

• 研究论文 •

苯和苯胺类硝基衍生物热解机理和撞击感度的理论研究

王桂香 贡雪东 肖鹤鸣*

(南京理工大学化工学院分子与材料计算研究所 南京 210094)

摘要 在 DFT-B3LYP/6-31G*水平获得苯和苯胺类硝基衍生物的全优化分子几何和电子结构. 通过非限制性(U)B3LYP/6-31G*计算求得标题物各化学键离解能(BDE). 用 UHF-PM3 MO 方法求得引发键 C—NO₂ 键均裂反应的活化能(E_a). 以静态指标(键集居数、前线轨道能级差和硝基上净电荷)和动态理论指标(BDE 和 E_a)阐明了热解引发机理, 关联了实验撞击感度. 运用 SPSS 程序关联静态和动态理论指标, 表明它们均可以用作预示标题物的热解引发机理和撞击感度.

关键词 苯和苯胺类硝基衍生物; 密度泛函理论; 静态理论指标; 动态理论指标; 热解机理; 撞击感度

A Theoretical Investigation on Pyrolysis Mechanism and Impact Sensitivity of Nitro Derivatives of Benzene and Aminobenzenes

WANG, Gui-Xiang GONG, Xue-Dong XIAO, He-Ming*

(Calculation Research Institute of the Molecules and Materials, Department of Chemistry,
Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract Nitro derivatives of benzene and aminobenzenes were optimized to obtain their molecular geometries and electronic structures at the DFT-B3LYP/6-31G* level. Using the unrestricted B3LYP/6-31G* method, bond dissociation energies (BDE) for all kinds of bonds were calculated. The UHF-PM3 MO method was employed to evaluate the thermolysis activation energies of trigger bond C—NO₂. The static theoretical indexes (the Mulliken bond population, the gap between the frontier orbital energies and the net charge of the nitro group) and kinetic theoretical indexes (BDE and E_a) illustrate the pyrolysis mechanism and were correlated with the experimental impact sensitivity. Using SPSS program, the static and kinetic theoretical indexes were related with each other. And it was indicated that they can be used to promise the pyrolysis mechanism of the title compounds and the magnitude of impact sensitivity.

Keywords nitro derivative of benzene and aminobenzene; density functional theory; the static theoretical index; the kinetic theoretical index; pyrolysis mechanism; impact sensitivity

感度是高能物质对外界刺激的敏感程度, 与它们的生产和使用安全性紧密相关. 研究和判别感度是炸药化学和爆炸理论的必议课题. 在各种感度中以撞击感度研究较充分, 其它感度研究较少^[1]. 运用量子化学方法研究感度利于揭示机理和本质. 国外 Delpuech^[2], Murray^[3]和 Politzer^[4]等曾分别以 $\Delta C^*/I$ 、分子电负性和静电势等

量子化学理论指标关联撞击感度. 我们研究小组根据撞击引起热解, 热解引发起爆以及感度主要与热解引发步骤相关联等基本思想, 在探讨系列结构相似爆炸物撞击感度相对大小的理论判别中, 先后建议了判别炸药撞击感度的“最小键级原理(PSBO)”^[5-7]和电子“最易跃迁原理(PET)”等^[8]热力学判据, 以及“热解引发反应活化

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

Received October 24, 2007; revised November 27, 2007; accepted December 26, 2007.

国家自然科学基金(Nos. 10576016, 10576030)和国家 973 资助项目.

能 E_a ”^[6,7]和“键离解能 E_{A-B} ”等动力学判据^[7]. 在先前论著中已见部分总结^[9].

本文运用密度泛函理论(DFT) B3LYP/6-31G*方法, 以苯和苯胺类硝基衍生物为例, 求得它们的静态电子结构参数如 A—B 键的电子集居数(M_{A-B})、前线轨道能级(E_{HOMO} , E_{LUMO})及其差值(ΔE)和硝基上净电荷(Q_{NO_2})以及热解反应动态理论指标如键离解能(BDE)和活化能(E_a). 通过与实验撞击感度进行比较并彼此进行关联, 阐明了已有实验事实, 预示了热解机理, 求得并证明了撞击感度大小的理论判据之间存在必然的联系.

1 原理和方法

先前许多研究已表明, DFT-B3LYP 方法^[10,11]结合 6-31G*^[12]基组可给出较精确的能量、结构和性质. 本文运用 Gaussian 程序, 以密度泛函理论(DFT) B3LYP/6-31G*方法, 对苯和苯胺类系列硝基衍生物进行分子几何全优化计算, 振动分析无虚频, 表明获得它们各自位能面上的极小值, 对应于各化合物的稳定构型.

分子中化学键 A—B 的键离解能(BDE)指均裂该键所需的能量, 通常用经零点能校正的产物与反应物的能量之差表示. 如对下列均裂 A—B 键的反应:



其键离解能为:

$$BDE_{(RA-BR')} = [E_{RA\cdot} + E_{R'B\cdot}] - E_{(RA-BR')} \quad (2)$$

式中 RA—BR'代表反应物, RA·和 R'B·表示均裂 A—B 键所得产物(自由基).

运用非限制性(U)B3LYP/6-31G*对标题物在各可能热解过程中所生成的自由基进行几何全优化计算, 并进行振动分析, 所得各自由基的构型均对应各自势能面上极小点(无虚振动频率), 即为相对稳定结构, 运用式(2)

求得各均裂反应的 BDE.

先前的研究表明, 半经验 MO 方法, 在 UHF (unrestricted-Hatree-Fock)模式下, 对键均裂热解机理研究可获得满意结果^[6,7]. 本文用 Mopac 6.0^[13]程序包, 以 UHF-PM3 MO 方法, 计算标题物引发键 C—NO₂均裂反应的活化能(E_a).

全部计算均在 Pentium-IV 微机上完成, 计算精度和收敛阈值均取程序内定值.

2 结果和讨论

2.1 静态理论指标

2.1.1 键集居数

键集居数的大小反映键的强弱. 表 1 列出标题物 B3LYP/6-31G*稳定构型下经 Mulliken 集居分析所得各化学键的电子集居数(M_{A-B}). 由表 1 可见, 分子中均以 C—NO₂键集居数最小, 表明 C—NO₂键上电子较少, 该键相对最弱, 可能是标题物的热解或起爆引发键, 在撞击等外界刺激下, C—NO₂键可能优先均裂.

由表 1 还可见, 分子中随 NO₂基增多, C—NO₂键电子集居数呈递减趋势, 表明化合物的稳定性递降, 符合硝基 NO₂“致爆”的实验事实; 相反, 分子中随 NH₂基增多, C—NO₂键集居数递增, 表明化合物的稳定性增强, 符合氨基 NH₂“致钝”的实验事实. 在所有标题物中, 以 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)的 C—NO₂键集居数最大(高达 0.1787~0.1791), 表明该键极强, 与 TATB 是著名钝感炸药相吻合.

比较各异构体 C—NO₂键集居数, 发现随 NO₂取代基之间的距离减小而总体上变小, 其中以邻位取代异构体(如邻二硝基苯和 2,3-或 3,4-二硝基苯胺)C—NO₂键集居数较小, 预示邻位异构体感度大、稳定性差, 主要归因于硝基的强吸电子诱导效应和空间排斥作用.

表 1 苯和苯胺硝基衍生物中各化学键的 Mulliken 电子集居数(M_{A-B})
Table 1 The Mulliken bond population of nitro derivatives of benzene and aminobenzenes

化合物	M_{C-NO_2}	M_{C-C}	M_{C-H}	M_{N-O}	M_{C-NH_2}	M_{N-H}
硝基苯	0.1723	0.4926~0.5394	0.3481~0.3629	0.2938		
邻二硝基苯	0.1588, 0.1589	0.4197~0.5294	0.3551, 0.3641	0.2850, 0.2907		
间二硝基苯	0.1611	0.4179~0.4966	0.3336~0.3662	0.2924, 0.2989		
对二硝基苯	0.175	0.4413, 0.4932	0.3495	0.2963		
均三硝基苯(TNB)	0.1551, 0.1552	0.4195	0.3324	0.298		
1,2,3,4-四硝基苯	0.1433, 0.1465	0.3733~0.4556	0.3538	0.2737~0.2901		
1,2,3,5-四硝基苯	0.1346~0.1656	0.3759~0.4073	0.3328	0.2755~0.2965		
1,2,4,5-四硝基苯	0.1487, 0.1488	0.4091, 0.4152	0.3459	0.2867, 0.2881		
五硝基苯(PNB)	0.1211~0.1526	0.3553~0.3711	0.3367	0.2744~0.2932		
六硝基苯(HNB)	0.1326~0.1564	0.2975~0.2980		0.2813		

续表

化合物	M_{C-NO_2}	M_{C-C}	M_{C-H}	M_{N-O}	M_{C-NH_2}	M_{N-H}
2,3-二硝基苯胺	0.1520, 0.1715	0.3722~0.5413	0.3547~0.3598	0.2463~0.3078	0.3332	0.2843, 0.3146
2,4-二硝基苯胺	0.1574, 0.1678	0.3813~0.4935	0.3305~0.3542	0.2474~0.3073	0.3382	0.2757, 0.3126
2,5-二硝基苯胺	0.1662, 0.1708	0.4243~0.4839	0.3357~0.3515	0.2466~0.3090	0.3303	0.2803, 0.3132
2,6-二硝基苯胺	0.1657	0.3809~0.4720	0.3463~0.3676	0.2399~0.3105	0.358	0.2704
3,4-二硝基苯胺	0.1585, 0.1630	0.4659~0.5138	0.3464~0.3552	0.2801, 0.2903	0.3179	0.3168, 0.3174
3,5-二硝基苯胺	0.1569	0.4220~0.4887	0.3345, 0.3368	0.2965, 0.2972	0.3185	0.3171
2,4,6-三硝基苯胺(TNA)	0.1568~0.1595	0.3746~0.3961	0.3289	0.2439~0.3102	0.3644	0.2691
1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯(DATB)	0.1646~0.1701	0.3310~0.3548	0.3243	0.2514	0.3831	0.2608, 0.2670
1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)	0.1787~0.1791	0.3166, 0.3201		0.2455, 0.2456	0.4062~0.4074	0.2596~0.2600
2,3,4,6-四硝基苯胺	0.1350~0.1694	0.3555	0.3282	0.2749~0.3099	0.3702	0.2700, 0.2756
2,3,4,5,6-五硝基苯胺(PNA)	0.1169~0.1594	0.3060~0.3230		0.2433~0.2980	0.3737	0.278

2.1.2 前线轨道能级差和硝基上净电荷

表 2 列出两类化合物的分子最高占有和最低未占据轨道能级(E_{HOMO} 和 E_{LUMO})及其差值($\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$)

和硝基上净电荷(Q_{NO_2}). 为便于比较, 表中还给出引发键 C—NO₂ 键电子集居数(M_{C-N})和撞击感度实验值($h_{50\%}$).

表 2 标题物的静态电子结构参数
Table 2 The static electronic structural parameters of the title compounds

化合物	M_{C-N}	$E_{HOMO}/a.u.$	$E_{LUMO}/a.u.$	$\Delta E/a.u.$	Q_{NO_2}/e	$h_{50\%}^a/m$
硝基苯	0.1723	-0.2790	-0.0892	0.1898	-0.4061	
邻二硝基苯	0.1588	-0.2916	-0.1115	0.1801	-0.3633	
间二硝基苯	0.1611	-0.3104	-0.1156	0.1948	-0.3746	3.75
对二硝基苯	0.1750	-0.3081	-0.1289	0.1792	-0.3754	
均三硝基苯(TNB)	0.1551	-0.3296	-0.1358	0.1937	-0.3488	1.00
1,2,3,4-四硝基苯	0.1433	-0.3224	-0.1552	0.1672	-0.3001	
1,2,3,5-四硝基苯	0.1346	-0.3274	-0.1521	0.1753	-0.2659	
1,2,4,5-四硝基苯	0.1487	-0.3243	-0.1619	0.1624	-0.3212	0.27
五硝基苯(PNB)	0.1211	-0.3369	-0.1669	0.1699	-0.2705	0.11
六硝基苯(HNB)	0.1326	-0.3425	-0.1805	0.1621	-0.2555	0.11
2,3-二硝基苯胺	0.1520	-0.2455	-0.1047	0.1409	-0.3568	
2,4-二硝基苯胺	0.1574	-0.2530	-0.1030	0.1500	-0.4225	
2,5-二硝基苯胺	0.1662	-0.2466	-0.1192	0.1274	-0.3845	
2,6-二硝基苯胺	0.1657	-0.2507	-0.1138	0.1369	-0.4486	
3,4-二硝基苯胺	0.1585	-0.2491	-0.0975	0.1516	-0.3543	
3,5-二硝基苯胺	0.1569	-0.249	-0.1078	0.1411	-0.3841	
2,4,6-三硝基苯胺(TNA)	0.1568	-0.2787	-0.1344	0.1443	-0.3931	1.77
1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯(DATB)	0.1646	-0.2657	-0.1195	0.1462	-0.4538	3.20
1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)	0.1787	-0.2662	-0.1032	0.1630	-0.5594	4.90
2,3,4,6-四硝基苯胺	0.1350	-0.2910	-0.1483	0.1427	-0.2709	0.41
2,3,4,5,6-五硝基苯胺(PNA)	0.1169	-0.3004	-0.1633	0.1372	-0.2717	0.15

^a $h_{50\%}$ 是特征落高, 即以 2.5 kg 落锤撞击炸药引爆其 50% 所需高度, 其值越小表示感度越大. 取自文献^[14].

由表 2 可见, 两类标题物的前线轨道能级差(ΔE)分别随分子中 NO_2 基增多而呈递减趋势, 表明稳定性随 ΔE 变小而递减. 如间二硝基苯的 ΔE 为 0.1948 a.u., 六硝基苯的 ΔE 降至 0.1621 a.u., 而二者撞击感度($h_{50\%}$)分别为 3.75 和 0.11 m. 2,4,6-三硝基苯胺和 2,3,4,5,6-五硝基苯胺的 ΔE 分别为 0.1443 和 0.1372 a.u., 二者撞击感度($h_{50\%}$)分别为 1.77 和 0.15 m. 在苯胺硝基衍生物中, ΔE 随 NH_2 基增多而增大, 随 NO_2 增多而减小, 理论预示与实验感度排序相一致; TATB 的 ΔE (0.1630 a.u.) 在同系物中最大, 其 $h_{50\%}$ 高达 4.90 m, 表明 TATB 非常钝感和稳定.

由表 2 还可见, 两类化合物 NO_2 基上负电荷(Q_{NO_2})随分子中 NO_2 基增多而减小, 随 NH_2 基增多而增大, 表明 NO_2 基上负电荷越多(Q_{NO_2} 值越小), 化合物的稳定性越大、感度越小. 在两类化合物中, 以 TATB 硝基上所带负电荷最多($-0.5594e$), 而以六硝基苯(HNB)硝基上所带负电荷最少($-0.2555e$), 与 TATB 最稳定、HNB 最

敏感相一致.

总之, 通过比较结构相似同系物的静态电子结构参数(如 $M_{\text{C-N}}$, Q_{NO_2} 或 ΔE 等)可初步判别它们的热解引发机理、相对稳定性和撞击感度大小.

2.2 动态理论指标

对苯的硝基衍生物仅计算了 C-NO_2 键的均裂反应. 对苯胺类硝基衍生物, 则考虑了三种可能的热解引发步骤: (1)均裂 C-NO_2 键; (2)均裂 C-NH_2 键; (3)均裂 N-H 键. 在(U)B3LYP/6-31G*水平计算了它们的键离解能(BDE). 用 UHF-PM3 MO 方法计算了 C-NO_2 键均裂反应的活化能(E_a). 在同类键中仅选择 Mulliken 集居数最小者进行计算. 结果列于表 3.

比较表 3 中 BDE 和 BDE^0 , 发现经零点能(ZPE)校正的 BDE 仅比未校正 BDE^0 平行地下降约 13.9~31.5 kJ/mol, 可见 ZPE 校正与否并不影响引发键和热解机理的判别.

表 3 标题物的键离解能 BDE 和均裂 C-NO_2 键的活化能 E_a (kJ/mol)
Table 3 BDE for all kinds of the bonds and E_a for the homolysis of C-NO_2 bond (kJ/mol)

化合物	BDE^0			BDE			$E_a(\text{C-NO}_2)$
	C-NO_2	C-NH_2	N-H	C-NO_2	C-NH_2	N-H	
硝基苯	308.62			289.84			219.47
邻二硝基苯	251.37			234.44			195.14
间二硝基苯	295.55			277.87			213.11
对二硝基苯	294.92			277.37			209.11
均三硝基苯(TNB)	285.77			268.88			208.34
1,2,3,4-四硝基苯	231.38			215.75			170.37
1,2,3,5-四硝基苯	226.93			211.30			185.45
1,2,4,5-四硝基苯	240.37			224.11			185.02
五硝基苯(PNB)	237.09			221.63			179.16
六硝基苯(HNB)	200.00			186.06			164.72
2,3-二硝基苯胺	271.61	470.15	426.26	255.23	441.67	389.63	196.18
2,4-二硝基苯胺 ^a	310.07	493.84	434.15	292.62	464.77	398.29	208.81
2,5-二硝基苯胺	296.23	484.64	438.10	277.83	456.58	402.02	220.55
2,6-二硝基苯胺	309.41	494.13	473.68	288.75	463.51	435.58	220.56
3,4-二硝基苯胺	278.84	464.86	415.72	261.95	436.42	379.68	199.78
3,5-二硝基苯胺	292.78	451.67	406.22	275.23	423.36	370.15	209.36
2,4,6-三硝基苯胺(TNA)	297.91	511.14	480.31	279.30	479.64	441.00	221.26
1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯(DATB)	311.20	499.42	483.04	290.77	468.72	445.20	235.17
1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)	311.43	473.42	482.75	291.56	444.36	445.20	250.19
2,3,4,6-四硝基苯胺	263.38	507.40	479.14	246.04	475.86	441.00	194.97
2,3,4,5,6-五硝基苯胺(PNA)	246.83	503.92	463.22	230.50	472.50	424.20	184.13

^a 2,4-二硝基苯胺的 C-NO_2 键离解能最大(292.62 kJ/mol), 反复核准计算无误, 异常原因待揭示.

一般而言, 断裂某键所需能量愈少, 表明该键强度愈弱, 其越易成为热解引发键, 相应的化合物则愈不稳定, 预测其感度可能愈大. 比较表 3 中苯胺硝基衍生物中各化学键的 BDE, 发现均裂 C—NO₂ 键所需能量最小, 预示热解引发反应始于 C—NO₂ 键均裂, 亦即 C—NO₂ 键是该类化合物的热解和起爆引发键.

表 3 表明, 苯和苯胺类硝基衍生物均随分子中 NO₂ 基增多, 均裂其引发键 C—NO₂ 键的 BDE 和 E_a 呈递减趋势, 表明其稳定性递降、感度递增. 例如, 间二硝基苯和六硝基苯的 BDE 和 E_a 分别为 277.87, 186.06 kJ/mol 和 213.11, 164.72 kJ/mol, 两者撞击感度($h_{50\%}$)分别为 3.75 和 0.11 m. 苯胺类硝基衍生物分子中随 NH₂ 基增多, 均裂引发键 C—NO₂ 键的 BDE 和 E_a 递增, 表明其稳定性递增、感度递降. 如 TNA, DATB 和 TATB 的 BDE 以及 E_a 分别为 279.30, 290.77 和 291.56 kJ/mol 以及 221.26, 235.17 和 250.19 kJ/mol, 而三者的撞击感度也依次递降, 即 $h_{50\%}$ 依次为 1.77, 3.20 和 4.90 m.

综上所述, BDE 和 E_a 不仅可用于判别引发键和阐明热解机理, 亦可用于判别稳定性和撞击感度的相对大小.

2.3 理论指标之间的关联

用 SPSS 程序^[15]将上述判别稳定性和感度的静态与动态理论指标(键 M_{C-N} 和 Q_{NO_2} 以及 BDE 和 E_a)进行关联, 结果如表 4 和 5 所示.

表 4 苯硝基衍生物变量间的相关矩阵

Table 4 Correlation matrixes of independent variables for nitro derivatives of benzene

	BDE/(kJ·mol ⁻¹)	E_a /(kJ·mol ⁻¹)	M_{CN}	Q_{NO_2}/e
BDE	1.000			
E_a	0.967	1.000		
M_{CN}	0.840	0.831	1.000	
Q_{NO_2}	-0.915	-0.901	-0.945	1.000

表 5 苯胺硝基衍生物变量间的相关矩阵

Table 5 Correlation matrixes of independent variables for nitro derivatives of aminobenzenes

	BDE/(kJ·mol ⁻¹)	E_a /(kJ·mol ⁻¹)	M_{CN}	Q_{NO_2}/e
BDE	1.000			
E_a	0.825	1.000		
M_{CN}	0.876	0.849	1.000	
Q_{NO_2}	-0.872	-0.922	-0.883	1.000

由表 4 可见, 苯硝基衍生物的 BDE, E_a 分别与 M_{C-N} 和 Q_{NO_2} 之间存在着良好的线性关系, 相关系数分别为 (0.840, -0.915) 和 (0.830, -0.901); 由表 5 可见, 苯胺

类硝基衍生物的 BDE, E_a 与 M_{C-N} 和 Q_{NO_2} 之间也存在良好的线性关系, 相关系数分别为 (0.876, -0.872) 和 (0.849, -0.922). 可见动态和静态理论指标可平行地用作预估标题物的稳定性和感度相对大小.

由于原子间键集居数和原子(或基团)上电荷均出自 MO 系数的集居数分析, 它们之间存在理论上的必然联系. 表 4 和 5 分别示出二系列化合物中 M_{C-N} 和 Q_{NO_2} 之间的线性相关(系数分别为 0.945 和 0.883). NO₂ 基是强吸电子基团, 能把苯环上电子吸引到 C—N 键和 O 原子上, 致使 C—N 键电子集居较大, 同时也使 NO₂ 基上带较多负电荷. 实际计算结果也证明了 C—N 键电子集居数与 NO₂ 基上负电荷存在一致的变化趋势. 而 BDE 和 E_a 均为均裂引发键难易的动力学参量, 显然它们之间也存在线性相关; 表 4 和 5 示出两类化合物中的相关系数分别为 0.967 和 0.825. 所以, 上述这些理论指标用于研究热解机理并关联稳定性和感度必然存在平行或等价性, 这是不难理解的.

为了更形象地展示理论指标之间的关联, 图 1 给出两类标题物的 BDE 与 E_a , M_{C-N} 和 Q_{NO_2} 之间的关联.

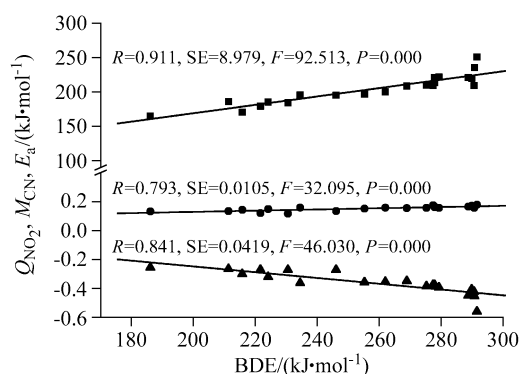


图 1 标题物的 BDE 与 E_a , M_{C-N} 和 Q_{NO_2} 之间的关联

Figure 1 The relationships between BDE and E_a , M_{CN} , Q_{NO_2} for the title compounds

由图 1 可见, 苯和苯胺类 21 种硝基衍生物的 BDE 与 E_a , M_{C-N} 和 Q_{NO_2} 之间存在良好的线性相关. 其线性关系式分别为: $E_a = -0.603BDE + 48.439$, $R = 0.911$, $SE = 8.979$, $F = 92.513$, $P = 0.000$; $M_{C-N} = 4.17 \times 10^{-4}BDE + 4.57 \times 10^{-2}$, $R = 0.793$, $SE = 0.0105$, $F = 32.095$, $P = 0.000$; $Q_{NO_2} = -1.98 \times 10^{-3}BDE + 0.148$, $R = 0.841$, $SE = 0.0419$, $F = 46.030$, $P = 0.000$. 式中 R 为回归方程的相关系数, SE 为标准偏差, F 为因变量与所有自变量之间的线性关系的检验值, P 为相伴概率值.

综上所述, 动态理论指标与静态理论指标及其间均存在良好的线性关系, 可平行或等价地用于判别同系物的稳定性和感度相对大小.

3 结论

用第一性原理 DFT-B3LYP/6-31G* 和半经验 MO 方法, 对苯和苯胺硝基衍生物的结构、热解机理、撞击感度及其间的联系进行了计算研究, 导致如下结论:

(1) 标题物分子中均以 C—NO₂ 键的键集居数最小, 表明 C—NO₂ 键相对较弱, 是热解和起爆的引键.

(2) 多种静态电子结构参数如 M_{C-N} , ΔE 和 Q_{NO_2} 等, 均可用于判别关联同系物, 包括同分异构体的稳定性和感度, 预示标题物的稳定性随分子中 NO₂ 基增多而降低, 同分异构体的稳定性随 NO₂ 基间距离增大而升高, 与实验事实相一致.

(3) 比较分子中各化学键的键离解能(BDE)或活化能(E_a), 预示标题物的热解引发反应为 C—NO₂ 键均裂, 以均裂引发键的 BDE 和 E_a 可等价地预测标题物感度的相对大小.

(4) 动态理论指标、静态理论指标及其间均存在良好的线性关系, 可平行或等价地用于判别同系物的稳定性和感度相对大小.

(5) 对最重要的高能钝感炸药 TATB, 从它在同系物中的 M_{C-N} 和 ΔE 最大, Q_{NO_2} 最负, 均裂其 C—NO₂ 键的 E_a 最大, BDE 仅小于 2,4-二硝基苯胺, 在电子微观层次上阐明了它的特别稳定和钝感.

References

- 1 Wang, G. X.; Xiao, H. M.; Ju, X. H.; Gong, X. D. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 517 (in Chinese).
(王桂香, 肖鹤鸣, 居学海, 贡雪东, 化学学报, **2007**, 65, 517.)
- 2 (a) Delpuech, A.; Cherville, J. *Propellants Explos.* **1978**, 3, 169.
(b) Delpuech, A.; Cherville, J. *Propellants Explos.* **1979**, 4, 121.
- 3 Murray, J. S.; Politzer, P. *Chemistry and Physics of Energetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, Netherland, **1990**, p. 157.
- 4 Politzer, P.; Murray, J. S. *J. Mol. Struct.* **1996**, 376, 419.
- 5 Xiao, H. M.; Wang, Z. Y.; Yao, J. M. *Acta Chim. Sinica* **1985**, 43, 14 (in Chinese).
(肖鹤鸣, 王遵尧, 姚剑敏, 化学学报, **1985**, 43, 14.)
- 6 Fan, J. F.; Xiao, H. M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, 365, 225.
- 7 Qiu, L.; Xiao, H. M.; Gong, X. D.; Ju, X. H.; Zhu, W. H. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 3797.
- 8 Xiao, H. M.; Li, Y. F. *Sci. China, Ser. B* **1995**, 38, 538.
- 9 Xiao, H. M. *Structures and Properties of Energetic Compounds*, National Defence Industry Press, Beijing, **2004** (in Chinese).
(肖鹤鸣, 高能化合物的结构和性质, 国防工业出版社, 北京, **2004**.)
- 10 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- 11 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 91737.
- 12 Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.
- 13 Stewart, J. J. P. *J. Comput-Aided Mol. Des.* **1990**, 4, 1 (Mopac 6.0).
- 14 (a) Storm, C. B.; Stine, J. R.; Kramer, J. F. *Sensitivity Relationship in Energetic Materials*, Los Alamos National Laboratory, LA-UR-89-2936, **1989**.
(b) Storm, C. B.; Stine, J. R.; Kramer, J. F. In *Chemistry and Physics of Energetic Materials*, Ed.: Bulusu, S. N., Kluwer Academic Press, Dordrecht, Netherlands, **1990**, p. 605.
- 15 Yu, J. Y.; He, X. H. *Data Statistics Analysis and SPSS Application*, People Postoffice Press, Beijing, **2004** (in Chinese).
(余建英, 何旭宏编, 数据统计分析与 SPSS 应用, 人民邮电出版社, 北京, **2004**.)

(A0710244 SUN, H. P.; ZHENG, G. C.)