

分子的价连通性指数与炸药冲击波感度的相关性研究^{*}

郑 剑

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 以分子拓扑指数(分子价连通性指数)作为分子结构的数值化方法, 定量地研究了某些硝胺和脂肪族硝基化合物的冲击波感度(SS)与分子结构的关系。结果表明, 零级和一级分子价连通性指数与冲击波感度之间线性相关系数均大于 0.95。由此可以看出, 将分子拓扑指数引入含能化合物的结构与性质的相关性研究是可行的。

主题词: 硝胺, 硝基化合物, 分子结构, 冲击感度, 分子拓扑指数

分类号: O623.71, O623.737

THE CORRELATIONS OF SHOCK SENSITIVITY WITH MOLECULAR VALENCE CONNECTIVITY FOR SOME NITRAMINES AND NITROALIPHATICS

Zheng Jian

(Hubei Red-Star Chemical Inst., Xianfan, 441003)

Abstract: The correlations of shock sensitivity (SS) with molecular structure for some nitramines and nitroaliphatics were investigated quantitatively by using the topological index (molecular valence connectivity) as the molecular structure numerical representation approach. The results show that good correlations exist in the zero order connectivity or the first order connectivity—shock sensitivity relationships, and all correlation coefficients are greater than 0.95. Hence, it is valid to introduce topological indexes into structure-property correlation investigations.

Subject terms: Nitramine, Nitro compound, Molecular structure, Molecular topologizing index

1 引 言

近年来, Politzer 等^[1]在实验数据和量子化学计算结果的基础上, 研究了几种硝胺和脂肪

^{*} 本文 1994 年 1 月 10 日收到

族硝基化合物的冲击波感度 (SS) 与分子结构的关系, 得到了较好的相关性。本文以一种常用的分子拓扑指数——分子的价连通性指数对分子结构进行数值化处理, 尝试将其与上述化合物的冲击波感度进行相关分析, 得到了令人满意的结果。

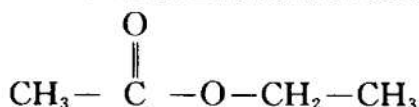
2 分子的价连通性指数

分子的价连通性指数是在 Randic 指数和分子连通性指数基础上, 为处理含杂原子和多重键的不饱和分子而发展起来的。主要是用原子的点价 δ_i 来代替 Randic 指数和分子连通性指数中的顶点度。点价 δ_i 计算式如下: $\delta_i = Z_i^v - h_i$ 其中 Z_i^v 是第 i 个原子上的价电子数目, h_i 是与第 i 个原子相关联的氢原子数目。利用 δ_i , 分子的价连通性指数 ^{m} x^v 定义如下:

$$x_i^v = \sum_{k=1}^{n_m} \prod_{i=1}^{m+1} (\delta_i)^{-\frac{1}{2}}$$

其中 t 为分子图中所考虑的子图类型, n_m 是包含 m 个边的 t 类子图数目。当考虑的子图为零级子图, 即子图由顶点构成时, $m=0$, 即有⁰ x^v 称为零级价连通性指数; 当考虑的子图由一个边构成时, $m=1$, 即有¹ x^v 称为一级价连通性指数。其它依次类推。

以乙酸乙酯为例说明分子价连通性指数的计算方法。首先写出分子的结构式



然后画出分子图 (甚至各子图) 并标明各点价, 最后利用 ^{m} x^v 计算式计算:

当 $m=0$ 时有

$$\begin{aligned} {}^0x^v &= (1)^{-\frac{1}{2}} + (4)^{-\frac{1}{2}} + (6)^{-\frac{1}{2}} + (6)^{-\frac{1}{2}} + (2)^{-\frac{1}{2}} + (1)^{-\frac{1}{2}} \\ &= 4.024 \end{aligned}$$

当 $m=1$ 时有

$$\begin{aligned} {}^1x^v &= (1 \times 4)^{-\frac{1}{2}} + (4 \times 6)^{-\frac{1}{2}} + (4 \times 6)^{-\frac{1}{2}} + (6 \times 2)^{-\frac{1}{2}} + (6 \times 2)^{-\frac{1}{2}} + (2 \times 1)^{-\frac{1}{2}} \\ &= 4.024 \end{aligned}$$

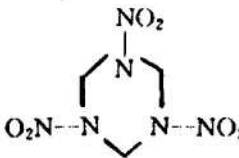
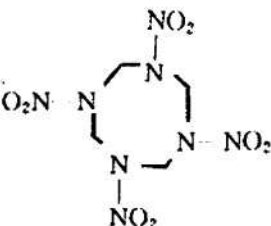
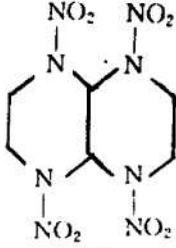
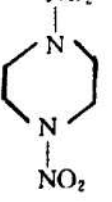
3 冲击波感度 (SS) 与分子价连通性指数 (^{m} x^v)

3.1 冲击波感度与结构参数及 (^{m} x^v) 的相关结果

对文献 [1] 中给出的两类化合物的价连通性指数 (⁰ x^v 和 ¹ x^v) 进行了计算, 结果列于表 1 和表 2 中。为便于比较, 表中亦同时列出了文献 [1] 中给出的其它有关数据。

试图用 SS 与分子的价连通性指数⁰ x^v 和 ¹ x^v 相关联, 结果表明没有显著的相关性。考虑到各分子中对感度影响较大的功能基团 (N—NO₂ 和 C—NO₂) 数目不等, 为表示各功能基团的影响, 将分子的价连通性指数用一加权因子 f 相除, f 表示分子中独立的 N—NO₂ 或 (和) C—NO₂ 基团的数目。结果发现加权后的价连通性指数与 SS 有良好的相关性。

Table 1 Properties of some nitramines

Compounds No.	Molecular structure	$SS^{①}$	$\left(\frac{n}{m}\right) R_{ave} \times 10^{②}$	$0_{x^u}/f^{③}$	$1_{x^u}/f$
1		2.5	1.86	2.379	1.148
2		2.23	1.84	2.379	1.148
3		2.17	1.67	2.733	1.398
4		2.02	1.76	2.668	1.424
5		1.64	1.56	3.309	1.648
6	$(NC-CH_2)_2N-NO_2$	1.35	0.98	4.981	2.303
7	$(NC-CH_2CH_2)_2N-NO_2$	$<0.5^{④}$	0.81	6.395	3.303

① The values are given in inches, and refer to the maximum distance over which a given shock wave will cause detonation. The greater the distance, the more sensitive is the compound.

② The values of R_{ave} are obtained from crystal structure analysis or quantum chemistry calculations.

③ f is the weight factor, its values is equal to the number of the $-NO_2$ groups in the molecules concerned.

④ The experimentally determined shock sensitivity was given as <0.5 . In the correlation analysis, used 0.5 as the value.

Table 2 Properties of some nitroaliphatics

Compounds No.	Molecular structure	$SS^{①}$	$\left(\frac{n}{m}\right) R_{ave} \times 10^{②}$	$x^u/f^{③}$	$x^u/f^{③}$
8	$[C(NO_2)_3CH_2O]_2=O$	2.30	2.34	1.915	0.8536
9	$ \begin{array}{c} NO_2 \quad \quad CH_3 \\ \quad \quad \\ H_3C-C-CH_2-N-NO_2 \\ \\ NO_2 \end{array} $	2.11	2.13	2.443	1.069
10	$ \begin{array}{c} OH \\ \\ C(NO_2)_3CH_2CH_2-C=O \end{array} $	2.03	2.06	2.315	1.082
11	$[H_3CC(NO_2)_2CH_2O]_2C=O$	1.51	1.86	2.759	1.262
12	$ \begin{array}{c} OH \\ \\ H_3CC(NO_2)_2CH_2CH_2-C=O \end{array} $	1.30	1.60	3.360	1.605

①、②、③ see footnotes to the table 1

表4、表5分别为七种硝胺的 SS 与⁰ x^v/f 和¹ x^v/f 的相关结果。表7、表8分别为五种脂肪族硝基化合物的 SS 与⁰ x^v/f 和¹ x^v/f 的相关结果。为便于比较,表3和表6分别列出了上述两组化合物的 SS 与 $\left(\frac{n}{m}\right) R_{ave} \times 10^2$ 的相关结果。

3.2 不同相关方法的比较

根据表3~8的结果可以看出,文献〔1〕给出的相关结果与本文给出的相关关系的显著性水平在总体上是大致相当的。

Table 3 Results of the correlation between shock sensitivity and

 $\left(\frac{n}{m}\right) R_{ave} \times 10^2$ for some nitramines

Compound No.	$\left(\frac{n}{m}\right) R_{ave} \times 10_2$	SS_{exp}	SS_{cal}	$\frac{SS_{exp}-SS_{cal}}{SS_{exp}} \times 100\%$
1	1.86	2.50	2.318	+7.3%
2	1.84	2.23	2.288	-2.6%
3	1.67	2.17	2.032	+6.3%
4	1.76	2.02	2.168	-7.3%
5	1.56	1.64	1.867	-13.9%
6	0.98	1.35	0.9964	+26.2%
7	0.81	0.50	0.7412	-48.2%
Equation fitted: $y=a+bx$ $a=-0.475 \pm 0.17$, $b=1.50 \pm 0.11$ Fit variance: 0.0125 Correlation (coefficient:) $R=0.942$				

Table 4 Results of the correlation between shock sensitivity and $^0x^v/f$ for some nitramines

Compound No.	$^0x^v/f$	SS_{exp}	SS_{cal}	$\frac{SS_{exp}-SS_{cal}}{SS_{exp}} \times 100\%$
1	2.379	2.50	2.271	+9.2%
2	2.379	2.23	2.271	-1.8%
3	2.733	2.17	2.12	+2.3%
4	2.668	2.02	2.148	-6.3%
5	3.309	1.64	1.875	-14.3%
6	4.981	1.35	1.163	+13.8%
7	6.395	0.50	0.5616	-12.3%

Equation fitted: $y=a+bx$
 $a=3.28 \pm 0.082$, $b=-0.426 \pm 0.022$
 Fit variance: 0.00668
 Correlation coefficient: $R=0.969$

Table 5 Results of the correlation between shock sensitivity and $^1x^v/f$ for some nitramines

Compound No.	$^1x^v/f$	SS_{exp}	SS_{cal}	$\frac{SS_{exp}-SS_{cal}}{SS_{exp}} \times 100\%$
1	1.148	2.50	2.300	+8.0%
2	1.148	2.23	2.300	-3.1%
3	1.398	2.17	2.087	+3.8%
4	1.424	2.02	2.065	-2.2%
5	1.648	1.64	1.874	-14.3%
6	2.303	1.35	1.318	+2.4%
7	3.303	0.50	0.4669	-6.6%

Equation fitted: $y=a+bx$
 $a=3.28 \pm 0.066$, $b=-0.851 \pm 0.035$
 Fit variance: 0.00444
 Correlation coefficient: $R=0.980$

Table 6 Results of the correlation between the shock sensitivity and $\left(\frac{n}{m}\right)R_{ave} \times 10^2$ for some nitroaliphatics

Compound No.	$\left(\frac{n}{m}\right)R_{ave} \times 10^2$	SS_{exp}	SS_{cal}	$\frac{SS_{exp}-SS_{cal}}{SS_{exp}} \times 100\%$
8	2.34	2.30	2.354	-2.3%
9	2.13	2.11	2.045	+3.1%
10	2.06	2.03	1.941	+4.4%
11	1.86	1.51	1.647	-9.0%
12	1.60	1.30	1.263	+2.8%

Equation fitted: $y=a+bx$
 $a=1.09 \pm 0.22$, $b=\pm 1.47 \pm 0.11$
 Fit variance: 0.0039
 Correlation coefficient: $R=0.975$

Table 7 Results of the correlation between the shock sensitivity and $^0x^v/f$ for some nitroaliphatics

Compound No.	$^0x^v/f$	SS_{exp}	SS_{cal}	$\frac{SS_{exp}-SS_{cal}}{SS_{exp}} \times 100\%$
8	1.915	2.30	2.330	-1.3%
9	2.443	2.11	1.936	+8.2%
10	2.315	2.03	2.032	-0.09%
11	2.759	1.51	1.700	-12.6%
12	3.360	1.30	1.252	+3.7%
Equation fitted: $y=a+bx$ $a=3.76 \pm 0.21$, $b=-0.746 \pm 0.081$ Fit variance: 0.00444 Correlation coefficient: $R=0.950$				

Table 8 Results of the correlation between the shock sensitivity and $^1x^v/f$ for some nitroaliphatics

Compound No.	$^1x^v/f$	SS_{exp}	SS_{cal}	$\frac{SS_{exp}-SS_{cal}}{SS_{exp}} \times 100\%$
8	0.8536	2.30	2.312	-0.54%
9	1.069	2.11	2.002	+5.1%
10	1.082	2.03	1.983	+2.3%
11	1.262	1.51	1.724	-14.2%
12	1.605	1.30	1.229	+5.4%
Equation fitted: $y=a+bx$ $a=3.54 \pm 0.18$, $b=-1.44 \pm 0.15$ Fit variance: 0.00723 Correlation coefficient: $R=0.954$				

七种硝胺化合物 SS 与 $\left(\frac{n}{m}\right)R_{ave} \times 10^2$ 的关联中, 第 5、6、7 号化合物的相对偏差在 10% 以上。从 R_{ave} 的来源看, 这三个化合物中 $N-NO_2$ 键长都不是实测值, 均由量子化学计算而得, 因此偏差较大的原因之一是量子化学计算结果的误差, 在 SS 与 $^0x^v/f$ 的关联中, 第 5、6、7 号化合物的相对偏差在 10% 以上。在 SS 与 $^1x^v/f$ 的关联中, 只有第 5 号化合物的相对偏差大于 10%, 第 5 号化合物在三种关联中的 SS_{cal} 均在 1.87 左右 ($SS_{exp}=1.64$)。因此可以推测第 5 号化合物的冲击波感度实测值可能偏低。此外三种关联方法按显著性水平为: $SS \sim ^1x^v/f \geq SS \sim \left(\frac{n}{m}\right)R_{ave} \times 10^2 \geq SS \sim ^0x^v/f$ 。

五种脂肪族硝基化合物 $SS \sim \left(\frac{n}{m}\right)R_{ave} \times 10^2$ 的关联中, 第 11 号化合物偏差较大 (-9.0%); $SS \sim ^0x^v/f$ 相关中相对偏差最大的是第 11 号化合物 (-12.6%); $SS \sim ^1x^v/f$ 关联中, 相对偏差最大者亦为第 11 号化合物 (-14.2%), 这可能是该化合物的实测 SS (1.51) 偏低。三种关联方法显著性水平为: $SS \sim \left(\frac{n}{m}\right)R_{ave} \times 10^2 \geq SS \sim ^1x^v/f \geq SS \sim ^0x^v/f$ 。

(下转第 84 页)

参 考 文 献

- [1] Hertzberg A, Billman K W. Widening Horizons for High-Power Laser Applications. *Astronautics and Aeronautics*, 1979, 17 (3): 16
- [2] Legher H H, D-Hanilton D H. CW Laser Propulsion. AIAA 10th Fluid and Plasmadynamic Conference, Albuquerque, N. Mer., June 27~29, 1977: 77~657
- [3] Weiss R F, Pirri A N, Kemp N H. Laser Propulsion. *Astronautics and Aeronautics*, 1979, 17 (3): 50
- [4] Levitt M R. Laser Propulsion Testing Begins. *Laser Focus*, 1981 17 (10): 36
- [5] Kantrowitz A. Propulsion to Orbit by Ground-Based Lasers. *Astronautics and Aeronautics*, 1972, 10 (5): 74
- [6] 林敏华. 以激光推进航天飞行器. *国外激光*, 1991 (2)
- [7] Novak Z. Laser Propulsion. *Optics and Laser Technology*, 1985, 17 (3): 116
- [8] Gorbunov V A, Nrkulskaga L S, Petrukhin A I, et al. Magnetic Field Structure of a Laser Jet Plasma at Low Radiation Density. *Sov. J. Quant. Electr.*, 1984, 14 (2): 238
- [9] 国月. 航技研用激光推进小船模型试验成功. *国外激光*, 1992, (11): 35
- [10] 淡洪. 气动激光技术, 北京: 国防工业出版社, 1977
- [11] 宋正方. 应用大气光学基础, 北京: 气象出版社, 1990
- [12] Ban C N. Power from Space by Laser. *Astronautics and Aeronautics*, 1977, 15 (3): 18

(上接第66页)

3.3 SS 与 x^v/f 相关性的分析讨论

有机炸药的感度无疑是由其分子结构决定的。根据现有理解, 炸药的感度主要受制于分子结构中的特定基团, 如 $N-NO_2$, $C-NO_2$, $O-NO_2$ 等等, 但若仅考虑这些所谓“引发”基团, 并不能得到结构与感度的良好相关性。若在此基础上同时考虑整个分子对“引发”基团的“稀释”作用, 即分子中的其它部分对“引发”基团的影响, 则可使相关性明显得到改善。因此定性地讲, 要寻求感度与结构的良好相关性, 就必须在分子结构的数值化(经验的或理论的)同时反映上述两方面的影响。

从 x_i^v 计算式看出, 当 $m=0$ 时, 考虑的重点是分子图中各顶点点价 (δ_i) 的贡献, 即考虑构成分子的原子组成及其数目; 而 δ_i 从本质上来看, 反映了在分子骨架图中顶点原子上的电子结构。因此, $^0x^v$ 中无疑包含了分子结构中的一些成键信息。同时, 这些信息也必将反映到感度性质中, 因为炸药的起爆本质上是一种物理化学过程。当 $m=1$ 时, 所得 $^1x^v$ 包含的信息, 除分子图中原子类型与数量(即考虑顶点的贡献)外, 还考虑了分子图中的边(即包含了分子中各原子间的邻接关系)。因此 $^1x^v$ 较 $^0x^v$ 所含信息量要大, 且对结构的分辨率较高。从上述相关结果来看, SS 与 $^1x^v/f$ 的相关性均较 $^0x^v/f$ 要高。

必须指出, 在进行结构与性能相关研究时, 不能指望某一种拓朴指数能与所有性质相关良好, 因为一种拓朴指数所包含的结构信息毕竟有限, 且有所侧重。因此应根据所关联的性质的特点适当选择适宜的拓朴指数。

参 考 文 献

- [1] Politzer P. Shock-Sensitivity Relationships for Nitramines and Nitroaliphatics. *Chem Phys Letters*, 1991, 181: 78~82