

文章编号: 1006-9941(2004)04-0222-05

呔咱及其自由基结构和性质的理论研究

张朝阳, 舒远杰, 王新锋, 黄奕刚, 董海山, 李金山
(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用 DMol³ 程序对呔咱及其双自由基、单自由基的结构和性质(优化几何、振动分析、热力学、反应活性及稳定性)进行了理论研究。结果表明: 呔咱环的共轭性较弱, 其强弱及分子的热稳定性次序为呔咱 > 单自由基 > 双自由基, 且 N—O 键可能是环稳定的“薄弱环节”。呔咱环能够从与之相连的氢原子上转移电子, 环获得一定量的电子后, 稳定度增加。双自由基对亲核、亲电及自由基反应均有一定的活性, 单自由基次之, 而呔咱最稳定; 所有分子上的 N 原子可能对反应有一定活性。

关键词: 物理化学; DMol³; 呔咱及其自由基; 分子结构和性质

中图分类号: O641

文献标识码: A

1 引言

呔咱类(含氧化呔咱类)炸药是含能材料家族的重要成员。俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所对呔咱含能化合物进行了 20 多年的研究表明: 对于设计含 C、H、O、N 原子的高能量密度化合物, 呔咱基团是一个非常有效的结构单元^[1]。事实上, 一个氧化呔咱基代替一个硝基, 可以使密度提高 0.06 ~ 0.08 g · cm⁻³, 爆速提高 300 m · s⁻¹ 左右^[2]; 此外, 呔咱系列含能化合物的密度大多在 1.80 g · cm⁻³ 以上, 有利于提高炸药的爆轰性能。目前, 以 3,4-二氨基呔咱(DAF)为原料合成含呔咱环的氮杂硝胺类含能材料已成为含能材料合成领域中最活跃的部分, DAF 被认为是推进剂和炸药发展史上的一个新起点。从结构上看, 当呔咱的两个氢原子被不同的取代基取代时, 分子将成为炸药或炸药合成中间体。有关不同取代基呔咱化合物、呔咱环自由基或离子的分子特性的系统理论研究还未见报道。而探讨之必将有助于探索呔咱类炸药的特性、设计呔咱类炸药的合成工艺及进行呔咱类炸药的分子设计。呔咱自由基是呔咱类化合物合成或分解过程中可能的中间产物, 本文主要探讨呔咱自由基的结构和性质。

2 研究方法

本文采用 DMol³ 程序对呔咱双自由基(简称双自由基, double-radical)、呔咱单自由基(简称单自由基, single-radical)及呔咱的分子特性进行理论研究。DMol³ 以密度泛函(DFT)理论为基础, 它主要有以下特点^[3,4]: (1) DMol³ 使用原子中心网格的数值函数作为其原子基, 原子的基函数由解不同原子的 DFT 方程得到, 并将其储存为一系列的三次样条函数。这种基组是十分精确的, 高精度的基组减少了重叠效应, 于是体系可以得到准确的描述。基组的长尾表示了正确的电荷分布, 因而可以提高对分子极化描述的精度。(2) 在 DMol³ 中, 电子密度依据以原子为中心的多极部分密度展开, 这提供了一种简洁而精确的表示密度的方法。通过求解 Poisson's 方程, 可以用电子密度的多极表示来估算库仑势, 从而将库仑势计算这一本来非常耗时的步骤, 被中心势能快速估算这一较快的步骤所代替, 这一操作使计算所用的时间与体系的大小成线性正比。(3) DMol³ 的算法允许对数值积分过程进行高效的并行处理。我们通过对 TATB(三氨基三硝基苯)的试探性计算发现, 以下计算设置, 即 Basis set-DND; Functional-GGA/BL-YP; Quality-Fine; Integration accuracy-Fine; SCF tolerance-Fine; Core treatment-All electron; Real space cutoff-5.5 Å 所获得的结果较好(计算键长与实验键长差值在 0.2 Å 以内, 键角差值在 1.5° 以内)。因此, 本文按照以上设置进行计算。所有计算在中国工程物理研究院化工材料研究所 SGI origin 350 服务器上完成。

收稿日期: 2003-12-24; 修回日期: 2004-02-16

基金项目: 中国工程物理研究院基金项目(No. 42101030404; No. 2002Z0501)

作者简介: 张朝阳(1971-), 男, 助研, 从事含能材料的模拟、计算与设计。e-mail: ICM@caep.ac.cn

3 结果与讨论

3.1 优化几何

呋咱及其自由基的结构见图1。优化的结果如下: (1) 键长(见表1) 三个分子环上的N—O键键长接近或超过其单键键长, C—N键键长接近于其双键键长, 而C—C键长处于其单双键之间(C—C孤立的单双键键长分别是1.54Å、1.39Å; C—N孤立的单双键键长分别是1.47Å、1.27Å; N—O孤立的单双键键长分别是1.36Å、1.19Å); (2) Mulliken电荷(见表2) 所有分子中的氧、氮原子带负电荷, 碳原子的电性视其是否与氢原子相连而定——与氢原子相连时, 带负电; 没有氢原子相连, 即自由基时, 带正电。(3) 键角(见表3) $\angle_{N5-O1-N2}$ 通常是环上最大或较大键角(这与C、N原子带有同类电荷及二者的成键方式有关), 其他键

角会因具体情况而改变。

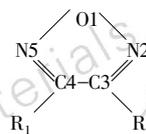


图1 呋咱及其自由基的结构($R_1, R_2 = \cdot$ 或 H)

Fig. 1 Structures of furazan and its radicals($R_1, R_2 = \cdot$ or H)

表1 呋咱及其自由基环上的各键长

bond length	O1—N5	O1—N2	N2—C3	C4—N5	C3—C4
double-radical	1.397	1.397	1.267	1.267	1.411
single-radical	1.364	1.387	1.269	1.305	1.407
furazan	1.356	1.356	1.304	1.304	1.408

表2 呋咱及其自由基环上的各原子的 Mulliken 电荷

Table 2 Mulliken charge of atoms on rings of furazan and its radicals e

atom	O1	N2	C3	C4	N5	net charges on the ring
double-radical	-0.132	-0.005	0.071	0.071	-0.005	0.000
single-radical	-0.126	-0.022	0.035	-0.172	-0.027	-0.312
furazan	-0.121	-0.036	-0.197	-0.197	-0.036	-0.587

表3 呋咱及其自由基环上各键角

Table 3 Bond angles on rings of furazan and its radicals ($^{\circ}$)

bond angles	N5—O1—N2	O1—N2—C3	N2—C3—C4	C3—C4—N5	C4—N5—O1	total angles of the ring
double-radical	109.05	105.50	109.98	109.98	105.50	540.01
single-radical	110.52	104.25	112.01	106.78	106.44	540.00
furazan	111.65	105.48	108.70	108.70	105.48	540.01

从几何优化结果我们可以看出: (1) 两个自由基及呋咱为平面分子型分子, 表明分子有共轭的可能, 但由于N—O键键长接近或超过其单键键长而未能有效参与共轭, 所以整个分子环的共轭性应该较弱, 而且N—O键可能是环稳定的“薄弱环节”。(2) 呋咱环能够从与之相连的氢原子上转移电子, 例如, 从双自由基到单自由基到呋咱, 环上负电荷由0增加到0.587。环获得一定量的电子后, 环的稳定度(共轭性)增加, 如从双自由基、单自由基到呋咱分子环上最长键长C3—C4与最短键长N2—C3的差值依次为: 0.015 4 nm、0.013 8 nm、0.010 4 nm, 环上键长不断趋于平均而共轭性增加。

3.2 分子特性

3.2.1 分子振动分析

自由基呋咱各种振动频率见表4。从表4可以看出, 三种分子没有出现虚频, 表明优化的结构为稳定结构。此外, 随着分子上氢原子的增加, 最低波数值及高频的个数逐渐增加, 这正是C—H键增加的结果。限于篇幅, 振动的具体分析略去。

3.2.2 热力学性质

从表5可以看出, 三种分子的热力学函数随温度变化而变化的规律一致。由于缺乏三种分子热力学的实验参数进行比较, 此计算结果可作为探讨分子热力学性质的理论量。

表4 呋咱及其自由基的振动频率

Table 4 Vibration frequency of furazan and its radicals

cm⁻¹

double-radical	557.45	597.76	638.93	726.38	769.17	913.89	1248.20	1473.15	1522.02			
single-radical	600.64	645.94	801.84	838.40	894.29	989.25	1079.21	1277.73	1428.46	1535.64	3196.70	
furazan	657.96	663.23	811.41	838.30	862.71	909.77	958.64	1041.74	1051.63	1148.63	1331.65	
	1444.66	1556.03	3181.78	3195.60								

表5 呋咱及其自由基的热力学特性

Table 5 Thermodynamics properties of furazan and its radicals (ZPVE is included)

T/K	double-radical				single-radical				furazan			
	S	Cp	H	G	S	Cp	H	G	S	Cp	H	G
25.00	177.7	33.3	51.3	46.9	178.5	33.3	84.5	80.0	179.4	33.3	118.4	113.9
100.00	223.8	33.7	53.8	31.5	224.7	33.5	87.0	64.5	225.5	33.4	120.9	98.3
200.00	249.3	42.6	57.6	7.7	249.6	41.4	90.6	40.7	250.0	40.4	124.5	74.5
298.15	268.8	55.9	62.4	-17.7	268.9	56.5	95.4	15.2	269.1	57.0	129.2	49.0
400.00	286.9	67.7	68.7	-46.0	287.7	71.6	102.0	-13.1	288.5	75.1	136.0	20.6
500.00	303.0	76.5	75.9	-75.6	305.0	83.5	109.7	-42.8	306.9	89.7	144.2	-9.2
600.00	317.6	83.2	84.0	-106.6	321.0	92.5	118.5	-74.1	324.3	101.1	153.8	-40.8
700.00	330.8	88.2	92.6	-139.0	335.8	99.3	128.2	-106.9	340.5	109.9	164.3	-74.0
800.00	342.8	91.9	101.5	-172.7	349.4	104.6	138.4	-141.2	355.7	116.8	175.7	-108.8
900.00	353.8	94.7	110.9	-207.5	362.0	108.7	149.0	-176.8	369.8	122.3	187.7	-145.1
1000.00	363.9	96.9	120.5	-243.4	373.6	112.1	160.1	-213.6	382.9	126.9	200.2	-182.8

note: The unit of S, Cp is J · mol⁻¹ · K⁻¹; The unit of H, G is kJ · mol⁻¹.

3.2.3 反应活性

采用 Fukui 指数判断反应的活性(见表6,表中的面及切片图均在 DMol³ 中生成,依照其等势面的高低来分析)。先看双自由基,它对亲核、亲电及自由基反应均能表现出一定的活性,且活性位置主要集中在两个 C 原子处。这可能与两个 C 原子存在未成对电子有关,而通过亲核、亲电及自由基反应均可能使未成对电子成对。这一解释在单自由基及呋咱中得到验证:单的活性位置主要集中在 C 自由基,而呋咱的活性较弱。此外,所有分子中 N 原子处出现了较高的反应活性势,这可能与其所带电荷及成键方式有关,如实践中生成氧化呋咱的反应就发生在此处。这一点,应该予以关注。

3.2.4 分子稳定性

从前面的优化几何可以看出:一方面,在呋咱及其自由基分子中,环上 N—O 键的键长接近或超过其通常值,使得 N—O 键未能有效参与共轭而使整个环

形成共轭的稳定体系,同时也使得 N—O 键可能成为所有分子热安定性的“薄弱环节”,即导致分子热分解的“引发点”;另一方面, N—O 键的键长按从双自由基、单自由基、呋咱的次序依次减少,环上最长键长与最短键长的差值也按同样的次序减少,表明分子的稳定性(共轭性)按同样的次序增加。另外,从电子跃迁难易(表6中前线轨道的能级差)角度来看,双自由基最易跃迁($\Delta E = 0.090$ hartree),单自由基次之($\Delta E = 0.105$ hartree)而呋咱最稳定($\Delta E = 0.188$ hartree)。这个结论也可以从表6的前线轨道图得到:三种分子的 LUMO 轨道形状非常相似,其能量差距(呋咱最低、双自由基最高)也不大,为 0.024 hartree;而三种分子的 HOMO 轨道形状存在明显的差异——呋咱为明显的共轭,单自由基有部分的共轭,双自由基看不到共轭的迹象,因而其能量的差距(呋咱最低、双自由基最高)也较大,为 0.072 hartree。因此,呋咱最稳定,而双自由基最不稳定。

表 6 呋咱及其自由基的 Fukui 指数及前线轨道
 Table 6 Fukui functions and frontier orbitals of furazan and its radicals

molecules		double-radical	single-radical	furazan	
Fukui functions	electrophilic $f(-)$	surface			
		slice			
	nucleophilic $f(+)$	surface			
		slice			
	radical $f(0)$	surface			
		slice			
frontier orbitals	HOMO	 -0.220	 -0.222	 -0.292	
	LUMO	 -0.130	 -0.117	 -0.104	
	$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$	0.090	0.105	0.188	

4 结 论

(1) 呋咱及其自由基环的共轭性较弱,分子共轭性强弱及其稳定性次序为呋咱 > 单自由基 > 双自由基,且 N—O 键可能是分子热安定性的“薄弱环节”。

(2) 呋咱环能够从与之相连的氢原子上转移电子,环获得一定量的电子以后,环的稳定度增加。

(3) 双自由基对亲核、亲电及自由基反应均有一定的活性,单自由基次之,而呋咱较稳定;所有分子上的 N 原子可能对反应有一定活性。

参考文献:

- [1] Sheremeteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995, 32: 371–384.
- [2] 欧育湘. 现代炸药合成化学 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1998.
- [3] Delley B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach [J]. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94: 7245.
- [4] Delley B. In *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*. In: Seminario J M, Politzer P, Eds. *Theoretical and Computational Chemistry* [M]. Vol. 2, Elsevier Science Publ.: Amsterdam, 1995.

Theoretical Study on Structures and Properties of Furazan and its Radicals

ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, WANG Xin-feng,
HUANG Yi-gang, DONG Hai-shan, LI jin-shan

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The structures and properties (geometrical optimization, molecular vibration, thermodynamics, activation of reaction and stability) of furazan and its radicals are studied theoretically by using DMol³. The calculated results show that there are weak conjugated effects on rings of furazan and its radicals, the N—O bonds are the weakest on rings; the order of molecular stability is furazan > single-radical > double-radical; the rings have a certain ability to accept electrons from H atoms which connect with them and become more stable consequently; the double-radical has some electrophilic, nucleophilic and radical ability, single-radical takes the second place and furazan is the most inertial; N atoms on all molecules probably have certain activations of reactions.

Key words: physical chemistry; DMol³; furazan and its radical; molecular structure and property

读者·作者·编者

为建立读者、作者、编者之间更广泛地联系,加强学术交流,提高编辑部工作质量,《含能材料》将设立“读者·作者·编者”栏目,刊登读者对刊载文章的不同看法、意见及其建议,作者对编辑部工作意见、建议,编辑部工作的相关说明等内容。编辑部全体工作人员期望通过这个栏目能与全国的读者、作者协力搭建起百家争鸣、共同进步的平台。

热情欢迎全国的读者、作者的来信!

《含能材料》编辑部:

感谢寄来《含能材料》杂志,翻阅之后,深感内容切合我们研究的实际问题,特别其中的云爆特性、粉尘爆轰内容,是研究爆炸效应及其防护领域所必须关心的。特此致谢。

……

周丰峻(中国人民解放军 61489 部队)

2004-07-24