

文章编号: 1003-1480 (2021) 06-0040-06

基于密度泛函理论对TNDPT衍生物结构和性能的研究

王林剑, 朱俊伍, 高攀, 张慧竹, 荆苏明, 刘玉存

(中北大学环境与安全工程学院, 山西太原, 030051)

摘要: 基于TNDPT基本结构单元, 采用密度泛函方法, 在B3PW91/6-31G(d,p)级别下, 对TNDPT及其衍生物进行了研究并验证了计算精度。结果表明: TNDPT及其衍生物的晶体密度变化范围为 $1.748\sim 1.964\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{ONO}_2$ 、 $-\text{NHNO}_2$ 对于提高相应化合物的晶体密度起关键作用; $-\text{N}_3$ 能够显著提高相应衍生物的固相生成焓, 表明该类化合物的燃烧放热更多; 8种化合物的爆速变化范围为 $8.47\sim 9.72\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压变化范围为 $31.28\sim 44.49\text{ GPa}$, 格尼速度变化范围为 $2.83\sim 3.15\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 其中含氧类含能基团对于相应衍生物的爆轰性能贡献最大; 结合分子自由空间值以及撞击感度计算值可综合衡量衍生物的稳定性的, $-\text{NH}_2$ 有利于减小分子的自由空间, 提高相应衍生物的稳定性的。

关键词: TNDPT; DFT; 量子化学; 爆轰性能; 撞击感度

中图分类号: TQ560.1 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.06.010

Study on the Structure and Properties of TNDPT Derivatives Based on DFT

WANG Lin-jian, ZHU Jun-wu, GAO Pan, ZHANG Hui-zhu, JING Su-ming, LIU Yu-cun

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051)

Abstract: Inspired by the basic structural unit of TNDPT, the density functional theory was used to investigate and verify the computational accuracy of TNDPT and its derivatives at the B3PW91/6-31G(d,p) level. The results show that the crystal density of TNDPT and its derivatives vary from $1.748\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ to $1.964\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, and $-\text{NO}_2$, $-\text{ONO}_2$, and $-\text{NHNO}_2$ play a key role in increasing the crystal density of the corresponding compounds. $-\text{N}_3$ can significantly increase the heat of formation in the solid phase of the corresponding derivatives, indicating more exothermic combustion of this class of compounds. The detonation velocity of the eight compounds varies from $8.47\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ to $9.72\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, the detonation pressure varies from 31.28 GPa to 44.49 GPa , and the Gurney velocity varies from $2.83\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ to $3.15\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, with the oxygen-containing energetic groups contributing the most to the detonation performance of the corresponding derivatives. The stability of the derivatives can be measured by combining the molecular free space value and the calculated value of the impact sensitivities. The $-\text{NH}_2$ helps to reduce the free space of molecules and improve the stability of the corresponding derivatives.

Key words: TNDPT; DFT; Quantum chemistry; Detonation performance; Impact sensitivity

新型含能化合物的合成目标是寻求具有更高的爆轰性能、低感度以及较好的化学和热安定性的化合物^[1]。与传统含能材料相比, 由富氮杂环组成的高能

材料具有氮含量和生成热高、爆轰性能优异以及分解产物对环境无污染的优点^[2], 从而得到了广泛的关注和研究。富氮稠环含能化合物是富氮杂环含能化合物

收稿日期: 2021-05-21

作者简介: 王林剑(1995-), 男, 研究生, 主要从事含能化合物合成研究。

的一种,由于稠环结构的共平面特性,使得 π 电子更容易在这种大平面稠环内离域共振,在稠环之间产生 π - π 堆积,使稠环类含能化合物表现出较低的机械感度和较高的热稳定性^[3],因此,由杂环融合形成稠环骨架已成为提高爆轰性能和稳定性最有用和最受欢迎的方法之一。

2017年,美国爱达荷大学 Shreeve 教授^[4]以草酰氯为原料,经过氨化和偶氮化等过程,合成了1,2,9,10-四硝基联吡唑[1,5-d:5',1'-f][1,2,3,4]四嗪(TNDPT),该化合物的分解温度为233°C,密度可达1.96g·cm⁻³,爆速爆压与CL-20相当(爆速9.63km·s⁻¹、爆压44GPa),而且由于稠环 π 电子的离域共振,使得TNDPT的机械感度低于CL-20(撞击和摩擦感度分别为10J和240N)。TNDPT的基本结构单元—稠环联吡唑四嗪充当了能量与感度平衡的桥梁,使得TNDPT表现出优异的爆轰性能和较低感度,故该化合物具有非常大的应用价值。

笔者以联吡唑四嗪为基本结构单元,通过在结构单元上引入-NO₂、-NH₂、-ONO₂、-NHNO₂以及-N₃进行TNDPT衍生物的分子设计,结合相关性能预测公式进行晶体密度、生成焓、爆轰性能以及机械感度的计算,将计算结果与TNDPT和RDX的性能理论值对比分析,验证计算精度,为TNDPT衍生物的合成及应用提供理论指导。

1 研究方法

1.1 晶体密度

2007年,Rice^[5]提出了可以把分子范德华体积换算成为密度量纲来预测晶体密度,为了进一步优化该方法,Politzer^[6]在预测公式中引入了范德华体积以外的描述符,预测公式如公式(1)所示,该方法对于只含CHON的中性分子,晶体密度的平均绝对误差为0.036g·cm⁻³,比只依赖于分子范德华体积进行预测误差小于30%。

$$\rho = \alpha \frac{M}{V_m} + \beta(v\sigma_{\text{tot}}^2) + \gamma \quad (1)$$

式(1)在B3PW91/6-31G(d,p)级别下拟合,得到的拟合参数为 $\alpha=0.9183$, $\beta=0.0028$, $\gamma=0.0443$ 。其中 ρ 为晶体密度,g·cm⁻³; M 为每个分子的质量,g; V_m 为每个分子所占有的体积,cm³; $v\sigma_{\text{tot}}^2$ 为静电平衡系数与静电势方差的乘积,kcal²·mol⁻²。

1.2 生成焓

2006年,Edward^[7]给出了预测含有CHON的分子的升华焓公式,如式(2)所示:

$$\Delta H_{\text{Sub}} = aA^2 + b(v\sigma_{\text{tot}}^2)^{0.5} + c \quad (2)$$

公式(2)中的参数拟合是在B3PW91/6-31G(d,p)级别下进行的,拟合参数 $a=0.00044307$, $b=2.0599$, $c=-2.4825$,平均误差为11.72kJ·mol⁻¹,相对于Edward提出的升华焓预测公式,该公式适用的元素更广,可用于含有C、H、O、N、F、Cl、S体系的升华焓计算,式(2)中 A 为分子表面静电势总面积,Å²。

根据等键反应^[8]可进行含能化合物的气相生成焓 ΔH_{Gas} 预测,通过等键反应进行目标化合物的气相生成焓计算公式(3)~(7)如下所示:

$$\Delta E_0 = \sum E_{0,P} - \sum E_{0,R} \quad (3)$$

$$\Delta ZPE = \sum ZPE_P - \sum ZPE_R \quad (4)$$

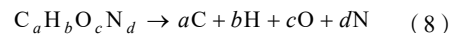
$$\Delta H_T = \sum H_{T,P} - \sum H_{T,R} \quad (5)$$

$$\Delta_r H_{298} = \Delta E_0 + \Delta ZPE + \Delta H_T + \Delta(pV) \quad (6)$$

$$\Delta_r H_{298} = \sum \Delta H_{f,P} - \sum \Delta H_{f,R} \quad (7)$$

式(3)~(7)中: P 表示生成物; R 表示反应物; ΔE_0 为0K下产物与反应物之间的总能量变化; ΔZPE 为产物和反应物之间零点能变化; ΔH_T 为反应前后热校正值的变化; $\Delta H_{f,P}$ 为298.15K下产物的生成焓; $\Delta H_{f,R}$ 为298.15K下反应物的生成焓。

对于复杂富氮稠环化合物,由于其气态标准生成焓未知,故其数值也可根据原子化反应来预测。首先将分子分解为原子:



则该原子化反应的标准摩尔反应焓为:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= \sum \nu_B H_B^\theta \\ &= a\Delta_f H_{298K,C}^\theta + b\Delta_f H_{298K,H}^\theta + c\Delta_f H_{298K,O}^\theta + d\Delta_f H_{298K,N}^\theta \\ &\quad - \Delta_f H_{298K,C_a H_b O_c N_d}^\theta = \Delta E_{298K} + \Delta(pV) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\Delta(pV) = \Delta nRT = (a + b + c + d - 1)RT \quad (10)$$

$$\Delta E_{298K} = \Delta E_0 + \Delta E_{ZPE} + \Delta(H_{298K}^\theta - H_{0K}^\theta) \quad (11)$$

式 (8) ~ (11)) 中: $\Delta_f H_{298K,X}^\theta$ ($X=C, H, O, N$) 是各个原子在 298K 时的标准生成焓; $\Delta(H_{298K}^\theta - H_{0K}^\theta)$ 是 0K 到 298K 的温度校正项; ΔE_0 和 ΔE_{ZPE} 为生成物和反应物在 0K 下的总能量之差和零点能之差 (原子的 E_{ZPE} 和 $H_{298K}^\theta - H_{0K}^\theta$ 都为 0), 于是式 (11) 可转化为:

$$\Delta E_{298K} = aE_{0,C} + bE_{0,H} + cE_{0,O} + dE_{0,N} - E_{0,C_aH_bO_cN_d} - E_{ZPE,C_aH_bO_cN_d} - \Delta H_{T,C_aH_bO_cN_d}^\theta \quad (12)$$

式 (12) 中: $E_{0,X}$ ($X=C, H, O, N$) 和 $E_{0,C_aH_bO_cN_d}$ 分别为理论计算得到的原子与分子在 0K 时的总能量,

$E_{ZPE,C_aH_bO_cN_d}$ 和 $\Delta H_{T,C_aH_bO_cN_d}^\theta$ 分别为分子的零点能和热校正项, 综上可计算目标富氮稠环化合物的气态标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_{298K,C_aH_bO_cN_d}^\theta$ 。

结合计算出的目标化合物的升华焓 ΔH_{Sub} 和气相生成焓 ΔH_{Gas} 数据, 代入公式 (13) 中可进行目标化合物固相生成焓 ΔH_{Solid} 的求解。

$$\Delta H_{Solid} = \Delta H_{Gas} - \Delta H_{Sub} \quad (13)$$

1.3 爆轰性能

采用 Kamlet-Jacobs 方程^[9]来估算目标化合物的爆速 D 和爆压 P :

$$D = 1.01(N\bar{M}^{1/2}Q^{1/2})^{1/2} \cdot (1 + 1.3\rho) \quad (14)$$

$$P = 1.558\rho^2 N\bar{M}^{1/2}Q^{1/2} \quad (15)$$

式 (14) 中: ρ 为炸药的晶体密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; N 为每克炸药生成气体产物的总摩尔数, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; \bar{M} 为爆炸气体产物的平均分子量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Q 为单位质量炸药的爆炸化学能, $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

格尼速度可以反映炸药对金属的加速做功能力, 是含能材料的另一重要参数。目前炸药的格尼速度主要依靠圆筒实验来确定, 也会有一些简易的格尼速度估算方法^[10]。其中, K-F 法^[11] (式 (16)) 预测格尼速度的结果更贴近实验数据, 优于 H-K 法^[12] (式 (17))。

$$\sqrt{2E} = 0.887 \varphi^{0.5} \rho_0^{0.4} \quad (16)$$

$$\sqrt{2E} = 0.6 + 0.54(1.44 \varphi \rho_0)^{0.5} \quad (17)$$

1.4 撞击感度

Politzer 等^[13]发现, 对于 RDX 以及 HMX 等 25 种炸药, 随着晶格中每个分子自由空间的增加, 25 种炸药的感度总体趋势是具有更大的冲击敏感性。因

此, 使用晶格中单分子的自由空间也可判别含能化合物的撞击感度^[14]。分子的自由空间计算方法如公式 (18) 所示:

$$\Delta V = V_{\text{eff}} - V_{\text{int}} = \frac{M}{\rho} - V(0.003) \quad (18)$$

式 (18) 中: V_{eff} 为假设的分子体积, 对应于分子完全填充单元晶格所需的分子体积; V_{int} 为分子的固有体积, 等于分子的电子密度为 0.003a.u. 轮廓所包围的体积, \AA^3 。

Miroslav 等^[15]研究了 20 种高能化合物的撞击敏感性和它们的分子在其晶格中的自由空间之间的联系, 总结出带有静电修正项的含能化合物撞击感度预测公式:

$$h_{50} = \alpha[V_{\text{eff}} - V(0.002)]^{1/3} + \beta v \sigma_{\text{tot}}^2 + \gamma \quad (19)$$

$$h_{50} = \alpha \sigma_{\text{+}}^2 + \beta v + \gamma \quad (20)$$

公式 (19) ~ (20) 中的静电参数是在 B3PW91/6-31G(d,p) 级别下计算得到的。其中, $V(0.002)$ 为分子的电子密度为 0.002a.u. 轮廓所包围的体积, \AA^3 。公式中相关参数如表 1 所示。

表 1 撞击感度经验公式相关参数

Tab.1 Parameters related to the empirical formula of impact sensitivity		
参数	公式 (19)	公式 (20)
α	-243.83	-0.006 4
β	-3.197	241.42
γ	962.0	-3.43
R	0.93	0.96
平均绝对偏差/cm	19	3
均方根偏差/cm	27	6

2 结果与讨论

2.1 联吡唑四嗪分子性质

富氮稠环联吡唑四嗪的氮含量为 52.5%, 经结构优化及频率振动计算分析, 得到其化学键的拉普拉斯键级 (LBO) 数据, 如图 1 所示。图 1 中绿色和红色化学键分别表征 LBO 键级的大小, 联吡唑四嗪环中最弱键位于中间环上, 最弱键的键级为 0.846。联吡唑四嗪环的 LOL 函数填色图如图 2 所示, 从图 2 中可明显观察到稠环 π 电子的离域共振 (红色及黄色区域), 使得化学键的强度增加, 稠环结构相对更加稳定。在 B3LYP/6-31G* 水平下, 根据原子化反应求解了富氮稠环联吡唑四嗪的气态标准摩尔生成焓为 $1566.5 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 具体数据如表 2 所示。

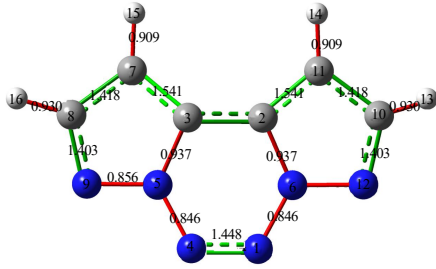


图1 联吡唑四嗪的LBO键级分布
Fig.1 LBO bond orders distribution of dinitropyrazole fused 1,2,3,4-tetrazine

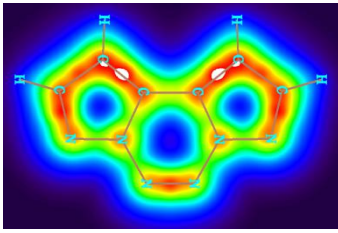


图2 联吡唑四嗪的LOL函数填色图
Fig.2 LOL function coloring diagram for dinitropyrazole fused 1,2,3,4-tetrazine

表2 稠环联吡唑四嗪的原子化反应参数

Tab.2 Atomization reaction parameters of dinitropyrazole fused 1,2,3,4-tetrazine

类别	B3LYP/6-31G*			$\Delta_f H_{298K,X}^\theta$ (kJ·mol ⁻¹)
	E_0 (a.u.)	E_{ZPE} (a.u.)	ΔH_7 (a.u.)	
C	-37.846 28	-	-	716.7
H	-0.500 27	-	-	218.0
N	-54.584 49	-	-	472.7
C ₆ H ₆ N ₆	-559.158 17	0.110 21	0.008 66	1 566.5

2.2 TNDPT 衍生物的分子设计

为了展开对TNDPT衍生物的深入研究,设计了7种含有硝基(-NO₂)、氨基(-NH₂)、硝酸酯基(-ONO₂)、硝氨基(-NHNO₂)以及叠氮基(-N₃)的富氮稠环含能化合物,分子结构如图3所示。同时,设计了7种目标含能化合物的等键反应式,如图4所示。

B3PW91/6-31G(d,p)水平已被证明可以可靠的计算分子能量、几何形状、振动频率、表面和热化学性质^[16]。因此,运用Gaussian09程序并结合密度泛函理论(DFT),在B3PW91/6-31G(d,p)级别下对所设计的分子结构进行优化,后经频率振动分析,发现所有优化的结构均无虚频,证明了优化的结构均处在势能面的极小点,得到TNDPT衍生物分子结构的稳定构型。利用Multiwfn程序对所得结构的静电势进行统计分析,最终可求得化合物分子的静电势分布以及静电势参数。结合在计算水平B3PW91/6-31G(d,p)下拟合的性能计算经验公式,进行TNDPT衍生物的性能预测,为其合成研究提供可靠的理论指导。

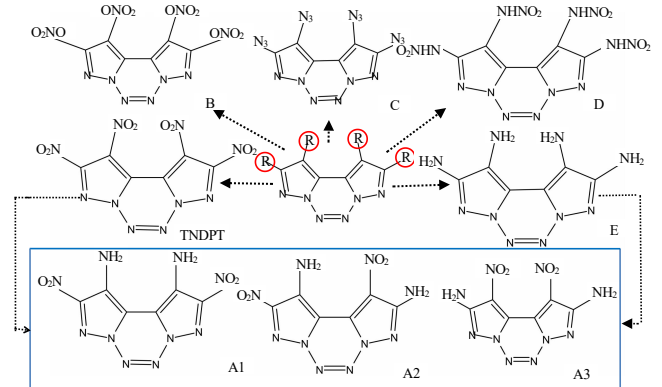
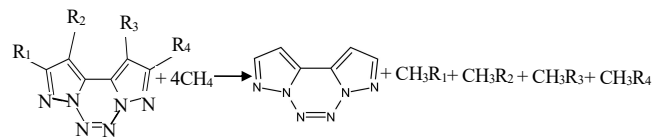


图3 TNDPT 衍生物的分子结构
Fig.3 Molecular structure of TNDPT derivatives



注: 1.R₁=R₂=R₃=NO₂, ONO₂, N₃, NHNO₂, NH₂; 2.R₁=R₄=NO₂, R₂=R₃=NH₂;
3.R₁=R₃=NO₂, R₂=R₄=NH₂; 4.R₁=R₄=NH₂, R₂=R₃=NO₂

图4 TNDPT 衍生物的等键反应式
Fig.4 Isodesmic reactions of TNDPT derivatives

2.3 TNDPT 衍生物的晶体密度

7种TNDPT衍生物中,B的氧平衡为零氧平衡,这归因于-ONO₂基团的作用,而对于其他衍生物,-ONO₂、-NHNO₂、-NO₂等基团在TNDPT衍生物中充当氧的储库,改善相应化合物的氧平衡,最终在燃烧和爆炸过程中产生更大的放热。研究表明,环上更多的CH单元被氮原子取代,会减少分子体积,提高分子质量,同时稠环也具有比其他碳环类似物更大的密度贡献,使用Poltizer法预测的TNDPT衍生物的晶体密度,结果见表3。

表3 TNDPT 衍生物的晶体密度
Tab.3 Crystal density of TNDPT derivatives

化合物	w _N /%	OB/%	M×10 ⁻²³ /g	V _m /Å ³	vσ _{tot} ² (kcal ² ·mol ⁻²)	ρ/(g·cm ⁻³)
TNDPT	41.18	-18.82	5.65	280.06	20.815 6	1.955
A1	50.00	-57.14	4.65	251.39	41.286 7	1.859
A2	50.00	-57.14	4.65	248.63	43.023 2	1.883
A3	50.00	-57.14	4.65	249.13	48.644 8	1.895
B	34.65	0	6.71	327.72	14.122 5	1.964
C	77.78	-59.26	5.38	300.08	20.140 0	1.748
D	49.00	-24.00	6.64	341.04	41.704 5	1.950
E	63.64	-116.36	3.65	225.81	85.154 8	1.770

由表3可知晶体密度变化范围为1.748~1.964 g·cm⁻³,TNDPT晶体密度计算值(1.955g·cm⁻³)与实验值(1.960g·cm⁻³)^[4]匹配度较高,验证了计算结果的准确性。其中,化合物TNDPT、B以及D的晶体密度优于HMX(1.90g·cm⁻³),显然-NO₂、-ONO₂、-NHNO₂基团对于提高相应化合物密度起关键作用。

2.4 TNDPT 衍生物的爆轰性能及弹道性能

高能材料的生成焓越高, 燃烧放热越多, 这会导致爆轰产物迅速膨胀, 燃烧室温度快速升高。TNDPT 衍生物的爆轰性能如表 4 所示。

表 4 TNDPT 及其衍生物的爆轰性能

化合物	ΔH_{Gas}	ΔH_{Sub}	ΔH_{Solid}	D	P	$\sqrt{2E}$ / (km·s ⁻¹)	
	/(kJ·mol ⁻¹)	/(kJ·mol ⁻¹)	/(kJ·mol ⁻¹)	/(km·s ⁻¹)	/GPa	K-F 法	H-K 法
TNDPT	1 640.12	163.32	1 476.80	9.64	43.25	3.13	3.04
A1	1 533.95	154.94	1 379.00	8.85	35.40	2.91	2.87
A2	1 476.94	152.28	1 324.66	8.88	35.88	2.91	2.87
A3	1 477.76	154.70	1 323.06	8.91	36.33	2.92	2.87
B	1 196.43	216.38	980.05	9.72	44.09	3.15	3.06
C	2 902.53	193.48	2 709.05	8.47	31.28	2.84	2.80
D	1 715.68	236.71	1 478.97	9.78	44.49	3.15	3.06
E	1 550.98	160.18	1 390.80	8.47	31.47	2.83	2.79

由表 4 可明显看出, 所有化合物都显示出正值的固相生成焓 (ΔH_{Solid}), 其中取代基为 -N₃ 的 TNDPT 衍生物 C 的 ΔH_{Solid} 最高 (2 709.05 kJ·mol⁻¹), 几乎为 TNDPT 固相生成焓的 2 倍, 显然 -N₃ 对于化合物固相生成焓的贡献更大。而其他基团取代的 TNDPT 衍生物中, -NHNO₂ (衍生物 D) 有助于相应分子 ΔH_{Solid} 的提高, -ONO₂ (衍生物 B)、-NH₂ (衍生物 E) 则对相应分子的 ΔH_{Solid} 呈负贡献。官能团对于 TNDPT 衍生物 ΔH_{Solid} 的影响顺序从大到小依次为: -N₃、-NHNO₂、-NO₂、-NH₂、-ONO₂。

目标分子的爆速 D 范围为 8.47~9.72 km·s⁻¹, 爆压 P 范围为 31.28~44.49 GPa, 其中 TNDPT 爆轰性能的计算值与文献值 (9.63 km·s⁻¹, 44.0 GPa^[4]) 极为接近, 说明计算结果较为准确。由于衍生物 C、E 分子中没有氧原子, 爆轰过程主要依靠外界环境中的游离氧, 因此会导致低的爆轰特性。根据爆速爆压值、评估取代基团对爆轰性能贡献从大到小依次为: -NHNO₂、-ONO₂、-NO₂、-N₃、-NH₂。

如表 4 所示, TNDPT 及其衍生物的格尼速度变化范围 (K-F 法) 为 2.83~3.15 km·s⁻¹, 部分化合物 (TNDPT、衍生物 B 以及衍生物 D) 的格尼速度值高于 HMX 和 RDX (2.98 km·s⁻¹、2.90 km·s⁻¹)^[11]。对比发现, -NO₂、-NHNO₂、-ONO₂ 等基团由于在燃烧过程中的氧供体性质, 使得对应化合物展现出更高的格尼速度。

2.5 TNDPT 衍生物的撞击感度

Dick^[17] 曾经展示了太安 (PETN) 的一个更敏感的方向, 之后发现这个方向的 PETN 更容易压缩。而

且, 位于晶体表面或晶格空隙 (自由空间) 的分子, C-NO₂ 或 N-NO₂ 等引发键更容易断裂, 这也将导致炸药变得更加敏感^[8]。TNDPT 及其衍生物的分子自由空间和撞击感度如表 5 所示。表 5 中计算了 RDX 的撞击感度, 发现由公式 (20) 计算的撞击感度与实验值 (26 cm^[19], GJB 772A-97 方法 602.2: 落锤质量 5 kg, 药量 50 mg) 相比误差为 2 cm, 精度更高。8 种化合物的自由空间变化范围为: 30.25~81.37 Å³, 化合物中 -NO₂、-ONO₂ 以及 -NHNO₂ 基团的存在不仅赋予对应分子更高的爆轰性能, 同时也会使得分子的自由空间增大, 这对于含能化合物的感度是不利的。

表 5 TNDPT 及其衍生物的分子自由空间和撞击感度数据

化合物	V_{eff} / Å ³	V_{0002} / Å ³	V_{0003} / Å ³	ΔV / Å ³	h_{50} /cm	
					公式 (19)	公式 (20)
TNDPT	288.89	246.68	223.47	65.42	46.48	15.88
A1	250.20	220.21	198.77	51.43	72.36	41.30
A2	247.01	218.10	197.20	49.81	76.11	51.72
A3	245.44	218.75	197.89	47.55	77.80	47.19
B	341.70	288.97	260.33	81.37	2.51	21.61
C	307.90	260.19	232.87	75.03	13.26	56.55
D	340.74	302.19	272.64	68.10	4.98	37.23
E	206.47	196.22	176.22	30.25	160.10	55.28
RDX	204.20	175.29	158.60	45.60	130.32	28.06

从 A1、A2 和 A3 的设计思路可看出, 同时在联吡啶四嗪分子上引入 -NO₂ 和 -NH₂ 对于减小晶格中分子自由空间是有利的, 这也同时佐证了 -NH₂ 对含能化合物稳定性提高的积极贡献。从能量特性以及感度因素综合衡量, TNDPT 衍生物中 A1、A2 以及 A3 的性能优于 RDX ($D=8.754$ km·s⁻¹、 $P=34.7$ GPa^[20])。

3 结论

研究表明: 富氮稠环联吡啶四嗪使得 TNDPT 及其衍生物具有高密度及高生成焓的特点, 环上 π 电子的离域共振会使化学键的强度增加, 稠环结构相对更加稳定。不同取代基团对目标化合物的能量特性影响程度不同, -NO₂、-ONO₂、-NHNO₂ 基团可以显著提高相应化合物晶体密度, -N₃ 对于提高化合物的固相生成焓效果最好, 取代基团对爆轰性能 (D 、 P 及 $\sqrt{2E}$) 贡献大小的顺序依次为: -NHNO₂、-ONO₂、-NO₂、-N₃、-NH₂。

分子的自由空间值及 h_{50} 计算值综合评估了 TNDPT 及其衍生物的撞击感度, 并以 RDX 为参照,

发现由公式(20)计算的 h_{50} 接近实验值,精度更高。 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{ONO}_2$ 以及 $-\text{NHNO}_2$ 基团会使得分子的自由空间增大,这对于含能化合物的感度是不利的,同时在联吡唑四嗪分子上引入 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{NH}_2$ 有利于减小晶格中分子自由空间。从能量特性以及感度因素综合衡量,TNDPT衍生物中A1、A2以及A3的性能优于RDX。

参考文献:

- [1] 董海山.高能量密度材料的发展及对策[J].含能材料,2004,12(z1):1-12.
- [2] Huynh M H, Hiskey M A, Hartline E L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: hydrazo- and azo-1,3,5-triazine[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2004,43(37):4 924-4 928.
- [3] Zhang J, Parrish D A, Shreeve J M. Thermally stable 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole-based energetic materials[J]. *Chem Asian J*, 2014,9(10):2 953-2 960.
- [4] Tang Y, Kumar D, Shreeve J N M. Balancing excellent performance and high thermal stability in a dinitropyrazole fused 1,2,3,4-tetrazine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017,139(39):13 684-13 687.
- [5] Rice B M, Hare J J, Byrd E F. Accurate predictions of crystal densities using quantum mechanical molecular volumes[J]. *J Phys Chem A*, 2007,111(42):10 874-10 879.
- [6] Politzer P, Martinez J, Murray J S, et al. An electrostatic interaction correction for improved crystal density prediction[J]. *Molecular physics*, 2009,107(19):2 095-2 101.
- [7] Byrd E F, Rice B M. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations [J]. *J Phys Chem A*, 2006,110(3):1 005-1 013.
- [8] Khrapkovskii G M, Sharipov D D, Shamov A G, et al. Enthalpies of formation of mono substituted nitrobenzenes: a quantum chemistry study[J].*Computational and Theoretical Chemistry*, 2013(1 011):37-43.
- [9] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations. I. a simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives[J].*The Journal of Chemical Physics*,1968,48(1): 23-35.
- [10] Mohammad Hossein Keshavarz. 基于不同爆轰产物的格尼速度估算新方法(英文)[J].*含能材料*,2006(06): 449-452.
- [11] Kamlet M J, Finger M. An alternative method for calculating gurney velocities[J]. *Elsevier*, 1979(3):213-214.
- [12] Hardesty D R, Kennedy J E. Thermochemical estimation of explosive energy output[J]. *Elsevier*, 1977(28):45-59.
- [13] Politzer P, Murray J S. Impact sensitivity and crystal lattice compressibility/free space[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2014,20(5):1-8.
- [14] Politzer P, Murray J S. High performance, low sensitivity: conflicting or compatible[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016,41(3):414-425.
- [15] Pospisil M, Vavra P, Concha M C, et al. A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds[J]. *J Mol Model*, 2010,16(5):895-901.
- [16] Murray J S, Concha M C, Politzer P. Links between surface electrostatic potentials of energetic molecules, impact sensitivities and C-NO₂/N-NO₂ bond dissociation energies[J]. *Molecular Physics*, 2009,107(1):89-97.
- [17] Dick J J. Effect of crystal orientation on shock initiation sensitivity of pentaerythritol tetranitrate explosive[J]. *Applied Physics Letters*, 1984,44(9):859-861.
- [18] S. Roszak P B K D. Ab-Initio MRD-CI calculations for breaking a chemical bond in a molecule in a crystal or other solid environment. II.H₃C-NO₂ decomposition of nitromethane in a nitromethane crystal with voids[J]. *Int. J. Quantum Chem*, 1898(36):353-368.
- [19] Rice B M, Hare J J. A quantum mechanical investigation of the relation between impact sensitivity and the charge distribution in energetic molecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002,106(9):1 770-1 783.
- [20] Politzer P, Murray J S. Some perspectives on estimating detonation properties of C, H, N, O compounds[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(3):209-220.