

• 研究论文 •

## 1,3,5,7-四硝基金刚烷结构和性能的理论研究

许晓娟<sup>a,b</sup> 肖鹤鸣<sup>\*,a</sup> 居学海<sup>a</sup> 贡雪东<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 南京理工大学化学系 南京 210094)

(<sup>b</sup> 盐城师范学院化学系 盐城 224002)

**摘要** 在 DFT-B3LYP/6-31G\* 水平下求得 1,3,5,7-四硝基金刚烷的全优化分子几何和电子结构. 经简谐振分析求得 IR 谱并作归属. 由统计热力学求得不同温度下的热力学性质. 以非限制性半经验 MO 方法探讨其热解机理, 求得各反应通道的过渡态和活化能, 发现热解始于侧链 C—NO<sub>2</sub> 键的均裂. 还基于理论计算密度和生成热, 以 Kamlet-Jacobs 方程估算其爆速和爆压.

**关键词** 1,3,5,7-四硝基金刚烷; 分子轨道计算; IR 谱; 热解机理; 爆轰性能

## Theoretical Study on the Structure and Properties of 1,3,5,7-Tetranitroadamantane

XU, Xiao-Juan<sup>a,b</sup> XIAO, He-Ming<sup>\*,a</sup> JU, Xue-Hai<sup>a</sup> GONG, Xue-Dong<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Yancheng Normal School, Yancheng 224002)

**Abstract** DFT-B3LYP/6-31G\* method was used to obtain fully optimized molecular geometry and electronic structure of 1,3,5,7-tetranitroadamantane. The IR spectra were obtained and assigned by vibrational analysis. The thermodynamic properties were calculated by statistic thermodynamics. Pyrolysis mechanism was investigated using unrestricted Hatree-Fock model of semi-empirical MO method, getting the transition state and activation energy, and finding that the rupture of C—NO<sub>2</sub> bond is preferential. Also, detonation velocity and detonation pressure were evaluated by means of Kamlet-Jacobs equation based on the calculated density and heat of formation.

**Keywords** 1,3,5,7-tetranitroadamantane; MO calculation; IR spectrum; pyrolysis mechanism; detonation property

寻求高能量密度材料(HEDM)是国防和能源领域的  
前沿研究热点, 有机笼状高能化合物倍受关注, 其中包  
括稳定性良好的多硝基金刚烷. 当金刚烷(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)的四  
个端基 C 上的 H 均被—NO<sub>2</sub> 取代时, 则得标题物 1,3,5,7-  
四硝基金刚烷, 其分子结构如图 1 所示. 它是多硝基金  
刚烷的典型代表, 早在 1980 年即已合成<sup>[1]</sup>, 并进行实验  
研究如 IR<sup>[1]</sup>和核磁共振分析<sup>[2]</sup>. 实验表明它具有很低的  
撞击感度( $h_{50}$ % 落高大约为 23 m)<sup>[3,4]</sup>; 近期理论计算所  
得负生成热证实其热力学稳定性很好<sup>[5]</sup>.

本文主要通过量子化学计算, 进一步报道标题物的  
全优化几何构型、电子结构, 归属其 IR 谱, 给出其不同  
温度下的焓、熵和热容, 探索其热解机理, 预示其爆轰  
性能(爆速和爆压), 目的是为多硝基金刚烷的结构、性  
能研究和 HEDM 的开发奠定基础, 提供丰富信息.

### 1 计算原理和方法

先前的研究表明<sup>[6~8]</sup>, DFT-B3LYP<sup>[9,10]</sup>方法, 在

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

Received May 28, 2004; revised July 15, 2004; accepted September 6, 2004.

6-31G\*<sup>[11]</sup>基组水平下, 给出的分子结构和性质均较接近实验值. 本文用 Gaussian98 程序包<sup>[12]</sup>, 对标题物(图1)作 DFT-B3LYP/6-31G\*几何全优化计算, 求得势能面上极小值, 振动分析无虚频. 对谐振频率以 0.96<sup>[13]</sup>系数作校正计算, 基于统计热力学<sup>[14]</sup>和校正后的频率, 求得 273~800 K 范围的热力学性质.

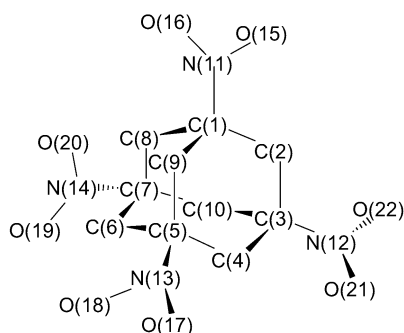


图 1 1,3,5,7-四硝基金刚烷的分子结构和原子编号

Figure 1 Molecular structure and atomic numbering of 1,3,5,7-tetranitroadamantane

以 *ab initio* 方法作键均裂热解动力学计算, 即使对  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  这样的较小分子也求不到过渡态<sup>[15]</sup>, 这不只是

计算资源问题, 主要是受到理论方法的限制. 而半经验 SCF-MO 计算, 在 UHF (unrestricted Hatree-Fock)模型下, 却可获得满意的结果<sup>[16-19]</sup>. 本文用 MOPAC6.0 程序包<sup>[20]</sup>, 以 PM3<sup>[21]</sup>, AM1<sup>[22]</sup>, MNDO<sup>[23]</sup>和 MINDO/3<sup>[24]</sup>方法, 求得均裂标题物 C—C 键骨架和侧链 C—NO<sub>2</sub> 键的位能曲线; 过渡态(TS)由唯一虚频, 并以内禀反应坐标(IRC)计算加以证实; 通过零点能校正求得活化能.

按著名的 Kamlet-Jacobs 方程<sup>[25]</sup>求 CHON 系炸药的爆速(*D*)和爆压(*P*), 需要化合物的生成热和密度. 本文在 DFT-B3LYP/6-31G\*计算标题物结构的基础上, 用 Monte-carlo 方法基于 0.001 e/bohr<sup>3</sup> 计算结果求得分子平均体积, 进而求得标题物的密度, 生成热取自文献值<sup>[5]</sup>, 由此预示了标题物的 *D* 和 *P*.

## 2 结果和讨论

### 2.1 分子几何

分子几何是研究其它性质的出发点. 表 1 给出标题物的全优化几何参数.

表 1 1,3,5,7-四硝基金刚烷的 B3LYP/6-31G\*的几何参数

Table 1 Geometry parameters of 1,3,5,7-tetranitroadamantane by B3LYP/6-31G\*

Bond length/Å		Bond angle/(°)		Dihedral angle/(°)	
C(2)—C(1)	1.534	C(3)—C(2)—C(1)	107.216	C(4)—C(3)—C(2)—C(1)	-61.328
C(3)—C(2)	1.544	C(4)—C(3)—C(2)	110.743	C(5)—C(4)—C(3)—C(2)	61.496
C(4)—C(3)	1.534	C(5)—C(4)—C(3)	107.210	C(6)—C(5)—C(4)—C(3)	61.327
C(5)—C(4)	1.544	C(6)—C(5)—C(4)	110.743	C(9)—C(5)—C(4)—C(6)	110.661
C(6)—C(5)	1.534	C(9)—C(5)—C(4)	110.257	C(8)—C(1)—C(2)—C(9)	110.257
C(9)—C(5)	1.541	C(8)—C(1)—C(2)	110.739	C(10)—C(3)—C(2)—C(4)	110.658
C(8)—C(1)	1.544	C(10)—C(3)—C(2)	110.263	C(7)—C(10)—C(3)—C(2)	-61.387
C(10)—C(3)	1.541	C(7)—C(10)—C(3)	107.353	N(11)—C(1)—C(2)—C(8)	107.284
C(7)—C(10)	1.541	N(11)—C(1)—C(2)	110.084	N(12)—C(3)—C(2)—C(4)	110.081
N(11)—C(1)	1.535	N(12)—C(3)—C(2)	107.287	N(13)—C(5)—C(4)—C(6)	110.082
N(12)—C(3)	1.535	N(13)—C(5)—C(4)	107.285	N(14)—C(7)—C(6)—C(8)	110.082
N(13)—C(5)	1.535	N(14)—C(7)—C(6)	107.285	O(15)—N(11)—C(1)—C(2)	2.521
N(14)—C(7)	1.535	O(15)—N(11)—C(1)	118.073	O(16)—N(11)—C(1)—O(15)	125.702
O(15)—N(11)	1.225	O(16)—N(11)—C(1)	116.224	O(17)—N(13)—C(5)—C(4)	61.642
O(16)—N(11)	1.227	O(17)—N(13)—C(5)	116.230	O(18)—N(13)—C(5)—O(17)	125.702
O(17)—N(13)	1.227	O(18)—N(13)—C(5)	118.067	O(19)—N(14)—C(7)—C(6)	-61.712
O(18)—N(13)	1.225	O(19)—N(14)—C(7)	116.229	O(20)—N(14)—C(7)—O(19)	125.705
O(19)—N(14)	1.227	O(20)—N(14)—C(7)	118.066	O(21)—N(12)—C(3)—C(2)	118.003
O(20)—N(14)	1.225	O(21)—N(12)—C(3)	118.066	O(22)—N(12)—C(3)—O(21)	125.706
O(21)—N(12)	1.225	O(22)—N(12)—C(3)	116.227	H(23)—C(2)—C(1)—C(3)	110.422
O(22)—N(12)	1.227	H(23)—C(2)—C(1)	110.445	H(24)—C(2)—C(1)—C(3)	110.001
H(23)—C(2)	1.094	H(24)—C(2)—C(1)	110.953	H(25)—C(4)—C(3)—C(5)	109.999

续表

Bond length/Å		Bond angle/(°)		Dihedral angle/(°)	
H(24)—C(2)	1.092	H(25)—C(4)—C(3)	110.956	H(26)—C(4)—C(3)—C(5)	110.419
H(25)—C(4)	1.092	H(26)—C(4)—C(3)	110.446	H(27)—C(6)—C(5)—C(7)	110.423
H(26)—C(4)	1.094	H(27)—C(6)—C(5)	110.444	H(28)—C(6)—C(5)—C(7)	110.000
H(27)—C(6)	1.094	H(28)—C(6)—C(5)	110.952	H(29)—C(8)—C(1)—C(7)	110.960
H(28)—C(6)	1.092	H(29)—C(8)—C(1)	109.993	H(30)—C(8)—C(1)—C(7)	110.448
H(29)—C(8)	1.092	H(30)—C(8)—C(1)	110.415	H(31)—C(9)—C(1)—C(5)	110.758
H(30)—C(8)	1.094	H(31)—C(9)—C(1)	109.799	H(32)—C(9)—C(1)—C(5)	109.801
H(31)—C(9)	1.093	H(32)—C(9)—C(1)	110.756	H(33)—C(10)—C(3)—C(7)	110.754
H(32)—C(9)	1.093	H(33)—C(10)—C(3)	109.802	H(34)—C(10)—C(3)—C(7)	109.803
H(33)—C(10)	1.093	H(34)—C(10)—C(3)	110.761		
H(34)—C(10)	1.093				

从表 1 可见, 1,3,5,7-四硝基金刚烷的 C—C 键长为 1.534~1.544 Å, 与通常烷烃中 C—C 键长 1.540 Å 很接近, 其中与—NO<sub>2</sub> 直接相连的某些 C—C 键长略短, 与—NO<sub>2</sub> 基具吸电子强诱导效应有关. 以 C 为中心的 C—C—C, H—C—C 和 N—C—C 等键角均在 107.210°~110.956°之间, 与 C 取 sp<sup>3</sup> 杂化所形成的标准键角 109.5° 偏离很小, 这使标题物分子骨架较稳定, 张力能较小. 四个 C—N 键长均为 1.535 Å, 较通常 C(sp<sup>3</sup>)—NO<sub>2</sub> 键长 (1.46~1.50 Å)<sup>[14]</sup> 长得多, 且计算表明, 标题物中的 Mulliken 键级以 C—N 键的最小, 这都预示 C—NO<sub>2</sub> 键较弱, 可能是热解引发键. 从 C—N—O 键角有 116°和 118°左右之分, 两类 N—O 键长也不完全相等, 说明—NO<sub>2</sub> 基的两个 N—O 键是不等价的. 所有二面角 O—C—N—O 均约为 125.7°, H—C—C—C 均约为 110.0°, 表明标题物具有较高对称性, 我们计算表明标题物属 S<sub>4</sub> 点群, 较其它多硝基金刚烷(如 1-, 2-, 1,3-, 1,3,5-多硝基金刚烷分别属 C<sub>s</sub>, C<sub>s</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> 群)的对称性高. 这也是标题物相当稳定的重要原因.

## 2.2 红外光谱

表 2 示出标题物经校正(系数为 0.96)的 B3LYP/6-31G\*计算 3N-6(原子数 N=34)个 IR 频率和强度, 表 3 示出实验结果<sup>[1]</sup>.

由表 2 可见, 标题物有 5 个特征 IR 谱吸收区: 2969.9~3034.3 cm<sup>-1</sup> 弱吸收峰属 C—H 对称和反对称伸缩振动; 1596.0~1601.0 cm<sup>-1</sup> 强吸收峰归属—NO<sub>2</sub> 中 N=O 反对称伸缩振动和 N 原子运动所引起的 C—N 弯曲振动; 1449.0~1495.7 cm<sup>-1</sup> 之间的弱吸收峰归属为 C—H 剪式弯曲振动; 1362.6~1366.4 cm<sup>-1</sup> 间强吸收峰为—NO<sub>2</sub> 中 N=O 对称伸缩振动和从 C—H 弯曲振动; 1318.8 cm<sup>-1</sup> 以下为指纹区, 它包括 C—H 面外弯曲振动、C—C 伸缩振动和—NO<sub>2</sub> 的面外弯曲振动之间的相互作用, 该区可用于判别同分异构体. 同时可见, 在

N=O 反对称伸缩振动处有两个 1598.6 (338.6)吸收频的重叠, 在 N=O 对称伸缩振动区两个 1366.4 (179.0)和 C—H 剪式振动区两个 1464.2 (13.2)分别发生重叠, 使得吸收增强, 谱图更简单、清晰, 这在其它各吸收区也有体现, 可归因于标题物对称性较高.

比较表 2 和表 3 可见, 整体而论, 理论计算各特征频率与实验值相吻合, 表明该水平的理论计算较为可信. 仔细考察发现, 亦存在着差异, 如 N=O 伸缩振动计算值 1366 (179.0)和 1599 (338.6) cm<sup>-1</sup> 与实验值 1362 (s)和 1542 (s) cm<sup>-1</sup>, C—H 弯曲振动计算值 1214 (16.4) cm<sup>-1</sup> 与实验值 1236 (m) cm<sup>-1</sup>, 这均归因于实验中存在溶剂效应.

## 2.3 热力学性质

基于 B3LYP/6-31G\*计算结果和校正后频率求得的标题物在 273.15~800 K 温度范围的标准热力学函数示如表 4.

从表 4 可见, 所有热力学函数值均随温度的升高而增加. 对标题物不同温度下的热力学性质与温度进行关联, 273~800 K 温度范围的热容(C<sub>p,m</sub><sup>o</sup>)、熵(S<sub>m</sub><sup>o</sup>)和焓(H<sub>m</sub><sup>o</sup>)与温度(T)函数关系为

$$C_{p,m}^o = -19.7527 + 1.2839T - 0.0006T^2$$

$$S_m^o = 252.4003 + 1.2060T - 0.0003T^2$$

$$H_m^o = 87.9109 - 0.2966T + 0.0007T^2$$

相关系数分别高达 0.9999, 1.0000 和 0.9805. 另外, 还可以看出 dC<sub>p,m</sub><sup>o</sup>/dT=1.2839-0.0012T, 显然, 温度越高, C<sub>p,m</sub><sup>o</sup> 随温度的变化越慢, T>1070 K 时, C<sub>p,m</sub><sup>o</sup> 会减小, dC<sub>p,m</sub><sup>o</sup>/dT<0; S<sub>m</sub><sup>o</sup> 与之相似, H<sub>m</sub><sup>o</sup> 则相反. 上述各表达式和热力学量对深入研究标题物的其它物理、化学和爆炸性质有帮助.

表 2 经校正的 1,3,5,7-四硝基金刚烷的 B3LYP/6-31G\* 振动频率和强度<sup>a</sup>  
Table 2 Scaled vibrational frequencies and intensities at B3LYP/6-31G\* level<sup>a</sup>

$\nu_1$	40.3 (0.0)	$\nu_{25}$	498.0 (7.0)	$\nu_{49}$	980.0 (2.0)	$\nu_{73}$	1366.4 (179.0)
$\nu_2$	40.3 (0.0)	$\nu_{26}$	531.9 (5.6)	$\nu_{50}$	1020.9 (0.0)	$\nu_{74}$	1366.4 (179.0)
$\nu_3$	40.9 (0.0)	$\nu_{27}$	531.9 (5.6)	$\nu_{51}$	1022.4 (0.3)	$\nu_{75}$	1449.0 (0.2)
$\nu_4$	42.4 (0.0)	$\nu_{28}$	535.6 (0.0)	$\nu_{52}$	1022.4 (0.3)	$\nu_{76}$	1453.3 (0.0)
$\nu_5$	113.5 (0.0)	$\nu_{29}$	671.9 (8.1)	$\nu_{53}$	1039.3 (2.2)	$\nu_{77}$	1464.2 (13.2)
$\nu_6$	117.8 (0.6)	$\nu_{30}$	704.8 (27.8)	$\nu_{54}$	1042.8 (0.0)	$\nu_{78}$	1464.2 (13.2)
$\nu_7$	136.9 (8.6)	$\nu_{31}$	704.8 (27.8)	$\nu_{55}$	1074.9 (0.0)	$\nu_{79}$	1472.2 (13.5)
$\nu_8$	138.6 (8.4)	$\nu_{32}$	706.5 (0.0)	$\nu_{56}$	1094.2 (0.3)	$\nu_{80}$	1495.7 (0.0)
$\nu_9$	138.6 (8.4)	$\nu_{33}$	722.2 (28.3)	$\nu_{57}$	1205.1 (16.6)	$\nu_{81}$	1596.0 (0.0)
$\nu_{10}$	212.4 (0.0)	$\nu_{34}$	732.2 (7.5)	$\nu_{58}$	1214.3 (16.4)	$\nu_{82}$	1598.6 (338.6)
$\nu_{11}$	213.9 (0.0)	$\nu_{35}$	732.2 (7.5)	$\nu_{59}$	1214.3 (16.4)	$\nu_{83}$	1598.6 (338.6)
$\nu_{12}$	213.9 (0.0)	$\nu_{36}$	760.3 (0.0)	$\nu_{60}$	1242.2 (0.0)	$\nu_{84}$	1601.0 (122.0)
$\nu_{13}$	291.8 (0.0)	$\nu_{37}$	812.4 (9.3)	$\nu_{61}$	1243.0 (0.3)	$\nu_{85}$	2969.9 (0.0)
$\nu_{14}$	305.4 (6.2)	$\nu_{38}$	812.4 (9.3)	$\nu_{62}$	1243.0 (0.3)	$\nu_{86}$	2970.8 (0.1)
$\nu_{15}$	305.4 (6.2)	$\nu_{39}$	814.9 (10.4)	$\nu_{63}$	1270.7 (0.0)	$\nu_{87}$	2972.7 (6.3)
$\nu_{16}$	311.0 (6.4)	$\nu_{40}$	816.3 (0.0)	$\nu_{64}$	1272.4 (1.2)	$\nu_{88}$	2974.4 (2.9)
$\nu_{17}$	333.6 (0.0)	$\nu_{41}$	884.4 (20.3)	$\nu_{65}$	1272.4 (1.2)	$\nu_{89}$	2974.4 (2.9)
$\nu_{18}$	351.6 (4.3)	$\nu_{42}$	884.4 (20.3)	$\nu_{66}$	1300.9 (0.0)	$\nu_{90}$	2978.1 (0.0)
$\nu_{19}$	357.7 (2.3)	$\nu_{43}$	885.4 (18.5)	$\nu_{67}$	1302.8 (6.9)	$\nu_{91}$	3021.7 (1.4)
$\nu_{20}$	357.7 (2.3)	$\nu_{44}$	890.1 (0.0)	$\nu_{68}$	1311.2 (4.2)	$\nu_{92}$	3021.7 (1.4)
$\nu_{21}$	395.1 (0.0)	$\nu_{45}$	893.1 (0.5)	$\nu_{69}$	1311.2 (4.2)	$\nu_{93}$	3030.0 (0.0)
$\nu_{22}$	453.0 (1.8)	$\nu_{46}$	893.1 (0.5)	$\nu_{70}$	1318.8 (0.4)	$\nu_{94}$	3032.7 (3.7)
$\nu_{23}$	453.0 (1.8)	$\nu_{47}$	978.2 (1.4)	$\nu_{71}$	1362.6 (0.0)	$\nu_{95}$	3032.7 (3.7)
$\nu_{24}$	456.2 (1.8)	$\nu_{48}$	980.0 (2.0)	$\nu_{72}$	1365.3 (190.9)	$\nu_{96}$	3034.3 (3.3)

<sup>a</sup> Intensities are in brackets, and units: intensity:  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ , frequency:  $\text{cm}^{-1}$ .

表 3 1,3,5,7-四硝基金刚烷的 IR 实验值<sup>a</sup>  
Table 3 The experimental IR of 1,3,5,7-tetranitroadamantane<sup>a</sup>

329 (m)	360 (w)	741 (m)	845 (w)	921 (w)	1256 (w)	1362 (s)	1457 (m)	2880 (w)	3000 (w)
343 (m)	713 (m)	748 (m)	913 (w)	1236 (m)	1342 (w)	1402 (w)	1542 (s)	2985 (w)	3015 (w)

<sup>a</sup> IR intensities are in the brackets; s, m and w denote small, middle and strong respectively.

表 4 1,3,5,7-四硝基金刚烷的计算热力学性质<sup>a</sup>

Table 4 The calculated thermodynamic properties of 1,3,5,7-tetranitroadamantane<sup>a</sup>

$T$	$C_{p,m}^{\circ}$	$S_m^{\circ}$	$H_m^{\circ}$
273.15	283.74	561.31	43.39
298.15	306.65	587.15	50.77
400.00	394.24	689.80	86.57
500.00	466.11	785.77	129.71
600.00	523.57	876.03	179.31
700.00	569.32	960.30	234.03
800.00	606.17	1038.82	292.87

<sup>a</sup> Units:  $T$ : K;  $C_{p,m}^{\circ}$ :  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $S_m^{\circ}$ :  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $H_m^{\circ}$ :  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 2.4 热解机理

研究高能化合物热解尤其是热解引发机理特别重要。表 5 示出 4 种半经验 MO 法求得反应物、过渡态的能量(生成热)和经零点能校正的活化能( $E_a$ )，图 2 给出其中 PM3 计算的热解位能曲线。二位能曲线均是沿反应坐标以一定步长(固定 C—C 或 C—N 间距作构型优化)，求得的单点能连接而成。在曲线最高点附近进行几何全优化求得过渡态，有唯一虚频，且分别对应于 C—C 和 C—N 键伸缩振动，经 IRC 分析确实连接反应物和产物。过渡态分别对应于 C—C 和 C—N 间距为 2.62 和 2.32 Å，在过渡态前后有关分子几何和原子电荷发生突变。

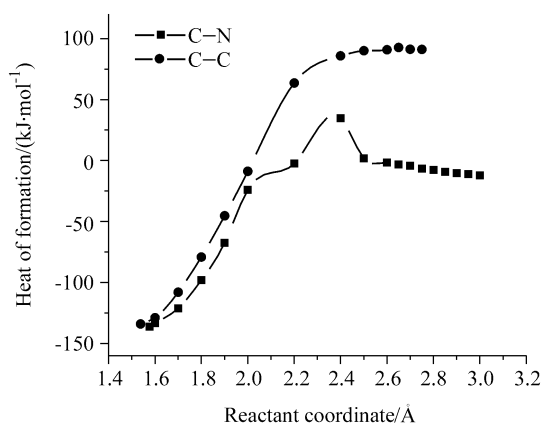


图2 1,3,5,7-四硝基金刚烷均裂 C—C 和 C—N 键的 UPM3 热解位能曲线

Figure 2 The thermodecomposition potential curves of homolysis of C—C and C—N of 1,3,5,7-tetranitroadamantane using UPM3 method

由表 5 可见,虽然四种半经验 MO 法计算能量性质差别较大,但无论哪一种方法求得的均裂骨架 C—C 键所需活化能均比均裂侧链 C—N 键所需活化能大得多,因此可以断定,标题物的热解引发反应优先为 C—NO<sub>2</sub> 键的断裂。后续研究表明,该结论也适用于所有多硝基金刚烷。该结论归因于金刚烷的笼状骨架张力能较小, C—C 键相对较强。与其他有机笼状化合物相比, CL-20 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>) 的笼状骨架张力能较小,热解始于侧链 N—NO<sub>2</sub> 键均裂<sup>[26]</sup>;但多硝基立方烷的张力能很大,热解始于笼状 C—C 键均裂<sup>[8]</sup>。

## 2.5 爆轰性能

爆轰性能如爆速( $D$ )和爆压( $P$ )是衡量含能材料优劣的重要指标。运用著名的 Kamlet-Jacobs 方程<sup>[25]</sup>估算  $D$  和  $P$  需知化合物的密度( $\rho$ )和生成热( $\Delta H_f$ )。由量子化学计算求得标题物的  $\Delta H_{f,298}$  为  $-236.2 \text{ kJ/mol}$ <sup>[5]</sup>, 基于 B3LYP/6-31G\* 优化几何求得分子体积为  $184.52 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 故  $\rho$  值为  $1.71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 于是求得标题物的  $D$  为  $7.11 \text{ km/s}$ ,  $P$  为  $21.74 \text{ GPa}$ 。这种基于理论计算  $\rho$  和  $\Delta H_f$  进而预示  $D$  和  $P$  的结果较为可靠,如文献[8]和[27,28]所报导的那样。标题物的稳定性好,所求  $\rho$ ,  $D$  和  $P$  值虽然也较高,但尚不足以用作 HEDM。在多硝基金刚烷中寻求 HEDM, 必须引进更多的一NO<sub>2</sub> 基。

## 3 结论

通过对 1,3,5,7-四硝基金刚烷结构和性能的量子化学计算研究,导致如下结论:

- (1) 分子骨架的较小张力能和较高的对称性( $S_4$ ), 使之较为稳定。
- (2) 其 IR 谱有五个特征峰, 计算频率和强度与实验相符。
- (3) 求得 273~800 K 的热力学函数及其随温度的递变规律。
- (4) 其热解引发始于侧链 C—N 键, 而不是骨架 C—C 键均裂。
- (5) 预示其具有较高密度、爆速和爆压, 但还不足以用作 HEDM。

表 5 1,3,5,7-四硝基金刚烷的均裂 C—C 和 C—N 键的活化能  $E_a$ <sup>a</sup>

Table 5 Activation energies ( $E_a$ ) of homolysis C—C and C—N bond of 1,3,5,7-tetranitroadamantane<sup>a</sup>

Method	Heat of formation			$E_a$	
	Reactant	Transition state			
			C—C	C—NO <sub>2</sub>	C—C
PM3	−134.01	90.41	5.06	205.47	127.45
AM1	−17.76	217.14	62.08	214.71	66.53
MINDO/3	125.32	301.50	193.37	160.63	58.00
MNDO	328.70	537.52	403.61	185.68	57.65

<sup>a</sup> Unit:  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , and all  $E_a$  (s) are corrected by zero point energies.

## References

- Sollott, G. P.; Gilbert, E. E. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5405.
- Axenrd, T.; Liang, B. *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 9.
- Gilbert, E. E.; Sollot, G. P. *US 4329522*, **1982** [*Chem. Abstr.* **1982**, *97*, 55373g ].
- Skare, D.; Sceska, M. *Croat. Chem. Acta* **1998**, *71*, 765.
- Wang, F.; Xu, X.-J.; Xiao, H.-M.; Zhang, J. *Acta Chim.*

*Sinica* **2003**, *61*, 1939 (in Chinese).

(王飞, 许晓娟, 肖鹤鸣, 张骥, 化学学报, **2003**, *61*, 1939.)

- Chen, Z. X.; Xiao, J. M.; Xiao, H. M.; Chiu, Y. N. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8062.
- Xiao, H.-M.; Chen, Z.-X. *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.)
- 8 Zhang, J.; Xiao, H. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10674.
- 9 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- 10 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9173.
- 11 Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- 12 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.; Gomperts, 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**.
- 13 Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- 14 Hill, T. L. *Introduction to Statistic Thermodynamics*, Addison-Wesley, New York, **1960**.
- 15 Kaufman, J. J.; Alster, H. P. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1985**, *19*, 21.
- 16 Xiao, H. M.; Fan, F.; Gu, Z. M.; Dong, H. S. *Chem. Phys.* **1998**, *226*, 15.
- 17 Owens, F. J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *460*, 137.
- 18 Wang, H.; Yang, H.-F.; Ran, X.-Q.; Wen, Z.-Y.; Shi, Q.-Z. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2001**, *17*, 539 (in Chinese). (王惠, 杨海峰, 冉新权, 文振翼, 史启祯, 无机化学学报, **2001**, *17*, 539.)
- 19 Xu, W.-Y.; Hong, S.-G.; Chen, L.-P.; Li, F.-Y.; Wang, L.-F. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 846 (in Chinese). (徐文媛, 洪三国, 陈丽萍, 李凤仪, 王乐夫, 化学学报, **2003**, *61*, 846.)
- 20 Stewart, J. J. P. *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **1990**, *4*, 1 (*Mopac6.0*).
- 21 Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.
- 22 Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- 23 Dewar, M. J. S.; Thiel, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.
- 24 Bingham, R. C.; Dewar, M. J. S.; Lo, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1285.
- 25 Kamlet, M. J.; Jacobs, S. J. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 23.
- 26 Zhang, J.; Xiao, H.-M.; Gong, X.-D.; Li, J.-S. *Energ. Mater.* **2000**, *8*, 149 (in Chinese). (张骥, 肖鹤鸣, 贡雪东, 李金山, 含能材料, **2000**, *8*, 149.)
- 27 Xiao, J.-J.; Zhang, J.; Yang, D.; Xiao, H.-M. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 2110 (in Chinese). (肖继军, 张骥, 杨栋, 肖鹤鸣, 化学学报, **2002**, *60*, 2110.)
- 28 Ju, X.-H.; Xiao, J.-J.; Li, Y.; Xiao, H.-M. *Chin. J. Struct. Chem.* **2003**, *22*, 223 (in Chinese). (居学海, 肖继军, 李酃, 肖鹤鸣, 结构化学, **2003**, *22*, 223.)

(A0405288 PAN, B. F.; DONG, H. Z.)