031	1.74	1768.158	8.63	32.35
ii1	109.196	178.046	1.63	1636.536	8.11	27.49
ii2	147.447	268.017	1.82	1906.014	9.22	37.96
ii3	183.323	324.029	1.77	1973.669	9.22	37.30
ii4	163.766	296.023	1.81	1940.908	9.29	38.40
ii5	163.353	296.023	1.81	1935.927	9.28	38.36
ii6	128.340	223.031	1.74	1835.025	8.71	32.95
ii7	127.936	223.031	1.74	1807.164	8.67	32.70
ii8	147.365	251.038	1.70	1872.235	8.69	32.34
ii9	144.572	251.038	1.74	1854.089	8.81	33.71
iii1	128.015	218.053	1.70	1449.843	7.97	27.22
iii2	170.421	308.023	1.81	1747.496	8.86	34.91
iii3	198.446	364.035	1.83	1829.776	9.16	37.66
iii4	183.604	336.029	1.83	1796.520	9.06	36.76
iii5	147.494	263.038	1.78	1642.398	8.48	31.69
iii6	164.581	291.044	1.77	1712.407	8.61	32.59
iv1	162.980	274.065	1.68	1674.697	8.35	29.68
iv2	200.528	364.035	1.82	1879.600	9.15	37.38
iv3	230.986	420.047	1.82	1933.110	9.31	38.67
iv4	216.398	392.041	1.81	1914.122	9.22	37.85
iv5	183.788	319.050	1.74	1806.142	8.69	32.83
iv6	200.288	347.056	1.73	1852.073	8.76	33.27
RDX	129.53	222.04	1.71(1.82 ^[44])	1679.20	8.76(8.75 ^[44])	33.05(34.00 ^[44])
HMX	162.87	296.05	1.82(1.91 ^[44])	1672.40	9.11(9.10 ^[44])	37.08(39.00 ^[44])

3.5 热稳定性

键级(BO)是衡量物质化学键强度的重要电子结构参数。键级越大,其间电子云密度重叠较多,表明该键越强,不易断裂。键离解能(E_{BD})为判断含能化合物的稳定性提供了非常有用的信息。一般来说,断开一个键所需能量越小,键越弱,越易成为引发键,也就是说,化合物灵敏度较高,不稳定。因此,键离解能常被用来衡量含能化合物热稳定性的相对顺序。表 5 列出了标题化合物几个相对较弱键的 Wiberg 键级及其键离解能。

通过比较化合物 1,2,4,5-四嗪($473.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、**i1**($463.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和**iii1**($462.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)最弱键的 E_{BD} 可以看出,四唑环的引入使 1,2,4,5-四嗪衍生物的稳定性降低,但影响较小。通过比较化合物 **i1**

($463.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和**ii1**($220.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)及化合物**iii1**($462.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和**iv1**($216.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)最弱键的 E_{BD} 可以看出,连接桥—N=N—的加入使 E_{BD} 降低约 $240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通过比较化合物 i 系列中**i1**($463.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、**i7**($256.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和**i2**($252.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)及**iii**系列中**iii1**($462.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、**iii5**($273.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和**iii2**($268.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)最弱键的 E_{BD} 可以看出,四唑环上引入—NO₂使 BDE 降低约 $189 \sim 207 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,但化合物**i7**和**i2**及**iii5**和**iii2**的 E_{BD} 非常接近,相差约 $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明随着—NO₂数目的增多,四嗪衍生物的稳定性并无较大的变化。综上所述,四唑环与四嗪环直接连接使 1,2,4,5-四嗪衍生物稳定性降低,但

影响较小,而通过—N=N—连接两者则明显地降低了其稳定性;四唑环上引入—NO₂或—N=N—NO₂使1,2,4,5-四嗪衍生物稳定性降低,且增加取代基数

量对其稳定性影响较小;Rg₁—Rg₂、Rg₁—R、Rg₂—R或Rg₂—N=N(Rg₁代表四嗪环,Rg₂代表四唑环,R代表取代基)均有可能成为1,2,4,5-四嗪衍生物的热引发键。

表5 目标化合物相对较弱键的 Wiberg 键级 (BO, a. u.) 和键离解能 (E_{BD} , kJ · mol⁻¹)

Table 5 BO and E_{BD} of the relatively weak bonds of the title compounds

compd.	Rg ₁ —Rg ₂		Rg ₁ —R		Rg ₁ —N=N		Rg ₂ —R		Rg ₂ —N=N		=N—NO ₂ (Rg ₁)		=N—NO ₂ (Rg ₂)	
	BO	E_{BD}	BO	E_{BD}	BO	E_{BD}	BO	E_{BD}	BO	E_{BD}	BO	E_{BD}	BO	E_{BD}
i1	0.99	463.57	0.89	482.68			0.89	514.55						
i2	0.93	453.34	0.86	252.03			0.90	269.12						
i3	0.98	429.51	1.00	24.26			1.02	25.67			0.84	48.43	0.77	35.02
i4	0.99	427.79	0.86	254.41			1.02	25.34					0.77	35.05
i5	0.93	456.20	1.00	23.03			0.90	270.60			0.84	48.05		
i6	0.92	460.10	0.89	482.75			0.90	273.02						
i7	1.01	461.73	0.86	256.89			0.89	515.58						
i8	0.97	432.85	0.89	483.42			1.02	27.53					0.77	35.23
i9	1.00	462.78	1.00	26.06			0.89	515.24			0.84	49.30		
ii1			0.90	480.60	1.01	317.09	0.89	513.33	1.07	220.42				
ii2			0.86	253.94	1.01	313.00	0.88	260.23	1.06	19.87				
ii3			1.00	24.58	1.02	315.60	1.02	19.87	1.07	175.97	0.84	48.78	0.74	26.85
ii4			0.86	266.04	1.02	325.19	1.02	24.05	1.08	186.65			0.76	37.55
ii5			1.00	23.93	1.01	314.86	0.88	267.50	1.05	205.37	0.83	48.48		
ii6			0.89	481.47	1.00	316.58	0.88	262.62	1.04	207.78				
ii7			0.86	255.90	1.02	316.35	0.89	513.78	1.09	220.07				
ii8			0.89	506.03	1.01	341.23	1.04	38.90	1.05	202.29			0.83	51.47
ii9			1.00	25.23	1.02	317.54	0.89	520.38	1.09	220.18	0.84	49.21		
iii1	1.00	462.98					0.89	515.37						
iii2	0.93	453.25					0.90	268.45						
iii3	0.95	443.55					1.04	41.37					0.82	51.67
iii4	0.92	428.18					1.02	25.14					0.77	35.30
iii5	1.01	458.77					0.90	273.10						
iii6	1.00	429.69					1.02	25.78					0.77	33.97
iv1					1.02	311.79	0.89	516.49	1.08	216.45				
iv2					1.01	314.54	0.88	260.91	1.05	205.32				
iv3					1.02	315.55	1.02	20.05	1.06	176.08			0.74	27.09
iv4					1.01	294.46	1.02	14.42	1.07	177.07			0.74	26.59
iv5					1.01	316.26	0.88	268.35	1.05	206.38				
iv6					1.02	294.77	1.02	20.40	1.07	176.67			0.74	27.26

Note: Rg₁, Rg₂ and R represent the tetrazine ring, tetrazole ring and substituents, respectively.

图5比较了1,2,4,5-四嗪衍生物最弱键的BO和 E_{BD} 的变化趋势。从图5可以看出, E_{BD} 和BO的变化趋势并不是完全吻合的,有的键级较小的化合物键离解能反而大,如化合物i2、i6、i7、iii2和iii5。所以,衡量一个物质的稳定性不但要看其BO,还要考虑其 E_{BD} 的大小。Chung^[45]等提出,高能量密度化合物最弱键的 E_{BD} 高于80 kJ · mol⁻¹,从图中可以看出,低于80 kJ · mol⁻¹的1,2,4,5-四嗪衍生物 E_{BD} 很小,在14 ~ 42 kJ · mol⁻¹之间,稳定性不好,有14种1,2,4,5-四嗪衍生物的 E_{BD} 高于80 kJ · mol⁻¹,综合生成焓和爆轰

性能的结果,化合物i2、ii2和iv2可以作为潜在的HEDM候选物。

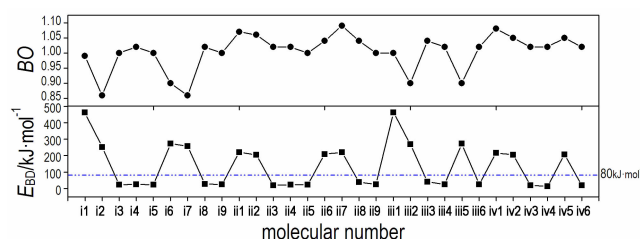


图5 目标化合物较弱键的BO与 E_{BD} 的比较

Fig. 5 The comparison of BO and E_{BD} of the relatively weak bonds of the title compounds

3.6 热力学性质

基于统计热力学,运用 Gaussian09 和自编程序,求得部分 1,2,4,5-四嗪衍生物在 200~800 K 温度范围的热力学性质,即标准摩尔热容(c_p)、标准摩尔熵(S_m)和标准摩尔焓(H_m)。通过线性拟合求得各目标化合物在 200~800 K 温度范围的 c_p 、 S_m 和 H_m 与温度间关系如图 6 所示。由图 6 可见, c_p 及 H_m 均随温度的升高而增加,这主要是因为在此较低温度时,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。计算结果表明,在同一温度下,—NO₂、—N=N—及四唑骨架均有利于 c_p 、 S_m 和 H_m 的增加,且对称双取代 1,2,4,5-四嗪衍生物的比相应单取代的高。由图 6 还可以看出,标题化合物的 c_p 和 S_m 的增幅均随温度的升高而逐步减小,而 H_m 的增幅均随温度的升高而逐步增大。通过 **iv2** 和 **iv3** 的热力学性质与温度间的函数关系式可以看出,曲线二次项的系数非常小,近似为直线,化合物 **iv2** 和 **iv3** 的三个热力学函数值随温度的升高基本呈线性递增。其余化合物的热力学性质与温度间也存在类似的线性关系。

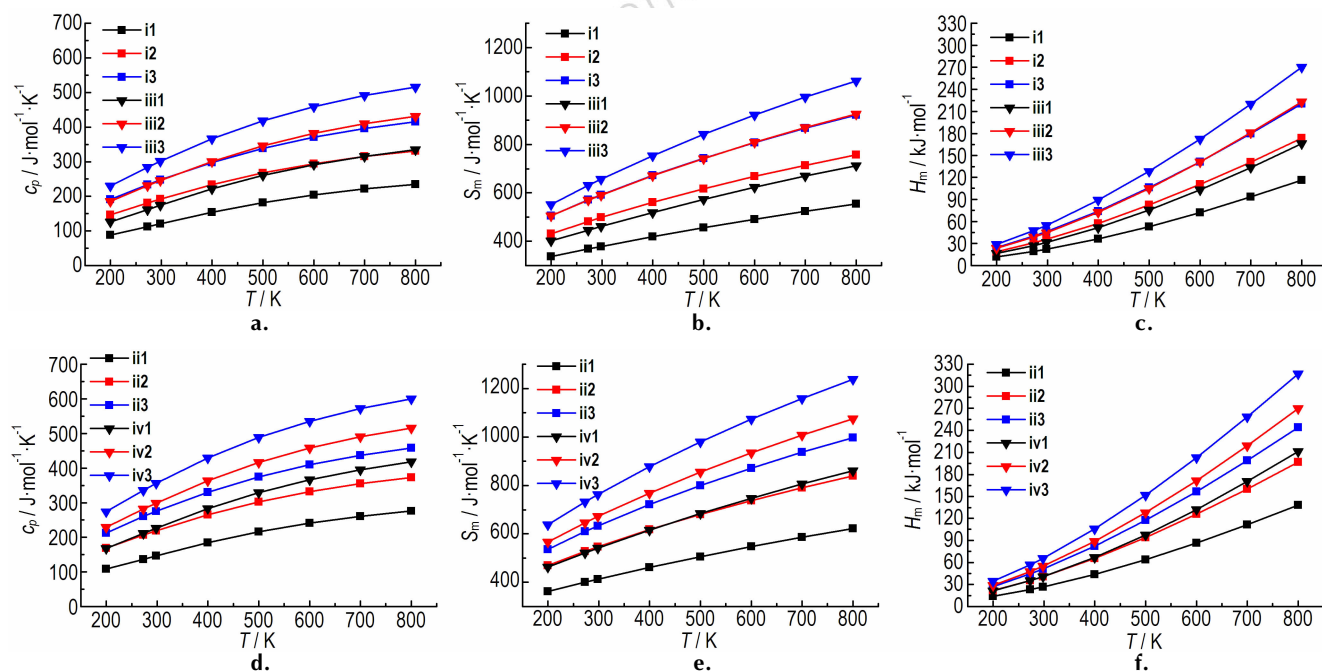


图 6 目标化合物 c_p 、 S_m 和 H_m 与 T 的关系

Fig. 6 The relationships between T and c_p 、 S_m and H_m of the title compounds

4 结论

利用 wB97/6-31+G** 方法对四唑类 1,2,4,5-四嗪衍生物的几何构型、前线轨道能量、生成焓、热稳定性、爆轰性能及热力学性质进行计算研究。计算结果表明,对称双取代对于提高 1,2,4,5-四嗪的生成焓具有显著效果,同时含能骨架四唑环及在其上引入—NO₂和—N=N—NO₂能够显著增加四嗪衍生物的生成焓;爆轰性能结果表明,在四唑环上引入—NO₂和—N=N—能够显著提高 1,2,4,5-四嗪衍生物的爆轰性能,且对称双取代对于提高衍生物的爆轰性能具有很好的效果;通过分析标题化合物最弱键的键离解能,有 14 种化合物的 E_{BD} 高于 80 kJ·mol⁻¹,具有较理

想的热稳定性,在四唑环上引入—NO₂和—N=N—不利于提高衍生物的稳定性;热容 c_p 、熵 S_m 及焓 H_m 均随温度的升高而增加,且所有取代基均使 c_p 、 S_m 、 H_m 值增大, c_p 和 S_m 的增幅随温度升高而逐步减小,而 H_m 的增幅则随温度的升高而逐步增大。综合分析,化合物 **ii2**、**ii2** 和 **iv2** 从能量、爆轰性能和热稳定性上可以作为备选的高能密度材料。

参考文献:

- [1] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. Progress in high-nitrogen chemistry [C] // In explosives, propellants and pyrotechnics. Proceedings of 27th International Pyrotechnics Seminar. July 16–21, USA, Colorado, 2000:3–14.
- [2] 张兴高,朱慧,张炜,等. 高氮化合物在含能材料中的应用研究进展 [J]. 含能材料, 2004, 12(Suppl.): 48–53.
ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, ZHANG Wei, et al. Application

- development of poly-nitrogen compounds in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Suppl.): 48-53.
- [3] 赵振国, 孙娜波, 饶国武. s-四嗪类化合物的研究进展[J]. 浙江化工, 2014, 45(1): 15-19.
ZHAO Zhen-guo, SUN Na-bo, RAO Guo-wu. Research advances in s-tetrazine compounds[J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2014, 45(1): 15-19.
- [4] 熊鹰, 舒远杰, 王新锋, 等. 四嗪类高氮化合物结构对热分解机理影响的理论研究[J]. 火炸药学报, 2008, 31(1): 1-5.
XIONG Ying, SHU Yuan-jie, WANG Xin-feng, et al. Theoretical study on effect of tetrazine structures on their thermal decomposition mechanisms[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(1): 1-5.
- [5] 徐松林, 阳世清, 王云鹏. 四嗪类高氮含能材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(1): 14-19.
XU Song-lin, YANG Shi-qing, WANG Yun-peng. Research advances in high-nitrogen energetic materials derived from tetrazine [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2007, 5(1): 14-19.
- [6] 周阳, 龙新平, 王欣, 等. 高氮含能化合物的研究新进展[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 315-320.
ZHOU Yang, LONG Xin-ping, WANG Xin, et al. Review on high-nitrogen energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 315-320.
- [7] 雷永鹏, 徐松林, 阳世清. 高氮含能化合物应用研究新进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(3): 1-14.
LEI Yong-peng, XU Song-lin, YANG Shi-qing. New research progress in application of high-nitrogen energetic compound [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2007, 5(3): 1-14.
- [8] 冯金玲, 张建国, 王昆, 等. 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的晶体结构及理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(7): 1519-1525.
FENG Jin-ling, ZHANG Jian-guo, WANG Kun, et al. Crystal structure and theoretical studies of 3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32(7): 1519-1525.
- [9] Qiong Wu, Yong Pan, Xuelan Xia, et al. Theoretic design of 1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide-based high-energy density compounds with oxygen balance close to zero [J]. *Struct Chem*, 2013, 24: 1579-1590.
- [10] 徐松林, 阳世清, 张炜, 等. s-四嗪类高氮含能化合物的合成及性能[J]. 国防科技大学学报, 2006, 28(6): 17-23.
XU Song-lin, YANG Shi-qing, ZHANG Wei, et al. The synthesis and performance of s-tetrazine based high-nitrogen energetic compounds[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2006, 28(6): 17-23.
- [11] 潘勃, 何金选, 陶永杰. 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪的合成及表征研究[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 58-59.
PAN Jie, HE Jin-xuan, TAO Yong-jie. Synthesis and characterization of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Suppl.): 58-59.
- [12] 胡银, 马海霞, 张教强, 等. 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪二聚体分子间相互作用的理论研究[J]. 化学通报, 2010(3): 263-268.
HU Yin, MA Hai-xia, ZHANG Jiao-qiang, et al. Theoretical study on intermolecular interactions of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine dimers[J]. *Journal of Chemistry*, 2010(3): 263-268.
- [13] 何冬梅, 程广斌, 吕春绪. 四嗪类高氮含能化合物的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 8-11.
HE Dong-mei, CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu. Synthesis and characterization of high-nitrogen energetic compounds derived from tetrazine[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(5): 8-11.
- [14] Huynh M H V, Hiskey M A, Archuleta J G, et al. 3,6-Di(azido)-1,2,4,5-tetrazine; a precursor for the preparation of carbon nanospheres and nitrogen-rich carbon nanospheres and nitrogen-rich carbon nitrides [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 43: 5658-5661.
- [15] 阳世清, 徐松林. 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物的合成与表征[J]. 含能材料, 2005, 13(6): 362-365.
YANG Shi-qing, XU Song-lin. Synthesis and characterization of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(6): 362-365.
- [16] 徐松林, 阳世清, 岳守体, 等. 3,3'-偶氮-(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)的合成与表征[J]. 合成化学, 2005, 13(6): 584-613.
XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti, et al. Synthesis and characterization of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2005, 13(6): 584-613.
- [17] 张海昊, 贾思媛, 王伯周, 等. 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪及其含能盐的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2014, 37(2): 23-30.
ZHANG Hai-hao, JIA Si-yuan, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and properties of 3,6-dihydrazino 1,2,4,5-tetrazine and its energetic salts [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(2): 23-30.
- [18] 岳守体, 阳世清. 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪的合成与表征[J]. 合成化学, 2004, 12(2): 164-166.
YUE Shou-ti, YANG Shi-qing. Synthesis and characterization of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2004, 12(2): 164-166.
- [19] 霍欢, 王伯周, 罗义芬, 等. 3,6-双硝基胍基-1,2,4,5-四嗪(DNGTz)及其衍生物的合成、表征及热性能[J]. 固体火箭技术, 2013, 36(4): 500-505.
HUO Huan, WANG Bo-zhou, LUO Yi-fen, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of energetic compound 3,6-dinitroguanidino-1,2,4,5-tetrazine (DNGTz) and its derivatives [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2013, 36(4): 500-505.
- [20] 孙谋, 张建国, 冯金玲, 等. 3,6-二(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪的晶体结构[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 812-813.
SUN Mou, ZHANG Jian-guo, FENG Jin-ling, et al. Crystal structure of 3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 812-813.
- [21] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1-266.
XIAO He-ming, CHEN Zhao-xu. The modern theory of tetrazole chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2000, 1-266.
- [22] 代玲玲, 崔胜峰, Damu G L V, 等. 四唑类化合物的合成及应用研究新进展[J]. 有机化学, 2013, 33: 224-244.
DAI Ling-ling, CUI Sheng-feng, Damu G L V, et al. Recent advances in the synthesis and application of tetrazoles [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2013, 33: 224-244.
- [23] 徐松林, 阳世清, 岳守体. 偶氮四唑类高氮含能化合物的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 52-54.
XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Synthesis and characterization of high-nitrogen energetic compounds derived from azotetrazolate [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 52-54.
- [24] Zhichao LIU, Qiong WU, Weihua ZHU, et al. Theoretical study of energetic trinitromethyl-substituted tetrazole and tetrazine derivatives [J]. *J Phys Org Chem*, 2013, 26: 939-947.
- [25] Qiong Wu, Weihua Zhu, Heming Xiao. Molecular design of tetrazole- and tetrazine-based high-density energy compounds with oxygen balance equal to zero [J]. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 2748-2762.
- [26] 陈德霞. 四唑类含能化合物的合成及性能研究 [D]. 硕士论文.

- 南京: 南京理工大学, 2012.
- CHEN De-xia. The synthesis and properties of tetrazole energetic compounds[D]. M. D. Dissertation. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2012.
- [27] Tao Yue, Mei-Xiang Wang, De-Xian Wang, et al. Asymmetric synthesis of 5-(1-hydroxyalkyl) tetrazoles by catalytic enantioselective passerini-type reactions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9454-9457.
- [28] 邱丽美, 贡雪东, 郑剑, 等. 由原子化反应法推算高能化合物的生成热[J]. *含能材料*, 2008, 16(6): 647-668.
- QIU Li-mei, GONG Xue-dong, ZHENG Jian, et al. Heats of formation for energetic compounds calculated using atomization reactions[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2008, 16(6): 647-668.
- [29] Yang Zhou, XinPing Long, Yuanjie Shu. Theoretical studies on the heats of formation, densities, and detonation properties of substituted s-tetrazine compounds[J]. *J Mol Model*, 2010, 16: 1021-1027.
- [30] Yong Pan, Weihua Zhu, Heming Xiao. Theoretical studies on the structures, heats of formation, energetic properties and pyrolysis mechanisms of nitrogen-rich difurazano[3,4-b:3',4'-e]piperazine derivatives and their analogues[J]. *Struct Chem*, 2013, 24: 1071-1087.
- [31] Fang Wang, Guixiang Wang, Hongchen Du, et al. Theoretical studies on the heats of formation, detonation properties, and pyrolysis mechanisms of energetic cyclic nitramines[J]. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 13858-13864.
- [32] Xiao-hong Li, Rui-zhou Zhang, Xian-zhou Zhang. Theoretical studies of 1,2,4,5-tetrazine-based energetic nitrogen-rich compounds[J]. *Struct Chem*, 2013, 24: 393-400.
- [33] 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.
- [34] 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(6): 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 Chimica Sinica*, 2007, 65(6): 517-524.
- [35] 李志敏, 严英俊, 冀慧莹, 等. 苦味酸含能离子盐的结构、生成热及爆炸性能理论研究[J]. *火炸药学报*, 2009, 32(6): 6-10.
- LI Zhi-min, YAN Ying-jun, JI Hui-ying, et al. Theoretical study on structure, heat of formation and detonation properties of picrate-based energetic ionic salts[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 6-10.
- [36] 张熙和, 云主慧. 爆炸化学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989: 1-344.
- ZHANG Xi-he, YUN Zhu-hui. *Explosion chemistry*[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1989: 1-344.
- [37] Benson S W. *Thermochemical kinetics*. 2nd ed.; New York: Wiley-Interscience, 1976.
- [38] Mills I, Cvitas T, Homann K, Kallay N, et al. Quantities, units, and symbols in physical chemistry. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1988: 1-233.
- [39] Blanksby S J, Ellison G B. Bond dissociation energies of organic molecules[J]. *Acc Chem Res*, 2003, 36: 255263.
- [40] 汤正新, 李小红, 张瑞州. 硝酸酯含能材料中 O—N 键离解能的计算[J]. *河南科技大学学报*, 2012, 33(3): 80-85.
- TANG Zheng-xin, LI Xiao-hong, ZHANG Rui-zhou. Calculation of bond dissociation energies of O—N bond for some nitroester energetic materials[J]. *Journal of Henan University of Science and Technology*, 2012, 33(3): 80-85.
- [41] 李小红, 牛芳. 取代氯苯化合物的 C—Cl 键离解能的密度泛函研究[J]. *新乡学院学报*, 2009, 26(3): 40-44.
- LI Xiao-hong, NIU Fang. DFT study of the C—Cl bond dissociation enthalpies of substituted chlorobenzene compounds[J]. *Journal of Xinxiang University*, 2009, 26(3): 40-44.
- [42] 邵菊香, 程新路, 杨向东, 等. 对一些叠氮化合物的叠氮自由基键离解能的计算[J]. *四川师范大学学报*, 2007, 30(1): 78-82.
- SHAO Ju-xiang, CHENG Xin-lu, YANG Xiang-dong, et al. The calculation of bond dissociation energies for azide group in Some azido compounds[J]. *Journal of Sichuan Normal University*, 2007, 30(1): 78-82.
- [43] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [44] Talawar M B, Sivabalan B, Mukundan T, et al. Environmentally compatible next generation of 'green' energetic materials(GEMs)[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 161(2-3): 589-607.
- [45] Chung G S, Schmidt M W, Gordon M S. An ab initio study of potential energy surfaces for N8 isomers[J]. *J Phy Chem A*, 2000, 104(23): 5647-5650.

Molecular Design of Tetrazole Derivatives of 1,2,4,5-Tetrazine Based High Energy Density Materials

CHEN Mo¹, SONG Ji-rong², MA Hai-xia¹

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Conservation Technology Department, the Palace Museum, Beijing 100080, China)

Abstract: The geometrical structures, front orbit energy and enthalpies of formation (ΔH_f) of thirty kinds of 1,2,4,5-tetrazine derivatives were studied by using DFT-wB97/6-31+G** method. On this basis, the detonation parameters of the derivatives were estimated by Kamlet-Jacobs equation. The bond dissociation energy of the title compounds was analyzed. The thermodynamic properties of part of the title compounds at different temperatures from 200 K to 800 K were calculated by statistical thermodynamics. The detonation performances and stability of 1,2,4,5-tetrazine derivatives were compared. Results show that their ΔH_f are between 920.46 and 2610.45 kJ · mol⁻¹ and the detonation velocities are between 7.69 and 9.31 km · s⁻¹. —NO₂ and —N=N— is not conducive to increase the stability of the derivatives. The values of standard molar heat capacity c_p , standard molar entropy S_m and standard molar enthalpy H_m gradually increase with the temperature. **ii2** (3-(5-Nitro-1,2,3,4-tetrazol)-6-nitro-1,2,4,5-tetrazine), **ii1** (3-(azo-5-nitro-1,2,3,4-tetrazol)-6-nitro-1,2,4,5-tetrazine) and **iv2** (3,6-azo-bis(5-nitro-1,2,3,4-tetrazol)-1,2,4,5-tetrazine) may be considered as potential candidates for energetic materials.

Key words: density functional theory (DFT); 1,2,4,5-tetrazine derivatives; enthalpies of formation; detonation performance; thermodynamic property

CLC number: TJ55; O641

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.006