

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.01.001

# 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1] 壬烷硝解过程的理论研究\*

许 健 王鹏程 陆 明

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 在密度泛函理论 B3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup>水平下,对 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT)硝解制备 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)的过程进行量子化学研究,主要计算了 DPT 以及重要反应中间体的电子云密度、键长、键级和二阶微扰能。结果表明,由于受键长和键解离能的影响,DPT 在硝解过程中可能同时生成八元环和六元环的中间体;八元环中间体受键解离能与二阶微扰能的影响,在硝解制备 HMX 的同时有副产物产生。因此,DPT 硝解制备 HMX 不仅受实际实验过程影响,还受到分子本身结构的影响,通过计算可以看出,量子化学参数在微观上体现了 HMX 的总收率不理想的内在原因。

[关键词] 硝解;DPT;HMX;密度泛函理论

[分类号] TJ55;O64

## 引言

1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)作为一种典型的硝胺类炸药,具有密度大、高能、不敏感和抗过载等优点<sup>[1]</sup>,它已成为当前应用能量水平较高、综合性能较好的高品质炸药,多年来国内外一直在进行 HMX 高能炸药的研究。3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT)是制备高能炸药奥克托今(HMX)的关键性中间体<sup>[2-3]</sup>。目前,关于硝解制备 HMX 的报道不少,但是产物 HMX 的总体收率仍然不理想,主要是硝解过程中反应复杂,导致反应产生了大量的副产物。关于 DPT 硝解制备 HMX 的机理研究的报道甚少,早期 McKay 等<sup>[4]</sup>研究发现了 DPT 在不同硝化体系中硝解得到了不同的产物;何志勇等<sup>[5]</sup>研究发现 DPT 在不同浓度 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 下硝解得到不同的硝解产物,并对产物分离表征,得到了 N,N'-二羟甲基硝胺和 1,9-二硝酰氧基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂壬烷,并且提出了硝解机理。

密度泛函理论(DFT)<sup>[6-9]</sup>已广泛地应用于计算化学领域,可成功地预测和解释化学反应中的现象,尤其是对含能材料的合成与性能研究<sup>[10-13]</sup>有着不可替代的作用。从现有文献以及 DPT、HMX 结构可以看出,DPT 硝解制备 HMX 过程主要分为两次硝解,其中第一次硝解主要生成八元环或者六元环中

间体(图 1),第二次再由中间体硝解得到 HMX。本实验运用 Gaussian 03 计算程序,在 B3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup>水平上对 DPT 硝解制备 HMX 的工艺过程中的 DPT 和环状中间体进行量子化学计算与研究,通过分析 DPT 与中间体的电子云密度、键长、键级以及二阶微扰作用的计算结果,从理论上探究了 DPT 硝解制备 HMX 以及 HMX 总收率不理想存在的内在原因。

## 1 计算方法

运用 Gaussian 03 程序包中的 DFT-B3LYP 方法和 6-31G<sup>\*\*</sup>基组全优化标题物的分子结构,进行振动分析,结果无虚频,说明它们对应于势能面上的构型稳定。图 2 给出了化合物空间稳定构型和原子序号。为了考察化合物的稳定性,对 DPT、八元环中间体 I、六元环中间体 II 采用如下方法计算了分子中比较弱的化学键的键解离能( $E_{BD}$ )。对 A—B 键均裂生成自由基 A·和 B·的反应:



其键解离能为:

$$E_{BD}(A-B) = E_{BD}(A\cdot) + E_{BD}(B\cdot) - E_{BD}(A-B). \quad (2)$$

优化反应物和自由基产物并进行振动分析,用上式就可求得各键均裂的解离能。 $E_{BD}$ 是均裂化学键所需能量,其值越大,表示化学键越稳定。因此,分子中最弱键的  $E_{BD}$  越大,表示分子越稳定<sup>[14]</sup>。

\* 收稿日期:2013-07-02

作者简介:许健(1988~),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成及其理论研究。E-mail:xj99chem@163.com

通信作者:陆明(1963~),男,教授,博导,主要从事多氮杂环含能材料的设计与合成。E-mail:luming302@126.com



DPT 分子中所有原子的电子云密度(由于该参数不是本征值,因此是在同一分子内部进行相对值的比较)。由表 1 的计算结果可以看出,C(3)、N(13)、C(23)的电子云密度分别为  $-0.01668$ 、 $-0.37324$ 、 $-0.08555$  e,其中 C(3)的负电荷密度相对最小,在反应中很难与  $\text{NO}_2^+$  结合发生亲电硝化反应;N(13)的负电荷密度最大,在反应中易与  $\text{NO}_2^+$  结合,而 C(23)位置的亚甲基处于八元环环内,亚甲基两侧的 N 原子上分别连接着  $-\text{NO}_2$ ,所处的空间位阻比较大,所以在反应中也难和  $\text{NO}_2^+$  结合,生成  $\text{C}-\text{NO}_2$  结构。

通常 N—N 单键键长为  $0.1450$  nm,C—N 单键键长为  $0.1470$  nm,C—C 单键键长为  $0.1540$  nm。表 2 的数据给出了 DPT 分子中所有共价键的分布,从 DPT 的分子对称结构中可以得出,DPT 分子环状骨架主要存在 3 种类型的共价键:C(3)—N(13)、C(3)—N(14)、C(23)—N(13),分别对应的键长为: $0.1450$ 、 $0.1487$ 、 $0.1465$  nm。通过比较发现,受分子内 N— $\text{NO}_2$  的影响,C(3)—N(14)的键长伸长了  $0.0017$  nm,但是受电子云密度和空间位阻的双重影响,C(3)—N(14)相对较难断裂。而 C(3)—N(13)、C(23)—N(13)的键长均缩短,其中键长  $R(\text{C}(3)-\text{N}(13)) < R(\text{C}(23)-\text{N}(13))$ ,且两者相差较小,根据键长越长,键强度越弱规律<sup>[16]</sup>,理论上说,C(23)—N(13)则比 C(3)—N(13)更加容易发生化学反应。所以,在反应体系中,当  $\text{NO}_2^+$  的浓度较高时,硝化能力比较强,C(23)—N(13)和 C(3)—N(13)均能发生反应,生成六元环的化合物 II 和八元环的化合物 I,从而导致了终产物 HMX 的总收率降低;当  $\text{NO}_2^+$  的浓度相对低时,硝化能力较弱,

键强度弱的优先发生化学反应,则 C(23)—N(13)键比 C(3)—N(13)优先发生化学反应,反应主要向生成八元环的化合物 I 方向进行。这一计算结果与文献[5]中报道的实验结果也是相吻合的。

随着 DPT 的第一步硝化反应生成了八元环的化合物 I,化合物 I 在硝化体系中接着发生亲电硝化反应。如同上述的 DPT 亲电硝化反应,从表 1 中化合物 I 分子中原子电荷密度可以看出,化合物 I 骨架链上负电荷密度较大的原子为 N(15)、O(29),它们的电子云密度分别为  $-0.36894$ 、 $-0.61344$  e,在  $\text{NO}_2^+$  的进攻下,均容易发生亲电取代反应。由表 2 中化合物 I 分子骨架中共价键的分布可以看出,与 N(15)、O(29)相连的共价键分别为 N(15)—C(1)、N(15)—C(10)、N(15)—C(27)、O(29)—H(30)、O(29)—C(27),对应的键长分别为  $0.1432$ 、 $0.1424$ 、 $0.1471$ 、 $0.0973$ 、 $0.1397$  nm。依据亲电反应电中性原则、共价键键长越长键强度越弱规律,综合化合物 I 的电子云密度和共价键键长的因素分析,可以看出,在硝化体系中,八元环的化合物 I 的 N(15)—C(27)相对容易断裂,主要生成八元环的 HMX;少量的 O(29)—H(30)断裂发生酯化反应,生成硝酸酯化合物,最后继续开环得到直链的 1,9-二硝酰氧基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8 四氮杂壬烷(图 3)。

如上所述,从表 1 中可以看出化合物 II 骨架链上电负性较大的原子为 N(12)、O(29),它们的电子云密度分别为  $-0.37770$ 、 $-0.59518$  e,在  $\text{NO}_2^+$  的进攻下,均容易发生亲电取代反应。由表 2 中化合物 II 分子骨架中共价键的分布可以看出,与 N(12)、O(29)相连的共价键分别为 N(12)—C(1)、

表 2 相关物质环状骨架在 B3LYP/6-31G 水平上的共价键键长分布

Tab. 2 Bond length distribution for the circular skeleton of related substances at the B3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup> level

DPT		化合物 I		化合物 II	
化学键	键长/nm	化学键	键长/nm	化学键	键长/nm
C(1)—N(13)	0.1450	C(1)—N(15)	0.1432	C(1)—N(12)	0.1447
C(1)—N(15)	0.1487	C(1)—N(4)	0.1485	C(1)—N(10)	0.1469
C(2)—N(14)	0.1487	C(2)—N(6)	0.1448	C(2)—N(11)	0.1459
C(23)—N(6)	0.1465	C(10)—N(15)	0.1424	C(19)—N(22)	0.1490
C(10)—N(6)	0.1450	O(29)—C(27)	0.1397	C(19)—N(12)	0.1436
C(2)—N(16)	0.1450	C(27)—N(15)	0.1471	O(29)—H(30)	0.0973
C(3)—N(13)	0.1450	C(2)—N(13)	0.1465	C(2)—N(10)	0.1465
C(3)—N(14)	0.1487	C(3)—N(14)	0.1449	C(3)—N(11)	0.1469
C(10)—N(5)	0.1487	C(3)—N(13)	0.1095	C(3)—N(12)	0.1452
C(23)—N(13)	0.1465	C(10)—N(16)	0.1502	N(22)—C(26)	0.1472
—	—	O(29)—H(30)	0.0973	O(29)—C(26)	0.1398

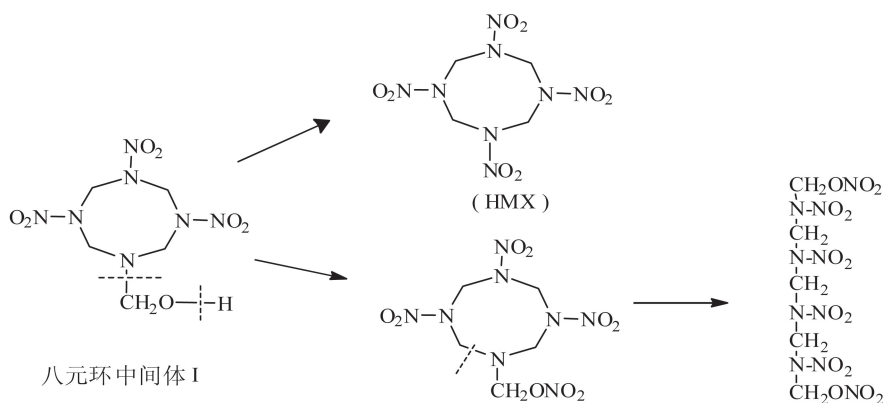


图 3 八元环中间体 I 硝解路径流程图

Fig. 3 The process for the nitration of octatomic ring intermediates I

N(12)—C(19)、O(29)—H(30)、O(29)—C(26), 对应的键长分别为 0.1447、0.1436、0.0973、0.1398 nm。考虑空间位阻效应的影响,当  $\text{NO}_2^+$  进攻时,N(12)—C(19) 比 N(12)—C(1) 相对容易断裂,C(19) 所连接的支链部分作为好的离去基团,生成 RDX 与 N,N-二羟甲基酰胺。与此同时,O(29)—H(30) 可能发生酯化反应,然后继续开环得到直链的 1,9-二硝酰氧基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8 四氮杂壬烷(图 4)。

## 2.2 键解离过程

化学反应过程即是旧键的断裂与新键的形成过程,化学键的断裂不仅与化学键的键长有关,还与化学键的键级大小、化学键的键能有着密切的关系。

在 DPT 硝解制备 HMX 的工艺中,DPT 的第一步硝化过程对于 HMX 的产率有着至关重要的影响。DPT 分子中由于对称性存在 3 种类型的 C—N 共价键:C(3)—N(13)、C(3)—N(14)、C(23)—N(13),在硝化反应中,这 3 种不同共价键的断裂方式不同,对应生成的中间体也不相同,因此影响着 HMX 的产率。

表 3 的计算结果表明,DPT 分子中 C—N 键的

Wiberg 键级均在 0.9600 ~ 1.0000 之间,按照最小键级理论<sup>[17]</sup>:键级越小,键强度越弱,可以得出 C(23)—N(13) 的键强度比 C(3)—N(13) 的要弱一些,通过计算得出 DPT 分子中 C(23)—N(13)、C(3)—N(13) 的键解离能  $E_{\text{BD}}$  分别为 281.23、282.75 kJ/mol(表 4),同时,比较 C(23)—N(13)、C(3)—N(13) 断裂后分别形成的八元环化合物 I 的 N(13)—N(17) 和六元环化合物 II 的 N(13)—N(10) 的键级大小,在反应过程中,前者的键级增大,后者的键级减小,所以不难得出,在硝化反应中 C(23)—N(13) 比 C(3)—N(13) 容易断裂,即八元环化合物 I 比六元环化合物 II 相对容易形成,但由于二者的键级、键能相差不大,所以在实际反应过程中,化合物 I 和化合物 II 同时存在,造成了 HMX 的总收率下降。

DPT 硝解的第二步实质就是中间体八元环化合物 I、六元环化合物 II 的硝解过程,其中八元环化合物 I 的硝解过程直接影响着 HMX 的产率。从八元环化合物 I 的结构分析得出,能够发生亲电反应的为 N(15)、O(29),在反应中可能断裂的化学键为 C(27)—N(15)、C(1)—N(15)、O(29)—H(30)。从

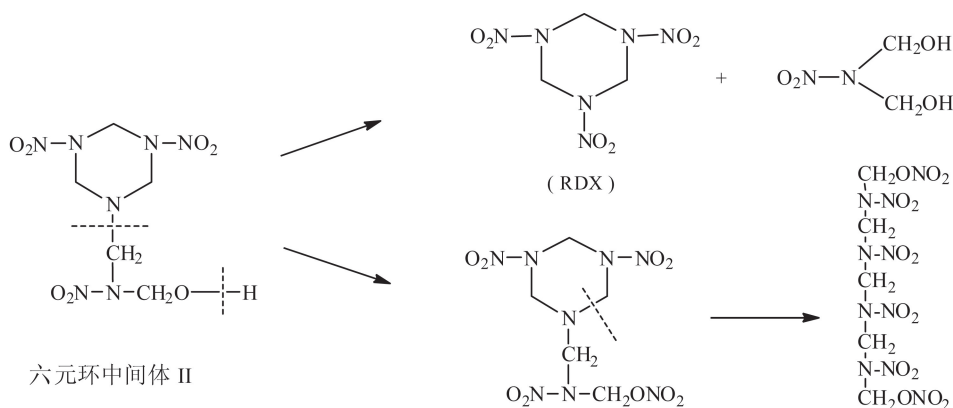


图 4 六元环中间体 II 硝解路径流程图

Fig. 4 The process for the nitration of six-membered ring intedrmidate II



表 3 相关物质环状骨架在 B3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup>水平上的 Wiberg 键级Tab. 3 Wiberg bond order for the circular skeleton of related substances at the B3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup> level

DPT		化合物 I		化合物 II	
化学键	键级	化学键	键级	化学键	键级
C(1)—N(13)	0.9951	C(1)—N(15)	1.0017	C(1)—N(12)	0.9747
C(1)—N(15)	0.9948	C(1)—N(14)	0.9008	C(1)—N(10)	0.9379
C(2)—N(14)	0.9948	C(2)—N(16)	0.9564	C(2)—N(11)	0.9498
C(23)—N(16)	0.9640	C(10)—N(15)	1.0223	N(13)—N(10)	0.8425
C(10)—N(16)	0.9951	O(29)—C(27)	0.9598	C(19)—N(12)	1.0071
C(2)—N(16)	0.9951	N(13)—N(17)	1.0245	O(29)—H(30)	0.7299
C(3)—N(13)	0.9951	C(2)—N(13)	0.9450	C(2)—N(10)	0.9436
C(3)—N(14)	0.9948	C(3)—N(14)	0.9607	C(3)—N(11)	0.9332
C(10)—N(15)	0.9948	C(3)—N(13)	0.9318	C(3)—N(12)	0.9669
C(23)—N(13)	0.9640	C(10)—N(16)	0.8784	N(11)—N(14)	0.8406
—	—	O(29)—H(30)	0.7269	O(29)—C(26)	0.9765
—	—	C(27)—N(15)	0.9316	—	—

表 4 在 B3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup>水平上相关化学键解离能  $E_{\text{BD}}$ Tab. 4 Bond dissociation energies of related substances calculated by B3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup> levelkJ · mol<sup>-1</sup>

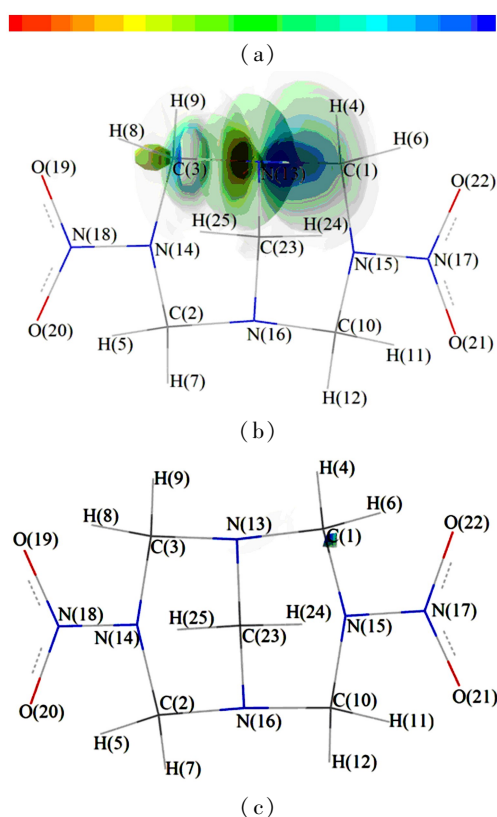
DPT		化合物 I		化合物 II	
化学键	解离能	化学键	解离能	化学键	解离能
C(23)—N(13)	281.23	C(27)—N(15)	348.54	C(19)—N(12)	263.05
C(3)—N(13)	282.75	C(1)—N(15)	258.77	—	—

表 3 的化合物 I 数据可以看出,这三者中 O(29)—H(30) 的键强度最弱, C(1)—N(15) 的键强度最强; 计算表明  $E_{\text{BD}}(\text{C}(27)—\text{N}(15))$  为 348.54 kJ/mol、 $E_{\text{BD}}(\text{C}(1)—\text{N}(15))$  为 258.77 kJ/mol, 在硝化过程中 C(27)—N(15) 断裂较其他两种共价键困难。因此, 在实际反应过程中, 尽管硝化体系中硝酸铵有去羟甲基和抑制酯化反应作用<sup>[5]</sup>, 但所得到的 HMX 的产率仍然受到影响。

### 2.3 分子的二级微扰能

采用二阶微扰理论方法在 6-31G<sup>\*\*</sup>水平上, 对反应过程中的 DPT、八元环化合物 I、六元环化合物 II 进行结构模拟, 通过计算发现, 分子内存在着显著的相互作用, 对化合物的稳定性以及参加化学反应时的反应进程有着重要的影响。

分子内的二阶微扰作用的强弱通过计算结果中的  $E$  (最小二阶微扰能) 值大小体现。图 5(a) 给出了  $E$  值大小与计算结果中颜色变化的相互关系, 随着颜色越加深,  $E$  值越大。图 5(b) 表示的是 C(3)—N(13) 与 C(1)—N(13) 之间的相互作用的强弱, 从图中可以看出 C(3)—N(13) 和 C(1)—N(13) 的相互作用主要受两个共价键之间的中心原子 N 的影响。通过计算发现, 该作用是两个共价键在分子内存在的最小二阶微扰能,  $|E_1| = 0.468 \text{ e}$ 。



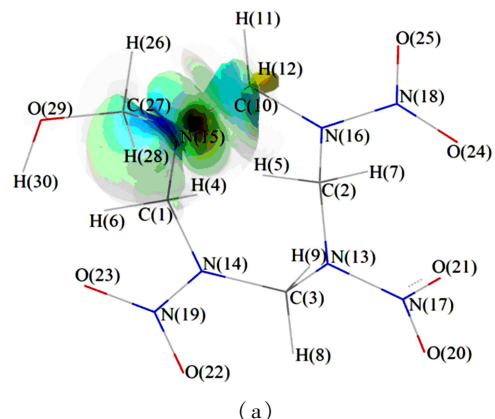
(a)  $E$  值随颜色变化趋势; (b) C(3)—N(13) ~ C(1)—N(13); (c) C(1) ~ N(13)—C(23);

图 5 DPT 分子共价键最小二阶微扰示意图

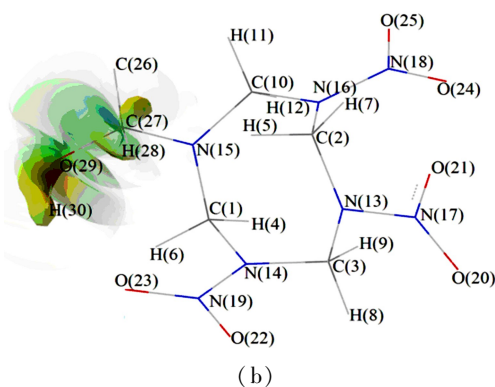
Fig. 5 Second-order Møller-Plesset perturbation for DPT

图 5(c) 表示的是 C(1) 原子对 N(13)—C(23) 的最小二阶微扰作用,从图中可以看出 N(13)—C(23) 受到的最小二阶微扰作用明显小于图 5(a) 中的二阶微扰作用,计算表明,  $|E_2| = 0.379 \text{ e}$ ,  $|E_1| > |E_2|$ 。由于二级微扰能代表分子内部的相互作用关系,对于整个分子而言,内部的相互作用越强,分子越稳定;相反,相互作用减弱,分子的稳定性减弱。同样对于分子内部的共价键而言,二阶微扰作用越强,共价键越稳定;二阶微扰作用减弱,共价键的稳定性同样减弱<sup>[18]</sup>。通过比较可以看出, N(13)—C(23) 受到的二阶微扰作用小于 C(3)—N(13) 与 C(1)—N(13), 即 N(13)—C(23) 比 C(3)—N(13)、C(1)—N(13) 共价键的稳定性相对较弱,在化学反应中容易断裂。因此,从二阶微扰的角度可以看出, DPT 在第一次硝解反应中,相对容易生成八元环的中间体 I。

图 6(a) 给出了分子中 N(15)—C(27) ~ C(10)—N(15) 之间的最小二阶微扰作用,  $|E_3| = 0.477 \text{ e}$ , 图 6(b) 给出了分子中 O(29)—H(30) ~ C(27) 之间的最小二阶微扰作用,  $|E_4| = 0.486 \text{ e}$ ,  $|E_3| < |E_4|$ 。从计算结果可以看出,在八元环分子



(a)



(b)

(a) N(15)—C(27) ~ C(10)—N(15);

(b) O(29)—H(30) ~ C(27)

图 6 八元环中间体化合物 I 最小二阶微扰示意图

Fig. 6 Second-order Møller-Plesset perturbation for octatomic ring intermediates I

中,由于 N(15)—C(27) 受到的二阶微扰作用比 O(29)—H(30) 略小,体现出共价键的稳定性强弱差距甚小,在硝解反应中被破坏的难易程度相当,发生亲电硝化反应时,八元环硝解生成 HMX 的同时也会伴随着少数—OH 酯化反应的发生。

### 3 结论

本计算过程主要从量子化学角度研究了 DPT 硝解制备 HMX 的工艺过程,重点分析了原料 DPT、八元环中间体 I 以及六元环中间体 II 的电子云密度、键长、键级以及二阶微扰能等因素,同时研究了这些因素对 HMX 总收率存在的微观影响。通过计算得出:

1) 从电子云密度以及键长角度看, DPT 一次硝解得到八元环中间体和六元环中间体的难易程度相近,反应生成中间体的类型以及比例与亲电试剂  $\text{NO}_2^+$  的浓度有很大的关系,对 HMX 的总收率有着重要影响。由八元环中间体再次硝化制备 HMX 的过程,从量子化学角度分析, N(15)—C(27) 相对容易断裂,反应趋向生成 HMX,但同时有少量副产物影响着 HMX 总收率;

2) 从 Wiberg 键级、键能的角度分析,由于 DPT 分子中 C(23)—N(13)、C(3)—N(13) 的键级、键能相差不大,在反应中均容易断裂,从而导致了八元环、六元环化合物均存在, HMX 的总收率下降,八元环中间体中 C(27)—N(15) 的键解离能  $E_{\text{BD}}$  为 348.54 kJ/mol、C(1)—N(15) 的  $E_{\text{BD}}$  为 258.77 kJ/mol,可见 C(27)—N(15) 键能较大,在反应中较难断裂,从而导致了 HMX 的总收率受到影响;

3) 从二阶微扰角度分析, DPT 第一次硝解生成中间体时,主要向生成八元环中间体 I 的方向进行,由八元环中间体 I 再次硝解时,生成 HMX 的同时,伴随着少数—OH 酯化反应的发生,同样影响着 HMX 的总收率。

### 参 考 文 献

- [1] Greenfield M, Guo Y Q, Bernstein E R. Ultrafast photodissociation dynamics of HMX and RDX from their excited electronic states via femtosecond laser pump-probe techniques [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 430 (4-6): 277-281.
- [2] 任特生. 硝酸硝酸酯炸药化学与工艺学 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994: 182-185.
- [3] Bachmann W E, Jenner E L. 1-acetoxymethyl-3, 5, 7-trinitro-1, 3, 5, 7-tetrazacyclooctane and its reactions. Significance in the nitrolysis of hexamethylenetetramine and related compounds 1 [J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73 (6): 2773-2775.

- [4] McKay A F, Richmond H H, Wright G F. Nitrolysis of hexamethylenetetramine; nitrolysis of 1,5-endomethylene-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane [J]. Canadian Journal of Research: Section B, 1949, 27(5): 462-468.
- [5] 何志勇, 罗军, 吕春绪, 等. 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷的硝解副产物及硝解机理[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 5-8.
- He Zhiyong, Luo Jun, Lü Chunxu, et al. Mechanisms and byproducts of nitrolysis of 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazabicyclo[3.3.1]nonane [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(1): 5-8.
- [6] Lee C, Yang Weitao, Parr R G. Development of the colle-salveti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Physical. Review. B, 1988, 37(2): 785-789.
- [7] Miehlich B, Savin A, Stoll H, et al. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr[J]. Chemical Physics Letters, 1989, 157(3): 200-206.
- [8] Becke A D. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction [J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 97(12): 9173-9177.
- [9] Becke A D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories [J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98(2): 1372-1377.
- [10] Zhang Maoxi, Eaton P E, Gilardi R. Hepta-und octanitrocubane [J]. Angewandte Chemie, 2000, 112(2): 422-426.
- [11] Ravi P, Gore G M, Sikder A K, et al. A DFT study on the structure-property relationship of aminonitropyrazole-2-oxides [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2012, 112(6): 1667-1677.
- [12] Sharia O, Kuklja M M. Modeling thermal decomposition mechanisms in gaseous and crystalline molecular materials: application to  $\beta$ -HMX [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(44): 12677-12686.
- [13] Zhang Guohua, Zhao Yongfang, Hao Fengyou, et al. Theoretical study on structures and stabilities of  $N_4X$  ( $X = O, S, Se, Te$ ) series [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2009, 109(2): 226-235.
- [14] Zhao Guozheng, Lu Ming. Theoretical studies on high energetic density nitramine explosives containing pyridine [J]. Science China Chemistry, 2012, 55(9): 1903-1909.
- [15] Namboothiri I N, Balasubrahmanyam S N, Pius K. A computational evaluation of bond order and charge distributions in isomeric aminotroponiminiums and their benzo-fused derivatives [J]. Journal of Biophysical Chemistry, 2012, 2(1): 15-22.
- [16] Zhou Panpan, Qiu Wenyuan, Jin Nengzhi. Quantification of hyperconjugative effect on the proton donor X-H bond length changes in the red and blueshifted hydrogen-bonded complexes [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 137(8): 84311-84315.
- [17] Nalewajski R F, Gurdek P. Bond-order and entropic probes of the chemical bonds [J]. Structural Chemistry, 2012, 23(5): 1383-1398.
- [18] Tan Xiaojun, Li Zhen, Sun Qiao, et al. Theoretical study on the reaction mechanisms between propadienylidene and R-H ( $R = F, OH, NH_2, CH_3$ ): an alternative approach to the formation of alkyne [J]. Structural Chemistry, 2012, 24(1): 33-38.

## Theoretical Calculation for the Nitrated Process of 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazabicyclo[3.3.1]Nonane

XU Jian, WANG Pengcheng, LU Ming

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

[ABSTRACT] The nitration process of 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazabicyclo[3.3.1]nonane (DPT) to 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX) was studied using density functional theory at the B3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup> level. Several important factors such as the electron density, bond length, bond order and second-order perturbation energy were calculated. The results show that, because of the influence of bond length and bond dissociation energy, the nitration of DPT not only leads to the intermediate with eight-membered ring but also six-membered ring. Besides that, byproducts would generate in the nitrolysis of the eight-membered ring products to HMX, which was affected by the bond dissociation energies and the second-order perturbation energy. Therefore, the nitration process is affected both by experiment and molecular structure. Through calculation, the quantum chemical parameters microscopically provide the intrinsic reasonable explanation why the yield of HMX is limited in industrial production.

[KEY WORDS] nitration; DPT; HMX; density functional theory