

文章编号:1006-9941(2021)07-0634-07

联环丁烷及其甲基衍生物的设计和性质模拟

王清晨¹,夏洋峰²,刘龙^{2,3},张延强^{2,4},陈磊¹,杨文芳¹

(1. 天津工业大学纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 中国科学院过程工程研究所粉体材料技术重点实验室, 北京 100190; 3. 中科廊坊过程工程研究院, 河北 廊坊 065001; 4. 郑州中科新兴产业技术研究院, 河南 郑州 450000)

摘要: 为获得高能量密度液体推进剂燃料,提升运载火箭的有效载荷,设计了20种不同甲基取代的联环丁烷衍生物,理论计算研究了联环丁烷及其甲基衍生物结构对性能的影响规律。研究表明:随甲基取代基数量的增多,联环丁烷衍生物的生成焓和比冲均呈现减小的趋势;当取代基为对位取代时其分子稳定性最好,生成焓和比冲值较大,而邻位状态取代时联环丁烷衍生物的生成焓和比冲值相对较低;在设计的化合物中,联环丁烷是比冲最高的物质,当联环丁烷与液氧的混合比为28.5:71.5,0.1 MPa环境压力下,比冲可达304.52 s,燃烧产物主要组成为CO(34.64%)、CO₂(13.89%)、H₂O(29.54%)。联环丁烷衍生物的综合性能优于火箭煤油,具有作为高能推进剂的潜力,本研究为高能燃料的设计提供了理论支撑。

关键词: 量子化学;比冲;碳氢燃料;联环丁烷;生成焓;燃烧产物

中图分类号: TJ55; TQ517.2; TP3-05

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020287

1 引言

航天发展,动力先行。要提高火箭的运载能力,使用高比冲推进剂燃料是关键一环。现有高能燃料主要包括肼、偏二甲肼、煤油等,这些燃料已完成长征系列、猎鹰系列等航天发射任务^[1-3]。然而,由于这些燃料毒性大、易挥发、能量密度低等方面不足,已逐渐被高能量密度碳氢燃料替代。高能量密度碳氢燃料与常规燃料相比,在密度上有很程度的提升,具有更高的体积热值^[4],是一类性能优异的航空航天发动机用高能燃料。从分子结构设计来看,要想获得更高的密度需增加环的数量,如具有多环状结构的高能燃料RJ-4、JP-10、四环庚烷等均具有较高的密

度^[5-6]。同时,环状结构的C—H键角处于扭曲状态,含有一定的张力能,还可以储存额外的能量^[7]。因此,具有张力能的高密度碳氢燃料是空天发动机燃料研究的重要方向。

通常三元环、四元环结构具有更高的角张力和扭转张力。基于三元环的研究已有多年基础,如:俄罗斯早在苏联时期,就研制出一种Syntin推进剂,其结构中含有多个三元环构型,密度大于0.85 g·cm⁻³,比冲可达到306 s^[8],大幅提高了火箭发动机的性能^[9],并在质子号等火箭中服役多次。我国天津大学邹吉军团队^[10]制备出一种双环丙基化合物,其质量热值高于42.8 MJ·kg⁻¹,冰点低于-80 °C,真空理论质量比冲高于387 s,其用于火箭发动机能显著提高火箭的有效载荷。四元环作为另一类高张力能结构,研究则相对较少,在诸多四元环结构中,联环丁烷类结构是最有特色的一种。联环丁烷由于两个四元环直接偶联使其具有较高的能量密度,有报道称联环丁烷与煤油相比,其比冲可增加2%^[11];联环丁烷的合成主要通过两种路线,一是由环丁基溴通过格氏偶联反应制得^[12],二是通过亚甲基环丁烷先制备双环丁烯,再通过加氢反应制备。早在1980年俄罗斯合成有机研究所的专家就已经成功制备出批量的联环丁烷产品^[13],并应用于火箭发动机

收稿日期:2020-10-31;修回日期:2021-01-10

网络出版日期:2021-04-13

基金项目:北京市自然科学基金(2192054)、河北省重点研发计划(19251402D)和国防基础科研项目(JCKY2019130D006)资助

作者简介:王清晨(1993-),男,硕士研究生,主要从事高能燃料的设计与合成研究。e-mail:qcwang@ipe.ac.cn

通信联系人:刘龙(1981-),男,副研究员,主要从事高能燃料的设计与合成研究。e-mail:lliu@ipe.ac.cn

陈磊(1986-),男,副教授,主要从事新型碳材料的设计与性能研究。e-mail:chenlei@tiangong.ac.cn

引用本文:王清晨,夏洋峰,刘龙,等.联环丁烷及其甲基衍生物的设计和性质模拟[J].含能材料,2021,29(7):634-640.

WANG Qing-chen, XIA Yang-feng, LIU Long, et al. Design and Property Simulation of Bicyclobutyl and its Methyl Derivatives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(7): 634-640.

中,取得了良好的效果。联环丁烷还具有多种衍生物,通过分子构筑有望形成更高能量密度的燃料,而目前关于联环丁烷衍生物的研究尚未见相关文献报道。

为进一步构筑更高能量密度的联环丁烷系高能燃料,首先需要对其进行理论研究。量化计算可对高能密度碳氢燃料理化性质进行精准预估,如 Keshavarz 等^[14]采用量化计算对 JP-10 的同分异构体等张力环燃料的密度、生成焓、比冲等参数进行了系统研究; Savos'kin 等^[15]对多种环状碳氢燃料以及笼状烃进行计算得到了其比冲和燃烧热等参数,这为新型联环丁烷碳氢燃料的设计提供了重要的参考依据。

本研究以联环丁烷系高能燃料为研究对象,设计系列联环丁烷系碳氢燃料分子。采用密度泛函理论方法(Density functional theory, DFT)^[16]对其进行几何结构优化和能量计算,得到体积、单点能、静电势等基本参数^[17];进一步通过理论计算获得密度、黏度、闪点、生成焓、比冲等性能参数;最后研究了联环丁烷衍生物结构对性能的影响规律,为联环丁烷类燃料的结

构设计合成提供理论基础。

2 理论与方法

2.1 结构设计

以联环丁烷为骨架结构,将不同数量的甲基取代联环丁烷结构中,获得系列联环丁烷衍生物分子。如图 1 所示,分为无甲基、单甲基、二甲基、三甲基、四甲基、五甲基、六甲基 6 种情况,共计 21 种化合物,重点考察了甲基的数量、位置影响。使用 Gaussian 09^[18], Multiwfn^[19], CosmoThermX 19^[20]和 Explo 5^[21]对设计好的分子进行理化性能预估。

2.2 密度的计算

采用 Monte-Carlo 方法^[22](式(1))对密度进行计算:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (1)$$

其中 M 为分子量; V 定义为每 Bohr³ 密度 0.001 个电子

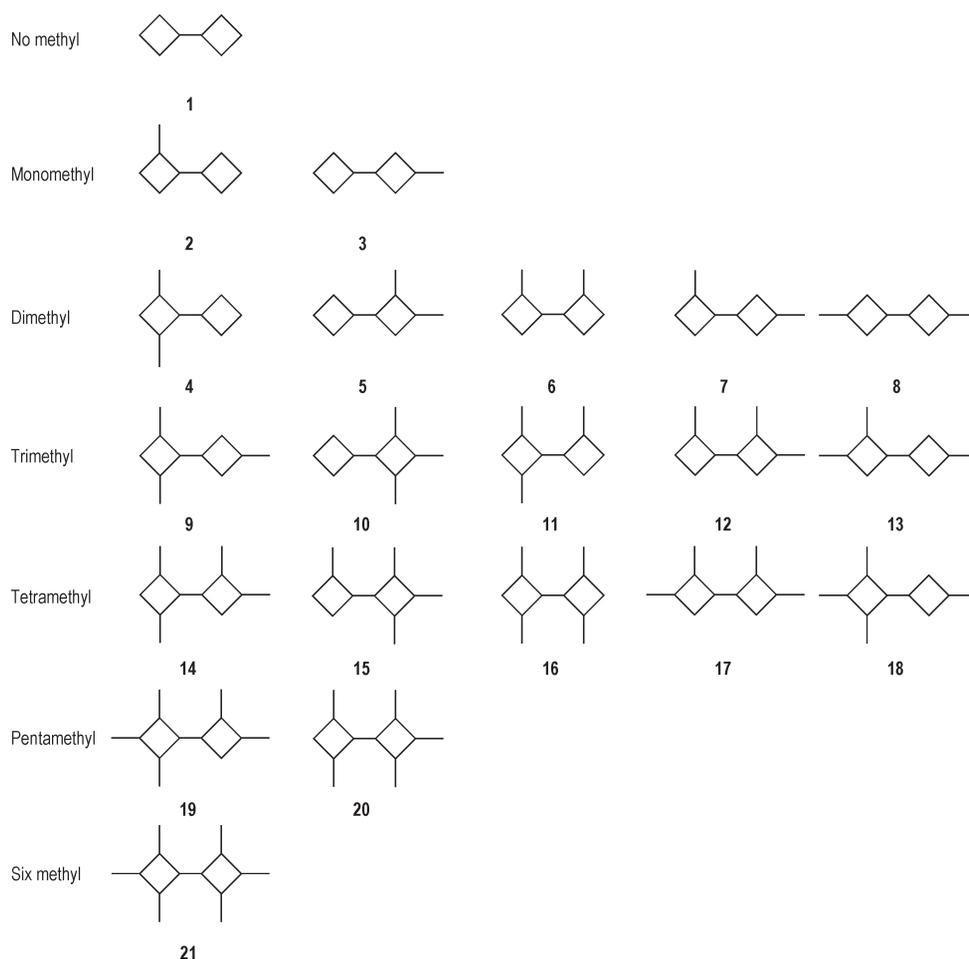


图 1 联环丁烷及所设计的衍生物结构

Fig.1 Bicyclobutyl and the designed derivative structures

轮廓内的体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; ρ 为密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。对 21 种分子使用 DFT(B3LYP)/6-311++G** 基组进行结构优化和频率计算得到体积值, 为保证计算的准确性, 每个分子计算 20 次取平均值^[23]。

2.3 生成焓的计算

关于生成焓的计算, 分子 1-8 在 Gaussian 09 中直接使用 G2^[24] 方法(式(2))计算:

$$\Delta_f H^\circ(A_x B_y, 0 \text{ K}) = x \Delta_f H^\circ(A, 0 \text{ K}) + y \Delta_f H^\circ(B, 0 \text{ K}) - \Sigma D_0 \quad (2)$$

式中, $\Delta_f H^\circ(A_x B_y, 0 \text{ K})$ 为通过 G2 计算而得到的气相生成焓, x 为 A 原子的个数, y 为 B 原子的个数, $\Delta_f H^\circ(A, 0 \text{ K})$ 为 A 原子在 0 K 下的气相生成焓, $\Delta_f H^\circ(B, 0 \text{ K})$ 为 B 原子在 0 K 下的气相生成焓, D_0 为分子能量与原子求和总能量的差值^[25]。

由于 9-21 分子量太大, 首先构造等键反应(图 2)^[26], 使用 DFT 优化等键反应中各物质的结构, 并在同样方法和水平上进行频率分析(获得 ZPE、HT), 计算结果要无虚频。在优化好结构的基础上, 用 MP2^[27]/6-311++G** 对等键反应中各化合物进行单点能计算(获得 MP2 能), 并对其校正, 在此基础上获得等键反应的焓变 ΔH_R , 对等键反应中标准摩尔生成焓没有实验值的小分子利用 G2 方法进行计算获得。最后根据获得的等键反应焓变和各物质的标准摩尔生成焓获得目标分子的标准摩尔生成焓。

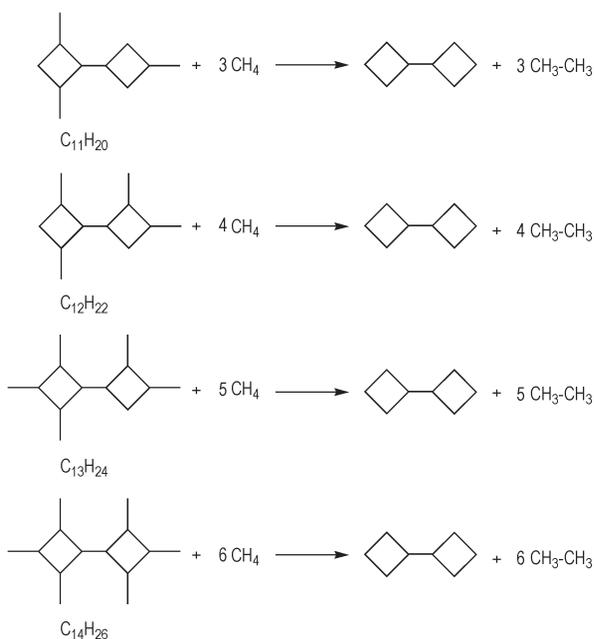


图 2 构建的部分等键反应

Fig.2 Partial designed isodesmic reactions

联环丁烷及其衍生物在常温、常压下均为液态, 而采用量化计算得到的是分子的气相生成焓, 其液相生成焓采用公式(3)计算^[28-29]:

$$\Delta_f H^\circ(c) = \Delta H^\circ(\text{gas}) - \Delta H_{\text{vap}}^\circ \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^\circ = \alpha_1 (A_s)^{0.5} + \alpha_2 (\nu \sigma_{\text{tot}}^2)^{0.5} + \alpha_3 \quad (4)$$

式中, $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ 为蒸发焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; A_s 为所计算分子表面积, \AA^2 ; ν 为分子表面正负静电势平衡常数; $\nu \sigma_{\text{tot}}^2$ 为总表面静电势的方差, $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})^2$; 采用的拟合参数为 $\alpha_1 = 2.130$, $\alpha_2 = 0.930$, $\alpha_3 = -17.844$ ^[30]。

2.4 比冲的计算

比冲(I_{sp})作为衡量火箭或飞机发动机效率的重要物理参数, 其值越大代表效率越高, 即相同质量的燃料可以产生更多的动量。比冲与发动机结构、燃烧室温度、燃烧室压力和喷管外环境压力等因素有关^[31]。采用 Explo 5 计算 I_{sp} , 计算条件为等压、燃烧室压力 7.0 MPa, 初始温度 3300 K, 环境压力 0.1 MPa, 燃料与液氧混合比为 28.5:71.5, 依据式(5)^[32]:

$$I_{\text{sp}} = \frac{u_e}{g} = \sqrt{\frac{2(h_c - h_e)}{g}} \quad (5)$$

式中, u_e 为喷出速率, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; g 为重力加速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$; h_c 为燃烧室内单位能量, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$; h_e 为喷嘴处单位能量, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 联环丁烷及其衍生物的性能

对设计的化合物分别采用 Gaussian 09 软件进行密度、生成焓的精确计算, 采用 Explo 5 进行比冲的定性计算, 采用 CosmothermX 19 进行黏度和闪点的定性预测。计算结果如表 1 所示, 其中联环丁烷密度的计算值为 $0.958 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 与 scifinder 数据库中查询结果 (0.953 ± 0.06) $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 一致, 说明本文使用的密度计算方法是可靠的。随取代基数量的增加, 设计化合物的密度、黏度和闪点呈增加趋势, 这可能是由于取代基数量的增大提高了化合物分子量, 造成分子的运动受阻, 沸点升高造成的; 不同甲基数量的引入比冲却有一定程度的降低, 这是由于甲基的引入降低了化合物的生成焓, 进而降低了比冲。总体来说, 本设计的 20 种联环丁烷衍生物的密度较高 ($0.975 \sim 1.083 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 比冲较大 ($299.36 \sim 303.77 \text{ s}$), 黏度 ($0.742 \sim 2.905 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) 和闪点 ($35.10 \sim 94.50 \text{ }^\circ\text{C}$) 适中。设计的化合物综合性能总体优于火箭煤油(火箭煤油的密度一般在 $0.833 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右, 黏度 $2.17 \sim 2.77 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$))^[33]。

表 1 联环丁烷及其设计的衍生物性能参数

Table 1 Performance parameters of bicyclobutyl and its designed derivatives

No.	compound(298K)	chemical formula	ρ /g·cm ⁻³	η /mPa·s	F_p /°C	$\Delta_f H(c)$ /kJ·mol ⁻¹	I_{sp} /s
1	1,1'-bicyclobutyl	C ₆ H ₁₄	0.958	0.742	18.98	27.12	304.52
2	2-methyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₉ H ₁₆	1.073	0.954	35.10	-12.53	303.75
3	3-methyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₉ H ₁₆	1.028	0.989	37.10	-13.56	303.77
4	2,4-dimethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₀ H ₁₈	0.975	1.200	48.67	-46.07	303.32
5	2,3-dimethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₀ H ₁₈	1.075	1.190	48.30	-47.16	303.28
6	2,2'-dimethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₀ H ₁₈	1.041	1.197	48.39	-52.79	303.14
7	2,3'-dimethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₀ H ₁₈	1.011	1.269	51.36	-48.89	303.24
8	3,3'-dimethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₀ H ₁₈	1.019	1.307	53.96	-46.43	303.30
9	2,3',4-trimethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₁ H ₂₀	1.024	1.562	63.51	-127.02	301.82
10	2,3,4-trimethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₁ H ₂₀	1.022	1.460	59.85	-127.53	301.80
11	2,2',4-trimethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₁ H ₂₀	1.005	1.456	59.57	-131.49	301.71
12	2,2',3-trimethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₁ H ₂₀	0.999	1.570	63.38	-133.29	301.67
13	2,3,3'-trimethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₁ H ₂₀	1.073	1.510	61.74	-128.81	301.76
14	2,2',3,4'-tetramethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₂ H ₂₂	1.083	1.863	72.89	-177.55	301.20
15	2,2',3,4-tetramethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₂ H ₂₂	1.000	1.865	72.88	-194.42	300.84
16	2,2',4,4'-tetramethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₂ H ₂₂	1.011	1.705	68.10	-172.40	301.31
17	2,2',3,3'-tetramethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₂ H ₂₂	1.056	1.938	74.38	-204.30	300.61
18	2,3,3',4-tetramethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₂ H ₂₂	1.025	1.959	75.29	-174.12	301.27
19	2,2',3,3',4-pentamethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₃ H ₂₄	1.074	2.329	83.97	-237.12	300.47
20	2,2',3,4,4'-pentamethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₃ H ₂₄	1.042	2.293	83.31	-242.28	300.34
21	2,2',3,3',4,4'-hexamethyl-1,1'-bicyclobutyl	C ₁₄ H ₂₆	1.019	2.905	94.50	-323.03	299.36

3.2 取代基数量对生成焓的影响

生成焓($\Delta_f H(c)$)是评价含能材料性能的重要参数之一,其中量子化学理论方法可以精确计算化合物的生成焓^[34-35]。采用 Gaussian 09 软件中的 G2 方法结合等键反应对 21 种联环丁烷及其衍生物的生成焓进行计算,取代基数量对生成焓的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随甲基数量的增加,生成焓呈现减小趋势,不同取代基数量的生成焓数值变化较大,而同等数量的取代基不同位次取代时,其生成焓比较接近。其

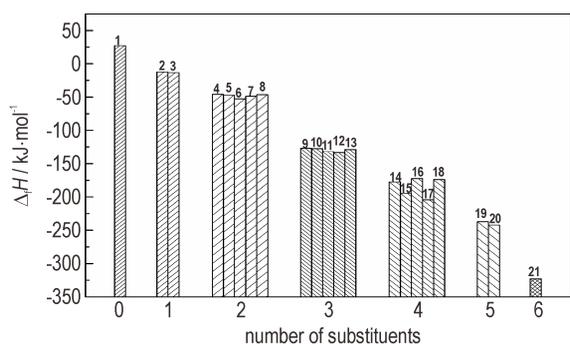


图 3 取代基数量对生成焓的影响

Fig.3 Influence of the number of substituents on the enthalpy of formation

中二甲基取代基的生成焓在 $-52.79\sim-46.07$ kJ·mol⁻¹,三甲基取代基的生成焓在 $-133.29\sim-127.02$ kJ·mol⁻¹,四甲基取代基的生成焓在 $-204.3\sim-172.4$ kJ·mol⁻¹。生成焓减小的主要原因在于甲基给电子的诱导作用力进一步稳定联环丁烷衍生物的结构,因而使得联环丁烷衍生物呈现出更低的生成焓。

3.3 取代基数量对比冲的影响

取代基数量对比冲的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,无甲基取代的联环丁烷比冲最大为 304.52 s,单甲基的比冲为 303.75~303.77 s,二甲基的比冲为 303.14~303.32 s,三甲基的比冲为 301.67~301.82 s,四甲基的比冲为 300.61~301.31 s,五甲基的比冲为 300.34~300.47 s,六甲基的比冲为 299.36 s,其中无甲基的联环丁烷比冲和六甲基的比冲可相差 5.16 s。随取代基数量增多,联环丁烷及其衍生物的比冲呈现减小趋势,每增加一个取代基比冲降低 0.5~1.5 s,其中二甲基到三甲基的降低幅度最大,接近 1.5 s。相同取代基数量的化合物,比冲比较接近。

3.4 取代基位置对生成焓和比冲的影响

取代基位置对生成焓和比冲的影响如图 5 所示。从

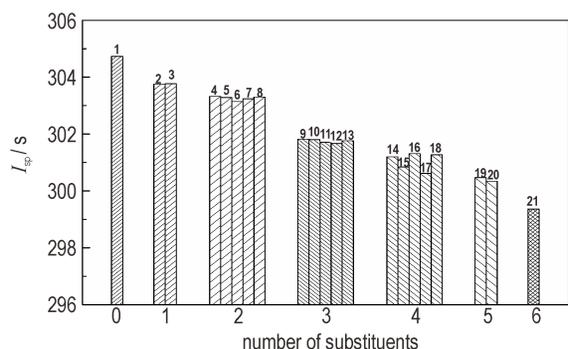


图4 取代基数量对比冲的影响

Fig.4 Influence of the number of substituents on the specific impulse

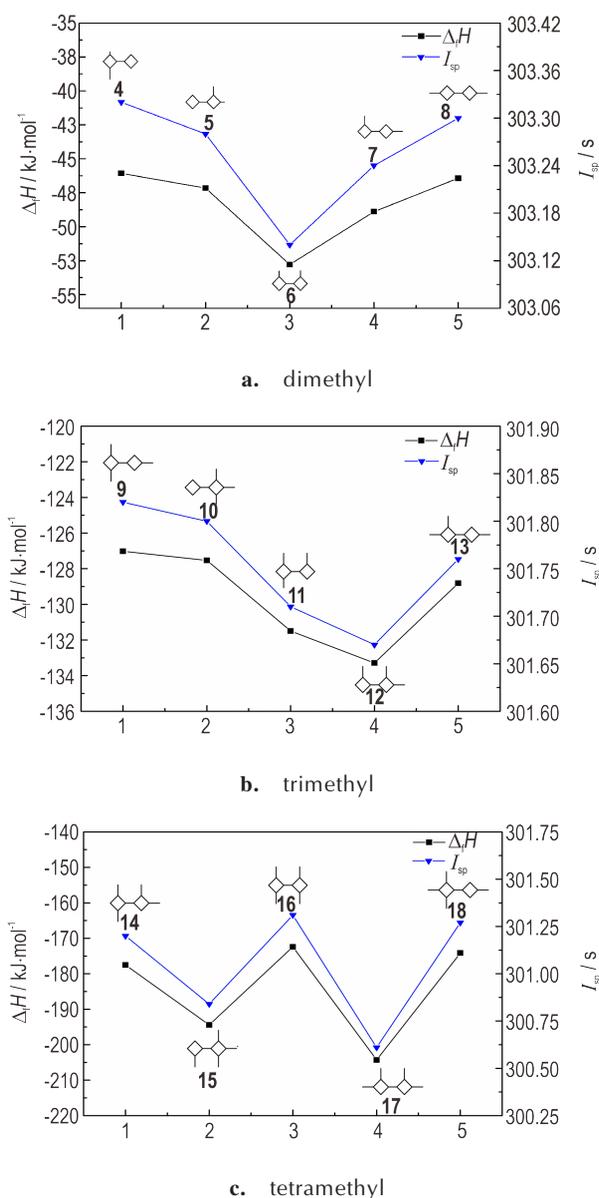


图5 取代基位置对生成焓和比冲的影响

Fig.5 Influence of substituent position on the enthalpy of formation and specific impulse

图5可以看出甲基取代基的位置对生成焓和比冲具有相似的影响规律,如图5a所示,当二甲基取代联环丁烷时,分子4的两个甲基处在联环丁烷2,4对位取代,生成焓和比冲明显高于分子6,生成焓可相差 $6.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,比冲相差 0.18 s 。如图5b所示,当三甲基取代联环丁烷时,分子9的其中两个甲基处在联环丁烷2,4对位取代,而另一个甲基处在3'位置上时,分子结构更稳定;其生成焓和比冲相比于分子12差距最大,生成焓可相差 $6.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,比冲相差 0.15 s 。同理,图5c中,四甲基取代联环丁烷时,分子16的四个甲基分别处在联环丁烷的2,4,2',4'对位取代时,其生成焓和比冲与同等数量的甲基取代基相比都要大;分子17为两个邻位取代,生成焓和比冲值最小,生成焓最大可相差 $31.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,比冲相差 0.7 s 。

总体来说,甲基取代基的位置对生成焓和比冲具有同样的影响规律,比冲的大小取决于生成焓。当取代基为对位取代时其分子稳定性最好,生成焓和比冲值较大,而邻位状态取代时联环丁烷衍生物的生成焓和比冲值相对较小。

3.5 燃烧产物分析

通过Explo 5对所设计化合物的燃烧过程进行计算表明,联环丁烷及其衍生物与液氧燃烧后在发动机腔室内的产物主要有 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 OH 、 H 等,以联环丁烷为例,各燃烧产物的组成依次为 CO (34.64%)、 CO_2 (13.89%)、 H_2O (29.54%)、 H_2 (7.75%)、 OH (6.71%)、 H (3.36%)。在各种燃烧产物中 CO 占比最多,主要为其不完全燃烧导致。如图6所示,随甲基取代基数量的增加,各产物占比相对稳定,由于 H/C 比的增加致使燃烧产物中水的占比增加较为明显。

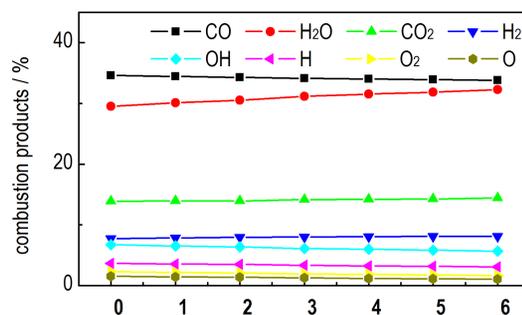


图6 不同甲基数量的燃烧产物占比

Fig.6 Proportion of combustion products with different methyl groups

4 结论

设计了系列联环丁烷系碳氢燃料分子,通过理论

计算获得了密度、黏度、闪点、生成焓、比冲等参数。得到的主要结论如下:

(1) 随甲基取代基数量的增多, 联环丁烷衍生物的生成焓和比冲均呈现减小的趋势。

(2) 取代基位置对联环丁烷生成焓和比冲具有相似的影响规律。

(3) 在设计的化合物中, 联环丁烷是比冲最高的物质, 可达 304.52 s。

(4) 当联环丁烷及其衍生物与液氧的质量混合比为 28.5:71.5 时, 燃烧产物主要组成为 CO(34.64%)、CO₂(13.89%)、H₂O(29.54%)。

参考文献:

- [1] 夏光. 美国“猎鹰”运载火箭[J]. 国际太空, 2005(4): 8-11.
XIA Guang. American “Falcon” launch vehicle[J]. *Space International*, 2005(4): 8-11.
- [2] 邸乃庸. 中国长征系列运载火箭的研制和发展[J]. 世界导弹与航天, 1989(9): 29-33.
DI Nai-yong. Research and development of china's long march series launch vehicles [J]. *World Missile and Aerospace*, 1989(9):29-33.
- [3] 李文龙, 李平, 邹宇. 烃类推进剂航天动力技术进展与展望未来[J]. 宇航学报, 2015, 36(3): 243-252.
LI Wen-long, LI Ping, ZOU Yu. Progress and prospect of hydrocarbon propellant aerospace power technology [J]. *Journal of Astronautics*, 2015, 36(3): 243-252.
- [4] 邹吉军, 郭成, 张香文, 等. 航天推进用高密度液体碳氢燃料: 合成与应用[J]. 推进技术, 2014, 35(10): 1419-1425.
ZOU Ji-jun, GUO Cheng, ZHANG Xiang-wen, et al. High-density liquid hydrocarbon fuel for space propulsion: synthesis and application [J]. *Propulsion Technology*, 2014, 35(10): 1419-1425.
- [5] 王文涛, 丛昱, 王晓东, 等. 四环庚烷的合成[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 141-143.
WANG Wen-tao, CONG Yu, WANG Xiao-dong, et al. Synthesis of tetracycloheptane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 141-143.
- [6] 韩红. 高密度液体碳氢燃料的合成研究进展[J]. 济宁学院学报, 2012, 33(6): 39-42.
HAN Hong. Research progress in synthesis of high-density liquid hydrocarbon fuels [J]. *Journal of Jining University*, 2012, 33(6):39-42.
- [7] 潘伦, 邓强, 鄂秀天凤, 等. 高密度航空航天燃料合成化学[J]. 化学进展, 2015, 27(11): 1531-1541.
PAN Lun, DENG Qiang, EXIU Tian-feng, et al. Synthetic chemistry of high density aerospace fuel [J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(11): 1531-1541.
- [8] 邹吉军. 对提高液体燃料能量密度的思考[J]. 含能材料, 2020, 28(5): 366-368, 355.
ZOU Ji-jun. Thoughts on increasing energy density of liquid fuel [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(5):366-368,355.
- [9] Edwards T. Liquid fuels and propellants for aerospace propulsion: 1903-2003 [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19(6): 1089-1107.
- [10] 邹吉军, 刘亚坤, 潘伦. 一种双环丙基化合物、其制备方法及应用: CN201910319689.7 [P]. 2020
ZOU Ji-jun, LIU Ya-kun, PAN Lun. A kind of bicyclopropyl compound, its preparation method and application: CN201910319689.7 [P]. 2020
- [11] Boris I K, Felix J C, Igor G S, et al. Method for increasing the specific impulse in a liquid-propellant rocket engine and rocket powder unit for realising the same: US 6415596 B1 [P]. 2002-7-9
- [12] Meijere A D, Lutke W. Darstellung und schwingungsspektroskopische untersuchung der konformation des bicyclobutyls [J]. *Chemische Berichte*, 1966, 99(7): 2155-2161.
- [13] Finkel'shtein E S, Portnykh E B, Gringol'ts M L. et al. Obtaining dicyclobutylidene by disproportionation of methylenecyclo-Buane:RU Patent No.2175312(2001) [P]. 2001-10-27.
- [14] Osmont A, Catoire L, Gökalp I. Physicochemical properties and thermochemistry of propellanes [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4): 2241-2257.
- [15] Savos'kin M V, Kapkan L M, Vaiman G E. New approaches to the development of high-performance hydrocarbon propellants [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, 80(1): 31-37.
- [16] Parr R G, Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules [M]. New York: Oxford University Press, 1989.
- [17] 何飘, 杨俊清, 李彤, 等. 含能材料量子化学计算方法综述 [J]. 含能材料, 2018, 26(1): 34-45.
HE Piao, YANG Jun-qing, LI Tong, et al. Summary of quantum chemistry calculation methods for energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 34-45.
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D.01 [CP], Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2013.
- [19] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [20] Goussard V, Duprat F, Ploix J L, et al. A new machine-learning tool for fast estimation of liquid viscosity [J]. *Application to Cosmetic Oils*, 2020, 60(4): 2012-2023.
- [21] Sućeska. EXPL05 V6.02 [M]. Zagreb: Brodarski Institute, 2014.
- [22] Bader R F W, Carroll M T, Cheeseman J R, et al. Properties of atoms in molecules: atomic volumes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109(26): 7968-7979.
- [23] Keshavarz M H, Monjezi K H, Esmailpour K, et al. Performance assessment of some isomers of saturated polycyclic hydrocarbons for use as jet fuels [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(2): 309-314.
- [24] Curtiss L A, Raghavachari K, Trucks G W, et al. Gaussian-2 theory for molecular energies of first-and second-row compounds [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, 94(11): 7221-7230.
- [25] Betsy M R, Sharmila V P, Jennifer H. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations [J]. *Combustion and Flame*, 1999, 118(3): 445-458.
- [26] Hehre W J, Radom L, Radom L, Schleyer P V R, et al. Ab Initio Molecular Orbital Theory [M]. John Wiley, New York, 1986: 271-298.

- [27] 武志坚, 孟庆波. La_2C 分子的 MP2 及密度泛函理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 1998, 15(3): 383-385.
WU Zhi-jian, MENG Qing-bo. Study on MP2 and density functional theory of La_2C molecule[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 1998, 15(3): 383-385.
- [28] Politzer P, Murray J S, Brinck T, et al. Immunoanalysis of agrochemicals [M]. Washington, DC: ACS Symp. Ser. 586, American Chemical Society, 1994.
- [29] Murray J S, Politzer P. Quantitative treatment of solute/Solvent interactions, Theoretical and Computational Chemistry [M]. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1994.
- [30] Byrd Edward F C, Rice Betsy M. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2006, 110(3): 1005-1013.
- [31] 李亚裕. 液体推进剂[M]. 北京:中国宇航出版社, 2011: 6-7.
LI Ya-yu. Liquid propellant[M]. Beijing: China Aerospace Publishing House, 2011: 6-7.
- [32] 焦念明. 富 B-H 基离子液体推进剂的设计合成及性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
JIAO Nian-ming. Study on synthesis and characterization of rich B-H based ionic liquid propellants[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences University, 2018.
- [33] 杜宗罡, 朱成财, 吴金, 等. 火箭煤油降阻技术研究[J]. 火箭推进, 2017, 43(6): 32-37.
DU Zong-gang, ZHU Cheng-cai, WU Jin, et al. Investigation on drag-reduction technology of rocket kerosene[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2017, 43(6): 32-37.
- [34] Betsy M R, Sharmila V P, Jennifer H. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations [J]. *Combustion and Flame*, 1999, 118 (3) : 445-458.
- [35] Saeys M, Reyniers M-F, Marin G B, et al. Ab initio calculations for hydrocarbons: Enthalpy of formation, transition state geometry, and activation energy for radical reactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(43): 9147-9159.

Design and Property Simulation of Bicyclobutyl and its Methyl Derivatives

WANG Qing-chen¹, XIA Yang-feng², LIU Long^{2,3}, ZHANG Yan-qiang^{2,4}, CHEN Lei¹, YANG Wen-fang¹

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Key Laboratory of Science and Technology on Particle Materials, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Zhongke Langfang Institute of Process Engineering, Langfang 065001, China; 4. Zhengzhou Institute of Emerging Industrial Technology, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: In order to obtain high energy density liquid propellant fuels and increase the payload of the launch vehicle, 20 different methyl-substituted bicyclobutyl derivatives were designed, and the influence of the structure of bicyclobutyl derivatives on performance was studied through theoretical calculations. Results show that with the increasing number of methyl substituents, the heat of formation and specific impulse of bicyclobutyl derivatives show a decreasing trend. When the substituent is para-substituted, its molecular stability is the best, and the heat of formation and specific impulse are larger, while the ortho-position substitution has a weakening effect on the heat of formation and specific impulse of bicyclobutyl derivatives. Among the designed compounds, the specific impulse of bicyclobutyl is the highest. When the mixing ratio of bicyclobutyl and liquid oxygen is 28.5:71.5, the specific impulse can reach 304.52 s, and the main combustion products are CO (34.64%), CO₂ (13.89%) and H₂O (29.54%). The comprehensive performance of all designed products is better than that of rocket kerosene. This study provides theoretical support for the design and synthesis of high-energy fuels.

Key words: quantum chemistry; specific impulse; hydrocarbon fuel; bicyclobutyl; enthalpy of formation; combustion products

CLC number: TJ55; TQ517.2; TP3-05

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020287

(责编: 王艳秀)