

文章编号: 1006-9941(2012)06-0693-04

# 呔咱并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(FTDO)分子结构及性质的理论研究

何玲<sup>1</sup>, 董琳琳<sup>1</sup>, 张光全<sup>2</sup>, 谭碧生<sup>2</sup>, 黄明<sup>2</sup>, 陶国宏<sup>1</sup>

(1. 四川大学化学学院, 四川 成都 610064; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 采用密度泛函方法在 B3LYP/6-31+G(d,p) 水平上对呔咱并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(FTDO)的结构进行了优化,并分析了其红外振动吸收,计算得到 FTDO 密度为  $1.860 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 氧平衡为  $-10.25\%$ , 生成焓为  $661.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。以 FTDO 为单质炸药计算得到其爆容为  $718 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 爆速达  $9493 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压达  $40.76 \text{ GPa}$ 。与现有的高能量密度材料 HMX 比较,密度和爆容小于 HMX,其余性能均优于 HMX。

**关键词:** 计算化学; 呔咱并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(FTDO); 密度泛函方法; 分子结构; 生成焓; 爆炸性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.007

## 1 引言

呔咱类含能化合物由于其高能低感的呔咱环含能结构单元已经引起国内外的广泛重视,多种呔咱类化合物如 3,4-二氨基呔咱(DAF)<sup>[1]</sup>、3,4-二氨基呔咱基氧化呔咱(DAFF)<sup>[2]</sup>、3-氨基-4-氨基胍基呔咱(AAOF)<sup>[3]</sup>、3-氨基-4-硝基呔咱(ANF)<sup>[4]</sup>、3,4-二硝基呔咱(DNF)<sup>[5]</sup>等相继被合成出来。呔咱并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(FTDO)是一种新型高能量密度化合物,可以看作是两种有效的含能结构单元 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物和呔咱环的结合体,具有高氮氧含量的特点。因此该化合物具有富氮含能化合物的高生成焓、高能量释放、高燃烧成气量、高火焰温度等优势,可以实现无烟或微烟燃烧,有效减少了使用后对环境的污染<sup>[6]</sup>。FTDO 最先由俄罗斯科学家成功合成出来<sup>[7]</sup>,对化合物的部分性能进行了初步研究,计算了其生成焓<sup>[8]</sup>,并研究了机械感度性能<sup>[9]</sup>,发现 FTDO 是一种具有潜在应用价值的含能化合物。然而,FTDO 作为新型含能化合物,受其目前复杂昂贵的合成方法所限,对其进行的研究并不深入,特别是其

爆炸性能的相关参数未见报道。本文采用密度泛函方法对呔咱并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(FTDO)的优化结构、红外振动吸收及标准摩尔生成焓等进行研究,计算了其密度和氧平衡,在此基础上计算了 FTDO 作为单质炸药的爆炸性能。

## 2 计算方法

### 2.1 结构优化、频率和生成焓的计算

本研究所有计算使用 Gaussian03 (Revision E.01) 量化软件包完成<sup>[10]</sup>。采用密度泛函理论 B3LYP 方法和 6-31+G(d,p) 基组对 FTDO 分子构型进行优化,并在此基础上进行频率计算。振动分析表明优化构型没有虚频,是势能面上的局部极小点。

采用原子化能的方法对目标化合物 FTDO 的标准摩尔生成焓进行了计算,气态生成焓采用 G2 方法得到的原子化能、0 K 时原子的生成焓、生成焓的标准热力学校正和原子的标准热力学校正等数据计算获得。先得到 FTDO 在 298 K, 1 atm 时的气态生成焓  $\Delta H_f^0(\text{g})$ , 使用气态生成焓减去升华焓  $\Delta H_{\text{subl}}$  得到固态的标准摩尔生成焓  $\Delta H_f^0(\text{s})$ 。

### 2.2 密度和氧平衡的计算

依据文献[11]中的摩尔体积法计算求得 FTDO 的理论密度:

$$\rho = M/V \quad (1)$$

式中,  $\rho$  为炸药密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $M$  为化合物摩尔质量,

收稿日期: 2012-09-07; 修回日期: 2012-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(21103116)

作者简介: 何玲(1980-), 女, 副教授, 主要从事功能材料研究。

e-mail: lhe@scu.edu.cn

通讯联系人: 陶国宏(1978-), 男, 副教授, 主要从事含能材料和离子液体研究。e-mail: taogh@scu.edu.cn

$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $V$  为化合物摩尔体积,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。  
 $V = \sum V_i + \sum \delta_i$ ,  $V_i$  为分子片段摩尔体积,  $\sum \delta_i$  为分子片段相互作用和结构校正之和。

对于  $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$  炸药氧平衡:

$$\Omega(\%) = 1600[(d - 2a - b/2)/M] \quad (2)$$

式中,  $\Omega$  为氧平衡, 无量纲;  $a, b, c, d$  分别为炸药中所含对应原子个数;  $M$  为化合物摩尔质量。

### 2.3 爆炸参数的计算原理和方法

采用爆容计算公式为:

$$V_0 = 22.4n/m \quad (3)$$

式中,  $V_0$  为爆容,  $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $n$  为产物中气态组分的总摩尔数,  $\text{mol}$ ;  $m$  为炸药质量,  $\text{kg}$ 。

爆速 ( $D$ )、爆压 ( $p$ ) 使用 Kamlet-Jacobs 半经验方程计算<sup>[12]</sup>:

$$D = A[NM^{1/2}(-\Delta H_d^0)^{1/2}]^{1/2}(1 + B\rho_0) \quad (4)$$

$$p = K\rho_0^2 NM^{1/2}(-\Delta H_d^0)^{1/2}]^{1/2} \quad (5)$$

式中,  $D$  为爆速,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p$  为爆压,  $\text{GPa}$ ;  $\rho_0$  为炸药的初始密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。  $A = 1.01$ ;  $B = 1.30$ ;  $K = 15.58$ ;  $N$  为每克炸药爆炸反应气体增量;  $M$  为生成气体的平均分子量;  $\Delta H_d^0$  为爆炸反应焓变,  $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 几何结构优化

图 1 给出了在 B3LYP/6-31 + G(d,p) 水平上优化后气相分子结构的几何参数。由图 1 可知, FTDO 分子是平面结构, 咪唑环和四嗪环处于同一个平面上。杂环上的 C—N 键的键长 (1.307 ~ 1.408 Å) 均要比典型的 C=N 双键的键长 (1.25 Å) 长, 而且小于典型的 C—N 单键的键长 (1.47 Å), 即 C—N 键的键长介于相应的单双键之间。C—C 键的键长 (1.412 Å) 介于 C=C 双键的键长 (1.34 Å) 和 C—C 单键的键长 (1.54 Å) 之间。四嗪环上的 N—O 键的键长 (1.219 ~ 1.231 Å) 介于 N=O 双键的键长 (1.14 Å) 与 N—O 单键的键长 (1.46 Å) 之间。而咪唑环上 N—O 键的键长 (1.361 ~ 1.384 Å) 虽然比四嗪环上的 N—O 键的键长明显长出约 0.15 Å, 但同样介于 N=O 双键与 N—O 单键的键长之间。在四嗪环上的 N—N 键的键长 N(1)—N(2) (1.318 Å) 和 N(3)—N(4) (1.311 Å) 也介于典型的 N=N 双键 (1.25 Å) 与 N—N 单键 (1.45 Å) 之间, 但 N(2)—N(3) 键长 (1.456 Å) 与 N—N 单键 (1.45 Å) 相似。计算结果表明共轭大  $\pi$  键存在于咪唑环和四嗪环之间, 形

成了共轭大  $\pi$  键体系, 使分子具有芳香性, 但在 N(2)—N(3) 键处芳香性很弱。因为计算的 FTDO 咪唑环和四嗪环的所有二面角均接近  $\pm 180^\circ$  或者  $0^\circ$ , 故二面角数据没有在图中显示, 二面角数据的计算结果表明该化合物属于很好的平面分子, 双杂环和配位氧原子基本共平面, 具备芳香性的条件。

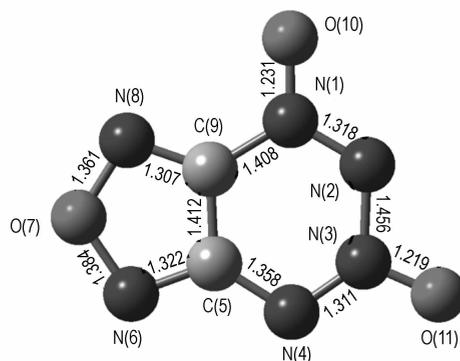


图 1 FTDO 优化后的几何结构、原子编号以及键长参数

Fig. 1 Optimized geometry, atomic numbers and bond lengths (Å) of FTDO

### 3.2 红外振动分析

在 B3LYP/6-31 + G(d,p) 水平上对 FTDO 进行振动光谱分析, 所得频率均为正值, 不存在虚频, 所得构型处于势能面上的极小点, 为可能的稳定构型。由计算所得振动频率及其强度模拟出 FTDO 的红外光谱, 如图 2 所示。根据图 2 中的数据, 对振动频率进行归属分析。其中, 853 ~ 1579  $\text{cm}^{-1}$  范围内的强吸收峰来自环的骨架振动吸收。706 ~ 825  $\text{cm}^{-1}$ 、385 ~ 566  $\text{cm}^{-1}$  对应于环的平面摇摆振动, 590 ~ 694  $\text{cm}^{-1}$  对应于环的非平面摇摆振动, 101 ~ 206  $\text{cm}^{-1}$ 、319  $\text{cm}^{-1}$  归属于环的面内弯曲振动, 346  $\text{cm}^{-1}$  对应于环的面外弯曲振动。

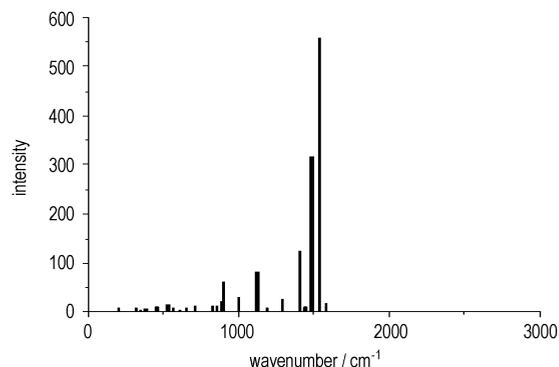


图 2 FTDO 的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of FTDO

### 3.3 密度、氧平衡、生成焓

利用文献方法<sup>[11]</sup>中的摩尔体积法计算的 FTDO 的分子摩尔体积为  $V=83.90 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 代入公式(1), 得到 FTDO 的理论密度为  $1.860 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。FTDO 的密度比 HMX 的密度 ( $1.910 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 略低, 略高于 RDX 的密度  $1.816 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 远高于 TNT 的密度  $1.654 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[13]</sup>。(见表 1)

采用公式(2)计算, 得到 FTDO 的氧平衡为  $\Omega(\%) = 1600[(3 - 2 \times 2)/156.06] = -10.25\%$ 。FTDO 的氧平衡比较高, 大大高于 TNT 的氧平衡  $-74.0\%$ , 也高于 RDX 和 HMX 的氧平衡  $-21.6\%$ , 与 CL-20(HNIW)的氧平衡  $-10.95\%$  相近<sup>[13]</sup>。这是因为 FTDO 分子中没有氢原子存在, 并且分子中氮氧含量较高所致。

表 1 计算得到的 FTDO 的物化性质参数

Table 1 Calculated physicochemical properties of FTDO

explosive	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Omega/\%$	$\Delta H_f^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$V_0/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	$p/\text{GPa}$	$D/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
FTDO	1.860	-10.25	661.0(4236)	718	40.76	9493
TNT <sup>[13]</sup>	1.654	-74.0	-67.0(-295)	738	19.53	6881
RDX <sup>[13]</sup>	1.816	-21.6	66.9(301)	903	35.17	8977
HMX <sup>[13]</sup>	1.910	-21.6	75.0(253)	886	39.63	9320

Note:  $\rho$ , density;  $\Omega$ , oxygen balance;  $\Delta H_f^0$ , heat formulation;  $V_0$ , specific volume of explosion;  $p$ , detonation pressure;  $D$ , detonation velocity.

### 3.4 作为单质炸药的爆炸参数

由于 FTDO 是仅由 C、N、O 三种元素组成的有机化合物, 因此可以依照 Kistiakowsky-Wilson 规则得到 FTDO 的爆炸反应方程<sup>[14]</sup>:  $\text{C}_2\text{N}_6\text{O}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{N}_2$ 。由公式(3)计算出 FTDO 的爆容为  $718 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 与 TNT 的爆容 ( $738 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 相近, 要小于 HMX 的爆容 ( $886 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>。由 Kamlet-Jacobs 半经验方程(4)和(5)分别计算出 FTDO 的爆速为  $9493 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压为  $40.76 \text{ GPa}$ 。由计算公式可以发现, 爆速和爆压是与化合物的生成焓和密度有密切关系的, 生成焓和密度越高, 则爆速和爆压也越高, 其中尤其以密度对爆压的影响更大。虽然 FTDO 释放气体的体积不算很高, 但由于其密度比较高, 并且具有较高的生成焓, 导致 FTDO 的爆速和爆压均比较高, 甚至超过了现有的高能量密度材料 HMX 的爆速爆压 ( $9320 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $39.63 \text{ GPa}$ )<sup>[13]</sup>。由计算结果可以看出, FTDO 不适于单独作为气体产生剂使用, 但 FTDO 作为单质炸药的性能有可能超过 HMX, 有望成为新型单质炸药的候选者。

由于 G2 方法是计算中性小分子含能化合物普遍采用的方法, 它的计算精度较高, 耗时耗费合理。本研究使用 G2 方法计算所得 FTDO 的气态生成焓  $\Delta H_f^0(\text{g})$  为  $724.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , FTDO 的标准摩尔生成焓采用文献值  $\Delta H_{\text{subl}} = 63.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $15.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[8]</sup>, 两者相减得到固态 FTDO 的标准摩尔生成焓  $\Delta H_f^0(\text{s})$  为  $661.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $4236 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。该值与文献[8]中使用三种方法计算的平均值  $661.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $158 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 是一致的, 说明采用的方法具有较高的计算精度。因为 FTDO 的氮含量达到  $53.85\%$ , 并且分子中没有氢存在, 因此它具有富氮含能化合物高生成焓的特性, 其生成焓远高于 RDX ( $66.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $301 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和 HMX 的生成焓 ( $75.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $253 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。

## 4 结 论

进行呔咱并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(FTDO)的理论研究, 并对其物化与爆轰性能进行了模拟。使用密度泛函理论在 B3LYP/6-31+G(d,p) 水平上计算得到的 FTDO 分子是平面结构。计算得到 FTDO 理论密度为  $1.860 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 氧平衡为  $-10.25\%$ 。用 G2 模型计算 FTDO 标准摩尔生成焓为  $661.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。FTDO 作为单质炸药, 按爆炸反应方程式  $\text{FTDO} \longrightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{N}_2$  计算了其爆容为  $718 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 爆速为  $9493 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压为  $40.76 \text{ GPa}$ 。与 HMX 比较发现: FTDO 的爆容小于 HMX; 爆速和爆压都优于 HMX。因此, FTDO 是一种潜在的单质炸药, 在高能量密度材料领域有很好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 黄明, 李洪珍, 李金山. 3,4-二氨基呔咱的三种简便合成方法[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 114-115.  
HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan. Three methods of synthesizing 3,4-diaminofurazan[J]. Chinese Journal of Energetic

- ic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 114–115.
- [2] 王军, 董海山, 黄奕刚, 等. 3,4-二氨基呋唑基氧化呋唑的制备及其晶体结构研究[J]. 合成化学, 2006, 14(1): 18–22.  
WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang, et al. Synthesis of 3,4-diaminofurazanofuroxan and its crystal Structure[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2006, 14(1): 18–22.
- [3] 王军, 董海山, 黄奕刚, 等. 3-氨基-4-氨基呋基呋唑 500 克级合成[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 27–28.  
WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang, et al. 500 Gram-grade synthesis of 3-amino-4-aminoximinofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 27–28.
- [4] 张君启, 张炜, 朱慧, 等. 一种改进的 3-氨基-4-硝基呋唑合成方法[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 577–580.  
ZHANG Jun-qi, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Synthesis of 3-amino-4-nitrofurazan by an improved method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 577–580.
- [5] 葛忠学, 王锡杰, 姜俊, 等. 3,4-二硝基呋唑的合成[J]. 合成化学, 2008, 16(3): 260–263.  
GE Zhong-xue, WANG Xi-jie, JIANG Jun, et al. Synthesis of 3,4-dinitrofurazan[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2008, 16(3): 260–263.
- [6] Steinhäuser G, Klapötke T M. “Green” pyrotechnics: a chemists’ challenge[J]. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2008, 47: 3330–3347.
- [7] Churakov A M, Ioffe S L, Tartakovsky V A. Synthesis of [1,2,5]oxadiazole[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-di-N-oxide[J]. *Mendeleev Communication*, 1995: 227–228.
- [8] Kiselev V G, Gritsan N P, Zarko V E, et al. Multilevel quantum chemical calculation of the enthalpy of formation of [1,2,5]oxadiazole[3,4-e][1,2,3,4]-tetrazine-4,6-di-N-dioxide[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2007, 43(5): 562–566.
- [9] Teselkin V A. Mechanical sensitivity of furazano-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2009, 45(5): 632–633.
- [10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN 03, Revision E.01, Wallingford: Gaussian, Inc., 2004.
- [11] Kotomin A A, Kozlov A S. Calculation of densities of organic compounds from contributions of molecular fragments[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, 79(6): 957–966.
- [12] Kamlet M J, Jacobs C J. Chemistry of detonations. I. a simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 23–35.
- [13] 欧育湘译. 含能材料[M]. 国防工业出版社. 2009. Teipel U. Energetic Materials[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [14] Akhavan J. The Chemistry of Explosives[J]. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998:72–74.

## Structure and Properties of Furazano[3,4-e]-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide

HE Ling<sup>1</sup>, DONG Lin-lin<sup>1</sup>, ZHANG Guang-quan<sup>2</sup>, TAN Bi-sheng<sup>2</sup>, HUANG Ming<sup>2</sup>, TAO Guo-hong<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Furazano[3,4-e]-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide (FTDO) was investigated by theoretical methods. Its optimized geometry structure, IR spectrum, and heat of formation were calculated using density functional theory with B3LYP/6-31+G(d,p) level and G2 method. The density and oxygen balance of FTDO were also estimated theoretically. The density is  $1.860 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , oxygen balance is  $-10.25\%$ . The heat of formation of FTDO is  $661.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The explosion parameters of FTDO were calculated and compared with that of HMX. The specific volume of explosion, detonation velocity, and detonation pressure of FTDO are  $718 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $9493 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , and  $40.76 \text{ GPa}$  respectively. Except for the density and specific volume of explosion, all of other properties of FTDO are better than those of HMX.

**Key words:** computational chemistry; furazano[3,4-e]-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide(FTDO); density functional theory(DFT); molecular geometry; heat of formation; detonation performance

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.007