Vol.7, No.3 September,1999

文章编号:1006-9941(1999)03-0103-07

有机叠氮化物几何构型和生成热的分子轨道研究

陈兆旭,宋伟红,肖鹤鸣 (南京理工大学化学系,江苏南京 210094)

摘要:用 AM1、PM3、MNDO 和 MINDO/3 四种半经验分子轨道(MO)方法对 55 种有机叠氮化合物的分子几何构 型进行了全优化计算,与已有的气相实验构型进行比较,发现 AM1 法偏差较小,PM3 和 MNDO 次之。AM1 法计算 所得生成热与基团加和法求得的结果最为接近,MINDO/3 计算结果偏差最大。

关键词:有机叠氮化物;分子轨道法;分子几何构型;生成热中图分类号:0613.61文献标识码:A

## 1 引 言

叠氮化物是重要的含能材料之一。我们曾以量子 化学方法较系统地研究过金属即无机叠氮化物的结构 性能关系<sup>[1-6]</sup>。早期认为有机叠氮化物中的叠氮基呈 线型结构,N1 - N2 键较短,N2 - N3 键较长<sup>[7]</sup>。60 年 代,从叠氮酸、叠氮甲烷和叠氮乙烯的微波和中子衍射 中发现叠氮基呈非线型排列<sup>[8-11]</sup>;后来又陆续报道了 有机叠氮化物气相分子几何参数<sup>[12-18]</sup>和用量子化学 ab initio 方法计算的相应结果<sup>[19,20]</sup>,二者比较吻合,但 仅限于结构较简单的小分子,不够系统全面。此外,由 于有机叠氮类化合物在常压下多为凝聚态,且缺少升 华热和汽化热数据,故至今气态生成热实验数据报道 很少,而只有以实测燃烧热推算叠氮基生成热的贡 献<sup>[21,22]</sup>以及用基团加和法求得的系列叠氮烷的生成 热数据<sup>[23]</sup>。

半经验分子轨道(MO)方法利于计算包括较大分子的系列化合物,并可总结结构和性能之间的关系<sup>[24-36]</sup>。我们选择 AM1、PM3、MNDO和 MINDO/3 四种国际上流行的近似 MO 方法对各类型共 55 种有机叠氮化物进行了全优化 SCF 计算,获得了它们的分子结构、电子结构、生成热、电离能和偶极矩等大量数据。本文对有机叠氮化物作系统的分子轨道静态计算,着重报导分子结构(键长、键角和二面角)和生成热的计

收稿日期:1998-10-05 修回日期:1999-04-20
基金项目:兵器科技预研基金资助项目(96046)
作者简介:陈兆旭(1962 - ),男,博士,已发表论文 20 余篇。

算结果,同时与文献值<sup>[12-18]</sup>进行比较,以考察计算方法的适用性,旨在寻求更适合于题称化合物的 MO 方法以供后续研究,进而为题称化合物的设计合成和开发应用提供参考数据和理论指导。

## 2 计算方法和结果

计算采用 MOPAC6.0 程序包中 AM1、PM3、MNDO 和 MINDO/3 方法,以标准 Pople 构型为初始值,以能量 梯度法优化几何构型,取程序内定值为阀值实现 SCF 计算,全部计算工作均在 HP-9000-842 型机上完成。

表1给出用四种 MO 方法计算过的55 种有机叠 氮化物的编号和名称;表2列出其中已有气相实验几 何数据的10种有机叠氮化物的主要几何参数计算值 和实验值;表3给出各方法的计算值对实验值的偏差; 表4给出各方法计算各几何参数的变化范围;表5列 出不同方法求得的生成热。因有机叠氮化物的热解始 于叠氮基,故本文着重讨论与之相关的部分几何参数 (参见图1)。因篇幅所限,本文未列出所有计算过的 化合物的全部计算结果。

#### 3 结果讨论

#### 3.1 分子几何构型

从表2可见,对R-N1键长,AM1方法中除化合物 (1)、(3)和(4)比实验值高外,其余均略低于实验值,其 中(1)和(2)偏差较大,其它结果均与实验值接近。PM3 计算值与实验值接近,(2)的计算值较实验值稍短,其它 结果比实验值略长(平均长0.017Å),其中以 (1)长得最多。MNDO法与前两种方法结果较一致,除 化合物(1)偏差较大外,其余均与实验值接近; MINDO/3计算结果均较实验值短,且偏离较大,平均 为0.053Å。对 N1 - N2 键, AM1、PM3 和 MNDO 三种 方法求得的键长均比实验值略长,多数处于1.249~ 1.284Å之间,个别化合物如(1)和(10)偏长较多;此 外,发现 PM3 计算值均较 AM1 值大,可能因为 PM3 法 过高地估计了孤对电子的排斥作用所致; AM1 法是 MNDO法进一步参数化的结果,这两种方法计算结果、 较为接近; MINDO/3法计算该键长在 1.100~1.198Å 之间,均比实验值短(平均为 0.0578Å)。对 N2-N3 键,AM1、PM3 和MNDO三种方法的计算结果均较好, 除化合物(1)偏大外,其余均与实验值吻合,其中又以 AM1 法计算值最接近实验值; PM3 计算值均较 AM1 值短, MNDO 计算值与 AM1 值更接近; MINDO/3 的计 算误差最大。总结键长计算结果发现:AM1法的平均 偏差最小, PM3 和 MNDO法的结果与 AM1 较接近, 以 MINDO/3方法的计算偏差最大。

半经验 MO 方法计算键角的精度稍差一些,但不同方法的准确性也存在差异。对键角∠RN1N2,AM1、 PM3、MNDO 和 MINDO/3 四种方法的计算值均大于实验值,平均偏差依次为 6.15°,6.7°,3.8°和 20.4°,以 MNDO 法的计算误差最小, MINDO/3 的误差最大, 但 前三种方法计算化合物(1)的结果也偏离实验值较 远。对于键角∠N1N2N3,除个别计算值高于实验值外 均较实验值低,从而使叠氮基偏离线型结构的程度略 有增加,四种方法计算该键角的平均偏差依次为 3. 7°, 2.8°, 7.0°和4.1°。

从 55 种化合物的全部几何(结合能量)计算结果 可见:

(1)题称化合物分子中的叠氮基呈非线型结构, 取代基不同,偏离线型结构的程度也有差别;在四种半 经验方法中,以 AM1 和 PM3 计算的键角∠N1N2N3 与 实验值比较吻合,大致在 169°~176°之间。N1 - N2 和 N2 - N3 键长变化幅度不大,且前者略大于后者。 对 N1 - N2 键, MNDO 计算结果较好;对 N2 - N3 键, AM1 计算结果较好。

(2)烷基叠氮化合物中叠氮基(-N<sub>3</sub>)与C-N键 呈反式排布。直链烷基叠氮化物中,叠氮基与碳链大体共面,旁式构象较反式构象稳定;对于烯烃类叠氮化物,叠氮基(-N<sub>3</sub>)与C=C键接近共面,顺式构象较反式构象稳定;芳香族叠氮化合物的叠氮基与苯环共面。

			_		-	-	
编号	名 称	编 号	名 称	编号	名 称	编号	名 称
(1)	叠氮甲烷	(15)	叠氮正己烷	(29)	1,10-二叠氮癸烷	(43)	二甲胺基叠氮丙烯
(2)	叠氮乙酰	(16)	叠氮正庚烷	(30)	对-甲基-叠氮苯	(44)	1,2-二氟-2-三氟甲基叠氮乙烯
(3)	叠氮腈	(17)	叠氮正辛烷	(31)	邻-甲基-叠氮苯	(45)	2-叠氮-对甲基-苯乙烯
(4)	叠氮丙炔	(18)	叠氮正壬烷	(32)	间-甲基-叠氮苯	(46)	2-叠氮-对氯-苯乙烯
(5)	叠氮乙腈	(19)	叠氮正癸烷	(33)	对-氯-叠氮苯	(47)	2-苯甲酰基叠氮乙烯
(6)	叠氮-2-丁炔	(20)	叠氮异丙烷	(34)	邻-氯-叠氮苯	(48)	2-苯甲酰基叠氮丙烯
(7)	叠氮丙烯	(21)	叠氮叔丁烷	(35)	间-氯-叠氮苯	(49)	1-苯甲酰基-2-苯基-叠氮乙烯
(8)	2-叠氮-1,3-丁二烯	(22)	1,3-二叠氮丙烷	(36)	对-硝基-叠氮苯	(50)	1-乙酰基-2-苯基-叠氮乙烯
(9)	2,3-二叠氮-1,3-丁二烯	(23)	1,4-二叠氮丁烷	(37)	邻-硝基-叠氮苯	(51)	四叠氮甲基甲烷
(10)	叠氮苯	(24)	1,5-二叠氮戊烷	(38)	间-硝基-叠氮苯	(52)	叠氮环戊烷
(11)	叠氮乙烷	(25)	1,6-二叠氮己烷	(39)	叠氮乙烯	(53)	叠氮环己烷
(12)	叠氮正丙烷	(26)	1,7-二叠氮庚烷	(40)	叠氮苯乙烯	(54)	1,3,4-三叠氮丁烷
(13)	叠氮正丁烷	(27)	1,8-二叠氮辛烷	(41)	2-叠氮丙烯	(55)	2-叠氮苯乙烯
(14)	叠氮正戊烷	(28)	1,9-二叠氮壬烷	(42)	2-叠氮-2-丁烯		

表 1 MO 法计算的有机叠氮化物的名称和编号 Table 1 Name and numbering of the titled compounds calculated by MO methods

 Table 2
 Some geometrical parameters for ten organic azides

			表 2 10 种有机	叠氮化物的部分	几何参数		d ch
		Table 2	Some geometrica	al parameters for	r ten organic azid	les 🗸	9. wet
			键长/■		键角/	(:) 5.	一面角 <sup>1)</sup> /(°)
化合物	方法 —	R – N1	N1 – N2	N2 – N3	$\angle RN1N2$	∠N1N2N3	$\angle RN1N2N3$
(1)	AM1	1.440	1.254	1.136	122.1	168.4	179.0
. ,	PM3	1.461	1.259	1.129	122.4	169.4	178.6
	MNDO	1.460	1.253	1.130	119.6	164.3	179.0
	MINDO/3	1.399	1.186	1.106	130.2	166.2	179.5
		1.402	1.204	1.168			
(2)	$(AMP)^{2}$	1.424	1.258	1.132	124.3	167.9	179.4
. /	PM3	1.446	1.262	1.126	125.8	170.0	179.2
	MNDO	1.436	1.256	1.128	122.5	162.8	178.9
	MANDO/3	1.362	1.178	1.103	149.0	171.0	177.1
	LAI	1.460	1.248	1.131	110.7		
(3)	$(MY)^{2}$	1.376	1.276	1.129	118.4	168.6	179.7
× /	PM3	1.382	1.284	1.123	118.5	169.1	180.0
	MNDO	1.368	1.276	1.125	115.2	164.7	180.0
	MINDO/3	1.337	1.185	1.104	132.6	170.2	177.8
	EXP(ED)	1.355	1.261	1.121	114.5	169.2	
(4)	AM1	1 467	1 252	1 136	120 2	168 8	179 0
(.)	PM3	1.487	1.257	1.129	121.1	170.7	179.1
	MNDO	1.473	1. 252	1, 131	118.5	165.7	179.0
	MINDO/3	1.407	1, 185	1.105	133.0	168.2	179.6
	EXP(ED)	1.464	1.249	1, 137	114.5	169.0	
(5)	AM1	1 463	1 254	1 135	120 3	168_6	177 7
(5)	PM3	1.482	1.261	1.127	121.4	170.7	178.5
	MNDO	1.469	1.255	1.130	118.4	164.8	180.0
	MINDO/3	1.406	1.186	1.105	132.6	168.1	179.4
	EXP(ED)	1.476	1.245	1.135	115.4	173.0	
(6)	AM1	1 453	1 255	1 135	122_0	169-3	176_0
(0)	PM3	1.479	1.259	1.128	122.5	171.0	178.6
	MNDO	1.473	1, 253	1.131	118.5	164.6	179.2
	MINDO/3	1.408	1.184	1.106	133.5	168.2	179.7
	EXP(ED)	1.474	1.124	1.142	116.5	174.0	
(7)	AM1	1 461	1 251	1 136	120.6	168 8	180_0
(')	PM3	1.484	1.257	1.129	121.4	170.8	180.0
	MNDO	1.469	1.252	0.131	118.6	165.0	179.6
	MINDO/3	1.409	1.184	5 1.106	132.7	168.1	179.3
	EXP(ED)	1.475	1.236	1.138	115.1	174.0	
(8)	AM1	1.421	1.260	1.134	122.1	168.8	180.0
(-)	PM3	1.436	1 265	1.127	122.9	169.5	179.6
	MNDO	1.424	1, 258	1.130	121.0	164.3	179.7
	MINDO/3	1.385	1.184	1.105	135.2	168.0	179.7
	EXP(ED)	1.434	1.253	1.143	116.8	173.0	
(9)	AM1 AV	1 419	1.261	1.134	121.6	168.6	176.6
( > )	PM3	1.444	1, 264	1, 126	120.1	176.3	180.0
	MNDO	1.473	1.257	1.128	118.2	175.0	179.5
1	MINDO/3	1.338	1.187	1.105	135.0	167.8	178.8
ND	EXP(ED)	1.434	1.253	1.143	116.8	173.0	
(10) -	AMIN	1.420	1, 260	1,134	122 2	168 5	180_0
	PM3	1.434	1, 264	1.128	123.0	169.2	180.0
13	MNDO	1.419	1.259	1, 130	120.7	164 1	180.0
4	MINDO/3	1.378	1.183	1.105	136.0	168.2	179.6
	EXP(MV)		1.230	1.143		174.4	

注:1) R 指与叠氮基相连的 C 原子;2) ED 指电子衍射, MV 指微波法。

## 表 3 10 种有机叠氮化物的几何参数的 计算值与实验值偏差比较

Table 3 Deviation of the calculated geometrical parameters

of te	n organic	azides	from	the	experimental
					-

计算方法	$\overline{d}$	δ
AM1	2.738	3.763
PM3	2.951	3.916
MNDO	3.653	5.156
MINDO/3	7.202	9.395
 注, <i>d</i> 和 8 分别为亚均	偏差和均方差	7

注: d 和δ分别为平均偏差和均方差。



图 1 有机叠氮化物的原子编号

Fig. 1 Atom numbering of organic azides

表 4 表 2 中 10 种化合物的部分键长、键角的变化范围 Table 4 The variation ranges of some geometrical parameters of ten azides in Table 2

几何参数	AM1	PM3	MNDO	MINDO/3	EXP
N1 − R∕Å	1.376 ~ 1.467	1.382 ~ 1.484	1.368 ~ 1.484	1.337 ~ 1.417	1.355 ~ 1.476
N1 - N2/Å	1.249 ~1.276	1.256 ~1.284	1.252 ~1.276	1.100 ~1.198	1.230 ~ 1.261
N2 - N3/Å	1.129 ~1.136	1.122 ~1.129	1.124 ~1.136	1.095 ~1.192	1.117 ~ 1.168
$\angle \text{RN1N2/(°)}$	118.4 ~ 124.3	118.3 ~ 122.9	115.4 ~121.0	132.5 ~136.0	111.8 ~116.8
$\angle N1N2N3/(\circ)$	168.3 ~170.0	169.1 ~176.0	164.0 ~165.0	167.9 ~179.0	166.7 ~175.3

(3) 含有两个或四个叠氮基的有机叠氮化物在几 何构型上具有较好的对称性;对于含不饱和基团 ( C==C , C==C , Ph 等)的有机叠氮化物, 其 N1 -N2 键较饱和叠氮化物的相应值略长,键角∠N1N2N3 也稍大,从而使叠氮基更接近线型结构。

(4) 结合键长与键角的计算结果,从表3可见,与 实验值比较,AM1 方法的平均偏差和均方差均最小, 足见 AM1 法用于优化有机叠氮化物的分子几何构型 最为适用,PM3和 MNDO 法次之,MINDO/3法较差。

从AM1 的全部计算结果发现:(1)和(11)~ (29)等饱和叠氮化物, R - N1、N1 - N2 和 N2 - N3 的 平均键长分别为 1.460,1.251 和 1.137 ■; 而(3)~ (10)和(30)~(50)等不饱和叠氮化合物中 R-N1、 N1 - N2 和N + N3的平均键长分别为 1.427, 1.265 和 1.129Å,由此可见,取代基中引入不饱和键后,其π电 子和叠氮基的共轭作用使 R-N1 键长缩短(与饱和叠 氮化物的R-N1键相比),同时使 N2 和 N3 原子上电子 云密度降低,故 N2 - N3 键变短,N1 - N2 键增长,进而 使 N1 - N2 键较易断裂,这可能是不饱和叠氮化合物的 热稳定性较饱和叠氮化合物下降的重要原因之一。

#### 3.2 生成热

考察表5中计算结果可见,不同方法求得的生成 热存在较大差异。除 MINDO/3 结果外,其它三种方法 的计算值较为接近,且随次甲基增多生成热减小的程 度有所不同,每增加一个次甲基,生成热减小值为 28.55 kJ  $\cdot$  mol<sup>-1</sup> (AM1) 22.57 kJ  $\cdot$  mol<sup>-1</sup> (PM3) 19.646kJ · mol<sup>-1</sup>(MNDO)和 20.9kJ · mol<sup>-1</sup>(基团加 和法)。此外,通过对化合物(13)、(23)和(54)的考 察可推知,分子中叠氮基增加,其生成热明显增大,四 种方法平均依次增大 360.86kJ・mol<sup>-1</sup>(AM1)、342. 87kJ • mol<sup>-1</sup> (PM3)、343.53 kJ • mol<sup>-1</sup> (MNDO) 和 375.78kJ·mol<sup>-1</sup>(基团加和法),可见 AM1 法与基团 加和法推测叠氮基的生成热最为接近;同时表明了叠 氮基是一个高能基团,引入叠氮基能大大提高含能材 料的能量水平。MINDO/3 计算值比较反常,所得生成 热均为负值,且随分子中次甲基增多而增加,即每增加 一个次甲基生成热平均增大 - 26.075 kJ · mol<sup>-1</sup>; 分 子中增加一个叠氮基,生成热约增大-27.70kJ· mol<sup>-1</sup>,这与叠氮基的含能水平显然不符。

表 5 不同方法求得的有机叠氮化合物的生成热

able 5	Heats of	formation	of	the	azides	calculated	by	different	metho
--------	----------	-----------	----	-----	--------	------------	----	-----------	-------

3 期	陈兆旭等:	有机叠氮化物几何构	型和生成热的分子转	九道研究	107
					00
	表 5	不同方法求得的有标	几叠氮化合物的生成	执	19. val
	Table 5 Heats o	f formation of the azi	des calculated by dif	ferent methods	kJ • mol <sup>-1</sup>
	AM1	PM3	MNDO	MINDO/3	基团加和法
(1)	320.79	292.51	274.21	- 64, 94	2
(2)	158.05	98.70	.92.80	- 346, 15	
(3)	494.15	494.15	462.22	- 35, 71	
(4)	573.80	526.53	511.08	99.03	
(5)	476.35	459.70	421.42	- 10.38	
(6)	504.54	66.98	442.58	2.66	
(7)	409.91	380.10	358.75	-7.92	
(8)	486.55	456.94	438.30	53.46	
(9)	850.08	792.20	770.92	- 50.84	
(10)	451.20	421.12	400.08	26.53	
(11)	301.87	273.14	251.44	- 114.59	
(12)	273.36	250.70	232.11	- 139.56	
(13)	245.00	228.30	212.38	- 165.47	250.62
(14)	216.43	205.80	192.87	- 191.62	229.70
(15)	187.78	181.87	173.02	-217.71	209.20
(16)	159.16	160.39	153.48	- 243.69	188.28
(17)	130.78	137.92	134.05	- 270. 21	167.77
(18)	101.97	114.96	114.38	- 296.44	146.85
(19)	73.44	92.20	94.42	- 322.40	126.35
(20)	268.81	239.07	241.02	- 123.73	
(21)	267.06	219.52	242.50	- 104.33	
(22)	652.77	604.00	570.57	- 167.20	647.26
(23)	621.19	578.03	549.10	- 193.11	626.76
(24)	592.80	556.38	529.96	-219.37	605.84
(25)	563.41	532.84	509.77	- 245.42	585.34
(26)	534.93	504.15	(490.49	- 271.63	564.42
(27)	506.13	489.33	470.57	- 297.81	543.92
(28)	477.48	465.22	450.93	- 324.08	523.00
(29)	448.80	442.58	431.29	- 350. 25	502.49
(30)	419.34	381.98	367.34	0.67	
(31)	422.66	390.78	376.56	10.58	
(32)	419.85	382.01	369.02	- 1.88	
(36)	465.09	383.64	467.26	- 62.74	
(37)	480.65	392.27	462.52	- 80. 81	
(38)	470.21	388.86	472.96	- 48. 92	
(39)	400.72	380.90	365.74	- 9.46	
(40)	527.25	490.29	407.73	119.77	
	387.38	331.82 216.79	550.12 207.19	- 43. 48	
(42)	347.70 412.01	310. /ð 229. 95	297.18	- 90. 27	
(43)	412.91	556.85 632 12	520.05 645 29	-14.2/	
(44)	- 300.04	- 055.12	- 043.30	- 1570.14	
(51)	997.57	912 88	900 23	- 226 45	
(34)	992.JL	712.00	900.25	- 220.43	

107

## 4 结 论

纵观五种方法的计算结果发现:AM1 计算值与基 团加和结果较为接近。因早先用基团加和法求得的这 些生成热解释了某些实验事实,故在缺乏生成热实验 数据的情况下,以加和法数据作为比较标准也具有参 考价值。亦即表明,选择 AM1 方法用作研究题称化合 物的能量特性较为可行。

总之,分子几何和生成热的计算结果表明,各种流行的半经验 MO 计算方法中,以 AM1 方法对有机叠氮 化物较适用。

#### 参考文献:

- [1] 肖鹤鸣,李永富著.金属叠氮化物的能带和电子结构——感度和导电性[M].北京:科学出版社,1996.
- [2] 李永富,肖鹤鸣. 碱金属叠氮化物电子结构和稳定性的 DV-Xα 计算研究 [J]. 无机化学学报,1993 (9): 341~346.
- [3] 肖鹤鸣,李永富,钱建军.碱金属和重金属叠氮化物的 感度和导电性研究[J].物理化学学报,1994(10): 235~240.
- [4] 肖鹤鸣,李永富.金属叠氮化物的能带和电子结构——感度和导电性[J].中国科学,1995,25:23~
   28.
- [5] XIAO He-ming, LI Yong-fu. Banding and electronic structures of metal azides-sensitivity and conductivity [J]. Science in China (ser. B), 1995, 38: 538 ~ 545.
- [6] 肖鹤鸣,李永富,高宝华,钱建军. KN,和 TIN,的能带结构、导电性和爆炸性[J]. 化学物理学报,1996(9): 245~250.
- [7] Brockway L O, Pauling L. The electron diffraction study of hydrazoic acid[J]. J. Am. Chem. Soc., 1936, 19: 860.
- [8] Kewley R, Sgery K V L N and Winnewisser M. Microwave spectrum of hydrazoic acid [J]. J. Mol. Spectrosc., 1964,12: 387.
- [9] Salathiel W M, Curl R F. Microwave spectrum of methylazide[J]. J. Chem. Phys. ,1966,44: 1288.
- [10] Ford R G. Microwave spetrum of vinyl azide[J]. J. Mol. Spectrosc. ,1977,65: 273.
- [11] Anderson D W W, Rankin D W H, Robertson A. The electron diffraction of ethylazide [J]. J. Mol. Struct., 1972(14): 385.
- [12] Nielsen C J, Klaeboe P, et al. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides. Part II, 2-azido-1, 3-butadience [J]. J. Mol. Struct., 1986,

147:217.

- [13] Nielsen C J, Sjogren C E. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides. Part IV
   [J]. J. Mol. Struct(Theochem), 1987, 150: 361.
- [14] Nielsen C J, Priebe H and Sjogren C E. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides. Part VI, 3-azidopropene(allylazide) [J]. J. Mol. Struct., 1988, 176: 107 ~ 22(Eng).
- [15] Klaeboe P, Nielsen C J. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides. Part X [J]. Teubner-Texte. Phys., 1988, 20: 125 ~ 39 (Eng).
- [16] Klaeboe P, Nielsen C J. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides. Part \Ⅲ [J].
   J. Mol. Struct., 1987, 162(1-2): 41 ~ 56(Eng).
- [17] Almløf G, Braathen O, Klaeboe P, Nielsen C J and Priebe
   H. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides, Part VI, Azidoacetonitrile[J].
   J. Mol. Struct. ,1987,160(3-4): 245 ~ 257.
- [18] Nielsen C J, Priebe H and Sjogren C E. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides. Part IX [J]. Azidoethane. Spectrochim. Acta. PartA, 1988, 44A(4): 409 ~ 422(Eng).
- [19] Klaeboe P, Nielsen C J, Priebe H, Schei S H and Sjogren C E. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides [J]. J. Mol. Struct., 1986, 141: 161 ~ 72.
- [20] Cabral B J Costa, Costa M L, Ferreira M A Almoster. Molecular structure and ionization energies of azides ab initio study of hydrazoic acid, methyl azide and ethyl azide[J].
   J. Mol. Struct., 1993,281: 185 ~ 193.
- [21] Lee A, Law C K and Makino A. Aerthermochemical studies of energetic liquid material [J]. Combustion and Flame, 1989, 78: 263 ~ 274.
- [22] Fagley T F, Klein E and Albrecht J F. The heat of combustion of diazoaminobenzene, benzotriazole and 2-triazoethanol[J]. J. Am. Chem. Soc., 1953, 75: 3104 ~ 3106.
- [23] Fagley T F, Myers H W. The heat of combustion of cyclopentyl and cyclohexyl azides [J]. J. Am. Chem. Soc., 1954, 76:6001~6003.
- [24] 肖鹤鸣著.硝基化合物的分子轨道理论[M].北京: 国防工业出版社,1993.
- [25] XIAO He-ming, YU Heng-tai. Theoretical studies on geometry, stability and electronic spectra of DATB and TATB [J]. Chem. J. Chinese Univ., 1990,6(3):218 ~ 224.

- [26] XIAO He-ming, TANG Ze-hua, LING Yue. Theoretical studies on conformation of DPT and its nitrolysis[J]. Kogyo Kayaku, 1992, 53(2):53 ~ 58.
- [27] 肖鹤鸣,贡雪东,俞柏恒. 硝酸酯生成热的分子轨道研 究[J]. 化学学报,1994,52:750~754.
- [28] 贡雪东,王剑,肖鹤鸣. 硝酸酯的几何构型、生成热和 电子结构的 PM3 研究[J]. 高等学校化学学报,1994, 15(12):1817~1820.
- [29] 肖鹤鸣,李宇敏,李永富. 伯硝胺酸催化分解动力学的 理论研究[J]. 化学学报,1995,53:438~443.
- [30] XIAO He-ming, LI Yu-min. AM1 study on the mechanism of hydrolysis of nitrourea and solvation effect upon hydrolysis
   [J]. J. Mol. Struct. (Theochem), 1995, 333: 171 ~ 178.
- [31] 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(2-3): 225 ~ 229.
- [32] XIAO He-ming, FAN Jian-fen, GONG Xue-dong. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic com-

pounds. Part I : Simple model molecules containing NO<sub>2</sub>
group [ J ]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1997,
22: 360 ~ 364.

- [33] 李金山,肖鹤鸣,陈兆旭,贡雪东,董海山. 邻硝基叠氮 苯分解机理的 PM3-MO 研究[J]. 分子科学学报, 1998,14(3):193.
- [34] GONG Xue-dong , XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Quantum chemical studies on the structures , properties and decomposition of the azido derivatives of trinitrobenzenes[J]. Chin. J. Chem., 1998, 16(4): 311 ~ 316.
- [35] 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]. Chemical Physics, 1998, 226(1-2): 15 ~ 24.
- [36] FAN Jian-fen, GU Zi-ming, XIAO He-ming. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds (4): nitro derivatives of phenols[J]. J. Physical Organic Chemistry. 1998,11: 177 ~ 184.

# Investigation on Geometry and Heat of Formation of Organic Azides by MO Methods

CHEN Zhao-xu, SONG Wei-hong, XIAO He-ming

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

Abstract: The geometries of 55 organic azides were fully optimized by using the semiempirical molecular orbi-

tal (MO) methods of AM1, PM3, MNDO and MINDO/3. Compared with the available experimental geometry parameters in gaseous phase, it is found that the calculation error from AM1 is the smallest and the next are those from PM3 and MNDO. Among four MO methods used, the heat of formation computed with AM1 is the closest to the results obtained from group additivity method. The results from MINDO/3 are the worst.

Key words: heat of formation; molecular geometry; molecular orbital (MO) method; organic azide