

• 研究论文 •

双环-HMX 结构和性质的理论研究

邱 玲 肖鹤鸣* 居学海 贡雪东

(南京理工大学化学系 南京 210094)

摘要 在 DFT-B3LYP/6-311G* 水平上, 计算研究了高能化合物四硝基四氮杂双环辛烷(双环-HMX) α 和 β 两种异构体的结构和性质. 比较分子对称性、分子内氢键和环张力等几何参数以及分子总能量和前线轨道能级等电子结构参数, 发现 α 比 β 稳定. 分子中 N—N 键较长, N—N 键集居数较小, 预示该键为热解和起爆的引发键. 基于简谐振动分析求得 IR 谱频率和强度. 运用统计热力学方法求得 200~1000 K 温度的热力学性质. 以非限制性半经验 PM3 方法探讨其热解机理, 求得各反应通道的过渡态和活化能, 发现热解始于侧链 N—NO₂ 键的均裂. 还从理论上预测了该化合物的密度、爆速和爆压, 有助于寻求高密度材料(HEDM).

关键词 四硝基四氮杂双环辛烷(双环-HMX); 密度泛函理论; 热解机理; 爆轰性能

Theoretical Study on the Structures and Properties of Bicyclo-HMX

QIU, Ling XIAO, He-Ming* JU, Xue-Hai GONG, Xue-Dong

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract The compound tetranitrotetraazabicyclooctane (bicyclo-HMX) has been calculated by using the density functional theory method at the B3LYP/6-311G* level. There are two optimized molecular geometries: α (1*H*,5*H*-*cis*) and β (1*H*,5*H*-*trans*) conformations. Based on the comparison of molecular symmetry, intramolecular hydrogen bonds, ring strain, total energies and frontier orbital energies, it was found that α conformation is more stable than β . The bond lengths of N—N are longer and Mulliken population of N—N is smaller than the other bonds in bicyclo-HMX, which means that the N—N may be the initial bond in pyrolysis and explosion. Normal-mode analyses were used to characterize the stable point and to determine the harmonic vibrational frequencies. Thermodynamic properties at 200~1000 K were provided using statistical thermodynamic method. Pyrolysis mechanism was investigated using unrestricted Hatree-Fock model of semi-empirical PM3 method, getting each transition state and activation energy, and finding that the rupture of side N—NO₂ bond is preferential. And the density, detonation velocity and pressure of bicyclo-HMX were predicted, which will set a foundation to look for high energy density materials.

Keywords tetranitrotetraazabicyclooctane; density functional theory; pyrolysis mechanism; detonation property

四硝基四氮杂双环辛烷亦即 2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷, 是典型的多环硝胺. 自 1987 年合成^[1]问世以来, 因能量密度高, 热安定性较好, 潜在应用价值较大, 故一直是国内外含(高)能材料(Energetic

Materials)研究领域关注的焦点, 有关其合成制备、晶体结构、化学和爆轰性能等已有许多报道和总结^[1~8].

HMX(奥克托金, 环四甲撑四硝胺)是综合性能最优实用很广的高能炸药. 以其分子中相对两碳原子连成的

* E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

Received June 30, 2004; revised September 24, 2004; accepted November 15, 2004.

中国工程物理研究院自然科学基金(No. 99050330)资助项目.

单键把 HMX 八元环稠合为两个五元环, 即构成标题物, 俗称双环-HMX. 根据计算并考虑空间位阻, 标题物可能有 α 和 β 两种晶型, 它们的分子结构如图 1 所示. 近期关于双环-HMX α 构象的晶体结构已有报道^[8], 而 β 构象的结构和性质至今未见报道. 考虑到孤立气相分子研究是重要基础, 故本文用密度泛函理论(DFT)B3LYP 方法对双环-HMX 两种构象进行计算和比较, 给出其全优化几何构型和电子结构, 预示其 IR 谱、热力学性质和爆轰性质(爆速和爆压), 并以 UHF-PM3 方法探索其热解机理, 以期当前热切追求的高能量密度材料(HEDM)的分子设计奠定基础、提供信息.

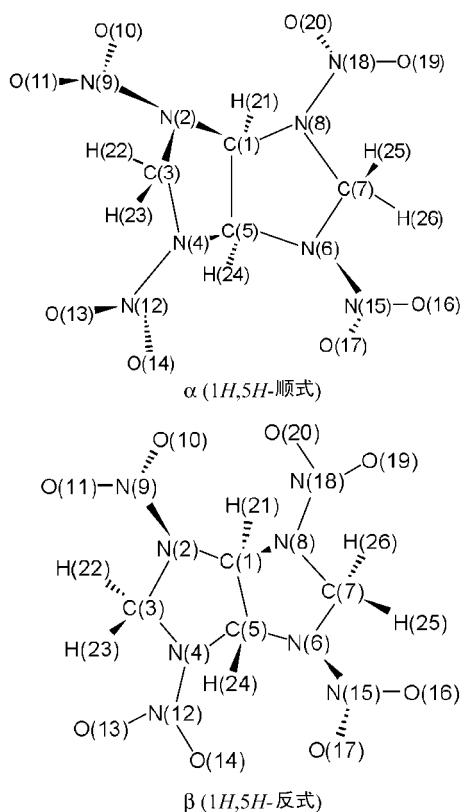


图 1 四硝基四氮杂双环辛烷的 2 种构象和原子编号
Figure 1 The two conformations and atomic numbering of tetranitrotetraazabicyclooctane

1 计算方法

DFT-Becke 三参数杂化方法^[9]结合 Lee-Yang-Parr 非定域相关函数^[10]即 B3LYP 方法, 较充分考虑了电子相关, 保持了从头算分子轨道(MO)方法很多优点, 又较为节省机时. 取 6-311G*基组, 以 AM1 法^[11]优化几何为初始构型, 采用 Berny 能量梯度法^[12], 对标题物进行 B3LYP/6-311G*水平的几何构型全优化和 SCF 计算. 对优化所得构型作振动分析, 所得频率均为正值, 表明其对应势能面上极小点, 即相对稳定结构. 根据统计热力

学基本原理^[13]和校正后的谐振频率, 用自编程序求得在 200 至 1000 K 温度范围的热力学函数.

用 Mopac6.0 程序包^[14], 以 UHF-PM3-MO 方法^[15], 计算了双环-HMX 三种可能的热解途径, 即侧链 N—NO₂、环 C—C 和 C—N 键的均裂. 求得过渡态(TS), 经振动频率分析(Hessian 力常数矩阵中仅有唯一负本征值)所确证, 并通过内禀反应坐标(IRC)计算确认了反应物、过渡态和产物的相关性; 通过零点能校正求得活化能.

基于 B3LYP/6-311G*优化几何估算了标题物的密度, 由 Kamlet 公式^[16]从理论上预测了其爆速和爆压. 计算用 Gaussian98 程序^[17]在本室 P-IV 微机上完成, 收敛精度均取程序内定值.

2 结果和讨论

2.1 分子几何构型

表 1 列出标题物两种构象的全优化几何参数. 由表 1 参照图 1 可见, 标题物 α 和 β 构象分别属 D_2 和 C_1 群. 为简洁计, 表中仅列出部分结果. 同时表中还列出 α 晶体的部分 X 衍射实验数据^[8]. 由表 1 可见, 本文计算结果与 α 晶体的 X 衍射实验结果相一致.

由表 1 可知, 标题物两种构型分子中环 C—N 键长在 0.145~0.150 nm 之间, N—N 键长为 0.141~0.145 nm, N—O 键长为 0.121~0.122 nm, C—H 键长为 0.108~0.109 nm, C—C 键长为 0.153~0.156 nm. 由于孤立的 C—N, N—N, N—O, C—C 单、双键键长分别为 0.147, 0.127 nm; 0.145, 0.125 nm; 0.136, 0.115 nm; 0.154, 0.139 nm^[18], 可见标题物两种构象中 C—N, C—C 和 N—N 皆为单键, N—O 则介于单双键之间, 说明 NO₂ 为局部共轭体系.

考察表 1 中键角数据, 发现以 C(1), C(3), C(5)为中间原子的键角计算值均与 109°相差不大, 以 N(2), N(4)和 N(9), N(12)为中间原子的键角计算值均与 120°相差不大, 再结合考虑其它相应的键角计算值, 可知所有环 C 原子近似取 sp³ 杂化, 环 N 和硝基 N 原子近似取 sp² 杂化. 由二面角 N(2)-N(9)-O(10)-O(11)和 N(4)-N(12)-O(13)-O(14)均接近 180°可见, 相关 4 原子近似共面, 并进一步表明 N 原子取 sp² 杂化.

计算结果还表明, 分子内最短的氢键 [O(10)⋯H(21)和 O(17)⋯H(24)]键长为 0.219 nm, 均在 α 构象中, 表明 α 分子中氢键强度较大. 此外, α 中含氢键数较多, 且 C—C 键较 β 中的长、环张力较小, 预示 α 比 β 稳定.

2.2 原子净电荷和键集居数

表 2 和表 3 分别列出由 Mulliken 集居分析给出的原子上净电荷和键集居数. 由表 2 可见, α 和 β 两种构象具

表1 双环-HMX 两种构象的 B3LYP/6-311G*部分优化几何参数[键长/nm, 键角和二面角/(°)]^a

Table 1 Some optimized geometrical parameters of two bicyclo-HMX conformations by B3LYP/6-311G* (Bond length in nm, bond angle and dihedral angle in degree)

Parameter	Conformation		Parameter	Conformation	
	α	β		α	β
C(1)—C(5)	0.156	0.153	N(2)—C(1)—C(5)	105.6	101.7
C(1)—N(2)	0.146	0.145	N(2)—C(1)—H(21)	109.3	109.5
N(2)—C(3)	0.146	0.149	C(5)—C(1)—H(21)	114.8	112.0
C(3)—N(4)	0.147	0.150	N(2)—C(3)—N(4)	104.2	103.6
N(4)—C(5)	0.146	0.145	H(22)—C(3)—H(23)	109.6	109.4
C(1)—H(21)	0.109 (0.098)	0.109	C(1)—C(5)—N(4)	103.0	101.3
C(3)—H(22)	0.108 (0.097)	0.108	C(1)—N(2)—N(9)	116.1	115.5
N(2)—N(9)	0.144	0.145	C(3)—N(2)—N(9)	116.1	111.9
N(4)—N(12)	0.141	0.142	C(3)—N(4)—N(12)	118.0	113.4
N(6)—N(15)	0.144	0.145	C(5)—N(4)—N(12)	117.8	116.2
N(8)—N(18)	0.141	0.141	N(2)—N(9)—O(10)	116.6	117.3
N(9)—O(10)	0.121	0.121	N(2)—N(9)—O(11)	115.8	114.5
N(9)—O(11)	0.121	0.121	N(4)—N(12)—O(13)	116.0	115.4
N(12)—O(13)	0.122	0.122	N(4)—N(12)—O(14)	116.2	116.3
N(12)—O(14)	0.121	0.121	C(1)—N(2)—N(9)—O(10)	-25.0	-14.5
O(10)···H(21)	0.219 (0.225)	0.234	C(3)—N(4)—N(12)—O(14)	159.0	-146.7
O(11)···H(22)	0.225 (0.225)	0.231	C(1)—N(2)—C(3)—N(4)	-24.3	-5.8
O(13)···H(22)	0.232		N(2)—C(1)—C(5)—N(4)	-16.1	43.3
O(14)···H(24)	0.234 (0.253)		N(2)—C(3)—N(4)—C(5)	13.7	33.4
O(16)···H(26)	0.224	0.223	N(9)—N(2)—C(3)—H(22)	-12.0	2.4
O(17)···H(24)	0.219		H(21)—C(1)—N(2)—N(9)	16.6	-29.8
O(19)···H(26)	0.232	0.238	N(2)—N(9)—O(10)—O(11)	176.0	178.2
O(20)···H(21)	0.234		N(4)—N(12)—O(13)—O(14)	177.4	177.6

^a Data in the parentheses are experimental ones by X-ray diffraction taken from Ref. [8].

有较一致的电荷分布, 仅数值上略有差别: 所有 H 原子均带正电荷; O 原子均带负电荷; 桥头 C 原子[C(1), C(5)]带正电荷, 环 C 原子[C(3), C(7)]上带净电荷很少, 接近为 0; NO₂ 基中 N 原子均带正电荷, 环 N 原子均带负电荷. 与几何参数相一致, α 分子电荷分布的对称性较高, 这也预示 α 可能比 β 稳定.

考察表 3, 发现在 α 和 β 两种构象分子中, 与其它键的电子集居数相比, 皆以 NNO₂ 基中 N—N 键的最小(0.134~0.168). 这预示该键强度较弱, 在热解或撞击下可能最易断裂. 这与我们先前研究硝胺类化合物热解机理和撞击感度所导致的结论相符^[19~24]. 细致比较 α 和 β 分子中 N—N 键的集居数, 可进一步判断它们的热解引发反应可能始于 N(8)—N(18)键的均裂, β 的热稳定性较 α 差, 且由“最小键级原理”^[19,24]推得 β 的感度较 α 高.

在 B3LYP/6-311G*水平下计算所得 α 和 β 分子的偶

极矩分别为 2.984 和 3.031 Debye, 表明 β 的极性较 α 强, 这对理解双环-HMX 各构象的溶剂效应有助.

2.3 分子总能量和前线轨道能级

表 4 列出双环-HMX 两种构象在 B3LYP/6-311G*水平下的分子总能量(E)和前线轨道能级(E_{HOMO} 和 E_{LUMO})及其差值(ΔE). 由表 4 知 α 比 β 构象的总能量小 1.324 eV (127.746 kJ·mol⁻¹), 表明前者较稳定, 与先前研究环脲硝胺化合物结构-性能关系时得出的并双环体系取 V 型构象较稳定的结论相一致^[25]. 众所周知, 化合物的 E_{HOMO} 越高, 前线轨道能级差 ΔE ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$)越小, 则稳定性越差, 化学反应活性越大. 表 4 给出的 ΔE 排序为 $\alpha > \beta$, 故亦可判别 α 较 β 稳定. 由此可推断, 通常条件下双环-HMX 主要以 α 型存在; 对于双环-HMX 混晶或实际体系, 热解或引爆将在 β 分子中优先发生.

表2 双环-HMX 两种构象的 B3LYP/6-311G*原子上净电荷(单位: a.u.)
Table 2 Net atomic charges for two bicyclo-HMX conformations at B3LYP/6-311G* level (unit: a.u.)

原子	电荷		原子	电荷	
	α	β		α	β
C(1)	0.118	0.136	O(14)	-0.377	-0.361
N(2)	-0.333	-0.340	N(15)	0.659	0.650
C(3)	-0.011	0.015	O(16)	-0.371	-0.369
N(4)	-0.339	-0.325	O(17)	-0.372	-0.355
C(5)	0.118	0.146	N(18)	0.663	0.663
N(6)	-0.333	-0.329	O(19)	-0.384	-0.394
C(7)	-0.011	-0.003	O(20)	-0.377	-0.359
N(8)	-0.339	-0.354	H(21)	0.279	0.227
N(9)	0.659	0.662	H(22)	0.263	0.239
O(10)	-0.372	-0.345	H(23)	0.205	0.199
O(11)	-0.371	-0.371	H(24)	0.279	0.216
N(12)	0.663	0.662	H(25)	0.205	0.214
O(13)	-0.384	-0.375	H(26)	0.263	0.253

表3 双环-HMX 两种构象分子的 B3LYP/6-311G*部分化学键的 Mulliken 集居数^a
Table 3 Mulliken population of some bonds in two bicyclo-HMX conformations at B3LYP/6-311G* level

化学键	集居数		化学键	集居数	
	α	β		α	β
C(1)—C(5)	0.291	0.189	C(7)—H(26)	0.356	0.356
C(1)—N(2)	0.252	0.207	N(9)—O(10)	0.341	0.335
C(1)—N(8)	0.183	0.170	N(9)—O(11)	0.342	0.350
N(2)—C(3)	0.264	0.250	N(12)—O(13)	0.358	0.344
C(3)—N(4)	0.249	0.251	N(12)—O(14)	0.358	0.351
N(4)—C(5)	0.183	0.177	N(15)—O(16)	0.342	0.332
C(5)—N(6)	0.252	0.220	N(15)—O(17)	0.341	0.331
N(6)—C(7)	0.264	0.269	N(18)—O(19)	0.358	0.353
C(1)—H(21)	0.365	0.396	N(18)—O(20)	0.358	0.365
C(3)—H(22)	0.356	0.369	N(2)—N(9)	0.155	0.168
C(3)—H(23)	0.387	0.382	N(4)—N(12)	0.149	0.167
C(5)—H(24)	0.365	0.397	N(6)—N(15)	0.155	0.152
C(7)—H(25)	0.387	0.385	N(8)—N(18)	0.149	0.134

^aThe units of Mulliken population is a.u.

2.4 红外光谱

在 B3LYP/6-311G*全优化几何构型基础上进行简谐振动分析,求得标题物两种构象的 IR 振动频率和强度列于表 5.表中频率已作校正,校正因子取 0.96^[26].

由表 5 可见,标题物在 3000 cm⁻¹左右均有六个基频,分别来自六个 C—H 键的对称和反对称伸缩振动; α 构型在 1590~1617 cm⁻¹之间存在 NO₂ 不对称伸缩振动,

在 1239~1262 cm⁻¹左右存在 NO₂ 对称伸缩振动和 C—H 键弯曲振动,在 948~1188 cm⁻¹左右存在环骨架伸缩振动和 C—H 键弯曲振动;900 cm⁻¹以下为指纹区,该区内出现一系列复杂的峰形,它们可用来区分同类化合物的不同结构.类似地, β 构型在 1592~1628 cm⁻¹之间存在 NO₂ 不对称伸缩振动,在 1256~1294 cm⁻¹左右存在 NO₂ 对称伸缩振动和 C—H 键弯曲振动,在 946~

表 4 双环-HMX 两种构象的分子总能量(E_t)、前线轨道能级(E_{HOMO} , E_{LUMO})及其差值(ΔE) (单位: eV)Table 4 Total energies (E_t), frontier molecular orbital energies (E_{HOMO} , E_{LUMO}) and their gaps (ΔE) for two bicyclo-HMX conformations (unit: eV)

Bicyclo-HMX	E_t	E_{LUMO}	E_{HOMO}	ΔE
α	-32535.602	-2.749	-8.785	6.036
β	-32534.278	-2.784	-8.627	5.843

表 5 双环-HMX 两种构象校正后的 IR 振动频率(cm^{-1})和强度($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$)^aTable 5 Scaled IR frequencies (cm^{-1}) and intensities ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) for two bicyclo-HMX conformations

α				β			
Freq. (Inten.)	Freq. (Inten.)	Freq. (Inten.)	Freq. (Inten.)	Freq. (Inten.)	Freq. (Inten.)	Freq. (Inten.)	Freq. (Inten.)
22 (0.6)	413 (28.1)	875 (52.5)	1278 (110.6)	41 (1.5)	400 (1.9)	900 (63.1)	1294 (69.8)
34 (1.8)	474 (4.8)	916 (0.1)	1303 (108.3)	47 (1.0)	427 (7.9)	946 (62.8)	1313 (38.5)
40 (1.7)	565 (4.3)	929 (45.7)	1318 (1.1)	59 (0.3)	498 (20.9)	975 (14.6)	1328 (54.9)
72 (3.8)	565 (5.8)	948 (313.8)	1338 (82.0)	67 (5.0)	543 (6.8)	990 (67.1)	1351 (58.1)
79 (0.1)	587 (5.2)	986 (14.6)	1354 (58.8)	76 (0.2)	568 (14.5)	1018 (146.7)	1404 (0.6)
86 (0.9)	605 (21.3)	990 (351.0)	1373 (2.0)	83 (0.2)	610 (25.5)	1041 (37.9)	1445 (4.7)
94 (1.1)	607 (16.5)	1059 (38.7)	1472 (13.2)	91 (0.9)	631 (10.8)	1044 (90.0)	1468 (16.3)
100 (3.1)	721 (13.4)	1081 (73.6)	1476 (39.6)	120 (1.0)	664 (20.9)	1050 (44.9)	1485 (5.6)
122 (1.5)	721 (8.3)	1116 (0.6)	1590 (34.9)	145 (4.4)	701 (2.0)	1093 (80.6)	1592 (153.5)
198 (3.4)	728 (24.2)	1162 (149.4)	1598 (453.4)	169 (2.6)	738 (10.8)	1134 (104.8)	1600 (647.1)
203 (0.2)	734 (17.4)	1174 (81.4)	1611 (308.6)	198 (6.5)	741 (7.9)	1149 (15.7)	1618 (254.8)
220 (2.9)	737 (19.4)	1188 (0.7)	1617 (341.4)	201 (7.5)	747 (55.6)	1175 (73.2)	1628 (180.5)
266 (17.7)	750 (2.1)	1192 (14.6)	2971 (1.6)	266 (2.7)	758 (1.5)	1203 (97.0)	2885 (8.5)
289 (3.3)	751 (60.9)	1208 (4.8)	2973 (27.6)	282 (1.8)	763 (1.2)	1216 (42.9)	2933 (9.8)
311 (1.0)	811 (81.4)	1239 (550.0)	3036 (17.8)	306 (2.4)	776 (13.2)	1222 (81.4)	2950 (15.2)
334 (1.8)	838 (0.8)	1243 (17.4)	3039 (9.5)	338 (0.9)	834 (157.4)	1256 (118.3)	2995 (7.7)
359 (0.5)	842 (101.5)	1257 (47.1)	3065 (15.6)	345 (2.6)	846 (46.6)	1266 (515.3)	3065 (6.5)
386 (1.7)	859 (32.2)	1262 (401.0)	3066 (0.8)	366 (2.8)	863 (56.4)	1278 (196.4)	3066 (1.0)

^a Data in the parentheses are the IR intensities ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$).

1149 cm^{-1} 左右存在环骨架伸缩振动和 C—H 键弯曲振动; 900 cm^{-1} 以下为指纹区, 该区内同样出现一系列复杂的峰形, 可借以区别同类化合物的不同结构. 由于未见实验数据可供参比, 这里的理论预测仅供参考. 但计算实践表明, DFT-B3LYP 计算 IR 结果相当可靠^[27].

2.5 热力学性质

由 B3LYP/6-311G*校正后的 IR 频率, 基于统计热力学方法求得 200~1000 K 温度范围的热力学性质: 标准摩尔恒压热容($C_{p,m}^\ominus$)、标准摩尔熵(S_m^\ominus)和标准摩尔焓(H_m^\ominus), 其结果列于表 6. 由表 6 可见, 随温度升高, 各热力学函数计算结果均增大. 这是由于温度较低时对热力学量的贡献主要来自分子的平动和转动, 振动的影响很小. 而随着温度的升高, 分子振动的贡献增大, 故使热力学函数值增大. 此外, $C_{p,m}^\ominus$ 和 S_m^\ominus 的增幅随温度的升

高逐渐减小; 而 H_m^\ominus 的增幅随温度的升高而逐渐增大. 由不同温度下的 $C_{p,m}^\ominus$ 经拟合求得顺式和反式构象分子在 200~1000 K 温度范围的热容-温度函数关系分别为:

$$C_{p,m}^\ominus = 28.4106 + 0.9224T - 4.3056 \times 10^{-4}T^2$$

$$C_{p,m}^\ominus = 32.9791 + 0.9084T - 4.2085 \times 10^{-4}T^2$$

该式和各热力学量有助于深入研究双环-HMX 的其它物理、化学和爆炸性质^[27].

2.6 热解机理

热解引发机理关系到高能化合物的感度大小和安全性, 是炸药化学和炸药理论的必议课题. 表 7 给出 UHF-PM3 法求得双环-HMX α 稳定构象的三种热解途径的反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)经零点能校正的生成热和活化能; 从生成热(平行地即分子总能量)随反

表 6 不同温度下双环-HMX 的热力学性质
Table 6 Thermodynamic properties of bicyclo-HMX at different temperatures

T/K	α			β		
	$C_{p,m}^{\ominus}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$S_m^{\ominus}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$H_m^{\ominus}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$C_{p,m}^{\ominus}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$S_m^{\ominus}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$H_m^{\ominus}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
200.0	194.07	485.95	24.38	196.45	476.97	24.38
298.2	264.32	576.51	46.87	265.54	568.28	47.05
300.0	265.63	578.15	47.36	266.82	569.93	47.55
400.0	331.63	663.85	77.31	331.86	655.83	77.56
500.0	385.68	743.89	113.28	385.46	735.86	113.53
600.0	427.96	818.11	154.05	427.61	810.02	154.27
700.0	460.87	886.65	198.56	460.56	878.51	198.75
800.0	486.79	949.95	246.00	486.57	941.78	246.15
900.0	507.50	1008.53	295.75	507.39	1000.33	295.89
1000.0	524.29	1062.89	347.37	524.28	1054.69	347.50

应坐标的变化求得位能曲线(图 2). 在曲线最高点附近用 NLLSQ 方法进行几何全优化求得过渡态, 经振动频率分析有唯一虚频, 且分别对应于 N—N, C—N 和 C—C 键伸缩振动, 经 IRC 分析确认连接反应物和产物. 过渡态前后有关分子几何和原子电荷发生了突变.

由表 7 和图 2 可见, 三个均裂反应均为吸热反应; 且均裂 N—NO₂ 键所需活化能(69.379 kJ·mol⁻¹)远小于均裂环上 C—N 和 C—C 键所需活化能(217.563 和 196.040 kJ·mol⁻¹). 表明 α 双环-HMX 的热解引发反应为侧链 N—NO₂ 的均裂, 与通常硝胺类爆炸物遵循类似的热解引发反应机理^[19]; 这也验证了上述由 Mulliken 集居分析推出结论的正确性.

表 7 α -双环-HMX 气相热解引发反应中反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)的生成热以及各反应的活化能

Table 7 Heats of formation for reactants, transition states and products and activation energies for the pyrolysis initiation reactions of α -bicyclo-HMX in gas phase

均裂键	生成热/(kJ·mol ⁻¹)			活化能/(kJ·mol ⁻¹)
	R	TS	P	
N—N	664.379	733.758	688.901	69.379
C—N	664.379	881.942	728.230	217.563
C—C	664.379	860.419	849.862	196.040

2.7 爆速和爆压

密度(ρ)、爆速(D)和爆压(P)是衡量高能量密度材料(HEDM)的 3 个重要指标. 对 C, H, O, N 系高能物质, 若已知体系的生成热(ΔH_f)和密度(ρ), 则可由著名的 Kamlet-Jacobs (K-J)公式从理论上预测其爆速和爆压^[16]. 化合物的理论密度为其分子量与摩尔体积之比, 后者可在量子化学优化构型下由 Monte-Carlo 方法求得. 因

DFT 计算不能直接给出 ΔH_f 值, 该精确值需设计等键反应间接求出^[28-30]; 但研究实践表明, 用 K-J 方程估算 D 和 P 时以 PM3 计算 ΔH_f 即可取得良好效果^[23,31,32].

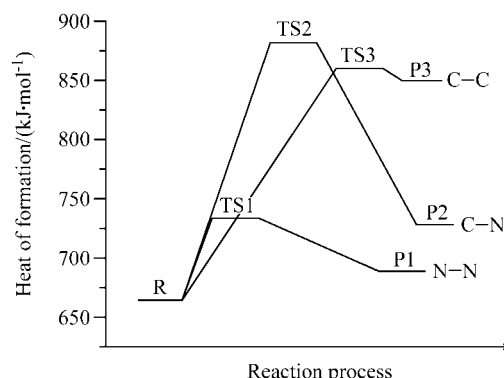


图 2 α -双环-HMX 均裂 C—C, C—N 和 N—N 键的 UHF-PM3 法计算势能曲线

Figure 2 Potential curves of homolysis of C—C, C—N and N—N bond in α -bicyclo-HMX by UHF-PM3 method

表 8 给出标题物的 PM3 计算 ΔH_f 、基于 B3LYP/6-311G*几何由 Monte-Carlo 法计算的 ρ 以及代入 ΔH_f 和 ρ 按 K-J 方程求得的 D 和 P . 为便于比较, 表中还列出文献[2]报道的运用 VLW 方程^[33]估算的 α -型标题物的 ρ , D 和 P 值. 表 8 显示, 本文求得 α 双环-HMX 的 ρ , D 和 P 值与文献值相近, 后者均偏大一些.

由表 8 可见, β 的生成热是 α 的 1.48 倍. 由生成热定义式 $\Delta H_T = (H_m^{\ominus} + E_{\text{HF}} + \text{ZPE})_{\text{分子}} - \sum (H_m^{\ominus} + E_{\text{HF}} + \text{ZPE})_{\text{稳定单质}}$ 可见, 由于两种分子的 H_m^{\ominus} 相近(表 6), 生成热的差别主要源于分子总能量 E_{HF} 的不同(表 4).

从表 8 还可见, β 的理论密度比 α 大; 因此, β 有较高的爆速和爆压.

表 8 双环-HMX 的爆速和爆压预测值
Table 8 Predicted detonation velocity and pressure of bicyclo-HMX

Bicyclo-HMX	ΔH_f^0 /(kJ·mol ⁻¹)	ρ /(g·cm ⁻³)	D /(km·s ⁻¹)	P /GPa
α	247.65	1.842 (1.92) ^a	9.03 (9.134) ^a	36.69 (42.0) ^a
β	367.00	1.867	9.25	38.82

^a Data in the parentheses are taken from Ref. [2].

综上所述, 与 β 双环-HMX 比较, α 双环-HMX 对称性较高, 分子内氢键较强、环张力较小; 分子总能量和生成热较小, 前线轨道能级差较大, 均表明 α 较 β 稳定, 且 α 热解引发(N—NO₂)键键级较大, 表明热安定性较好、撞击感度较小. 另一方面, 因 β 的密度和生成热比 α 大, 故爆速和爆压比 α 高. 可见在寻求 HEDM 主体化合必须综合细致地考察和比较它们的结构和性能方能奏效. 计算还表明, α 双环-HMX 的热解引发反应为侧链 N—NO₂ 的均裂, 与通常硝胺类爆炸物遵循类似的热解引发反应机理.

References

- Coon, C. L. *Proceedings of the International Symposium on Pyrotechnics and Explosives*, Beijing, October, **1987**, p. 10.
- Shi, M. D. *Chin. J. Explosives Propellant* **1992**, (1), 19 (in Chinese).
(施明达, 火炸药学报, **1992**, (1), 19.)
- Afanas, T.; Pivina, T. S.; Sukhachev, D. V. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1993**, 18(6), 309.
- Pagoria, P. F.; Mitchell, A. R.; Schmidt, R. D.; Coon, C. L.; Jessop, E. S. *ACS Symp. Ser. 623 (Nitration)* **1996**, 151.
- Eck, G.; Piteau, M. *GB 2303849*, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, 126, 330615].
- Skare, D. *Kem. Ind.* **1999**, 48(3), 97.
- Sinditskii, V. P.; Egorshv, V. Y.; Berezin, M. V. *International Annual Conference of ICT*, 32nd (Energetic Materials), **2001**, 59/1.
- Gilardi, R.; Flippen-Anderson, J. L.; Evans, R. *Acta Crystallogr.* **2002**, 58E(9), 972.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, 37B, 785.
- Dewar, M.; Thel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4499.
- Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 49.
- Hill, T. L. *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, **1960**.
- Stewart, J. J. P. *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **1990**, 4, 1 (Mopac6.0).
- Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209.
- Kamlet, M. J.; Jacobs, S. J. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 23.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- Harmony, M. D.; Laurie, V. W.; Kuczkowski, R. L.; Schwendeman, R. H.; Ramsay, D. A.; Lovas, F. L.; Lafferty, W. J.; Maki, A. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, 893, 619.
- Xiao, H. M. *The Molecular Orbital Theory of Nitro Compounds*, National Defense Industry Press, Beijing, **1993** (in Chinese).
(肖鹤鸣, 硝基化合物的分子轨道理论, 国防工业出版社, 北京, **1993**.)
- Xiao, J. J.; Ji, G. F.; Yang, D.; Xiao, H. M. *Chin. J. Struct. Chem.* **2002**, 21(4), 437 (in Chinese).
(肖继军, 姬广富, 杨栋, 肖鹤鸣, 结构化学, **2002**, 21(4), 437.)
- Xiao, J. J.; Zhang, J.; Yang, D.; Xiao, H. M. *Chin. J. Chem. Phys.* **2002**, 15(1), 41 (in Chinese).
(肖继军, 张骥, 杨栋, 肖鹤鸣, 化学物理学报, **2002**, 15(1), 41.)
- Xiao, J. J.; Gong, X. D.; Xiao, H. M. *Chin. J. Chem. Phys.* **2002**, 15(6), 433 (in Chinese).
(肖继军, 贡雪东, 肖鹤鸣, 化学物理学报, **2002**, 15(6), 433.)
- Xiao, J. J.; Zhang, J.; Yang, D.; Xiao, H. M. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60(12), 2110 (in Chinese).
(肖继军, 张骥, 杨栋, 肖鹤鸣, 化学学报, **2002**, 60(12), 2110.)
- Xiao, H. M.; Li, Y. F. *The Banding and Electronic Structures of Metal Azides*, Science Press, Beijing, **1996** (in Chinese).
(肖鹤鸣, 李永富, 金属叠氮化物的能带和电子结构, 科学出版社, 北京, **1996**.)
- Xiao, H. M.; Tang, Z. H.; Chen, L.; Deng, Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1990**, 6(4), 499 (in Chinese).

- (肖鹤鸣, 唐泽华, 陈里, 邓娅, 物理化学学报, **1990**, 6(4), 499.)
- 26 Wong, M. W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 391.
- 27 Xiao, H. M.; Chen, Z. X. *Modern Theory for Tetrazol Chemistry*, Science Press, Beijing, **2000** (in Chinese).
(肖鹤鸣, 陈兆旭, 四唑化学的现代理论, 科学出版社, 北京, **2000**.)
- 28 Chen, Z. X.; Xiao, J. M.; Xiao, H. M.; Chiu, Y. N. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 8062.
- 29 Zhang, J.; Xiao, H. M.; Gong, X. D. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, 14, 583.
- 30 Zhang, J.; Xiao, H. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 10674.
- 31 Dorsett, H.; White, A. *DSTO Technical Report*, Australia, **2000**.
- 32 Ju, X. H.; Xiao, J. J.; Li, Y.; Xiao, H. M. *Chin. J. Struct. Chem.* **2003**, 22(2), 223 (in Chinese).
(居学海, 肖继军, 李酩, 肖鹤鸣, 结构化学, **2003**, 22(2), 223.)
- 33 Wu, X. *Proceedings of the Eighth International Symposium on Detonation*, Albuquerque, **1985**, p. 796.

(A0406303 LI, L. T.; ZHENG, G. C.)