

五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷 及其衍生物结构和性能的理论预测

李彦军³ 王渭娜² 吕 剑³ 杜 改¹

(1.榆林学院化学与化工学院,榆林 719000;2.陕西师范大学化学化工学院,西安 710062;
3.西安近代化学研究所,西安 710065)

摘 要 在 DFT-B3LYP/6-31G^{**} 水平上,研究了五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷(PCU)及其 24 个衍生物的结构和性能。设计等键反应计算了生成热。基于统计热力学原理计算拟合了 200~1200K 温度范围内体系的热力学函数,利用 Kamlet-Jacobs 方程估算了爆轰性能。研究结果认为,三硝基苯基五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷(25 号化合物)是这些衍生物中爆轰性能最优的化合物,为 PCU 衍生物的合成和进一步研究提供了基础数据和规律性指导。

关键词 五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷,等键反应,热力学性质,爆轰性能

Theoretical prediction on the structure and property of pentacyclo [5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane and its derivative

Li Yanjun³ Wang Weina² Lv Jian³ Du Gai¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Yulin College,Yulin 719000;
2.College of Chemistry and Chemical Engineering,Shaanxi Normal University,Xi'an 710062;
3,Xi'an Modern Chemistry Research Institute,Xi'an 710065)

Abstract The systematic research on the structures and properties of pentacyclo [5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane (PCU) and total of 24 its derivatives at the DFT-B3LYP/6-31G^{**} was devoted.Their formation heat ($\Delta_f H^\theta$) was evaluated by the isodesmic reactions.Their thermodynamic functions in the temperature range of 200~1200 K were calculated on the basis of statistical thermodynamic principles and their detonation performances were predicted by kamlet-Jacobs equations.The studies showed that the detonation property of trinitrophenyl PCU was superior to other PCU derivatives.In addition,these results would provided basic data and regularity guidance for further investigation of PCU derivatives.

Key words pentacyclo [5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane (PCU),isodesmic reaction,thermodynamic property,detonation property

笼状化合物因具有独特的结构、较高的张力和密度,在含能材料、航空燃料等领域具有重要的应用价值和前景,目前这类化合物已成为研究的热点^[1-3]。其中五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷(PCU)是极具应用潜力的一种化合物。但因合成条件苛刻、步骤较多等原因,迄今对 PCU 及其衍生物的研究报道不多,主要集中在合成和表征方

面^[4-6]。为了指导合成研究小组(西安近代化学研究所)合成 1,7 和 9,10-二取代 PCU 的实验,以及减少实验的盲目性和危险性,本研究设计了 24 个 PCU 衍生物,研究了其电子结构、热力学性质和爆轰性能等,得到一些理论数据,为实验合成这些化合物提供理论依据。图 1 为 PCU 及其衍生物的分子结构和代码。

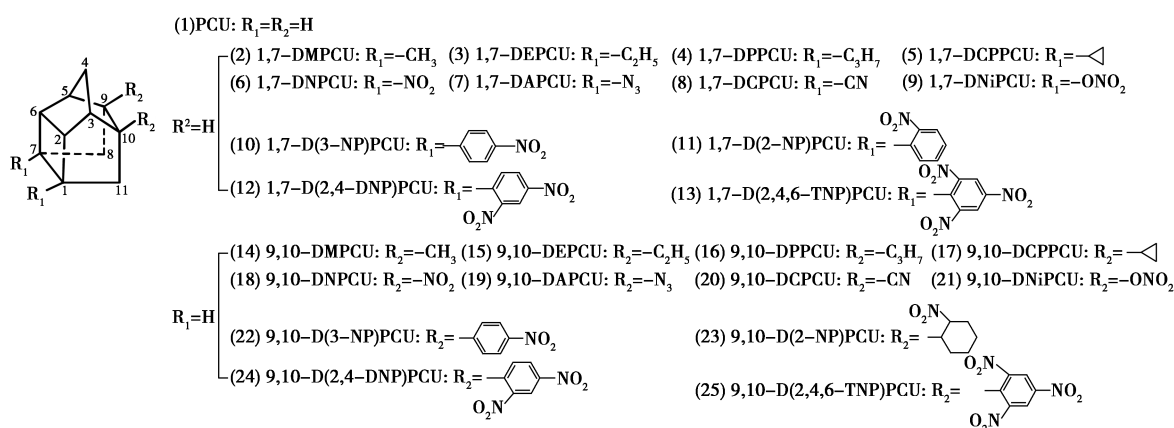


图 1 PCU 及其衍生物的分子结构和代码

1 计算原理和方法

本课题组和肖鹤鸣研究小组之前对含有 C、H、O、N 等元素的体系大量研究^[7-9]已表明, DFT-B3LYP 方法和等键反应^[10]在含能材料的研究中可以给出合理信息。采用 Gaussian 程序包^[11], 运用 B3LYP/6-31G** 对标题化合物的结构构型优化, 设计等键反应计算目标分子的标准生成热 $\Delta_f H^\theta$, 同时求得这些目标分子中烃类分子的燃烧热, 利用 Kamlet-Jacobs 方程^[12]获得含能衍生物的爆轰性能。

2 结果与讨论

2.1 电子结构

无论是在气相中还是溶剂中, 前线轨道能级差值(ΔE)可以反映化合物的相对稳定性。 ΔE 越大, 预示稳定性好; 反之, 稳定性差。在几何优化基础上, 获得 PCU 及其衍生物共 25 个化合物的前线轨道能级, 见表 1。

表 1 PCU 及其衍生物的总能量和前线轨道能级

序号	代号	$E_T/a.u.$	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	$\Delta E/eV$
1	PCU	-427.460499	-7.27	2.19	9.46
2	1,7-DMPCU	-506.074119	-7.04	2.23	9.27
3	1,7-DEPCU	-584.677525	-6.98	2.18	9.16
4	1,7-DPPCU	-663.285401	-6.95	2.20	9.15
5	1,7-DCPPCU	-660.786507	-6.60	2.28	8.88
6	1,7-DNPCU	-836.294843	-8.07	-2.85	5.22
7	1,7-DAPCU	-754.477740	-6.57	-1.31	5.26
8	1,7-DCPCU	-611.878326	-8.18	0.16	8.34
9	1,7-DNiPCU	-986.593528	-8.11	-2.77	5.34
10	1,7-D(3-NP)PCU	-1298.299701	-7.31	-2.88	4.43

续表

序号	代号	$E_T/a.u.$	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	$\Delta E/eV$
11	1,7-D(2-NP)PCU	-1298.274472	-7.31	-2.85	4.46
12	1,7-D(2,4-DNP)PCU	-1707.105024	-7.82	-3.68	4.14
13	1,7-D(2,4,6-TNP)PCU	-2115.876728	-8.28	-4.29	3.99
14	9,10-DMPCU	-506.069779	-7.22	2.13	9.35
15	9,10-DEPCU	-584.670383	-7.16	2.12	9.28
16	9,10-DPPCU	-663.278129	-7.13	2.13	9.26
17	9,10-DCPPCU	-660.780783	-6.80	2.15	8.95
18	9,10-DNPCU	-836.292069	-8.05	-2.81	5.24
19	9,10-DAPCU	-754.475256	-6.65	-1.24	5.41
20	9,10-DCPCU	-611.874231	-8.25	0.19	8.44
21	9,10-DNiPCU	-986.583427	-8.21	-2.78	5.44
22	9,10-D(3-NP)PCU	-1298.290231	-7.48	-2.87	4.61
23	9,10-D(2-NP)PCU	-1298.255604	-7.07	-2.86	4.21
24	9,10-D(2,4-DNP)PCU	-1707.082816	-8.03	-3.66	4.37
25	9,10-D(2,4,6-TNP)PC	-2115.829830	-8.19	-4.30	3.89

计算结果表明, PCU 衍生物的 ΔE 比 PCU 的 ΔE 均有所减少。相同的取代基, 9、10-二取代衍生物比 1、7-二取代衍生物稳定, 主要原因可能是由于 8、11 号 C 未成键的原因; 取代基为烃基时, 其 ΔE 比非烃基衍生物大, 说明 $-NO_2$ 、 $-N_3$ 、 $-ONO_2$ 和多硝基苯基等能使分子蕴含大量能量, 可为实验合成和设计高能量密度化合物 (HEDC) 提供理论指导。

2.2 热力学性质

基于统计热力学原理和运用自编程序计算了 PCU 及其衍生物的热力学函数。对这些数据进行二次拟合, 获得 PCU 的热力学性质与温度的关系如图 2, 二次拟合的相关系数均大于 0.999。

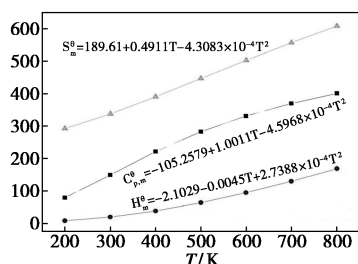


图 2 PCU 的热力学性质与温度的关系图

由图 2 可知, PCU 的标准摩尔等压热容($C_{p,m}^0$)随着温度的升高, 增大值逐渐变小; 而其标准摩尔焓(H_m^0)和标准摩尔熵(S_m^0), 均随温度升高而增大值更大, 这是由于高温时振动加剧所致。因篇幅所限, 仅给出 PCU 及其衍生物在 298.15K 下的热力学性质(见表 2), 这些热力学数据为进一步研究 PCU 衍生物的相关性能提供了参考依据。

表 2 298.15K 下 PCU 及其衍生物的部分热力学参数

序号	代号	$C_{p,m}^0$ (J· mol ⁻¹ · K ⁻¹)	S_m^0 (J· mol ⁻¹ · K ⁻¹)	$\Delta_f H^0$ (kJ· mol ⁻¹)	$\Delta_c H_m^0$ (kJ· mol ⁻¹)
1	PCU	136.53	330.89	99.95	-6429.44
2	1,7-DMPCU	188.31	385.21	48.96	-7737.15
3	1,7-DEPCU	228.13	439.52	23.50	-9070.39
4	1,7-DPPCU	268.56	503.97	-19.47	-10386.10
5	1,7-DCPPCU	242.22	464.99	136.15	-9970.06
6	1,7-DNPCU	214.43	447.37	42.63	—
7	1,7-DAPCU	219.60	458.95	766.61	—
8	1,7-DCPCU	191.13	407.65	366.92	—
9	1,7-DNiPCU	247.30	493.75	-68.09	—
10	1,7-D(3-NP)PCU	371.34	648.79	294.90	—
11	1,7-D(2-NP)PCU	371.42	630.21	322.32	—
12	1,7-D(2,4-DNP)PCU	445.37	736.04	332.19	—
13	1,7-D(2,4,6-TNP)PCU	520.98	834.59	381.59	—
14	9,10-DMPCU	187.80	381.12	60.31	-7748.49
15	9,10-DEPCU	228.48	438.74	42.34	-9089.23
16	9,10-DPPCU	268.70	501.07	0.12	-10405.70
17	9,10-DCPPCU	242.23	455.59	150.98	-9984.89
18	9,10-DNPCU	214.66	441.81	49.55	—
19	9,10-DAPCU	219.96	454.18	772.71	—
20	9,10-DCPCU	191.77	406.79	376.78	—
21	9,10-DNiPCU	247.88	493.11	-41.82	—
22	9,10-D(3-NP)PCU	371.38	639.16	319.98	—
23	9,10-D(2-NP)PCU	364.78	600.52	369.08	—
24	9,10-D(2,4-DNP)PCU	447.15	748.87	390.8	—
25	9,10-D(2,4,6-TNP)PCU	524.58	844.82	502.46	—

2.3 生成热和燃烧热

生成热和燃烧热是衡量高能量密度化合物的重要指标。先前研究表明^[8-10]等键反应可准确计算物质的生成热, 故在不破坏 PCU 的笼状结构的前提下设计等键反应, 求得 PCU 衍生物的 $\Delta_f H^0$ 。同时, 计算了 PCU 及其烃类衍生物的燃烧热, 见表 2。

从表 2 可知, 在 PCU 引入烷基(环烷基除外)后, 随着烷烃基中碳原子的增多, 生成热逐渐降低, 而燃烧热增加。引入高能量基团—NO₂、—N₃、—CN、—ONO₂、多硝基苯基, 使生成热增加, 尤其是—N₃ 在 PCU 的 9、10 位置使生成热增加程度最大。同时, 相同取代基, 9、10-二取代衍生物比 1、7-二取代衍生物的生成热大, 这为以后的合成研究指明了方向。

2.4 爆轰性能

表 3 PCU 及其衍生物的平均摩尔体积、理论密度和爆轰性能

序号	代号	V (cm ³ · mol ⁻¹)	ρ (g· cm ⁻³)	D (km· s ⁻¹)	P (GPa)	Q (kJ· g ⁻¹)
1	PCU	116.825	1.249	—	—	—
2	1,7-DMPCU	144.139	1.207	—	—	—
3	1,7-DEPCU	169.783	1.189	—	—	—
4	1,7-DPPCU	199.788	1.151	—	—	—
5	1,7-DCPPCU	184.673	1.224	—	—	—
6	1,7-DNPCU	150.326	1.569	5.91	8.23	4.28
7	1,7-DAPCU	155.327	1.468	5.58	8.71	3.36
8	1,7-DCPCU	143.710	1.364	3.78	13.67	1.87
9	1,7-DNiPCU	166.082	1.614	6.28	18.99	5.16
10	1,7-D(3-NP)PCU	266.477	1.456	4.61	13.20	3.25
11	1,7-D(2-NP)PCU	260.475	1.489	4.71	12.13	3.32
12	1,7-D(2,4-DNP)PCU	294.023	1.626	5.73	5.28	4.74
13	1,7-D(2,4,6-TNP)PCU	329.384	1.724	6.63	16.33	5.46
14	9,10-DMPCU	143.705	1.211	—	—	—
15	9,10-DEPCU	169.471	1.192	—	—	—
16	9,10-DPPCU	195.705	1.175	—	—	—
17	9,10-DCPPCU	183.981	1.228	—	—	—
18	9,10-DNPCU	148.722	1.587	5.96	14.56	4.31
19	9,10-DAPCU	154.283	1.478	5.62	12.34	3.39
20	9,10-DCPCU	142.246	1.378	3.83	5.458	1.92
21	9,10-DNiPCU	165.106	1.623	5.52	12.7	3.11
22	9,10-D(3-NP)PCU	260.041	1.492	4.71	8.727	3.32
23	9,10-D(2-NP)PCU	262.537	1.478	4.72	8.725	3.44
24	9,10-D(2,4-DNP)PCU	295.802	1.616	5.74	13.67	4.86
25	9,10-D(2,4,6-TNP)PCU	326.593	1.739	6.73	19.69	5.68

利用 Kamlet-Jacobs 方程,求算了 PCU 及其含能衍生物的平均摩尔体积(V)、理论密度(ρ)、爆速(D)、爆压(P)和爆热(Q),见表 3。

从表 3 中可知,相同取代基、不同的特定二取代位次的衍生物的各物理量数值基本相当;不同取代基的衍生物物理量比 PCU 大幅度增加。其中,引入—CN、—NO₂、—ONO₂ 和一硝基苯基后,1、7-二取代衍生物比 9、10-二取代衍生物的爆轰性能大,而其他取代基反之,这值得进一步研究。

3 结论

运用 DFT-B3LYP/6-31G** 研究了 PCU 及其衍生物共 25 个化合物的电子结构、热力学性质和爆轰性能。这些成果为 PCU 衍生物的进一步深入研究提供了基础数据和理论指导。三硝基苯基五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷是这些衍生物中爆轰性能最优的化合物,但仍未达到 HEDC 能量要求,因此,研究工作者需要进一步深入研究,继续寻求性能更优的 HEDC。

参考文献

- [1] Sun C H, Zhao X Q, Li Y C. Synthesis of two new cage molecules containing trinitromethyl group[J]. Chinese Chemical Letters, 2010, 21: 572-575.

- [2] Pan Y, Zhu W H, Xiao H M. Theoretical studies of a series of azaoxaisowurtzitane cage compounds with high explosive performance and low sensitivity[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2017, 1114: 77-86.
- [3] 魏真, 李加荣, 张奇, 等. 金刚烷类高能量密度燃料研究进展[J]. 含能材料, 2016, 6: 170-176.
- [4] 史胜斌, 范桂娟, 杨世源, 等. 五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷的合成和表征[J]. 含能材料, 2015, 23(2): 120-124.
- [5] 马丽, 1,1'-双五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷的合成研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [6] Qiu L M, Gong X D, Xiao H M. Looking for high energy density compounds among 1,3-bis-homopentaprismane derivatives with CN, NC, and ONO₂ Groups[J]. J Phys Chem A, 2009, 113: 2607-2614.
- [7] 李彦军, 宋婧, 王文亮, 等. 几种新型六氮杂异伍兹烷衍生物结构与性能的理论预测——高能密度化合物的寻求[J]. 化学学报, 2009, 67(13): 1437-1446.
- [8] 张晨晨. 含能多氮化合物结构与性质的理论研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2011.
- [9] 李彦军, 王渭娜, 吕剑. 笼状化合物五环[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]十烷及其衍生物结构与性能的理论研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(9): 90-93.
- [10] Hehre W J, Pople J A. Ab initio molecular orbital theory[M]. New York: New York University Press, 1986: 12-20.
- [11] Frisch M J, Pople J A. Gaussian 03, Revision C. 02 [CD]. Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2004.
- [12] 张熙和, 云主惠. 爆炸化学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989: 5-38.

收稿日期: 2018-06-25

修稿日期: 2018-08-17

(上接第 183 页)

Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和 Crane 法对其固化动力学参数进行分析, 可得到该树脂体系的表观活化能为 79.18 kJ/mol、频率因子为 $1.2741 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 、反应级数为 0.9331, 并确定了该树脂体系的固化反应动力学方程。

(2) 运用温度-升温速率外推法得到该树脂体系的凝胶化温度为 115.4℃、固化温度为 139.4℃、后处理温度为 156.05℃, 并结合其凝胶特性确定了其最佳固化工艺制度为“90℃/2h → 115℃/2h → 140℃/3h → 160℃/5h”。

(3) 该改性树脂体系固化物具有良好的力学性能和优良的耐热性能, 其冲击强度为 27.58 kJ/m²、拉伸强度为 88.8 MPa、马丁耐热温度为 155.1℃。

参考文献

- [1] 孟凡宇, 于晶, 齐永新. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 弹性体, 2018, 28(2): 68-74.
- [2] 陈兵, 王晓洁, 王喜占. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(2): 55-58.

- [3] 尹术帮, 杨杰, 刘新东, 等. 环氧树脂增韧改性方法及机理研究进展[J]. 热固性树脂, 2013, 28(4): 46-52.
- [4] 邓双辉, 冯云龙, 李哈, 等. 两种大型风力发电叶片用真空灌注环氧树脂的对比分析[J]. 玻璃钢/复合材料, 2016, 43(11): 70-74.
- [5] 吴冯, 虞鑫海, 周兴平. 新型耐高温双组分环氧胶粘剂的研制[J]. 粘接, 2016, 37(5): 53-56.
- [6] 夏新年, 曾小亮, 刘甲. 联苯酚醛环氧树脂固化动力学及热性能研究[J]. 热固性树脂, 2010, 25(4): 5-8.
- [7] 牛海霞, 周涛, 张爱民, 等. DGEBF/DDS 体系固化动力学机理的研究[J]. 热固性树脂, 2008, 23(Z): 4-8.
- [8] 刘魏魏, 杨克伦, 李桐, 等. 纤维缠绕用环氧树脂固化动力学研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018, 45(2): 74-77.
- [9] 李延勋, 李聪聪, 陈全, 等. BDPM/St/MA 三元共聚物固化环氧树脂的研究[J]. 热固性树脂, 2017, 32(2): 17-19.
- [10] He Kissinger. Reaction kinetics in different thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [11] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. Journal of Thermal Analysis, 1970, 2(3): 301-324.
- [12] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1973, 11(8): 533-540.
- [13] 惠雪梅, 张炜, 王晓洁, 等. 纳米 SiO₂/环氧树脂/空心微珠反应动力学研究[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(6): 4-7.

收稿日期: 2018-08-21