

文章编号: 1006-9941(2008)04-0368-08

四氢双环戊二烯硝基衍生物的热力学性质 与爆轰性能的理论研究

宋婧¹, 李春迎², 杨建明², 吕剑², 王文亮¹

(1. 陕西省大分子科学重点实验室, 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 在 B3LYP/6-31G 水平上对四氢双环戊二烯(THDCPD)的系列硝基衍生物进行了几何构型优化和振动频率计算, 并采用统计热力学原理求得不同温度下的热容及焓。通过设计等键反应, 获得了各衍生物的标准生成焓。用 Monte-Carlo 方法和自编程序, 基于 $0.001 e \cdot \text{bohr}^{-3}$ 等电子密度面所包围的体积空间求得分子平均摩尔体积和理论密度。以理论计算得到的密度和标准生成焓为基础, 用 Kamlet-Jacobs 方程估算标题物的爆速和爆压。计算结果表明, THDCPD 硝基衍生物的总能量与硝基数目有很好的线性相关性, 且桥式异构体衍生物的稳定性的普遍高于挂式; 预计其热解引发键始于 C—N 键, 而不是骨架 C—C 键的均裂; 其焓随温度升高急剧增大, 而热容随温度上升其增幅则逐渐减小; 随衍生物中硝基数目增多, 其爆速和爆压等计算值迅速增大。

关键词: 物理化学; 四氢双环戊二烯(THDCPD); 硝基衍生物; 密度泛函理论; 热力学性质; 爆速; 爆压

中图分类号: TJ55; O641

文献标识码: A

1 引言

自 1959 年 Hyman 等首次合成双环戊二烯(DCPD)后, 以这类化合物为母体进行人工合成高碳氢比、高密度多环烃类化合物的探索成为活跃的研究领域^[1]。DCPD 加氢产物四氢双环戊二烯(THDCPD)是目前应用最广的液体燃料, 其中挂式异构体 *exo*-THDCPD 是高能密度火箭燃料如 JP-10 的主要组成物。若在 THDCPD 环状骨架上再引入高能基团, 有望使其成为高能量密度材料(HEDM), 因此对 THDCPD 及相关衍生物的物理、化学等性质已进行了较为广泛的研究。在实验方面, James 等^[2]对 THDCPD 的汽化焓和升华焓进行过系统的测定, Boyd 等^[3]测定了纯桥式 THDCPD 异构体的气相生成焓、热容、汽化焓以及凝固焓, Moynihan 等^[4]曾报道了挂式构体的物理性质。在理论方面, 南京理工大学肖鹤鸣等^[5-9]曾用量子化学理论方法对各类高能量密度材料的电子结构、热力学性质、爆轰特性进行了大量细致的研究, 建立了系统可靠的计算方法, 获得与实验值较为吻合的结果, 其他学者也曾用理论计算方法分别对三均三嗪类衍生物

物^[10-11]、苯的含氮等电子体^[12]、FOX-7^[13]和 TATB^[14]等化合物进行研究。但上述理论研究主要集中在笼状高能化合物、环杂硝胺化合物以及高氮含能化合物方面, 而对四氢双环戊二烯等多环烃类化合物的研究甚少, 更未见关于 THDCPD 硝基衍生物结构与性质理论预测研究的报道。本文以 THDCPD 为骨架, 采用硝基取代部分氢原子, 设计了 26 个未知的硝基衍生物, 在 B3LYP/6-31G 水平上对这些 THDCPD 硝基衍生物进行了理论计算研究。通过设计等键反应, 获得了这些衍生物的标准生成焓($\Delta_f H^\theta$), 并结合 NBO 方法分析了各异构体的相对稳定性。基于统计热力学原理, 计算了不同温度下的热容(C_p)与焓(H_m), 分别拟合给出热力学函数 C_p 与 H_m 随温度变化关系式, 预测了这类化合物的爆速(D)和爆压(p), 以期设计 HEDM 和标题物的实验研究提供参考。

2 计算原理和方法

2.1 结构优化

已有研究表明^[15], B3LYP 方法和等键反应在含能材料研究中可以提供合理的几何参数和较准确的生成焓等信息。综合考虑研究体系与计算成本等因素, 本文用 B3LYP 方法, 在 6-31G 基组水平上对 THDCPD 系列硝基衍生物的几何结构进行了全优化, 经振动频率分析确证优化构型为势能面上极小点(无虚频), 得到分子的总能量 E 和焓 H^θ 。母体 THDCPD 的碳原子编号见 Scheme 1, 文中其余图及表内各衍生物的取代基位置与 Scheme 1 编

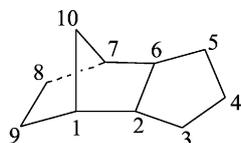
收稿日期: 2008-01-17; 修回日期: 2008-03-03

基金项目: 陕西省自然科学基金(No. 2006B12)资助项目

作者简介: 宋婧(1982-), 女, 在读研究生, 主要从事含能材料性质的理论计算研究。

通讯联系人: 王文亮(1957-), 男, 教授, 博士生导师, 从事量子化学理论与应用、无机材料合成方面的研究。e-mail: wlwang@snnu.edu.cn

号相同,例如,3,4^{en}和3,4^{ex}分别代表桥式(endo)和挂式(exo)THDCPD的3,4号位置H被硝基取代后的衍生物。



Scheme 1

2.2 热力学性质计算

$\Delta_f H^\theta$ 及热容 C_p 等热力学性质和爆速和爆压等爆轰性能对设计新型高能材料具有重要价值,因此估算材料的热力学与爆轰性能参数在理论与实践均具有重要的意义。等键反应是计算化合物生成焓的成功方法,在等键反应中,体系各类型键的数目相等,反应物和产物电子环境相近,故由电子相关能造成的误差可互相抵消^[16],由此获得的 $\Delta_f H^\theta$ 有较高的准确度。为了保持反应物和生成物的电子环境相似,设计的等键反应应不破裂标题物反应物分子的环状骨架。选取母体 THDCPD 为参考物质,设计如下等键反应对 THDCPD 的各种硝基衍生物的 $\Delta_f H^\theta$ 进行了计算。



上述等键反应的反应焓 $\Delta_f H^\theta$ 既可以从 B3LYP/6-31G 方法得到的 H^θ 通过式(1)来计算,也可以利用物质的标准生成焓 $\Delta_f H^\theta$ 通过式(2)来获得

$$\Delta_f H^\theta = nH^\theta(CH_3NO_2) + H^\theta(C_{10}H_{16}) - H^\theta(C_{10}H_{16-n}(NO_2)_n) - nH^\theta(CH_4) \quad (1)$$

$$\Delta_f H^\theta = n\Delta_f H^\theta(CH_3NO_2) + \Delta_f H^\theta(C_{10}H_{16}) - \Delta_f H^\theta(C_{10}H_{16-n}(NO_2)_n) - n\Delta_f H^\theta(CH_4) \quad (2)$$

结合式(1)~(2),可用式(3)表示标题化合物的标准生成焓

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\theta(C_{10}H_{16-n}(NO_2)_n) &= n\Delta_f H^\theta(CH_3NO_2) + \\ &\Delta_f H^\theta(C_{10}H_{16}) - n\Delta_f H^\theta(CH_4) - \\ &nH^\theta(CH_3NO_2) - H^\theta(C_{10}H_{16}) + \\ &H^\theta(C_{10}H_{16-n}(NO_2)_n) + nH^\theta(CH_4) \quad (3) \end{aligned}$$

式(3)右端各物种的 $\Delta_f H^\theta$ 是已知的(CH_3NO_2 , CH_4 , exo-THDCPD 和 endo-THDCPD 气相实验生成焓分别为 -74.3 , -74.4 , -73.7 和 $-61.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[2,16],结合 B3LYP/6-31G 方法得到的各衍生物的 H^θ ,即可通过(3)式获得标题衍生物的 $\Delta_f H^\theta$ 。基于统计热力学原理和校正后的频率(计算谐振频率乘以0.96)^[17-18],求得 100~1500 K 温度范围内的热力学性质,并拟合得到 C_p 及 H_m 随温度变化的表达多项式。

2.3 爆速和爆压计算

爆速和爆压也是衡量含能材料的重要指标。对于 CHNO 系炸药,采用 Kamlet-Jacobs 经验方程^[19]估算其 D 和 p 值。

$$D = 1.01(NMQ^{1/2})^{1/2}(1 + 1.30\rho) \quad (4)$$

$$p = 1.558\rho^2(NMQ^{1/2})^{1/2} \quad (5)$$

式中, p 和 D 单位分别为 GPa 和 $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$; ρ 为炸药装药密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; N 为每克炸药的气体爆轰产物摩尔数; M 为气体爆轰产物的平均摩尔质量; Q 为每克炸药的最大爆热, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。按 Kamlet-Jacobs 方程求 D 和 p 的关键在于求得标题物的 ρ 和 Q 。其中 ρ 是在稳定构型下,基于 $0.001 \text{ e} \cdot \text{bohr}^{-3}$ 的等电子密度面所包围的体积空间,用 Monte-Carlo 方法,求得分子平均摩尔体积 V ,通过 $\rho = M/V$ 求得(M 为摩尔质量)。通过式(3)得到各物种 $\Delta_f H^\theta$ 后,参照文献[19]的方法即可求得 Q 。全部计算采用 Gaussian03 程序^[20]在陕西师范大学理论与计算化学实验室联想深腾 1800-Linux 系统高性能计算机群上完成。

3 结果和讨论

3.1 分子几何

THDCPD 不同位置的 H 分别被 1~4 个硝基— NO_2 取代后共得到 26 个可能衍生物,限于篇幅,表 1 仅列出 5 个代表性化合物的部分键长与相应 Wiberg 键级。计算结果表明,所有 C—C 键的键长均在 0.1541~0.1588 nm 之间,多数 C—C 键与标准 C—C 键长(0.154 nm)接近,只有 C(2)—C(6)等键长略长,这与 C(2)和 C(6)均处于桥头碳的位置有关。所有 C— NO_2 键的键长均在 0.1515~0.1525 nm 之间,明显大于标准 C— NO_2 单键(0.147 nm)键长。另外,NBO 分析结果表明,环上 C—C 键的 Wiberg 键级均在 0.970~1.007 a. u 之间,是正常的单键。N—O 键的 Wiberg 键级在 1.485~1.523 a. u 之间,处在单双键之间。C— NO_2 键的 Wiberg 键级则在 0.874~0.885 a. u 之间,明显弱于标准 C—N 单键。因此,C— NO_2 键在 THDCPD 硝基衍生各类键中键级最小,键强度最弱,可能是 THDCPD 硝基衍生高温裂解的引发键,文献[21]用类似方法在研究 1,3,5,7-四硝基金刚烷时也得到同样结果。

3.2 异构体稳定性

文献[21]曾报道,若在设计的等键反应中选择合适的参考物质,则可在 B3LYP/6-31G 水平上求得与实验结果十分接近的气相生成焓(误差小于化学精度 $7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。表 2 列出了参照文献[22]方法获得的 B3LYP/6-31G 水平上 THDCPD 硝基衍生物的总能量 E 、相对能 E_R 、焓 H^θ 以及标准生成焓 $\Delta_f H^\theta$ 。

表1 THDCPD 及部分硝基衍生物在 B3LYP/6-31G 水平上的部分键长参数 (nm) 与 Wiberg 键级 (括号内)

Table 1 Bond lengths (nm) and Wiberg bond order (a. u) (in parentheses) for THDCPD and its nitro derivatives at the B3LYP/6-31G level

No.	exo-THDCPD	4 ^{ex}	4,9 ^{ex}	4,8,9 ^{ex}	3,4,8,9 ^{ex}
C(1)—C(2)	0.1558(0.987)	0.1557(0.987)	0.1559(0.980)	0.1561(0.979)	0.1561(0.978)
C(2)—C(3)	0.1554(0.998)	0.1551(0.994)	0.1551(0.994)	0.1550(0.994)	0.1553(0.972)
C(3)—C(4)	0.1549(1.007)	0.1541(0.995)	0.1544(0.987)	0.1541(0.996)	0.1540(0.978)
C(4)—C(5)	0.1549(1.007)	0.1541(0.995)	0.1545(0.987)	0.1542(0.995)	0.1536(0.998)
C(5)—C(6)	0.1554(0.998)	0.1551(0.994)	0.1550(0.995)	0.1550(0.993)	0.1553(0.992)
C(6)—C(7)	0.1558(0.987)	0.1557(0.987)	0.1558(0.987)	0.1558(0.982)	0.1585(0.979)
C(7)—C(8)	0.1556(0.997)	0.1555(0.996)	0.1556(0.992)	0.1561(0.968)	0.1544(0.986)
C(8)—C(9)	0.1572(0.998)	0.1572(0.998)	0.1553(0.991)	0.1573(0.961)	0.1573(0.962)
C(1)—C(9)	0.1556(0.997)	0.1555(0.996)	0.1562(0.965)	0.1543(0.986)	0.1560(0.968)
C(1)—C(10)	0.1553(0.990)	0.1553(0.990)	0.1551(0.992)	0.1549(0.990)	0.1552(0.992)
C(7)—C(10)	0.1553(0.990)	0.1553(0.990)	0.1552(0.992)	0.1551(0.991)	0.1549(0.990)
C(2)—C(6)	0.1586(0.971)	0.1588(0.970)	0.1586(0.972)	0.1588(0.971)	0.1586(0.971)
C(4)—N(11)		0.1521(0.874)	0.1520(0.875)	0.1522(0.874)	0.1518(0.877)
C(9)—N(12)			0.1521(0.875)	0.1520(0.874)	0.1517(0.884)
C(8)—N(13)				0.1515(0.885)	0.1525(0.874)
C(3)—N(14)					0.1524(0.871)
N(11)—O(15)		0.1260(1.498)	0.1261(1.488)	0.1259(1.500)	0.1260(1.489)
N(11)—O(16)		0.1260(1.498)	0.1259(1.508)	0.1259(1.501)	0.1253(1.514)
N(12)—O(17)			0.1260(1.488)	0.1254(1.507)	0.1260(1.514)
N(12)—O(18)			0.1261(1.504)	0.1258(1.497)	0.1254(1.480)
N(13)—O(19)				0.1260(1.482)	0.1253(1.507)
N(13)—O(20)				0.1256(1.510)	0.1258(1.499)
N(14)—O(21)					0.1252(1.523)
N(14)—O(22)					0.1261(1.481)

衍生物总能量 E (对相同硝基数的各衍生物, 能量取平均值) 与分子中硝基数目关系如图 1 所示。由图可知, 随硝基数目增加, 分子总能量逐渐降低, 有很好的线性相关性, 每增加一个硝基, 分子总能量约降低 204.40 a. u。

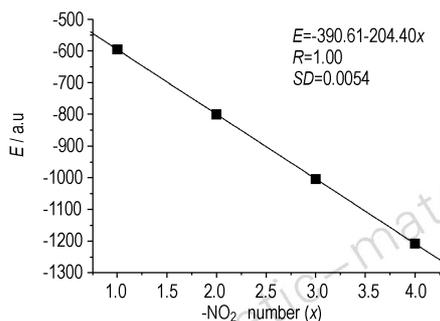
图1 THDCPD 硝基衍生物总能量 E 与硝基数目的关系

Fig. 1 The relationship between the total energy and nitro groups' number for nitro derivatives of THDCPD

分析表 2 数据发现, 挂式异构体硝基衍生物的相对能 E_R 普遍高于桥式异构体衍生物, 说明桥式异构体衍生物稳定性高于挂式。在一取代的 6 个异构体中, 9^{en} 能量最低, 3^{ex} 能量最高, 相对能 E_R 为 26.50 kJ · mol⁻¹, 说明硝基取代在挂式环的 3 位时最不稳定。在二取代的 10 个异构体中, 4,9^{en} 能量最低, 3,4^{ex} 能量最高, 相对能 E_R 为

54.52 kJ · mol⁻¹, 因 4,9^{en} 中两个硝基分别在两个戊二烯环上, 相距较远, 使两个硝基间的排斥作用较小。而在 3,4^{ex} 中两个硝基处在同一个环上, 由于挂式环的特殊结构, 使两个硝基间存在较大的排斥作用, 降低了稳定性。

两类异构体硝基衍生物的标准生成焓均为负值, 且挂式异构体硝基衍生物的标准生成焓高于桥式异构体衍生物。图 2 给出了二硝基取代的 10 个衍生物的相对能量 E_R 及标准生成焓 $\Delta_f H^\theta$ 的变化趋势。显然, 异构体衍生物 E_R 与 $\Delta_f H^\theta$ 具有相同的变化规律, 这说明异构体衍生物总能量越高, 其标准生成焓也越大。

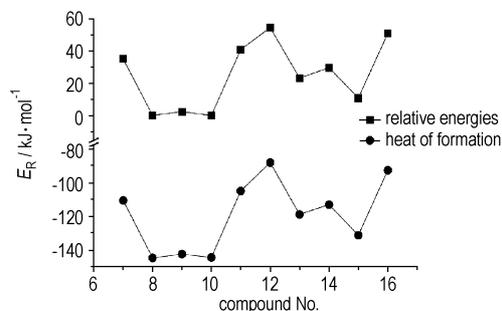
图2 THDCPD 二硝基衍生物的标准生成焓 ($\Delta_f H^\theta$) 与相对能 (E_R) 的相对关系

Fig. 2 Correlations between standard enthalpies of formation and the total relative energy for dinitro derivatives of THDCPD

表2 B3LYP/6-31G 水平上 THDCPD 硝基衍生物的总能量、相对能、焓以及标准生成焓
 Table 2 Total energies E , relative energies E_R , enthalpies H^0 and standard enthalpies of formation $\Delta_f H^0$ for nitro derivatives of THDCPD calculated by B3LYP/6-31G

No.	compound	$-E/a. u$	$-H^0/a. u$	$\Delta_f H^0/kJ \cdot mol^{-1(1)}$	$E_R/kJ \cdot mol^{-1(2)}$
nitro					
1	3 ^{en}	595.021524	594.764113	-111.60	1.23
2	4 ^{en}	595.020013	594.762768	-108.07	5.20
3	9 ^{en}	595.021994	594.764643	-112.99	0.00
4	3 ^{ex 3)}	595.011901	594.754219	-83.39	26.50
5	4 ^{ex}	595.017651	594.760092	-98.81	11.40
6	9 ^{ex}	595.018370	594.760877	-100.88	9.51
dinitro					
7	3,4 ^{en}	799.427400	799.165728	-110.65	35.10
8	3,8 ^{en}	799.440764	799.178752	-144.84	0.02
9	3,9 ^{en}	799.439882	799.177895	-142.59	2.33
10	4,9 ^{en 3)}	799.440772	799.178665	-144.61	0.00
11	8,9 ^{en}	799.425202	799.163584	-105.02	40.87
12	3,4 ^{ex}	799.420005	799.157981	-88.08	54.52
13	3,8 ^{ex}	799.431916	799.169729	-118.92	23.25
14	3,9 ^{ex}	799.429488	799.167507	-113.09	29.62
15	4,9 ^{ex}	799.436628	799.174459	-131.34	10.88
16	8,9 ^{ex}	799.421385	799.159729	-92.67	50.90
trinitro					
17	3,4,8 ^{en}	1003.846567	1003.580366	-143.89	0.00
18	3,4,9 ^{en}	1003.845596	1003.579408	-141.37	2.55
19	3,8,9 ^{en}	1003.841751	1003.575491	-131.09	12.64
20	4,8,9 ^{en}	1003.840385	1003.574355	-128.10	16.23
21	3,4,8 ^{ex}	1003.837731	1003.571225	-117.66	23.20
22	3,4,9 ^{ex}	1003.836057	1003.569645	-113.51	27.59
23	3,8,9 ^{ex}	1003.831478	1003.565071	-101.50	39.62
24	4,8,9 ^{ex}	1003.837243	1003.570791	-116.52	24.48
tetranitro					
25	3,4,8,9 ^{en}	1208.245094	1207.974734	-123.90	0.00
26	3,4,8,9 ^{ex}	1208.235513	1207.964937	-95.96	25.15

Note: 1) The estimated enthalpies derived from the standard enthalpies of formation for [CH₄: -74.4 kJ · mol⁻¹, CH₃NO₂: -74.3 kJ · mol⁻¹ in Ref. [16], exo-THDCPD: -73.7 kJ · mol⁻¹, endo-THDCPD: -61.9 kJ · mol⁻¹ in Ref. [2]. Enthalpy H^0 from B3LYP/6-31G calculations in this work [CH₄: -40.461368 a. u., CH₃NO₂: -244.863308 a. u., exo-THDCPD: -390.347698 a. u., endo-THDCPD: -390.344053 a. u.].

2) The total relative energy of 9^{en}, 4,9^{en}, 3,4,8^{en}, 3,4,8,9^{en} as the zero point of nitro-, dinitro-, trinitro-, tetranitro-, substituted THDCPD, respectively.

3) 3^{ex} and 4,9^{en} represent 3-nitro-exo-THDCPD and 4,9-dinitro-endo-THDCPD respectively, as well as others.

3.3 热力学性质

图3给出了THDCPD硝基衍生物在100~1500 K温度范围的 C_p 、 H_m 随温度变化关系,图4给出了 C_p 、 H_m 随衍生物中硝基数目的变化情况。从图3a及3b看出, C_p 及 H_m 均随温度升高而增加,这是因为温度升高引起振动加剧所致。但 C_p 及 H_m 随温度变化的趋势并不完全一致,温度升高到800 K后, C_p 随温度升高的增加值逐渐趋缓,而 H_m 则随温度升高增加值逐渐增大。另外,无论挂式或桥式衍生物,相同硝基数目各异构体的 C_p 及 H_m 随温度变化的函数曲线均重合在一起,说明温度与分子组成是 C_p 及 H_m 的主要影响因素,而分子构

型对 C_p 及 H_m 的影响很小。从图4a及4b看出, C_p 及 H_m 与衍生物中硝基数目呈现良好的线性关系。在 $T=300$ K时,每增加一个硝基, C_p 及 H_m 将分别增加 $37.27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $7.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这表示热力学函数 C_p 及 H_m 具有良好的基团加和性。 C_p 及 H_m 随温度变化可以分别拟合如下多项式:

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + FT^{-2} \quad (R=0.999) \quad (6)$$

$$H_m = A + BT + CT^2 + DT^3 + FT^{-2} \quad (R=0.999) \quad (7)$$

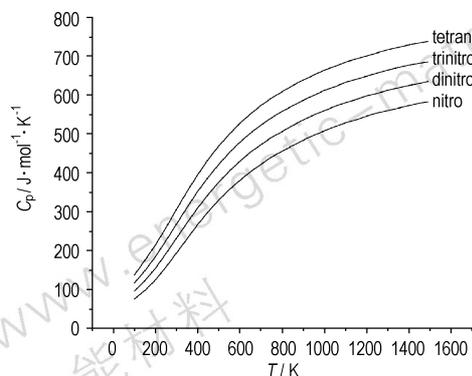
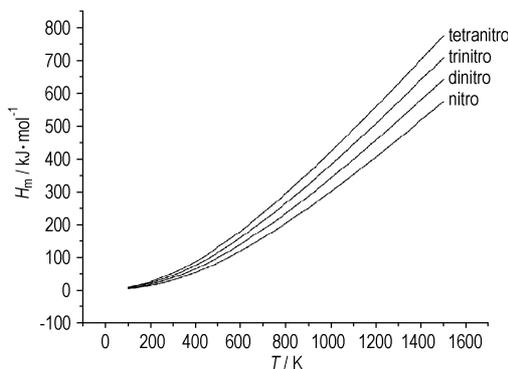
其中各衍生物参数 A, B, C, D, F 列在表3中。这些热力学量表达式的获得为深入研究THDCPD硝基衍生物的其他物理、化学和爆炸性质提供了有价值的信息。

表3 THDCPD 硝基衍生物 100 ~ 1500 K 时热容 C_p 及焓 H_m 的多项式拟合Table 3 Polynomial fit of heat capacity C_p and enthalpy H_m at 100 - 1500 K for nitro derivatives of THDCPD

No.	$C_p^{1)}$					$H_m^{2)}$				
	$-A$	$B/10^{-2}$	$-C/10^{-5}$	$D/10^{-8}$	$-F/10^5$	$-A$	$B/10^{-2}$	$C/10^{-5}$	$-D/10^{-8}$	$F/10^4$
nitro										
1	100.27	117.648	74.213	17.441	6.2	2.73	-0.021	39.124	9.043	-4.6
2	99.46	117.381	74.224	17.342	6.4	2.26	0.006	39.156	0.037	-4.5
3	99.64	117.514	74.305	17.396	6.4	2.49	0.020	39.163	09.040	-4.5
4	96.84	116.248	72.635	16.706	6.4	3.43	0.715	38.647	8.642	-5.5
5	95.50	115.845	72.764	16.585	6.4	3.34	0.772	38.788	8.623	-5.1
6	96.50	116.161	72.588	16.685	6.5	3.51	0.743	38.597	8.634	-5.2
dinitro										
7	85.02	127.478	83.853	19.885	5.8	6.30	2.868	41.816	9.694	-6.2
8	86.53	128.116	84.471	20.134	5.9	6.21	2.890	41.548	9.702	-6.3
9	88.81	129.370	85.645	20.900	6.1	4.47	2.132	43.214	10.188	5.3
10	88.05	128.891	85.127	20.691	6.2	4.13	2.085	43.147	10.183	5.1
11	82.92	127.030	82.968	19.793	5.9	6.11	3.003	41.996	9.678	-6.1
12	81.17	126.042	81.742	19.110	6.0	7.15	3.768	40.625	9.237	-7.0
13	83.00	126.476	81.546	19.227	6.1	7.02	3.669	40.556	9.2.551	-7.0
14	87.99	128.902	85.379	20.661	6.5	3.74	2.075	43.586	10.205	4.9
15	87.28	128.548	84.927	20.529	6.4	3.76	2.073	43.489	10.190	4.8
16	79.59	125.451	80.123	18.905	6.0	7.27	3.775	40.894	9.226	-6.8
trinitro										
17	68.43	136.414	90.644	21.657	5.3	11.45	6.610	42.766	9.853	-9.1
18	68.14	136.381	90.833	21.656	5.3	11.41	6.644	42.846	9.847	-9.1
19	69.99	137.603	92.718	22.478	5.5	9.64	5.847	43.221	10.341	-7.8
20	69.19	137.198	91.263	22.313	5.5	9.31	5.820	43.322	10.337	-7.7
21	67.52	136.219	90.890	21.583	5.7	10.77	6.666	42.877	9.858	-8.7
22	67.63	136.236	90.762	21.583	5.7	10.79	6.655	42.951	9.860	-8.7
23	66.35	135.793	89.957	21.440	5.7	10.73	6.672	42.842	9.852	-8.6
24	64.97	135.411	89.583	21.329	5.7	10.61	6.744	42.756	9.832	-8.6
tetranitro										
25	50.85	145.596	98.571	23.856	4.8	15.10	9.698	44.953	10.439	-10.7
26	54.67	147.386	100.329	24.850	5.5	12.51	8.716	46.344	11.012	-9.1

Note: 1) Units: $C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $A, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $B, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}$; $C, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-3}$; $D, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-4}$; $F, J \cdot mol^{-1} \cdot K$.

2) Units: $H_m, kJ \cdot mol^{-1}$; $A, kJ \cdot mol^{-1}$; $B, kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $C, kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}$; $D, kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-3}$; $F, kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^2$.

a. $C_p - T$ curvesb. $H_m - T$ curves图3 THDCPD 硝基衍生物热力学函数 C_p, H_m 随温度变化关系Fig. 3 The relationships between the thermodynamic functions (C_p, H_m) and the temperature

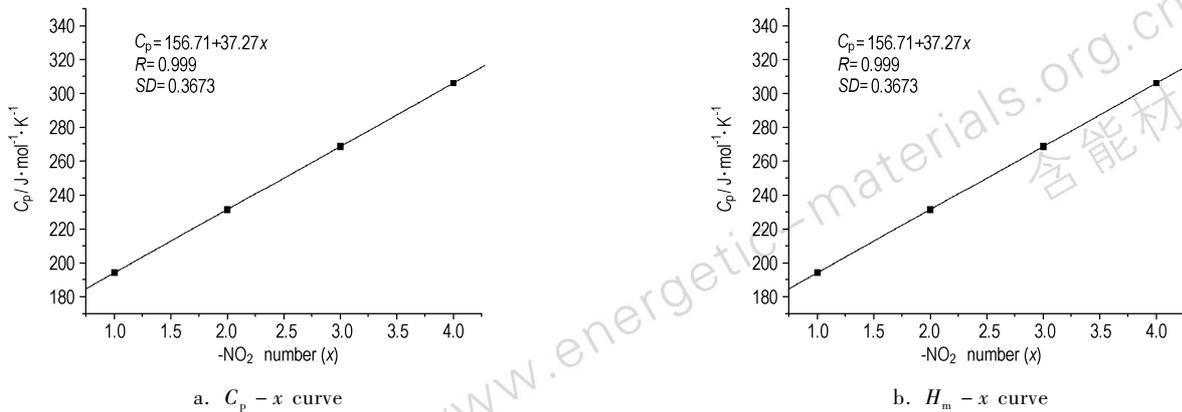
图 4 $T = 300$ K 时 C_p, H_m 随衍生物中硝基数目 (x) 的变化关系

Fig. 4 The relationships between the thermodynamic functions (C_p, H_m) and nitro groups' number for nitro derivatives of THDCPD at 300 K

表 4 THDCPD 硝基衍生物的标准生成焓、平均摩尔体积、理论密度、爆热、爆速和爆压
Table 4 Standard enthalpies of formation $\Delta_f H^0$, average molar volumes V , theoretical densities ρ and the calculated values of Q, D and p for nitro derivatives of THDCPD

No.	compound	$-\Delta_f H^0$ /kJ · mol ⁻¹	Q /kJ · g ⁻¹	V /cm ³ · mol ⁻¹	ρ /g · cm ⁻³	D /km · s ⁻¹	p /GPa
nitro							
1	3 ^{en}	-111.60	2.05	137.53	1.32	4.50	7.31
2	4 ^{en}	-108.07	2.07	137.60	1.32	4.51	7.34
3	9 ^{en}	-112.99	2.04	137.87	1.31	4.47	7.19
4	3 ^{ex 2)}	-83.39	2.21	139.10	1.30	4.54	7.35
5	4 ^{ex}	-98.81	2.12	138.42	1.31	4.51	7.32
6	9 ^{ex}	-100.88	2.11	137.00	1.32	4.53	7.41
dinitro							
7	3,4 ^{en}	-110.65	3.79	153.25	1.47	5.75	12.91
8	3,8 ^{en}	-144.84	3.63	154.47	1.46	5.67	12.48
9	3,9 ^{en}	-142.59	3.64	153.71	1.47	5.70	12.66
10	4,9 ^{en 2)}	-144.61	3.64	155.15	1.46	5.67	12.48
11	8,9 ^{en}	-105.02	3.81	153.14	1.48	5.79	13.13
12	3,4 ^{ex}	-88.08	3.89	154.71	1.46	5.76	12.90
13	3,8 ^{ex}	-118.92	3.75	151.10	1.50	5.82	13.38
14	3,9 ^{ex}	-113.09	3.77	154.87	1.46	5.72	12.72
15	4,9 ^{ex}	-131.34	3.69	152.96	1.48	5.74	12.93
16	8,9 ^{ex}	-92.67	3.87	153.01	1.48	5.81	13.22
trinitro							
17	3,4,8 ^{en}	-143.89	4.82	169.74	1.60	6.54	17.65
18	3,4,9 ^{en}	-141.37	4.83	170.76	1.59	6.51	17.44
19	3,8,9 ^{en}	-131.09	4.87	172.08	1.57	6.47	17.08
20	4,8,9 ^{en}	-128.10	4.88	170.27	1.59	6.53	17.53
21	3,4,8 ^{ex}	-117.66	4.91	170.69	1.59	6.54	17.60
22	3,4,9 ^{ex}	-113.51	4.93	172.42	1.57	6.49	17.19
23	3,8,9 ^{ex}	-101.50	4.97	168.99	1.60	6.59	17.93
24	4,8,9 ^{ex}	-116.52	4.92	170.06	1.59	6.54	17.61
tetranitro							
25	3,4,8,9 ^{en}	-123.90	5.44	187.67	1.68	7.08	21.35
26	3,4,8,9 ^{ex}	-95.96	5.53	186.47	1.69	7.14	21.78

Note: 1) Average volume from 140 single-point volume calculations at the B3LYP/6-31G level.

2) 3^{ex} and 4,9^{en} represent 3-nitro-exo-THDCPD and 4,9-dinitro-endo-THDCPD respectively, as well as others.

3.4 爆轰性能

一般认为,作为性能优良的 HEDC,其密度要大于 $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速要大于 $9 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压要大于 $40 \text{ GPa}^{[23]}$ 。所以进行分子设计时,预测目标物的密度(ρ)、爆压(p)和爆速(D)等参数十分重要。表4列出了利用Monte-Carlo方法求得的 THDCPD 硝基衍生物平均摩尔体积 V 与理论密度 ρ ,以及由式(3)~(5)计算得到的 $\Delta_f H^0$, Q , D 和 p 等值。由表4看出,虽然本文列出的 THDCPD 硝基衍生物的 D , p 等计算值还未能达到作为优良 HEDC 的要求,但得出的随衍生物中硝基数目的增多, D , p 等计算值迅速增大的结论对设计 HEDC 是有价值的启示。

4 结 论

采用 B3LYP/6-31G 方法对 THDCPD 硝基衍生物的几何构型、异构体稳定性、热力学性质和爆轰性能等进行了计算研究。可得出如下结论:

(1) 预计其热解引发键始于 C—N 键,而不是骨架 C—C 键的均裂。

(2) 热容(C_p)及焓(H_m)均随温度升高而增加,但 H_m 随温度升高其增幅逐渐增大,而 C_p 随温度上升其增幅则逐渐减小。同时, C_p 及 H_m 均随硝基数的增加体现了很好的基团加和性。

(3) 对爆轰参数的计算分析发现,相同硝基数异构体衍生物的爆速(D)和爆压(p)相近,但随衍生物中硝基数目的增多,其爆速和爆压计算值迅速增大。

参考文献:

- [1] Segal C, Shyy W. Energetic fuels for combustion applications[J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 1996, 118: 180–183.
- [2] James S Chickos, Dorothea Hillesheim, Gary Nichols, et al. The enthalpies of vaporization and sublimation of exo- and endo-tetrahydrodicyclopentadienes at $T = 298.15 \text{ K}$ [J]. *J Chem Thermodynamics*, 2002, 34: 1647–1658.
- [3] Boyd R H, Sanval S N, Shary-Tehrany S, et al. The thermochemistry, thermodynamic functions, and molecular structures of some cyclic hydrocarbons[J]. *J Phys Chem*, 1971, 75: 1264–1271.
- [4] Moynihan C T, Schnaus U E, Sasabe H Czaplak. U. S. NTIS, AD Rep. (1977), AD-A048894 [R]. 34 pp. From Gov. Rep. Announcement. Index (U. S.), 1978: 106.
- [5] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [6] 肖鹤鸣. 高能化合物的结构和性质[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.
- [7] 王桂香, 肖鹤鸣, 居学海, 等. 含能材料的密度、爆速、爆压和静电感度的理论研究[J]. *化学学报*, 2007, 65: 517–524.
- [8] 许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 等. 多硝基金刚烷红外光谱计热力学性质的理论研究[J]. *含能材料*, 2005, 13(1): 40–44.
- [9] QIU Ling, XIAO He-ming, GONG Xue-dong, et al. Theoretical studies on the vibrational spectra, thermodynamic properties for polynitroadamantanes[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 40–44.
- [10] ZHENG Wen-xu, WONG Ning-Bew, LI Wai-Kee, et al. Tri-s-triazine and its nitrogen isoelectronic equivalents: An ab initio study[J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 11721–11727.
- [11] ZHENG Wen Xu, WONG Ning-Bew, Ge Zhou, et al. Theoretical study of tri-s-triazine and some of its derivatives [J]. *New J Chem*, 2004, 28: 275–283.
- [12] 梁晓琴, 蒲雪梅, 舒远杰, 等. 苯及其含氮等电子体化合物的结构和性质的理论研究[J]. *化学学报*, 2006, 64: 2057–2064.
- [13] Asta G, Lou M, Lulu H, et al. Proposed mechanism of 1,1-diaminodinitroethylene decomposition: A density functional theory study[J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 11045–11051.
- [14] 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]. *Chem Phys*, 1998, 226: 15–24.
- [15] 张骥, 肖鹤鸣. 多异氰基立方烷生成热的理论研究[J]. *中国科学 B 辑*, 2001, 31(6): 493–498.
- [16] 迪安 J A. 兰氏化学手册[G]. 魏俊发译. 北京: 科学出版社, 2003.
- [17] Hill T L. Introduction to Statistic Thermodynamics [M]. New York: Addison-Wesley Publishing Company, INC, 1960.
- [18] Anthony P Scott, Leo Radom. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 16502–16513.
- [19] Kamlet M J, Jacobs S. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonations properties of explosives[J]. *J Chem Phys*, 1968, 48: 23–35.
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03 (Revision C02) [CP]. Gaussian Inc. Pittsburgh Wallingford CT, 2004.
- [21] 许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 等. 1,3,5,7-四硝基金刚烷结构和性能的理论研究[J]. *化学学报*, 2005, 63: 27–32.
- [22] WANG Gui-xiang, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical studies on densities, detonation velocities and pressures and electric spark sensitivities of energetic materials[J]. *Acta Chim Sinica*, 2007, 65: 517–524.
- [23] XU Xiao-juan, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical study on the vibrational spectra, thermodynamic properties for polynitroadamantanes [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 40–44.

- the structure and properties of 1,3,5,7-tetranitroadamantane [J]. *Acta Chim Sinica*, 2005, 63: 27-32.
- [22] Z X Chen, J M Xiao, H M Xiao, et al. Studies on heats of formation for tetrazole derivatives with density functional theory B3LYP method [J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 8062-8066.
- [23] 许晓娟, 邱玲, 肖鹤鸣. 高能量密度材料分子设计 [J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 505-508.
- XU Xiao-juan, QIU Ling, XIAO He-ming. Molecular design of high energetic density materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Supplement): 505-508.

Thermodynamic Properties and Detonation Performance for Nitro Derivatives of THDCPD by Density Functional Theory

SONG Jing¹, LI Chun-ying², YANG Jian-ming², Lü Jian², WANG Wen-liang¹

(1. Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;
2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The geometries of tetrahydrodicyclopentadienes (THDCPD) and its derivatives were optimized at the B3LYP/6-31G level, vibration frequency analysis was also involved. The heat capacity and enthalpy at different temperatures were obtained by statistic thermodynamics. In order to calculate standard enthalpies of formation for the derivatives of THDCPD, isodesmic reactions were designed. The average molar volume and theoretical density were estimated using the Monte-Carlo method based on $0.001 \text{ e} \cdot \text{bohr}^{-3}$ density space. Furthermore, the detonation velocity and pressure of the derivatives were estimated by the Kamlet-Jacobson equation. Results show that the total energies with the number of nitro groups are linear, and the derivatives of endo-THDCPD is more stable than the exo ones. The possible mechanism may be started by C—NO₂ bond breaking, not the homogeneous cleavage of framework C—C bond. With the temperature increasing, the heat capacity and enthalpy increase, and the increments of heat capacity is degressive, which is conversed to the enthalpy. Also, the detonation velocity and pressure increase evidently with the increasing of the nitro groups' number.

Key words: physical chemistry; tetrahydrodicyclopentadienes (THDCPD); nitro derivative; density functional theory; thermodynamic property; detonation velocity; detonation pressure

(上接 367 页)

Catalytic Decomposition of RDX-CMDB

I. Thermal Decomposition at High Pressure and its Correlation with Burning Rate

XIE Ming-zhao, LIU Zi-ru, HENG Shu-yun, WANG Han, ZHANG La-ying, ZHAO Feng-qi

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal decomposition of RDX-CMDB propellants with burning rate catalysts [lead-gallate (GDPB), Cu(II)-p-aminobenzoic acid (PAC) and carbon black (CB)] was investigated by pressure differential scanning calorimetry (PDSC). The effect of nano and un-nano catalysts on its thermal decomposition was compared. Results show that the pressure and the burning rate catalysts with different components affect the characteristic values of PDSC and the relative releasing heat of RDX. The characteristic values of PDSC ($\leq 14 \text{ MPa}$) and pressure can be correlated to burning rate using an empiric equation by binary regression. The equation includes parameters that show the contributions of pressure and exothermic rate to burning rate. At high pressures (8-14 MPa), the plateau effect of propellants and the effect of composite catalysts with different components on burning rate can be described by this equation too.

Key words: physical chemistry; pressure differential scanning calorimetry (PDSC); thermal decomposition; burning rate; RDX-CMDB propellant; burning rate catalyst