

文章编号: 1006-9941(2024)10-1099-11

基于 Noradamantane 的高能量密度富氮笼型含能分子设计与性能预估

王威文^{1,2}, 陈丽珍¹, 张朝阳², 谢炜宇²

(1. 中北大学化学与化工学院, 山西 太原 030051; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 研究提出一种通过化学键键能差进行能量密度快速估算的方法, 和一种利用拉普拉斯键级和分子片段键离解能相结合快速判断笼型结构稳定性的方法。通过穷举法构建了基于 Noradamantane 的所有富氮骨架及其 435 种硝基衍生物, 应用上述计算方法筛选兼具高能量密度和稳定性的分子结构, 并采用量子化学能量计算和过渡态反应势垒计算验证筛选结果的可靠性。计算发现了两种兼顾高能量密度和结构稳定性的硝基化合物, 其爆热、爆速、爆压和金属加速能力的理论计算最大值分别达到 $7.77 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $10.1 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 47 GPa 和 1.14 倍 HMX 的金属加速能力, 且结构分解反应势垒 $\geq 96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。本研究所建立的含能分子能量密度和稳定性快速筛选方法, 可为高能稳定的含能分子设计提供参考。

关键词: 富氮笼型分子; 能量估算; 稳定结构筛选; 高能量密度材料

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024111

0 引言

含能材料是在受到外部刺激后, 能够通过化学反应迅速释放大热和气体的一类物质。含能材料在军事和民用领域应用广泛, 涵盖发射、推进、破坏等多种应用场景。近年来, 随着对由 CHNO 元素构成的含能材料局限性的认识增加, 迫切需要探索新一代高能量密度材料 (High-energy-density material, HEDM) 的设计理论和合成方法^[1-2]。由于 HEDM 能量水平的提升有助于显著改善武器系统的整体性能^[3], 近年来世界各国纷纷加大了对这类材料研发的投入。研究表明, 提高含能材料爆速和爆压的有效途径之一是提高其密度, 而多环笼型分子的密度远远高于组成它的单环化合物。例如, 立方烷的密度为 $1.28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 而环丁烷的密度仅 $0.70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。此外, 笼型结构中固有的应变能进一步提升了该类化合物的能量水平。而富氮类唑

环化合物由于结构中 N—N 键的存在, 普遍具有较高的生成焓, 其高氮含量的特征也有利于提升产物中的气体含量。为实现更高的能量密度, 未来的含能化合物可能将具有更高的氮含量和更多的 N—N、N=N 化学键^[2,4]。结合上述两者特点合成的富氮类多环笼型化合物, 例如六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)^[5]、八硝基立方烷 (ONC)^[6] 以及多硝基氮杂金刚烷^[7-8] 等都表现出了高晶体密度 ($\sim 2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和高能量水平 ($v_d > 9000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 的特征, 这类结构有望成为潜在的 HEDM。

计算机模拟技术的发展, 为含能材料的结构设计和性能研究发挥了重要作用^[9-10]。Wheeler^[11-12] 验证了等键反应规则计算有机分子生成焓的可靠性, 促进了有机分子热力学性质预测的发展。肖鹤鸣^[13-14]、Zhao^[15] 和李金山^[16] 等计算分析了笼型含能分子分解路径、张力能和键离解能的差异性及其内在机制, 为揭示笼型含能分子的结构稳定性奠定了重要理论基础。近年来, 一系列高能量密度的富氮笼型化合物通过密度泛函理论计算的方法被设计和研究, 包括 2,4,6,8-四硝基-1,3,5,7-四氮杂立方烷 (TNTAC)^[17]、五棱烷衍生物^[18]、3,3,4,4,7,8,8-八硝基-9,10-二氧三环-[4.1.1^{2,5}]癸烷^[19], 以及由刘英哲提出的高能稳定笼型含能分子的高通量筛选^[20-21]。

然而, 当前的含能分子理论设计研究存在两方面

收稿日期: 2024-04-24; 修回日期: 2024-06-18

网络出版日期: 2024-06-26

作者简介: 王威文 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能分子计算研究。e-mail: 2845181771@qq.com

通信联系人: 陈丽珍 (1964-), 女, 教授, 主要从事炸药结晶技术研究。e-mail: chen17555@163.com

谢炜宇 (1986-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料计算与设计研究。e-mail: weiyuxie@caep.cn

引用本文: 王威文, 陈丽珍, 张朝阳, 等. 基于 Noradamantane 的高能量密度富氮笼型含能分子设计与性能预估[J]. 含能材料, 2024, 32(10):1099-1109.

WANG Wei-wen, CHEN Li-zhen, ZHANG Chao-yang, et al. Design and Performance Prediction of High-energy-density Nitrogen-rich Cage Energetic Molecules based on Noradamantane[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(10):1099-1109.

不足:一方面,以量子化学为基础的理论计算面临着大量计算资源的需求,难以在大规模化学物结构空间中实现穷尽可能分子结构的筛选^[22];另一方面,对于富氮笼型含能分子结构和稳定性之间的关联缺乏深入研究,分子骨架设计的合理性难以得到保证。面对上述问题,本研究提出基于化学键键能差进行能量密度快速估算的方法,所估算能量密度与量子化学计算的差值在3%以内;此外,采用拉普拉斯键级(Laplacian bond order, LBO)和分子片段键离解能(Bond dissociation energy, BDE)相结合的方法快速判断结构稳定性,并采用过渡态理论计算进行验证。本研究提出的设计方法有助于为未来的含能分子理论设计和相关实验研究提供参考。

1 计算部分

1.1 分子设计

本研究选择ZINC数据库^[23]中已合成的、由2个五元环与2个六元环缩合构成的笼型分子Noradamantane(C_9H_{10})作为分子设计的起始骨架结构。在近期的工作中,刘英哲课题组^[20]设计了基于该骨架氮杂取代后的硝基衍生物ZN-OB₉,兼具高能量密度和安全性,并具有和CL-20相当的可合成性。因此,本研究通过穷举法研究基于Noradamantane的所有富氮

骨架及相关硝基衍生物,验证提出的能量密度快速估算和稳定性判断方法的有效性,并预期获得其他潜在的优异HEDM。如图1所示,分子设计流程包括四个关键步骤。1)设计骨架:对 C_9H_{10} 进行氮杂等电子替换(将碳氢原子替换为氮原子 $CH \rightarrow N$),得到不同氮含量(氮元素质量百分比)的富氮笼型骨架,并从中选出氮含量超过50%的49个候选骨架。2)设计分子结构:在上述骨架引入硝基官能团,通过改变硝基的数量和取代位点生成435种硝基化合物分子结构。3)计算分子能量密度:使用化学键键能差方法估算这些分子的能量密度,并对能量密度最高的一系列分子进行量子化学计算验证。4)计算晶体能量密度并筛选稳定结构:通过量化计算和经验公式得到上述分子结构在固态下的爆轰性能,并通过LBO计算、分子片段BDE筛选稳定结构,采用过渡态理论计算获得分解反应势垒验证稳定性。

1.2 能量计算

量子化学计算采用B3LYP/6-31G(d,p)的泛函和基组进行结构优化和频率分析^[24]。在结构优化中,对原子坐标进行迭代调整直至能量收敛至 10^{-6} Hartree;频率分析保证优化后结构的所有振动频率为正值,以确保亚稳态含能分子结构处于势能面局域最低点。

张力能表现为化学键偏离正常成键角度和键长而产生的应变能。由于不同的结构拆解方法将导致张力

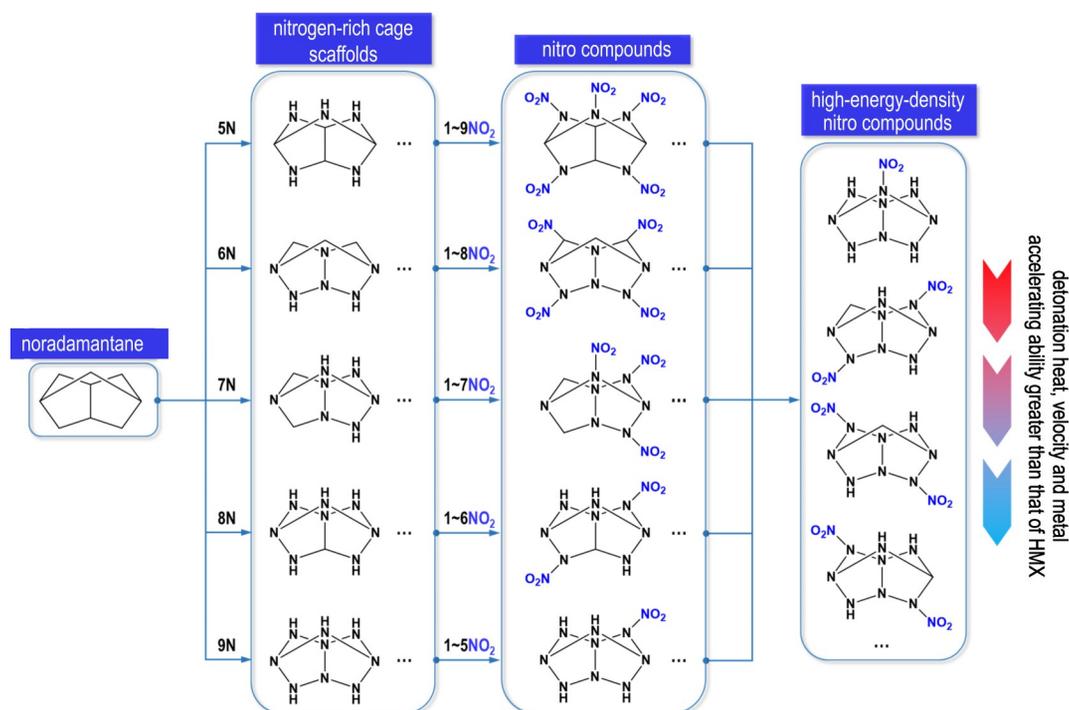


图1 高能量密度富氮笼型硝基化合物的设计流程

Fig.1 Design process of high-energy-density nitrogen-rich cage nitro compounds

能的计算值有所不同,因此本研究统一采用符合 Homodesmotic 规则的等键反应方法^[11],根据等键反应两侧反应物和产物的焓值差获得分子结构的张力能^[6]。张力能 H_{strain} 和标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_{\text{rea}}^\ominus$ 的公式如式(1)所示:

$$H_{\text{strain}} = \sum n_{\text{prod},i} H_{\text{prod},i} - \sum n_{\text{add},i} H_{\text{add},i} - H_{\text{rea}} \\ = \sum n_{\text{prod},i} \Delta_f H_{\text{prod},i}^\ominus - \sum n_{\text{add},i} \Delta_f H_{\text{add},i}^\ominus - \Delta_f H_{\text{rea}}^\ominus \quad (1)$$

式中, H_{rea} 、 H_{add} 和 H_{prod} 分别为反应物(即所设计分子结构)、添加物和产物在 298 K 温度的焓值, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $n_{\text{prod},i}$ 和 $n_{\text{add},i}$ 分别表示产物和添加物的摩尔量, mol 。

本研究定义富氮笼型硝基化合物的能量密度 E_d 为单位质量的最大放热量^[25]。首先,通过反应前后的化学键键能差进行能量密度的估算:

$$E_d = \sum n_{\text{bond,prod},i} E_{\text{bond,prod},i} - \sum n_{\text{bond,rea},i} E_{\text{bond,rea},i} \quad (2)$$

式中, $E_{\text{bond,rea},i}$ 和 $E_{\text{bond,prod},i}$ 代表反应物和产物中不同化学键的键能,而 $n_{\text{bond,rea},i}$ 和 $n_{\text{bond,prod},i}$ 分别代表相应的摩尔量。由于笼型结构存在较大的张力能,直接应用化学键键能求和方法获得的能量密度误差较大。因此,本研究首先通过量子化学和等键反应方法计算笼型骨架的生成焓,然而根据反应热计算笼型骨架结构的化学键键能和:

$$\sum n_{\text{bond,cage},i} E_{\text{bond,cage},i} = \sum n_{\text{prod},i} \Delta_f H_{\text{prod},i}^\ominus - \Delta_f H_{\text{cage}}^\ominus + \sum n_{\text{bond,prod},i} E_{\text{bond,prod},i} \quad (3)$$

式中, $\Delta_f H_{\text{prod},i}^\ominus$ 和 $\Delta_f H_{\text{cage}}^\ominus$ 分别表示反应物和笼型骨架的生成焓, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在此基础上,计算引入硝基官能团后硝基化合物和笼型骨架的化学键键能差,从而得到作为反应物的硝基化合物的化学键键能之和:

$$\sum n_{\text{bond,rea},i} E_{\text{bond,rea},i} = \sum n_{\text{bond,cage},i} E_{\text{bond,cage},i} + \left(\sum n_{\text{bond-add},i} E_{\text{bond-add},i} - \sum n_{\text{bond-remove},i} E_{\text{bond-remove},i} \right) \quad (4)$$

式中, $E_{\text{bond-add},i}$ 和 $E_{\text{bond-remove},i}$ 代表引入硝基官能团后分子结构中新增加的化学键和删除的化学键的键能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 $n_{\text{bond-add},i}$ 和 $n_{\text{bond-remove},i}$ 分别代表相应的摩尔量, mol 。最终,将公式(4)结果代入公式(2),即可得到所设计富氮笼型硝基化合物分子结构的气相能量密度 E_d 。公式(2)~(4)中所用化学键的键能值如表 1 所示。

为了验证上述能量密度预估值的准确性,本研究采用 B3LYP/6-31G(d,p) 的量化计算在 Homodesmotic 等键反应条件下计算能量密度并与之比较^[11]。最后,富氮笼型硝基化合物的固相生成热通过气相生成热减去升华焓计算^[27],晶体密度使用 Politzer 公式预

表 1 化学键键能

Table 1 Chemical bond energy

| bond | $E_{\text{bond}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | bond | $E_{\text{bond}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|-------------------------|---|-------------------|---|
| C (s) | 236 ¹⁾ | C—H | 413 |
| C=O (CO ₂) | 799 | N—H | 391 |
| N=O (—NO ₂) | 439 ²⁾ | N≡N | 941 |
| O—H | 467 | O=O | 495 |
| H—H | 432 | C—NO ₂ | 279 ³⁾ |
| N—NO ₂ | 209 ³⁾ | | |

Note: 1) Calculated utilizing the reaction $\text{C (s)} + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$ with $\Delta H = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 2) The bond energy for N=O (in nitro groups —NO₂) is from https://calcula.com/bond_energy#beta_version. 3) Calculated by the energy difference before and after the —NO₂ group substitution in C₃N₆H₅-10-3NO₂ and C₃N₆H₅-10-NO₂ under B3LYP/6-31G(d,p). The other bond energies are taken from reference Zumdahl's Chemistry textbook^[26].

测^[28],爆热、爆速、爆压通过 Kamlet-Jacobs 公式计算^[25],金属加速能力通过 MWP 公式计算^[25]。

1.3 稳定性计算

对于以硝基为致爆基团的 CHNO 含能化合物,结构中最弱 C—NO₂、N—NO₂ 化学键的 BDE 常被用于判断结构稳定性以及含能材料感度的重要依据^[17,29-30],这与 RDX、HMX、CL-20 等硝胺炸药的气相热解反应始于硝基与分子骨架相连的 N—N 键均裂^[31-33]相符合。然而,对于张力能显著的笼型分子,笼型分子的稳定性会因张力能的作用而受到影响,如 ONC 分子中的笼型骨架上的 C—C 键先行断裂从而引发分解^[13]。为此,本研究从含能化合物处于热力学亚稳态的基本特征出发,计算开环反应和硝基断裂反应的势垒,从而衡量分子结构的稳定性。文献[34]关于结构稳定性判据要求该势垒大于 84~126 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (20~30 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

本研究通过 Multiwfn 结合量化计算分析富氮笼型含能分子的 LBO^[35],并通过比较具有相同成键环境的分子片段化学键断裂的 BDE 来推断该笼型分子结构中的最弱键^[36]。本研究采用初末态结构含零点能校正的焓值差计算断裂化学键的 BDE,采用过渡态和初态结构含零点能校正的吉布斯自由能差计算反应势垒 ΔG 。为与文献[33-35]结果一致,涉及到硝基断裂的反应能垒用 C—N、N—N 键均裂反应的 BDE 近似(误差小于 1 $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$)。上述计算在 M06-2X/6-311+G(d,p) 的泛函和基组下进行^[37]。为评估所设计分子的可合成性,本研究计算各分子的可合成性指标 (Synthetic accessibility score, SAScore: 1~10),该

指标越接近 10 表示越难以合成^[38]。

2 结果与讨论

2.1 富氮笼型骨架及其性能

如图 2 所示,通过对 Noradamantane 进行氮杂等电子取代,获得了 49 种氮含量超过 50% ($N > 50\%$) 的富氮笼型骨架结构。本研究采用 Homodesmotic 等键

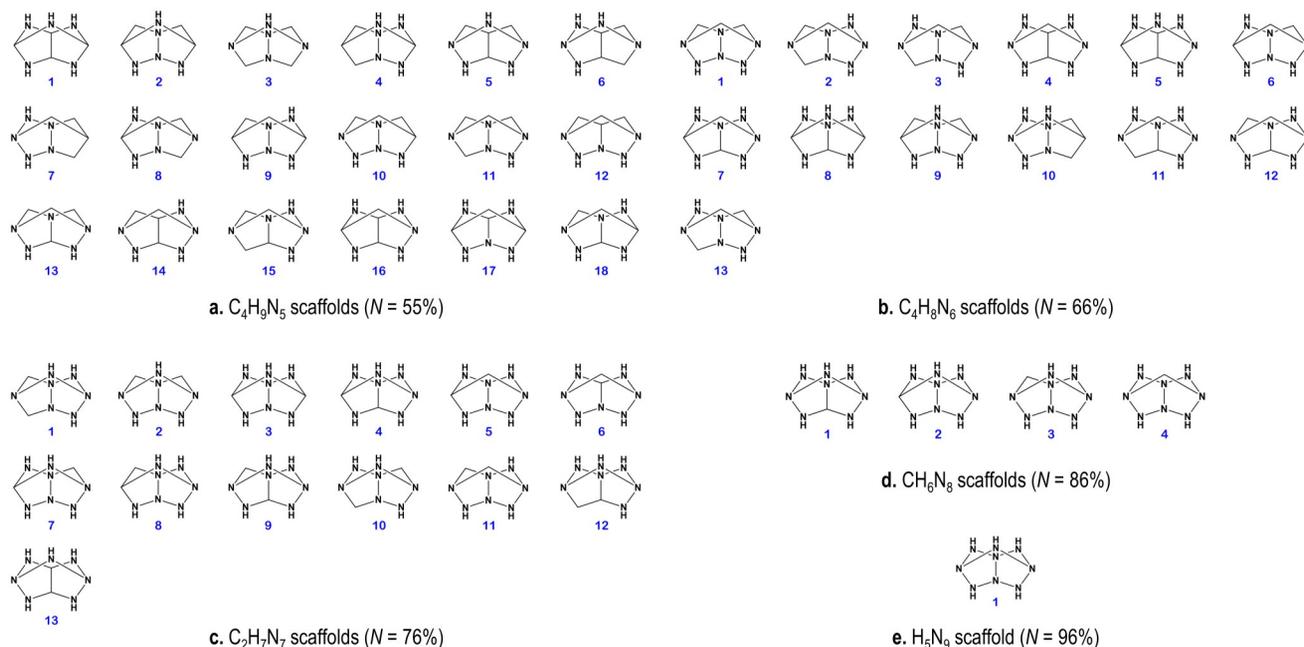


图 2 基于 Noradamantane 结构构建的笼型富氮分子骨架

Fig.2 Nitrogen-rich molecular cage scaffolds constructed based on Noradamantane structure

2.2 富氮笼型骨架硝基化合物的分子能量密度

本研究通过对 49 种富氮笼型骨架进行硝基取代,构建了 435 种硝基富氮笼型化合物。基于式(2)~(4)的能量密度估算结果,发现当硝基与笼型骨架的氮原子相联时,比与碳原子相联形成的结构能量密度更高。

通过对上述硝基化合物能量密度排序,本研究挑选了前 13 个高能分子结构以及 $C_4N_5H_4-1-5NO_2$ 进行下一步分析(图 3)。选择 $C_4N_5H_4-1-5NO_2$ (即 ZN-OB₉ 结构^[20]) 是因为这种结构具有类似 RDX、HMX 和 CL-20 的结构特征,由 $-C-N-C-$ 键组成的环/笼型硝胺结构,有利于保持高能量和稳定性的平衡。

然后,本研究通过量化计算和等键反应计算并验证这些分子结构的能量密度,计算结果的比较见表 3。通过化学键键能差方法估算的能量密度 ($E_{d-estimate}$) 和分子内的化学键类型相关,而忽略位置异构的影响。例如,在 $H_4N_9-NO_2$ 中,不同的硝基取代位置对 $E_{d-estimate}$ 无

影响。然而,量化计算得到的能量密度 ($E_{d-B3LYP}$) 和位置异构有关,更能反映实际的化学结构和能量之间的对应关系。因此,在本研究中, $E_{d-B3LYP}$ 的计算涵盖了所有位置异构型,选择能量密度最大值及对应的结构作为参考(图 3)。两种方法的能量密度计算结果比较显示了 $E_{d-estimate}$ 和 $E_{d-B3LYP}$ 的数值差别在 3% 以内,这验证了应用化学键键能差方法估计能量密度的可靠性。

反应将富氮笼型骨架拆解,并通过反应前后的焐值差计算该骨架的张力能和生成焐,结果如表 2 所示。随着骨架中氮含量的增加,骨架张力能有略微的上升趋势,而骨架生成焐则显著提高。这是由于氮含量的提升并没有对骨架的几何构型产生显著影响,因此结构应变能的改变并不突出。但增加的氮含量导致分子骨架中低化学键能的 N—N 键数量增加,因此显著增加了骨架的生成焐。

此外,张力能的计算结果显示,引入硝基会增加富氮笼型骨架的张力能,这与先前的研究结论一致^[16]。通过对比可知,基于氮杂 Noradamantane 笼型骨架的硝基化合物张力能高于 CL-20 却低于 ONC。而具有一 $-C-N-C-$ 笼型硝胺结构的 $C_4H_4N_5-1-5NO_2$ 的生成焐明显低于其他结构,但张力能相当,说明该类富氮笼型结构的高生成焐主要受结构中存在的 N—N 键的影响。

表 2 所构建的富氮笼型骨架生成焓和张力能

Table 2 Enthalpy of formation and strain energy of nitrogen-rich molecular cage scaffolds constructed based on Noradamantane structure

| scaffold | N content/ % ¹⁾ | $\Delta_f H_g^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1\ 2)}$ | $E_{\text{strain}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1\ 3)}$ | scaffold | N content/ % ¹⁾ | $\Delta_f H_g^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1\ 2)}$ | $E_{\text{strain}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1\ 3)}$ |
|--|----------------------------|---|---|--|----------------------------|---|---|
| C ₄ H ₉ N ₅ -1 | 55 | 236 | 158 | C ₃ H ₈ N ₆ -8 | 66 | 438 | 200 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -2 | 55 | 465 | 168 | C ₃ H ₈ N ₆ -9 | 66 | 622 | 166 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -3 | 55 | 512 | 82 | C ₃ H ₈ N ₆ -10 | 66 | 715 | 255 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -4 | 55 | 445 | 155 | C ₃ H ₈ N ₆ -11 | 66 | 583 | 135 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -5 | 55 | 528 | 198 | C ₃ H ₈ N ₆ -12 | 66 | 562 | 111 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -6 | 55 | 527 | 138 | C ₃ H ₈ N ₆ -13 | 66 | 561 | 130 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -7 | 55 | 578 | 239 | C ₂ H ₇ N ₇ -1 | 76 | 737 | 160 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -8 | 55 | 451 | 115 | C ₂ H ₇ N ₇ -2 | 76 | 748 | 171 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -9 | 55 | 486 | 131 | C ₂ H ₇ N ₇ -3 | 76 | 682 | 231 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -10 | 55 | 508 | 115 | C ₂ H ₇ N ₇ -4 | 76 | 669 | 225 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -11 | 55 | 470 | 78 | C ₂ H ₇ N ₇ -5 | 76 | 761 | 225 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -12 | 55 | 492 | 106 | C ₂ H ₇ N ₇ -6 | 76 | 691 | 173 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -13 | 55 | 446 | 99 | C ₂ H ₇ N ₇ -7 | 76 | 711 | 186 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -14 | 55 | 480 | 110 | C ₂ H ₇ N ₇ -8 | 76 | 740 | 203 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -15 | 55 | 437 | 94 | C ₂ H ₇ N ₇ -9 | 76 | 715 | 183 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -16 | 55 | 379 | 143 | C ₂ H ₇ N ₇ -10 | 76 | 795 | 234 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -17 | 55 | 364 | 147 | C ₂ H ₇ N ₇ -11 | 76 | 723 | 146 |
| C ₄ H ₉ N ₅ -18 | 55 | 400 | 107 | C ₂ H ₇ N ₇ -12 | 76 | 732 | 203 |
| C ₃ H ₈ N ₆ -1 | 66 | 616 | 106 | C ₂ H ₇ N ₇ -13 | 76 | 748 | 220 |
| C ₃ H ₈ N ₆ -2 | 66 | 681 | 186 | CH ₆ N ₈ -1 | 86 | 849 | 235 |
| C ₃ H ₈ N ₆ -3 | 66 | 585 | 89 | CH ₆ N ₈ -2 | 86 | 880 | 259 |
| C ₃ H ₈ N ₆ -4 | 66 | 577 | 145 | CH ₆ N ₈ -3 | 86 | 922 | 264 |
| C ₃ H ₈ N ₆ -5 | 66 | 505 | 183 | CH ₆ N ₈ -4 | 86 | 889 | 231 |
| C ₃ H ₈ N ₆ -6 | 66 | 596 | 140 | N ₉ H ₅ | 96 | 1059 | 305 |
| C ₃ H ₈ N ₆ -7 | 66 | 521 | 162 | | | | |

Note: 1) N content is the mass ratio of N elements. 2) $\Delta_f H_g^\theta$ is the gas-phase enthalpy of formation and 3) E_{strain} is the strain energy calculated by B3LYP/6-31G(d, p) and homodesmotic reaction methods.

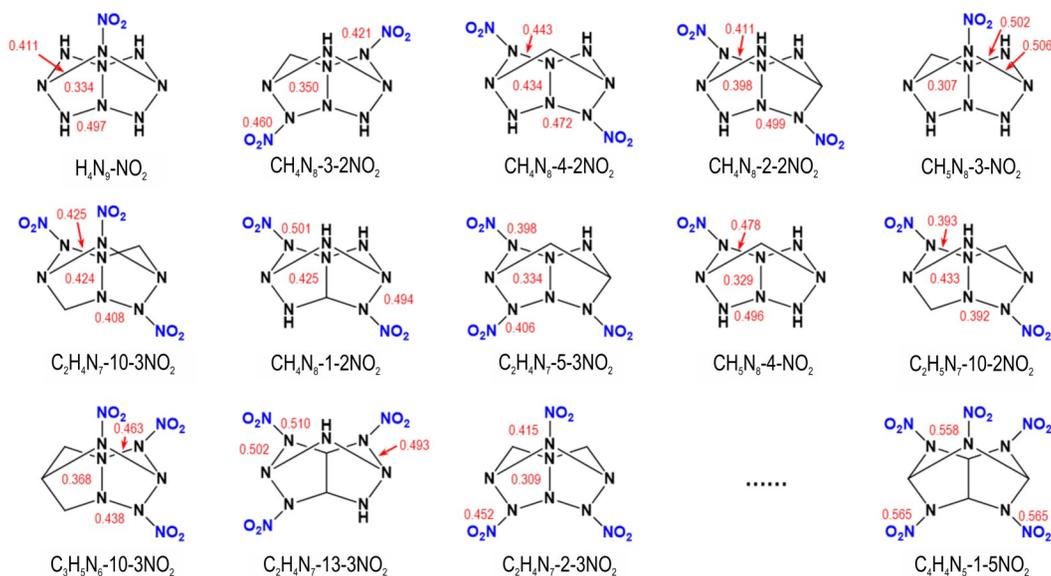


图 3 高能量密度硝基化合物分子结构(结构中最小的三个拉普拉斯键级用红色数字标注)

Fig.3 Molecular structures of high-energy-density nitro derivatives(with the smallest three LBOs marked by red numbers)

表3 化学键能差方法与B3LYP计算硝基化合物分子结构能量密度的对比

Table 3 Comparison between the energy density of nitro molecular structures calculated by the chemical bond energy difference method and B3LYP method

| compound | $E_{d-estimate} / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ | $E_{d-B3LYP} / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ | Error / % | $\Delta_f H_g^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $E_{strain} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | OB / % |
|--|--|---|-----------|---|--|--------|
| $\text{H}_4\text{N}_9\text{-NO}_2$ | 9.13 | 8.95 | 2.0% | 1092 | 342 | 0 |
| $\text{CH}_4\text{N}_8\text{-3-2NO}_2$ | 8.73 | 8.49 | 2.9% | 990 | 342 | 0 |
| $\text{CH}_4\text{N}_8\text{-4-2NO}_2$ | 8.58 | 8.37 | 2.5% | 965 | 317 | 0 |
| $\text{CH}_4\text{N}_8\text{-2-2NO}_2$ | 8.55 | 8.38 | 2.0% | 966 | 369 | 0 |
| $\text{CH}_5\text{N}_8\text{-3-NO}_2$ | 8.54 | 8.42 | 1.3% | 972 | 319 | -23 |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_7\text{-10-3NO}_2$ | 8.50 | 8.59 | -1.0% | 996 | 449 | 0 |
| $\text{CH}_4\text{N}_8\text{-1-2NO}_2$ | 8.40 | 8.29 | 1.3% | 948 | 351 | 0 |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_7\text{-5-3NO}_2$ | 8.38 | 8.37 | 0.1% | 938 | 423 | 0 |
| $\text{CH}_5\text{N}_8\text{-4-NO}_2$ | 8.35 | 8.30 | 0.6% | 949 | 296 | -23 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_7\text{-10-2NO}_2$ | 8.34 | 8.28 | 0.7% | 914 | 362 | -18 |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_6\text{-10-3NO}_2$ | 8.34 | 8.34 | 0.0% | 900 | 462 | -15 |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_7\text{-13-3NO}_2$ | 8.33 | 8.14 | 2.2% | 879 | 387 | 0 |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_7\text{-2-3NO}_2$ | 8.33 | 8.33 | -0.6% | 941 | 378 | 0 |
| $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{-1-5NO}_2$ | 7.33 | 7.33 | 0.0% | 523 | 374 | 0 |
| CL-20 | | | | 554 ⁷⁾ | 314 ⁷⁾ | -11 |
| ONC | | | | 726 ⁷⁾ | 1131 ⁷⁾ | 0 |

Note: $E_{d-estimate}$ is the energy density calculated by chemical bond energy difference method. $E_{d-B3LYP}$ is the energy density calculated by B3LYP/6-31G(d,p). $\text{Error} = (E_{d-estimate} - E_{d-B3LYP}) / E_{d-B3LYP}$. $\Delta_f H_g^\theta$ is the gas-phase enthalpy of formation. E_{strain} is the strain energy calculated by B3LYP/6-31G(d,p) and homodesmotic reaction methods. OB is the oxygen balance. Reference^[39].

2.3 富氮笼型骨架硝基化合物的固相爆轰性能

为计算上述14种硝基化合物的爆轰性能,本研究估算了它们的固相生成热和晶体密度,然后应用Kamlet-Jacobs公式计算了它们的爆热、爆速、爆压和金属加速能力,计算结果如表4所示。以爆热表征的能量密度看,这些具有高氮含量和高生成焓的硝基化合物表现出超越CL-20的能量密度。然而,它们的密度稍逊于CL-20,范围在 $1.75\sim 1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,因此在爆速和金属加速能力方面未能大幅超越CL-20。值得一提的是, $\text{H}_4\text{N}_9\text{-NO}_2$ 、 $\text{CH}_4\text{N}_8\text{-3-2NO}_2$ 、 $\text{CH}_4\text{N}_8\text{-1-2NO}_2$ 三种结构的爆速接近 $10.5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的CHNO含能化合物爆速理论上限^[40]。

从表4中可知,除了 $\text{CH}_5\text{N}_8\text{-3-NO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_7\text{-10-2NO}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_6\text{-10-3NO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_7\text{-13-3NO}_2$ 之外,其它10种硝基化合物的氧平衡值(OB)均为零。特别地,基于 $\text{CH}_5\text{N}_8\text{-3}$ 骨架的 $\text{CH}_5\text{N}_8\text{-3-NO}_2$ 即便 $\text{OB} = -23\%$,也在同骨架的各种硝基化合物中具有最高的能量密度。这4种非零氧平衡硝基化合物展示了较高的能量密度,最高达到 $7.88 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,表明即使 $\text{OB} \neq 0$ 的分子也有潜力成为高能量密度材料。

2.4 富氮笼型骨架硝基化合物的结构稳定性

高能量密度硝基化合物最小的三个LBO在图3中

用红色数字标注。从图3可知,最小LBO的化学键多集中在2个五元环共用的化学键位置,且有8个化合物该处化学键的 $\text{LBO} < 0.4$,显示了张力能弱化笼型结构中化学键的共性。为了进一步定量判断分子结构中的最弱化学键位置,本研究利用相同成键环境下,化学键的BDE和LBO具有正相关性的原理^[35]构建并计算分子片段BDE,结果如图4所示。分子中N—N、C—N键断裂的BDE受成键原子周围供电子基团($\text{NH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$)和吸电子基团(NO_2)的影响:供电子基团的存在会削弱BDE,而吸电子基团会增大BDE。对于非C— NO_2 、N— NO_2 的化学键, $\text{BDE}(\text{N—N}) < \text{BDE}(\text{C—N}) \approx \text{BDE}(\text{C—C})$,尤其 $(\text{NH}_2)_2\text{N—N}(\text{NH}_2)_2$ 和 $(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{N—N}(\text{NH}_2)_2$ 类型的成键强度最弱, $\text{BDE} < 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

综述上述结果,本研究挑选结构中2个五元环共用的化学键位置非N—N键,且不含有 $(\text{NH}_2)_2\text{N—N}(\text{NH}_2)_2$ 和 $(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{N—N}(\text{NH}_2)_2$ 类型结构单元的笼型结构作为潜在的稳定结构进行进一步研究。这些结构包括 $\text{CH}_4\text{N}_8\text{-1-2NO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_7\text{-13-3NO}_2$ 和 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{-1-5NO}_2$ 。这三个结构的LBO计算结果,以及和CL-20的比较如图5所示。 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{-1-5NO}_2$ 中所有化学键的LBOs均大于CL-20同样成键环境下对应化学键的LBOs,表示该化合物具有优于CL-20的结构稳定性。

表 4 高能量密度硝基化合物物理化学参数与爆轰性能(粗体表示具有结构稳定性的化合物)

Table 4 Physicochemical parameters and explosive characteristics of the high-energy-density nitro compounds (with the stable ones in bold font)

| compound | N / % | OB / % | $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $\Delta_f H_s^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $Q_d / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ | $v_d / \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ | p_{CJ} / GPa | $\eta^{8)}$ |
|---|-----------|------------|--|---|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------|
| H ₄ N ₉ -1-NO ₂ | 80 | 0 | 1.88 | 995 | 8.40 | 10.4 | 49 | 1.24 |
| CH ₄ N ₈ -3-2NO ₂ | 64 | 0 | 1.90 | 878 | 7.98 | 10.1 | 47 | 1.15 |
| CH ₄ N ₈ -4-2NO ₂ | 64 | 0 | 1.87 | 867 | 7.93 | 10.0 | 45 | 1.13 |
| CH ₄ N ₈ -2-2NO ₂ | 64 | 0 | 1.89 | 860 | 7.90 | 10.0 | 46 | 1.14 |
| CH ₅ N ₈ -3-NO ₂ | 72 | -23 | 1.80 | 877 | 7.88 | 9.7 | 42 | 1.12 |
| C ₂ H ₄ N ₇ -10-3NO ₂ | 53 | 0 | 1.88 | 881 | 8.15 | 9.9 | 45 | 1.12 |
| CH₄N₈-1-2NO₂ | 64 | 0 | 1.92 | 833 | 7.77 | 10.1 | 47 | 1.14 |
| C ₂ H ₄ N ₇ -5-3NO ₂ | 53 | 0 | 1.91 | 810 | 7.88 | 10.0 | 46 | 1.12 |
| CH ₅ N ₈ -4-NO ₂ | 72 | -23 | 1.75 | 870 | 7.84 | 9.5 | 39 | 1.1 |
| C ₂ H ₃ N ₇ -10-2NO ₂ | 58 | -18 | 1.83 | 811 | 7.81 | 9.6 | 41 | 1.09 |
| C ₃ H ₃ N ₆ -10-3NO ₂ | 48 | -15 | 1.88 | 769 | 7.84 | 9.6 | 42 | 1.09 |
| C ₂ H ₄ N ₇ -13-3NO ₂ | 53 | 0 | 1.93 | 751 | 7.66 | 10.0 | 46 | 1.12 |
| C ₂ H ₄ N ₇ -2-3NO ₂ | 53 | 0 | 1.90 | 812 | 7.84 | 9.9 | 45 | 1.12 |
| C₄H₄N₅-1-5NO₂ | 39 | 0 | 1.93 | 358 | 6.86 | 9.5 | 42 | 1.04 |
| CL-20 | 38 | -11 | 2.04 | 377 | 6.18 | 9.6 | 39 | 1.09 |

Note: N is nitrogen content. OB is oxygen balance. ρ is crystal density. $\Delta_f H_s^\theta$ is calculated enthalpy of formation in solid state. Q_d is heat of explosion. v_d is detonation velocity. p_{CJ} is detonation pressure. The metal acceleration ability relative to HMX ($\eta_{\text{HMX}}=1$).

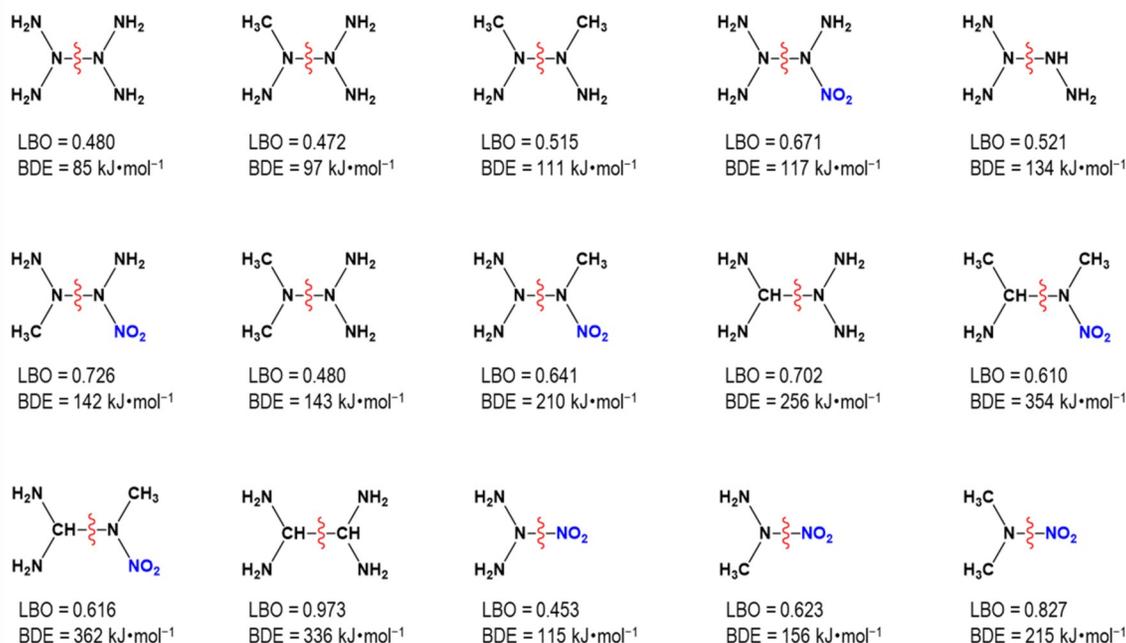


图 4 N—N、N—C 和 C—C 化学键的拉普拉斯键级和键离解能计算结果

Fig.4 The calculated LBOs and BDEs of N—N, N—C and C—C chemical bonds

为了进一步定量验证上述候选结构的稳定性,本研究计算各结构开环反应的反应势垒 ΔG 和硝基断裂的 BDE。开环反应参考图 4 的 BDE 计算结果确定最弱键位置进行过渡态计算,而硝基断裂 BDE 则通过计算所有硝基断裂过程取最小值。作为对稳定结构筛选方法的验证, H₄N₉-NO₂ 也被进行计算和比较。结果如图 6

所示,各结构的开环反应 ΔG 均低于硝基断裂的 BDE, 构成决定结构稳定性的主导反应。与 RDX、HMX、CL-20 等硝胺炸药热解反应起始于 N—NO₂ 键断裂不同^[31-33], C₄H₄N₅-1-5NO₂ 开环反应 $\Delta G=168 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 略低于 N—NO₂ 断裂 BDE(173 kJ·mol⁻¹)。因此,虽然 C₄H₄N₅-1-5NO₂ 的 1 号 N—NO₂ 键 LBO 值(0.558)在

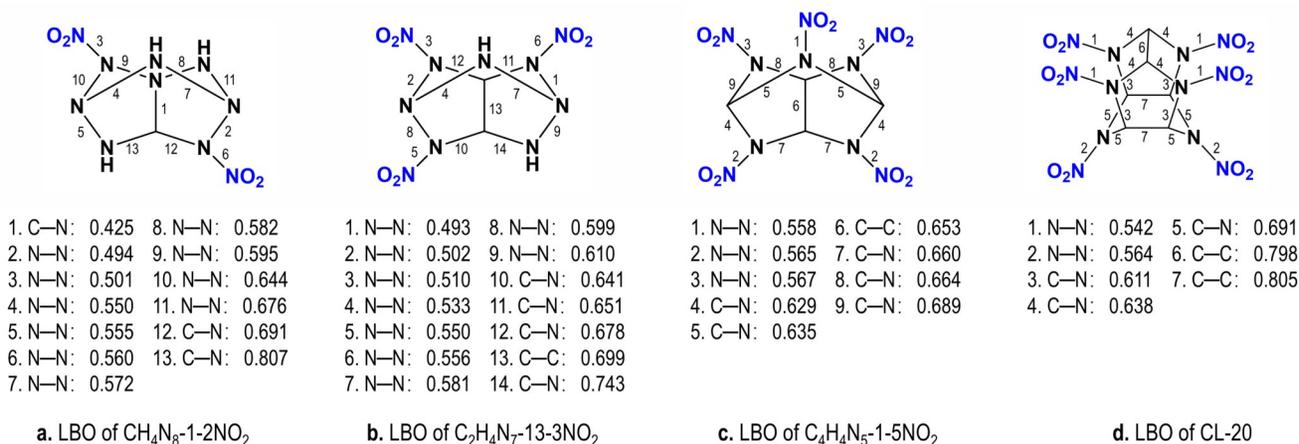


图5 拉普拉斯键级比较

Fig.5 Comparison of LBOs

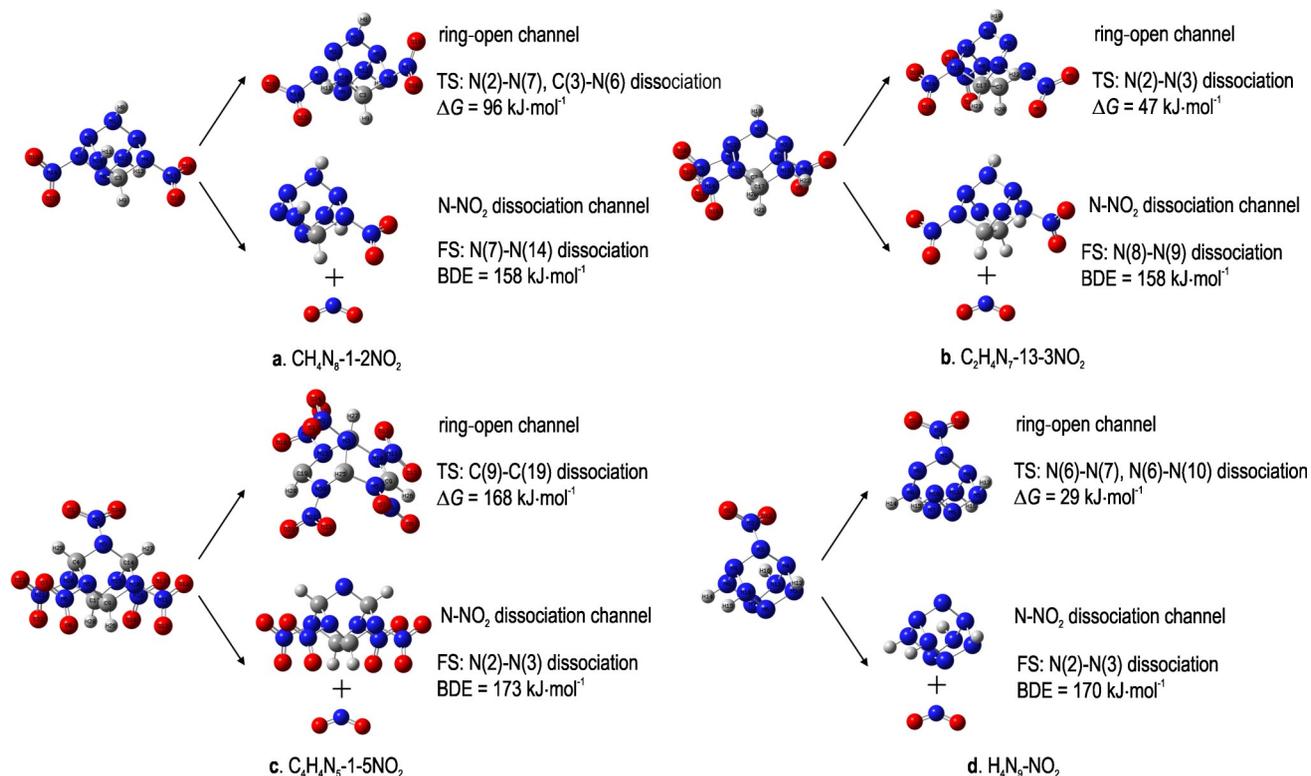


图6 开环反应势垒和硝基断裂解离能

Fig.6 Barriers of ring-opening reaction and the BDEs of N— NO_2 dissociation.

各化学键中最小,也不能推断该键断裂是决定结构稳定性的关键位置。考虑到 $\text{CH}_4\text{N}_8\text{-1-2NO}_2$ 的张力能($374 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)大于CL-20($315 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),该结构开环反应 ΔG 小于硝基断裂BDE反应了张力能对笼型骨架化学键的削弱作用。

以Chung^[34]提出的分解反应势垒大于 $20\sim 30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的结构稳定性判据衡量, $\text{CH}_4\text{N}_8\text{-1-2NO}_2$ ($\Delta G=96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{-1-5NO}_2$ ($\Delta G=168 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)满足结构稳定性要求,而 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_7\text{-13-3NO}_2$

($\Delta G=47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和 $\text{H}_4\text{N}_9\text{-NO}_2$ ($\Delta G=29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)则不满足。 $\text{H}_4\text{N}_9\text{-NO}_2$ 的开环分解势垒仅 $29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,证实了上述对2个五元环共用化学键位置N—N键N(6)—N(7)(图6)不稳定的推断。此外,其过渡态结构表明N(6)—N(7)的断裂伴随着五元环中N(9)—N(10)的断裂,该结果与Chung^[34]对 N_8 的1(D_{2h})结构的过渡态结构1'计算结果相同。从图3可知,满足结构稳定性判据的两个结构中所有化学键的LBO均在大约0.5以上($\text{CH}_4\text{N}_8\text{-1-2NO}_2$ 中最小LBO=

0.493, $C_4H_4N_5-1-5NO_2$ 中最小 LBO=0.558)。该结论对结构稳定性判断的普适意义有待更多相关计算确认。

最后,基于分子的可合成性指标(SAScore)的计算表明, $CH_4N_8-1-2NO_2$ 的 SAScore=7.4, 高于 $C_4H_4N_5-1-5NO_2$ (SAScore=5.5) 和 CL-20 (SAScore=5.4)。这表明含有一N—N—N—结构单元的 $CH_4N_8-1-2NO_2$ 更加难以合成。从表4中所计算物理化学参数与爆轰性能可知, $CH_4N_8-1-2NO_2$ 的密度、爆热、爆速、爆压和金属加速能力的理论计算值分别达到 $1.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $7.77 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $10.1 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 、47 GPa 和 1.14 倍 HMX 的金属加速能

力。其能量水平显著高于 $C_4H_4N_5-1-5NO_2$ 和 CL-20, 该化合物结果如果得以合成, 将具有作为 HEDM 的应用价值。

2.5 氧平衡和氮含量对能量密度的影响

氧平衡和氮含量是含能材料中的重要指标, 零氧平衡通常与高能量密度正相关, 而高氮含量则促进形成化学键能较低的 N—N 键等, 从而增多气态产物并优化爆轰性能。本研究基于骨架生成焓和化学键键能差对 435 种硝基化合物的分子能量密度进行了估算, 以探究这二者与能量密度的具体关系, 详见图7。

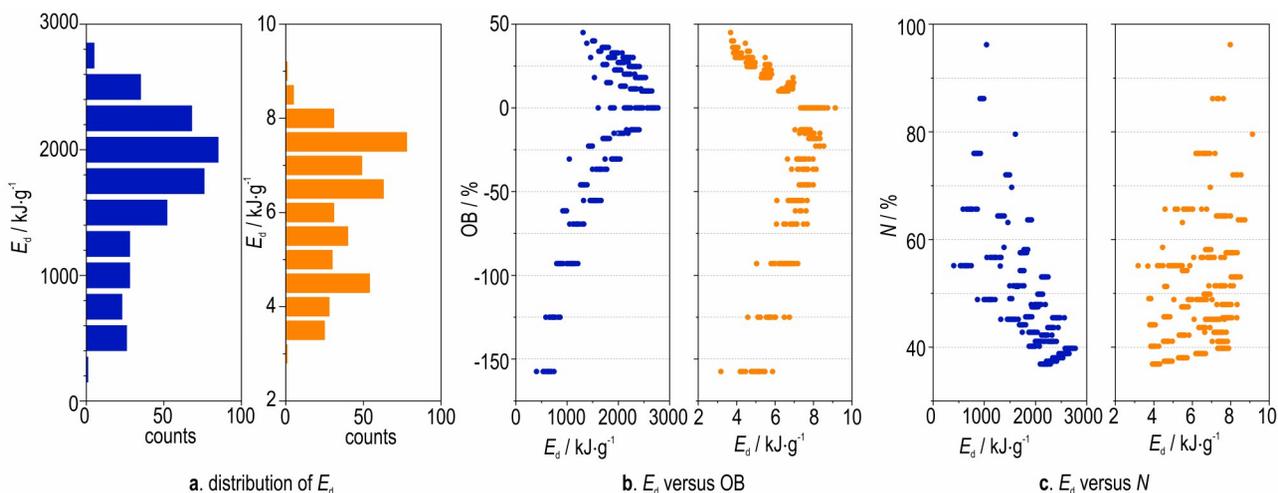


图7 硝基化合物分子的能量密度与氧平衡和氮含量的关系

Fig.7 The relationship between energy density of nitro molecules and OB and N

图7a展现了硝基化合物的能量密度(E_d)分布情况。当能量单位为每摩尔能量时,绝大多数分子的 E_d 集中在1500至2500 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内,峰值达到2776 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,谷值为404 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。当能量单位以每克质量能量计算时, E_d 的范围为3~9 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,其中最大值为9.13 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,最小值则为3.18 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

图7b探讨了硝基化合物的 E_d 和OB之间的联系。当OB=0时, E_d 达到最高值。若OB>0, E_d ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)下降速度快于 E_d ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),这与氧元素在分子内占比增加有关。此外,当 $-50\% < \text{OB} < 0$ 时,也有相当一部分分子位于7~8 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高能量密度范围内。该范围符合当前一些已知高能量密度含能材料的OB值,如RDX(-21%)、HMX(-22%)、CL-20(-11%)、TKX-50(-27%)。零氧平衡和含能材料能量密度的相关性在之前研究中有所讨论,被认为主要归因于含能材料的完全氧化反应从而释能最大有关^[19-20,41]。

图7c展示硝基化合物的 E_d 和氮含量(N)的相关性, E_d ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)在N~40%附近出现一个峰值。由于

本研究中所有氧原子通过—NO₂的方式引入分子结构,N不是一个独立于OB的变量,因此本研究中N对 E_d ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的影响可能间接地通过N和OB的关系体现。例如,在 E_d ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)最高的15个结构中有13个结构的OB=0%。但是,通过 E_d 和N的相关性研究仍然可以得到一些有益结论。例如,在 E_d ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)最高的15个结构中,有14个结构的N>50%且有13个结构的OB=0%;而在 E_d ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)最高的5个结构中,有4个结构的N>60%且全部5个结构的OB=0%。因此,在保证分子氧平衡等于零的同时,提高分子内的氮含量是提升该含能分子能量密度的一种有效途径。

3 结论

(1)研究提出一种通过化学键键能差进行能量密度快速估算的方法,估算结果和量化计算能量密度比较的误差在3%以内,证明了估算方法的可靠性。

(2)研究提出利用拉普拉斯键级和分子片段键离解能相结合筛选稳定笼型含能分子结构的方法,并利

用过渡态理论计算验证该方法的准确性。

(3) 研究通过穷举法研究基于 Noradamantane 的所有富氮骨架及 435 种硝基衍生物, 从中发现两种兼具高能量密度和结构稳定性的结构, 其爆热、爆速、爆压和金属加速能力的理论计算最大值分别达到 $7.77 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $10.1 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 、47 GPa 和 1.14 倍 HMX 的金属加速能力。

(4) 富氮笼型硝基化合物中具有最高能量密度的结构集中在 $N>50\%$ 的高氮含量及零氧平衡的区域, 显示出这些结构特性对于提高能量性能的重要性。

(5) 为保证笼型结构的稳定性, 应避免在张力能影响较大位置(通过 LBO 计算发现化学键弱化位置)存在 N—N 键, 并且避免分子结构中具有 $(\text{NH}_2)_2\text{N}$ — $\text{N}(\text{NH}_2)_2$ 和 $(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{N}$ — $\text{N}(\text{NH}_2)_2$ 类型的化学键。

致谢:感谢化工材料研究所熊鹰老师和郭世泰博士给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] 黄辉, 黄享建. 后 CHNO 类含能材料的发展思考[J]. 中国材料进展, 2018, 37(11):889–895.
HUANG Hui, HUANG Xiang-jian. Reflections on the development of post-CHNO energetic materials[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 37(11):889–895.
- [2] LE P, XIE C P, YIN P, et al. N-amination of nitrogen-rich scaffolds: From single N—N bond formation to diverse energetic functionalization strategies [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(4):306–316.
- [3] 董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料, 2004, 12(Z1):1–12.
DONG Hai-shan. Development and strategies of high energy density materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Z1):1–12.
- [4] 李珺成, 靳云鹤, 邓沐聪, 等. 全氮五唑化合物研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 991–998.
LI Jie-cheng, JIN Yunhe, DENG Mu-chong, et al. Research progress on all-nitrogen pentazole compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 991–998.
- [5] VENKATA VISWANATH J, VENUGOPAL K J, SRINIVASA RAO N V, et al. An overview on importance, synthetic strategies and studies of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane (HNIW) [J]. *Defence Technology*, 2016, 12(5): 401–418.
- [6] ZHANG M-X, EATON P E, GILARDI R. Hepta- and octanitrocubanes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(2):401–404.
- [7] HOU T, ZHANG J, WANG C, et al. A facile method to construct a 2, 4, 9-triazaadamantane skeleton and synthesize nitramine derivatives [J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2017, 4(9):1819–1823.
- [8] ZHANG J, HOU T, ZHANG L, LUO J. 2, 4, 4, 6, 8, 8-hexanitro-2, 6-diazaadamantane: A high-energy density compound with high stability[J]. *Organic Letters*, 2018, 20(22):7172–7176.
- [9] TIAN X L, SONG S W, CHEN F, et al. Machine learning-guided property prediction of energetic materials: Recent advances, challenges, and perspectives[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(3):177–186.
- [10] XIONG Y, ZHONG K, ZHANG C-y. Trigger linkage mechanism: Two or multiple steps initiate the spontaneous decay of energetic materials [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(1):38–46.
- [11] WHEELER S E. Homodesmotic reactions for thermochemistry [J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2011, 2(2):204–220.
- [12] RAMABHADRAN R O, KRISHNAN. R. Theoretical thermochemistry for organic molecules: Development of the generalized connectivity-based hierarchy[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7(7):2094–2103.
- [13] Zhang J, XIAO H. Computational studies on the infrared vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties, and pyrolysis mechanism of octanitrocubane[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(24):10674–10683.
- [14] 张骥, 肖鹤鸣, 贡雪东, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷气相热解引发反应的理论研究[J]. 含能材料, 2000, 8(4):149–154.
ZHANG Ji, XIAO He-ming, GONG Xue-dong, et al. Theoretical study on the gas-phase thermal decomposition initiation reaction of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(4):149–154.
- [15] GIMARC B M, ZHAO M. Strain energies in homoatomic nitrogen clusters $\text{N}(4)$, $\text{N}(6)$, and $\text{N}(8)$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35(11):3289–3297.
- [16] TAN B S, LONG X P, LI J S. The cage strain energies of high-energy compounds [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 993(2210-271X):66–72.
- [17] WANG F, DU H, ZHANG J, et al. Computational studies on the crystal structure, thermodynamic properties, detonation performance, and pyrolysis mechanism of 2, 4, 6, 8-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazacubane as a novel high energy density material [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(42):11788–11795.
- [18] CHI W-J, GUO Y-Y, LI Q-S, et al. Substituent effects on the properties related to detonation performance and stability for pentaprismane derivatives [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2016, 135(6):145.
- [19] YANG J, GONG X, MEI H, et al. Design of zero oxygen balance energetic materials on the basis of diels-alder chemistry [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2018, 83(23):14698–14702.
- [20] WEN L Y, YU T, LAI W P, et al. Accelerating molecular design of cage energetic materials with zero oxygen balance through large-scale database search [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(47):11591–11597.
- [21] WEN L Y, YU T, LAI W P, et al. Intra-ring bridging: A strategy for molecular design of highly energetic nitramines[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2021, 39:2857–2864.
- [22] GUO S T, HUANG J, QIAN W, et al. Discovery of high energy and stable prismane derivatives by the high-throughput computation and machine learning combined strategy[J]. *Fire-PhysChem*, 2024, 4(1):55–62.
- [23] STERLING T, IRWIN J J. ZINC 15-ligand discovery for everyone[J]. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2015,

- 55(11):2324–2337.
- [24] TIRADO-RIVES J, JORGENSEN W L. Performance of b3lyp density functional methods for a large set of organic molecules[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, 4(2): 297–306.
- [25] MURAVYEV N V, DOMINIQUE R W, PIERCEY D G. Progress and performance of energetic materials: Open dataset, tool, and implications for synthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(20):11054–11073.
- [26] ZUMDAHL S S, ZUMDAHL S A, DECOSTE D J. *Chemistry*. 10th ed.[M]. Boston, Cengage Learning, 2018.
- [27] POLITZER P, MURRAY J S, GRICE M E et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation[J]. *Molecular Physics*, 1997, 91(5):923–928.
- [28] POLITZER P, MARTINEZ J, MURRAY J S, et al. An electrostatic interaction correction for improved crystal density prediction [J]. *Molecular Physics*, 2009, 107(19):2095–2101.
- [29] LI J. A multivariate relationship for the impact sensitivities of energetic N-nitrocompounds based on bond dissociation energy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1):728–733.
- [30] MATHIEU D, ALAIME T. Impact sensitivities of energetic materials: Exploring the limitations of a model based only on structural formulas[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, 2015, 62:81–86.
- [31] KUMAR M A, ASHUTOSH P, VARGESE A A. The decomposition mechanism of hexanitrohexaazai-exaazaisowurtzitane (CL-20) by coupled computational and experimental study[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123(18):4014–4020.
- [32] YE L, ZHANG Z, WANG F, et al. Reaction mechanism and kinetic modeling of gas-phase thermal decomposition of prototype nitramine compound HMX [J]. *Combustion and Flame*, 2024, 259:113181.
- [33] ZHANG Z, YE L, WANG X, et al. Unraveling the reaction mechanism on pyrolysis of 1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazinane (RDX)[J]. *Combustion and Flame*, 2022, 242:112220.
- [34] CHUNG C, Michael S, Gordon M S. An ab initio study of potential energy surfaces for N₈ isomers[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(23):5647–5650.
- [35] LU T, CHEN F. Bond order analysis based on the Laplacian of electron density in fuzzy overlap space[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(14):3100–3108.
- [36] LU T, CHEN Q, LIU Z. A thorough theoretical exploration of intriguing characteristics of cyclo [18] carbon: Geometry, bonding nature, aromaticity, weak interaction, reactivity, excited states, vibrations, molecular dynamics and various molecular properties[J]. 10.26434/chemrxiv.11320130.v2, 2019.
- [37] ZHAO Y, TRUHLAR D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06 functionals and 12 other functionals [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 119(5):525–525.
- [38] ERTL P, SCHUFFENHAUER A. Estimation of synthetic accessibility score of drug-like molecules based on molecular complexity and fragment contributions [J]. *Journal of Cheminformatics*, 2009, 1(1): 8.
- [39] BUMPUS J A. A Theoretical investigation of the ring strain energy, destabilization energy, and heat of formation of CL-20 [J]. *Advances in Physical Chemistry*, 2012, 2012:175146.
- [40] PEPEKIN V I. Limiting detonation velocities and limiting propelling powers of organic explosives [J]. *Doklady Physical Chemistry*, 2007, 414(2): 159–161.
- [41] LIN H, YANG D-D, LOU N, et al. Computational design of high energy density materials with zero oxygen balance: A combination of furazan and piperazine rings[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2018, 1139:44–49.

Design and Performance Prediction of High-energy-density Nitrogen-rich Cage Energetic Molecules based on Noradamantane

WANG Wei-wen^{1,2}, CHEN Li-zhen¹, ZHANG Chao-yang², XIE Wei-yu²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Institute of Chemical Materials, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: This study presents a method for rapidly estimating energy density based on the energy difference of chemical bonds, along with a technique for promptly evaluating cage structural stability by integrating Laplacian bond order and the bond dissociation energy of molecular fragments. By exhaustively constructing all nitrogen-rich frameworks derived from Noradamantane and its 435 nitro derivatives, the study applied the aforementioned computational methods to screen molecular structures with high energy density and stability. The reliability of the screening results was confirmed through quantum chemical energy calculations and transition state reaction barrier calculations. Two nitro compounds exhibiting both high energy density and structural stability were identified, with theoretical maximum values of detonation heat, detonation velocity, detonation pressure, and metal acceleration capability reaching $7.77 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, $10.1 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 47 GPa, and 1.14 times the metal acceleration capability of HMX, respectively, and with structural decomposition reaction barriers $\geq 96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The rapid screening method for energy density and stability of energetic molecules established in this study can provide theoretical guidance for the future design of high-energy stable energetic molecules.

Key words: nitrogen-rich cage molecules; energy estimation method; stable structure screening method; high-energy-density materials

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024111

(责编:姜梅)