

文章编号: 1006-9941(2002)04-0178-04

单体炸药撞击感度的理论判别 ——从热力学判据到动力学判据

肖继军¹, 李金山²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 评介了系列爆炸物撞击感度相对大小的量子化学理论判据; 包括“最小键级原理 (PS-BO)”和“最易跃迁原理 (PET)”——热力学判据; 重点介绍“热解引发反应活化能”动力学判据。比较了它们的优劣和适用性。

关键词: 单体炸药; 撞击感度; 热解活化能; 键级; 前线轨道能级

中图分类号: O643.2

文献标识码: A

1 引 言

在外界作用下炸药发生爆炸的难易程度即该炸药的感度,它是炸药的基本属性。探求这一性质与结构之间的关系是人们十分关注的课题。Delpuech 等人^[1-3]首次根据量子化学半经验 CNDO 和 INDO 法计算结果,报道了硝基类炸药(R—NO₂)冲击感度(Shock sensitiveness)与电子结构的关系。他们提出以 $\Delta C^*/l$ 值判别该类化合物冲击感度的相对大小。其中 ΔC^* 为激发态下硝基 N 与键连 C 上净电荷之差, l 是该键的键长。Mullay^[4-5]发现多硝基芳香族化合物和多硝基脂肪族化合物的撞击感度(impact sensitivity)与分子电负性之间的关联。在各种感度中,以机械撞击感度最基本、实验数据最多,研究得也较充分。肖鹤鸣研究小组根据撞击引起热解、起爆源于热解、热解引发起爆以及感度主要与热解引发步骤相关连等基本思想^[6-11],在探讨系列结构相似(硝基类、硝胺类、硝酸酯类、叠氮类和四唑类)爆炸物撞击感度相对大小的理论判别中,一直抓住热解机理:特别是热解引发关键步骤的研究,先后发现并提出了“最小键级原理”(PSBO)、电子“最易跃迁原理”(PET)和“热解引发反应活化能”判据。从前二者的热力学判别发展为后者的化学动力学判别^[9-26]。

2 最小键级原理

对于系列分子结构和热解机理类似的共价型爆炸物,其热解引发键的键级越小,则其撞击感度越大;该键级越大者,则其感度愈小。有趣的是,在多系列爆炸物分子中,热解引发键所具有的键级,在各不同类化学键中往往还是最小的。

证明最小键级原理正确的最早文献见[12]:对于系列苯胺类硝基衍生物,无论是简单的 HMO 方法求得的 π 键级,或者是 SCF-CNDO/2 法求得的 Mulliken 键级或 Wiberg 键级,均证明 TATB 的 C—NO₂ 键键级最大,故而感度最小,而五硝基苯胺的 C—NO₂ 键键级最小,故其感度最大;与实验事实良好相符。对于文中所列 25 种苯胺类硝基衍生物,由理论计算键级给出的热稳定性大小排序,与由基团电子效应和热解反应速率的关系公式所导出的次序完全一致。足见 C—NO₂ 键确实是热解引发键,由该键的键级大小确实可判别其热解的相对难易和撞击感度的相对大小。该文中还指出,键级判据大大优于传统的(比较共轭体系稳定性的)离域能判据。文献[15]报道了关于甲苯和苯酚类硝基衍生物的 CNDO/2 静态计算结果。结果表明:甲苯类硝基衍生物和苯酚类硝基衍生物的各分子中分别以 α -CH 键和 O—H 键的 Mulliken 键级最小(在两系列分子中该二键的双原子作用能最大),预示着 α -CH 和 O—H 键分别为该二系列衍生物的热解引发键;对该二系列衍生物, α -CH 键和 O—H 键的键级排序,分别与它们的实验撞击感度排序平行一致;键级

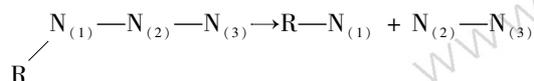
收稿日期: 2002-04-15; 修回日期: 2002-07-04

作者简介: 肖继军(1964-),男,博士,从事高分子物理和分子材料等学科的教研工作,已发表论文近 20 篇。

最小者感度最大;符合最小键级原理,也符合实验事实。

3 电子最易跃迁原理^[10,17,27]

在研究金属叠氮化物结构-性能关系和感度理论判别时,通过 DV-X_α 和 EH-CO 计算发现,对共价型和离子型化合物应有不同的判据。这是因为它们分别遵循不同的热解机理。一般认为,共价型叠氮化物的热解始于 N₍₁₎-N₍₂₎ 键断裂:



Cu(N₃)₂, Hg(N₃)₂ 和 CuN₃ 均为共价型金属叠氮化物,它们的 N₍₁₎-N₍₂₎ 键级计算值依次为 0.943, 1.017 和 1.272,所以按最小键级原理,可推断三者的感度排序为 Cu(N₃)₂ > Hg(N₃)₂ > CuN₃,与实验事实一致^[28]。

另一方面,离子型金属叠氮化物的热解机理为:



其中 N₃⁻ 失去电子变为 N₃⁰ 是决定速率的关键步骤。据此,对系列离子型金属叠氮化物,通过计算和比较它们的电子结构,一般只需考察其前沿轨道能级差 ΔE(E_{LUMO}-E_{HOMO}),若能级差 ΔE 较小,则电子较易从 HOMO 向 LUMO 跃迁,从而易于引发热解和起爆。通常将此判据称为电子“最易跃迁原理”(PET)。即 ΔE 越小,电子最易跃迁,则其感度最大。以此原理很容易阐明诸多实验事实:如碱金属叠氮化物钝感、重金属叠氮化物敏感;不但给出中性叠氮化物,而且给出阳离子空位体系和 Pb(N₃)₂ 掺杂体系的合理感度理论排序。

4 热解引发反应活化能判据^[18-25,29-30]

随着计算条件的改善,对热解机理和感度的静态研究发展为动态研究。由于采用非限制 Hartree-Fock (UHF) 方案,故使计算热解均裂(生成两个自由基)反应求得活化能的 AM1 和 PM3 MO 方法得以首次成功推行^[18]。对含-NO₂ 的简单模型物 [CH₃NO₂; H₂NNH₂; CH₃HNNH₂; (CH₃)₂NNH₂; CH₃ONO₂],以及对苯、苯胺、苯酚和甲苯的 4 个系列的硝基衍生物的系统计算,发现热解引发反应活化能(E_A)与它们的实验撞击感度之间存在平行或线性关系:E_A 越小,感度越大。故而建议了“热解引发反应活化能”判据,借以阐

明和预测系列结构相似爆炸物撞击感度的相对大小^[18]。因为这些热解反应都是断裂反应物的 R-NO₂ 键或 O-H 键(苯酚类硝基衍生物)或 α-CH 键(甲苯硝基衍生物)——热解引发键,所以计算所得反应物的热解引发键的键级与断裂这些键的反应活化能之间也存在平行或线性关系。在这里,三者(热解引发反应活化能、引发键键级和实验撞击感度)之间存在平行(或线性)关系,有力地证明“最小键级原理”(静态判据)和“热解引发反应活化能”(动态判据)对于判别热解难易和感度大小是等效的。当这些思想和方法被推广用于系列硝酸酯衍生物和系列叠氮化物时,也取得了良好的结果和结论^[23-25]。

然而,当研究四唑衍生物及其金属配合物的结构-性能关系,以半经验 MO(如 AM1 或 PM3)或严格的 ab initio 和 DFT 方法寻求其撞击感度理论判别时,出现了新的问题和矛盾。对前人^[31-39]给出的实验数据,如英国炸药研究与发展中心(EDRE)提供的 5-取代四唑及其金属配合物的感度与 5-位取代基(R)相关的撞击感度大小排序: R = CH₃ ≈ C₆H₅ < NH₂ < H <



尽管用多种理论指标相关联,如以键长、键级、原子或基团上电荷以及基团电负性等静态局域结构参数,均不能较好地阐明和概括实验感度和排序,亦即找不到感度与静态理论指标之间的规律性联系。

究其原因,主要因为四唑化合物的热解涉及共轭环骨架键的断裂,其引发反应(热解决定步骤)是断裂键,使环状反应物变为链状产物(叠氮化合物):

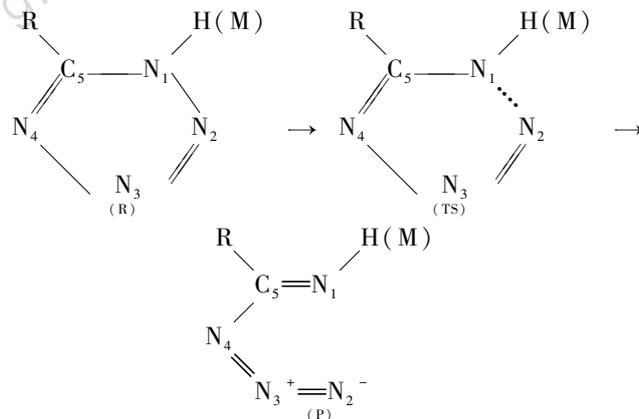


图1 四唑衍生物及其金属配合物的热解引发反应
(M 代表金属原子, R 代表取代基)

Fig. 1 Thermal initiating decomposition reaction for tetrazole derivative and their metal complex
(M: metal atom, R: substitute group)

在此情况下,只有以热解开环引发(起爆)步骤的

活化能为判据,才能成功地统一地用于判别四唑衍生物及其金属配合物撞击感度的相对大小^[11, 29~30]。

值得指出的是,对系列四唑化合物,热解引发键的(N_1-N_2)键级大小与断裂该键的开环反应活化能,以及与它们的实验撞击感度之间并不具有平行递变关系,亦即“最小键级原理”在此并不适用: N_1-N_2 键级最小的四唑化合物并不具有最大的感度。

由此可见,“热解引发反应活化能”动力学判据更具有普适性。仅当该反应为典型的单键键连原子间的断裂反应时(如对系列苯、苯胺、苯酚和甲苯的硝基衍生物,只断开 $-C-NO_2$ 、 $-O-H$ 和 $\alpha-C-H$ 键,苯环骨架并不变),“最小键级原理”(PSBO)热力学局域结构判据才与“热解引发反应活化能”动力学判据等效。

当然,热力学判据 PSBO 和 PET(最易跃迁原理)具有简单、方便的优点,只需进行系列结构相似爆炸物的结构优化静态计算即可。而从热解机理计算(热解引发反应步骤的确立和活化能计算)求得动力学判据则要复杂、麻烦和困难得多。在实际应用中,我们要全面分析比较,按不同需求和不同条件来选取不同的判据。

参考文献:

- [1] Delpuech A, Cherville. Relation between shock sensitivity of secondary explosives and their molecular electronic structure, I. Nitroaromatics and Nitramine[J]. Propellants and Explosives, 1978,3: 169.
- [2] Delpuech A, Cherville. Relation between shock sensitivity of secondary explosives and their molecular electronic structure, II. Nitrate Esters[J]. Propellants and Explosives, 1979,4: 121.
- [3] Delpuech A, Cherville. Relation between shock sensitivity of secondary explosives and their molecular electronic structure, III. Influence of Crystal Environment[J]. Propellants and Explosives, 1979,4: 61.
- [4] Mullay J. Relationships between impact sensitivity and molecular electronic structure [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1987,12: 60.
- [5] Mullay J. A relationship between impact sensitivity and molecular electronegativity[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1987,12: 121.
- [6] Bowden F P, Yoffe A D. Initiation and Growth of Explosives in Liquids and Solids [M]. Cambridge University Press, Cambridge, 1952.
- [7] I Bowden F P, Yoffe A D. Fast Reactions in Solids[M]. Butterworth Scientific Publications, London,1958.
- [8] Chaudhri M M. Stab-ination of explosions[J]. Nature (London), 1976, 263: 121.
- [9] 肖鹤鸣著. 硝基化合物的分子轨道理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993.
- [10] 肖鹤鸣,李永富著. 金属叠氮化物的能带和电子结构——感度和导电性[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [11] 肖鹤鸣,陈兆旭著. 四唑化学的现代化学理论[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [12] 肖鹤鸣,王遵尧,姚剑敏,等. 芳香族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究, I. 苯胺类硝基化合物[J]. 化学学报,1985,43: 14.
- [13] 肖鹤鸣,王遵尧. 芳香族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究, II. 由 π 键级估算键离解能[J]. 兵工学报,1986,3: 58.
- [14] 肖鹤鸣,冯蓓雷,孙勇. 芳香族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究, III. 双原子作用能和离域能[J]. 爆炸与冲击,1986,6: 253.
- [15] 肖鹤鸣,李永富,冯蓓雷. 芳香族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究, IV. 甲苯和苯酚类硝基衍生物[J]. 华东工学院学报,1988,2: 21.
- [16] 唐泽华,肖鹤鸣. 多硝基甲烷 Mannich 碱稳定性的理论研究[J]. 化学学报,1991,49: 660.
- [17] 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[J]. 中国科学(B),1995 38(5): 538.
- [18] XIAO He-Ming, FAN Jian-Fen, GONG Xue-Dong. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (1) Simple model molecules containing NO_2 group [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1997, 22: 360.
- [19] FAN Jian-Fen, XIAO He-Ming. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (2) Nitro Derivatives of Benzene [J], J. Mol. Struct(Theochem), 1996,365(2,3): 225.
- [20] XIAO He-Ming, FAN Jian-Fen, GU Zi-Ming, et al. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (3) Nitro derivatives of aminobenzenes [J]. Chemical Physics, 1998,226(1,2): 15.
- [21] FAN Jian-Fen, GU Zi-Ming, XIAO He-Ming, et al. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (4) Nitro derivatives of phenols [J]. J. Phys. Org. Chem., 1998, 11: 177.
- [22] GU Zi-Ming, FAN Jian-Fen, XIAO He-Ming. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (5) Nitro derivatives of methylbenzene [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2000,16: 21.
- [23] 贡雪东,肖鹤鸣. 一元硝酸酯热解反应的理论研究 [J]. 物理化学学报,1997,13(1): 36.

- [24] 贡雪东, 肖鹤鸣. 多元硝酸酯热解反应的理论研究[J]. 物理化学学报, 1998, 14(1): 33.
- [25] GONG Xue-Dong, XIAO He-Ming. Quantum chemical studies on the structures, properties and decomposition of the azide Derivatives of trinitrobenzenes[J]. Chinese J. Chem., 1998, 16(4): 311.
- [26] Owens F J. Calculation of energy barriers for bond rupture in some energetic molecules[J]. J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 1996, 370: 11.
- [27] 肖鹤鸣, 李永富, 钱建军. 碱金属和重金属叠氮化物感度和导电性的理论研究[J]. 物理化学学报, 1994, 10(3): 235.
- [28] Fair H D, Walker R F. Energetic Materials 1, Physics and Chemistry of the Inorganic Azides[M]. New York and London: Plenum Press, 1997.
- [29] CHEN Zhao-Xu, XIAO He-Ming, YANG Shu-Lin. Theoretical investigations on the impact sensitivity of tetrazoles and their metal salts[J]. Chemical Physics, 1999, 250: 243.
- [30] CHEN Zhao-Xu, XIAO He-Ming. Impact Sensitivity and Activation Energy of Pyrolysis for Tetrazole Compounds[J]. Inter. J. Quantum Chem., 2000, 79: 350.
- [31] Schroeder M A, Makino R C, Tolles W M. Quantum-Mechanical studies on chemical reactivity and ballistic chemistry. I. CNDO/2 calculations on pyrrole and its aza derivatives[R]. AD-736371, 1971.
- [32] Schroeder M A. Quantum-Mechanical studies on chemical reactivity and ballistic chemistry. II. Substituent effects of azolyl groups[R]. AD-736843, 1971.
- [33] Schroeder M A, Makino R C. Quantum-Mechanical studies on chemical reactivity and ballistic chemistry. IV. CNDO/2 calculations on azolium cations and on the zwitterions resulting from their deprotonation[R]. AD-755521, 1972.
- [34] Schroeder M A. Quantum-Mechanical studies on chemical reactivity and ballistic chemistry. V. Correlation of observed thermal stabilities and impact sensitivities for N-picrylazole derivatives with INDO oxidation energies[R]. AD-771118, 1973.
- [35] Schroeder M A, Henry R A. Quantum-Mechanical studies on chemical reactivity and ballistic chemistry. VII. Semiempirical molecular orbital calculations and experimental studies on relative chemical reactivities of isomeric tetrazole derivatives[R]. AD-A107288, 1981.
- [36] Bates L R. The potential of tetrazoles in initiating explosives systems[A]. 13th Proc. Symp. Explos. Protech. [C]. 1986. III 1 - III 10.
- [37] Bates L R, Jenkins J M. Search for new detonants[A]. Proceedings of the international conference on research in primary explosives[C], 1975, 2: 12.
- [38] Tarver C M, Goodale T C, Cowperthwaite M, et al. Structure/Property correlations in primary explosives[P]. AD-A044714, 1977.
- [39] Haskins P J. Electronic structure of some explosives and its relationship to sensitivity[A]. Proceedings of the international conference on research in primary explosives [C]. 1975, 2: 14.

Theoretical Identification for Impact Sensitivity —from Thermodynamic Judge to Kinetic Judge

XIAO Ji-jun¹, LI Jin-shan²

(1. Institute of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The theoretical judges of relative magnitude of impact sensitivity by means of quantum-chemical calculations for a series of explosive compounds have been reviewed, including the principle of the smallest bond order, the principle of the easiest transition for electron, and specially the kinetic judge — the activation energy of the initiation thermodecomposition reaction. These judges were compared for their advantages, shortcomings and their application range.

Key words: monomer explosive; impact sensitivity; activation energy of thermodecomposition reaction; bond order; energy level of frontier orbital