

• 研究论文 •

3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪的合成及理论研究

李小童^a 庞思平^{*,b} 于永忠^a 罗运军^a

(^a 北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

(^b 北京理工大学生命科学与技术学院 北京 100081)

摘要 以 3,6-双(3,5-二甲基吡唑基)-1,2,4,5-四嗪为原料, 经过肼解反应和重氮化反应, 制得了 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪(DAT). 在 DFT-B3LYP/6-31G*水平下求得了 DAT 的分子几何、IR 光谱和热力学性质. 计算模拟 IR 光谱和实测 IR 光谱的对比表明 DAT 在固态下不发生叠氮-四唑互变异构反应. 根据 IR 光谱计算了 DAT 的热容、焓、熵等热力学参数, 也给出了这些参数和温度 T 之间的函数关系. 在不破坏四嗪环和叠氮基的原则下通过构建等键反应求得了 DAT 的精确生成热为 $1088 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 爆轰性能计算表明 DAT 爆速 $D=8.45 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压 $P=31.3 \text{ GPa}$, 高于 TNT 和 HMX.

关键词 四嗪; 叠氮基; 量化计算; 生成热

Synthesis and Theoretical Studies of 3,6-Diazido-1,2,4,5-tetrazine

LI, Xiao-Tong^a PANG, Si-Ping^{*,b} YU, Yong-Zhong^a LUO, Yun-Jun^a

(^a School of Material Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(^b School of Life Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract 3,6-Diazido-1,2,4,5-tetrazine (DAT) has been synthesized from 3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine by hydrazinolysis and diazotization. The molecular geometries, infrared vibrational spectra, and thermodynamic properties of DAT were calculated using the density functional theory (DFT) method at the B3LYP/6-31G* level. The investigation into simulation and experiment of IR spectra indicates that there exists no azido-tetrazole tautomerism in solid DAT. The thermodynamic parameters including heat capacities, entropies and enthalpies were calculated according to IR spectra, and also the polynomial functions between thermodynamic parameters and temperature were determined. The accurate heat of formation $1088 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ of DAT in gas phase was obtained via designed isodesmic reaction in which the tetrazine ring and the azide group have been kept. The data obtained from the present study show a satisfactory detonation performance, with detonation velocity D of $8.45 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ and detonation pressure P of 31.3 GPa , both of which are higher than those of TNT and HMX counterparts.

Keywords tetrazine; azide group; quantum chemical calculation; heat of formation

1,2,4,5-四嗪是含能材料领域一个常用的母体化合物, 引入各种取代基后可以得到一系列四嗪衍生物, 如二氨基四嗪、二肼基四嗪、二四唑基氨基四嗪、二胍基四嗪等^[1], 它们的能量主要来自于大数值的正生成热. 而传统的多硝基化合物能量主要来自于骨架碳原子的燃烧, 具有笼形结构的立方烷等能量则主要来自于笼形

结构的张力^[2]. 四嗪类化合物的高氮低碳氢含量的特点还使其具有密度较高、易于达到氧平衡、成气量大等特点. 叠氮基是全氮基团, 四嗪化合物中引入叠氮基后, 生成热和含氮量快速增大, 高氮化合物的优势得到进一步彰显, 因而极具应用前景. 除此之外, 高氮化合物在各种功能材料中也有着广泛的应用^[3], 叠氮基的引入是

* E-mail: pangsp@bit.edu.cn; Tel.: 010-68914583.

Received August 4, 2006; revised November 12, 2006; accepted January 10, 2007.

国家自然科学基金(No. 20442004)及国家自然科学基金与中国工程物理研究院联合基金(No. 10576002)资助项目.

合成高氮化合物的最便捷方法.

早在 1963 年, Marcus 等^[4]就曾用二氨基四嗪为原料进行了二叠氨基四嗪的合成试验, 但是未进行详细的表征和测试, 没有获得二叠氨基四嗪的各种性能参数尤其缺少生成热数据. 近来 Hiskey 等^[5]设计了一个对比反应, 通过与氨基引入到四嗪环上的生成热递变规律对比, 推算二叠氨基四嗪的生成热, 但是仅得到一个粗略的估算值.

本文通过对 Marcus 等^[4]的合成方法进行改进, 合成出二叠氨基四嗪并加以提纯, 获得较高的收率. 首次用量子化学方法对二叠氨基四嗪的分子结构进行全优化, 计算 IR 光谱并与实测谱图进行对比, 给出不同温度下的焓、熵和热容. 通过构建等键反应, 首次求得精确生成热, 并计算了爆轰性能(爆速和爆压).

1 实验和计算方法

1.1 试剂及仪器

TA-60ws 型示差扫描量热仪(升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), Varian Mercury-plus 400 型核磁共振仪(TMS 内标), Bomem MB -154S 型 FTIR 红外光谱仪, Elementar Analysensysteme GmbH 公司 Vario EL 型元素分析仪. 所用试剂均为国产分析纯.

1.2 3,6-双(3,5-二甲基吡唑基)-1,2,4,5-四嗪的合成^[6]

将 10.01 g 2,4-戊二酮缓慢滴加到含有 7.03 g (0.05 mol) 三氨基盐酸胍的水溶液中, 剧烈搅拌并维持反应温度在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 滴加完毕后升温至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 4 h, 冷却并将生成的黄色粉末滤出. 干燥后溶于 *N*-甲基-2-吡咯烷酮, 在室温下通入 NO_2 气体, 直到大量红色沉淀生成. 将反应液倾入 5 倍体积的冰水混合物中使沉淀析出, 过滤干燥得到亮红色晶体 5.60 g, 收率 83%. m.p. $224\text{ }^{\circ}\text{C}$, ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.40, 2.72, 6.20; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 14.05, 14.87, 112.08, 143.95, 154.65, 159.45; IR (KBr) ν : 3405, 3084, 1716, 1578, 1483, 1424, 1275, 1162, 1079, 1024, 970, 849, 757 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8$: C 53.32, H 5.22, N 41.46; found C 53.61, H 5.18, N 41.16.

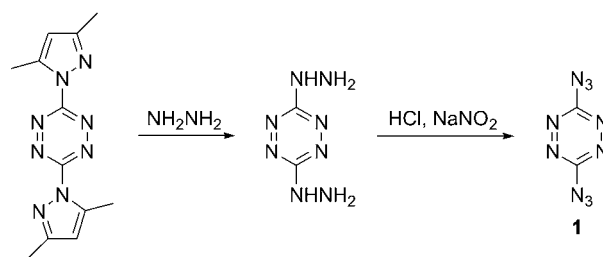
1.3 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的合成^[7]

用 30 mL 乙腈将 2.7 g (0.01 mol) 3,6-双(3,5-二甲基吡唑基)-1,2,4,5-四嗪溶解, 滴加 1.38 g (0.022 mol) 80% 水合肼, 加热回流 2 h 后冷却至室温. 过滤并用乙腈洗涤沉淀, 得深红色粉末 1.31 g. DMSO 和乙醇混合液对其进行重结晶提纯, 得深红色晶体 0.79 g, 总收率 63%. m.p. $148\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec), ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.25, 8.39; ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.06; IR (KBr) ν : 3249, 3214, 3022, 1637, 1537, 1453, 1050, 1004, 939 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_8$: C 16.90, H 4.26, N 78.84; found C

16.72, H 4.10, N 79.21.

1.4 3,6-二叠氨基-1,2,4,5-四嗪的合成^[4]

取 0.5 g (0.0035 mol) 重结晶后的 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下溶于过量稀盐酸中, 然后降温至 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 剧烈搅拌下滴加稍过量事先预冷的亚硝酸钠水溶液, 反应 30 min, 在此过程中有橙色沉淀生成. 将所得沉淀用氯仿重结晶, 得橙色晶体 3,6-二叠氨基-1,2,4,5-四嗪(**1**) 0.33 g, 收率 58%. m.p. $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec), ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 164.43; IR (KBr) ν : 2167, 2141, 1407, 1309, 1192, 1065, 927, 817, 548 cm^{-1} .



1.5 计算原理和方法

密度泛函理论(DFT)^[8]尤其是其中的 B3LYP 方法^[9]包含电子相关校正, 不仅能计算出可靠的几何和能量, 对计算机的要求也相对较低. 许多研究已经表明^[10], 密度泛函理论(DFT)用于 CHON 高能量密度化合物如立方烷、金刚烷、四唑等衍生物的理论计算是行之有效的. 本文选用 DFT-B3LYP 方法的 6-31G* 基组对标题化合物进行几何全优化, 求得势能面上极小值, 振动分析无虚频. 对振动频率以校正因子 0.9613 进行校正, 基于统计热力学求得 298~1000 K 的热力学参数和能量参数.

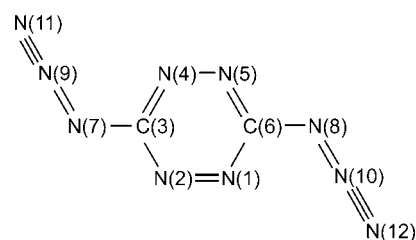
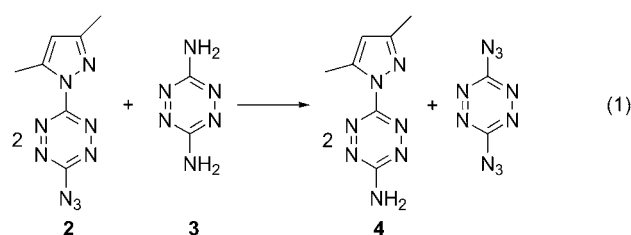


图 1 3,6-二叠氨基-1,2,4,5-四嗪的分子结构和原子编号
Figure 1 Molecular structure and atom numbering of 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine

在不破坏四嗪环和叠氨基的原则下, 设计了如下等键反应来求算标题化合物的生成热(Eq. 1):



该反应在 298 K 时的反应热 $\Delta H_{298\text{ K}}$ 可表示如下:

$$\Delta H_{298\text{ K}} = \sum \Delta H_{\text{f,p}} - \sum \Delta H_{\text{f,r}} \quad (2)$$

其中 $\sum \Delta H_{\text{f,p}}$ 和 $\sum \Delta H_{\text{f,r}}$ 分别是 298 K 下各产物和各反应物生成热之和. 由于化合物 **2**, **3**, **4** 的生成热是可以测量的, 因而只要按照下式计算出等键反应的 $\Delta H_{298\text{ K}}$, 则可以按照 Eq. 2 求出标题化合物的生成热.

$$\Delta H_{298\text{ K}} = \Delta E_{298\text{ K}} + \Delta(pV) = \Delta E_0 + \Delta \text{ZPE} + \Delta H_T + \Delta nRT \quad (3)$$

式中 ΔE_0 和 ΔZPE 分别是 0 K 时产物与反应物的总能量之差和零点能之差; ΔH_T 是从 0 到 298 K 的温度校正项; 因该反应 $\Delta n = 0$, 故 $\Delta nRT = 0$.

爆速和爆压的求算按照 K-J 方程进行^[11], 该方程几乎适用于所有的 CHON 系高能量密度化合物. 在 DFT-B3LYP/6-31G* 计算标题化合物结构的基础上, 采用 Monte-carlo 方法基于 $0.001 \text{ e} \cdot \text{bohr}^{-3}$ 计算结果求得分子平均体积, 进而求得标题化合物密度. 将该密度和等键反应求得的生成热用于 K-J 方程计算了 D 和 P . 全部计算在 AMD athlon 3.0 GHz 微机上进行.

2 结果与讨论

2.1 分子几何

分子几何是进行光谱分析和热力学计算的基础, 为

了节省时间提高效率, 首先由 mopac/PM3 对标题化合物分子进行预优化, 在此基础上由 DFT-B3LYP/6-31G* 水平对其进行几何全优化, 表 1 给出了标题化合物的全优化几何参数.

从表 1 中的二面角数据分析, 可认为标题化合物各原子处在同一平面(与平面最大偏差不到 0.01°). 四嗪环中两个 N—N 键键长相等, 均为 0.1313 nm , 说明四嗪环中六个 p 电子形成了大 π 键, 而不是三个首尾相接的双键, 由此验证了四嗪环的芳香性结构. 但是与苯和吡啶的结构相比, 四嗪环中由于 N 原子数目增多, 键长和键角都发生了明显的变化. 四嗪环中 sp^2 杂化后两个碳原子的环内角均为 125.7° , 而在苯环中碳原子以 sp^2 杂化, 形成 120° 的键角. 环中 4 个 C—N 键键长不尽相等, 其值介于 $0.1345 \sim 0.1348 \text{ nm}$ 之间, 大于吡啶中的 C—N 键 (0.1340 nm) 却小于吡啶中的 C—C 键 (0.1397 nm). 这些都说明由于受叠氮基的影响, 四嗪环的对称性已经部分破坏. 分子内各键中以 C(3)—N(7) 和 C(6)—N(8) 键长 (0.1391 nm) 最大, 明显高于其它各键, N(7)—N(9) 和 N(8)—N(10) 键长最小, 小于四嗪环中的 N—N 键.

2.2 红外光谱

计算获得了标题化合物 30 个 IR 频率和强度, 其中 13 个强度较大, 经校正后(校正因子 0.9613)模拟如图 2 所示.

表 1 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪优化后的几何参数

Table 1 Optimized geometry parameters of 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine

Bond length/(nm)		Bond angle/(°)		Dihedral angle/(°)	
N(1)—N(2)	0.1313	N(2)—N(1)—C(6)	117.8	C(6)—N(1)—N(2)—C(3)	0.0
N(1)—C(6)	0.1348	N(1)—N(2)—C(3)	116.6	N(2)—N(1)—C(6)—N(5)	0.0
N(2)—C(3)	0.1345	N(2)—C(3)—N(4)	125.7	N(2)—N(1)—C(6)—N(8)	180.0
C(3)—N(4)	0.1348	N(2)—C(3)—N(7)	114.6	N(1)—C(2)—N(3)—N(4)	0.0
C(3)—N(7)	0.1391	N(4)—C(3)—N(7)	119.7	N(1)—C(2)—N(3)—N(7)	-180.0
N(4)—N(5)	0.1313	C(3)—N(4)—N(5)	117.8	N(2)—C(3)—N(4)—N(5)	0.0
N(5)—C(6)	0.1345	N(4)—N(5)—C(6)	116.6	N(7)—C(3)—N(4)—N(5)	180.0
C(6)—N(8)	0.1391	N(1)—C(6)—N(5)	125.7	N(2)—C(3)—N(7)—N(9)	180.0
N(7)—N(9)	0.1250	N(1)—C(6)—N(8)	119.7	N(4)—C(3)—N(7)—N(9)	0.0
N(8)—N(10)	0.1250	N(5)—C(6)—N(8)	114.6	C(3)—N(4)—N(5)—C(6)	0.0
N(9)—N(11)	0.1133	C(3)—N(7)—N(9)	116.2	N(4)—N(5)—C(6)—N(1)	0.0
N(10)—N(12)	0.1133	C(6)—N(8)—N(10)	116.2	N(4)—N(5)—C(6)—N(8)	-180.0
		N(7)—N(9)—N(11)	170.8	N(1)—C(6)—N(8)—N(10)	0.0
		N(8)—N(10)—N(12)	170.8	N(5)—C(6)—N(8)—N(10)	180.0
				C(3)—N(7)—N(9)—N(11)	180.0
				C(6)—N(8)—N(10)—N(12)	-180.0

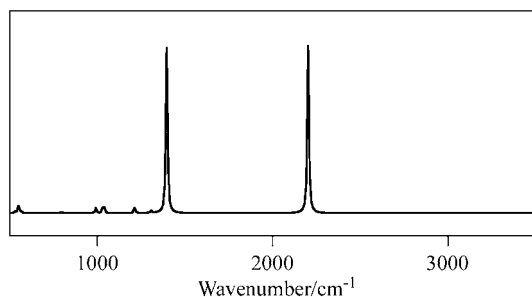
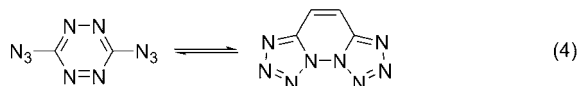


图2 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪的 B3LYP/6-31G* IR 光谱
Figure 2 IR spectrum of 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine at B3LYP/6-31G*

叠氮基四嗪化合物和其他一些叠氮基化合物存在叠氮-四唑互变异构现象^[12]. Licht 等^[13]在进行 IR 光谱分析时发现 3-叠氮基-6-氨基-1,2,4,5-四嗪在固体状态下无叠氮基吸收, 认为叠氮基四嗪在固态和非极性溶剂中主要以四唑形式存在, 在极性溶剂中则倾向于叠氮基形式存在. 因而 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪也可能存在如下互变异构:



对可能存在的四唑结构(5)同样在 DFT-B3LYP/6-31G*水平下计算获得 IR 频率和强度, 模拟作图并与标题化合物 IR 实测谱图(KBr 压片)对比.

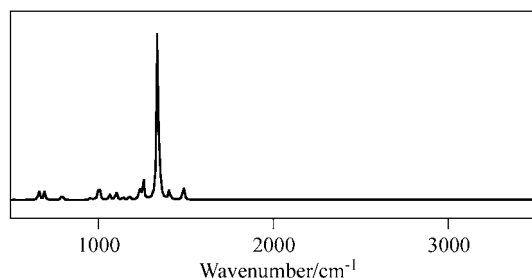


图3 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪异构体(5)的 B3LYP/6-31G* IR 光谱
Figure 3 IR spectrum of 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine tautomer (5) at B3LYP/6-31G*

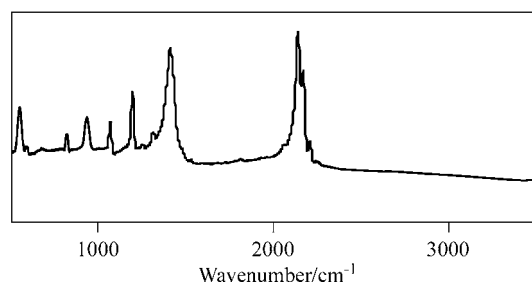


图4 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪的实测光谱
Figure 4 Experimental IR spectrum of 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine

从图中可以看出, 实测 IR 图谱与计算所得叠氮结构的模拟 IR 图谱更为接近, 而与四唑结构的模拟图谱相去甚远. 计算结果表明, 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪会在 2202 和 2217 cm^{-1} 出现吸收峰, 而实验测得 2167 和 2141 cm^{-1} 处出现吸收, 归属为叠氮基伸缩振动. 发生互变异构形成结构 5 后这一区域的叠氮基特征吸收消失, 而且四唑环的各种振动吸收位置亦有明显改变, 因而可以确定, 标题化合物在固体状态下以叠氮形式存在. 但是图 2 和图 4 并不完全一致, 这是由于 IR 光谱的计算是基于气相进行, 而实验测定则是在固态条件下进行.

表2 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪的热力学性质

Table 2 Thermodynamic parameters of 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine

$T/(\text{K})$	$C_{p,m}^s/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$S_m^s/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$H_m^s/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
298	138.69	411.74	169.58
400	167.05	459.08	185.20
500	188.54	500.62	203.03
600	205.00	538.03	222.75
700	217.63	571.91	243.91
800	227.38	602.74	266.18
900	235.00	630.96	289.31
1000	241.02	656.92	313.12

2.3 热力学性质

表 2 列出了根据 DFT-B3LYP/6-31G* 计算结果和校正后频率求得的标题化合物在 298~1000 K 温度范围内的标准热力学参数.

从表中可以看出, 随着温度的升高, 三种热力学参数热容 $C_{p,m}^s$, 熵 S_m^s , 焓 H_m^s 都随着温度的升高而变大, 这是由于在高温时振动加剧所致. 但是三个参数随温度变化的趋势并不完全一致, $C_{p,m}^s$ 和 S_m^s 随温度升高增加值逐渐变小, 而 H_m^s 则相反, 随温度升高增加值逐渐变大. 对这些数据进行多项式拟合, 获得它们在 298~1000 K 范围内随温度变化的函数关系为:

$$C_{p,m}^s = 45.5858 + 0.3711T - 0.00018T^2 \quad (5)$$

$$S_m^s = 259.0581 + 0.5656T - 0.00017T^2 \quad (6)$$

$$H_m^s = 127.7474 + 0.1177T - 0.0007T^2 \quad (7)$$

相关系数分别为 0.9983, 0.9999, 0.9999. 这些方程和热力学数据有助于进一步研究 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪的各种性能.

2.4 生成热

生成热是高能量密度化合物的基本性质, 无论是推

进剂的比冲, 还是火炸药的爆速、爆压, 生成热都在其计算公式中占有相当大的权重. 由于此类化合物的不稳定性, 实验测定生成热通常有难度或者有危险, 标题化合物则因其稳定性过差而无法测量. 因而借助各种理论方法进行计算或者预测成为热门课题^[14]. 已有的方法包括基团加和法^[15]、参数化的半经验 MO^[16]法等都缺乏足够的精度. 而等键反应则因为体系中各种类型键的数目相等^[17], 反应物和产物电子环境相近, 由电子相关能造成的误差可以相互抵消, 使得所计算生成热误差大大降低.

表 3 列出了 DFT-B3LYP/6-31G*水平下计算所得的各化合物总能量、零点能、温度校正项, 也列出了三种参考物质 2, 3, 4 的实验生成热. 经等键反应依据上述公式计算求得标题化合物生成热 $1088 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 平均每原子生成热 $N(\Delta H_f)=90.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这一数值在所有已报道高能量密度化合物中是最高的, 充分说明了 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪在含能材料领域的研究前景. 而 Hiskey 通过简单推算求得的生成热为 $1101 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 相对于等键反应求得的生成热偏高 $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这说明两种方法对标题化合物生成热的计算效果都是较好的.

表 3 相关物质的总能量(E_0)、零点能(ZPE)、温度校正项(H_T)和实验生成热或者计算生成热(HOF)

Table 3 Total energy (E_0), zero point energy (ZPE), values of thermal correction (H_T), and experimental heats of formation or calculated heats of formation (HOF)

Compd.	$E_0/\text{a.u.}$	ZPE/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	H_T / ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	HOF/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
1	-623.505072	144.62	27.44	1088
2	-763.559129	406.73	39.84	858 ^[5]
3	-407.058037	215.70	20.69	307 ^[5]
4	-655.336428	441.82	36.75	465 ^[5]

2.5 爆轰性能

爆速和爆压是含能材料重要的性能指标, 按照 K-J 方程求算爆速和爆压需要化合物的密度和生成热, 而密度本身同时也是衡量含能材料优劣的主要参数之一. 对标题化合物在 DFT-B3LYP/6-31G*理论水平进行几何优化计算获得稳定构型, 基于 $0.001 \text{ e}\cdot\text{bohr}^{-3}$ 的等电子密度面所包围的体积空间, 应用 Monte-Carlo 方法求算摩尔体积. 经过多次运算求平均值, 得标题化合物平均摩尔体积为 $92.92 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, 据此求得密度 $\rho=1.77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 结合等键反应所得生成热数据, 由 K-J 方程计算了标题化合物爆速 D 和爆压 P , 并以同一装药密度计算了几种常见高能化合物的爆速和爆压(TNT 最大装药密度为 $1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 列于表 4.

从中可以看出, 在相同装药密度下, DAT 具有较大的爆速和爆压, 高于 TNT, RDX, HMX. 依据本文首次

表 4 DAT 和一些常见高能化合物的爆轰性能

Table 4 Properties of DAT and traditional high energy density materials

Compd.	HOF/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$D/(\text{km}\cdot\text{s}^{-1})$	P/GPa
DAT	1088	1.77	8.45	31.3
TNT	-52 ^[18]	1.65	7.02	20.7
RDX	-192 ^[18]	1.77	8.25	29.9
HMX	-250 ^[18]	1.77	8.26	30.0
CL-20	596 ^[19]	1.77	8.86	34.5

求得的精确生成热和上述爆轰性能参数来看, 标题化合物具有高生成热、高爆速、高爆压的特点, 但是密度偏低, 稳定性不好. 因而标题化合物虽然极具发展前景, 目前尚不能直接应用, 还需进一步改善其性能, 以期增加密度, 提高稳定性.

References

- (a) Marcus, H. J. *US 3244702*, **1966** [*Chem. Abstr.* **1966**, 64, 19646].
(b) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Naud, D. L. *Propel. Explos. Pyrotech.* **2004**, 29, 209.
- Huynh, M. H. V.; Hiskey, M. A.; Hartline, E. L.; Montoya, D. P.; Gilardi, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 4924.
- (a) Freudenberger, J.; Gaganov, A.; Hickman, A. L.; Jones, H. *Cryogenics* **2003**, 43, 133.
(b) Huynh, M. H. V.; Hiskey, M. A.; Archuleta, J. G.; Roemer, E. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 737.
- Marcus, H. J.; Remanick, A. J. *Org. Chem.* **1963**, 28, 2372.
- Huynh, M. H. V.; Hiskey, M. A.; Chavez, D. E.; Naud, D. L.; Gilardi, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12537.
- Coburn, M. D.; Buntain, G. A.; Harris, B. W.; Hiskey, M. A.; Lee, K. Y.; Ott, D. G. *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, 28, 2049.
- Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. *J. Energ. Mater.* **1999**, 17, 357.
- (a) Seminario, J. M.; Politzer, P. In *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1995**.
(b) Parr, R. G.; Yang, W. In *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
(b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 9173.
- (a) Xu, X.-J.; Xiao, H.-M.; Gong, X.-D.; Ju, X.-H. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 306 (in Chinese).
(许晓娟, 肖鹤鸣, 贡雪东, 居学海, *化学学报*, **2006**, 64, 306.)
(b) Chen, L.-T.; Xiao, H.-M. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 61 (in Chinese).

- (陈丽涛, 肖鹤鸣, 化学学报, **2006**, 64, 61.)
(c) Qiu, L.; Xiao, H.-M. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 377 (in Chinese).
(邱玲, 肖鹤鸣, 化学学报, **2005**, 63, 377.)
(d) Xu, X.-J.; Xiao, H.-M.; Ju, X.-H.; Gong, X.-D. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 27 (in Chinese).
(许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 贡雪东, 化学学报, **2005**, 63, 27.)
(e) Xu, L.-N.; Xiao, H.-M.; Fang, G.-Y.; Ju, X.-H. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 1062 (in Chinese).
(徐丽娜, 肖鹤鸣, 方国勇, 居学海, 化学学报, **2005**, 63, 1062.)
- 11 Kamlet, M. J.; Jacobs, S. J. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 23.
12 (a) Jr, C. R.; Kussner, C. L.; Montgomery, J. A. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2086.
(b) Lowe-Ma, C. K.; Nissan, R. A.; Wilson, W. S. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3755.
13 Licht, H.-H.; Ritter, H. *J. Energ. Mater.* **1994**, 12, 223.
14 (a) Benson, S. W.; Cruickshank, F. R.; Golden, D. M.; Haugen, G. R.; Neal, H. E.; Rodgers, A. S.; Shaw, R.; Walsh, R. *Chem. Rev.* **1969**, 69, 279.
(b) Wiberg, K. B. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5285.
(c) Pople, J. A.; Luke, B. T.; Frisch, M. J.; Binkley, J. S. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 2198.
(d) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 221.
(e) Jursic, B. S. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 2555.
(f) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 1063.
- 15 Dixon, F. A.; Smart, B. E. *Chem. Eng. Commun.* **1990**, 98, 173.
16 (a) Bingham, R. C.; Dewar, M. J. S.; Lo, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1285.
(b) Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899.
(c) Dewar, M. J. S.; Zebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
(d) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209.
- 17 Hahre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. In *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
18 Zhang, X.-H.; Yun, Z.-H. *Explosive Chemistry*, National Defence Industry Press, Beijing, **1989**, p. 186 (in Chinese).
(张熙和, 云主惠, 爆炸化学, 国防工业出版社, 北京, **1989**, p. 186.)
19 Wu, W.-H.; Wang, C.-Y.; Ou, Y.-X. *Chin. J. Explos. Propel.* **2000**, 23, 28 (in Chinese).
(吴文辉, 王传印, 欧育湘, 火炸药学报, **2000**, 23, 28.)

(A0608042 YANG, X.; ZHENG, G. C.)