

文章编号: 1006-9941(2005)02-0074-05

## 四硝基四氮杂双环辛烷气相热解引发机理

邱玲, 肖鹤鸣, 居学海, 贡雪东

(南京理工大学化学系, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 运用量子化学中非限制性 Hartree-Fock 自洽场 PM3 (UHF-SCF-PM3) 分子轨道 (MO) 方法计算研究了四硝基四氮杂双环辛烷的气相热解引发反应, 求得可能的三种不同热解途径的反应过渡态、活化能和位能曲线, 揭示了反应中键级、分子几何和原子电荷的递变规律。发现标题物与通常的硝胺类爆炸物遵循类似的热解引发反应机理, 皆始于 N—NO<sub>2</sub> 键的均裂, 生成两个自由基。基于统计热力学方法和 Eyring 的绝对反应速率理论求得该反应的热力学和动力学参数。

**关键词:** 物理化学; 四硝基四氮杂双环辛烷; 热解机理; 活化能; 热力学参数; 动力学参数

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

### 1 引言

四硝基四氮杂双环辛烷, 由 HMX 分子中两相对碳连成的单键稠合而成, 俗称双环-HMX, 是典型的多环硝胺。自1987年合成<sup>[1]</sup>问世以来, 因能量密度较

高, 热安定性较好, 潜在应用价值较大, 故一直是国内外含能材料研究领域关注的焦点, 有关其合成制备、晶体结构、化学和爆轰性能等已有许多报道和总结<sup>[1~8]</sup>。根据计算并考虑空间位阻, 标题物可能有  $\alpha$  和  $\beta$  两种晶型, 它们的分子结构如图 1 所示。

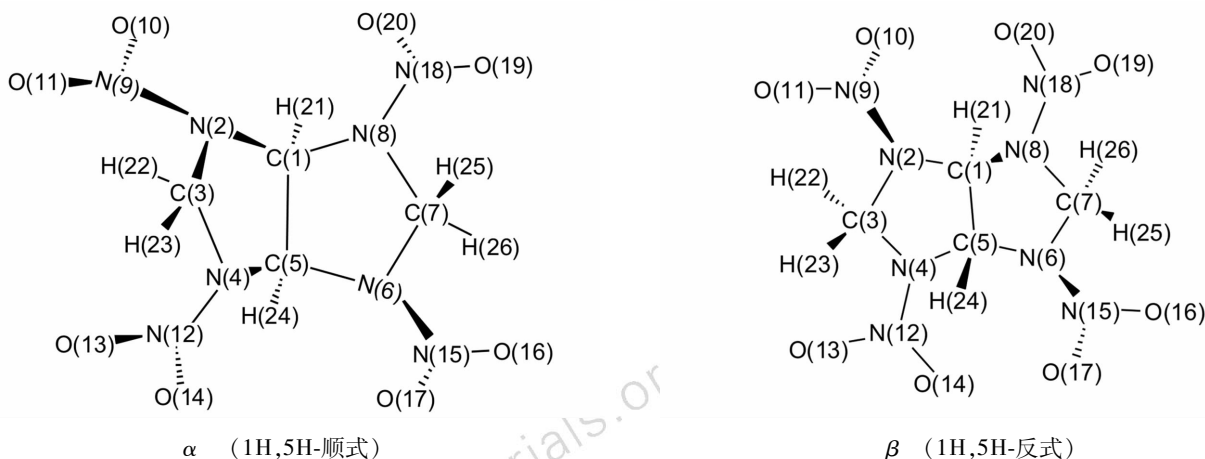


图 1 双环-HMX 两种构象的分子结构及原子编号

Fig. 1 The structure and atomic numbering of two bicyclo-HMX conformations

热解特别是热解引发机理, 关系到高能化合物的安定性、感度大小、实用性和安全性, 是炸药化学和炸药理论的必议课题。对于通常硝胺类爆炸物的热解机

收稿日期: 2004-08-02; 修回日期: 2004-10-15

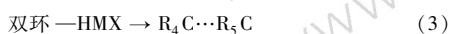
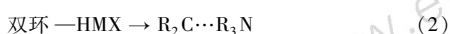
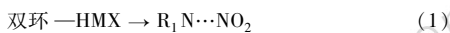
基金项目: 中国工程物理研究院自然科学基金资助项目 (批准号: 99050330)

作者简介: 邱玲 (1980-), 女, 博士研究生, 从事应用量子化学和分子材料学研究。通讯联系人: 肖鹤鸣, 博导, e-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

理已有文献总结, 其气相热解引发反应步骤通常认为是 N—N 键均裂、生成两个自由基<sup>[9,10]</sup>。关于双环-HMX 热解机理至今未见报道。先前的计算已表明<sup>[8]</sup>,  $\alpha$  构象比  $\beta$  构象稳定。故本文用 UHF-SCF-PM3 法计算  $\alpha$  构象的热解机理, 求得三种热解引发途径的过渡态、活化能和位能曲线, 发现双环-HMX 与通常硝胺类爆炸物遵循类似的热解引发反应机理, 即始于 N—NO<sub>2</sub> 键的均裂生成双自由基。

## 2 计算方法

先前的研究表明,半经验的 SCF-MO 方法,在 UHF (Unrestricted-Hatree-Fock) 模式下,对键均裂热解机理研究可获得满意的结果<sup>[11~14]</sup>。PM3 方法<sup>[15]</sup>用于研究硝基化合物热解较为合适。本文用 Mopac 6.0<sup>[16]</sup> 程序包,以 UHF-PM3-MO 方法,计算了双环-HMX 三种可能的热解途径,即侧链 N—NO<sub>2</sub>、环 C—C 和 C—N 键的均裂。



其中 R<sub>1</sub>N、R<sub>2</sub>C、R<sub>3</sub>N、R<sub>4</sub>C 和 R<sub>5</sub>C 分别是对应 N—N、C—N 和 C—C 键均裂所得自由基。在同类键中选择键级最小的键进行裂解计算。

计算中以双环-HMX 分子中可能发生均裂的两原子间距离为反应坐标,以 0.1 Å 为间距,通过逐渐增大其值模拟热解过程,求得反应途径上各单点的优化几何和生成热,再根据反应物、过渡态和产物的生成热与反应坐标间的对应关系作出位能曲线,能量最高点处为过渡态。用 NLLSQ 方法对过渡态分子进行几何优化,并经振动频率分析(Hessian 力常数矩阵中仅有唯一负本征值)所确证;并通过内禀反应坐标(IRC)计算确认了反应物、过渡态和产物的相关性。反应物

(R)和产物(P)的几何构型由能量梯度法全优化得到。基于振动分析,按统计热力学方法<sup>[17]</sup>和 Eyring 的绝对反应速率理论<sup>[18]</sup>计算了反应物(R)和过渡态(TS)的标准热力学函数(如热容  $C_p^0$ 、熵  $S_m^0$  和焓  $H_m^0$  等)以及该反应的反应速率常数  $k_A$ 。计算中所有收敛精度均取程序内定值,全部计算均在本室 P-IV 微机上完成。

## 3 结果和讨论

### 3.1 键级

原子间键级反映了键的相对强弱。表 1 给出了双环-HMX $\alpha$  构象分子的 PM3 静态计算 Wiberg 键级结果。

由表 1 可见,在同类化学键中,N2—N9、C3—N4 和 C1—C5 的 Wiberg 键级最小,有可能成为热解引发键,我们选择这些键的均裂进行了动力学计算。

现以反应(1)为例,将沿反应坐标(N2 和 N9 间距)递增时一些主要键的 Wiberg 键级列于表 2。

由表 2 可见,随反应物到过渡态再到产物,C1—N2 和 N2—C3 键级略有增强,表明共轭性增强;N2—N9 从单键变成完全断开,N9—O10 和 N9—O11 键级逐渐变强,即共轭性增强,形成 NO<sub>2</sub> 分子;其它距 N2—N9 较远键的键级几乎无变化。

表 1  $\alpha$ -双环-HMX 分子中各类化学键的 PM3 Wiberg 键级

Table 1 Wiberg bond orders of  $\alpha$ -bicyclo-HMX calculated by PM3 method

| bond      | bond order | bond      | bond order | bond       | bond order | bond      | bond order |
|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| C(1)—N(2) | 0.947      | N(4)—C(5) | 0.937      | N(2)—N(9)  | 0.809      | C(1)—C(5) | 0.956      |
| C(1)—N(8) | 0.936      | C(5)—N(6) | 0.948      | N(4)—N(12) | 0.845      |           |            |
| N(2)—C(3) | 0.953      | N(6)—C(7) | 0.955      | N(6)—N(15) | 0.810      |           |            |
| C(3)—N(4) | 0.929      | C(7)—N(8) | 0.930      | N(8)—N(18) | 0.845      |           |            |

表 2 沿反应途径  $R_{\text{N}_2-\text{N}_9}$  的一些键的 Wiberg 键级

Table 2 Wiberg bond orders of some bonds along the reaction coordinate  $R_{\text{N}_2-\text{N}_9}$

| bond   | $R_{\text{N}_2-\text{N}_9}/\text{\AA}$ |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|        | 1.53                                   | 1.75  | 1.95  | 2.16  | 2.35  | 2.55  | 2.85  | 3.15  | 3.45  | 3.57  |
| C1—N2  | 0.947                                  | 0.949 | 0.954 | 0.987 | 0.993 | 0.993 | 0.993 | 0.993 | 0.993 | 0.993 |
| C1—C5  | 0.956                                  | 0.956 | 0.961 | 0.957 | 0.957 | 0.955 | 0.956 | 0.957 | 0.957 | 0.957 |
| C1—H21 | 0.947                                  | 0.948 | 0.949 | 0.943 | 0.945 | 0.945 | 0.945 | 0.942 | 0.943 | 0.942 |
| N2—C3  | 0.953                                  | 0.953 | 0.955 | 1.035 | 1.047 | 1.048 | 1.049 | 1.048 | 1.049 | 1.048 |
| N2—N9  | 0.809                                  | 0.804 | 0.755 | 0.063 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| N9—O10 | 1.526                                  | 1.524 | 1.539 | 1.550 | 1.568 | 1.574 | 1.574 | 1.574 | 1.574 | 1.574 |
| N9—O11 | 1.544                                  | 1.551 | 1.586 | 1.597 | 1.577 | 1.574 | 1.574 | 1.574 | 1.574 | 1.574 |

### 3.2 热解机理

表 3 给出三个反应的反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)经零点能校正的生成热和活化能。从生成热(平行地即分子总能量)随反应坐标的变化求得位能曲线(见图 2)。

表 3 双环-HMX 气相热解引发反应中反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)的生成热以及各反应的活化能

Table 3 Heat of formation for reactants, transition states and products and activation energies for the pyrolysis initiation reactions of bicyclo-HMX in gas phase

| reaction     | $\Delta H_f / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |         |         | $E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|--------------|--|---------|---------|---|
|              | R  | TS      | P       |   |
| reaction (1) | 664.379  | 733.758 | 688.901 | 69.379                                    |
| reaction (2) | 664.379  | 881.942 | 728.230 | 217.563                                   |
| reaction (3) | 664.379  | 860.419 | 849.862 | 196.040                                   |

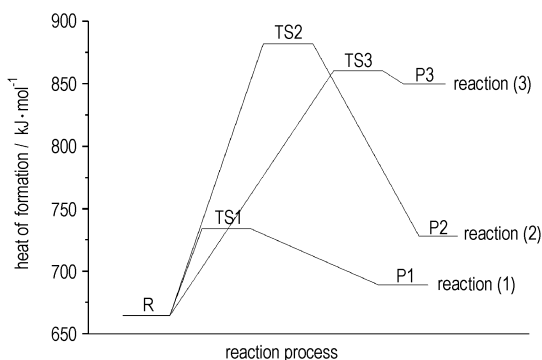


图 2  $\alpha$ -双环-HMX 均裂 C—C, C—N 和 N—N 键的 UHF-PM3 法计算势能曲线

Fig. 2 Potential curves of homolysis of C—C, C—N and N—N bond in  $\alpha$ -bicyclo-HMX by UHF-PM3 method

从图 2 和表 3 可见,对于反应(1),反应物生成热为  $664.379 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,随着 N—NO<sub>2</sub> 键的拉长,反应体系的生成热逐渐增大,当反应坐标为  $2.16 \text{ \AA}$  时对应于过渡态,体系的生成热达到最大值  $733.758 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;其后,随着反应进行,生成热逐渐变小,直至产物生成热为  $688.901 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。与反应物相比,产物生成热增大  $24.522 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,为吸热反应;反应(2)和反应(3)在过渡态前后有关分子几何和原子电荷也发生突变,且均为吸热反应。

由表 3 和图 2 还可见,均裂 N—NO<sub>2</sub> 键所需活化

能( $69.379 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )远小于均裂环上 C—N 和 C—C 键所需活化能( $217.563 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和  $196.040 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。表明  $\alpha$ -双环-HMX 的热解引发反应为侧链 N—NO<sub>2</sub> 的均裂,与通常硝胺类爆炸物遵循类似的热解引发反应机理。

### 3.3 分子几何构型的变化

表 4 给出反应(1)中反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)的主要几何参数。参照图 1 可见,在反应物中 N2、N9、O11 和 O10 近于同面, N9 近似取  $sp^2$  杂化,键角 O10—N9—O11 约为  $130^\circ$ , N9—O10 键长约为  $0.120 \text{ nm}$ ;随着 N2—N9 键的拉长,在  $0.21 \sim 0.22 \text{ nm}$  时体系处于过渡态,键角 O10—N9—O11 增大到近  $136^\circ$ ,环上的键角 C1—N2—C3 略有增大, N9—O10 键长缩小为  $0.118 \text{ nm}$  左右;随着反应坐标(N2—N9 间距)继续增长至  $0.35 \sim 0.36 \text{ nm}$  时,优化得到产物的几何构型,键角 O10—N9—O11 增至  $137^\circ$ , N9—O10 键长变化很小,略有减小;而其它距离均裂键较远的键的键长在整个热解过程几乎没有什么变化(如 C1—C5 和 C1—H21 等)。二面角 N2—N9—O11—O10 由接近  $180^\circ$ (反应物和过渡态)递减为  $88.4^\circ$ (产物),说明反应在过渡态后硝基构型发生了扭转。

### 3.4 原子电荷的递变

为详细、直观地考察反应中原子上净电荷的递变规律,表 5 列出反应(1)中部分原子上净电荷沿反应坐标的变化,图 3 是对应的变化曲线。由表 5 可看出,当反应坐标从  $0.153 \text{ nm}$  变至  $0.185 \text{ nm}$  时, N2 原子上负电荷增加  $0.044 \text{ e}$ , N9 原子上正电荷仅减小  $0.031 \text{ e}$ ;但当反应坐标从  $0.185 \text{ nm}$  变化至  $0.216 \text{ nm}$  时, N2 和 N9 原子上净电荷由  $-0.428 \text{ e}$  和  $1.241 \text{ e}$  突变为  $-0.188 \text{ e}$  和  $0.875 \text{ e}$ ,即分别变化了  $0.366 \text{ e}$  和  $0.240 \text{ e}$ ,而反应过渡态正处于这一突变之中;此后,随着反应的进行, N2 和 N9 原子上净电荷变化均较小,曲线趋于平缓,直至产物分别稳定在  $-0.145 \text{ e}$  和  $0.842 \text{ e}$ 。与 N2 和 N9 原子相比,硝基上的 O10 原子、环上与均裂键直接相连的 C1、C3 原子即使在接近过渡态时净电荷变化均较小;而距离均裂键较远的其它原子上净电荷在整个热解过程中几乎没有什么变化。此外,反应产物两基团中各原子的净电荷之和均为零,表明反应确是 N—N 键均裂生成双自由基。

表 4 UHF-PM3 法求得的反应(1)中反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)的主要几何参数

Table 4 Selected geometrical parameters of reactant, transition state and product of the reaction(1) obtained by UHF-PM3 method

| bonds/Å | R     | TS    | P     | bonds angle/(°) | R     | TS    | P     |
|---------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|-------|
| C1—N2   | 1.499 | 1.471 | 1.463 | C1—N2—C3        | 108.2 | 111.0 | 111.7 |
| C1—C5   | 1.554 | 1.553 | 1.552 | O10—N9—O11      | 128.7 | 135.8 | 137.2 |
| C1—H21  | 1.121 | 1.119 | 1.118 | O10—N9—N2       | 116.6 | 110.4 | 81.6  |
| N2—N9   | 1.526 | 2.155 | 3.567 | N2—N9—O10—O11   | 180.0 | 179.4 | 88.4  |
| N2—C3   | 1.491 | 1.440 | 1.432 | C3—N2—N9—O10    | 53.8  | 87.3  | 115.8 |
| N9—O10  | 1.201 | 1.186 | 1.182 | N9—N2—C1—C3     | 143.4 | 140.2 | 149.3 |

表 5 反应(1)中部分原子上净电荷沿反应途径  $R_{N2-N9}$  的变化

Table 5 The changes of net charges of some atoms over  $N2-N9$  distance in reaction (1)

| atom | $R_{N2-N9}/\text{Å}$ |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|      | 1.53                 | 1.75   | 1.85   | 1.95   | 2.16   | 2.35   | 2.55   | 2.85   | 3.15   | 3.45   | 3.57   | 3.95   |
| C1   | 0.048                | 0.048  | 0.050  | 0.026  | 0.007  | 0.011  | 0.013  | 0.013  | 0.007  | 0.007  | 0.008  | 0.001  |
| N2   | -0.384               | -0.416 | -0.428 | -0.360 | -0.188 | -0.167 | -0.163 | -0.154 | -0.149 | -0.147 | -0.145 | -0.142 |
| C3   | 0.064                | 0.061  | 0.061  | 0.047  | 0.022  | 0.019  | 0.021  | 0.027  | 0.031  | 0.033  | 0.034  | 0.030  |
| N9   | 1.272                | 1.253  | 1.241  | 1.093  | 0.875  | 0.850  | 0.851  | 0.848  | 0.846  | 0.845  | 0.842  | 0.847  |
| O10  | -0.553               | -0.499 | -0.476 | -0.455 | -0.449 | -0.437 | -0.430 | -0.431 | -0.434 | -0.437 | -0.428 | -0.445 |
| H21  | 0.135                | 0.125  | 0.119  | 0.130  | 0.139  | 0.138  | 0.134  | 0.133  | 0.134  | 0.136  | 0.133  | 0.144  |
| H22  | 0.109                | 0.096  | 0.090  | 0.093  | 0.110  | 0.110  | 0.110  | 0.107  | 0.104  | 0.104  | 0.105  | 0.103  |

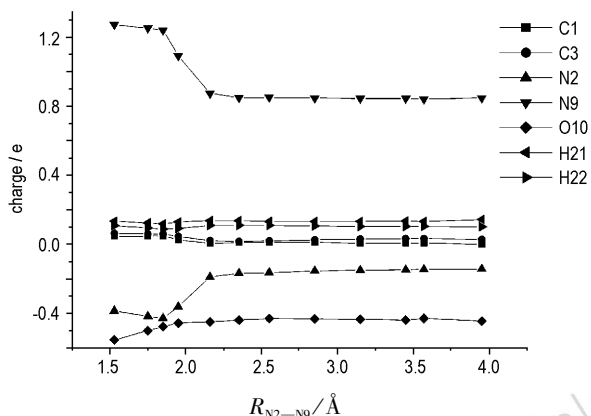


图 3 反应(1)中沿反应坐标  $N2-N9$  的部分原子上净电荷的变化

Fig. 3 Changes of atomic net charges along reaction coordinate  $N2-N9$  in reaction (1)

### 3.5 热力学性质与速率常数

基于振动分析、运用统计热力学方法，将求得的反应(1)中不同温度下反应物(R)和过渡态(TS)的气相标准热力学函数热容( $C_p^0$ )、熵( $S_m^0$ )和焓( $H^0_m$ )以及反应的 Gibbs 自由能变化( $\Delta G^0$ )列于表 6 在一定温度时,反应的 Gibbs 自由能变化( $\Delta G^0$ )为:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ,其中  $\Delta H^0$  为反应的焓变,由产物的焓减去反应物的焓并经零点能校正而得到;  $\Delta S^0$  为反应的熵变,由产物减去反应物的相应值得到。表 6 还列出根据 Eyring 绝对反应速率理论求得的该反应在不同温度下的反应速率常数( $k_A$ )。

表 6 反应(1)的热力学性质和反应速率常数

Table 6 Thermodynamic functions and reaction rate constants of the reaction (1)

| T /K  | R   |   |   | TS  |   |   | $\Delta C^0$ /kJ·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> | $k_A$ /s <sup>-1</sup> |
|-------|---|---|---|---|---|---|---|------------------------|
|       | $C_p^0$ /J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> | $S_m^0$ /J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> | $H_m^0$ /J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> | $C_p^0$ /J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> | $S_m^0$ /J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> | $H_m^0$ /J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> |   |                        |
| 200.0 | 220.46  | 528.69  | 27.74   | 226.27  | 549.17  | 29.19   | 21.406  | $3.717 \times 10^{-5}$ |
| 298.2 | 291.33  | 630.18  | 52.92   | 292.97  | 652.16  | 54.73   | 19.045  | 61.51                  |
| 400.0 | 353.91  | 724.85  | 85.89   | 352.43  | 746.85  | 87.70   | 16.532  | $1.024 \times 10^5$    |
| 600.0 | 441.11  | 886.25  | 166.10  | 436.17  | 906.91  | 167.21  | 11.662  | $1.368 \times 10^8$    |
| 800.0 | 495.47  | 1021.18                                       | 260.16  | 489.00  | 1040.18                                       | 260.12  | 7.080   | $4.837 \times 10^9$    |

由表 6 可见,二驻点的热力学函数和反应(1)的速率常数均随温度升高而递增,而 Gibbs 自由能变化则总体上呈递减趋势; $\Delta G^0 > 0$ ,表明该反应不是热力学自发过程。由速率常数的变化可见,在 300 K 以下(如 200 K 时)反应(1)的  $k_A$  值骤减( $3.717 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )。综合考虑反应(1)的热力学和动力学计算结果,似可推断双环-HMX 在较低温度下可能比较稳定。

#### 参考文献:

- [1] 施明达. 高能量密度材料合成的研究进展[J]. 火炸药, 1992, (1), 19-25.  
SHI Ming-da. Development in the research of high energy density materials' synthesis[J]. *Chinese J. of Explosives & Propellants*, 1992, (1): 19-25.
- [2] Afanas'ev German T, Pivina Tatyana S, Sukhachev Dimitril V. Comparative characteristics of some experimental and computational methods of estimating impact sensitivity parameters of explosives[J]. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 1993, 18(6): 309-316.
- [3] Pagoria Philip F, Mitchell Alexander R, Schmidt Robert D, et al. New nitration and nitrolysis procedures in the synthesis of energetic materials[J]. *ACS Symp. Ser.*, 1996, 623(Nitration), 151-164.
- [4] Eck Genevieve, Piteau Marc. Preparation of 2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane[P]. Brit. UK Pat. Appl., Chem. Abstr., 1997, 126, 330615.
- [5] Skare D. Tendencies in development of new explosives: Heterocyclic, benzenoid-aromatic and alicyclic compounds[J]. *Kem. Ind.*, 1999, 48(3): 97-102.
- [6] Sinditskii Valery P, Egorshv Viacheslav Y, Berezin Maxim V. Study on combustion of new energetic nitramines[A]. International Annual Conference of ICT [C], 32nd(*Energetic Materials*), 59/1-59/13, 2001.
- [7] Gilardi Richard, Flippen-Anderson Judith L, Evans Robin. Cis-2,4,6,8-tetranitro-1H,5H-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane, the energetic compound bicyclo-HMX[J]. *Acta Crystallographica*, 2002, E58(9): 972-974.
- [8] 邱玲,肖鹤鸣,居学海,等. 双环-HMX 结构和性质的理论研究[J]. 化学学报,待发表.  
QIU Ling, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical studies on the structures and properties of bicyclo-HMX[J]. *Acta Chimica Sinica*, in press.
- [9] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993.  
XIAO He-ming. *Molecular Orbital Theory of Nitro-compounds*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1993.
- [10] Melius C F. *Chemistry and Physics of Energetic Materials*[M]. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1990. 21.
- [11] FAN Jian-fen, XIAO He-ming. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds (2) Nitro derivatives of benzene[J]. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1996, 365: 246-250.
- [12] XIAO He-ming, FAN Jian-fen, GONG Xue-dong. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. Part I: Simple model molecules containing NO<sub>2</sub> Group[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22: 360-364.
- [13] XIAO He-ming, FAN Jian-fen, GU Zi-ming, et al. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (3) Nitro derivatives of aminobenzenes[J]. *Chem. Phys.*, 1998, 226: 15-24.
- [14] FAN Jian-fen, XIAO He-ming, GU Zi-ming, et al. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (4) Nitro derivatives of phenols. [J]. *J. Phys. Org. Chem.*, 1998, (11): 177-184.
- [15] Stewart J J P. Optimization of parameters for semiempirical methods I [J]. *J. Comp. Chem.*, 1989, 10: 209.
- [16] Stewart J J P. *J. Comput. -Aided Mol. Des.*, 1990, 4, 1(Mopac6.0).
- [17] Hill T L. *Introduction to Statistical Thermodynamics*[M]. Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1960.
- [18] Eyring H. The activated complex in chemical reactions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1935, (3): 107.

## Theoretical Study on the Pyrolysis Mechanisms of Tetranitrotetraazabicyclooctane in Gas Phase

QIU Ling, XIAO He-ming, JU Xue-hai, GONG Xue-dong

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

**Abstract:** UHF-SCF-PM3 MO method has been employed to study the pyrolysis initiation reaction of tetranitrotetraazabicyclooctane in gas phase. All transition states, activation energies and potential curves of three possible reaction paths are obtained. The changes of the bond orders, geometries and atomic charges over the reaction are revealed. It is found that the homolysis of N—NO<sub>2</sub> bond into two radicals is the initial step of titled compound, which is similar to that of usual nitramine explosives. Finally, the thermodynamic and kinetic parameters have been investigated based on the statistical thermodynamics and transition state theory.

**Key words:** physical chemistry; tetranitrotetraazabicyclooctane; pyrolysis mechanism; activation energy; thermodynamic parameter; kinetic parameter