

文章编号: 1006-9941(2006)06-0425-04

FOX-7 热分解起始机理及 NO₂ 对其催化效应的理论研究

宗和厚, 黄奕刚, 舒远杰, 王新峰

(中国工程物理研究院化工材料所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 在 B3LYP/6-31G(d, p)、MP4(SDTQ)/6-31G(d, p)、G3MP2B3 等多种水平下计算了 FOX-7 的两种有分歧的起始热分解方式反应物、中间体和过渡态的能量, 并以高水平的 G3MP2B3 方法得到的能量为准, 计算了硝基断裂反应和异构化反应在温度范围 250 ~ 3300K 下的速率常数。结果表明, 在高温下 FOX-7 的主要起始热分解方式是 C—NO₂ 键断裂, 与从头算分子动力学模拟结果相一致。探讨了 FOX-7 分解生成的 NO₂ 对 FOX-7 分解的影响, 计算结果表明, 有 NO₂ 存在时, 分解能垒会降低, FOX-7 的分解会加速。

关键词: 物理化学; 热分解; FOX-7; 理论研究; 速率常数; 催化效应

中图分类号: TJ55; O641

文献标识码: A

1 引言

多年来人们不断努力寻找综合性能良好的新炸药。FOX-7(1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯)是1998年合成出的新的高能低感炸药,它的爆轰性能与RDX接近,而感度却低于TNT^[1-3]。由于其具有良好的综合性能,因此受到人们的普遍关注。对其性能的研究是实际应用的重要基础。目前,在合成、晶体结构^[4-7]及热分解^[3,8]实验方面开展了较多的工作,但相关理论研究非常少。对FOX-7的热分解机理的理论研究主要是根据与之相似的炸药的分解方式猜测其分解路径从能量的角度进行了计算^[9-11]。笔者等^[12]曾运用从头算分子动力学模拟和密度泛函相结合的方法计算了FOX-7的热分解过程,在B3LYP/6-31G(d, p)水平下计算了三种主要起始分解方式的速率。本研究使用高水平的量子化学方法进一步从反应速率的角度证明在高温下C—NO₂键断裂是FOX-7的主要起始热分解方式。由于FOX-7分解首先会产生NO₂,因此本研究还探讨了分解产物NO₂对FOX-7分解的影响。

2 计算方法

2.1 电子结构及能量计算

用 Gaussian98 程序^[13]在 B3LYP^[14-16]/6-31G(d, p)水平上,全参数优化了 FOX-7、NO₂ 及 FOX-7 主要热分解反应的势能面上各驻点的几何结构,并采用自

然键轨道(NBO)理论分析了 FOX-7 的键级和原子电荷。在相同水平下进行了频率计算,通过频率分析得到了零点能(ZPE)并确认了过渡态和极小点。使用内禀反应坐标(IRC)方法得到具有过渡态的硝基异构化的最小能量途径(MEP),而对没有过渡态的C—NO₂键断裂过程使用开壳层方法通过势能面扫描获得C—N键断裂的MEP。在B3LYP/6-31G(d, p)优化的结构基础上进行G3MP2B3高精度的能量计算。由于过渡态的G3MP2B3能量只能按其组合方法分步进行,得不到经验值,为了使硝基断裂能和异构化能垒具有可比性,G3MP2B3能量均不含经验值,它的能量精度虽比直接的G3MP2B3方法有所降低,但比QCISD(T)/6-31G(d)计算得到的能量精度高^[17]。在含有自由基的断键反应中,分别计算了它们二重态和四重态的结构和能量,由于四重态的能量都比二重态的能量明显要高,因此在研究中均把自由基作为二重态来研究。

2.2 反应速率常数计算

对势能面上没有过渡态的C—N键断裂反应使用了微正则过渡态理论(μVT)^[18,19]。对势能面上有过渡态的异构化反应用过渡态理论(TST)^[18]。所有的速率常数计算均用Vklab^[20]程序计算完成。

3 结果与讨论

3.1 FOX-7 的结构分析

图1为FOX-7全优化后的键长,自然键轨道(NBO)分析的键级和原子电荷。键上所标是键长和键级,原子上标的为所带电荷。可以看出硝基中N与C原子之间的键是典型的单键。由于硝基中O原子与氨基氢原子距离较近(图中虚线所示,距离为0.1780 nm),

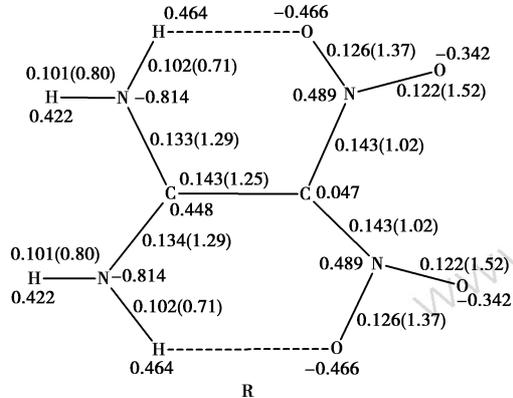
收稿日期: 2006-07-06; 修回日期: 2006-08-31

基金项目: 国家自然科学基金-中物院NSAF联合基金资助(No. 10576030)

作者简介: 宗和厚(1975-)女,硕士研究生,从事含能材料理论研究。

通讯联系人: 舒远杰,研究员, e-mail: syjfree@sina.com

热分解时,可能会发生 H 转移。当 FOX-7 与 NO_2 相遇时,由于 FOX-7 的 H 带正电荷,因而 NO_2 上带负电的 O 原子极有可能会攻击氨基上的 H 而发生反应。



The numbers on the bond are length and bond order, atom charge is marked beside each atom

图1 FOX-7 的优化结构

Fig.1 Optimized structure for FOX-7

3.2 硝基断裂和异构化的速率常数

由分子动力学模拟和 B3LYP/6-31G(d, p) 能量水平下的速率常数计算结果^[18]可知,高温下,气相 FOX-7 的主要起始热分解方式是 C— NO_2 键的断裂。但 Asta Gindulyte 等人^[9]认为异构化反应是最主要的起始分解方式,为了更进一步弄清事实,本研究用高精度计算了反应物和产物的能量,两种起始分解方式见图 2,优化得到的结构式的键长标在相应结构的键上。两种反应的势能变化见图 3。

图 3 中的反应能垒分别是由不同计算水平下经零点能校正的各点能量值计算所得,可以看出,不同计算水平对断裂能和异构化能垒计算存在一定的差异,若以较高水平的 G3MP2B3 能量为标准,密度泛函方法 B3LYP/6-31G(d, p) 明显低估了断裂能而高估了异构化的能垒(差值分别大约为 16, -10 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),而 MP4(SDTQ)/6-31G(d, p) 计算得到的结果差异明显要小(分别相差大约 4, -8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

本研究以较高水平的 G3MP2B3 方法为准,得到 G3MP2B3 水平下的硝基断裂能为 295.7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,异构化反应能垒为 240.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。以此计算得到的 C— NO_2 键断裂和异构化反应速率常数见图 4。

从图 4 可以看出,在高温(高于 1100 K)时,硝基断裂反应的速率比异构化反应高 10 倍以上。低温(低于 500 K)时,异构化反应比硝基断裂速率快得多,是主要的起始热分解方式。这可能是由于随着温度的升高,异构化反应需要克服的熵比断键反应的要大。

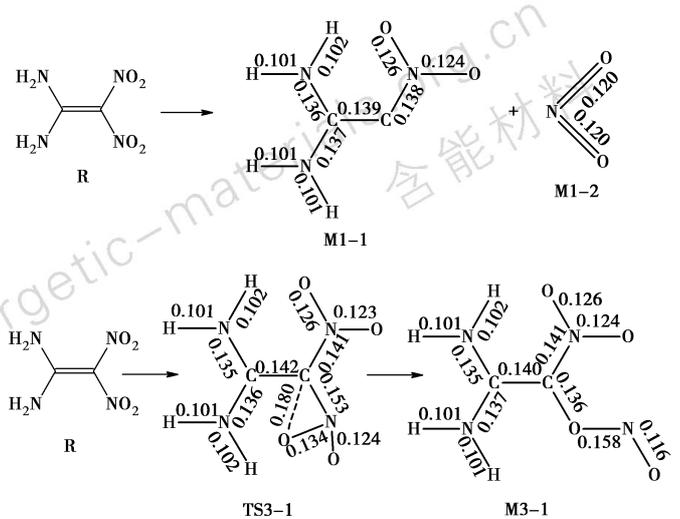


图2 FOX-7 的两种起始分解方式示意图

Fig.2 Schematic diagram of the initial decomposition of FOX-7

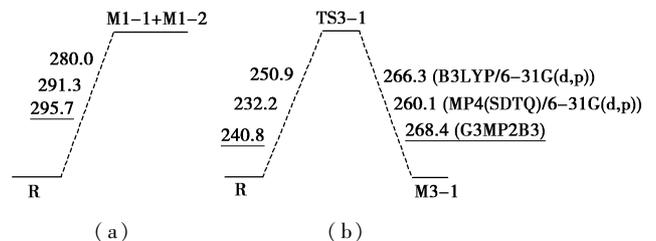


图3 C— NO_2 断裂(a)和异构化反应(b)过程的相对能量

Fig.3 Relative energy of C— NO_2 cleavage (a) and nitro-to-nitrite rearrangement (b)

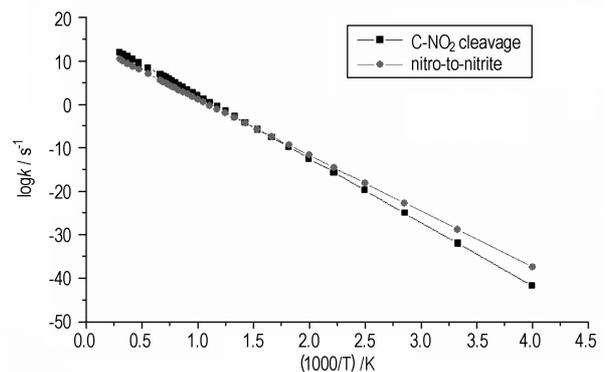
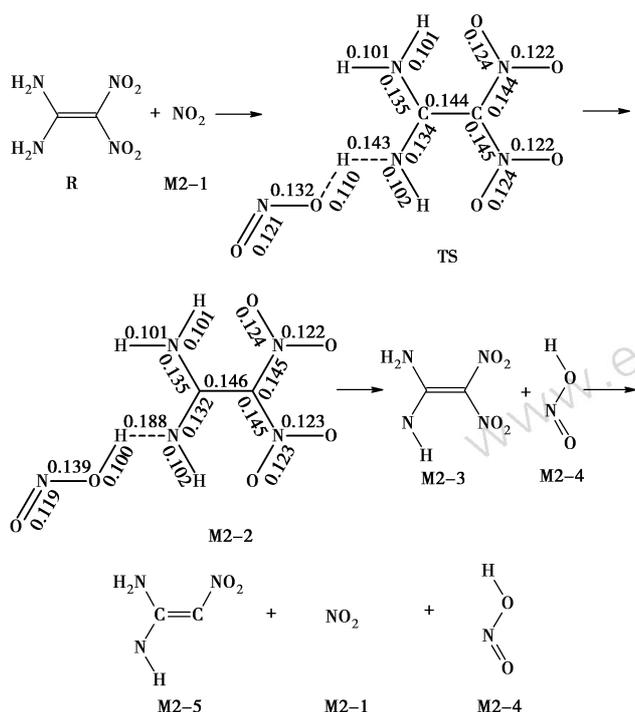
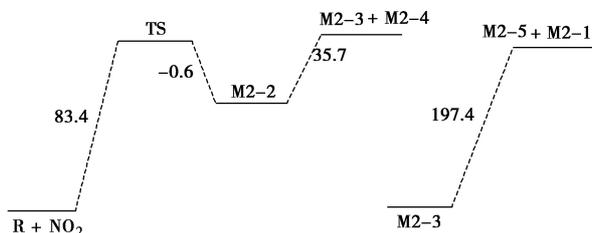


图4 在 G3MP2B3 水平下计算得到的 C— NO_2 断裂和异构化反应的速率常数

Fig.4 The rate constants for C— NO_2 cleavage and nitro-to-nitrite rearrangement at G3MP2B3 energy level

3.3 NO_2 对 FOX-7 热分解的催化效应

通过计算发现 NO_2 和 FOX-7 会发生反应, NO_2 进攻 FOX-7 上的 H 生成 HONO,FOX-7 少一个氢即成为一个自由基。反应示意图见图 5,优化得到过渡态 TS 及中间体 M2-2 的键长标在相应的键上。势能变化图见图 6。

图5 NO₂ 作用下 FOX-7 分解的示意图Fig. 5 Schematic diagram of decomposition of FOX-7 under the action of NO₂图6 FOX-7 在 NO₂ 催化作用下反应过程的相对能量Fig. 6 Relative energy of FOX-7 decomposition under the action of NO₂ (in kJ · mol⁻¹)

从图5可以看出,FOX-7 在 NO₂ 作用下的反应相当于 NO₂ 起了催化作用,产物中仍有相同数量的 NO₂。图6为 B3LYP/6-31G(d, p) 计算水平下经过零点能校正的相对能量,很显然 NO₂ 的存在使 FOX-7 分解的能垒相对于 FOX-7 直接分解有明显减小。FOX-7 在 NO₂ 的作用下分解的速率控制步骤应该是能垒最大的 M2-3 断裂硝基生成 M2-5 和 NO₂ 的过程。

从 NO₂ 进攻 FOX-7 后生成的过渡态 TS 的结构可以看出,FOX-7 的氨基氢和氮之间的键长被拉长,在生成物方向,M2-2 中的 H 和 N 的距离比过渡态的更大,随着反应进行,NO₂ 将拉下 FOX-7 的一个氢,生成 M2-3 和 M2-4。M2-3 中硝基断裂能在 B3LYP/6-31G

(d, p) 下为 197.4 kJ · mol⁻¹。

较高精度的能量计算方法 G3MP2B3 得到 C—NO₂ 键断裂能为 296.5 kJ · mol⁻¹,比 B3LYP/6-31g(d, p) 下的计算值约大 16 kJ · mol⁻¹。较高水平的计算方法 CCSD(T)/6-31g(d, p) 的 C—NO₂ 键断裂能为 287.5 kJ · mol⁻¹,MP4(SDTQ)/6-31g(d, p) 计算水平下断裂能为 291.3 kJ · mol⁻¹。

在 B3LYP/6-31G(d, p) 下 FOX-7 的硝基直接断裂的能垒比有 NO₂ 作用下最大能垒高大约 82.6 kJ · mol⁻¹ (经零点能校正后分别为 280.0 kJ · mol⁻¹ 和 197.4 kJ · mol⁻¹)。为了得到高精度的 NO₂ 作用下的最大能垒,分别计算了最小点 M2-3、M2-5 和 M2-1 的 G3MP2B3 能量,得到 M2-3 硝基断裂能为 197.4 kJ · mol⁻¹,比相同水平下 FOX-7 直接硝基断裂能 296.5 kJ · mol⁻¹ 约小 100 kJ · mol⁻¹。而且由于中间体 M2-3 是一个自由基,它的其它方式的分解比稳定的 FOX-7 分子分解也会快一些。

4 结论

在不同水平下计算了 FOX-7 的 C—NO₂ 键断裂和异构化反应的能垒,并用较高水平计算方法 G3MP2B3 得到的能量,计算了这两种最可能的起始分解反应的反应速率常数。结果表明,在高温(高于 1100 K)下,FOX-7 主要起始热分解方式是 C—NO₂ 键断裂产生 NO₂,在低温(低于 550 K)下,是异构化反应。NO₂ 对 FOX-7 的分解有催化作用。NO₂ 进攻 FOX-7 的 H,生成 HONO,使 FOX-7 失去一个氢,其硝基断裂能比 FOX-7 的硝基断裂能在 G3MP2B3 水平计算下低 100 kJ · mol⁻¹,从而加速 FOX-7 的分解。

参考文献:

- [1] B JANZON, H BERGMAN, C ELDSATER, et al. FOX-7: a novel, high performance, low-vulnerability high explosive for warhead application[A]. 20th International Symposium on BALLISTICS[C], Orlando, USA, 2003.
- [2] Y N MATYUSHIN, G T AFANASEV, V P LEVEDEV, et al. TATB and FOX-7: thermochemistry, performance, detonability, sensitivity [A]. 34th international Annual Conference of ICT[C], Karlsruhe, Germany, 2003.
- [3] H OSTMARK, A LANGLET, H BERGMAN, et al. FOX-7: a new explosive with low sensitivity and high performance[A]. 11th international Symposium on Detonation [C], Snowmass, Colorado, USA, 1998: 807 - 812.
- [4] Bemm U, Östmark H. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene: a novel energetic material with infinite layers in two dimensions[J]. *Acta Crystallogr, Sect C: Cryst Struct Commun*, 54, 1997(1998).

- [5] Dan C Sorescu, Jerry A Boatz, Donald L. Thompson. Classical and quantum-mechanical studies of crystalline FOX-7(1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethylene) [J]. *J Phys Chem, A* 2001, 105, 5010 – 5021.
- [6] 蔡华强, 郁为飞, 田野, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成研究[J]. *含能材料*, 2003, 11(1): 1 – 3.
- CAI Hua-qiang, YU Wei-fei, TIAN ye, et al. The synthesis study of 1, 1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(1): 1 – 3.
- [7] 蔡华强, 舒远杰, 郁为飞, 等. FOX-7 的合成和反应机理研究[J]. *化学学报*, 2004, 62(3): 295 – 301. CAI Hua-qiang, Shu Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. The synthesis and reaction mechanism of FOX-7 [J]. *ACTA CHIMICA SINICA*, 2004, 62(3): 295 – 301.
- [8] V P Sinditskii, A L Levshenkov, V Y Egorshv, et al. Study on Combustion and Thermal Decomposition of 1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) [A]. 8th International Seminar EUROPYRO 2003 [C], Saint Molo, France, 2003.
- [9] Asta Gindulyte, Lou Massa. Proposed Mechanism of 1,1-Diamino-Dinitroethylene Decomposition: A Density Functional Theory Study [J]. *J Phys Chem, A* 1999, 103: 11045 – 11051.
- [10] Helen Dorsett. Computational Studies of FOX-7, A New Insensitive Explosive [J]. DSTO-TR-1054.
- [11] M M Kukulja, S N Rashkeev, F J Zerilli. *Ab initio* calculations of the electronic structure of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Shock compression of condensed Matter*, 2003.
- [12] Hehou Zong, Yuanjie Shu, Yigang Huang, et al. Theoretical Study on the decomposition of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [A]. *New Trends in Research of Energetic Materials Proceeding of the IX Seminar [C]*, Czech Republic, 2006.
- [13] M J Frisch, G W Trucks, H B Schlegel, et al. Gaussian 98, Revision D. 3 [CP]. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [14] A D Becke. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange [J]. *J Chem Phys* 1993, 98: 5648.
- [15] C Lee, W Yang, R G Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785.
- [16] B Miehlich, A Savin, H Stoll, et al. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr [J]. *Chem Phys Lett*, 157 (1989) 200.
- [17] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Gaussian-3 theory using reduced Møller-Plesset order [J]. *J Chem Phys*, 1999, 110 (10): 4703 – 4709.
- [18] D G Truhlar, B C Garrett, S J Klippenstein. Current status of transition-state theory [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 12771.
- [19] W L Hase. Some Recent Advances and Remaining Questions Regarding Unimolecular Rate Theory [J]. *Acc Chem Res*, 1998, 31: 659.
- [20] S Zhang, T N Truong. VKLab Version 1.0 [DB], 2001.

Theoretical Study on the Initial Thermal Decomposition and Catalysis Effects of NO₂ on FOX-7

ZONG He-hou, HUANG Yi-gang, SHU Yuan-jie, WANG Xin-feng

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: B3LYP/6-31G(d, p), MP4(SDTQ)/6-31G(d, p) and G3MP2B3 methods were used to calculate the energy of the decomposition species of FOX-7. Based on the energy obtained by G3MP2B3 method, the rate constants of C—NO₂ cleavage and nitro-to-nitrite rearrangement were calculated in the temperature range of 250 – 3300 K. It is found that C—NO₂ cleavage is the dominant initial thermal decomposition step at high temperature which is consistent with the conclusion based on *ab initio* molecular dynamics simulation. The effects of NO₂ on the FOX-7 decomposition were investigated. Results show that the decomposition energy barrier becomes lower when NO₂ reacts with FOX-7.

Key words: physical chemistry; thermal decomposition; FOX-7; theoretical study; rate constant; catalysis effect



《含能材料》被美国剑桥科学文摘收录

2006年,《含能材料》经评估被美国《剑桥科学文摘:材料信息》收录。

美国剑桥科学文摘(Cambridge Scientific Abstracts, CSA)由美国 Cambridge Scientific Abstracts 公司出版,包含有 60 多个数据库,2300 多万条记录,覆盖水科学与海洋学、生物科学与生物多样性,计算机科学与各工程学科、环境科学、材料科学以及社会科学。目前 CSA 向全世界 1500 多家机构提供服务。该数据库的检索结果为文献的题录及文摘信息。

《含能材料》被 CSA 收录,将会让更多的科技工作者认识《含能材料》、利用《含能材料》,也将会进一步促进《含能材料》参与国际学术交流。