

## 多硝基金刚烷生成热和稳定性的理论研究

王 飞 许晓娟 肖鹤鸣\* 张 骥\*

(南京理工大学化学系 南京 210094)

**摘要** 在密度泛函理论(DFT)B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>水平下,通过不破裂金刚烷分子骨架(即选择金刚烷作为参考物)的等键反应设计,比较精确地计算了系列多硝基金刚烷的生成热.经验性基团加和法和半经验 MO 法(AM1, PM3, MNDO, MINDO/3)均不适用于标题物生成热的估算.4 种半经验 MO 方法中,以 PM3 计算结果略好些.探讨了生成热和分子结构的关系,发现桥头 C 上硝基使生成热减小,而偕二硝基使生成热增大.运用生成热、前沿轨道能级差和 C—NO<sub>2</sub> 键级等计算结果,阐明了标题物的相对稳定性,为新一代高能密度材料(HEDM)的分子设计提供了基础数据和规律性.

**关键词** 多硝基金刚烷,生成热,密度泛函理论(DFT),等键反应,键级

## Theoretical Studies on Heat of Formation and Stability for Polynitroadamantanes

WANG, Fei XU, Xiao-Juan XIAO, He-Ming\* ZHANG, Ji

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

**Abstract** The heat of formation (HOF) for a series of polynitroadamantanes was calculated systematically by using density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G<sup>\*</sup> level by means of designed isodesmic reactions without breaking the adamantane skeleton (*i. e.* choosing adamantane as a reference compound). Empirical group addition method and semi-empirical MO (AM1, PM3, MNDO and MINDO/3) methods did not produce more accurate and reliable results for HOFs of the title compounds. The result from PM3 calculation is the best in the four MO methods. The relationship between HOFs and molecular structures was discussed. It is found that the nitro group on the bridge C decreases HOF, whereas gem-dinitro groups increase HOF. The relative stability of the title compounds was illustrated according to the results calculated by HOFs, the energy gaps between the frontier orbitals and the bond order of C—NO<sub>2</sub>. The obtained results provide basic data and regularity for the molecular design of new type of high energetic density materials.

**Key words** polynitroadamantane, heat of formation, density functional theory, isodesmic reaction, bond order

金刚烷衍生物是有机笼状化合物的重要一类,其中多硝基金刚烷因可能成为炸药、推进剂、烟火剂和燃料等被广泛应用,故其理论和实验研究受到人们的高度重视<sup>[1~10]</sup>.

生成热是化合物的基本属性,也是评估高能材料的必备参量.但迄今未见多硝基金刚烷的实验生成热报道,其理论研究也仅见于以经验性基团加和法加以粗略估算<sup>[9,10]</sup>.本文用密度泛函理论(DFT)B3LYP方法,在全优化分子几何和电子结构的基础上,通过合理的等键反应设计,较精确地求得系列多硝基金刚烷的气相生成热;还以半经验 MO 法求得相

应的近似生成热.评估了计算方法的优劣;总结了标题物的结构和稳定性之间的关联,为当前热切寻求的高能密度材料(HEDM)的分子设计提供了基础数据和规律性.

### 1 计算原理和方法

由于高能化合物的生成热难以实测有时甚至比较危险,用各种理论方法计算生成热成为热门课题<sup>[11~20]</sup>.以经验性基团加和法估算生成热受到较多限制;参数化的半经验 MO

\* E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

Received March 20, 2003; revised June 18, 2003; accepted July 18, 2003.

法能直接而迅速地给出生成热,但计算结果偏差较大;而运用 *ab initio* 方法基于定义通过计算精确的总能量求生成热,则必须进行校正电子相关的高水平计算,如采用 Pople 等提出的 Gaussian [G1, G2, G2(MP2) 和 G2(MP2, SVP)] 系列方法<sup>[11]</sup>;但 Gn, QCISD(T) 和 MPn 等校正电子相关的高水平计算耗时极大,只适合较小的体系. 密度泛函理论 (DFT)<sup>[21, 22]</sup> 尤其是其中 B3LYP<sup>[23, 24]</sup> 方法包含电子相关校正,不仅能计算出可靠的几何和能量,而且所需计算机空间和机时相对较少,成为当前关注和运用的热门方法;若在此基础上,再辅以合理的等键反应设计,消除系统误差,则可获得较精确的生成热<sup>[13~20]</sup>. 随着金刚烷骨架上硝基数目增多,几何优化和频率计算(尤其是消除虚频)难度增大,本文在 B3LYP/6-31G\* 水平下通过设计等键反应计算其生成热.

在等键反应中,因反应物和产物电子环境相近,由电子相关能造成的误差可以相互抵消,使求得的生成热误差大为降低. 在设计等键反应时,通常根据键分离规则 (BSR) 把分子分解成一系列与所求物质具有相同化学键类型的由两个重原子组成的小分子,但对具有笼状骨架或含有离域键的分子体系,BSR 方案求得的生成热误差大,通常认为不能适用. 为了保持反应物和产物的电子环境相似,我们在设计等键反应时,注意不破裂金刚烷分子骨架,亦即选已知气相实验生成热的母体金刚烷为参考物质.

我们设计的计算标题化合物生成热 (298 K) 的等键反应为:



式中  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  是金刚烷,  $m$  是多硝基金刚烷分子中的硝基数,等键反应 (1) 在 298 K 时的反应热  $H_{298\text{ K}}$  可用下式表达:

$$H_{298\text{ K}} = H_{\text{f,P}} - H_{\text{f,R}} \quad (2)$$

其中  $H_{\text{f,P}}$  和  $H_{\text{f,R}}$  分别是 298 K 下产物和反应物的生成热之和. 由于参考物  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  和  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  的气相生成热均是已知的,只要按式 (3) 计算出等键反应的  $H_{298\text{ K}}$ ,则可按式 (2) 求得标题物的生成热.

$$\begin{aligned} H_{298\text{ K}} &= E_{298\text{ K}} + (PV) \\ &= E_0 + \text{ZPE} + H_{\text{T}} + nRT \end{aligned} \quad (3)$$

式中  $E_0$  和 ZPE 分别是 0 K 时产物与反应物的总能量和零点能 (ZPE) 之差;  $H_{\text{T}}$  是从 0 ~ 298 K 的温度校正项;  $(PV)$  在理想气体条件下等于  $nRT$ , 对于等键反应 (1),  $n=0$ , 故  $(PV)=0$ .

除 DFT-B3LYP/6-31G\* 计算外,本文还进行了 MINDO/3, MNDO, AM1 和 PM3 计算. 初始构型均由 Hyperchem 6.0<sup>[25]</sup> 程序求得,用 Gaussian 98<sup>[26]</sup> 和 Mopac 6.0<sup>[27]</sup> 程序包分别完成 DFT 和 4 种半经验 MO 的几何构型全优化和频率计算. 收敛精度取程序内定值. 优化几何构型均对应势能面上的极小点

(无虚频). 全部计算均在 PIV 微机机上完成.

## 2 结果和讨论

### 2.1 计算结果

表 1 列出等键反应 (1) 中 3 种参考物质的 B3LYP/6-31G\* 计算总能量、零点能和温度校正项. 它们的气相实验生成热取自文献 [28~30]. 表 2 列出标题物在 B3LYP/6-31G\* 水平下计算所得总能量  $E_0$ , 零点能 ZPE 和温度校正项  $H_{\text{T}}$  以及由式 (2) 求得的生成热 HOF. 表 3 给出用 4 种半经验 MO 法求得的系列多硝基金刚烷的生成热. 表 4 列出 B3LYP/6-31G\* 计算的前沿轨道能级及其差值,还包括分子中 C—NO<sub>2</sub> 键的键级. 图 1 是金刚烷的分子骨架和原子编号.

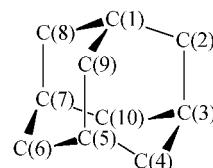


图 1 金刚烷分子骨架和原子编号

Figure 1 Molecular framework and atomic numbering of adamantane

### 2.2 生成热和分子结构、桥头 C 效应

先前的研究<sup>[13~20]</sup>已表明,若在设计等键反应中选择合适的参考物质,使反应前后不断裂共轭键或笼状骨架,则可在 B3LYP/6-31G\* 水平下求得贴近于实验结果的四唑衍生物和立方烷衍生物的气相生成热. 本文虽无标题物的实验生成热作比较,但表 2 中的数据应是精确可信的.

由表 2 可见,标题物的生成热不仅与所含硝基数有关,而且受硝基连接位置和相对距离的影响很大. 简单的基团加和法,如增加一个 —NO<sub>2</sub> 使生成热减小 8.56 kJ·mol<sup>-1</sup> [9,10], 在此显然很不适用. 一般而言,分子中硝基越靠近,彼此间排斥越大,则相应化合物的生成热越高. 另一方面,硝基若连结在桥头 C 即 C(1), C(3), C(5) 和 C(7) 上,则生成热较低. 例如 1-硝基金刚烷的生成热 (-177.26 kJ·mol<sup>-1</sup>) 比 2-硝基金刚烷的生成热 (-165.51 kJ·mol<sup>-1</sup>) 低. 在二硝基金刚烷的六种同分异构体中,1,3-二硝基金刚烷的生成热在六种同分异构体中最低 (-206.57 kJ·mol<sup>-1</sup>), 2,2-二硝基金刚烷的生成热最高 (-154.31 kJ·mol<sup>-1</sup>), 因为 C(1) 和 C(3) 是桥头 C, 且距离较远; C(2) 不是桥头 C, 且其上连两个硝基 (偕二硝基). 其余 1,4-, 2,6-, 1,2- 和 2,4- 二硝基金刚烷的生成热依次增高,也均可归因于硝基是否连结在桥头 C 上以及硝基间的距离大小如何;而且桥头 C (减小生成热、增加分子稳定性的) 效应更加重要,如 1,2- 较 2,4- 异构体稳定, 1,4- 较 2,6- 异构体稳定均是佐证. 对表 2 中的同分异构体: 1,3,5- 和 1,4,4- 三硝基金刚烷, 1,3,5,7-, 2,2,4,4- 和 2,2,6,6- 四硝基金刚烷, 以及 1,3,4,4,5,7- 和 2,2,4,4,6,6- 六硝基金刚烷,

其计算生成热的相对高低,也均可做类似的解释和归纳.值得注意的是,表中生成热最低的是 1,3,5,7-四硝基金刚烷,四个硝基均连在桥头 C 上,分子的对称性也很高( $C_{3v}$ );桥头 C 效应使其特别稳定,它成为最早合成出来的标题物,且实验感度很低<sup>[1,2]</sup>.若比较表中 1-, 1,3-, 1,3,5-和 1,3,5,7-金刚烷硝基衍生物,则发现随桥头 C 上硝基数增多,生成热依次减小,这是由于硝基有很强的吸电子性,有利于增加金刚烷骨架的稳定性,但生成热减小并不是线性的,即不符合简单的基团加和性.表中生成热最大的是 2,2,4,4,6,6-六硝基

金刚烷,显然归因于均为偕二硝基,硝基间的空间位阻大,排斥作用很强.

总之,桥头 C 效应使得处于金刚烷桥头的 1,3,5 和 7 位 H 原子易被取代,生成的相应硝基化合物能量也较低;其它位置的取代,使生成热呈大小不等的变化,而偕二硝基则使生成热大增.本文的计算结果与实验结构和性能也相一致.因此依据分子中硝基的数目、位置和距离可定性判别标题物包括同分异构体生成热的相对大小,进而判别它们的热力学稳定性.

表 1 参考物质的 DFT 计算总能量( $E_0$ )、零点能(ZPE)、温度校正值( $H_T$ )和气相实验生成热(HOF)

Table 1 DFT calculated total energy ( $E_0$ ), zero-point energy (ZPE), values of thermal correction ( $H_T$ ), and experimental heats of formation (HOF) of the reference compounds

Compd.	$E_0$ / a. u.	ZPE/ (kJ $\text{mol}^{-1}$ )	$H_T$ / (kJ $\text{mol}^{-1}$ )	HOF/ (kJ $\text{mol}^{-1}$ )
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	- 390.7252392	616.29	21.81	- 136.5 <sup>[28]</sup>
$\text{CH}_4$	- 40.5183848	113.96	10.02	- 74.4 <sup>[29]</sup>
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	- 245.0093274	126.49	14.08	- 74.3 <sup>[30]</sup>

表 2 标题化合物的 DFT 计算总能量( $E_0$ )、零点能(ZPE)、温度校正值( $H_T$ )和生成热(HOF)

Table 2 DFT calculated total energy ( $E_0$ ), zero-point energy (ZPE), values of thermal correction ( $H_T$ ) and heats of formation (HOF) of the titled compounds

Compd. <sup>a</sup>	$E_0$ / a. u.	ZPE/ (kJ $\text{mol}^{-1}$ )	$H_T$ / (kJ $\text{mol}^{-1}$ )	HOF/ (kJ $\text{mol}^{-1}$ )
1-	- 595.2305654	622.68	28.91	- 177.26
2-	- 595.2264414	623.82	28.70	- 165.51
1,3-	- 799.7313861	628.60	36.11	- 206.57
1,4-	- 799.7286600	629.58	35.97	- 198.57
2,6-	- 799.7259619	630.89	35.72	- 190.43
1,2-	- 799.7245601	629.29	35.83	- 188.24
2,4-	- 799.7233471	630.65	35.79	- 183.73
2,2-	- 799.7112297	628.29	35.76	- 154.31
1,3,5-	- 1004.2283951	634.20	43.35	- 226.15
1,4,4-	- 1004.2111446	634.61	42.92	- 181.49
1,3,5,7-	- 1208.7215379	639.27	50.77	- 236.20
2,2,6,6-	- 1208.6914861	639.00	50.15	- 157.46
2,2,4,4-	- 1208.6780824	638.45	49.77	- 123.65
1,3,4,4,5,7-	- 1617.6637552	647.99	64.18	- 142.62
2,2,4,4,6,6-	- 1617.6411057	649.15	63.54	- 82.64
1,3,4,4,5,7,8-	- 1822.1432948	653.65	70.73	- 116.97

<sup>a</sup> 1- —1-nitroadamantane; 1,2- —1,2-dinitroadamantane, the others are similar.

表 3 多硝基金刚烷的四种半经验 MO 计算生成热(kJ  $\text{mol}^{-1}$ )

Table 3 Heats of formation (kJ  $\text{mol}^{-1}$ ) obtained from four semi-empirical MO methods for polynitroadamantanes

Compd. <sup>a</sup>	PM3	AMI	MINDO/3	MNDO
1-	- 139.432	- 162.283	21.150	- 18.743
2-	- 150.171	- 168.738	23.217	- 15.196
1,3-	- 159.797	- 127.614	45.941	80.003
1,4-	- 155.337	- 130.158	96.251	87.075
2,6-	- 148.272	- 148.500	64.086	87.808
1,2-	- 143.793	- 131.241	41.224	98.279

续表

Compd. <sup>a</sup>	PM3	AMI	MINDO/3	MNDO
2,4-	- 138.630	- 140.099	49.987	96.893
2,2-	- 107.442	- 73.573	49.085	97.711
1,3,5-	- 147.712	- 79.302	80.232	209.373
1,4,4-	- 106.026	- 53.701	73.840	235.628
1,3,5,7-	- 137.783	- 17.750	125.560	343.747
2,2,6,6-	- 50.461	20.280	104.230	398.983
2,2,4,4-	7.195	54.792	134.095	421.633
1,3,4,4,5,7-	6.569	182.954	249.201	707.050
2,2,4,4,6,6-	92.998	213.991	231.684	735.491
1,3,4,4,5,7,8-	67.894	234.425	299.372	874.088

<sup>a</sup> 1- —1-nitroadamantane; 1,2- —1,2-dinitroadamantane, the others are similar.

表4 二硝基金刚烷的 DFT 计算前沿轨道能级、能隙以及 C—N 键级

Table 4 DFT calculated  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $E$  and C—N bond order of the dinitroadamantanes

Compd. <sup>a</sup>	$E_{\text{HOMO}}$ / a. u.	$E_{\text{LUMO}}$ / a. u.	$E$ / a. u.	C—N bond order <sup>b</sup>	
2,2-	- 0.2992	- 0.1027	0.1965	0.1765 [C(2)]	0.1764 [C(2)]
2,4-	- 0.2960	- 0.0776	0.2184	0.1917 [C(2)]	0.1917 [C(4)]
1,2-	- 0.2946	- 0.0755	0.2191	0.1969 [C(1)]	0.1904 [C(2)]
1,4-	- 0.2959	- 0.0759	0.2200	0.1959 [C(1)]	0.1879 [C(4)]
2,6-	- 0.2946	- 0.0717	0.2229	0.1923 [C(2)]	0.1923 [C(6)]
1,3-	- 0.2964	- 0.0732	0.2232	0.1987 [C(1)]	0.1986 [C(3)]

<sup>a</sup> 2,2- —2,2-dinitroadamantane, the others are similar. <sup>b</sup> C(2) in parentheses implies the C—N bond order between C(2) and N atom's.

### 2.3 DFT 和半经验 MO 计算比较

半经验 MO 计算虽可直接快速给出系列化合物的生成热,但其适用性必须加以考察.比较表 2 和表 3,整体而言,4 种半经验 MO 方法给出的结果与 DFT(结合等键反应设计求得的结果)均不一致,其中 MINDO/3 和 MNDO 相差太大,AMI 有所改善,PM3 有可取之处.例如以表 2 和表 3 中 6 种二硝基金刚烷异构体为例,在 4 种半经验 MO 方法中,只有 PM3 与 DFT-B3LYP/6-31G<sup>\*</sup> 的计算值呈大小一致的平行排序,且数值也较为接近,亦即 PM3 计算结果在一定程度上反映了金刚烷骨架上由于硝基取代位置不同所引起的生成热变化.究其原因,因 PM3 法是在 MNDO 法基础上通过进一步参数化而发展起来的,较多地考虑了硝基中相邻孤对电子间的强排斥作用,似与 DFT 方法能处理复杂的电子相关问题有所相通.但是与立方烷不一样,由于金刚烷结构复杂,特别是桥头 C 效应和谐二硝基等复杂情况的存在,致使 PM3 法求得的标题物生成热与 DFT 计算生成热之间并不存在良好的线性关系,而在多硝基立方烷生成热的计算中 PM3 与 DFT 计算值之间线性关系很好(相关系数高达 0.997)<sup>[17]</sup>.

### 2.4 电子结构和分子稳定性

为简洁计,表 4 中仅给出 6 种二硝基金刚烷的 B3LYP/6-31G<sup>\*</sup> 计算部分电子结构参数.从表 4 中前沿 MO 能级( $E_{\text{HOMO}}$  和  $E_{\text{LUMO}}$ )及其差值可见,2,2-异构体的  $E$  值最小,预示其稳定性最差,而 1,3-异构体的  $E$  最大,表明其稳定性最好.当

然这里的稳定性主要指与电子转移或跃迁有关的化学或光学稳定性.

表 4 还给出标题物分子中 C—N 原子间的键级.键级是基于分子轨道系数进行集居数分析所得重要电子结构参数.一般而言,原子间键级越大,表明其间电子云密度较大或重叠较多,预示该键较强、不易断裂.我们的最新动力学计算表明,由于均裂笼状 C—C 骨架比均裂 C—NO<sub>2</sub> 键所需活化能大得多,故可确证在标题化合物中 C—NO<sub>2</sub> 键是热解引发键.根据判别撞击感度相对大小的“最小键级原理”(PSBO)<sup>[15,31~36]</sup>,2,2-二硝基金刚烷的 C—N 键级最小(0.1764),预示其感度大、最不稳定,而 1,3-二硝基金刚烷的 C—N 键级最大(0.1987),因此其感度将较小,在 6 种同分异构体中应是最稳定的.先前提出和证实 PSBO 都是基于半经验 MO 计算<sup>[15,31~36]</sup>,这里表明 PSBO 得到了 DFT 第一性原理计算结果的确认.

此外,从表 4 还可见,在 1,2-和 1,4-二硝基金刚烷中,两个 C—N 键级(0.1969 和 0.1904)以及(0.1959 和 0.1879)明显不等,即桥头 C 上 C—N 键级明显较大,预示热解和撞击起爆将始于 2 位或 4 位 C—N 键断裂,桥头 C 效应使其上硝基趋于稳定.

总之,从生成热或电子结构分析所导致的标题化合物相对稳定性的结论基本一致;而我们所建议的桥头 C 效应在寻求 HEDM 中值得特别关注.

## References

- Sollott, G. P.; Gilbert, E. E. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5405.
- Gilbert, E. E. *US 4 329 522*, **1982** [*Chem. Abstr.* **1982**, 97, 55373g].
- Eaton, P. E.; RaviShankar, B. K.; Pluth, J. J.; Gbert, E. E.; Alster, J.; Sandus, O. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 185.
- Marchand, A. P.; Suri, S. C. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2041.
- Arshibald, T. G.; Baum, K. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4645.
- Dave, P. R.; Ferraro, M. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4459.
- Smith, G. W.; Williams, H. P. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 2207.
- Sorescu, D. C.; Rice, B. M.; Thompson, D. L. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 993.
- Sollott, G. P.; Jack, A. *J. Energetic Mater.* **1986**, 45, 5.
- Sheng, D.-L. *Huogongpin* **1995**, 4, 34 (in Chinese). (盛涤伦, 火工品, **1995**, 4, 34.)
- Curtises, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106(3), 1063.
- Xiao, H.-M.; Gong, X.-D.; Yu, B.-H. *Acta Chim. Sinica* **1994**, 52, 750 (in Chinese). (肖鹤鸣, 贡雪东, 俞柏恒, 化学学报, **1994**, 52, 750.)
- Chen, Z.-X.; Xiao, H.-M. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1999**, 460, 167.
- Chen, Z.-X.; Xiao, J.-M.; Xiao, H.-M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 8062.
- Xiao, H.-M.; Chen, Z.-X. In *The Modern Theory for Tetrazole Chemistry*, Science Press, Beijing, **2000** (in Chinese). (肖鹤鸣, 陈兆旭, 四唑化学的现代理论, 科学出版社, 北京, **2000**.)
- Zhang, J.; Xiao, H.-M.; Xiao, J.-J. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59(8), 1230 (in Chinese). (张骥, 肖鹤鸣, 肖继军, 化学学报, **2001**, 59(8), 1230.)
- Zhang, J.; Xiao, H.-M.; Gong, X.-D. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, 14, 583.
- Xiao, H.-M. Zhang, J. *Sci. China, Ser. B* **2002**, 45(1), 21.
- Zhang, J.; Xiao, H.-M.; Xiao, J.-J. *Inter. J. Quantum Chem.* **2002**, 86, 305.
- Zhang, J.; Xiao, H.-M. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 24.
- Seminario, J. M.; Politzer, P. In *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1995**.
- Parr, R. G.; Yang, W. In *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 9173.
- Hyperchem, Release 4.5 for Windows*, Hypercube Inc., Gainesville, **1995**.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Comperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- Stewart, J. J. P. *J. Comput-Aided Mol. Des.* **1990**, 4, 1 (MOPAC6.0).
- Schulman, J. M.; Disch, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1202.
- Dean, J. A. *LANGE's Handbook of Chemistry*, 15th Edn., McGraw-Hill Book Co., **1999**, p. 65.
- Pedley, J. B.; Naylor, R. D.; Kirby, S. P. *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd Edn., Chapman and Hall, London, New York, **1986**, p. 89.
- Xiao, H.-M.; Wang, Z.-Y.; Yao, J.-M. *Acta Chim. Sinica* **1985**, 43, 14 (in Chinese). (肖鹤鸣, 王遵尧, 姚剑敏, 化学学报, **1985**, 43, 14.)
- Xiao, H.-M. *The Molecular Orbital Theory of Nitro Compounds*, National Defence Industry Press, Beijing, **1993** (in Chinese). (肖鹤鸣, 硝基化合物的分子轨道理论, 国防工业出版社, 北京, **1993**.)
- Xiao, H.-M.; Li, Y.-F. *Sci. China, Ser. B* **1995**, 38, 538.
- Xiao, H.-M.; Li, Y.-F. *The Banding and Electronic Structures of Metal Azides*, Science Press, Beijing, **1996** (in Chinese). (肖鹤鸣, 李永富著, 金属叠氮化物的能带和电子结构, 科学出版社, 北京, **1996**.)
- Fan, J.-F.; Xiao, H.-M. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1996**, 365, 225.
- Xiao, H.-M.; Fan, J.-F.; Gu, Z.-M.; Dong, H.-S. *Chem. Phys.* **1998**, 226, 15.