

文章编号:1006-9941(2023)05-0448-09

支持向量机在富氮含能离子盐撞击感度定量构效关系研究中的应用

张云苓^{1,2},白杨²

(1.北京农业职业学院国际教育学院,北京 100012;2.北京理工大学化学与化工学院 原子分子簇科学教育部重点实验室,北京 100081)

摘要: 为了研究富氮含能离子盐的撞击感度(IS)与分子结构的关系,在M06-2X/6-311++G(3df,3pd)理论水平下对21种含能离子盐进行了构型优化和量子化学参数计算,并以 IS 为目标值,以最高占据轨道能量(E_{HOMO})、最低空轨道能量(E_{LUMO})、偶极矩(μ)、极化率(α)、氧平衡(OB)、核独立化学位移($NICS$)、可利用自由体积(ΔV)、静电势方差(σ^2)、电离势(I)和电子亲和势(A)作为描述符,采用主成分分析(PCA)方法结合支持向量机(SVM)回归算法,建立了相关性较好的构效关系(QSPR)模型(相关系数和均方根误差分别为0.98和0.11)。采用该模型对新设计的6种新型富氮含能离子盐的 IS 进行预测,发现其中基于氮-(5-(1-氢-四唑-5-基)-2-氢-1,2,3-三唑-4-基)-4-硝基-咪唑-3-胺(HTANFT)设计的三种含能离子盐的撞击感度(依次为18, 17, 35 J)比传统炸药TNT(15 J)还要钝感,表明基于HTANFT设计的三种含能离子盐是潜在的理想含能材料。

关键词: 富氮含能离子盐;撞击感度(IS);定量构效关系(QSPR);支持向量机(SVM);主成分分析(PCA)

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022298

0 引言

含能材料主要包括炸药、烟火和推进剂等,在国防军事、航天、工业和民用等多个领域有广泛应用。富氮含能化合物具有含能较高和分解主要生成对环境友好的氮气等优点,逐渐成为一类具有广阔应用前景的新型高能含能材料^[1]。含能离子盐作为含能材料的一个重要分支,近年来在国内外科研人员的共同努力下取得了较大进展^[1-7]。富氮杂环含能离子盐是含能离子盐研究中的重点,其特点是具有比中性化合物更低的蒸气压、更高的生成焓、更好的热稳定性和更高的密度^[3]。

感度是指含能材料在外界刺激下发生爆炸的难易程度,是评估炸药安全性能优劣极为重要的指标之一。根据外界刺激的不同,感度可以分为撞击感度、冲击波感度、热感度、摩擦感度和电火花感度等,其中撞击感度(IS)最为常用^[8-9]。实验上通常用落锤实验来测定撞击感度,用特征高度 h_{50} 或者相应的撞击感度能来表

示撞击感度^[8]。含能材料的安全性和爆炸性是其实际应用中的重要问题,例如对于武器系统,炸药的感度直接关系到其安全性和可爆性。若感度过高可能在储存和运输等过程发生爆炸,造成不必要的损失;若感度过低则可能造成不能正常引爆,影响武器的可靠性。尽管用实验方法测定含能物质的感度比较常见,但是该方法存在一定的缺陷,比如耗时长、成本高且工作带有一定的盲目性甚至危险性。因此新型富氮含能离子盐的设计开发迫切需要理论配合。

随着计算机科学技术的快速发展,理论计算方法为计算和模拟物质结构、性能及研究其之间的关系提供了有利条件和强有力手段。该方法在化学、药学和材料学等领域得到广泛的应用,其重要性也得到越来越多学者和科学家的认可。其中,定量构效关系(QSPR)是一种常用的方法,它假设分子理化性质的变化依赖于其结构的变化,而分子结构可以用反映分子结构特征的各种参数来描述。即化合物的理化性质可以用其化学结构参数的函数来表示^[10]。

QSPR因为结合了数理统计方法,所以能处理大量数据,其在含能领域的应用极大地提高了含能材料的多种性能的可预见性。目前已有含能材料的QSPR研究涉及撞击感度^[11-12]、密度^[13-18]、分解焓^[19-20]、熔

收稿日期:2022-12-24;修回日期:2023-02-08

网络出版日期:2023-04-23

作者简介:张云苓(1990-),女,讲师,主要从事高能量密度材料的结构与性质的理论研究。e-mail:18811020956@163.com

通信联系人:白杨(1975-),女,讲师,主要从事高能量密度材料的结构与性质的理论研究。e-mail:baiyang@bit.edu.cn

引用本文:张云苓,白杨.支持向量机在富氮含能离子盐撞击感度定量构效关系研究中的应用[J].含能材料,2023,31(5):448-456.

ZHANG Yun-ling, BAI Yang. Application of Support Vector Machine in Quantitative Structure-Property Relationship Study of Impact Sensitivity for Nitrogen-Rich Energetic Ionic Salts[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(5):448-456.

点^[21-22]、爆速^[23-24]、分解温度^[25-26]等性质。但是上述QSPR研究多数集中在中性含能物质上,关于离子盐体系的研究仅涉及密度^[18]和热分解温度^[26]。

与非离子含能物质相比,含能离子盐在组成、结构和性能方面有很大的不同。含能离子盐由阴、阳离子组成,而且成盐会增加额外的氢键作用,导致离子盐的爆炸机理更复杂,使含能离子盐的QSPR与中性物质的QSPR有很大不同,所以有必要选取含能离子盐体系进行其感度的QSPR研究。但迄今为止,尚未有含能离子盐撞击感度的QSPR模型报道,为此,本研究首次建立了含能离子盐的撞击感度QSPR模型,采用该模型辅助分子设计,改变含能离子化合物阴、阳离子的组合方式或者引入不同官能团进行功能化修饰,实现对含能离子化合物理化性质的调节。QSPR模型方法不仅可以得到新设计离子盐的撞击感度,而且减少了试验次数和实验成本。研究在M06-2X/6-311++G(3df,3pd)理论水平下对21种含能离子盐进行了构型优化和量子化学参数计算,采用主成分分析(PCA)方

法结合支持向量机(SVM)回归算法对21种含能离子盐进行了QSPR建模,分析讨论了用于表征含能离子盐分子结构的描述符,并对6种新设计含能离子盐的撞击感度进行了预测,期望为未来含能离子盐撞击感度的影响因素研究和新型含能离子盐的设计提供一定参考。

1 样本与方法

1.1 实验样本

选取了21个富氮含能离子盐^[1-3]作为研究对象,其撞击感度通过对20 mg样品进行落锤实验得到^[1-3]。富氮含能离子盐的构型及撞击感度如表1所示。所有离子盐的阴离子都包含呋咱(或氧化呋咱)和四唑2个环状结构,并与富氮阳离子结合。撞击感度范围是2~35 J,其中离子盐4、10、14-17、20、21的撞击感度高于传统炸药TNT(15 J),表明HTANFT和3,4-双(1-氢-5-四唑基)氧化呋咱(H₂BTF)可用于设计或制备潜在的含能离子盐。

表1 21种含能离子盐结构及撞击感度^[1-3]

Table 1 Structures and IS of 21 nitrogen-rich energetic salts

compounds	structure		IS / J	compounds	structure		IS / J
	anion	cation			anion	cation	
1		NH_4^+	2	12			9
2			8	13			14
3			9	14		NH_4^+	28
4			35	15		$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$	32

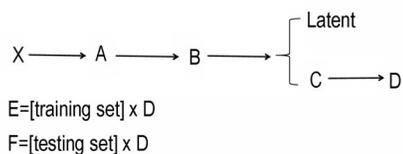
续表

compounds	structure		IS / J	compounds	structure		IS / J
	anion	cation			anion	cation	
5			12	16			27
6			2	17			30
7			7	18			10
8			13	19			12
9			8	20			33
10			25	21			29
11			4				

1.2 研究方法

研究用高斯 09 程序^[27], 在 M06-2X/6-311++G (3df, 3pd)理论水平下对 21 种含能离子盐进行构型优化和频率计算, 得到每种含能离子盐的最稳定结构, 然后在优化几何结构基础上计算最高占据轨道能量 (E_{HOMO})、最低空轨道能量 (E_{LUMO})、偶极矩 (μ)、极化率 (α)、氧平衡 (OB)、核独立化学位移 ($NICS$)、可利用自由体积 (ΔV)、静电势方差 (σ^2)、电离势 (I) 和电子亲和势 (A) 等描述符。

含能离子盐的撞击感度与其结构之间的关系可通过建立 QSPR 模型进行研究。常用于 QSPR 的建模方法有偏最小二乘 (PLS)、多元线性回归 (MLR)、人工神经网络 (ANNs) 和支持向量机 (SVM) 算法^[10] 等。研究选用的是在化工生产领域有广泛应用的 SVM 算法, 因为该算法有较强的泛化能力并且适用于小样本数据^[28]。由于研究所用数据维数太高, 所以在建模前使用主成分分析 (PCA) 对输入的数据进行了降维处理。PCA 的优点是对数据集进行降维, 且在力保原有信息不丢失的基础上将变量集进行转换, 再用由原始变量线性组合形成的互不相关的新变量来代表原变量集^[29]。降维的主要过程如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Schematic diagram for main process of dimension reduction

该过程是先由原始矩阵即训练集矩阵 X 减去每一列的平均值得到新矩阵 A , 然后由矩阵 A 得到协方差矩阵 B , B 的特征值由大到小排列得到本征集, 而与本征集特征值顺序一致的特征向量则形成矩阵 C , 再从矩阵 C 中提取出前 4 列 (列的数量与所选的主成分个数有关) 可以得到矩阵 D 。训练集乘以矩阵 D 得到四维矩阵 E , 测试集乘以矩阵 D 得到四维矩阵 F , 此时训练集和测试集都转换成四维矩阵, 然后用于建模。

运用 LIBSVM 软件中的 SVM 算法^[30] 构建 21 个含能离子盐样本的撞击感度与降维后描述符的 QSPR 模型, 其中所有的运算都在 Matlab 2013a 中进行。模型建立后, 需要对模型进行评价。主要通过测试集的相关系数 R ^[31] (即测试集的实验值和预测值之间的相关系数) 和均方根误差 $RMSE$ ^[32] (Root Mean Squared Errors) 来评价模型的优劣程度及预测能力。 R 值的大小

用来评价模型的拟合能力, 取值范围为 0~1, R 越接近于 1 说明模型的拟合能力越强。 $RMSE$ 值可以评价模型的预测能力, 其数值越小, 说明测试集样本的预测值与实验值越接近, 模型的预测能力越好。

2 结果与讨论

2.1 含能离子盐构型优化

优化得到的 21 种含能离子盐最稳定构型如图 1 所示, 所得构型基本都呈现离子形式, 四唑环上的氢原子或多或少都发生了偏移。

2.2 描述符的选取

对于含能离子盐的 QSPR 研究, 描述符的选取至关重要。氧平衡 (OB) 是预测撞击感度常用的重要参数^[33-34], 但是由于 OB 在评估感度时存在着不能区分同分异构体感度的缺点^[35], 因此研究除 OB 外还选取了描述分子结构的量子化学参数作为描述符。在 M06-2X/6-311++G (3df, 3pd) 理论水平下计算得到的 21 个含能离子盐的相关量子化学参数和氧平衡的结果如表 2 所示。

表 2 中 E_{HOMO} 用于描述分子给出电子的能力, E_{LUMO} 用于描述其接受电子的能力。电子由 HOMO 轨道跃迁至 LUMO 轨道的难易程度决定分子的化学性质, 因此 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 是衡量分子间相互作用的两个重要结构参数, 同时也是 QSPR 研究中的两个重要描述符^[36]。 $NICS$ 是一种磁性指标, 可用于表征各种有环状离域电子化合物的芳香性, 其中环中心处的 $NICS$ 数值描述的是 σ 芳香性, 环外的 $NICS$ 数值描述的是 π 芳香性, 也是含能物质撞击感度研究中的一个重要描述符^[37]。研究所选样本的阴离子中至少含有 2 个杂环: 一个四唑环和一个呋喃或者氧化呋喃环, 最终选取的是呋喃或氧化呋喃环 1.0 Å 处的芳香性 $\Lambda_{NICS(1)F}$ 和四唑环中心处的芳香性 $\Lambda_{NICS(0)Z}$ 两个芳香性描述符。 ΔV 是有效分子体积与气相分子体积之间的差值, 也是一个影响撞击感度的重要因素^[8-9]。

此外, μ 和 α 可以反映分子极性的大小, 分子有更大的偶极距和极化率表明分子有更大的可能性与其它分子发生静电相互作用。 I 和 A 对于估计分子提供和接受电子能力方面有重要作用, 选用的是垂直电离势 I_v 和垂直电子亲和势 A_v 。范德华分子表面静电势值的总方差 σ_{tot}^2 等于其正静电势方差 (σ_+^2) 和负静电势方差 (σ_-^2) 之和, σ_+^2 和 σ_-^2 分别指示分子表面正、负电势的强度和变化^[38-39], 选用的是相关性较大的 σ_-^2 。

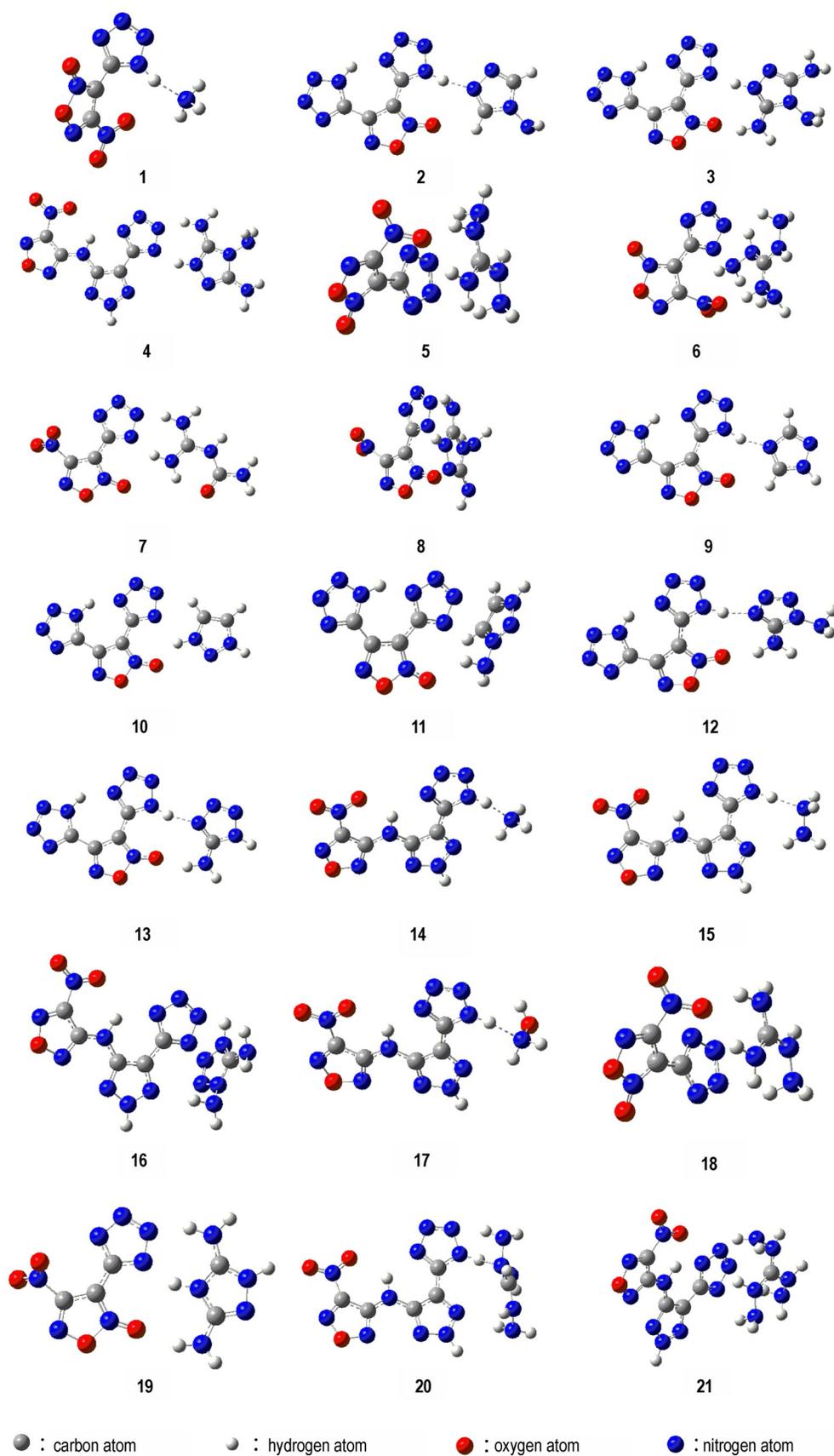


图1 在M06-2X/6-311++G(3df,3pd)理论水平下优化得到的21种含能离子盐的最稳定几何构型

Fig.1 Optimized geometries of 21 nitrogen-rich energetic ionic salts at the M06-2X/6-311++G(3df,3pd) level

表2 在M06-2X/6-311++G(3df,3pd)理论水平下计算得到的21种含能离子盐的量子化学参数和氧平衡

Table 2 Quantum chemical descriptors and *OB* of 21 nitrogen-rich energetic salts at the M06-2X/6-311++G(3df,3pd) level

compounds	μ / Debye	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV	<i>OB</i>	$A_{\text{NICS}(1)F}$	$A_{\text{NICS}(0)Z}$	$\Delta V_{(0.003)}$ / \AA^3	σ_-^2 / $(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})^2$	I_v / eV	A_v / eV	α / Bohr ³
1	6.25	-9.16	-2.77	-29.6	-7.23	-12.02	53.04	124.75	9.94	1.92	116.30
2	13.62	-9.16	-1.88	-67.9	-7.02	-12.06	75.94	150.67	9.80	1.26	179.84
3	20.37	-8.49	-1.46	-66.6	-7.18	-11.69	82.04	217.74	9.12	0.82	201.92
4	18.36	-7.38	-1.61	-65.4	-9.67	-11.27	92.30	155.98	8.03	0.78	228.61
5	6.81	-8.37	-2.46	-44.4	-6.84	-12.44	65.55	129.02	9.08	2.70	158.41
6	11.49	-8.05	-2.39	-44.8	-6.66	-11.80	69.40	260.26	8.77	1.70	167.70
7	16.61	-8.17	-1.46	-45.1	-7.06	-11.83	72.86	163.62	8.86	0.70	168.05
8	10.74	-8.35	-1.64	-48.5	-7.29	-11.08	72.48	180.30	9.05	0.85	172.70
9	9.25	-9.37	-2.07	-68.7	-7.02	-11.97	71.61	119.12	10.02	1.44	168.94
10	18.89	-8.47	-1.83	-68.7	-7.05	-11.19	70.24	197.34	9.12	0.96	171.40
11	17.48	-8.26	-1.72	-67.9	-7.15	-12.15	72.97	197.52	8.91	0.95	176.84
12	11.49	-9.25	-2.13	-54.6	-7.15	-12.00	77.50	118.73	9.97	1.52	185.74
13	10.74	-9.43	-2.21	-54.7	-7.15	-11.90	73.53	112.30	10.10	1.59	175.38
14	10.05	-8.33	-2.10	-56.7	-9.85	-11.53	69.78	100.57	9.01	1.24	163.81
15	10.26	-8.33	-2.10	-56.5	-9.83	-11.43	73.95	97.71	9.01	1.24	172.84
16	13.26	-7.62	-1.77	-54.7	-9.68	-10.74	84.30	176.98	8.28	1.56	207.73
17	8.35	-8.43	-2.17	-48.3	-9.82	-11.28	72.25	85.72	9.11	1.31	167.87
18	7.69	-8.32	-2.47	-43.9	-6.81	-12.58	62.58	144.80	9.04	1.69	149.79
19	10.41	-8.41	-1.74	-48.3	-7.20	-11.93	70.14	155.38	9.16	0.99	167.02
20	9.26	-8.41	-2.16	-63.2	-9.75	-11.45	85.32	92.00	9.06	2.44	206.10
21	7.67	-7.80	-2.13	-62.8	-9.62	-11.62	86.80	103.77	8.45	2.91	213.89

Note: μ : dipole moment; E_{HOMO} : energy of the highest occupied molecular orbital; E_{LUMO} : energy of the lowest unoccupied molecular orbital; *OB*: oxygen balance; $A_{\text{NICS}(1)F}$: index of aromaticity calculated at 1.0 \AA out of the furazan (furoxan); $A_{\text{NICS}(0)Z}$: index of aromaticity calculated at central of the tetrazole; $\Delta V_{(0.003)}$: available free space per molecule in the unit cell; σ_-^2 : negative electrostatic potential variance; I_v : vertical ionization potential; A_v : vertical electron affinity; α : polarizability.

分析表1和表2中的数值发现,对于撞击感度较高的离子盐,如离子盐4、14~17、20、21,一般同时具有较高的 $A_{\text{NICS}(1)F}$ 、 ΔV 、 α 数值和较低的 I_v 数值。

2.3 QSPR模型的建立和新设计含能离子盐的撞击感度预测

2.3.1 QSPR模型的建立

将21个含能离子盐划分为训练集(含能离子盐1~17)和测试集(含能离子盐18~21)两部分,以*IS*为目标值,以*OB*、 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 μ 、 α 、*NICS*、 ΔV 、 σ_-^2 、 I 和*A*作为描述符进行建模。在建模之前,先用PCA方法对描述符进行降维处理。表3为撞击感度体系协方差矩阵前4个主要成分的特征值及贡献率。如表3所示,对于所选的21个含能离子盐样本,前4个主要成分能保留全部数据99.93%的信息,所以可以使用这新形成的四维主要成分构建QSPR模型。

21个含能离子盐的QSPR模型中测试集的均方根误差值为0.11,测试集的相关系数为0.98,在误差

表3 撞击感度体系协方差矩阵前4个主要成分的特征值及贡献率

Table 3 Eigenvalues and the proportion of the variance explained by the first four components using covariance matrix of the impact sensitivity system

components	eigenvalue	proportion / %	accumulation / %
1	2366.10	77.15	77.15
2	622.66	20.30	97.45
3	70.69	2.30	99.75
4	5.45	0.18	99.93

允许范围内。因此,该模型可以作为含能离子盐撞击感度的预测模型。但是目前尚未能给出所选四维主要成分的实际含义,需要在之后的研究中继续探讨。

2.3.2 新型含能离子盐的设计与撞击感度的预测

基于对21个离子盐样本中撞击感度较高的离子盐的分析,选择HTANFT和H₂BTF作为阴离子。此

外, H₂BTF 的离子盐中撞击感度最高的是 **10** 和 **13**, 所以其阳离子可能是潜在的理想阳离子; 而以氨基胍的衍生物为阳离子的含能盐, 表现出差距较大的撞击感度, 如果这些阳离子能搭配合适的阴离子, 则可能得到潜在的理想含能离子盐。结合以上分析, 共设计得到

了 6 个新的离子盐 (I ~ VI), 结构如表 4 所示。

对新设计的 6 个离子盐结构进行优化, 同时计算得到与模型相对应的描述符如表 5 所示。其中 I ~ III 离子盐的 $A_{\text{NICS}(1)\text{F}}$ 、 ΔV 、 α 数值比 IV ~ VI 离子盐的都高, 而 I ~ III 离子盐的 I_v 数值比 IV ~ VI 离子盐的都低。

表 4 6 种新型的含能离子盐结构

Table 4 Molecular structures for six new designed nitrogen-rich energetic salts

compounds	structure		compounds	structure	
	anion	cation		anion	cation
I			IV		
II			V		
III			VI		

表 5 在 M06-2X/6-311++G(3df,3pd) 理论水平下计算得到的 6 种新型富氮含能离子盐的相关量子化学参数与氧平衡

Table 5 Quantum chemical descriptors and OB of six new designed nitrogen-rich energetic salts at the M06-2X/6-311++G(3df,3pd) level

compounds	μ / Debye	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV	OB	$A_{\text{NICS}(1)\text{F}}$	$A_{\text{NICS}(0)\text{Z}}$	$\Delta V_{(0.003)}$ / \AA^3	σ_{-2}^2 / $(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})^2$	I_v / eV	A_v / eV	α / Bohr ³
1	11.56	-8.15	-2.01	-67.1	-9.79	-11.10	83.31	98.52	8.83	1.16	195.79
2	19.24	-7.44	-1.63	-63.2	-9.67	-11.96	89.87	167.74	8.10	0.86	219.66
3	7.85	-8.29	-2.11	-54.8	-9.83	-12.41	84.34	81.40	8.96	1.26	201.10
4	12.83	-8.67	-1.59	-64.9	-7.19	-11.54	70.54	189.33	9.33	0.96	173.11
5	13.41	-8.55	-1.46	-64.3	-7.10	-11.53	74.35	186.21	9.19	0.84	181.80
6	11.77	-8.63	-1.47	-63.8	-6.96	-11.17	74.35	142.13	9.25	0.85	185.43

将上述描述符代入已建立的撞击感度 QSPR 模型中, 预测得到的 6 种新型富氮含能离子盐的撞击感度依次为 18, 17, 35, 5, 6 J 和 10 J, 其中基于 HTANFT 设计的 3 种含能离子盐 (I, II, III) 的撞击感度 (17~35 J) 比传统炸药 TNT (15 J) 还要钝感, 表明 I, II, III 离子盐是潜在的钝感含能离子盐, 这可能与它们具有更大的 π 芳香性、更大的可利用自由体积、更大的极化率和更小的垂直电离势有关系。

3 结论

采用密度泛函理论计算方法, 在 M06-2X/6-311++G(3df,3pd) 理论水平下研究了 21 种富氮含能离子盐的结构并计算了其量子化学参数, 然后采用 PCA 方法结合 SVM 算法建立了含能离子盐的撞击感度与 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 μ 、 α 、OB、NICS、 ΔV 、 σ^2 、 I 和 A 之间的 QSPR 模型。构建的含能离子盐撞击感度与参数之间

的定量构效关系模型具有较好的相关性,其相关系数和均方根误差分别是0.98和0.11。

在此基础上,设计并预测了6种新型含能离子盐的撞击感度。预测结果表明,基于HTANFT设计的离子盐(I, II, III号)撞击感度明显优于基于H₂BTF设计的含能离子盐(IV, V, VI号),且I, II, III号离子盐的撞击感度(18, 17, 35 J)比传统炸药TNT(15 J)还要钝感,是潜在的理想含能材料。

参考文献:

- [1] HUANG Hai-feng, ZHOU Zhi-ming, LIANG Li-xuan, et al. Nitrogen-rich energetic monoanionic salts of 3,4-bis(1H-5-tetrazolyl)furoxan[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2012, 7(4): 707-714.
- [2] LIANG Li-xuan, WANG Kai, BIAN Cheng-ming, et al. 4-Nitro-3-(5-tetrazole) furoxan and its salts: synthesis, characterization, and energetic properties [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(44): 14902-14910.
- [3] BIAN Cheng-ming, WANG Kai, LIANG Li-xuan, et al. Nitrogen-rich energetic salts of bis-heterocyclesubstituted 1,2,3-triazole (HTANFT)[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 2014(35): 6022-6030.
- [4] DIPPOLD A A, KLAPÖTKE T M. A study of dinitro-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diol and derivatives: Design of high-performance insensitive energetic materials by the introduction of n-oxides[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2013, 135(26): 9931-9938.
- [5] DIPPOLD A A, IZSÁK D, KLAPÖTKE T M, et al. Combining the advantages of tetrazoles and 1,2,3-triazoles: 4,5-bis(tetrazol-5-yl)-1,2,3-triazole, 4,5-bis(1-hydroxytetrazol-5-yl)-1,2,3-triazole, and their energetic derivatives[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2016, 22(5): 1768-1778.
- [6] ZHANG Yan-qiang, HUANG Yan-gen, PARRISH D A, et al. 4-Amino-3,5-dinitropyrazolate salts—highly insensitive energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(21): 6891-6897.
- [7] ZHANG Jia-heng, SHREEVE J M. Nitroaminofurazans with azo and azoxy linkages: A comparative study of structural, electronic, physicochemical, and energetic properties[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(23): 12887-12895.
- [8] POSPIŠIL M, VÁVRA P, CONCHA M C, et al. A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2010, 16(5): 895-901.
- [9] POSPIŠIL M, VÁVRA P, CONCHA M C, et al. Sensitivity and the available free space per molecule in the unit cell[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2011, 17(10): 2569-2574.
- [10] 刘焕香. 基于支持向量机方法的QSAR/QSPR在化学、生物及环境科学中的应用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2005.
LIU Huan-xiang. Application research of QSAR/QSPR based on support vector machine in chemical, biological and environmental science[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2005.
- [11] BADDERS N R, WEI C, ALDEEB A A, et al. Predicting the impact sensitivities of polynitro compounds using quantum chemical descriptors[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2006, 24(1): 17-33.
- [12] XU Jie, ZHU Li-gen, FANG Dong, et al. QSPR studies of impact sensitivity of nitro energetic compounds using three-dimensional descriptors[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2012, 36(6): 10-19.
- [13] TROHALAKI S, PACHTER R, DRAKE G W, et al. Quantitative structure - property relationships for melting points and densities of ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 19(1): 279-284.
- [14] LUAN Feng, LIU Hui-tao, WEN Ying-ying, et al. QSPR Study for estimation of density of some aromatic explosives by multiple linear regression approach[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010, 35(2): 169-174.
- [15] ZOHARI N, ABRISHAMI F, ZEYNALI V. Using the QSPR approach for estimating the density of azole-based energetic compounds[J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2017, 643(24): 2124-2137.
- [16] FATHOLLAHI M, SAJADY H. Prediction of density of energetic cocrystals based on QSPR modeling using artificial neural network[J]. *Structural Chemistry*, 2018, 29(4): 1119-1128.
- [17] ZOHARI N, MOHAMMADKHANI F G. Prediction of the density of energetic cocrystals: A way to design high performance energetic materials [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2020, 17(1): 31-48.
- [18] ZOHARI N, BAJESTANI I R. A novel correlation for predicting the density of tetrazole-N-oxide salts as green energetic materials through their molecular structure[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2018, 15(4): 629-651
- [19] FAYET G, ROTUREAU P, JOUBERT L, et al. Predicting explosibility properties of chemicals from quantitative structure-property relationships [J]. *Process Safety Progress*, 2010, 29(4): 359-371.
- [20] FAYET G, ROTUREAU P, JOUBERT L, et al. On the prediction of thermal stability of nitroaromatic compounds using quantum chemical calculations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3): 845-850.
- [21] MORRILL J A, BYRD E F C. Development of quantitative structure property relationships for predicting the melting point of energetic materials [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2015, 62: 190-201.
- [22] AL-FAKIH A M, ALGAMAL Z Y, LEE M H, et al. A penalized quantitative structure-property relationship study on melting point of energetic carbocyclic nitroaromatic compounds using adaptive bridge penalty [J]. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 2018, 29(5): 339-353.
- [23] WANG Dan-dan, HE Guang-yu, CHEN Hai-qun. Prediction for the detonation velocity of the nitrogenrich energetic compounds based on quantum chemistry [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 88(13): 2363-2369.
- [24] ZOHARI N, MOHAMMADKHANI F G. Detonation velocity assessment of energetic cocrystals using QSPR approach [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2020, 646(1): 30-35.
- [25] FATHOLLAHI M, SAJADY H. QSPR modeling of decomposition temperature of energetic cocrystals using artificial neural network[J]. *Journal of Thermal Analysis Calorim*, 2018, 133(3): 1663-1672.
- [26] ZOHARI N, ABRISHAMI F, ZEYNALI V. Prediction of decomposition temperature of azole-based energetic compounds in

- order to assess of their thermal stability[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 141(4):1453-1463.
- [27] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision A.1. 2009. <http://www.energetic-materials.org.cn/hncl/site/menus/20170123023748372>
- [28] CHERKASSKY V, MA Yun-qian. Practical selection of SVM parameters and noise estimation for SVM regression[J]. *Neural Networks*, 2004, 17(1): 113-126.
- [29] 周喜斌, 韩文静, 陈晶, 等. 几种 QSAR 建模方法在化学中的应用与研究进展[J]. *计算机与应用化学*, 2011, 28(6): 761-764. ZHOU Xi-bin, HAN Wen-jing, CHEN Jing, et al. Application and research progress of several QSAR modeling methods in chemistry[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2011, 28(6): 761-764.
- [30] CHANG C C, LIN C J. LIBSVM: A library for support vector machines[J]. *ACM Transactions on Intelligent Systems and Technology*, 2011, 2(3):1-27.
- [31] 居平文. 双环四唑类含能化合物的合成研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015. JU Ping-wen. Synthesis of bicyco-tetrazolium energetic compounds[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [32] LIND P, MALTSEVA T. Support vector machines for the estimation of aqueous Solubility[J]. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 2003, 43(6): 1855-1859.
- [33] 袁方强, 蔡从中, 赵帅. 用结构参数预测硝基类炸药的撞击敏感度[J]. *爆炸与冲击*, 2013, 33(1): 79-84. YUAN Fang-qiang, CAI Cong-zhong, ZHAO Shuai. Prediction of impact sensitivity of nitro energetic compounds by using structural parameters[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2013, 33(1): 79-84.
- [34] KAMLET M J, ADOLPH H G. The relationship of impact sensitivity with structure of organic high explosives. II polynitroaromatic explosives[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1979, 4(2): 30-34.
- [35] 刘伟红, 张明建, 刘福生, 等. 含能材料敏感度影响因素研究综述[J]. *广西物理*, 2020, 41(3): 1-7. LIU Wei-hong, ZHANG Ming-jian, LIU Fu-sheng, et al. A review of factors influencing sensibility of energetic materials[J]. *Guangxi Physics*, 2020, 41(3): 1-7.
- [36] 王睿, 蒋军成, 潘勇, 等. QSPR 方法预测硝胺化合物撞击敏感度[J]. *固体火箭技术*, 2009, 32(6): 667-672. WANG Rui, JIANG Jun-cheng, PAN Yong, et al. Prediction of impact sensitivity of nitramine with the QSRR method[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(6): 667-672.
- [37] 杜军良, 舒远杰, 周阳, 等. 一种表征芳香族炸药撞击感度的简单方法[J]. *含能材料*, 2008, 16(6):766. DU Jun-liang, SHU Yuan-jie, ZHOU Yang, et al. A simple method for characterizing impact sensitivity of aromatic explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6):766.
- [38] KIM C K, CHO S G, LI J, et al. QSPR studies on impact sensitivities of high energy density molecules[J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2011, 32(12): 4341-4346.
- [39] MURRAY J S, CONCHA M C, Politzer P. Links between surface electrostatic potentials of energetic molecules, impact sensitivities and C—NO₂/N—NO₂ bond dissociation energies[J]. *Molecular Physics*, 2009, 107(1): 89-97.

Application of Support Vector Machine in Quantitative Structure-Property Relationship Study of Impact Sensitivity for Nitrogen-Rich Energetic Ionic Salts

ZHANG Yun-ling^{1,2}, BAI Yang²

(1. International Education College, Beijing Vocational college of Agriculture, Beijing 100012, China; 2. Key Laboratory of Cluster Science, Ministry of Education of China, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to study the relationship between impact sensitivity (*IS*) and molecular structure of nitrogen-rich energetic ionic salts, the configuration optimization and quantum chemical parameter calculation of 21 kinds of energetic ionic salts were carried out at the M06-2X/6-311++G(3df,3pd) level, in which the energy of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}), the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), the total dipole moment (μ), the polarizability (α), the oxygen balance (*OB*), the Nuclear Independent Chemical Shift (*NICS*), the available free space (ΔV), the variance of electrostatic potential value on the van der Waals molecular surface (σ^2), the ionization potential (*I*) and the electron affinity (*A*) were used as descriptors. The quantitative structure-property relationship study (QSPR) between these descriptors and *IS*, with the correlation coefficient and root-mean-square error were 0.98 and 0.11, respectively, was built by principal component analysis (PCA) combined with support vector machine (SVM). The QSPR was used to predict the *IS* of six newly designed nitrogen-rich energetic ion salts. It is found that the impact sensitivity of the three energetic ion salts (17-35 J) designed based on bis-heterocycle-substituted 1,2,3-triazole (HTANFT) is higher than that of the traditional explosive TNT (15 J), which indicates that the three energetic ion salts designed based on HTANFT are potential ideal insensitive energetic materials.

Key words: nitrogen-rich energetic ionic salts; impact sensitivity (*IS*); quantitative structure-property relationship (QSPR); support vector machine (SVM); principal component analysis (PCA)

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022298

(责编:姜梅)