

文章编号: 1003-1480 (2022) 02-0054-05

ANPZO/HMX共晶分子间相互作用及感度的理论研究

李 强¹, 王林剑¹, 荆苏明¹, 何金选², 刘玉存¹, 刘洋君¹

(1.中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原, 030051; 2.湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳, 441003)

摘 要:为研究 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧(ANPZO, LLM-105)和 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)分子间相互作用, 对 ANPZO/HMX 共晶进行了结构优化及频率计算, 得到了 4 种稳定构型, 并对其结构进行了研究; 探讨了 ANPZO/HMX 共晶构型的分子间相互作用类型及强弱, 以及 HMX 与 ANPZO 发生分子间相互作用后对 HMX 感度的影响。结果表明: ANPZO/HMX 共晶分子间相互作用形式主要为 O··H, ANPZO 上-NH₂ 的供电子效应使 HMX 引发键处电子密度更富集; ANPZO/HMX 分子间相互作用为闭壳层非共价相互作用, 主要为弱氢键和范德华作用, 实质是色散吸引作用和静电作用为主导; 共晶的分子表面正负静电势区域面积之比与硝基电荷量呈现下降的趋势, 说明 HMX 得到了有效的降感。

关键词: ANPZO; HMX; 共晶; 相互作用; 氢键; 感度

中图分类号: TQ564

文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.02.012

Theoretical Study of Intermolecular Interactions of ANPZO/HMX Cocrystal and Their Sensitivities

LI Qiang¹, WANG Lin-jian¹, JING Su-ming¹, HE Jin-xuan², LIU Yu-cun¹, LIU Yang-jun¹

(1.School of Environmental and Safety Engineering, Zhongbei University, Taiyuan, 030051; 2.Hubei Institute of Aerospace Chemistry Technology, Xiangyang, 441003)

Abstract: To investigate the intermolecular interactions between ANPZO and HMX, structural optimization and frequency calculations of the ANPZO/HMX cocrystal were carried out, four stable conformations were obtained and the molecular structure of the cocrystal was investigated. The type and strength of intermolecular interactions of the ANPZO/HMX cocrystal configuration were investigated, as well as the effect of intermolecular interaction between HMX and ANPZO on the HMX sensitivity was studied. The results show that the intermolecular interaction form of ANPZO/HMX cocrystal is mainly O··H, and the electron donating effect of -NH₂ on ANPZO enriches the electron density at the initiating bond of HMX. ANPZO/HMX intermolecular interaction is closed-shell non-covalent interaction, mainly weak hydrogen bond and Van der Waals interaction, the essence of dispersion attraction and electrostatic interaction is dominant. The ratio of the area of positive and negative electrostatic potential regions on the molecular surface of the complexes and the nitro group charges show a decreasing trend, indicating that the HMX sensitivity is effectively reduced.

Key words: ANPZO; HMX; Cocrystal; Interactions; Hydrogen bond; Sensitivity

为满足含能材料更高爆炸性能的发展方向, 国内外研究者致力于氮杂环含能化合物^[1]的合成研究, 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷 (HMX) 以及六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 是这类高能炸药的典

型代表, 但由于感度较高, 限制了这类物质在武器装备中的广泛应用。因此, 保证含能材料高能特性的同时提高其安全性, 是当今含能材料领域研究的热点^[2-3]。通常制备高能不敏感炸药主要有 2 种方法: 一是

收稿日期: 2021-11-15

作者简介: 李强 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料量子化学研究。

通讯作者: 刘玉存 (1961-), 男, 教授, 主要从事含能化合物研究。

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (NSFC21875061)

进行新型高能钝感炸药的合成^[4]；另一种方法是利用包覆、共晶等改性技术对已有的含能物质进行修饰从而达到降感的目的。

2013年, HE Lin 等开展了 HMX 基共晶炸药研究, 先后合成了 DMI/HMX^[5]、NMP/HMX^[6]、NTO/HMX^[7]以及 ANPZO/HMX^[8]等共晶含能材料, 这类共晶材料实现了对 HMX 的降感或提高 HMX 的热稳定性的目的。其中, 由于 ANPZO 本身就具有很高的能量和热分解温度^[9], 使得形成的 ANPZO/HMX 共晶的爆轰性能略差于 HMX^[10], 但其热稳定性优于 HMX, 满足不敏感高能量密度材料的要求。

鉴于 ANPZO/HMX 共晶炸药优异的热稳定性、敏感性和爆轰性能, 本研究采用密度泛函方法, 在 M062X/6-311+G(d,p)水平下对 ANPZO/HMX 共晶的几何构型进行优化, 对 ANPZO/HMX 共晶的分子间相互作用进行了理论计算研究, 并讨论了相互作用类型及强弱, 同时采用分子表面静电势及硝基电荷值研究了共晶感度的变化, 为 ANZPO/HMX 共晶的合成及性能的理论研究提供指导。

1 研究方法

使用 Gaussian09 计算程序^[11], 在 M062X/6-311+G(d,p)^[11]水平下对 ANPZO、HMX 单体及其 ANPZO/HMX 共晶进行了结构优化及频率计算, 优化的结构均无虚频, 说明优化后的结构均处在势能面最低点。结合 Multiwfn^[12-13]计算程序对优化结构的几何构型、电子密度拓扑、约化密度梯度、基于分子力场的能量分解、硝基电荷变化量以及分子表面静电势分析, 研究了 ANPZO/HMX 构型分子间的相互作用以及对 HMX 感度的影响。

2 结果与讨论

2.1 几何构型分析

ANPZO 与 HMX 单体分子结构如图 1 所示, 优化的 ANPZO 和 HMX 单体的键长参数与 CCDC 查到的键长参数误差, 如表 1~2 所示, 可知最大值分别为

0.36%和 0.26%, 说明优化结果较为准确。

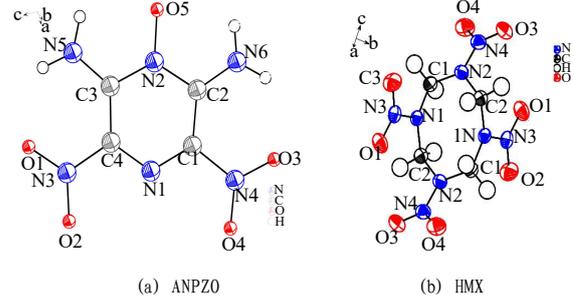


图 1 ANPZO 与 HMX 单体分子结构

Fig.1 Molecular structure of ANPZO and HMX monomers

表 1 ANPZO 单体键长参数和 CCDC 中键长参数误差

Tab.1 Errors of ANPZO monomer bond length parameters and CCDC bond length parameters

键	C(3) -N(5)	C(4) -N(3)	C(1) -N(4)	C(2) -N(6)	C(3) -N(2)	C(3) -C(4)
Gaussian09	1.312	1.455	1.455	1.312	1.369	1.409
CCDC	1.315	1.458	1.451	1.308	1.371	1.407
误差/%	0.23	0.21	0.28	0.36	0.15	0.14

键	C(4) -N(1)	C(1) -N(1)	C(1) -C(2)	C(2) -N(2)	O(5) -N(2)
Gaussian09	1.312	1.312	1.409	1.369	1.305
CCDC	1.314	1.316	1.407	1.368	1.307
误差/%	0.15	0.30	0.14	0.07	0.15

表 2 HMX 单体键长参数和 CCDC 中键长参数误差

Tab.2 Error of HMX monomer bond length parameters and CCDC bond length parameters

键	N(4) -N(2)	N(3) -N(1)	C(1) -N(2)	C(1) -N(1)	C(2) -N(1)
Gaussian09	1.361	1.373	1.450	1.457	1.438
CCDC	1.359	1.371	1.451	1.456	1.436
误差/%	0.15	0.15	0.07	0.07	0.14

键	C(2) -N(2)	C(2) -N(2)	C(2) -N(1)	C(1) -N(1)	C(1) -N(2)
Gaussian09	1.451	1.476	1.439	1.457	1.451
CCDC	1.451	1.477	1.436	1.456	1.451
误差/%	0	0.07	0.26	0.07	0

优化的 4 种 ANPZO/HMX 共晶构型如图 2 所示。

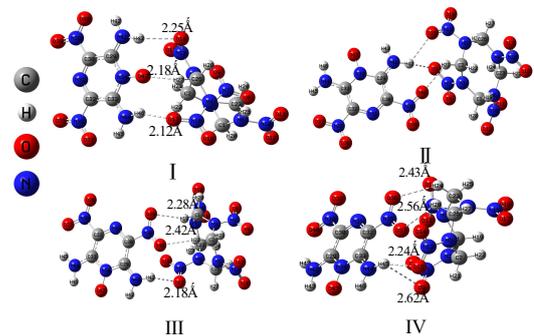


图 2 优化的 4 种 ANPZO/HMX 共晶构型

Fig.2 Four optimized ANPZO/HMX eutectic configurations

形成分子间相互作用的主要形式为: (1) ANPZO 氨基上的 H 与 HMX 硝基上的 O 结合; (2) ANPZO 硝基上的 O 与 HMX 亚甲基上的 H 结合; (3) ANPZO 中的配位氧与 HMX 亚甲基上的 H 结合。形

成分子间弱相互作用的 O...H 键长变化范围为 2.12~2.56Å, 其中第 1 种相互作用形式得到的 O...H 键长最短(如构型 I), 这种现象的主要原因是 -NH₂ 的供电子能力强于 -CH₂-, 故使得 -NH₂ 上的 H 向 -NO₂ 上的 O 偏移更多的电子, 使得分子之间结合更加紧密。构型 II、IV 中存在 -NH₂ 上的 H 同时与 -NO₂ 上的 2 个 O 结合的方式, 这种结合方式导致了“电子争夺”, 造成键长较长、相互作用较弱的现象。

4 种共晶构型的引发键键参数(键长 L 、拉普拉斯键级 LBO、键临界点电子密度 $\rho(r)$) 如表 3 所示。由表 3 可知 4 种构型的引发键键长为 1.362~1.392Å, LBO 键级为 0.679~0.778, $\rho(r)$ 为 0.341~0.364。构型 I 中参与形成分子间相互作用的引发键有 N(5)-N(13) 和 N(6)-N(10), 由于 ANPZO 分子中氨基的供电子效应, 使得 N(5)-N(13) 和 N(6)-N(10) 处的硝基不必在环内与其它硝基争抢电子, 故导致构型 I 的所有引发键处电子密度相较于单体 HMX 引发键处电子密度更富集, 越不易发生断裂。这种影响同时在构型 II (N(3)-N(7)、N(5)-N(13))、III (N(4)-N(16)) 以及 IV (N(3)-N(7)、N(5)-N(13)) 中有所体现, 证明了 ANPZO/HMX 共晶分子间相互作用的形成是导致 HMX 引发键增强的原因。

表 3 4 种 ANPZO/HMX 共晶键参数
Tab.3 Eutectic bond parameters of four ANPZO / HMX

引发键	I			II			III			IV		
	$L/\text{Å}$	LBO	$\rho(r)$									
N(3)-N(7)	1.388	0.688	0.345	1.362	0.778	0.364	1.368	0.763	0.359	1.385	0.685	0.345
N(4)-N(16)	1.377	0.713	0.351	1.385	0.685	0.346	1.375	0.727	0.354	1.382	0.686	0.348
N(5)-N(13)	1.379	0.719	0.351	1.378	0.722	0.351	1.390	0.676	0.343	1.368	0.762	0.359
N(6)-N(10)	1.379	0.708	0.350	1.385	0.689	0.346	1.391	0.677	0.342	1.392	0.681	0.341

表 4 4 种 ANPZO/HMX 共晶键临界点处电子密度的拓扑参数

Tab.4 Topological parameters of electron density at the critical point of four ANPZO / HMX eutectic bonds

结构	相互作用	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$V(r)$	$G(r)$	S	$H(r)$
I	H(43)-O(14)	0.016 92	0.045 18	-0.008 18	0.009 74	0.84	0.001 56
	O(47)-H(27)	0.014 50	0.067 21	-0.010 85	0.013 83	0.78	0.002 98
	H(46)-O(17)	0.013 74	0.061 32	-0.009 66	0.012 49	0.77	0.002 84
II	H(42)-O(9)	0.013 05	0.053 27	-0.008 94	0.011 13	0.80	0.002 19
	H(42)-O(15)	0.009 67	0.038 24	-0.006 47	0.008 02	0.81	0.001 55
	O(40)-H(21)	0.012 84	0.056 00	-0.008 98	0.011 49	0.78	0.002 51
III	O(39)-H(19)	0.013 24	0.046 56	-0.008 45	0.010 05	0.84	0.001 59
	O(40)-H(22)	0.009 76	0.032 43	-0.005 87	0.006 99	0.84	0.001 12
	H(42)-O(17)	0.015 04	0.057 79	-0.010 42	0.012 44	0.84	0.002 01
IV	O(36)-H(24)	0.010 86	0.038 57	-0.007 09	0.008 37	0.85	0.001 28
	O(37)-H(28)	0.009 80	0.038 13	-0.007 09	0.008 62	0.82	0.001 22
	H(45)-O(9)	0.009 92	0.034 19	-0.006 77	0.007 66	0.88	0.000 89
	H(45)-O(15)	0.011 41	0.044 21	-0.007 29	0.009 17	0.79	0.001 88

2.3 IRI^[14]以及基于量化计算的能量分解分析

通过 IRI 分析可以把 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 函数通过不同颜色投影到 IRI 等值面上来区分不同区域的作用强度和特征。4 种构型的弱相互作用可视化^[15]如图 3 所示。所

2.2 电子密度拓扑分析

在 AIM 理论中认为键临界点 (BCP) 是原子间相互作用区域中最具有代表性的点, 故可通过 BCP 的属性来考察相应化学键的特征(强度和本质)。4 种 ANPZO/HMX 共晶键临界点处电子密度的拓扑参数如表 4 所示。由表 4 可见, 4 种物质中构型 I 的弱相互作用 BCP 处 $\rho(r)$ 均在 0.013 以上、 $V(r)$ 的绝对值均大于 0.008。而在构型 II 中, 仅有 ANPZO 的 H(42) 与 HMX 的 O(9) 之间形成的 BCP 处的 $\rho(r)$ 大于 0.013, 该处的 $V(r)$ 为 -0.008 94。构型 III 中, O(39)-H(19) 与 H(42)-O(17) 的键临界点处的 $\rho(r)$ 大于 0.013、 $V(r)$ 的绝对值大于 0.008, 而构型 IV 中并不存在这样的键临界点。故可判断 ANPZO 与 HMX 之间形成的弱相互作用的强弱顺序为: I、III、II、IV。

$G(r)$ 为拉格朗日动能密度, 通常使用 $S=|V(r)|/G(r)$ 的比值来作为成键类型的标准。ANPZO 与 HMX 不同结合方式所形成的 4 种构型中 S 均小于 1, 说明 4 种构型中的弱相互作用均为闭壳层作用。能量密度 $H(r)$ 体现了某个点上电子的能量, 是动能密度 $G(r)$ 与势能密度 $V(r)$ 之和。 $\nabla^2\rho(r)$ 为电子密度的拉普拉斯函数。4 种构型中, $H(r)$ 和 $\nabla^2\rho(r)$ 的值均大于 0, 表明 4 种构型中的弱相互作用为非共价作用。

形成的 4 种构型中, ANPZO 与 HMX 不同结合形式将会形成不同强度的弱相互作用, 除了分子间的相互作用之外, 也存在分子内的弱相互作用(硝基的 O 与氨基的 H 或亚甲基的 H 之间的吸引作用、2 个硝基之

间以及吡嗪环内的位阻作用)。

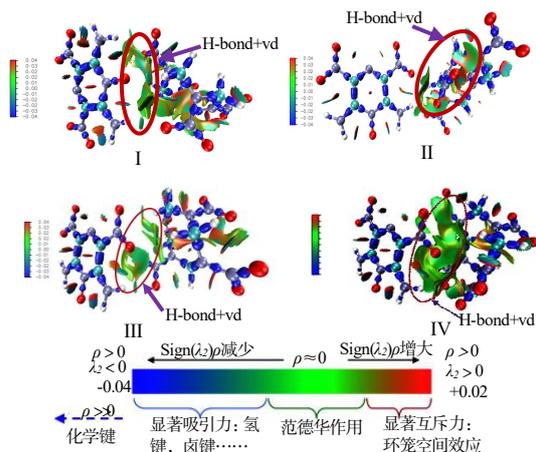


图3 4种ANPZO/HMX共晶构型的IRI填色等值面图
Fig. 3 IRI filling isosurface diagram of four ANPZO/HMX eutectic configurations

4种构型的2个分子之间主要呈现绿色以及偏蓝色2种颜色等值面,说明构型中的非共价闭壳层相互作用主要为范德华作用以及弱氢键作用。结合量化计算的能量分解结果,可考察这种分子间弱相互作用的本质,研究静电、交换互斥以及色散吸引部分对总相互作用能的贡献大小,见表5。

表5 分子间的静电、交换互斥、色散吸引作用以及总相互作用能

	静电作用 (kJ·mol ⁻¹)	交换互斥 (kJ·mol ⁻¹)	色散吸引 (kJ·mol ⁻¹)	总相互作用能 (kJ·mol ⁻¹)
I	-45.42	90.61	-90.18	-44.99
II	-40.21	50.11	-48.41	-38.57
III	-38.47	41.13	-45.60	-42.95
IV	-32.49	29.66	-31.08	-33.94

表5中构型I的总相互作用能为-44.99kJ·mol⁻¹,其中色散吸引作用的贡献高达-90.18kJ·mol⁻¹,表明色散吸引作用对ANPZO和HMX的结合产生了决定性的贡献。构型II和构型III的总相互作用能分别为-38.57kJ·mol⁻¹和-42.95kJ·mol⁻¹,其本质都为色散作用为主导

表6 单体HMX及ANPZO/HMX中参与分子间相互作用的硝基电荷和分子表面静电势参数

Tab.6 Nitro charge and molecular surface electrostatic potential parameters involved in intermolecular interaction in monomer HMX and ANPZO/HMX

构型	-NO ₂	Q/e		S+/Å ²	S-/Å ²	S/Å ²	S+/S-
		单体HMX	ANPZO/HMX				
I	O(14)-N(13)-O(15)	-0.138 64	-0.151 52	230.858 35	159.818 74	390.677 10	1.44
	O(17)-N(16)-O(18)	-0.132 84	-0.142 88				
II	O(8)-N(7)-O(9)	-0.116 92	-0.133 57	224.785 39	180.873 33	405.658 72	1.24
	O(14)-N(13)-O(15)	-0.138 64	-0.164 30				
III	O(17)-N(16)-O(18)	-0.132 84	-0.178 42	231.757 30	161.738 85	393.496 15	1.43
	O(8)-N(7)-O(9)	-0.116 92	-0.143 49				
IV	O(14)-N(13)-O(15)	-0.138 64	-0.147 17	195.404 67	173.507 70	368.912 36	1.13

注: Q为硝基电荷量; S+为正静电势区域面积; S-为负静电势区域面积; S为分子表面静电势总面积; 计算得到的HMX正负静电势区域面积之比为1.45。

表6中同样列举了参与分子间相互作用的HMX的部分硝基MK电荷(Merz-Kollmann(MK) ESP fitting

的分子间弱相互作用。构型IV的总相互作用能最小为-33.94kJ·mol⁻¹,与前述不同的是,该构型中的弱相互作用是以静电作用为主导。

2.4 分子表面静电势以及硝基电荷变化量分析

4种构型的ANPZO/HMX共晶分子表面静电势分布^[15]如图4所示。

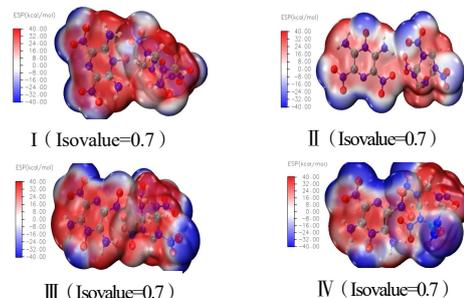


图4 ANPZO/HMX共晶构型的分子表面静电势分布图
Fig. 4 Molecular surface electrostatic potential distribution of ANPZO/HMX eutectic configuration

图4中红色区域为分子表面正静电势区域,该区域主要集中在硝基的氧原子、ANPZO吡嗪环上的氮原子以及配位氧周围,蓝色区域为分子表面负静电势区域,主要集中在氨基、亚甲基以及环上的碳原子周围。由于这种静电势的排布,ANPZO/HMX共晶分子表面静电势呈现中间区域为正、周围区域为负分布方式。对比4种构型的分子表面负静电势区域,可明显观测到构型IV的负静电势区域占比最大,构型I的负静电势区域占比最小。表6中列举了4种构型的正负静电势区域面积等数据,对比发现,ANPZO/HMX的4种构型的正负静电势区域面积之比小于单体HMX的正负静电势区域面积之比(1.45),大小顺序为:构型I(1.44)、构型III(1.43)、构型II(1.24)、构型IV(1.13)。

atomic charge),与单体HMX的硝基电荷相比,共晶中HMX硝基电荷更小。以上分析充分表明,HMX

与 ANPZO 发生分子间作用形成 ANPZO/HMX 共晶后,该共晶的分子表面正负静电势区域面积之比与硝基电荷量都呈现下降的趋势,说明与高能钝感炸药分子 ANPZO 发生作用后,可以有效降低 HMX 的感度。

3 结论

在 M062X/6-311+G(d,p)级别下对 ANPZO/HMX 共晶的 4 种构型的分子间相互作用进行了计算分析,探讨了 ANPZO/HMX 共晶分子间相互作用的类型,研究了形成共晶后 HMX 感度的变化,得出如下结论:

(1) ANPZO/HMX 共晶分子间相互作用的主要形式为 $O \cdots H$, 键长变化范围为 2.12~2.56Å。由于 ANPZO 分子中 $-NH_2$ 的供电子效应,使得共晶中 HMX 的引发键处电子密度相较于单体 HMX 引发键处电子密度更富集,越不易发生断裂。

(2) 对 ANPZO/HMX 共晶的电子密度拓扑分析,得到 4 种共晶构型分子间相互作用的类型为闭壳层非共价相互作用,相互作用由强至弱的排布顺序为:构型I、构型III、构型II、构型IV。

(3) IRI 及基于分子力场的能量分解分析,说明这种闭壳层非共价相互作用主要为弱氢键和范德华作用,其实质是色散吸引作用(I、II及III)和静电作用(IV)为主导。

(4) 分子表面静电势及硝基电荷变化量分析说明,HMX 与 ANPZO 发生分子间作用形成 ANPZO/HMX 共晶后,共晶的分子表面正负静电势区域面积之比与硝基电荷量都呈现下降的趋势,HMX 得到了有效的降感。

参考文献:

- [1] 阳世清,徐松林,雷永鹏.氮杂环含能化合物的研究进展[J].含能材料,2006(06):475-484.
- [2] 徐容.TATB对CL-20降感研究[J].含能材料,2003,11(4):219-221.
- [3] 李嘉颖,郭婉肖,李亚宁,等.CL-20/FOX-7/蜡复合粒子的制备及性能研究[J].火炸药学报,2021,44(4):489-495.
- [4] 罗义芬.高能钝感炸药 MAD-X1 合成简讯[J].火炸药学报,2015,38(4):4.
- [5] Lin H, Zhu S, Li H, et al. Synthesis, characterization, AIM and NBO analysis of HMX/DMI cocrystal explosive[J]. Journal of Molecular Structure, 2013(1 048):339-348.
- [6] Lin H, Zhu S, Zhang L, et al. Synthesis and first principles investigation of HMX/NMP cocrystal explosive[J]. Journal of Energetic Materials, 2013,31(4):261-272.
- [7] Lin H, Zhu S, Zhang L, et al. Intermolecular interactions, thermodynamic properties, crystal structure, and detonation performance of HMX/NTO cocrystal explosive[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2013,113 (10):1 591-1 599.
- [8] Lin H, Zhu S, Li H, et al. Structure and detonation performance of a novel HMX/LLM-105 cocrystal explosive[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2013,26(11):898-907.
- [9] 刘玉存,刘登程,杨宗伟,张毅,谭彦威,王建华.耐热炸药 ANPZO 性能的实验研究[J].含能材料,2012,20(06):721-725.
- [10] 刘皓楠,王建华,刘玉存,于雁武,袁俊明.HMX/ANPZO 共晶炸药的制备及表征[J].火炸药学报,2017,40(2):47-51,56.
- [11] Frisch MJ, Trucks GW, et.al. Pople JA (2009) Gaussian 9 (Revision A.01)[Z]. Gaussian, Inc., Wallingford.
- [12] Lu T,Chen F.Multiwfn: a multifunctional wave function analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry,2012,33 (5): 580-592.
- [13] Zhang J. Libreta: computerized optimization and code synthesis for electron repulsion integral evaluation[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2018,14(2): 572-587.
- [14] Lu, T., & Chen, Q. Interaction region indicator: a simple real space function clearly revealing both chemical bonds and weak interactions[J]. Chemistry-Methods,2021,5(1):231-239.
- [15] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K..VMD-visual molecular dynamics[J].J. Molec. Graphics, 1996(14):33-38.