

新潜在高能量密度化合物(HEDC)多硝酸酯基金刚烷 由气态到固态的理论研究

许晓娟, 肖鹤鸣*

南京理工大学化学系, 南京 210094

* 通讯作者, E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

doi: 10.1007/s11426-008-0058-8

全文见: *Science in China Ser B: Chemistry*, 2008, 51(5): 427—439

摘要 为寻求新的潜在高能量密度化合物(HEDCs), 对系列(26 个)多硝酸酯基金刚烷进行由气态到固态的理论研究. 在B3LYP/6-31G*水平下, 通过设计合理的等键反应, 求得 26 个标题物的生成热(HOFs), 其结果表明: 具有相同—ONO₂ 基数目(*n*) 的同分异构体的HOFs 值与取代基的位置相关性不好, 即并非取代基间距离越近, 其HOF越大. 基于所求HOFs和理论密度(ρ), 运用修正的适合CHNO系的Kamlet-Jacobs 方程, 估算了该 26 个化合物的爆炸性质(能量性质): 爆热(*Q*)、爆速(*D*) 和爆压 (*P*), 结果表明: 当 *n* = 7~8 时, 对应硝酸酯基金刚烷符合HEDC的能量要求, 即 $\rho > 1.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D > 9.0 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, $P > 40.0 \text{ GPa}$. 为考虑HEDC的适用性, 对两种可能引发键(C—O 和 O—NO₂) 离解能($E_{\text{C-O}}$ 和 $E_{\text{O-N}}$) 进行计算和比较发现 $E_{\text{C-O}}$ 总是小于 $E_{\text{O-N}}$, 这表明O—NO₂为该系列化合物的热解引发键; 且发现具有偕二硝酸酯基的金刚烷在同分异构体中的热稳定性总是最差, 并且所有偕二硝酸酯基金刚烷的稳定性均相当; 由于该系列化合物结构的复杂性, 随化合物中取代基数(*n*) 的增加, 化合物的 $E_{\text{O-N}}$ 并不明显降低, 且该系列化合物的稳定性并非由某个结构参数决定. 因而, 结合HEDC的能量和稳定性要求(引发键离解能 $>12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 仅 1,2,4,6,8,9,10-七硝酸酯基金刚烷被推荐为潜在品优HEDC. 运用分子力学(MM)方法, 分别以Compass 和 Dreiding 力场, 在七种最可几空间群($P2_1/c$, $P-1$, $P2_12_12_1$, $P2_1$, $Pbca$, $C2/c$ 和 $Pna2_1$)中, 对 1,2,4,6,8,9,10-七硝酸酯基金刚烷分子的堆积方式进行预测. 两种力场的预测结果均表明, 该化合物属 $P2_1/c$ 空间群. 进行对该预测晶胞的电子结构的周期性从头算, 报道其能带结构和态密度, 关联其稳定性. 发现Fermi能级附近的能带主要由—O—NO₂的O和N原子的p态所贡献, 且—NO₂中N和—O—的p态相重叠形成O—NO₂键; 这与其气相分子键离解能计算结果相一致, 即O—NO₂键为该系列化合物的热解引发键.

关键词 高能量密度化合物(HEDCs) 多硝酸酯基金刚烷 分子堆积 周期性从头算 态密度

