

文章编号: 1006-9941(2002)03-0136-03

共轭和笼状体系精确生成热的计算

肖继军, 张 骥, 肖鹤鸣

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京, 210094)

摘要: 以四唑衍生物和多取代基立方烷为例, 评介了通过合理选择参照物、将设计等键等电子对反应简便地用于有机共轭和笼状体系的精确生成热的计算方法。还以实例指出以“基团加和法”求生成热的局限性。

关键词: 生成热; 等键反应; 共轭体系; 四唑衍生物; 笼状化合物; 多取代立方烷; DFT 方法
中图分类号: O64 **文献标识码:** A

1 引言

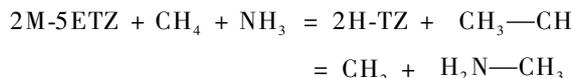
在寻求安全钝感起爆药剂和高能量密度材料时, 人们特别关注四唑衍生物^[1]和多取代基立方烷^[2-5]。前者是五元杂环共轭体系, 后者属于笼状化合物。因生成热是化合物的基本热力学性质, 又是评估爆炸性能的必备参数, 生成热的测量和计算一直是研究工作的热点。但含能材料化合物生成热的实测不仅受到样品和实验条件的限制, 而且有一定危险性。量子化学半经验 MO 方法计算生成热, 往往偏差较大, 不够严格, 不同方法有时缺乏一致性。如果用 Pople 发展的 Gn^[6]理论、借助很大基组并校正电子相关能、以 ab initio 方法精确计算体系总能量、然后严格计算生成热, 对于较大体系和系列化合物是很不现实的。因受计算条件所限, Gn 理论只适用于少数较小分子的精确生成热计算。

设计等键等电子对反应^[7]以较小分子的实验或理论生成热去推求目标物(较大体系)的生成热, 是人们一直沿袭使用的方法。但通常认为这种方法不用于共轭体系, 也不能用于笼状化合物, 否则误差很大, 达不到精确计算生成热的目的。对于属共轭体系的大量四唑衍生物, 以及对具有笼状骨架的大量多取代基立方烷, 长期以来, 一直缺乏精确生成热的结果报道。

2 四唑衍生物精确生成热计算^[8,9]

设计等键等电子对反应, 使反应物和产物中的同

一类型键以及孤对电子数保持不变。这样, 反应前的各反应物总能量的固有计算误差与产物的相应计算误差将彼此抵消, 从而利于目标物生成热的精确计算。例如, 若要求 2-甲基-5-乙烯基四唑(2M-5ETZ)的生成热, 则可设计如下等键反应:



除目标物(2M-5ETZ)外, 其余参照物(反应物和产物)的生成热是已知的; 而对所有反应物和产物的总能量(0 K)计算, 则只需在 DFT-B3LYP/6-31G* 水平下获得。进而通过温度(从 0 K→298 K)校正, 便可求得 2M-5ETZ 的计算生成热为 355.9 kJ·mol⁻¹, 其与实验值(354.0 kJ·mol⁻¹)符合得很好^[8]。

这里的关键是合理选择了四唑母体(2H-Tz)为参照物, 因而在等键反应中并未断开共轭(键)体系; 文献^[8]因而方便地求得了所有(7种)四唑硝基衍生物的精确生成热。基于这一方法, 即以四唑母体为参照物、合理设计等键等电子对反应, 通过 B3LYP/6-31G* 水平的总能量计算, 在文献[9]中报道了 49 种四唑衍生物的精确生成热; 其中 5 个计算值与实验值(仅 5 个化合物有实验值)之间的平均绝对偏差小于 2 kcal·mol⁻¹(Gn 理论的高标准偏差目标即为 2 kcal·mol⁻¹)。该文认为, 已报道的 2-甲基四唑实验值, 与所求理论值偏离较大, 可能是不准确的。

3 多取代基立方烷精确生成热计算^[2-5]

为寻求高能量密度材料(HEDM), 多硝基立方烷(如近年已合成出的八硝基立方烷)是除 CL-20 外研究得最充分的有机高能笼状化合物。文献[2~5]报

收稿日期: 2002-04-09; 修回日期: 2002-07-04

作者简介: 肖继军(1964-), 男, 博士, 从事高分子物理和分子材料等学科的教研工作, 已发表论文近 20 篇。

道了多取代基立方烷 $C_8H_{8-m}(R)_m$ ($1 \leq m \leq 8$) (R 分别为 $-NO_2$, $-CN$, $-NC$ 和 $-ONO_2$) 的精确生成热预测; 以多异氰基立方烷为例, 设计了如下等键等电子对反应:



其中 m 是分子中异氰基 ($-NC$) 的数目。这里的关键是使反应前后保持笼状骨架不变 (即在参照物中包括了立方烷), 因而计算反应物和产物总能量进而求反应热时, 误差多已抵消, 从而保证在 B3LYP/6-31G* 水平下, 即可求得精确生成热。因为每种取代基立方烷共有 21 个异构体 (除 1-取代, 7-取代和 8-取代立方烷无异构体外, 2-取代, 3-取代, 5-取代和 6-取代立方烷分别有 3 种异构体, 4-取代立方烷则有 6 种异构体)。即使作 B3LYP/6-31G* 全优化计算也很耗费, 所以文献[2~5]中还采用半经验 MO 的校正 (到 B3LYP 水平的) 计算, 从而求得了 21×4 共 84 种多取代立方烷的精确生成热。此外, 文中还总结了生成热与分子结构的规律联系, 发现随分子中取代基数目 m 递增, 其生成热作规律性递变。下面以四种多取代基立方烷的最稳定异构体的生成热 (HOF) 为准, 制作它们的 HOF ~ m 关系图如下: (其中立方烷的生成热取实验值 $622.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[10]。

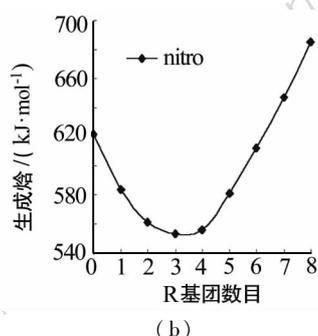
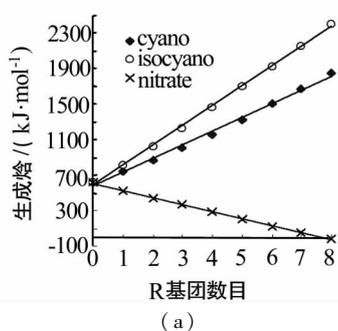


图1 生成热(HOF)与取代基数目(m)的关系

Fig. 1 Relationship between HOF and m

由图1(a)可见, 随着分子中取代基数目(m)的增加, 多硝酸酯基立方烷的生成热线性地下降, 这表明 $-ONO_2$ 基增多, 使生成热减小, 与先前 (以半经验方法计算非笼状硝酸酯的结果^[1]) 相一致。然而随着分子中 $-CN$ 和 $-NC$ 基的增多, 多氰基立方烷和多异氰基立方烷的生成热线性地增大, 表明 $-CN$ 基, 特别是一 NC 基是“富能”基团, 每增加一个 $-CN$ 基约贡献 $153 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而每增加一个 $-NC$ 基约贡献 $+222.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求得八异氰基立方烷的生成热高达 $2402.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比八氰基立方烷的生成热 ($1849.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 还要高; 这是很值得关注的预示。如果说图1(a)的结果基本符合能量的基团加和性, 那末, 图1(b)中多硝基立方烷的计算结果则不然。由图1(b)可见, 随分子中 $-NO_2$ 数增多, 当 m 从 0 增至 3 时, 其生成热逐渐减少, 可归因于 $-NO_2$ 很强的吸电子性稳定了立方烷骨架; 而当 m 从 4 增至 8 时, 其生成热迅速而线性地增大, 可能由于硝基之间很强的排斥作用所致。则显然不符合“基团加和法”。早先文献[12]基于“基团加和法”估算多硝基立方烷的生成热, 获得 m 从 0 至 8, 其生成热单调下降的结论, 很显然是错误的。足见“基团加和法”毕竟只是经验规律总结, 在使用中要注意其局限性。总之, 在设计等键等电子对反应通过量子化学方法求生成热时, 只要领会其本质, 不去断裂共轭键和笼状骨架 (因为断裂后便造成了产物与反应物实际不等键或不等电子对的状态), 亦即只要选择共轭母体和笼状骨架为参照物, 则可以用较少计算资源方便地求得大量共轭和笼状衍生物的精确生成热, 文献[2~5, 8, 9]提供了这方面最新的成功例证。

参考文献:

- [1] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] ZHANG Ji, XIAO He-ming, GONG Xue-dong. Theoretical studies on heats of formation for polynitrocubanes using the density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods[J]. J. Phys. Org. Chem., 2001, 14: 583.
- [3] 张骥, 肖鹤鸣, 肖继军, 等. 多氰基立方烷生成热的 DFT-B3LYP 和半经验 MO 研究[J]. 化学学报, 2001, 59: 1230.
- [4] XIAO He-ming, ZHANG Ji. Theoretical prediction on heats of formation for polyisocyanocubanes——Looking for typical high energetic density materials (HEDM)[J].

- Science in China (B), 2002, 45: 21.
- [5] ZHANG Ji, XIAO Ji-jün, XIAO He-ming. Theoretical studies on heats of formation for cubynitrates using density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods[J]. Inter. J. Quantum Chem., 2002, 86: 306.
- [6] Curtises L A, Raghavachari K, Redtem P C, et al. [J]. J. Chem. Phys., 1997, 106:1063 and references therein.
- [7] Hehre W J, Radom L, Schleyer P V R, et al. Ab Intio Molecular Theory [M], New York: John Wiley and Sons, 1986.
- [8] CHEN Zhao-xu, XIAO He-ming, SONG Wen-yu. Theoretical investigation of nitro derivatives of tetrazole with density functional theory (DFT) [J]. J. Mol. Struct (Theochem), 1999, 460: 167.
- [9] CHEN Zhao-xu, XIAO J M, XIAO He-ming, et al. Studies on heats of formation for tetrazole derivatives with density functional theory B3LYP method [J]. J. Phys. Chem., A, 1999, 103: 8062.
- [10] Kybett B D, Carroll S, Natalis P, et al. Thermodynamic properties of cubane [J]. J. Am. Chem. Soc., 1966, 88: 62.
- [11] 肖鹤鸣, 贡雪东, 俞伯恒. 硝酸酯化合物生成热的分子轨道研究[J]. 化学学报, 1994, 52:750.
- [12] Schmitt R J, Bottaro J C. Synthesis of cubane based energetic molecules[P], AD-A201416, 1988.

Accurate Calculation of Heats of Formation for Conjugated and Cage Systems

XIAO Ji-jün, ZHANG Ji, XIAO He-ming

(Chemical Engineering Institute, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The calculation method of the accurate heats of formation for conjugated and cage systems has been reviewed, by choosing suitable reference compound and designing isodesmic reaction and taking examples of tetrazole derivatives and polysubstituted cubanes (i. e. the tetrazole and the cubane cage skeleton is not broken). It is pointed that the application of the group addition method to calculate the heats of formation is restricted in some case, for example, to calculate the heats of formation for polynitrocubanes.

Key words: heat of formation; isodesmic reaction; conjugated system; tetrazole derivative; cage compound; polysubstituted cubane; density functional theory method

冯长根教授招生简介

根据科研工作和培养人才需要,北京理工大学冯长根教授招收具有力学、数学、机电、化学或安全工程学科背景的硕士生、博士生若干名。研究范围有:(1)反应流体力学与燃烧;(2)混合炸药设计与爆炸理论;(3)点火与起爆技术;(4)固体中的快速反应;(5)安全科学与技术。博士专业名称为应用化学。硕士专业名称为:(1)物理化学;(2)应用化学;(3)武器系统及应用工程;(4)军事化学与烟火技术。欢迎应届或历届毕业生报考。

报考者如果需要咨询有关问题,请与冯长根教授联系:

地址:北京理工大学机电工程学院

邮编:100081

电话:010-68912764(郭新亚老师) 传真:010-68911849

E-mail: cgfeng@95777.com 网址: http://www.wuma.com.cn
