

文章编号: 1006-9941(2013)05-0570-08

# 季戊四醇四硝酸酯及其结构相似物的爆轰性能和热解机理的理论研究

杨俊清<sup>1</sup>, 王桂香<sup>1</sup>, 高贫<sup>2</sup>, 贡雪东<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学化学系, 江苏南京 210094; 2. 国家民用爆破器材质量监督检测中心, 江苏南京 210094)

**摘要:**采用密度泛函理论 B3LYP/6-31G\*方法研究了季戊四醇的五个结构相似的硝酸酯基( $-\text{ONO}_2$ )和叠氮基( $-\text{N}_3$ )衍生物, 包括四叠氮基季戊烷(TAPE)、三叠氮基季戊醇硝酸酯(PTAN)、二叠氮基季戊二醇二硝酸酯(PDADN)、叠氮基季戊三醇三硝酸酯(PATN)和季戊四醇四硝酸酯(PETN)。优化了分子几何构型。进行了振动分析。估算了密度、生成热、热力学函数、爆轰性能和比冲。计算了可能的热解引发键的键离解能( $E_{\text{BD}}$ )和氢转移反应的活化能( $E_a$ )。结果表明, 与 PTAN、PDADN、PATN 和 PETN 比较, TAPE 的生成热最大, 比冲与 PETN 相当。PATN 的爆轰性能和稳定性与 PETN 接近, 优于其它衍生物, 包括 PDADN。含 $-\text{N}_3$ 的 TAPE 的热解由氢转移导致 $-\text{N}_3$ 热裂解放出  $\text{N}_2$ 引发, 其  $E_a$  为  $130.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。含 $-\text{ONO}_2$ 的其它衍生物的热裂解均由  $\text{O}-\text{NO}_2$  键断裂开始,  $E_{\text{BD}}$  为  $130.91 \sim 137.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这些能量值满足高能化合物的稳定性指标要求。

**关键词:**物理化学; 季戊四醇; 叠氮基; 硝酸酯基; 爆轰性能; 热分解机理

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.003

## 1 引言

有机叠氮化合物是一类广受关注的含能物质, 具有独特的作用和性能, 可用作含能粘合剂、含能增塑剂、含能氧化剂等<sup>[1-6]</sup>。然而, 有机叠氮化合物普遍存在密度小的问题。众所周知, 密度是评估高能化合物性能的一个重要的参数, 其大小影响并决定着化合物的爆轰性能, 故如何提高密度一直是含能物质研究中的热门话题。季戊四醇的衍生物——四叠氮甲基丁烷(TAPE), 密度仅为  $1.444 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 而同样是季戊四醇衍生物的季戊四醇四硝酸酯(太安, PETN), 密度达  $1.778 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[7]</sup>。可以设想, 若以硝酸酯基( $-\text{ONO}_2$ )部分取代 TAPE 中的叠氮基( $-\text{N}_3$ ), 即减少分子中的 $-\text{N}_3$ 而增加 $-\text{ONO}_2$ , 应可以改善密度并提高性能。基于这种想法, 本研究构建了另外三种既含 $-\text{N}_3$ 又含 $-\text{ONO}_2$ 的化合物, 它们是三叠氮基季戊醇硝酸酯(PTAN)、二叠氮基季戊二醇二硝酸酯

(PDADN)、叠氮基季戊三醇三硝酸酯(PATN), 其中 PTAN 和 PDADN 已经实验合成, 发现 PDADN 是固体推进剂的优良增塑剂<sup>[8-11]</sup>, 对其结构也有理论研究<sup>[12-13]</sup>; 关于 PTAN 的研究很少<sup>[14]</sup>, 而 PATN 尚未合成。本工作对上述五种物质进行了较系统的理论研究, 预测了其密度、生成热、爆速、爆压和比冲; 计算了可能的热解引发键的键解离能; 考虑到叠氮化合物中  $\alpha$ -C 上的氢原子可能转移到相邻 $-\text{N}_3$ 上发生反应放出氮气<sup>[15]</sup>, 因此也计算了氢转移的活化能, 讨论了热解机理。分析了五种结构的性能差异, 以期为有机叠氮化合物的设计和实验合成提供理论指导。

## 2 计算方法

运用 Gaussian 03<sup>[16]</sup>程序包中的 B3LYP<sup>[17-19]</sup>方法和 6-31G\*<sup>[20]</sup>基组进行几何构型优化和振动分析。采用 Monte-Carlo 方法求得理论密度( $\rho$ ), 为提高计算精度, 取样点由默认的 20 设置为 20000, 即相当于以往由 1000 次单点计算的体积求平均值。采用等键反应法计算常温下各物质的标准生成焓(HOF), 所设计的等键反应见 Scheme 1。

在此基础上, 运用 Kamlet-Jacobs (K-J) 公式<sup>[21]</sup>计算爆速和爆压:

$$D = 1.01 (\bar{N} \bar{M}^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.30\rho) \quad (1)$$

收稿日期: 2013-05-21; 修回日期: 2013-06-17

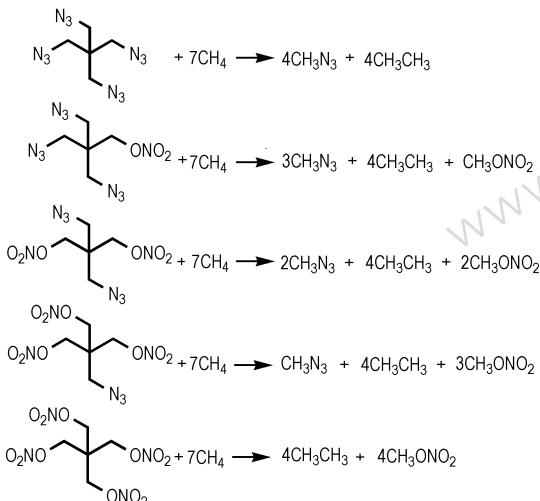
基金项目: 高等学校博士点新教师基金项目(No. 20103219120014)、中国博士后特别资助基金项目(No. 201003588)和南京理工大学“卓越计划、紫金之星”基金项目。

作者简介: 杨俊清(1988-), 女, 硕士研究生, 主要从事有机含能化合物的理论研究。e-mail: yjq881223@163.com

通讯联系人: 高贫(1969-), 女, 副研究员, 主要从事含能物质理化分析和理论研究。e-mail: gaop1969@tom.com

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

式中,  $D$  为爆速,  $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $p$  为爆压,  $\text{GPa}$ ;  $\rho$  为炸药的密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $N$  为每克炸药爆轰生成气体产物的摩尔数,  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\bar{M}$  为气体产物的平均分子量,  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $Q$  是单位质量炸药的最大爆热,  $4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $N$ ,  $\bar{M}$  和  $Q$  按最大放热原则确定。

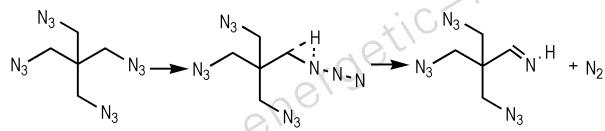


Scheme 1

采用与以往研究相同的方法<sup>[22~24]</sup>由(3)式计算分子中较弱键的键离解能( $E_{\text{BD}}$ ):

$$E_{\text{BD}}(\text{A-B}) = E(\text{A}\cdot) + E(\text{B}\cdot) - E(\text{A-B}) \quad (3)$$

式中,  $\text{A}\cdot$  和  $\text{B}\cdot$  为  $\text{A-B}$  键解离产物,  $E(\text{A-B})$ 、 $E(\text{A}\cdot)$  和  $E(\text{B}\cdot)$  分别为经零点能校正的分子和自由基产物的能量。在优化确定氢转移反应过渡态结构的基础上,求得活化能( $E_a$ )。考虑到氢原子在氢转移过程中的重要性,故还采用 6-31++G\*\* 基组计算了 TAPE 氢转移反应的  $E_a$ ,以分析基组的影响。TAPE 的氢转移反应过程如下:



由 Peter Politzer 等<sup>[25]</sup>提出的方法求比冲  $I_s$ :

$$I_s = T_c^{1/2} N^{1/2} \quad (4)$$

$$\Delta H_c = C_{p,g}(T_c - T_0) \quad (5)$$

$$\Delta H_c = \sum \Delta H_{f,R} - \sum \Delta H_{f,P} \quad (6)$$

式中,  $T_0$  为起始温度,  $\text{K}$ ;  $T_c$  为燃烧温度,  $\text{K}$ ;  $N$  是单位质量的炸药燃烧生成气体产物的总物质的量,  $\text{mol}$ ;

$\Delta H_c$  为每摩尔炸药的燃烧焓,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $C_{p,g}$  指每摩尔炸药燃烧所产生的气体产物的总热容,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\Delta H_{f,R}$  和  $\Delta H_{f,P}$  分别为炸药及其燃烧产物的标准摩尔生成焓,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 几何构型和电子结构

图 1 给出了标题物优化后的几何构型以及部分键的键长和 Mulliken 集居数。Mulliken 集居数<sup>[26]</sup>分析尽管有不足,但对于反映系列分子中电子分布的变化趋势仍然是有意义的。一般而言, Mulliken 键集居数越小, 表明该键越弱。从图 1 可以看出, 对于分子中只含有叠氨基的 TAPE 而言, C—N 键集居数(0.210)比—N<sup>a</sup> 中的 N<sup>a</sup>—N<sup>b</sup>(0.300)和 N<sup>b</sup>—N<sup>y</sup>(0.579)的键集居数都小, 表明 C—N 是 TAPE 中最弱的键。对于分子中既有叠氨基又有硝酸酯基的 PTAN、PDADN 和 PATN 以及只含有硝酸酯基的 PETN 而言, O—NO<sub>2</sub> 键的键集居数最小, 说明分子中最弱的键为 O—NO<sub>2</sub> 键。从 N—N 键长可以看出, 各标题物的 N<sup>a</sup>—N<sup>b</sup>(1.235 ~ 1.236 Å) 均具有双键特征, 而 N<sup>b</sup>—N<sup>y</sup>(1.141 ~ 1.142 Å) 均具有三键特征。

#### 3.2 热力学性能

根据统计热力学原理<sup>[27]</sup>, 由优化所得结构和采用因子 0.96 校正后的频率<sup>[28~29]</sup>, 计算了标题物在 200 ~ 800 K 温度范围的热力学函数, 所得结果列于表 1, 热力学函数与温度的关系见图 2, 由图 2 拟合得到的定量关系式见表 2。

由表 1 和图 2 可见, 标准摩尔热容( $C_{p,m}^0$ )、标准摩尔熵( $S_m^0$ ) 和标准摩尔焓( $H_m^0$ ) 均随温度升高而增大, 这主要是因为温度升高时, 振动运动增强, 对热力学函数的贡献增大的缘故, 而温度较低时, 对热力学函数的贡献主要源于分子的平动和转动。另外, 在相同的温度下, PETN 的热力学函数值最大, 其次是 PATN。由图 2 和表 2 中热力学函数与  $T$  的关系可以清楚地看到, 各标题物的  $C_{p,m}^0$  和  $S_m^0$  的变化幅度(即热力学函数对温度的一阶导数)均随温度的升高而减小, 而  $H_m^0$  的变化幅度均增大。热力学函数与  $T$  的关系的相关系数  $R^2$  在 0.9999 ~ 1.0000 之间, 标准偏差( $SD$ ) 均较小, 表明二者之间存在良好的定量关系, 这些关系可用于研究不同温度下标题物的物理、化学、及爆炸性能等。

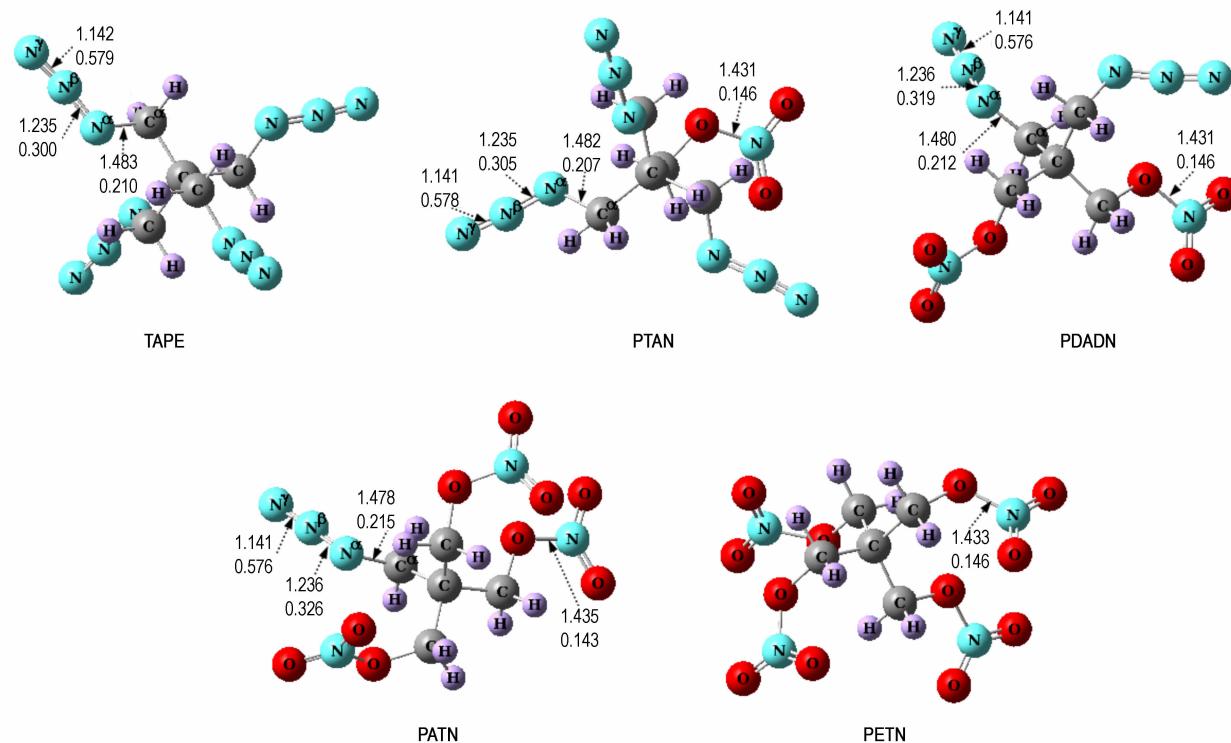


图 1 标题物的几何结构(图中数据分别表示键长(上)和 Mulliken 集居数(下))

**Fig. 1** Optimized geometric configuration of the title compounds. The data are bond length and Mulliken bond population from the top to the bottom, respectively

表 1 标题物在 200 ~ 800 K 时的标准摩尔热容、标准摩尔熵和标准摩尔焓

**Table 1** Standard molar heat capacity ( $C_{p,m}^{\theta}$ ) , standard molar entropy ( $S_m^{\theta}$ ) , and standard molar enthalpy ( $H_m^{\theta}$ ) from 200 K to 800 K for the title compounds

compound	parameters	T/K						
		200	300	400	500	600	700	800
TAPE	$C_{p,m}^{\theta}$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	216.96	272.48	322.53	364.84	399.67	428.34	452.13
	$S_m^{\theta}$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	555.83	654.42	739.83	816.49	886.19	950.02	1008.82
	$H_m^{\theta}$ / kJ · mol <sup>-1</sup>	29.35	53.85	83.66	118.10	156.38	197.83	241.89
PTAN	$C_{p,m}^{\theta}$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	209.05	271.60	328.37	375.86	414.37	445.59	471.14
	$S_m^{\theta}$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	536.89	633.57	719.67	798.23	870.28	936.58	997.80
	$H_m^{\theta}$ / kJ · mol <sup>-1</sup>	27.54	51.59	81.66	116.95	156.53	199.59	245.46
PDADN	$C_{p,m}^{\theta}$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	218.30	284.13	344.29	394.46	434.88	467.41	493.84
	$S_m^{\theta}$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	543.70	644.72	734.91	817.31	892.94	962.51	1026.70
	$H_m^{\theta}$ / kJ · mol <sup>-1</sup>	28.59	53.73	85.22	122.25	163.79	208.96	257.07
PATN	$C_{p,m}^{\theta}$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	225.51	296.65	360.76	413.70	456.00	489.75	516.99
	$S_m^{\theta}$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	545.99	650.97	745.33	831.73	911.04	983.96	1051.20
	$H_m^{\theta}$ / kJ · mol <sup>-1</sup>	29.06	55.20	88.15	126.97	170.54	217.89	268.27
PETN	$C_{p,m}^{\theta}$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	234.34	309.91	377.70	433.29	477.36	512.27	540.25
	$S_m^{\theta}$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	558.45	667.86	766.56	857.04	940.09	1016.40	1086.70
	$H_m^{\theta}$ / kJ · mol <sup>-1</sup>	30.31	57.55	92.02	132.67	178.29	227.84	280.52

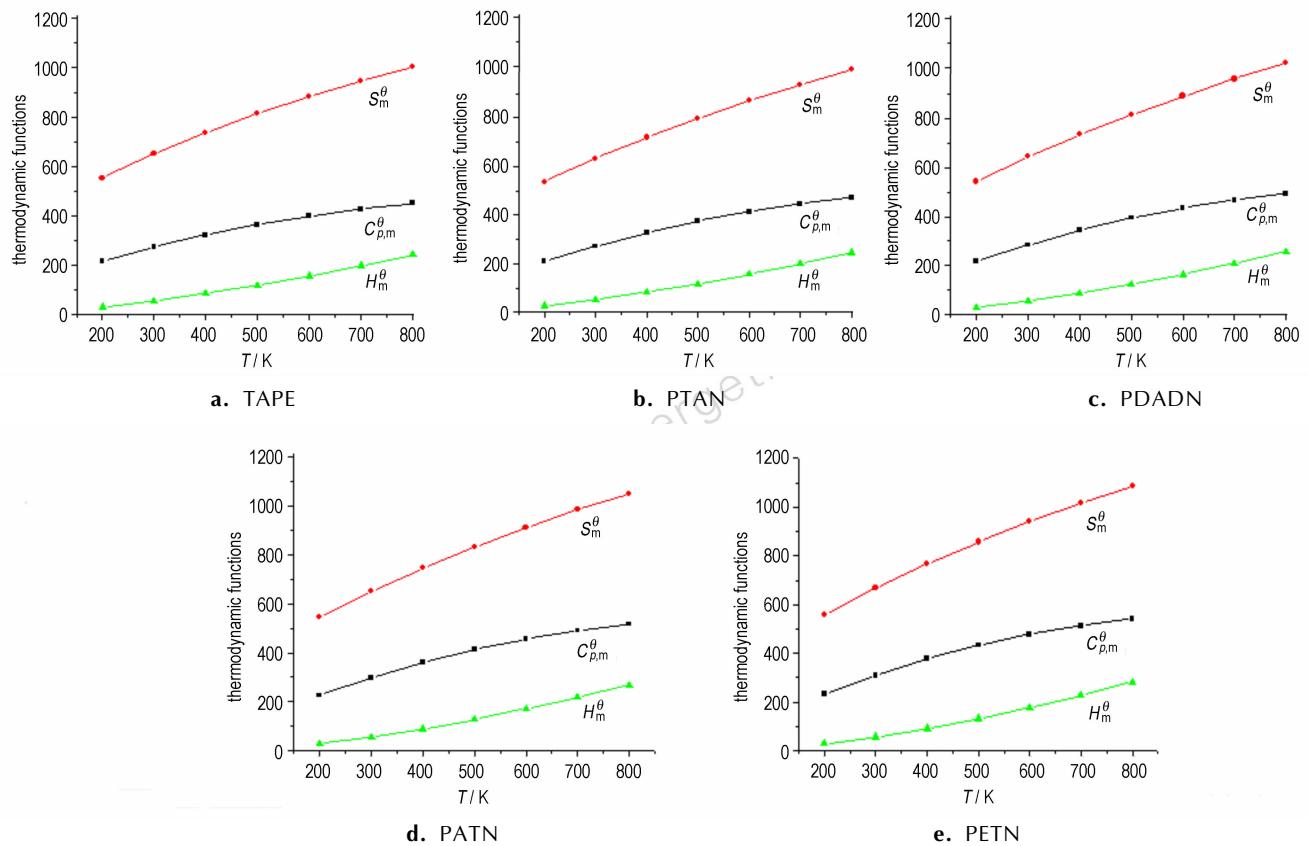


图 2 热力学函数与温度的关系

Fig. 2 Relationships between  $C_{p,m}^\theta$ ,  $S_m^\theta$ ,  $H_m^\theta$  and  $T$ 

表 2 热力学函数与温度的回归关系式

Table 2 Regression equations between  $C_{p,m}^\theta$ ,  $S_m^\theta$ ,  $H_m^\theta$  and  $T$ 

compound	equation	$R^2$	SD
TAPE	$C_{p,m}^\theta = 85.4421 + 0.7248T - 3.3394 \times 10^{-4} T^2$	1.0000	0.6933
	$S_m^\theta = 347.0843 + 1.1306T - 3.8187 \times 10^{-4} T^2$	0.9999	2.3081
	$H_m^\theta = -11.4821 + 0.1617T + 1.9486 \times 10^{-4} T^2$	0.9999	0.8496
PTAN	$C_{p,m}^\theta = 58.8464 + 0.8295T - 3.9370 \times 10^{-4} T^2$	0.9999	0.8734
	$S_m^\theta = 300.3586 + 1.1085T - 3.4443 \times 10^{-4} T^2$	0.9999	1.5235
	$H_m^\theta = -11.695 + 0.1485T + 2.1742 \times 10^{-4} T^2$	0.9999	1.0109
PDADN	$C_{p,m}^\theta = 58.8514 + 0.8807T - 4.2220 \times 10^{-4} T^2$	0.9999	0.9673
	$S_m^\theta = 327.5921 + 1.1590T - 3.5808 \times 10^{-4} T^2$	1.0000	1.5022
	$H_m^\theta = -12.4293 + 0.1549T + 2.2889 \times 10^{-4} T^2$	0.9999	1.0865
PATN	$C_{p,m}^\theta = 53.9279 + 0.9517T - 4.6736 \times 10^{-4} T^2$	0.9999	1.1133
	$S_m^\theta = 320.4900 + 1.2075T - 3.6914 \times 10^{-4} T^2$	1.0000	1.3558
	$H_m^\theta = -13.7064 + 0.1606T + 2.4131 \times 10^{-4} T^2$	1.0000	1.1989
PETN	$C_{p,m}^\theta = 51.8643 + 1.01431T - 5.0642 \times 10^{-4} T^2$	0.9999	1.2628
	$S_m^\theta = 322.8243 + 1.2607T - 3.8376 \times 10^{-4} T^2$	1.0000	1.2844
	$H_m^\theta = -14.3864 + 0.1675T + 2.5302 \times 10^{-4} T^2$	0.9999	1.2971

### 3.3 生成热

计算所得  $\text{HOF}(\Delta_f H_m)$  与各标题物中叠氮基数目 ( $n$ ) 的关系见图 3(图中括号内为  $\Delta_f H_m$  的计算结果)。显然,生成热与叠氮基数目间存在良好的线性关系,随  $n$  增加,  $\Delta_f H_m$  线性增大,体现了 HOF 的基团加和性。实验<sup>[30]</sup> 和理论计算<sup>[31]</sup> 研究表明,每增加一个  $-\text{N}_3$ , HOF 约增大  $356 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,而由图 3 中拟合所得关系式可知,本研究的结果为  $414.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,这是由于硝酸酯基对生成热有负的贡献,  $-\text{N}_3$  增加的同时  $-\text{ONO}_2$  减少的缘故。由此也可估算出每减少一个  $-\text{ONO}_2$ , HOF 约增加  $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,与已有研究报道的  $-\text{ONO}_2$  对生成热的贡献值( $\sim 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )接近<sup>[32-33]</sup>,数据显示叠氮基对生成热的贡献远大于硝酸酯基。

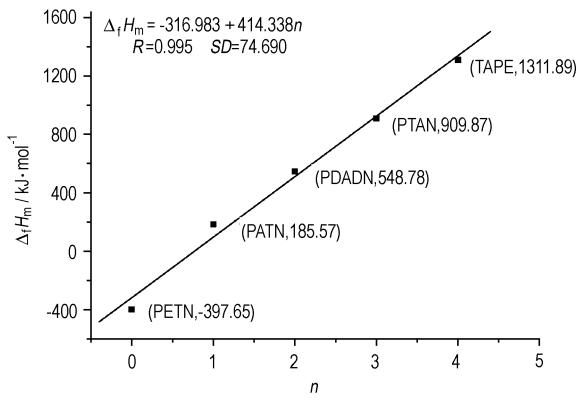


图 3 生成热  $\Delta_f H_m$  与叠氮基数目 ( $n$ ) 的关系(图中括号内为  $\Delta_f H_m$  的计算值)

Fig. 3 Relationship between the number of azido groups and enthalpy of formation

计算得到太安的  $\Delta_f H_m$  为  $-397.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,考虑到凝聚态与气态之间的相变热效应(实验的单晶

升华焓为  $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ),结果与实测值( $-550 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )较接近。而且大量研究已证实通过等键反应计算的生成热比较可靠<sup>[34-36]</sup>,因此后续研究中由等键反应所求得的生成热预测的爆轰性能等参数应该也是可信的。

### 3.4 密度和爆轰性能

表 3 给出了标题物的  $\rho$ ,  $Q$ ,  $D$ ,  $p$ ,  $OB$  及  $I_s$ , 图 4 分析了这些参数与结构(叠氮基数目  $n$ )的关系。从表 3 可以看出,TAPE 的密度计算值与实验值很接近,两者仅相差  $0.014 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , PETN 的  $\rho$ 、 $D$  和  $p$  的计算值( $1.808 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $8.97 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $35.78 \text{ GPa}$ )与实验值( $1.778 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $8.60 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $35.78 \text{ GPa}$ )也符合良好。随  $-\text{N}_3$  的减少以及  $-\text{ONO}_2$  的增加,标题物的  $\rho$ 、 $Q$ 、 $D$ 、 $p$  和  $OB$  都增加。如,TAPE, PTAN, PDADN, PATN 和 PETN 的  $D$  分别为  $7.44$ ,  $7.68$ ,  $8.20$ ,  $8.85$ ,  $8.97 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p$  分别为  $21.44$ ,  $23.75$ ,  $28.27$ ,  $34.38$ ,  $35.78 \text{ GPa}$ , 说明  $-\text{ONO}_2$  对爆轰性能的贡献比  $-\text{N}_3$  大。故在叠氮化合物中适当引入  $-\text{ONO}_2$  可增大密度,提高爆轰性能。TAPE、PATN 和 PETN 的比冲相近,计算值在  $253 \text{ s}$  左右,远大于 PTAN 和 PDADN。通过以上分析可知, PATN 的爆轰性能和比冲与常用炸药 PETN 接近,优于 PTAN 和作为优良增塑剂的 PDADN,是一种值得进一步研究的叠氮硝酸酯化合物。

### 3.5 热解机理与稳定性

根据键集居数结果, $\text{O}-\text{NO}_2$  是分子中最弱的键,其次是  $\text{C}-\text{N}_3$ 。然而,键集居数只是稳定分子的一种静态性质,为了更全面准确地了解标题物的稳定性,我们还分析了各物质的前线分子轨道能级差( $E_g$ ),计算了分子中可能的裂解引发键( $\text{O}-\text{NO}_2$  和  $\text{C}-\text{N}_3$ )的键离解能  $E_{BD}$  以及氢转移反应的活化能  $E_a$ ,结果列于表 4。

表 3 密度、爆速、爆压、氧平衡和比冲

Table 3 Density ( $\rho$ ), detonation velocity ( $D$ ), detonation pressure ( $p$ ), oxygen balance ( $OB$ ) and specific impulse ( $I_s$ )

compound	$n$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$Q/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$D/\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	$p/\text{GPa}$	$OB/\%$	$I_s/\text{s}$
TAPE	4	1.458 (1.444) <sup>[2]</sup>	5554.05	7.44	21.44	94.52	252.73
PTAN	3	1.543	6383.53	7.68	23.75	68.70	232.45
PDADN	2	1.650	6914.67	8.20	28.27	46.34	237.37
PATN	1	1.769	7214.74	8.85	34.38	27.01	251.78
PETN	0	1.808 (1.778) <sup>[7]</sup>	6780.98	8.97(8.60) <sup>[7]</sup>	35.78(34.00) <sup>[7]</sup>	0.12	253.42

Note:  $n$  is the number of azido groups.

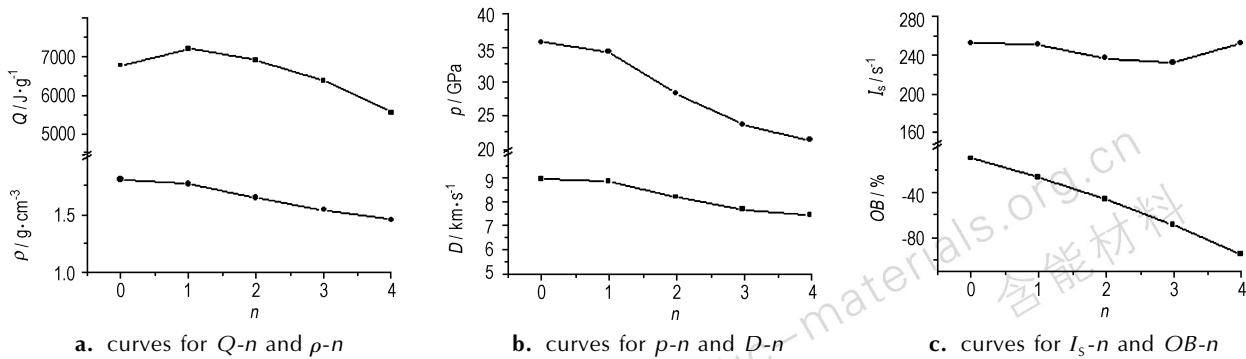
图 4 密度、爆热、爆速、爆压、氧平衡和比冲与叠氮基数目  $n$  的关系Fig. 4 Correlations between the number of  $-\text{N}_3$  ( $n$ ) and  $\rho$ ,  $Q$ ,  $D$ ,  $p$ ,  $OB$ ,  $I_s$ 

表 4 前线分子轨道能级差、键解离能和氢转移反应活化能

Table 4 Energy gaps ( $E_g$ ) of the frontier orbitals, bond dissociation energies ( $E_{BD}$ ) and activation energies of  $H$ -transfer reactions ( $E_a$ )

compound	$E_g$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$E_{BD}(\text{C}-\text{N})$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$E_{BD}(\text{O}-\text{N})$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$E_a$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
TAPE	560.91	233.35(265.34)		130.57(163.08)
PTAN	488.26	264.47	130.91	166.29
PDADN	494.85	271.59	134.20	170.67
PATN	494.25	258.69	136.58	173.30
PETN	622.37		137.45	

Note: Values in the brackets were calculated at the B3LYP/6-31 + + G \*\* level

一般来说,  $E_g$  越大, 化合物的光和化学稳定性越高。由表 4 数据可知, PETN 的  $E_g$  最大, 说明 PETN 的光稳定性和化学稳定性高于其余四种物质。热解往往始于所需能量最低的反应路径, 而且热解引发所需能量越高的物质热稳定性越好。对于 TAPE, 氢转移的活化能  $E_a$  比 C—N 键的  $E_{BD}$  小得多, 说明氢转移反应为其热解引发步。从不同基组计算所得的数值看出 (在 B3LYP/6-31G\* 水平下氢转移的  $E_a$  和 C—N 键的  $E_{BD}$  计算值分别为 130.57, 233.35 kJ · mol<sup>-1</sup>, 在 B3LYP/6-31 + + G \*\* 水平下分别为 163.08, 265.34 kJ · mol<sup>-1</sup>), 基组越大得到的值越大, 反应越难进行, 但难易次序不变。TAPE 氢转移反应的过渡态的优化结构如图 5 所示, C—N 键的键长从 TAPE 中的 1.483 Å 变为 1.369 Å, 具有了双键的性质; N<sup>α</sup>—N<sup>β</sup> 键的键长由 1.235 Å 变为 1.982 Å, H···N<sup>α</sup> 的键长由 2.128 Å 变为 1.739 Å,  $\angle \text{HCN}^{\alpha}$  由 110.406° 变为 87.484°, 体现了氢迁移的趋势。对其余物质, O—NO<sub>2</sub> 的键解离能小于 C—N 的键解离能和氢转移的活化能, 故 O—NO<sub>2</sub> 键的断裂为热解引发步, 键解离能均在 135 kJ · mol<sup>-1</sup> 左右, 满足高能化合物对稳定性的要求 ( $E_{BD} \approx 80 \sim 120$  kJ · mol<sup>-1</sup><sup>[37]</sup>)。PATN ( $E_{BD} =$

136.58 kJ · mol<sup>-1</sup>) 与 PETN ( $E_{BD} = 137.45$  kJ · mol<sup>-1</sup>) 的稳定性相当, 优于 TAPE、PTAN 和 PDADN。

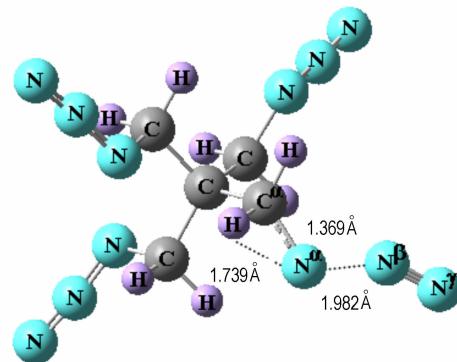


图 5 TAPE 的氢转移反应过渡态的优化结构

Fig. 5 Optimized structure of the transition state for the  $H$ -transfer reaction of TAPE

## 4 结 论

(1) 叠氮基对生成热的贡献大于硝酸酯基, 而硝酸酯基对爆轰性能的贡献比叠氮基大。

(2) 对于取代基只有一  $-\text{N}_3$  的 TAPE,  $\alpha$ -C 上的氢

转移到相连—N<sub>3</sub> 释放出 N<sub>2</sub> 的反应为其热解引发步, 而对其余含—ONO<sub>2</sub> 的物质, 热解始于 O—NO<sub>2</sub> 键的断裂。

(3) PATN 的稳定性和爆轰性能均接近于 PETN, 且优于 PDADN, 是一种有潜在研究价值的高能化合物。

#### 参考文献:

- [1] 施明达. 一种新型含能材料——叠氮有机化合物[J]. 火炸药, 1992(4): 24–30.
- [2] SHI Ming-da. A new kind of energetic material—organic azido compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives Propellants*, 1992(4): 24–30.
- [3] Provatas A. Energetic polymers and plasticizers for explosive formulations—A review of recent advances[R]. DSTO-TR-0966, 2000.
- [4] Mohan Y M, Mani Y, Raju K M. Synthesis of azido polymers as potential energetic propellant binders[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2006, 9(3): 201–236.
- [5] Klapötke T M, Krumm B, Steemann F X. Preparation, characterization, and sensitivity data of some azidomethyl nitramines[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2009, 34(1): 13–23.
- [6] Kumari D, Balakshe R, Banerjee S, et al. Energetic plasticizers for gun rocket propellants[J]. *Review Journal of Chemistry*, 2012, 2(3): 240–262.
- [7] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2006.
- [8] OU Yu-xiang. Explosives[M]. Beijing :Beijing Institute of Technology Press, 2006.
- [9] 王平, 李顺秀, 黄悦, 等. 二叠氮季戊二醇二硝酸酯的研究[J]. 含能材料, 1994, 2(3): 29–35.
- [10] WANG Ping, LI Shun-xiu, HUANG Yue, et al. Investigation of pentaerythritol diazido dinitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1994, 2(3): 29–35.
- [11] 王进, 李疏芬, 阴翠梅, 等. 含能增塑剂 PDADN 合成及性能研究[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(3): 41–45.
- [12] WANG Jin, LI Shu-fen, YIN Cui-mei, et al. Study on synthesis and properties of energetic plasticizer PDADN[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1999, 22(3): 41–45.
- [13] 王进, 李疏芬, 张晓宏, 等. 叠氮硝酸酯对硝胺改性双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2001(2): 22–31.
- [14] WANG Jin, LI Shu-fen, ZHANG Xiao-hong, et al. Effect of azide nitrate ester oil combustion behavior of nitramine modified double base propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives Propellants*, 2001(2): 22–31.
- [15] 苏天铎, 张丽洁, 柳恒, 等. 二叠氮季戊二醇二硝酸酯合成新工艺[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 52–60.
- [16] SU Tian-duo, ZHANG Li-jie, LIU Heng, et al. A new technique for preparation of pentaerythritol diazido dinitrate[J]. *Chinese Journal of Explosives Propellants*, 2005, 28(1): 52–60.
- [17] 王遵尧, 贡雪东, 肖鹤鸣. 二叠氮季戊二醇二硝酸酯的 AM1 分子轨道研究[J]. 含能材料, 1996, 4(4): 157–162.
- [18] WANG Zun-yao, GONG Xue-dong, XIAO He-ming. AM1 molecular orbital study of pentaerythritol diazido dinitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(4): 157–162.
- [19] 王遵尧, 肖鹤鸣. 二叠氮季戊二醇二硝酸酯的构象和 IR 谱的密度泛函理论研究[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 63–66.
- [20] WANG Zun-yao, XIAO He-ming. A Study on the conformations and IR spectra of pentaerythritol diazido dinitrate by density functional theory[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 63–66.
- [21] Feng L M, Yang Y, Zhang L J, et al. Synthesis and characterization of pentaerythritol triazide mononitrate (PTAMN)[C]//35<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT. Berghausen; Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie. 2004;145.1–145.4.
- [22] Quinto-Hernandez, Alfredo, Wodtke A M, Bennett C J, et al. On the interaction of methyl azide (CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>) ices with ionizing radiation: formation of methanimine (CH<sub>2</sub>NH), hydrogen cyanide (HCN), and hydrogen isocyanide (HNC)[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 115(3): 250–264.
- [23] Frisch M, Trucks G, Schlegel H, et al. Gaussian 03[CP], revision B. 03. Gaussian Inc. Pittsburgh, PA. 2003.
- [24] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785–789.
- [25] Becke A D. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(12): 9173–9177.
- [26] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [27] Hariharan P C, Pople J A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies[J]. *Theoretica Chimica Acta*, 1973, 28(3): 213–222.
- [28] Kamlet M J, Jacobs S. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 23–35.
- [29] Wang G X, Gong X D, Xiao H M. Theoretical investigation on density, detonation properties, and pyrolysis mechanism of nitro derivatives of benzene and aminobenzenes[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2009, 109(7): 1522–1530.
- [30] Zhang J Y, Du H C, Wang F, et al. DFT studies on a high energy density cage compound 4-Trinitroethyl-2, 6, 8, 10, 12-penta-nitroheazaaisowurtzitane[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(24): 6617–6621.
- [31] Wang F, Du H C, Zhang J Y, et al. Computational studies on the crystal structure, thermodynamic properties, detonation performance, and pyrolysis mechanism of 2, 4, 6, 8-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazacubane as a novel high energy density material[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(42): 11788–11795.
- [32] Politzer P, Murray J, Grice M, et al. Chemistry of energetic materials[M]. New York: Academic Press, San Diego, CA, 1991.
- [33] Mulliken R S. Electronic population analysis on LCAO [Single Bond] MO molecular wave functions I[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1955, 23(10): 1833–1840.
- [34] Hill T L. An introduction to statistical thermodynamics[M]. New York: Courier Dover Publications, 1960.
- [35] Scott A P, Radom L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration

- interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(41): 16502–16513.
- [29] Wong M W. Vibrational frequency prediction using density functional theory[J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, 256(4): 391–399.
- [30] 金韶华, 李文, 松全才. 有机叠氮化物的热分解[J]. 含能材料, 1998, 6(3): 123–127.
- JIN Shao-hua, LI Wen, SONG, Quan-cai. The thermal decomposition of organic azide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(3): 123–127.
- [31] 杜洪臣, 许晓娟, 刘彦, 等. 苯的硝基和叠氮基衍生物的理论研究[J]. 化学学报, 2011, 69(3): 269–276.
- DU Hong-chen, XU Xiao-juan, LIU Yan, et al. Theoretical studies on the nitro and azido derivatives of benzene[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(3): 269–276.
- [32] Liu Y, Gong X D, Wang L J, et al. Substituent effects on the properties related to detonation performance and sensitivity for 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitroazobenzene derivatives[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115: 1754–1762.
- [33] Xu X J, Zhu W H, Gong X D, et al. Theoretical studies on new potential high energy density compounds (HEDCs) adamantyl nitrates from gas to solid[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, 51(5): 1–13.
- [34] Chen Z X, Xiao J M, Xiao H M, Chiu Y N, Studies on heats of formation for tetrazole derivatives with density functional theory B3LYP method[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(40): 8062–8066.
- [35] Gong X D, Xiao H M, Tian H. Comparative studies on the structures, infrared spectrum, and thermodynamic properties of phthalocyanine using ab initio Hartree-Fock and density functional theory methods[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2002, 86(6): 531–540.
- [36] Jursic B. Computing the heat of formation for cubane and tetrahedrane with density functional theory and complete basis set ab initio methods[J]. *Journal of Molecular Structure: theochem*, 2000, 499(1): 137–140.
- [37] 肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲. 高能量密度材料的理论设计[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- XIAO He-ming, XU Xiao-juan, QIU Ling. Theoretical Design of High Energy Density Materials [M]. Beijing : Science Press, 2008.

## Theoretical Study on Detonation Performances and Pyrolysis Mechanism of Pentaerythritol Tetranitrate and its Analogue Compounds

YANG Jun-qing<sup>1</sup>, WANG Gui-xiang<sup>1</sup>, GAO Pin<sup>2</sup>, GONG Xue-dong<sup>1</sup>

(1. Nanjing University of Science and Technology, Department of Chemistry, Nanjing 210094, China; 2. National Civil Blasting Equipment Quality Supervision and Testing Center, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Five structurally similar  $-\text{ONO}_2$  and  $-\text{N}_3$  derivatives of pentaerythritol, including tetraazido pentaerythritol (TAPE), pentaerythritol triazido nitrate (PTAN), pentaerythritol diazido dinitrate (PDADN), pentaerythritol azido trinitrate (PATN), and pentaerythritol tetranitrate (PETN) were studied by the B3LYP/6-31G \* method. The molecular geometric configurations were optimized and vibration analyses were performed. Their densities, heats of formation, thermodynamic functions, detonation performances and specific impulses were estimated. The bond dissociation energy ( $E_{\text{BD}}$ ) of the possible trigger bond and the activation energy ( $E_a$ ) of the hydrogen transfer reaction were computed. The results show that in comparison with PTAN, PDADN, PATN and PETN, TAPE has the maximum heat of formation among five derivatives and specific impulse level approaching that of PETN. The detonation performance and stability of PATN are close to those of PETN, and better than that of other derivatives, including PDADN. The pyrolysis of TAPE with  $-\text{N}_3$  is initiated from the transfer of H to  $-\text{N}_3$  which leads to the elimination of  $\text{N}_2$  and has an  $E_a$  of 130.57 kJ · mol<sup>-1</sup>. The pyrolysis of other derivatives containing  $-\text{ONO}_2$  is started from the rupture of the O—NO<sub>2</sub> bond with an  $E_{\text{BD}}$  of 130.91 ~ 137.45 kJ · mol<sup>-1</sup>. These energy values satisfy the stability requirements for the energetic compounds.

**Key words:** physical chemistry; pentaerythritol; azido group; nitrate; detonation performance; pyrolysis mechanism

**CLC number:** TJ55 ; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.003