

2,4-二硝基苯甲醚蒸发结晶过程的高效液相色谱法监测

陈聪¹, 陈丽珍¹, 王建龙¹, 潘红霞², 赵勤², 李翀², 陈军²

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051; 2. 湖北东方化工有限公司, 湖北 襄阳 441404)

摘要: 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)是一种熔铸炸药载体, 在军用混合炸药中应用广泛, 目前国内外关于DNAN的文献大多集中在合成研究, 关于其结晶的研究很少。本文确定了DNAN的高效液相色谱(HPLC)分析方法的实验参数, 其中, 紫外检测波长为230 nm, 流动相比比例 $V(\text{乙腈})/V(0.05\% \text{甲酸水溶液})=50/50$, 流动相流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量为 $10 \mu\text{L}$, 柱温为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用HPLC法来监测DNAN的蒸发结晶过程, 研究了不同体系中DNAN、2,4-二硝基氯苯(DNCB)和2,4-二硝基苯酚(DNP)质量分数的变化趋势。结果表明: 在不同体系中, DNP和DNCB的质量分数均呈现增加趋势, 说明在蒸发甲醇过程中均会发生水解反应和醚化反应逆反应; DNP质量分数增加的排序为中性>碱性>酸性, DNCB质量分数增加的排序为碱性>酸性>中性。采用Gaussian 16 C.01软件计算了DNAN、DNCB和DNP的键解离能(BDE), 解释了蒸发结晶过程中其质量分数的变化趋势。结果表明: DNP分子中C—OH的BDE大于DNCB分子中C—Cl和DNAN分子中的C—OCH₃; 蒸发甲醇过程中C—OCH₃断裂, 生成了C—OH和C—Cl; C—OH的BDE大于C—Cl, C—OH不容易断裂而C—Cl易发生断裂, 出现DNCB和DNP质量分数均呈现增加趋势且DNP的质量分数高于DNCB的现象。

关键词: 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN); 蒸发结晶; 高效液相色谱法(HPLC); 键解离能(BDE)

中图分类号: TJ55 **文献标识码:** A **doi:** 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2025.05.0004

引用格式: 陈聪, 陈丽珍, 王建龙, 等. 2,4-二硝基苯甲醚蒸发结晶过程的高效液相色谱法监测[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2025, 46(6): 763-775.

CHEN Cong, CHEN Lizhen, WANG Jianlong, et al. Monitoring of evaporation crystallization process of 2,4-dinitroanisole by high performance liquid chromatography method[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2025, 46(6): 763-775.

Monitoring of Evaporation Crystallization Process of 2,4-Dinitroanisole by High Performance Liquid Chromatography Method

CHEN Cong¹, CHEN Lizhen¹, WANG Jianlong¹, PAN Hongxia², ZHAO Qin², LI Chong², CHEN Jun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Hubei Dongfang Chemical Industry Group Co., Ltd., Xiangyang 441404, China)

Abstract: 2,4-dinitroanisole (DNAN) is a fused explosive carrier and is widely used in military mixed explosives. Currently, most of the literature on DNAN at home and abroad focuses on synthetic research, while there are few studies on its crystallization. The experimental parameters of HPLC analysis method were determined: UV detection wavelength of 230 nm, mobile phase ratio of $V(\text{acetonitrile})/V(0.05\% \text{ formic acid})$

收稿日期: 2025-05-12

作者简介: 陈聪(1996—), 女, 博士生, 主要从事含能材料方面的研究。

通信作者: 陈丽珍(1964—), 女, 教授, 博士, 主要从事含能材料方面的研究。E-mail: chenlizhen@nuc.edu.cn.

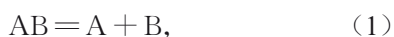
aqueous solution)=50/50, mobile phase flow rate of $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, injection volume of $10 \mu\text{L}$, column temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The HPLC method was employed to monitor the evaporation crystallization process of DNAN, and the variation trends of the mass fractions of DNAN, 2,4-dinitrochlorobenzene (DNCB) and 2,4-dinitrophenol (DNP) in different systems were investigated. The results indicate that in different reaction systems, the mass fractions of both DNP and DNCB show increasing trends, indicating that hydrolysis reactions and the reverse reactions of etherification occur during the methanol evaporation process. The increase in DNP mass fraction followed the order: neutral>alkaline>acidic conditions, while the increase in DNCB mass fraction followed the order: alkaline>acidic>neutral conditions. The Gaussian 16 C. 01 software was used to calculate the bond dissociation energies (BDE) of DNAN, DNCB and DNP to explain the variation trends in their mass fractions during the evaporation crystallization process. The results indicate that the BDE of the C—OH bond in DNP is higher than that of the C—Cl bond in DNCB and the C—OCH₃ bond in DNAN. During methanol evaporation, the C—OCH₃ bond breaks, forming C—OH and C—Cl bonds. Since the C—OH bond has a higher BDE than the C—Cl bond, it is less prone to cleavage, whereas the C—Cl bond breaks more readily. This explains why the relative mass fractions of both DNCB and DNP increase, with DNP exhibiting a higher mass fraction than DNCB.

Key words: 2,4-dinitroanisole (DNAN); evaporative crystallization; high performance liquid chromatography (HPLC); bond dissociation energy (BDE)

0 引言

2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)是一种熔铸炸药载体,被广泛应用于军用混合炸药中^[1-6]。DNAN的生产工艺包括合成、结晶、洗涤等工序^[7-8],原料2,4-二硝基氯苯(DNCB)、甲醇和NaOH经醚化反应得到DNAN,主要副产物为2,4-二硝基苯酚(DNP),其结晶主要有蒸发和降温两种方式,其中连续化操作制备DNAN的过程中选择蒸发结晶。但是,目前国内关于DNAN的文献大多集中在合成方向^[9-13],关于其结晶的研究很少,研究蒸发结晶过程对于优化结晶工艺及指导DNAN的生产具有重要意义。

键解离能(BDE)常用于预测物质的反应特性和评估物质的热稳定性^[14-20]。AB键的BDE指的是0 K时AB键断裂形成A自由基和B自由基(见式(1))时所需要的能量 $D_0(\text{AB})$,它是通过298 K下AB键断裂形成A自由基和B自由基的BDE($DH_{298}(\text{AB})$)计算的。根据定义, $DH_{298}(\text{AB})$ 等于式(1)的反应焓变($\Delta_{\text{rxn}}H_{298}$), $\Delta_{\text{rxn}}H_{298}$ 通过式(2)计算。



$$\Delta_{\text{rxn}}H_{298} = \Delta_f H_{298}(\text{A}) + \Delta_f H_{298}(\text{B}) -$$

$$\Delta_f H_{298}(\text{AB}) = DH_{298}(\text{AB}). \quad (2)$$

本文主要研究工作包括:建立DNAN高效液相色谱(HPLC)分析方法;采用HPLC法监测DNAN的蒸发结晶过程,研究不同体系DNAN、

DNCB和DNP含量的变化趋势和对DNAN得率和纯度的影响;采用Gaussian 16 C. 01软件计算DNAN、DNCB和DNP的BDE,进而解释蒸发结晶过程中其质量分数的变化趋势。

1 HPLC方法的建立

1.1 仪器与试剂

DNCB、DNAN和DNP购自上海泰坦科技有限公司,纯度大于99%(质量分数);色谱甲醇、色谱乙腈、工业甲醇和氢氧化钠购自天津化学试剂有限公司,纯度大于99.5%(质量分数)。

HPLC购自大连依利特有限公司,分析天平购自梅特勒-托利多有限公司,烧瓶购自上海泰坦科技有限公司,电热恒温水浴锅购自巩义市予华仪器有限公司,紫外分光光度计购自尤尼柯(上海)仪器有限公司。

1.2 HPLC分析方法参数

离子抑制色谱法(ISC)可以通过调节流动相的pH抑制样品组分的解离,增加在固定相中的溶解度^[21]。十八烷基硅烷键合相(ODS)具备良好的疏水性、稳定性和重现性,选择Hypersil ODS2色谱柱作为固定相。分别称取10 mg的DNCB、DNAN和DNP,经色谱乙腈溶解后得到混合样品溶液。

1) 紫外检测波长的选择:使用紫外分光光度计对混合样品在190~1100 nm内进行全波长扫描,结果见图1。混合样品的最大吸收波长为230 nm,故

选择 230 nm 作为 HPLC 分析的紫外检测波长。

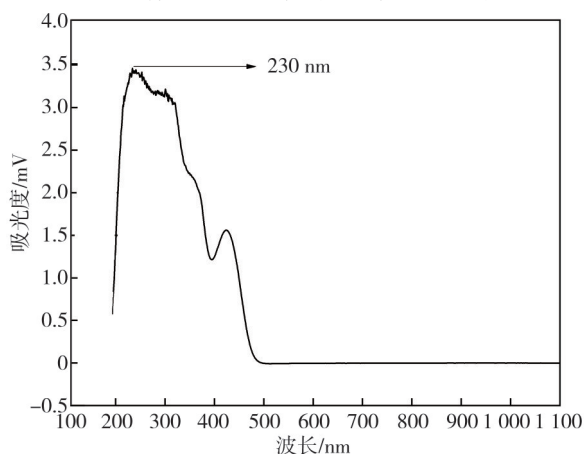
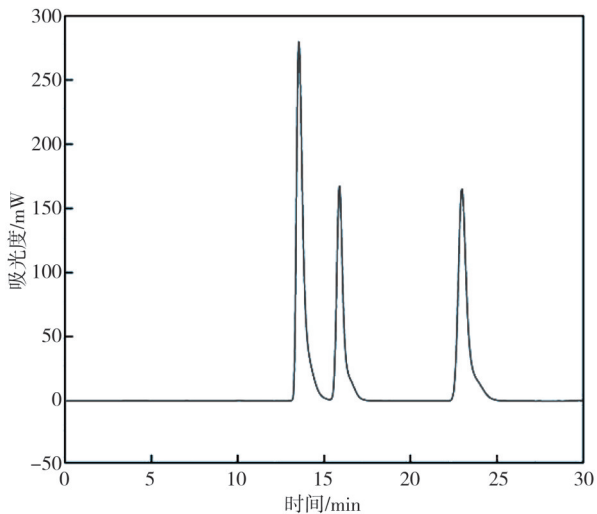


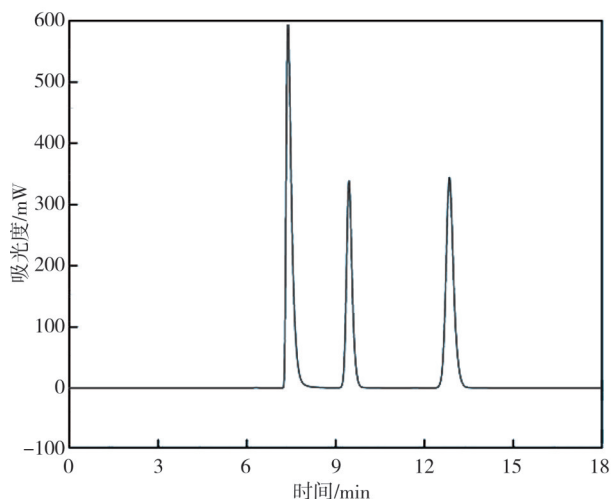
图 1 混合样品的全波长扫描

Fig. 1 Full wavelength scanning of mixed sample

2) 流动相体系的选择: 反相色谱法中通常由甲醇、乙腈等极性溶剂与基础溶剂水组成二元或多元流动相。流动相体系选择甲醇/0.05% 甲酸水溶液和乙腈/0.05% 甲酸水溶液, 紫外检测波长 230 nm、流动相比例 50/50、流动相流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、进样量 $10 \mu\text{L}$ 、柱温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 对混合样品进行 HPLC 分析, 结果见图 2。混合样品在甲醇/0.05% 甲酸水溶液体系中出现 3 个吸收峰, 但存在略微拖尾的现象且峰 1 和峰 2 有连接, 保留时间分别为 13.5, 15.9 和 23.0 min, 吸收强度为 $100 \sim 300 \text{ mW}$ 。混合样品在乙腈/0.05% 甲酸水溶液体系中出现 3 个吸收峰, 峰形美观且无相连情况, 保留时间分别为 7.4, 9.5 和 12.8 min, 吸收强度为 $200 \sim 600 \text{ mW}$ 。对比两种体系, 后者分离效果明显, 分离效率高, 吸收强度大, 故选择乙腈/0.05% 甲酸水溶液作为 HPLC 分析的流动相体系。



(a) 甲醇/0.05%甲酸水溶液

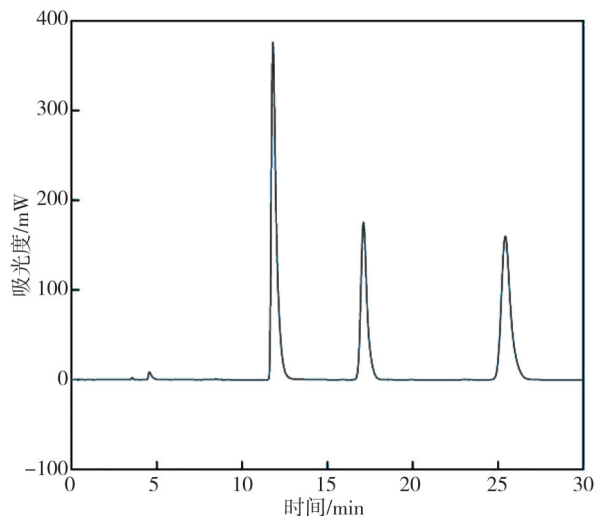


(b) 乙腈/0.05%甲酸水溶液

图 2 不同流动相体系中的 HPLC 图

Fig. 2 HPLC in different mobile phase systems

3) 流动相比比例的选择: 流动相应该对混合样品具有足够的溶解能力, DNAN、DNCB 和 DNP 为有机物, 易溶于有机溶剂, 流动相比比例中水的含量不宜过高。流动相比比例选择 $V(\text{乙腈})/V(0.05\% \text{ 甲酸水溶液}) = 40/60, 50/50, 60/40$ 和 $70/30$, 紫外检测波长 230 nm、流动相流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、进样量 $10 \mu\text{L}$ 、柱温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 对混合样品进行 HPLC 分析, 结果见图 3。混合样品在 40/60 中出现明显的 3 个吸收峰, 保留时间分别为 11.8, 17.1 和 25.4 min, 分离时间较长; 混合样品在 50/50 中出现明显的 3 个吸收峰, 峰形美观且无相连情况, 保留时间分别为 7.4, 9.5 和 12.8 min, 分离时间适中; 混合样品在 60/40 中出现 3 个明显的吸收峰, 但峰 1 和峰 2 有连接; 混合样品在 70/30 中仅出现 2 个吸收峰, 说明混合样品中极性较大的 2 种物质同时出峰, 未达到理想的分离效果。



(a) $V(\text{乙腈})/V(0.05\% \text{ 甲酸水溶液}) = 40/60$

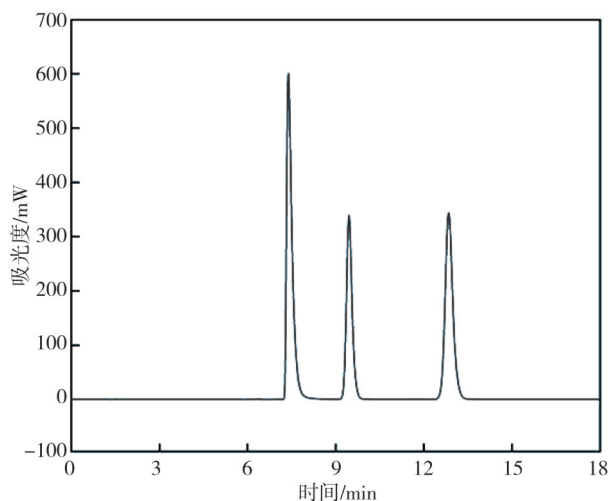
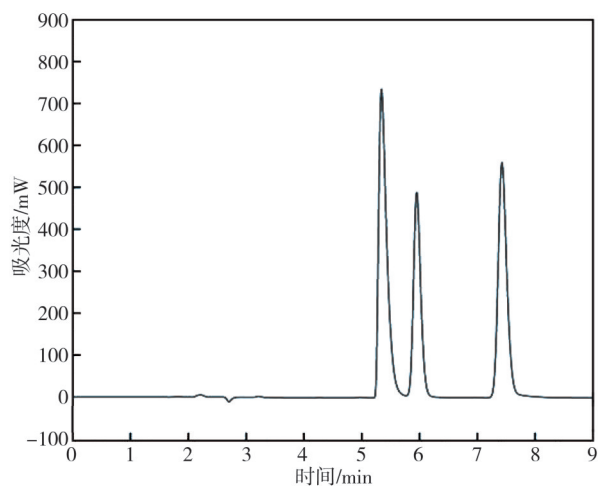
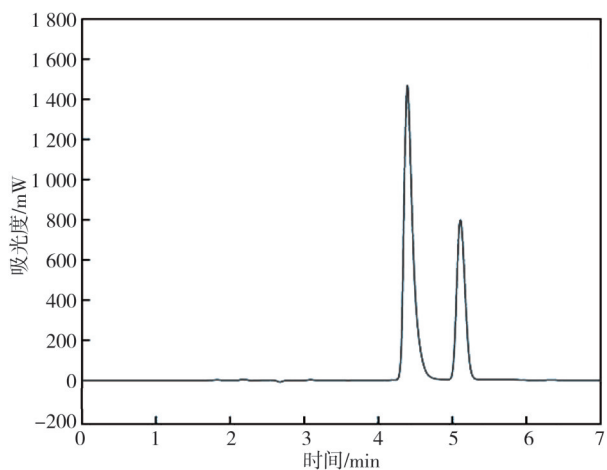
(b) $V(\text{乙腈})/V(0.05\% \text{甲酸水溶液})=50/50$ (c) $V(\text{乙腈})/V(0.05\% \text{甲酸水溶液})=60/40$ (d) $V(\text{乙腈})/V(0.05\% \text{甲酸水溶液})=70/30$

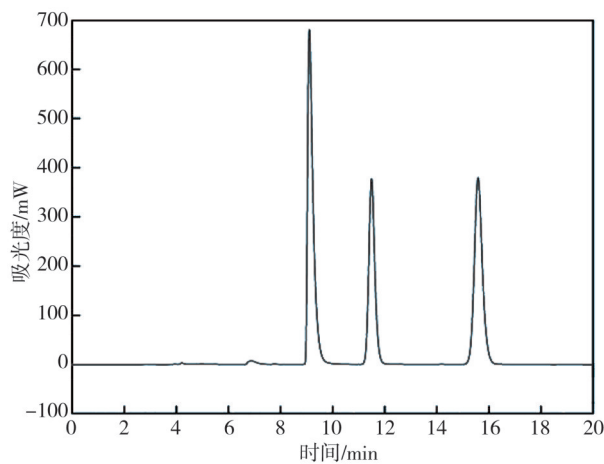
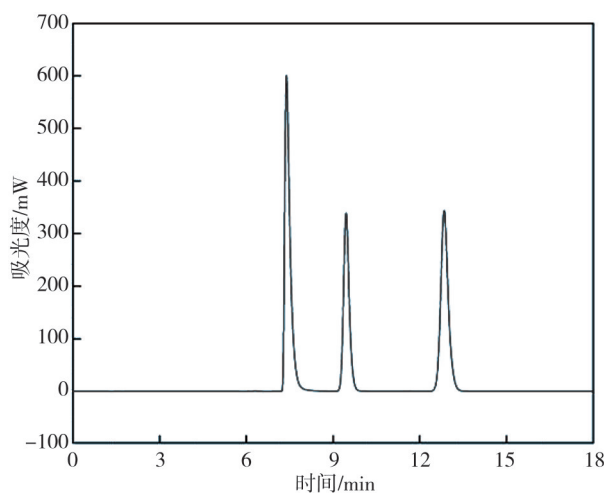
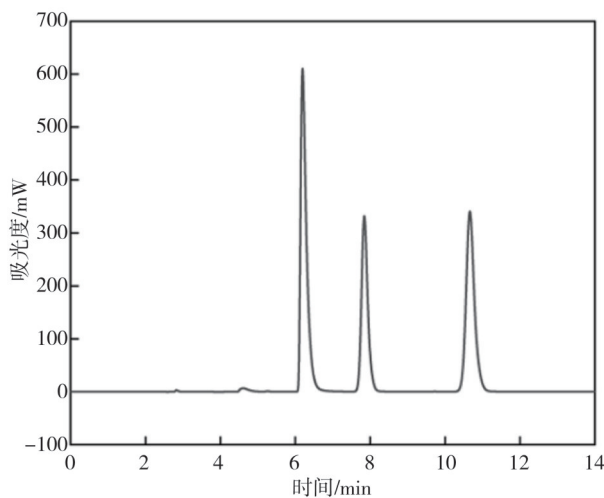
图3 不同流动相比比例中的HPLC图

Fig. 3 HPLC in different mobile phase ratios

根据分离效果和分离效率,选择 $V(\text{乙腈})/V(0.05\% \text{甲酸水溶液})=50/50$ 作为HPLC分析的流动相比比例。

4) 流动相流速的选择: 流动相流速对HPLC

分析有较大的影响,流动相流速选择 $0.8, 1.0, 1.2$ 和 $1.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,紫外检测波长 230 nm 、流动相比比例 $V(\text{乙腈})/V(0.05\% \text{甲酸水溶液})=50/50$ 、进样量 $10 \mu\text{L}$ 、柱温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,对混合样品进行HPLC分析,结果见图4。

(a) $0.8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (b) $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (c) $1.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

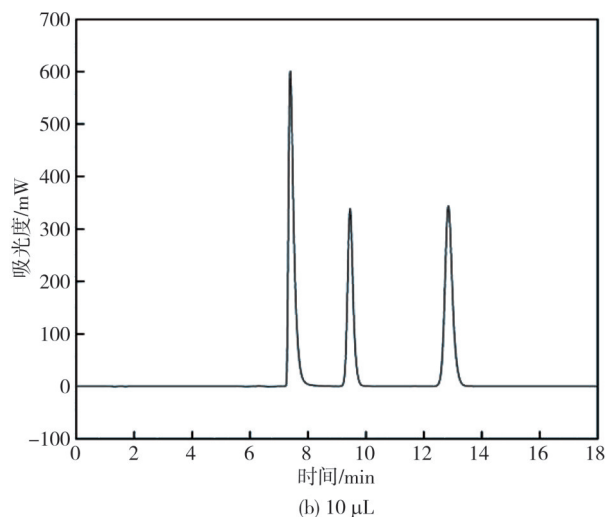
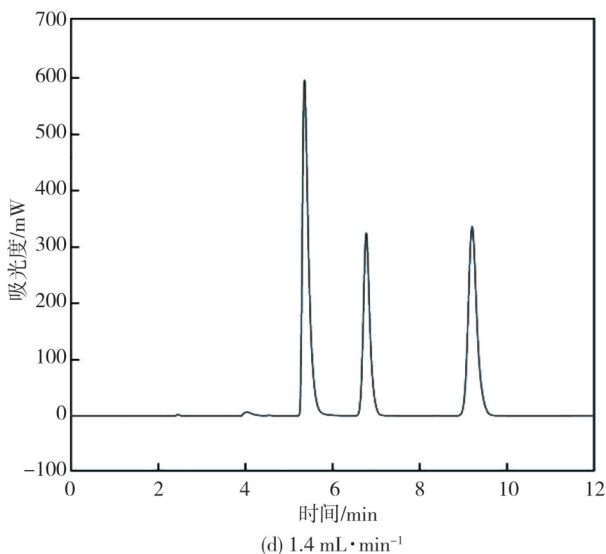


图 4 不同流动相流速中的 HPLC 图

Fig. 4 HPLC in different mobile phase flow rates

混合样品选择 0.8, 1.0, 1.2 和 1.4 mL·min⁻¹ 均出现明显的 3 个吸收峰, 峰形美观且无相连情况, 峰宽和分离时间随流动相流速的升高逐渐降低, 柱压随流动相流速的升高逐渐升高, 柱压过高对色谱柱的损害增大。分离效率相近的情况下选择 1.0 mL·min⁻¹ 作为 HPLC 分析的流动相流速。

5) 进样量的选择: 进样量对 HPLC 分析有较大的影响, 进样量选择 5, 10, 15 和 20 μL, 紫外检测波长 230 nm、流动相比比例 $V(\text{乙腈})/V(0.05\% \text{ 甲酸水溶液})=50/50$ 、流动相流速 1.0 mL·min⁻¹、柱温 25 °C, 对混合样品进行 HPLC 分析, 结果见图 5。混合样品选择 5, 10, 15 和 20 μL 均出现明显的 3 个吸收峰, 且无相连情况, 进样量 5 μL 时吸收强度明显低于进样量 10, 15 和 20 μL; 同时, 且分离时间和柱压不随进样量改变而改变。根据分离效果, 选择 10 μL 作为后续所有 HPLC 实验的进样量。

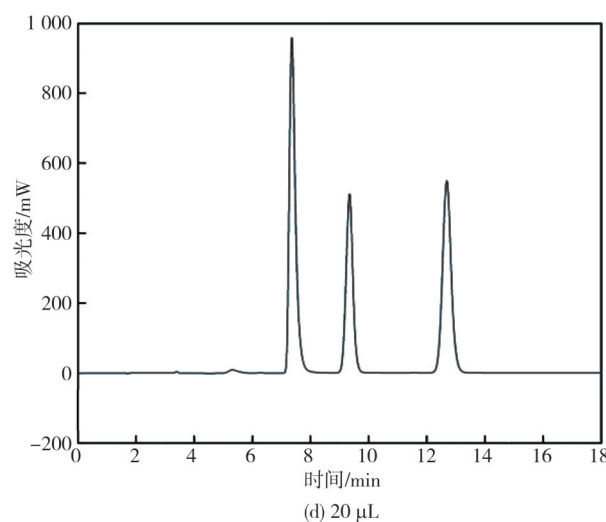
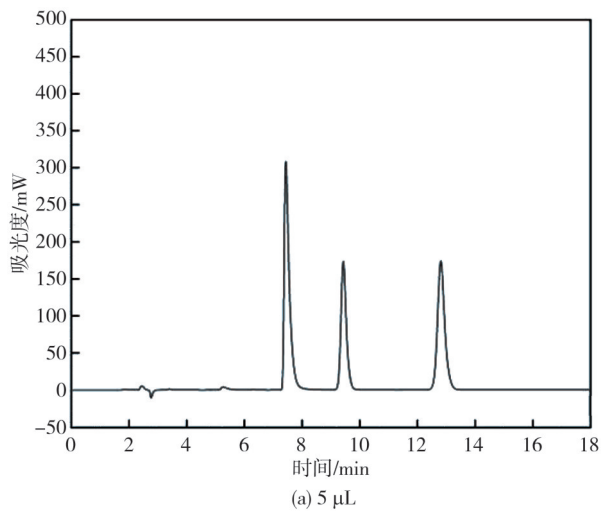


图 5 不同进样量的 HPLC 图

Fig. 5 HPLC at different injection volumes

将 DNP、DNAN 和 DNCB 分别进行 HPLC 分析, 保留时间分别为 7.4, 9.5 和 12.8 min (HPLC 图见图 6)。

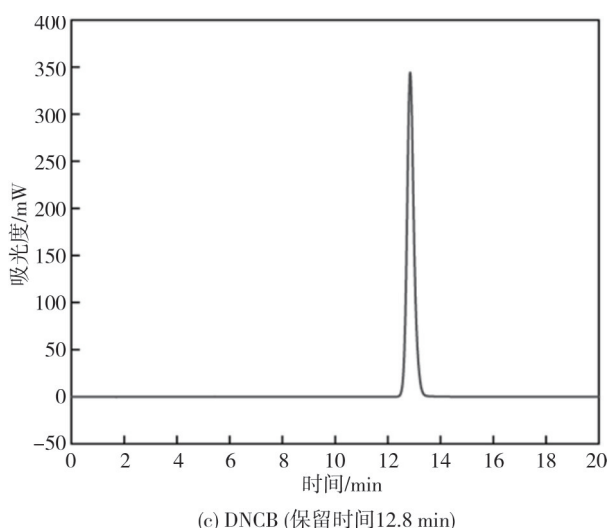
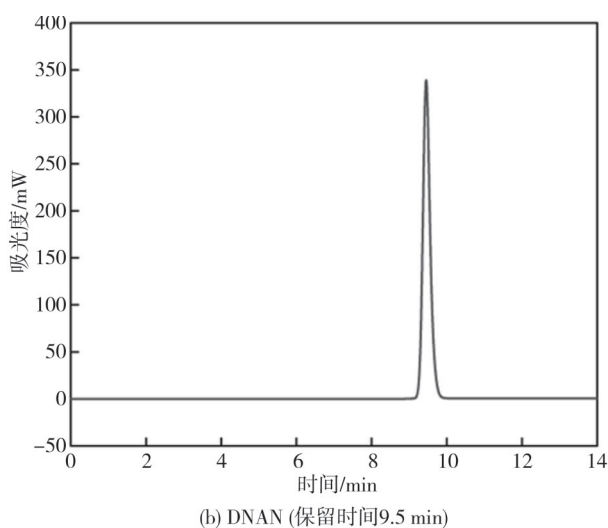
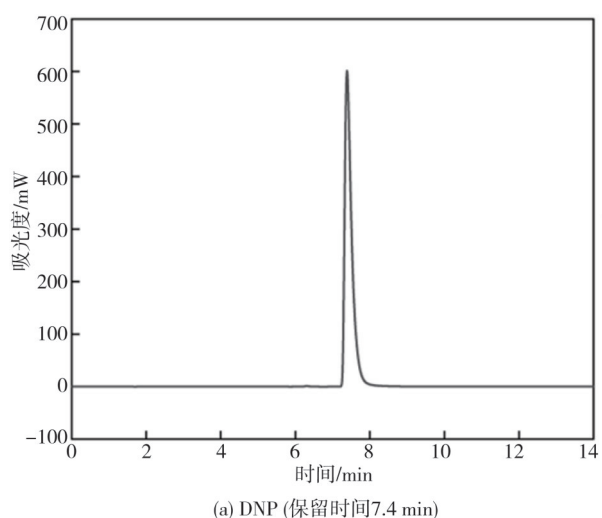


图6 DNP、DNAN和DNCB的HPLC图

Fig. 6 HPLC of DNP, DNAN and DNCB

综上, DNAN的HPLC分析方法采用紫外检测波长230 nm, 流动相比例 $V(\text{乙腈})/V(0.05\% \text{ 甲酸}$

水溶液)=50/50, 流动相流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 $10 \mu\text{L}$, 柱温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 DNAN蒸发结晶过程的HPLC法监测实验

2.1 实验过程

1) 碱性体系。

将5 g DNCB和30 mL甲醇加入烧瓶中, 升温至 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 使DNCB全部溶解, 将3.47 g 30% NaOH溶液与5 mL甲醇混合均匀后缓慢滴加到烧瓶中。在滴加过程中DNAN固体开始逐渐析出, 反应体系为固液两相共存状态, 滴加结束后取样品1(采用机械搅拌维持体系均匀性, 样品为固液两相混合物), 监测体系pH为 9.0 ± 0.2 ; 保温30 min取样品2; 保温60 min取样品3; 升温至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 取样品4; 调节体系pH=9取样品5; 蒸发甲醇过程中体系的温度为 $68 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$, 蒸发时间约为25 min, 每隔5 min分别取样品6, 7, 8, 9, 10, 直至甲醇全部蒸出。

2) 中性体系。

采用与样品1~4相同的步骤; 用稀盐酸调节pH=7取样品5; 蒸发甲醇过程中每隔5 min分别取样品6, 7, 8, 9, 10, 直至甲醇全部蒸出。

3) 酸性体系。

采用与样品1~4相同的步骤; 用稀盐酸调节pH=5取样品5; 蒸发甲醇过程中每隔5 min分别取样品6, 7, 8, 9, 10, 直至甲醇全部蒸出。

4) 甲醇全部蒸发的判定方法。

实时监测体系状态变化, 当观察到初始加入的35 mL甲醇经蒸发后烧瓶质量减小至恒重, 固体产物由亮黄色转变为淡黄色, 固体表面无可见液膜且呈现干燥颗粒状, 冷凝管末端无馏分滴落持续5 min时, 即判定甲醇已完全蒸出。

5) HPLC分析。

采用DNAN的HPLC分析方法分别对碱性体系、中性体系和酸性体系下得到的样品1~10进行HPLC分析。

2.2 实验结果与讨论

样品1~10在碱性、中性和酸性体系蒸发结晶过程中的HPLC分析结果见表1, 根据表1数据绘制DNP、DNAN和DNCB在不同体系下蒸发结晶

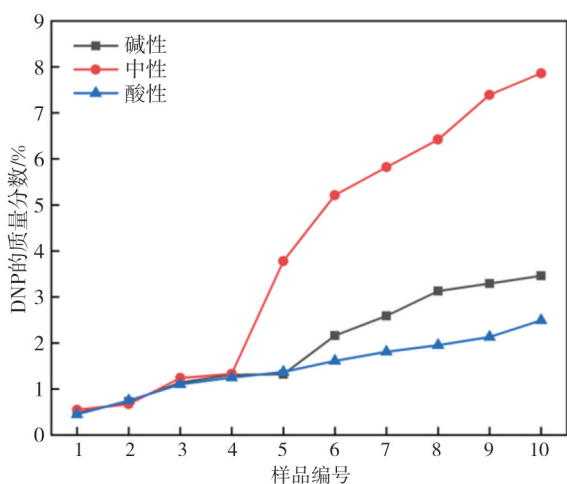
过程中质量分数的变化趋势图如图 7 所示。

表 1 不同体系蒸发结晶过程的 HPLC 结果

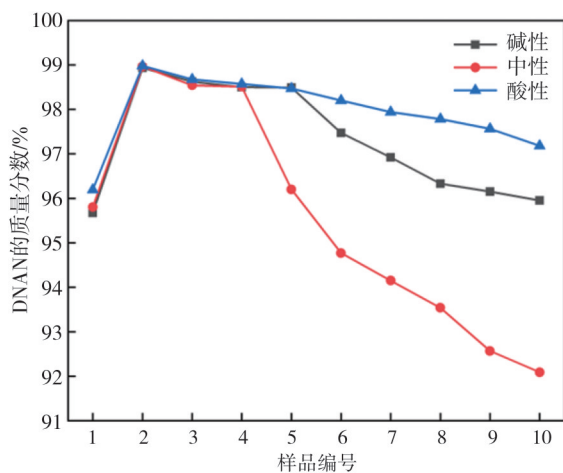
Tab. 1 HPLC of evaporation crystallization processes in different reaction systems

样品 编号	$\omega(\text{DNP})/\%$			$\omega(\text{DNAN})/\%$			$\omega(\text{DNCB})/\%$		
	碱性	中性	酸性	碱性	中性	酸性	碱性	中性	酸性
1	0.48	0.55	0.45	95.67	95.80	96.19	3.85	3.66	3.36
2	0.73	0.67	0.75	98.93	98.96	98.98	0.34	0.37	0.27
3	1.14	1.24	1.10	98.62	98.54	98.67	0.23	0.22	0.23
4	1.31	1.33	1.25	98.50	98.51	98.57	0.19	0.16	0.19
5	1.32	3.78	1.37	98.49	96.20	98.47	0.19	0.02	0.16
6	2.16	5.21	1.61	97.47	94.77	98.20	0.37	0.03	0.19
7	2.59	5.82	1.81	96.92	94.15	97.94	0.49	0.03	0.25
8	3.13	6.42	1.95	96.33	93.54	97.78	0.54	0.04	0.28
9	3.29	7.39	2.13	96.15	92.57	97.56	0.56	0.05	0.31
10	3.46	7.86	2.49	95.95	92.09	97.18	0.59	0.05	0.33

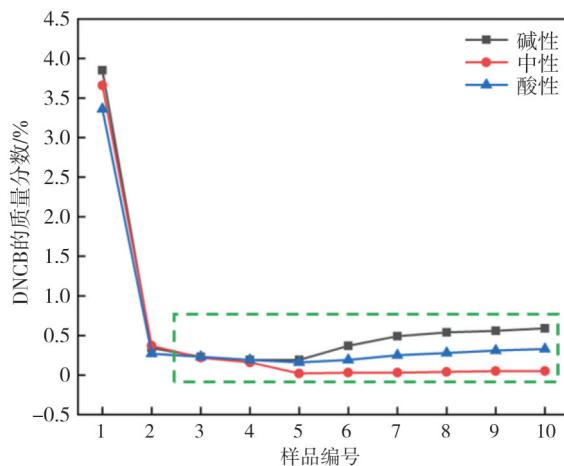
由表 1 和图 7 可知,滴加 NaOH 溶液结束后体系为碱性, DNP 的质量分数为 0.4%~0.6%, DNAN 的质量分数为 95.6%~96.2%, DNCB 的质量分数为 3.3%~3.9%。



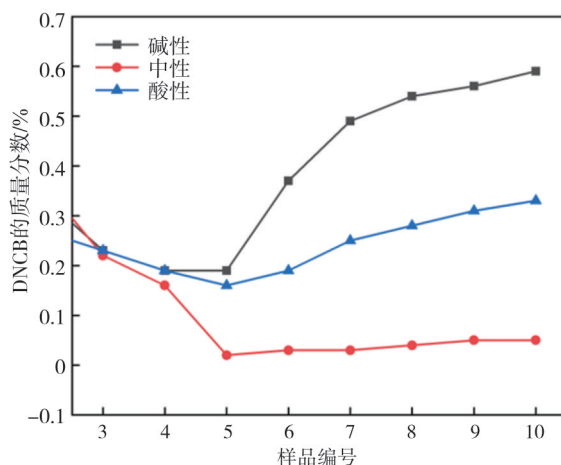
(a) DNP



(b) DNAN



(c) DNCB



(d) 图(c)中绿色方框部分的放大图

图 7 蒸发结晶过程中 DNP、DNAN 和 DNCB 的变化趋势图
Fig. 7 The variation trend of DNP, DNAN and DNCB during the evaporation and crystallization processes

保温 0~30 min 过程中, DNP 的质量分数增加到 0.6%~0.9%, DNAN 的质量分数增加到 98.6%~99.0%, DNCB 的质量分数降低到 0.2%~0.5%, 表明 DNCB 在该过程中大量转化为 DNAN, 少量转化为 DNP, DNCB 合成 DNAN 的反应机理是 $-\text{OCH}_3$ 作为亲核试剂取代 DNCB 中的 $-\text{Cl}$, 同时溶液中的 OH^- 可作为亲核试剂取代 $-\text{Cl}$ 生成少量副产物 DNP。保温 30~60 min 过程中, DNP 的质量分数增加到 1.1%~1.3%, DNAN 的质量分数略微降低到 98.5%~98.7%, DNCB 的质量分数降低到 0.2%~0.3%, 表明在该过程中存在微量 DNCB 转化为 DNP, 少量 DNAN 转化为 DNP 的现象, 即存在 OH^- 取代 $-\text{Cl}$ 生成 DNP 和 OH^- 取代 DNAN 中的 $-\text{OCH}_3$ 生成 DNP 的过程。升温至 70 °C 过程中, DNP 的质量分数增加到 1.2%~1.4%, DNAN 的质量分数略微降低到 98.5%~98.6%, DNCB 的质量分数降低到

0.15%~0.20%，表明升高温度利于—Cl被取代转化，在该过程中存在微量DNAN转化为DNP，少量DNAN转化为DNP的现象，即存在OH⁻取代—Cl生成DNP和OH⁻取代DNAN中的—OCH₃生成DNP的过程。上述4个阶段均在初始pH=9的碱性体系中进行，各阶段体系pH保持稳定，因此实验现象具有一致性。

碱性体系中DNP、DNAN和DNANCB的质量分数分别为1.32%，98.49%和0.19%；调节体系为中性后DNP、DNAN和DNANCB的质量分数分别为3.78%，96.20%和0.02%；调节体系为酸性后DNP、DNAN和DNANCB的质量分数分别为1.37%，98.47%和0.16%。以上结果表明，在调节体系为中性 and 酸性过程中，DNP的质量分数增加而DNAN和DNANCB的质量分数减少。蒸发甲醇过程中，碱性体系中DNP和DNANCB的质量分数逐渐增加至3.46%和0.59%，DNAN的质量分数逐渐减少至95.95%；中性体系中DNP的质量分数逐渐增加，最高为7.86%，DNANCB的质量分数也呈现增加趋势但仅为0.05%，DNAN的质量分数逐渐减少至92.09%；酸性体系中DNP和DNANCB的质量分数逐渐增加至3.19%和0.32%，DNAN的质量分数逐渐减少至96.48%。随着蒸发的进行，甲醇和水的质量分数持续减少，NaCl和OH⁻的质量浓度持续增加，所以在蒸发体系中OH⁻和Cl⁻取代了—OCH₃，发生了水解反应和醚化反应逆反应。

从滴加结束到蒸发结束的过程中，物质质量分数排序为DNAN>DNP>DNANCB；在该体系(甲醇溶液)中，亲核试剂的亲核性排序为OCH₃⁻>OH⁻>Cl⁻。OCH₃⁻亲核性最强，这是因为氧原子电荷高度集中，甲氧基的推电子效应增强了氧原子的电子密度；OH⁻次之是因为氧原子电荷高度集中，且无推电子效应基团；Cl⁻最弱是因为氯原子体积大，电荷分布广。

在碱性、中性和酸性体系下，DNP的质量分数均呈现逐渐升高的趋势，说明DNAN蒸发结晶过程中都会发生水解反应，但反应程度存在显著差异，碱性和酸性体系下水解反应程度相对较低，而中性条件下水解反应最为明显。DNP质量分数增加的排序为中性>碱性>酸性，分析原因如下：在中性体系中，由于DNAN分子中两个硝基的强吸电子作用，芳环上的—OCH₃容易被取代，H₂O作为亲核试剂加成到DNAN芳环上的亲电位点，发生水解反应生成DNP和CH₃OH；但H₂O亲核性较弱，反应通常较慢，而在蒸发浓缩过程中，高温和局部高浓度都可能加

速副反应。在酸性体系中，H₂O仍是主要亲核试剂，但H⁺会质子化—OCH₃的氧原子，形成—O⁺CH₃使芳环上电子云密度降低，更难与H₂O发生加成反应，使水解反应变慢。在碱性体系中，OH⁻是强亲核试剂，理论上更容易加成到DNAN芳环上的亲电位点生成DNP，但实验结果表明碱性中的DNP比中性中的少，原因可能是OH⁻更倾向于与CH₃OH结合而非直接与DNAN发生反应；生成的DNP在碱性条件下可能进一步去质子化形成酚氧负离子，抑制了DNP的积累。综上，中性环境最有利于DNP的生成，而酸性和碱性体系通过不同机制抑制了水解反应的发生。

在碱性、中性和酸性体系下均存在DNAN向DNANCB转化的逆反应现象，说明DNAN蒸发结晶过程中都会发生醚化反应逆反应，但不同体系中醚化反应逆反应的程度存在显著差异。碱性和酸性体系下逆反应程度较为明显，而中性体系下几乎不发生。DNANCB质量分数增加的排序为碱性>酸性>中性，分析原因如下：DNAN苯环上的两个硝基具有强吸电子作用，使得与甲氧基相连的芳环碳因缺电子而显示为正电性，易受到体系中亲核试剂Cl⁻的攻击，且在蒸发甲醇过程中温度升高可能加快反应速率，Cl⁻质量浓度升高促进了醚化反应逆向反应，甲醇作为极性溶剂原本可稳定CH₃O⁻，但其蒸发后，CH₃O⁻的稳定性下降，更易被Cl⁻取代。在碱性体系中，蒸发过程中OH⁻和Cl⁻的质量浓度升高且OH⁻的亲核性大于Cl⁻，但OH⁻更倾向于与CH₃OH结合而非直接与DNAN发生反应，所以Cl⁻与DNAN芳环上的碳正离子发生反应，故醚化反应逆反应最明显。在酸性体系中，H⁺会质子化—OCH₃的氧原子，形成—O⁺CH₃使芳环上电子云密度降低，使其更难与Cl⁻发生加成反应，所以醚化反应逆反应程度降低。在中性体系中，OH⁻是主要的亲核试剂，且无OH⁻和H⁺催化，醚化反应逆反应几乎不发生。

根据HPLC分析结果得到DNAN蒸发结晶过程中的物质变化及反应示意图，如图8所示。

对蒸发结晶后的产品进行洗涤、干燥，并在室温下培养得到淡黄色晶体，对晶体进行X射线单晶衍射和熔点表征。实验结果表明：熔点为94.52℃(见图9)；主要晶胞参数为monoclinic, $P2_1/n$, $a=0.86354(4)$ nm, $b=1.26457(5)$ nm, $c=1.52954(6)$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=97.175(2)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1.65719(12)$ nm³, $Z=8$ (见图10)；产物的熔点与晶胞参数均与 α -DNAN的标准数据一致，上述表征结果证实所获产品为 α -DNAN^[11]。

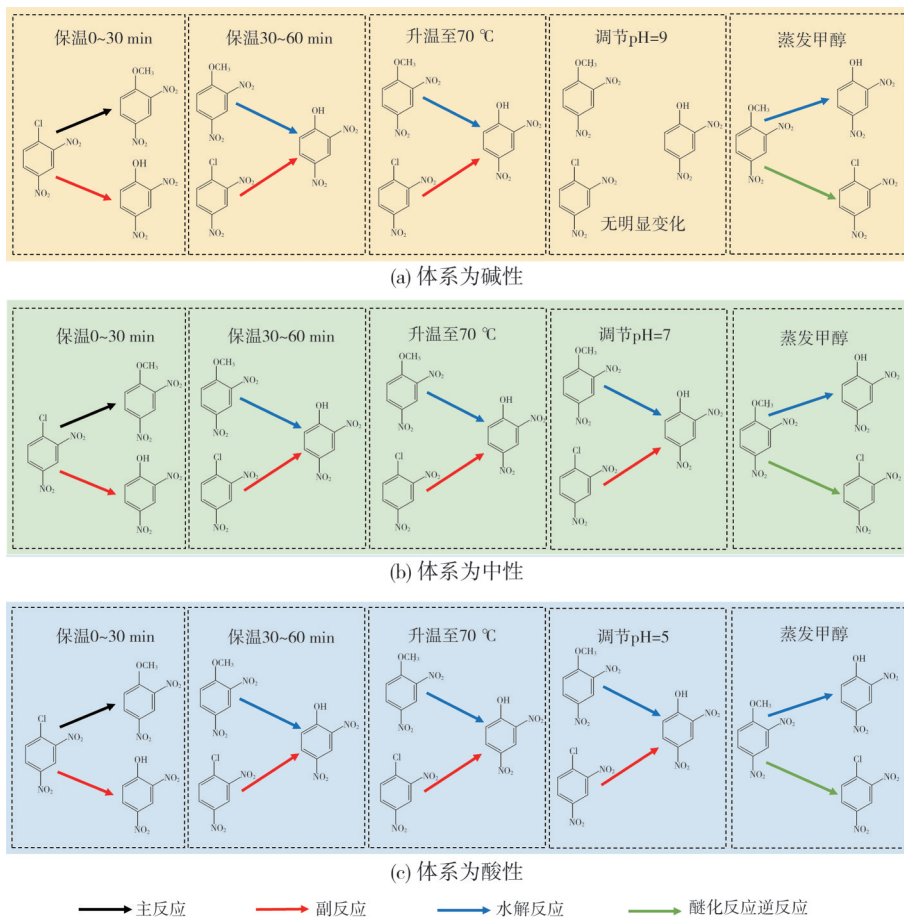


图 8 蒸发结晶过程中的物质变化及反应示意图

Fig. 8 Schematic diagram of material changes and reactions during evaporation crystallization

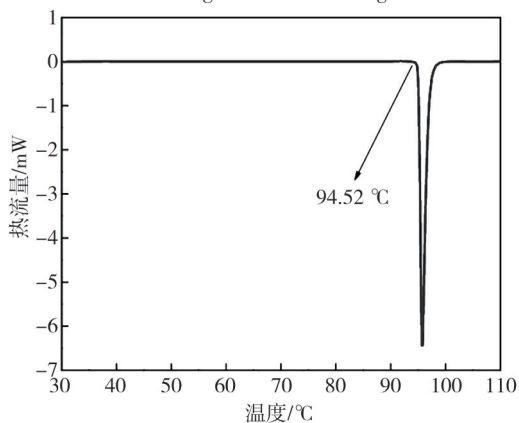


图 9 α -DNAN 的热流曲线

Fig. 9 Heat flow curve of α -DNAN

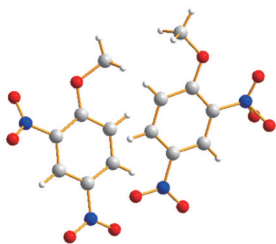


图 10 α -DNAN 的分子结构图

Fig. 10 Molecular structure diagram of α -DNAN

3 键解离能的计算

3.1 计算方法

假设分子在蒸发过程中从特定位置断键形成 2 个自由基, 通过分子的标准生成焓和 2 个自由基的生成焓计算 DNAN、DNCB 和 DNP 分子的特定位置化学键的 BDE。

计算细节: 优化 DNAN 分子和 $\cdot\text{OCH}_3$ 、 $\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$ 的结构, 通过 Gaussian 16 C. 01 软件内嵌 M026X 泛函方法 aug-cc-pvtz 基组计算 DNAN 的标准生成焓和 $\cdot\text{OCH}_3$ 、 $\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$ 的生成焓。同理, 计算 DNCB 的标准生成焓和 $\cdot\text{Cl}$ 、 $\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$ 的生成焓; 计算 DNP 的标准生成焓和 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$ 的生成焓。(单位换算: $1 \text{ a. u.} = 2625.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

Gaussian 计算中的能量收敛阈值为 10^{-6} Hartree; 频率分析采用默认的解析二阶导数方法, 所有计算均通过振动频率分析确认过渡态和极小点的可靠性。Gaussian 计算中的频率分析参数列于表 2~表 8。

表2 DNAN分子的频率分析参数

Tab. 2 Frequency analysis parameters of DNAN molecule

DNAN分子			DNAN分子			DNAN分子		
模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)
1	49.59	0.613 3	19	703.49	26.281 6	37	1 354.00	143.388 0
2	53.95	0.417 6	20	739.85	33.294 8	38	1 452.50	449.148 1
3	79.06	0.104 4	21	794.17	35.412 5	39	1 461.78	74.777 3
4	123.07	2.960 6	22	810.96	2.278 0	40	1 472.77	98.843 9
5	155.97	5.395 6	23	825.20	3.403 2	41	1 485.30	6.472 6
6	165.69	3.507 5	24	864.46	20.068 3	42	1 511.13	11.814 4
7	202.69	0.594 8	25	875.49	28.059 2	43	1 514.70	17.116 1
8	263.62	0.067 1	26	962.14	33.385 8	44	1 552.54	115.245 7
9	309.48	2.238 7	27	972.55	10.224 5	45	1 643.28	78.216 6
10	322.64	0.493 0	28	1 004.60	0.208 6	46	1 661.64	66.065 9
11	347.06	0.763 5	29	1 082.44	22.344 7	47	1 697.87	271.970 4
12	382.10	0.986 7	30	1 112.16	98.690 8	48	1 707.58	459.321 9
13	409.68	1.579 9	31	1 172.33	34.881 5	49	3 056.89	29.560 8
14	478.80	0.175 6	32	1 182.35	2.294 5	50	3 126.07	15.763 3
15	531.74	4.110 9	33	1 183.71	20.620 3	51	3 189.92	6.469 3
16	547.23	4.160 2	34	1 216.96	4.677 7	52	3 244.30	3.504 8
17	627.35	0.384 1	35	1 281.83	7.548 2	53	3 255.06	22.050 4
18	654.77	15.155 0	36	1 345.16	162.445 8	54	3 258.66	3.915 5

表3 DNCB分子的频率分析参数

Tab. 3 Frequency analysis parameters of DNCB molecule

DNCB分子			DNCB分子			DNCB分子		
模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)
1	50.73	0.043 5	15	618.85	11.225 4	29	1 199.62	29.821 4
2	52.52	0.383 3	16	677.12	6.277 1	30	1 273.57	8.037 1
3	88.75	3.004 4	17	715.10	15.268 6	31	1 332.05	6.381 8
4	147.45	1.889 1	18	778.78	22.502 0	32	1 445.35	11.763 7
5	166.21	3.930 2	19	784.90	35.508 4	33	1 458.12	369.108 8
6	216.44	0.195 8	20	812.04	0.606 6	34	1 470.22	120.653 5
7	281.89	1.487 4	21	874.52	32.065 6	35	1 514.43	25.076 6
8	317.21	0.176 6	22	878.20	11.640 4	36	1 646.02	91.571 9
9	337.21	0.722 6	23	956.96	43.087 7	37	1 660.07	25.147 5
10	373.92	0.678 3	24	961.98	10.638 0	38	1 699.35	260.120 7
11	430.11	1.032 4	25	1 007.61	0.058 7	39	1 710.87	347.171 6
12	494.97	5.195 2	26	1 078.68	64.013 9	40	3 238.46	1.474 0
13	542.45	3.717 2	27	1 136.42	7.858 8	41	3 252.61	9.430 7
14	549.64	13.217 3	28	1 162.67	2.535 3	42	3 254.77	23.852 4

表4 DNP分子的频率分析参数

Tab. 4 Frequency analysis parameters of DNP molecule

DNP分子			DNP分子			DNP分子		
模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)
1	54.00	0.158 2	16	705.15	16.512 8	31	1 309.96	123.502 4
2	65.95	0.273 4	17	739.04	46.226 9	32	1 336.68	22.557 2
3	122.96	3.162 4	18	749.83	69.624 3	33	1 394.90	149.510 6
4	163.83	2.206 1	19	793.50	37.689 4	34	1 436.10	104.753 0
5	175.41	3.874 1	20	819.69	5.093 2	35	1 453.77	374.962 4
6	311.42	4.328 2	21	849.80	1.989 3	36	1 494.84	144.408 1
7	314.75	0.160 1	22	880.73	25.275 1	37	1 546.28	120.511 5
8	357.82	0.010 6	23	880.98	19.595 7	38	1 645.73	35.610 9
9	371.35	6.461 9	24	961.93	25.921 4	39	1 651.70	37.923 0
10	435.78	1.750 5	25	972.07	9.676 0	40	1 701.56	490.771 9
11	442.79	0.155 6	26	1 013.62	0.001 0	41	1 713.39	246.297 9
12	531.91	2.675 4	27	1 093.87	53.826 8	42	3 233.92	0.592 0
13	534.39	8.916 9	28	1 147.36	16.236 7	43	3 248.89	7.729 1
14	591.01	7.122 3	29	1 168.79	107.313 1	44	3 258.21	25.145 3
15	656.60	14.571 5	30	1 235.31	64.330 1	45	3 544.67	343.698 7

表 5 DNAN 断键形成·C₆H₃N₂O₄ 的频率分析参数Tab. 5 Frequency analysis parameters of·C₆H₃N₂O₄ formed by broken-bond of DNAN

DNAN 断键形成的·C ₆ H ₃ N ₂ O ₄			DNAN 断键形成的·C ₆ H ₃ N ₂ O ₄			DNAN 断键形成的·C ₆ H ₃ N ₂ O ₄		
模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)
1	50.19	0.188 6	14	661.88	0.322 4	27	1 246.73	6.877 4
2	57.45	1.347 6	15	750.20	61.594 1	28	1 346.49	11.827 2
3	153.10	3.701 3	16	772.15	53.268 6	29	1 432.53	0.432 9
4	154.09	3.558 9	17	811.69	0.183 7	30	1 456.99	386.457 8
5	204.63	1.123 3	18	853.98	8.314 0	31	1 466.43	83.289 0
6	291.65	0.262 1	19	873.23	16.506 8	32	1 482.07	1.402 7
7	350.16	0.660 5	20	939.84	23.272 8	33	1 623.07	15.248 4
8	409.84	1.524 5	21	967.90	10.090 3	34	1 663.26	130.690 4
9	424.75	1.196 7	22	1 002.53	0.016 4	35	1 695.71	198.838 6
10	488.99	2.744 5	23	1 004.13	0.984 0	36	1 714.35	331.439 7
11	524.10	3.712 3	24	1 089.00	60.007 5	37	3 222.97	1.077 8
12	575.45	1.151 6	25	1 138.43	9.842 5	38	3 246.31	9.177 8
13	656.20	5.727 0	26	1 194.74	1.606 6	39	3 251.48	27.167 7

表 6 DNCB 断键形成·C₆H₃N₂O₄ 的频率分析参数Tab. 6 Frequency analysis parameters of·C₆H₃N₂O₄ formed by broken-bond of DNCB

DNCB 断键形成的·C ₆ H ₃ N ₂ O ₄			DNCB 断键形成的·C ₆ H ₃ N ₂ O ₄			DNCB 断键形成的·C ₆ H ₃ N ₂ O ₄		
模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)
1	50.38	0.178 7	14	661.88	0.323 8	27	1 246.75	6.883 4
2	57.42	1.358 1	15	750.19	61.584 4	28	1 346.54	11.837 8
3	153.12	3.700 9	16	772.18	53.260 7	29	1 432.55	0.430 8
4	154.11	3.559 2	17	811.70	0.184 6	30	1 456.94	386.141 8
5	204.65	1.123 1	18	853.99	8.317 3	31	1 466.39	83.536 6
6	291.66	0.261 8	19	873.23	16.502 8	32	1 482.09	1.393 5
7	350.16	0.661 0	20	939.83	23.290 7	33	1 623.10	15.226 3
8	409.84	1.524 5	21	967.95	10.095 5	34	1 663.24	131.297 7
9	424.76	1.195 6	22	1 002.57	0.016 9	35	1 695.69	198.605 3
10	489.00	2.744 4	23	1 004.13	0.985 0	36	1 714.31	331.081 7
11	524.09	3.712 6	24	1 089.02	59.974 6	37	3 223.01	1.086 8
12	575.45	1.151 6	25	1 138.42	9.849 6	38	3 246.11	9.175 6
13	656.21	5.726 0	26	1 194.72	1.608 6	39	3 251.32	27.170 0

表 7 DNP 断键形成·C₆H₃N₂O₄ 的频率分析参数Tab. 7 Frequency analysis parameters of·C₆H₃N₂O₄ formed by broken-bond of DNP

DNP 断键形成的·C ₆ H ₃ N ₂ O ₄			DNP 断键形成的·C ₆ H ₃ N ₂ O ₄			DNP 断键形成的·C ₆ H ₃ N ₂ O ₄		
模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)	模式	频率/cm ⁻¹	红外强度/(km·mol ⁻¹)
1	50.12	0.170 9	14	661.86	0.322 5	27	1 246.75	6.877 3
2	57.17	1.365 1	15	750.19	61.591 9	28	1 346.54	11.829 0
3	153.10	3.703 9	16	772.14	53.270 0	29	1 432.57	0.416 5
4	154.06	3.558 9	17	811.68	0.184 8	30	1 457.05	386.264 0
5	204.60	1.121 6	18	853.97	8.313 0	31	1 466.49	83.462 9
6	291.63	0.262 0	19	873.24	16.504 2	32	1 482.10	1.404 0
7	350.15	0.660 5	20	939.85	23.309 1	33	1 623.09	15.171 5
8	409.85	1.523 8	21	967.89	10.090 3	34	1 663.34	130.802 8
9	424.74	1.196 6	22	1 002.55	0.016 7	35	1 695.84	198.437 5
10	488.98	2.743 6	23	1 004.13	0.983 1	36	1 714.42	331.845 8
11	524.09	3.710 8	24	1 089.03	59.998 1	37	3 223.01	1.081 4
12	575.44	1.151 5	25	1 138.44	9.846 3	38	3 246.25	9.178 3
13	656.21	5.726 9	26	1 194.75	1.609 0	39	3 251.49	27.158 5

表8 DNAN断键形成 $\cdot\text{OCH}_3$ 和DNP断键形成 $\cdot\text{OH}$ 的频率分析参数Tab. 8 Frequency analysis parameters of $\cdot\text{OCH}_3$ formed by broken-bond of DNAN and $\cdot\text{OH}$ formed by broken-bond of DNP

DNAN断键形成的 $\cdot\text{OCH}_3$		
模式	频率/ cm^{-1}	红外强度/ $(\text{km}\cdot\text{mol}^{-1})$
1	416.50	102.921 2
2	969.20	0.227 5
3	1 137.92	10.497 8
4	1 384.11	18.798 0
5	1 386.23	19.181 4
6	1 519.09	5.703 4
7	2 964.65	0.201 0
8	3 039.59	30.366 5
9	3 081.40	14.895 8
DNP断键形成的 $\cdot\text{OH}$		
模式	频率/ cm^{-1}	红外强度/ $(\text{km}\cdot\text{mol}^{-1})$
1	3 769.61	22.440 7

3.2 计算结果和讨论

DNAN、DNCB和DNP分子断裂成2个自由基的示意图见图11~图13, DNAN、DNCB和DNP的BDE特定化学键BDE的计算结果列于表9, 表9数据均为298.15 K下气态分子的计算结果。

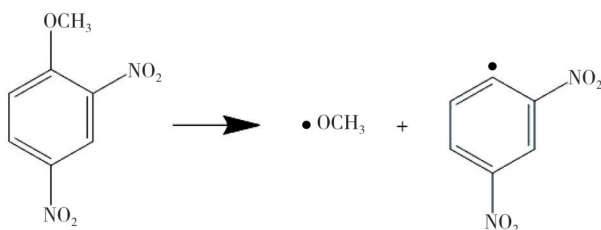


图11 DNAN断裂成2个自由基的示意图

Fig. 11 Schematic diagram of DNAN breaking into 2 free radicals

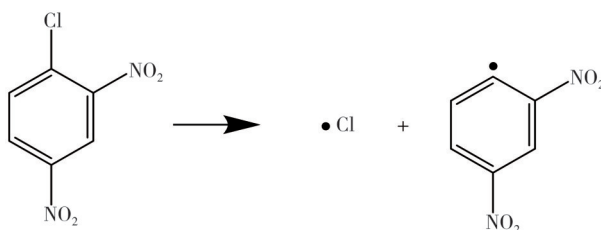


图12 DNCB断裂成2个自由基的示意图

Fig. 12 Schematic diagram of DNCB breaking into 2 free radicals

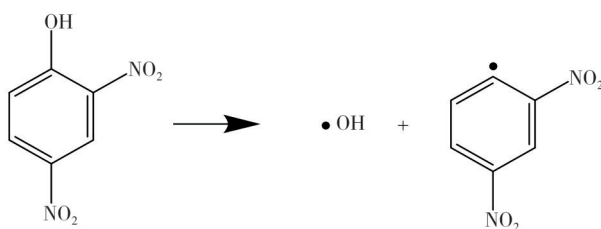


图13 DNP断裂成2个自由基的示意图

Fig. 13 Schematic diagram of DNP breaking into 2 free radicals

表9 DNAN、DNCB和DNP的键解离能

Tab. 9 BDE of DNAN, DNCB and DNP

物质名称	生成焓/a.u.	BDE/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
DNAN	-755.624 919	
$\cdot\text{OCH}_3$	-115.006 154	414.921
$\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$	-640.460 730	
DNCB	-1 100.745 934	
$\cdot\text{Cl}$	-460.141 208	378.061
$\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$	-640.460 730	
DNP	-716.374 983	
$\cdot\text{OH}$	-75.725 222	496.304
$\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$	-640.460 729	

由表9可知, 在保温30~60 min和升温至70 $^{\circ}\text{C}$ 过程中, 体系中存在大量DNAN、NaCl和 H_2O , 存在少量DNCB, DNCB分子中C-Cl的BDE和DNAN分子中C-OCH₃的BDE差距较小, 破坏上述C-Cl和C-OCH₃所需的能量相近, 结合HPLC结果中DNP质量分数增加的现象, 说明C-Cl和C-OCH₃发生了断裂, 生成了C-OH。在蒸发甲醇过程中体系中, -OCH₃的质量分数不断减少, -OH和-Cl的质量分数不断增加; 结合HPLC结果中DNAN的质量分数减少, DNCB和DNP的质量分数逐渐增加且DNP的质量分数高于DNCB的现象, 说明在蒸发甲醇过程中, C-OCH₃发生了断裂, 生成了C-OH和C-Cl, 但DNP分子中C-OH的BDE大于DNCB分子中C-Cl, C-OH不容易断裂而C-Cl易发生断裂, 所以蒸发甲醇结束时表现出DNCB和DNP的质量分数都呈现增加趋势, 且DNP的质量分数总是高于DNCB的质量分数。

4 结论

1) DNAN的HPLC分析方法参数: 紫外检测波长230 nm、流动相比比例 $V(\text{乙腈})/V(0.05\% \text{甲酸水溶液})=50/50$ 、流动相流速 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、进样量 $10 \mu\text{L}$ 、柱温 25°C 。

2) 在不同体系中, DNP和DNCB的质量分数均呈现增加趋势, 说明在蒸发甲醇过程中均会发生水解反应和醚化反应逆反应。DNP质量分数增加的排序为中性 $>$ 碱性 $>$ 酸性, DNCB质量分数增加的排序为碱性 $>$ 酸性 $>$ 中性。

3) DNP分子中C-OH的BDE大于DNCB分子中C-Cl和DNAN分子中的C-OCH₃。蒸发甲醇过程中C-OCH₃发生了断裂, 生成了C-OH和C-Cl, C-OH的BDE大于C-Cl, C-

OH不容易断裂而C—Cl易发生断裂,所以表现出DNCB和DNP质量分数都呈现增加趋势且蒸发结束时DNP的质量分数高于DNCB的现象。

参考文献:

- [1] RAVI P, BADGUJAR D M, GORE G M, et al. Review on melt cast explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36 (5): 393-403.
- [2] ZHANG R, GAO J, WANG J, et al. Evaluation of thermal hazards based on thermokinetic parameters of 2,4-dinitroanisole [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2022, 40 (4): 471-485.
- [3] 蒙君斐, 周霖, 曹同堂, 等. 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药研究进展[J]. *含能材料*, 2020, 28(1): 13-24.
MENG Junfeng, ZHOU Lin, CAO Tongtang, et al. Research progress of 2,4-dinitroanisole-based melt-cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020, 28(1): 13-24. (in Chinese)
- [4] TAKAHASHI H, TAMURA R. Low temperature phase transition induced biaxial negative thermal expansion of 2,4-dinitroanisole [J]. *CrystEngComm*, 2015, 17 (46): 8888-8896.
- [5] DENEKAMP C, MEIKLER O, ZELNER M, et al. Controlling the crystal morphology and polymorphism of 2,4-dinitroanisole [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18 (3): 1350-1357.
- [6] SHI D, CHEN L, WANG J, et al. Thermal properties study of low-melting-point-DNAN and analysis of solidification behavior of high-melting-point-DNAN [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46 (9): 1415-1420.
- [7] HIGHSMITH T K, JOHNSTON H E. Continuous process for preparing alkoxynitroarenes: US20040133046 [P]. 2004-07-08.
- [8] 方克雄, 魏伍山, 陈军, 等. 一种连续化合成2,4-二硝基苯甲醚的方法: CN105777550A [P]. 2016-07-20.
- [9] 黄都都. 2,4-二硝基苯甲醚清洁生产工艺[J]. *精细石油化工*, 2020, 37(1): 31-34.
HUANG Dudu. Cleaner production process for 2,4-dinitroanisole [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2020, 37(1): 31-34. (in Chinese)
- [10] 刘燕, 安崇伟, 王晶禹. 一步法合成2,4-二硝基苯甲醚[J]. *合成化学*, 2016, 24(10): 907-910.
LIU Yan, AN Chongwei, WANG Jingyu. One-step synthesis of 2,4-dinitroanisole [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2016, 24 (10): 907-910. (in Chinese)
- [11] VISWANATH D S, GHOSH T K, BODDU V M. Emerging energetic materials: Synthesis, physico-chemical, and detonation properties [M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2018: 141-161.
- [12] 石大南. DNAN的合成工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2021.
- [13] MITTAL A K, PRAKASH G, PATHAK P, et al. Synthesis of CTA and DNAN using flow chemistry [J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2022, 11 (10): e202200444.
- [14] BACH R D, SCHLEGEL H B. The bond dissociation energy of the N—O bond [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2021, 125 (23): 5014-5021.
- [15] JIA M X, WANG Q D, REN X F, et al. Benchmarking composite methods for thermodynamic properties of nitro, nitrite, and nitrate species relevant to energetic materials [J]. *Chemical Physics Letters*, 2023, 815: 140360.
- [16] BAO G J, ABE R Y, AKUTSU Y. Bond dissociation energy and thermal stability of energetic materials [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 143 (5): 3439-3445.
- [17] HE X K, CHEN C, ZHANG Z X, et al. Molecule empowerment and crystal desensitization: A multilevel structure-property analysis toward designing high-energy low-sensitivity layered energetic materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16 (36): 47429-47442.
- [18] KISELEV V G, GOLDSMITH C F. Accurate prediction of bond dissociation energies and barrier heights for high-energy caged nitro and nitroamino compounds using a coupled cluster theory [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123 (23): 4883-4890.
- [19] LI X H, HAN D F, ZHANG X Z. Investigation of correlation between impact sensitivities and bond dissociation energies in benzenoid nitro compounds [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2013, 54 (3): 499-504.
- [20] BLANKSBY S J, ELLISON G B. Bond dissociation energies of organic molecules [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2003, 36 (4): 255-263.
- [21] 林焜. 液相色谱分析及应用[M]. 北京: 中国原子能出版社, 2023.