• 研究论文 •

偶氮四唑非金属盐的分子结构和热分解参数与其 撞击感度间关联关系的研究

王 琼^{*,a} 马海霞^b 李吉祯^a 蔚红建^a 樊学忠^a

(^a 西安近代化学研究所 西安 710065)

(^b 西北大学化工学院 西安 710069)

摘要 采用DFT方法对偶氮四唑胍盐(GZT)等6种偶氮四唑非金属盐进行了B3LYP/6-31G水平的几何结构全优化, 计算了分子的最低空轨道能量(E_{LUMO})、最高占有轨道能量(E_{HOMO})及原子上的电荷分布等分子结构参数. 研究了偶氮四唑非金属盐的分子结构参数(包括氧平衡)和热分解参数(热分解温度和热分解活化能等)与其撞击感度之间的相关性. 结果表明, 偶氮四唑非金属盐的氧平衡越低, 撞击感度越低; 热分解温度和热分解活化能越低, 撞击感度越高; 取代基团上所带正电荷越大, 撞击感度越低.

关键词 分子结构参数; 热分解参数; B3LYP; 撞击感度; 偶氮四唑非金属盐

Theoretical Studies on the Relationships between Molecular Structure or Thermodecomposition Parameters and Impact Sensitivity of Azotetrazolate Nonmetallic Salts

Wang, Qiong^{*,a} Ma, Haixia^b Li, Jizhen^a Wei, Hongjian^a Fan, Xuezhong^a

(^a Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

(^b College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract Geometry conformations of six azotetrazolate nonmetallic salts such as guanidinium azotetrazolate (GZT) *etc.* were optimized by density functional theory (DFT) at the level of B3LYP/6-31G. Molecular structure parameters such as the energy of lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), the energy of highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}) and the atom charge of six azotetrazolate nonmetallic salts were calculated. Relationships between the impact sensitivity and those molecular structure parameters or thermodecomposition parameters were investigated. Results showed that the impact sensitivity had good relationships with parameters such as oxygen balance, thermodecomposition temperature, thermodecomposition activation energy or net atom charge on substituted groups in cation. More precisely, the impact sensitivities decrease with the decrease in oxygen balance or increase with the decrease in the thermodecomposition temperature or activation energy or the net atom charge on substituted groups.

Keywords molecular structure parameters; thermodecomposition parameters; B3LYP; impact sensitivity; azotetrazolate nonmetallic salts

机械感度是新型含能材料能否应用的关键特性之一, 也是炸药安全性和可靠性的标准参数之一^[1]. 影响

炸药机械感度的因素很多, 其中分子结构是影响机械感度的本质因素^[2], 寻找分子结构和感度的关系一直是国

* E-mail: 0304140125@163.com

Received June 23, 2011; revised October 18, 2011; accepted November 25, 2011.

内外含能材料工作者的重要研究方向^[3~15]. 研究发现, 撞击感度与炸药分子的静态局部特性和总体特性参数如键长、氧平衡指数(OB_{100})、分子静电势^[2]、键离解能^[16]、分子电负性^[17,18]、分子最低空轨道能量 E_{LUMO} 、分子最高占有轨道能量 E_{HOMO} ^[19]等具有较好的相关性. 但文献报道的研究对象仅限于含硝基类的芳香族和脂肪族含能材料^[20], 关于离子型化合物的感度研究相对较少. 肖鹤鸣等^[21,22]从理论上研究了叠氮金属化合物和四唑化合物的撞击感度, 分别提出了电子最易跃迁原理和热解引发反应活化能判据^[23], 并认为离子型的化合物与共价型化合物由于热解机理不同应有不同的判据.

偶氮四唑非金属盐具有含氮量高(80%以上)、燃温低、生成焓高和成气量大等特点^[24~28], 在推进剂和气体发生剂中具有良好的应用前景, 但试验结果表明^[29]随分子中氮含量的增加, 其撞击感度增加. 由氮含量较低的硝基、硝胺或硝酸酯类化合物得出的撞击感度的理论判据能否应用到离子型的高氮化合物是一待研究的问题. 研究高氮含量(80%及以上)化合物的撞击感度也可作为全氮化合物的研究提供一定的参考.

本文运用 B3LYP 方法计算了偶氮四唑铵盐(AZT)、偶氮四唑叠氮基甲脒(AFZT)、偶氮四唑三氨基胍盐(TAGZT)、偶氮四唑二氨基胍盐(DAGZT)、偶氮四唑氨基胍盐(AGZT)和偶氮四唑胍盐(GZT) 6 种偶氮四唑非金属盐的分子和电子特性. 研究了偶氮四唑非金属盐的分子结构参数如氧平衡、轨道能级(E_{LUMO} , E_{HOMO})、轨道能级差 ΔE (E_{LUMO} 与 E_{HOMO} 之差)及原子净电荷等和热分解参数如热分解温度和热分解活化能等与其撞击感度之间的相关性.

1 计算方法

文献[30]研究表明 B3LYP 方法可用于四唑衍生物系统的研究, 所得的几何优化结果及能量计算结果与从头算方法的计算结果极为接近且 B3LYP 方法相对从头

算方法节省时间和资源^[31,32]. 廉鹏等^[33]采用 DFT 的 B3LYP/6-31G 方法详细优化了 6 种偶氮四唑盐阳离子的几何结构. 本文在此基础上对 6 种偶氮四唑非金属盐进行了几何结构全优化, 计算收敛值取程序默认值. 频率分析显示所得优化构型均无振动虚频, 表明所得结构对应于势能面上的极小值.

2 计算结果与讨论

2.1 计算结果

采用 B3LYP 方法计算的 6 种偶氮四唑非金属盐的分子结构参数, 以及文献[29]给出的热分解参数和撞击感度等数据见表 1.

把 AFZT, AGZT, DAGZT 和 TAGZT 分别看作是用 N_3 和 NH_2 等逐步取代 GZT 中的氢所得, 取代基上的净电荷计算结果见表 2.

由表 2 可知, 由于 AFZT 上的 N_3 -具有强的吸电子能力, 表现为叠氮基上带负电荷, 而 AGZT、DAGZT 和 TAGZT 随取代基 NH_2 数目的增加, 取代基团上的正电荷降低.

2.2 偶氮四唑非金属盐的分子结构参数与其撞击感度的相关性

2.2.1 偶氮四唑非金属盐的氧平衡及氧平衡指数与其撞击感度的关系

分别以氧平衡指数(OB_{100})和氧平衡(OB)为横坐标, 撞击感度为纵坐标作图, 结果见图 1.

由图 1(a)可知, 偶氮四唑非金属盐的撞击感度随氧平衡指数的减小而减小, 但不呈指数衰减. 氧平衡指数存在一临界值, 当 OB_{100} 在 $-7 \sim -4.5$ 之间时, 撞击感度很高, 且氧平衡指数的增大使得撞击感度略有增加. 当 $OB_{100} < -7$ 时, 撞击感度随氧平衡指数降低而迅速降低.

表 1 偶氮四唑非金属盐的分子结构参数、热分解参数和撞击感度

Table 1 Molecular structure parameters, thermodecomposition parameters and impact sensitivity of azotetrazolate nonmetallic salts

化合物	DSC $T_p/^\circ C$	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	OB_{100}^a	氧平衡/%	$E_{LUMO}/a.u.$	$E_{HOMO}/a.u.$	$\Delta E/a.u.$	撞击能量/J
AFZT	135.9	160.36	-4.758	-57.1	-2.1524	-8.3150	6.1626	3
AZT	196	—	-6	-64.0	-0.4748	-8.7009	8.2261	3.8
TAGZT	201.6	164.56	-6.945	-72.6	-1.2503	-8.5996	7.3493	4
DAGZT	194	182.74	-6.973	-73.3	-1.5377	-8.8601	7.5063	4
AGZT	217.4	205.55	-7	-76.3	-1.3845	-9.0051	7.6206	15
GZT	253.7	210.55	-7.038	-78.8	-1.1891	-8.8056	7.6165	32

^a Calculation formulation of OB_{100} ^[21]: $OB_{100} = 100 \cdot (2n_O - n_H - 2n_C - 2n_{COO})/M$, n_O , n_C , n_H and n_{COO} denote the molecular number of oxygen, carbon, hydrogen, carboxyl in one molecular material separately. M is the molecular weight of material.

表2 偶氮四唑非金属盐阳离子上取代基团的净电荷

Table 2 Atomic net charge on substituted groups of azotetrazolate nonmetallic salts

	AFZT	TAGZT	DAGZT	AGZT	GZT
取代基上的平均电荷	-0.1157	0.125772	0.129678	0.137381	0.341865

图1 偶氮四唑非金属盐的氧平衡指数(a)和氧平衡(b)分别与其撞击感度的关系

Figure 1 Relationship between impact sensitivity and oxygen balance exponent OB_{100} (a) or oxygen balance (b) of azotetrazolate nonmetallic salts

对图 1(b)采用非线性最小平方拟合得方程: $y = 5.591E-10 \times \exp(-x/3.190) + 1.377$, R^2 为 0.97, 表明偶氮四唑非金属盐的撞击感度与氧平衡有一定的相关性, 且炸药的撞击感度随其氧平衡的降低呈指数形式衰减。由上可见, 氧平衡对于高氮杂环无氧炸药而言仍是一重要的性能参数, 且可用氧平衡来判断撞击感度的相对大小。

2.2.2 偶氮四唑非金属盐的 E_{LUMO} , E_{HOMO} 和 ΔE 与其撞击感度的关系

分别以 E_{LUMO} , E_{HOMO} 和 ΔE 为横坐标, 撞击感度为纵坐标作图, 结果见图 2。

由图 2 可知, 偶氮四唑非金属盐的撞击能量与 ΔE , E_{LUMO} , E_{HOMO} 没有相关性。利用 ΔE , E_{LUMO} , E_{HOMO} 来预

图2 偶氮四唑非金属盐的 E_{LUMO} (a), E_{HOMO} (b)和 ΔE 与其撞击能量的关系Figure 2 Relationship between impact sensitivity and E_{LUMO} , E_{HOMO} (a) or ΔE (b) of azotetrazolate nonmetallic salts

测炸药的撞击感度是肖鹤鸣等^[21]研究金属叠氮化合物的撞击感度时提出的判据。 N_3^- 失去电子变为 N_3^0 是金属叠氮化合物热分解的速率控制步骤, 因此电子的跃迁难易程度可以判断金属叠氮化合物感度的相对大小。由

于偶氮四唑非金属盐受热分解时^[29], 偶氮四唑阴离子从阳离子中得到质子形成偶氮四唑, 偶氮四唑不稳定快速分解, 电子的跃迁不是偶氮四唑非金属盐热分解的速率控制步骤, 因此偶氮四唑的撞击感度与 ΔE , E_{LUMO} , E_{HOMO} 没有相关性.

2.2.3 偶氮四唑非金属盐阳离子取代基上的净电荷分布与其撞击感度的关系

以 AFZT, TAGZT, DAGZT, AGZT 和 GZT 五种偶氮四唑非金属盐取代基团的净电荷为横坐标, 撞击感度为纵坐标作图, 结果见图 3(由于 AZT 的阳离子与其余几种盐的阳离子结构不同, 为方便讨论, 图 3 中不讨论 AZT).

图 3 偶氮四唑非金属盐的基团净电荷与其撞击能量的关系
Figure 3 Relationship between impact sensitivity and net charge on substituent groups of azotetrazolate nonmetallic salts

由图 3 可知, 偶氮四唑非金属盐的撞击感度随取代基团上的净电荷的减小而增大, 表明偶氮四唑非金属盐阳离子上的电荷分布对撞击感度有明显的影响. 偶氮四唑非金属盐受热时, 偶氮四唑阴离子从阳离子得到质子形成偶氮四唑, 此过程为偶氮四唑非金属盐热分解的引发反应, 因此偶氮四唑非金属盐的撞击感度与阴离子得到质子的容易程度即质子的稳定性有关. 取代基团上所带的电荷即取代基的吸电子能力决定了质子的稳定性, 取代基的吸电子能力越强, 质子越不稳定, 越容易离去, 表现为撞击感度越大. 由表 2 可见, AFZT 分子上的强吸电子基团 N_3 使得 NH_2-C 上 NH_2 的电子偏向 C 原子, 致使 NH_2^+ 的 N 原子上的电子减少, 从而 H^+ 的稳定性变差. GZT, AGZT, DAGZT 和 TAGZT 四种化合物随 NH_2 数目的增加, NH_2 上所带的平均电荷降低, 相对 GZT 分子中的 H 原子而言 NH_2 表现出一定的吸电子效应, 同 N_3 一样使得 H^+ 稳定性变差.

2.3 偶氮四唑非金属盐的热力学参数与其撞击感度的关系

2.3.1 偶氮四唑非金属盐的热分解温度与其撞击感度之间的关系

以热分解温度为横坐标, 撞击感度为纵坐标作图, 结果见图 4.

图 4 偶氮四唑非金属盐的分解温度与其撞击感度的关系
Figure 4 Relationship between impact sensitivity and decomposition temperature of azotetrazolate nonmetallic salts

对图 4 采用非线性最小平方拟合得方程: $y = 0.011 \times \text{EXP}(x/31.927) + 0.362$, R^2 为 0.95, 表明偶氮四唑非金属盐的撞击感度与热分解温度有一定的相关性, 并随其热分解温度的减小而增大. 热分解温度是物质热稳定性的量度之一, 由于炸药撞击时先形成热点, 然后发生热分解, 分解积累的热到一定程度时产生爆炸. 物质的热分解温度越低, 热分解越容易进行, 热积累越快, 越易发生爆炸, 表现为撞击感度越高.

2.3.2 偶氮四唑非金属盐的热分解活化能与其撞击感度之间的关系

以活化能为横坐标, 撞击感度为纵坐标作图, 结果见图 5.

对图 5 采用非线性最小平方拟合得方程: $y = 4.998E-13 \times \text{EXP}(x/6.650) + 3.243$, R^2 为 0.99, 表明偶氮四唑非金属盐的撞击感度与热分解活化能有一定的相关性, 并随其热分解活化能的减小而增大. 物质的热分解活化能增加, 热分解相对困难, 不易形成热积累, 表现为撞击感度降低.

由以上分析可知, 偶氮四唑非金属盐的撞击感度与其氧平衡、热分解温度和热分解活化能有一定的关联性. 表明硝基化合物炸药撞击感度的氧平衡判据和热分解动力学判据同样适用于偶氮四唑非金属盐类化合物. 从理论上研究炸药撞击感度与某些参数之间的相关性时, 需要首先研究此类物质的热分解过程, 找出其热分解的

图5 偶氮四唑非金属盐的分解活化能与其撞击感度的关系

Figure 5 Relationship between impact sensitivity and decomposition activation energy of azotetrazolate nonmetallic salts

速率控制步骤, 只有与此速率控制步骤反应相关的某些参数才可能与其撞击感度相关联。本文中由于偶氮四唑非常不稳定, 形成后立即爆炸, 因此偶氮四唑非金属盐的速率控制步骤为偶氮四唑阴离子得到质子的过程, 在无外界环境如酸碱的影响下, 阳离子上的质子稳定性就决定了其反应的快慢即其撞击感度的大小, 因此, 微观上可用偶氮四唑非金属盐阳离子上的质子稳定性评价其撞击感度, 而分子结构参数如分子总能量、 ΔE , E_{LUMO} 和 E_{HOMO} 等不能用于偶氮四唑非金属盐的撞击感度的评价。宏观上, 由于物质撞击作用下的爆炸是以物质的热分解反应为基础的, 而热分解温度和热分解活化能是物质热分解的特征量, 因此, 可用热分解温度和热分解活化能来关联其撞击感度。

3 结论

(1) 对于高氮无氧杂环化合物偶氮四唑非金属盐, 氧平衡是其撞击感度的评估参数之一, 且其撞击感度随氧平衡的降低而降低。

(2) 偶氮四唑非金属盐的撞击感度与取代基团的净电荷分布有关, 由于 AFZT 叠氮基是强吸电子基团, 使得 AFZT 中的质子最不稳定, 因此撞击感度最大, GZT, AGZT, DAGZT 和 TAGZT 随取代基氨基数目的增加, 取代基团上所带正电荷减小, 使得质子的稳定性减小, 撞击感度增大。

(3) 偶氮四唑非金属盐的撞击感度与热分解温度和热分解活化能有一定的相关性, 且热分解温度和热分解活化能越低, 其撞击感度越高。

(4) 对于偶氮四唑非金属盐, 分子轨道能量 E_{LUMO} , E_{HOMO} 及能级差 ΔE 等不能用于偶氮四唑非金属盐的撞击感度的评价。

References

- 1 Yu, Z.-L.; Wu, X.-Q. *Anhui Chem. Ind.* **2003**, 122, 20 (in Chinese).
(于占龙, 吴晓青, 安徽化工, **2003**, 122, 20.)
- 2 Ren, W.-Z.; Wang, Z.-S. *Practice and Theory of Explosives*, China North Chemical Industries Corp. Beijing, **2001**, pp. 108~116 (in Chinese).
(任务正, 王泽山, 火炸药理论与实践, 中国北方化学工业公司, 北京, **2001**, pp. 108~116.)
- 3 Wang, G.-D.; Liu, Y.-C. *Chin. J. Explos. Propellants* **2007**, 30, 41 (in Chinese).
(王国栋, 刘玉存, 火炸药学报, **2007**, 30, 41.)
- 4 Betsy, M. R.; Jennifer, J. H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1770.
- 5 Betsy, M. R.; Samir, S.; Frank, J. O. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2002**, 583, 69.
- 6 Turker, L. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2005**, 725, 85.
- 7 Zhang, C.-Y. *J. Phys. Chem.* **2006**, 110, 14029.
- 8 Song, X.-S.; Cheng, X.-L.; Yang, X.-D.; He, B. *Propellants, Explos. Pyrotech.* **2006**, 31, 306.
- 9 Mohammad, H. K.; Mohammad, J. *Propellants, Explos. Pyrotech.* **2006**, 3, 161.
- 10 Zhao, J.; Cheng, X.-L.; He, B.; Yang, X.-D. *Struct. Chem.* **2006**, 17, 501.
- 11 Song, X.-S.; Cheng, X.-L.; Yang, X.-D.; Li, D.-H.; Linhu, R.-H. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 150, 317.
- 12 Lemi, T. *J. Energ. Mater.* **2009**, 27, 94.
- 13 Zhang, H.; Cheung, F.; Zhao, F.; Cheng, X.-L. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 1547.
- 14 Wang, R.; Jiang, J.; Pan, Y.; Cao, H.; Cui, Y., *J. Hazard. Mater.* **2009**, 166, 155.
- 15 Mohammad, H. K. *Propellants, Explos. Pyrotech.* **2010**, 35, 175.
- 16 Song, X.-S.; Yu, C.-R.; Linghu, R.-F.; Yang, X.-D. *J. Atom. Mol. Phys.* **2008**, 25, 1357 (in Chinese).
(宋晓书, 余春日, 令狐荣锋, 杨向东, 原子与分子物理学报, **2008**, 25, 1357.)
- 17 Mullay, J. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1987**, 12, 60.
- 18 Haskins, P. J. *Proc. Int. Conf. Res. Primary Explosives* **1975**, 2, 14.
- 19 Song, H.-J.; Yu, B.-H.; Xiao, H.-M. *Chin. J. Chem. Phys.* **2003**, 16, 337 (in Chinese).
(宋华菊, 俞柏恒, 肖鹤鸣, 化学物理学报, **2003**, 16, 337.)
- 20 Song, H.-J. *M.S. Thesis*, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, **2004** (in Chinese).
(宋华菊, 硕士论文, 南京理工大学, 南京, **2004**.)
- 21 Xiao, H.-M.; Li, Y.-F. *The Energetic Band and Electronic Structure of Metals Azide-Sensitivity and Conductivity*, 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—感度和导电性, 科学出版社, 北京, **1996**.)
- 22 Xiao, H.-M.; Chen, Z.-X. *Modern Theory of Tetrazolate*, Science Press, Beijing, **2000** (in Chinese).

- (肖鹤鸣, 陈赵旭, 四唑化学的现代理论, 科学出版社, 北京, **2000**.)
- 23 Xiao, J.-J.; Li, J.-S. *Chin. Energ. Mater. (HanNengCaiLiao)*, **2002**, *10*, 178 (in Chinese).
(肖继军, 李金山, 含能材料, **2002**, *10*, 178.)
- 24 Hiskey, M. A.; Goldman, N.; Stine, J. R. *J. Energ. Mater.* **1998**, *16*, 119.
- 25 Hiskey, M. A.; Chavez, D.; Son, S. *Proceedings 27th International Pyrotechnics Seminar*, Colorado, **2000**, *3*, 14.
- 26 Bucerus, K. *US 5198046*, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *117*, 48576].
- 27 Peng, Y.-L.; Wong, C.-W. *US 5877300*, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 196656].
- 28 Bei, C. *Initiators Pyrotechnics* **1988**, (1), 44 (in Chinese).
(贝茨, 火工品, **1988**, (1), 44.)
- 29 Hammerl, A.; Hiskey, M. A.; Gerhard, H.; Thomas, M. K.; Polborn, K. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3784.
- 30 Chen, Z.-X.; Xiao, H.-M. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 782 (in Chinese).
(陈兆旭, 肖鹤鸣, 高等学校化学学报, **1999**, *20*, 782.)
- 31 Wong, M. W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 391.
- 32 Anderson, M. P.; Uvdal, P. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2937.
- 33 Lian, P.; Lai, W.-P.; Wang, B.-Z.; Ge, Z.-X.; Xue, Y.-Q. *Symposium on Technology of Explosives and Propellants*, Kunming, **2010**, p. 1002 (in Chinese).
(廉鹏, 来蔚鹏, 王伯周, 葛忠学, 薛永强, 2010 年火炸药技术学术研讨会, 昆明, **2010**, p. 1002.)

(A1106234 Sun, H.; Qin, X.)