

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.03.002

CL-20 二氟氨基衍生物结构与性能的 DFT 研究*

张路遥^{①②} 刘 卉^① 郑文芳^① 高 贫^① 潘仁明^①

^①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

^②甘肃银光化学工业集团有限公司(甘肃白银,730900)

[摘 要] 设计了 CL-20 的—NF₂ 衍生物,应用密度泛函理论(DFT)B3LYP/6-31G**方法进行了理论研究。设计等键反应,计算了气态生成焓,进而预测了固态生成焓;应用 Politzer 校正方法计算了晶体密度(ρ);由 K-J 方程估算爆热(Q)、爆速(D)和爆压(p),讨论了取代基对生成焓(HOF)、 ρ 、 Q 、 D 和 p 的影响;由键解离能(BDE)和落锤高度(h_{50})评价感度,并探讨了可能的热解引发机理。综合考虑爆轰性能与稳定性两方面因素,大多数 CL-20 的—NF₂衍生物为潜在的高能量密度材料,值得进一步研究。

[关键词] 物理化学;CL-20;—NF₂;高能化合物;DFT;密度;爆轰性能;稳定性

[分类号] O641

DFT Study on the Structure and Properties of Difluoramino Derivatives of CL-20

ZHANG Luyao^{①②}, LIU Hui^①, ZHENG Wenfang^①, GAO Pin^①, PAN Renming^①

^① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

^② Gansu Yinguang Chemical Industry Group (Gansu Baiyin, 730900)

[ABSTRACT] —NF₂ substitution derivatives of CL-20 were studied using B3LYP/6-31G** method governed by density functional theory. Gas phase enthalpy of formation (HOF) was calculated and solid phase enthalpy of formation was predicted from isodesmic reactions. Crystal density (ρ) estimated by Politzer approach, explosion heat (Q), detonation velocity (D) and detonation pressure (p) estimated by K-J Equation and HOF were discussed in view of —NF₂ substituent. Sensitivity was evaluated using bond dissociation enthalpies (BDEs) and characteristic heights (h_{50}). Taking both detonation performance and sensitivity into consideration, most of the —NF₂ derivatives of CL-20 are promising candidates for high energy compounds and worthy of further investigation.

[KEYWORDS] physical chemistry; CL-20; —NF₂; high energy compounds; DFT; density; detonation properties; sensitivity

引言

二氟氨基化合物密度大,相应的爆轰性能也很好^[1]。二氟氨基类化合物可作为固体推进剂高能组分与燃料硼配合使用,会产生更多低分子量气态氟化物,燃烧充分,放热量大,据估算,硼氟化放热量是硼氧化的1.8倍^[2]。另外,氟化物即使与燃料铝配伍使用,其放热量也远远高于氧化物^[2]。提高推进剂比冲的关键就是燃烧能释放尽量多的低分子量气体和热量,因此,二氟氨基化合物特别适合在固体

推进剂上应用。

先前对二氟氨基高能化合物的研究主要基于RDX的六元环、HMX的八元环和CL-20的笼形骨架,采用—C(NF₂)₂来代替—NNO₂、—CH₂或—C(NO₂)₂。据理论计算,用一个—C(NF₂)₂取代RDX中的一个—NNO₂,密度可以从1.84 g/cm³提高到1.98~1.99 g/cm³;用两个—C(NF₂)₂取代HMX中的两个—NNO₂,得到3,3,7,7-四(二氟氨基)八氢化-1,5-二硝基-1,5-二氮杂环辛烷(HN-FX),含氟量高,密度可以从1.90 g/cm³升高至1.99 g/cm³。当用两个—C(NF₂)₂取代CL-20中的两个

* 收稿日期:2017-12-15
基金项目:国家博士后基金项目(2015M570449);国家自然科学基金项目(21473130);装备发展部国防科技重点实验室基金项目(9140C350309150C35160)
作者简介:张路遥(1966-),男,研究员,主要研究方向为含能材料设计与工艺。E-mail:mhxcej@163.com
通信作者:刘卉(1973-),女,博士,副教授,主要从事含能材料理论设计与结构性能研究。E-mail:liuhui@njust.edu.cn

— NNO_2 时,其理论预估密度也超过母体化合物,高达 2.067 g/cm^3 [3]。

2009 年,Chapman 等 [4-5] 成功合成了 HNFx,并认为这是有潜力的炸药和固体推进剂氧化剂。含 HNFx、 BeH_2 和 NF 基黏合剂配方的推进剂比冲高达 $3\,038 \text{ N} \cdot \text{s/kg}$,如此高的比冲主要是因为该推进剂燃烧生成了更多平均分子量低的气体 (BeF_2 、HF 和 H_2),同时释放出了大量热量 [6]。

在 HNFx 合成路线不断探索和优化的同时,其他的环 N-硝胺基偕二氟氨基化合物,如 4,4-偕二氟氨基-1-硝基哌啶 [7]、5,5-偕二氟氨基六氢化-1,3-二硝基-1,3-二氮杂己烷 (RNFX) [8]、3,3-偕二氟氨基八氢化-1,5,7,7-四硝基-1,5-二氮杂辛烷 (TNFX) [9] 等也逐渐被合成。这些化合物的出现丰富了 N-硝胺基偕二氟氨基高能化合物系列,不过对它们的研究大部分还只在理论层面,需要对其进行更多的探索。基于二氟氨基高能化合物在固体推进剂使用上的特殊优异性能,还需积极开发新的含能二氟氨基化合物。

而寻找合适的、理想的化合物,需要进行大量的实验研究,耗费大量的人力、物力和财力,为缩短研制周期、降低实验成本和危险性,考虑到理论计算的优点和二氟氨基化合物理论设计和计算研究工作匮乏,笔者采用计算化学方法研究了 CL-20 的二氟氨基衍生物 (如图 1) 的结构、能量特性及其规律性联系,既有学术意义也有应用价值。

1 计算方法

爆速和爆压是两个重要的性能参数。K-J 公式是计算单组分炸药爆速与爆压的经验公式 [10]。

$$D = 1.01 (N \bar{M}^{0.5} Q^{0.5})^{0.5} (1 + 1.30\rho); \quad (1)$$

$$p = 1.558\rho^2 N \bar{M}^{0.5} Q^{0.5}. \quad (2)$$

式中: D 为爆速, km/s ; p 为爆压, GPa ; ρ 为炸药的装药密度, g/cm^3 ; N 为每克炸药爆轰生成气体产物的物质的量, mol/g ; \bar{M} 为气体产物的平均分子量, g/mol ; Q 为单位质量炸药的最大爆热, kJ/g 。

密度采用 Politzer 校正方法 [11] 以更好地考虑到晶体中分子间相互作用的影响。方程如式 (3) [12]:

$$\rho_p = \alpha\rho_c + \beta v \sigma_{\text{tot}}^2 + \gamma. \quad (3)$$

式中: α 、 β 和 γ 是系数,其值取自文献 [11]; v 表示分子表面正负静电势平衡因子; σ_{tot} 是静电势总均方差 [12]。 ρ_c 由分子量除以分子平均体积进行预测, v 和 σ_{tot} 用自编程序计算得到 [11]。

气态生成焓可通过设计等键反应计算得到。等键反应为:

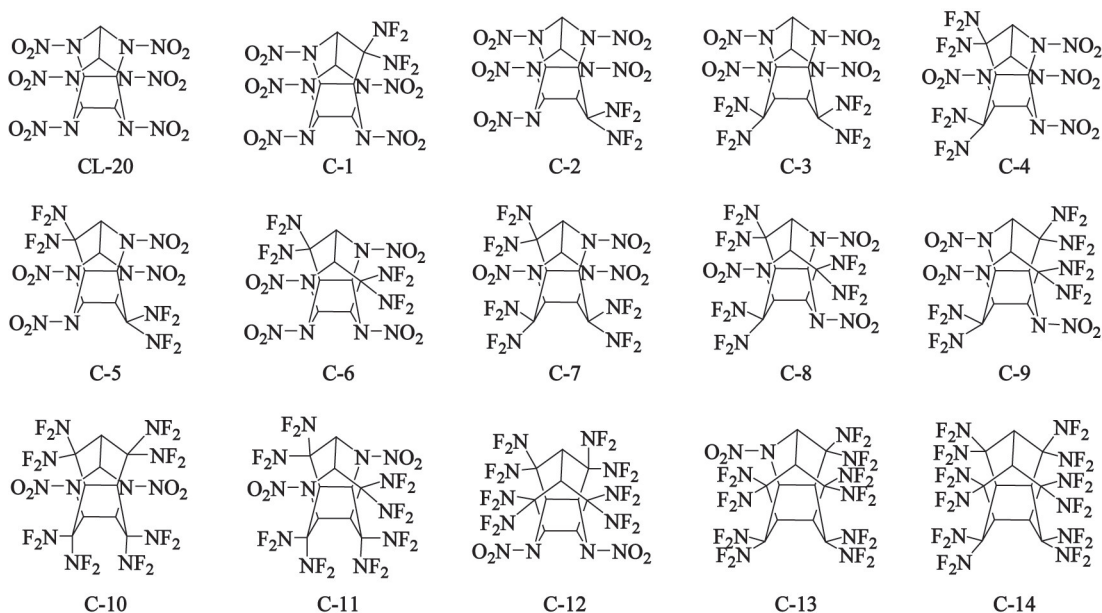
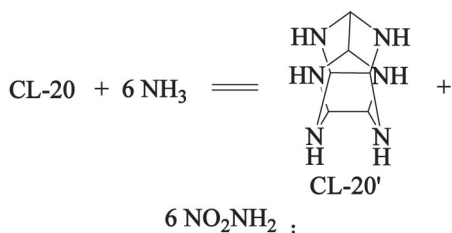
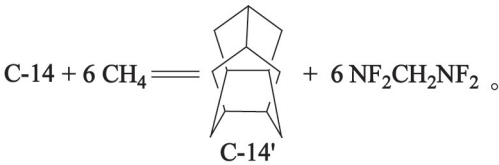
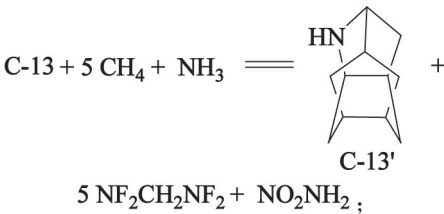
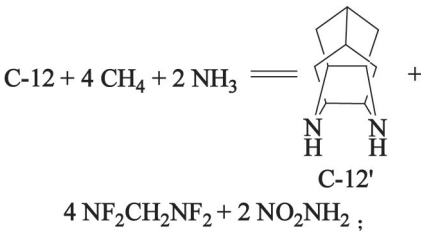
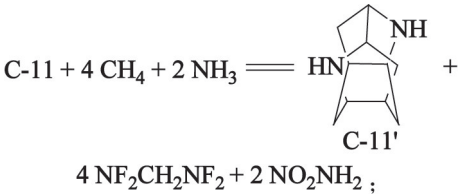
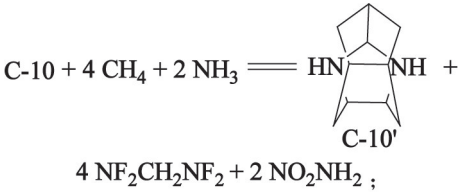
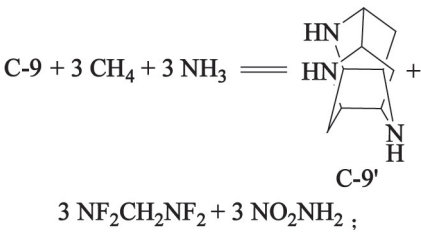
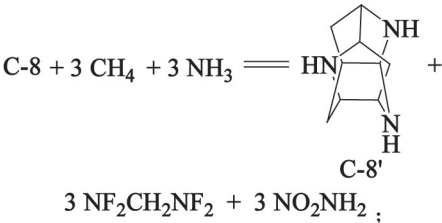
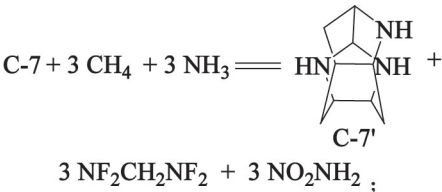
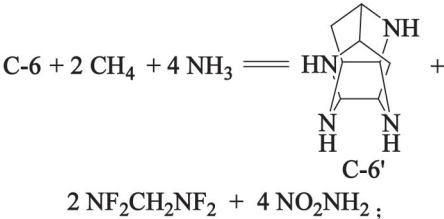
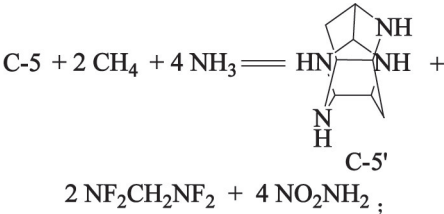
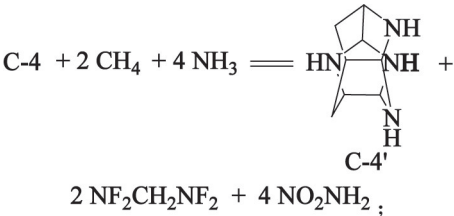
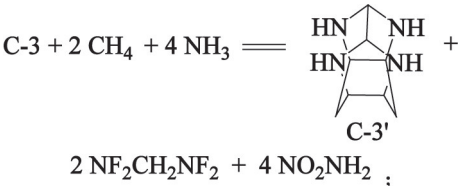
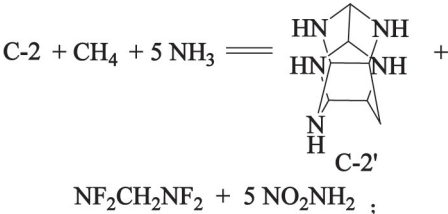
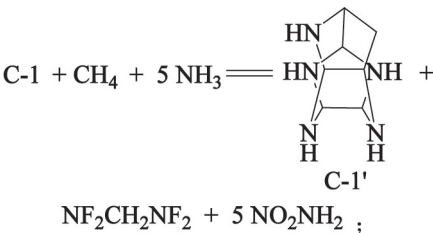


图 1 CL-20 的二氟氨基衍生物的分子结构

Fig. 1 Molecular frameworks of difluoramino derivatives of CL-20



等键反应中,反应在 298 K 的焓变(ΔH_{298})可由式(4)计算,CH₄ 和 NH₃ 的生成焓取实验值^[13];对没有实验生成焓的化合物 NF₂CH₂NF₂、NO₂NH₂、C-1'、C-2'、C-3'、C-4'、C-5'、C-6'、C-7'、C-8'、C-9'、C-10'、C-11'、C-12'、C-13'和 C-14',应用 G2 理论^[14]由原子化反应计算得到其精确的 $\Delta H_f(g)$ 。当未知化合物以外的其他物质的气态生成焓 $\Delta H_f(g)$ 均已知时,其 $\Delta H_f(g)$ 就可以求得。

$$\Delta H_{298} = \sum \Delta H_f(g,p) - \sum \Delta H_f(g,R)$$
$$= \sum H(p) - \sum H(R)。$$

(4)

式中: $\Delta H_f(g,R)$ 和 $\Delta H_f(g,p)$ 是反应物和产物在 298 K 的生成焓, $H(R)$ 和 $H(p)$ 是反应物和产物在

298 K 的焓值。

根据 Hess 定律^[15],应用方程(5)可求得其固态生成焓[$\Delta H_f(s)$]。

$$\Delta H_f(s) = \Delta H_f(g) - \Delta H_{sub}$$

(5)

式中: ΔH_{sub} 为升华焓,由方程(6)^[16-17] 计算,此方法已成功应用于许多含能材料^[12,18-20],由 Rice^[16] 和 Politzer 等^[17] 提出。

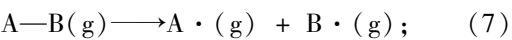
$$\Delta H_{sub} = \alpha_1 A_s^2 + \beta_1 (v \sigma_{tot}^2)^{0.5} + \gamma_1。$$

(6)

式中: A_s 代表分子的 0.001 e/r_{Bohr}^3 等电子密度曲面的表面积,由自编程序计算得到^[11];系数 α_1 、 β_1 和 γ_1 取自文献[16]。

分子稳定性用键解离能 (BDE) 和落锤高度 (h_{50}) 计算^[21]。

键解离能由式(7)、式(8)计算:



$$E_{BDE(A-B)} = [E_{A \cdot} + E_{B \cdot}] - E_{(A-B)}。$$

(8)

$A \cdot$ 和 $B \cdot$ 表示均裂 $A-B$ 键所得产物(自由基)。 $E_{BDE(A-B)}$ 表示键 $A-B$ 的键解离能; $E_{(A-B)}$ 、 $E_{A \cdot}$ 和 $E_{B \cdot}$ 分别表示化合物及其均裂产生的自由基的能量。

落锤高度由式(9)计算:

$$h_{50} = \alpha_2 \sigma_+^2 + \beta_2 v + \gamma_2。$$

(9)

σ_+ 是静电势正均方差。系数 α_2 、 β_2 和 γ_2 的值取自文献[16]。

2 结果和讨论

2.1 生成焓

生成焓 (HOF) 是一个含能化合物“能量含量”的标志,精确预测生成焓非常重要。表 1 罗列了等键反应中相关化合物的实验^[13] 或 G2 理论预测的气态生成焓 $\Delta H_f(g)$ 。已有研究证明,基于原子化能由 G2 理论方法可以精确地预测 $\Delta H_f(g)$ ^[14]。表 2 总结了系列化合物的 $\Delta H_f(g)$ 、 $\Delta H_f(s)$ 以及 A_s 、 v 、

表 1 相关化合物的气态生成焓

Tab. 1 Gas phase enthalpy of formation of related compounds

(kJ · mol ⁻¹)			
化合物	生成焓 (Cal.)	化合物	生成焓 (Cal.)
CH ₄	-74.6 (Exp.)	C-6'	173.4
NH ₃	-45.9 (Exp.)	C-7'	118.9
NF ₂ CH ₂ NF ₂	-117.4	C-8'	105.3
NO ₂ NH ₂	-2.3	C-9'	138.6
C-1'	213.4	C-10'	46.9
C-2'	212.9	C-11'	51.9
C-3'	184.6	C-12'	75.6
C-4'	144.5	C-13'	-0.7
C-5'	172.5	C-14'	-54.8

表 2 气态和固态生成焓以及相关参数

Tab. 2 Gas phase and solid phase enthalpy of formation and related parameters

化合物	$A_s / \text{\AA}^2$	v	$\sigma_{tot}^2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})^2$	$\Delta H_{sub} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f(g) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f(s) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C-1	329.33	0.08	3 913.29	84.83	435.40	350.57
C-2	332.53	0.08	3 972.70	86.07	401.25	315.18
C-3	331.69	0.07	4 263.70	84.41	295.30	210.89
C-4	327.92	0.11	3 430.71	88.91	264.79	175.88
C-5	347.41	0.09	3 616.79	90.91	259.83	168.92
C-6	350.83	0.10	3 359.42	92.66	263.55	170.89
C-7	346.09	0.11	3 663.96	95.77	159.44	63.67
C-8	345.06	0.15	2 893.25	97.42	143.25	45.83
C-9	354.51	0.14	3 054.52	99.82	149.79	49.97
C-10	351.02	0.09	3 247.59	89.54	174.70	85.16
C-11	365.77	0.16	3 085.80	107.23	32.81	-74.42
C-12	378.27	0.09	3 479.45	99.50	347.77	248.27
C-13	361.21	0.14	2 614.27	97.87	229.00	131.13
C-14	367.52	0.05	2 079.91	76.76	344.63	267.87
CL-20	302.98	0.07	3 791.50	150.81	702.50	551.69
					(715.93 ^[22])	(568.00 ^[22])

σ_{tot}^2 和 ΔH_{Sub} 等相关数据。系列化合物的固态生成焓列于图 2。

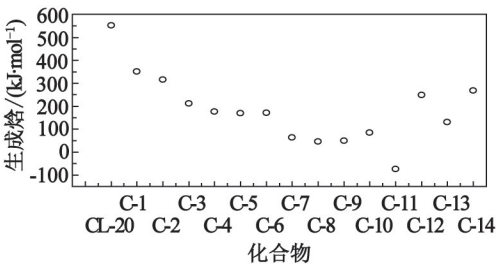


图 2 系列化合物的固态生成焓

Fig. 2 Solid phase enthalpy of formation of compounds

从表 2 可见,除 C-11 外的所有化合物的固态和气态生成焓都是较大的正值。CL-20 的 $\Delta H_f(\text{g})$ 和 $\Delta H_f(\text{s})$ 与文献值较接近。所有二氟氨基取代物生成焓都低于 CL-20,从 C-1 到 C-11,随着分子中—NF₂ 数目的增加,生成焓逐渐降低,C-11 到 C-12 生成焓有个突跃,可能与分子结构有关,C-11 和 C-12 均为 4 个偕二氟氨基,但 C-12 的生成焓远大于 C-11 的生成焓,可能是因为 C-12 中 4 个偕二氟氨基的空间位阻较大。同样,C-13 和 C-14 分子中偕二氟氨基的空间位阻也较大,生成焓也较高。

2.2 晶体密度和爆轰性能

密度对于含能材料是一个很重要的参数。由 Politer 校正方法计算了化合物的晶体密度。表 3^[23] 列出了化合物的密度及爆轰性能,所有化合物均具有比 CL-20 更高的密度(2.13 ~ 2.58 g/cm³),而且随着—NF₂ 取代基数目的增加,化合物密度均呈现上升趋势,表明—NF₂ 是提高化合物密度非常显著的基团。C-3 的密度(2.22 g/cm³)与文献值(2.07 g/cm³)^[3]较接近。化合物中—NF₂ 的数目相同,但取代位置不同,对生成焓的影响不大。

表 3 也列出了计算所得 D 和 p 。可以看出, D 和 p 的曲线形状与 ρ 的很相似,表明炸药的爆轰性能主要取决于密度。所有衍生物的 D 在 9.17 ~ 11.04 km/s, p 在 41.07 ~ 65.41 GPa 范围,除了 C-1 和 C-2 以外所有化合物的 D 均大于 CL-20,除了 C-2 以外所有化合物的 p 均大于 CL-20。由此可以得出,引入—NF₂ 可以有效地提高 D 和 p 。

2.3 分解机理和热力学稳定性

引发键的 BDE 对于研究含能材料的稳定性和分解机理通常是很关键的一个因素^[24-25]。一般来说,化学键的 BDE 越小,该化学键越弱,分子越不稳定。为了解化合物的分解机理和热力学稳定性,计算了较弱的键 N—NO₂ 和 C—NF₂ 的 BDE,结果见表 4、图 3。

表 3 计算所得密度、爆速和爆压
Tab. 3 Calculated densities and detonation properties

化合物	$\rho/$ (g · cm ⁻³)	$D/$ (km · s ⁻¹)	$p/$ GPa
C-1	2.17	9.32	42.85
C-2	2.13	9.17	41.07
C-3	2.22	9.52	45.20
C-4	2.27	9.66	47.05
C-5	2.25	9.59	46.18
C-6	2.26	9.62	46.61
C-7	2.32	9.86	49.63
C-8	2.33	9.89	49.95
C-9	2.34	9.92	50.41
C-10	2.44	10.36	56.08
C-11	2.41	10.18	53.83
C-12	2.43	10.41	56.52
C-13	2.52	10.72	60.99
C-14	2.58	11.04	65.41
CL-20	1.97	9.52	42.40
	2.04 ^[23]	9.40 ^[23]	42.00 ^[23]

表 4 化合物键解离能和落锤高度

Tab. 4 Bond dissociation energies of various bonds and characteristic height

化合物	$E_{\text{BDE}(\text{N}-\text{NO}_2)}$ /(kJ · mol ⁻¹)	$E_{\text{BDE}(\text{C}-\text{NF}_2)}$ /(kJ · mol ⁻¹)	h_{50} /cm
C-1	155.7	133.7	14
C-2	165.2	187.0	14
C-3	159.8	141.4	13
C-4	167.0	147.3	23
C-5	177.6	177.4	17
C-6	176.2	164.5	20
C-7	168.3	117.4	23
C-8	168.3	162.2	31
C-9	163.0	188.2	29
C-10	159.1	63.1	16
C-11	170.2	154.8	34
C-12	178.8	71.9	16
C-13	82.0	94.9	29
C-14		61.7	8
CL-20	160.3(161.38 ^[26])		12(12 ~ 21 ^[27])

除化合物C-2、C-9、C-13外,所有其他化合物中的C—NF₂ 键的BDE均小于N—NO₂ 键,表明这些化合物中C—NF₂ 键是分解过程中可能的引发键。化合物C-2、C-9、C-13的N—NO₂ 键的BDE小于键C—NF₂,表明这些化合物中N—NO₂ 键是分解过程中可能的引发键。所有化合物的BDE均在60 ~ 170

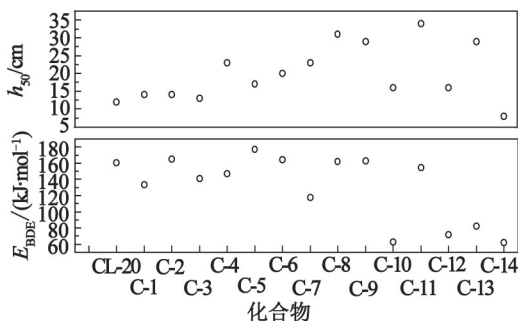


图 3 系列化合物的键解离能(BDE)和落锤高度(h_{50})

Fig. 3 Bond dissociation energies (BDE) and the characteristic height (h_{50}) of the title compounds

kJ/mol,除 C-10、C-12、C-14 外,所有化合物均满足以前提出的高能材料稳定性的要求($E_{\text{BDE}} \approx 80 \sim 120$ kJ/mol)^[28]。

然而,应用 BDE 评价热力学稳定性也存在一定的缺点。BDE 是个热力学参数,以键的动力学参数(即活化能)作为评价化合物的稳定性更可靠。但由于计算活化能比 BDE 困难得多,因此常用 BDE。考虑到 BDE 存在不足,本研究还估算撞击感度 h_{50} 来评价化合物的稳定性,结果也列于表 4 中。对一个化合物来说, h_{50} 越大,其撞击感度越低。化合物中除 C-14 外,其他化合物的 h_{50} 值不低于 CL-20 的 12 cm,CL-20 的 h_{50} 文献值为 12 ~ 21 cm。综合考虑 h_{50} 和 BDE 的结果,可以推断大部分化合物均为较稳定的非敏感含能材料。

3 结论

对系列 CL-20 的—NF₂ 衍生物进行密度泛函理论研究,所得结论如下:

1) 用等键反应和 Politzer 方法分别预测了气态生成焓和固态生成焓。结果表明,化合物的生成焓都是较大的正值,所有二氟氨基取代物生成焓基本上都低于 CL-20,从 C-1 到 C-11 随着分子中—NF₂ 数目的增加,生成焓逐渐降低,C-11 到 C-12、C-13 和 C-14 生成焓又有增加,可能是因为分子中二氟氨基的空间位阻较大。

2) 化合物均具有比 CL-20 更高的密度,—NF₂ 是提高化合物密度非常显著的基团。CL-20 化合物中随着—NF₂ 引入数目的增加,整体上会提高 Q 。所有衍生物的 D 在 9.17 ~ 11.04 km/s 之间, p 在 41.07 ~ 65.41 GPa 范围内;除了 C-1 和 C-2 以外,所有化合物的 D 均大于 CL-20,除了 C-2 以外,所有化

合物的 p 均大于 CL-20。

3) C—NF₂ 键或 N—NO₂ 键是分解过程中可能的引发键。所有化合物的 BDE 均在 60 ~ 170 kJ/mol 之间,除 C-10、C-12、C-14 外,所有化合物均满足以前提出的高能材料稳定性的要求($E_{\text{BDE}} \approx 80 \sim 120$ kJ/mol)。预测的 h_{50} 值的顺序基本上与 BDE 结果相一致,化合物中除 C-14 外,其他化合物的 h_{50} 值均不低于 CL-20。

4) 综合考虑爆轰性能和稳定性两方面的因素,大部分 CL-20 的—NF₂ 衍生物是潜在的高能量密度化合物,值得进一步研究。

参 考 文 献

- [1] LIU H, WANG F, WANG G X, et al. Theoretical studies on the structures, densities, detonation properties and thermal stability of 2,4,6-trinitropyridine N-oxide (TNP-yO) and its derivatives[J]. Molecular Simulation, 2013, 39(2):123-128.
- [2] KUO K K, YOUNG G. Characterization of combustion behavior of newly formulated NF₂-based solid propellants [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2002, 29(2):2947-2954.
- [3] 冯增国. 重新唤起人们兴趣的二氟氨基及其化合物[J]. 化学进展, 2000, 12(2):171-178.
FENG Z G. Renewed interests in difluoramino and its compounds[J]. Progress in Chemistry, 2000, 12(2): 171-178.
- [4] CHAPMAN R D, WELKER M F, KREUTZBERGER C B. Difluoramination of heterocyclic ketones: control of microbasicity [J]. Journal Organic Chemistry, 1998, 63(5):1566-1570.
- [5] CHAPMAN R D, GROSHENE T J. 3,3,7,7-Tetrakis (difluoramino) octahydro-1, 5-diazocinium salts and method for making the same;US 7632943[P]. 2009.
- [6] KING M K. Ignition and combustion of boron particles and clouds [J]. Journal Spacecraft and Rockets, 1982, 19(4):294-306.
- [7] CHAPMAN R D, GILARDI R D, WELKER M F, et al. Nitrolysis of a highly deactivated amide by protonitronium, synthesis and structure of HNF₂XI [J]. Journal Organic Chemistry, 1999, 64(3):960-965.
- [8] CHAPMAN R D, NGUYEN B V. Electronegatively substituted pyrimidines and intermediates leading to RNFX;US 6310204[P]. 2002.
- [9] AXENROD T, GUAN X P, SUN J G, et al. Synthesis of 3,3-bis (difluoroamino) octahydro-1, 5, 7, 7-tetranitro-1, 5-diazocine (TNFX), a diversified energetic heterocycle

[J]. Tetrahedron Letters, 2001,42(14): 2621-2623.

[10] KAMLET M J, JACOBS S J. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives[J]. Journal Chemical Physics, 1968,48(1): 23-35.

[11] 贡雪东. Potden v. 2.0[CP]. 南京: 南京理工大学, 2007.

GONG X D. Potden v. 2.0[CP]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.

[12] POLITZER P, MARTINEZ J, MURRAY J S, et al. An electrostatic interaction correction for improved crystal density predictions [J]. Molecular Physics, 2009, 107(19): 2095-2101.

[13] LIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics [M]. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2003-2004.

[14] CURTISS L A, RAGHAVACHARI K, REDFERN P C, et al. Assessment of gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation [J]. Journal Chemical Physics, 1997, 106(3): 1063-1079.

[15] ATKINS P W. Physical chemistry[M]. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1982.

[16] RICE B M, PAI S V, HARE J. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations[J]. Combustion Flame, 1999, 118(3): 445-458.

[17] POLITZER P, MA Y, LANE P, et al. Computational prediction of standard gas, liquid, and solid-phase heats of formation and heats of vaporization and sublimation [J]. International Journal Quantum Chemistry, 2005, 105(4): 341-347.

[18] KESHA VARZ M H. Theoretical prediction of condensed phase heat of formation of nitramines, nitrate esters, nitroaliphatics and related energetic compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2): 145-150.

[19] BYRD E F, RICE B M. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations [J]. Journal Physical Chemistry A, 2006, 110(3): 1005-1013.

[20] JAIDANN M, ROY S, ABOU-RACHID H, et al. A DFT theoretical study of heats of formation and detonation properties of nitrogen-rich explosives [J]. Journal Hazardous Materials, 2010, 176(1-3): 165-173.

[21] POLITZER P, LANE P, MURRAY J S. Computational characterization of a potential energetic compound: 1,3,5,7-tetranitro-2,4,6,8-tetraazacubane [J]. Central European Journal Energetic Materials, 2011, 8(1): 39-52.

[22] WANG Y, QI C, SONG J W, et al. Trinitromethyl/trinitroethyl substituted CL-20 derivatives: structurally interesting and remarkably high energy [J]. Journal of Molecular Modeling, 2013, 19(3): 1079-1087.

[23] TALAWAR M B, SIVABALAN R, MUKUNDAN T, et al. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) [J]. Journal Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 589-607.

[24] OWENS F J. Calculation of energy barriers for bond rupture in some energetic molecules [J]. Journal of Molecular Structure: Theochem., 1996, 370(1): 11-16.

[25] HARRIS N J, LAMMERTSMA K. Ab initio density functional computations of conformations and bond dissociation energies for hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine [J]. Journal of American Chemical Society, 1997, 119(28): 6583-6589.

[26] 李彦军, 宋婧, 李春迎, 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: 高能量密度材料的寻求 [J]. 化学学报, 2009, 67(13): 1437-1446.

LI Y J, SONG J, LI C Y, et al. Theoretical predictions on the structures and properties for several novel hexaazaisowurtzitane derivatives: looking for HEDC [J]. ACTA Chimica Sinica, 2009, 67(13): 1437-1446.

[27] 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.

[28] 肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲. 高能量密度化合物的理论设计 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部