

文章编号: 1006-9941(2012)03-0273-07

## BTATz 二聚体分子间相互作用的理论计算

胡 银<sup>1</sup>, 邵颖慧<sup>1</sup>, 胡荣祖<sup>1</sup>, 宋纪蓉<sup>2,3</sup>, 马海霞<sup>2</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 西北大学化工学院/陕西省物理无机化学重点实验室, 陕西 西安 710069; 3. 故宫博物院文保科技部, 北京 100009)

**摘要:** 在 DFT-B3LYP/6-31G\* 水平下, 求得 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪 (BTATz) 二聚体势能面上 6 种优化几何构型和电子结构。经基组叠加误差 (BSSE) 和零点能 (ZPE) 校正, 求得分子间最大相互作用能为  $-68.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由自然键轨道 (NBO) 分析揭示了分子间相互作用的本质。对优化构型进行振动分析, 并基于统计热力学求得 200.0 ~ 800.0 K 温度范围从单体形成二聚体的热力学性质变化, 发现二聚主要由强氢键所贡献。二聚过程在 200.0 ~ 400.0 K 均能自发进行。

**关键词:** 物理化学; 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪 (BTATz); 分子间相互作用; 密度泛函理论 (DFT); 自然键轨道分析 (NBO); 热力学性质

中图分类号: TJ55; O641.3

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.002

### 1 引言

四嗪、四唑类化合物, 是继呋咱化合物后近几年国外研究较多的一类新型高氮化合物, 因其分子结构中含有大量的 N—N 和 C—N 键, 故其普遍具有很高的正标准生成焓, 有别于传统的含能化合物, 其化学潜能主要来源于其正标准生成焓; 同时, 因其分子结构中碳、氢含量低, 使其出现双重正效应: 既能提高材料的密度, 又容易调节氧平衡<sup>[1]</sup>。这些高氮化合物作为推进剂组分, 可以调节燃烧产物的平均分子量, 有利于提高比冲; 同时又可以减少推进剂的烟雾, 是一类新型高氮含能材料。

3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪 (BTATz) 是美国 Los Alamos 国家实验室率先设计合成的一种新型高氮含能化合物, 氮含量达 80%, 生成焓为  $+883 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 其 DSC 起始分解点 264 °C, 有较好的热稳定性<sup>[2-3]</sup>; 燃烧性能方面, BTATz 表现出高燃速、低燃速压强指数的特点<sup>[4]</sup>; 此外, BTATz 在固体推进剂中的应用有利于降低推进剂的特征信号<sup>[5]</sup>, 在燃气发生剂、新型无烟灭火剂和富燃料推进

剂中也有应用潜力<sup>[6-7]</sup>。目前, 国内外科学家已对 BTATz 的合成、燃烧性能<sup>[8-12]</sup>进行了初步探讨, 但其量子化学研究报道很少。

分子间相互作用研究可预示体系分子的结合力并预测其稳定性, 因而对材料的配方设计有着重要的意义。并且由于爆炸物的许多物理、化学和爆炸性质均与其聚集状态有关, 故须借助分子间相互作用研究加以阐明。本文对 BTATz 二聚体进行了密度泛函理论计算, 揭示了 BTATz 二聚体的稳定几何构型、电子结构、及其结合能和稳定性的关系, 为深入研究该类化合物的结构-性能关系提供了基础数据。

### 2 计算方法

在 DFT-B3LYP/6-31G\* 水平下, 先对 BTATz 孤立分子进行几何构型全优化和电子结构计算; 然后利用 Chem3D 软件组建得到 (BTATz)<sub>2</sub> 势能面上的可能稳定构型并用 Berny 方法<sup>[13]</sup>进行全优化。分子间相互作用能的计算采用 Boys 和 Bernardi<sup>[14]</sup>提出的均衡校正方法 (CP) 以消除基组重叠误差 (BSSE), 其表达式为:

$$\begin{aligned} \Delta E_c &= E_{A^*B^*} - E_A - E_B + \text{BSSE} \\ &= E_{A^*B^*} - E_A - E_B + E_{A^*} + E_{B^*} - E_{A^*(A^*B^*)} - E_{B^*(A^*B^*)} \end{aligned}$$

式中,  $A^*B^*$  为二聚体的优化构型;  $E_{A^*B^*}$  为二聚体  $A^*B^*$  的能量;  $E_A$  为单体 A 的能量;  $E_{A^*}$  为子体系  $A^*$  取二聚体构型时的单点能;  $E_{A^*(A^*B^*)}$  则为选用二聚体  $A^*B^*$  的所有基集时  $E_{A^*}$  的单点能; 子体系 B 的各种

收稿日期: 2011-05-30; 修回日期: 2011-09-09

基金项目: 国家自然科学基金 (20603026); 陕西省自然科学基金 (2009JQ2002)

作者简介: 胡银 (1984-), 女, 助理工程师, 主要从事含能材料的结构表征分析及其量子化学理论研究。

能量含义与 A 相同。

通过自然键轨道分析揭示电荷转移状况和分子间相互作用的本质。基于统计热力学方法求得热力学函数。全部计算均采用 Gaussian 98<sup>[15]</sup> 程序在 lenovo P4 微机上完成, 收敛精度取程序内定值。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 几何构型

BTATz 单体及其二聚体的 6 种稳定结构如图 1 所示, 在 DFT-B3LYP/6-31G\* 水平下 BTATz 单体及其 6 种二聚体的部分全优化几何参数列于表 1。BTATz 单体, 二聚体 I、II、III、IV、V、VI 均属 C<sub>1</sub> 点群。由表 1 可见, 与单体分子键长相比, 二聚体的键长变化均主要发生在两分子间氢键所形成的环上。例如, 二聚体 I 的键长变化主要发生在氢键 N(40)—H(44)⋯N(11) 和 N(7)—H(19)⋯N(26) 以及氢键 N(30)—H(42)⋯N(1) 和 N(16)—H(21)⋯N(36) 所分别形成的十一元环上, 而其余键的键长变化相对较小。在二聚体 I 中, N(7)—H(19)、N(30)—H(42) 增加 1.6 pm, C(3)—N(4)、N(11)—C(17)、C(28)—N(23) 和

N(36)—C(37) 增加 0.6 pm, N(8)—C(15)、N(29)—C(39) 增加 0.8 pm, N(40)—H(44)、N(16)—H(21) 增加 1.1 pm, 而 N(7)—C(17)、N(30)—C(37) 减小 0.6 pm, C(28)—N(29)、C(3)—N(8) 减小 0.9 pm。在二聚体 II 中 N(7)—H(19)、N(30)—H(42) 增加 2.9 pm, N(11)—C(17)、N(36)—C(37) 增加 0.9 pm, 而 N(7)—C(17)、N(30)—C(37) 减小 1.1 pm。其余二聚体分别与 I、II 结构相似且键长变化也与其基本一致。6 种二聚体的键角变化均在 5.4° 之内。二面角变化为: 二聚体 I 中, *D*(6,7,17,11)、*D*(6,7,17,18)、*D*(25,30,37,36) 和 *D*(25,30,37,38) 分别增加 12.86°、13.39°、12.84° 和 13.37°, 而 *D*(1,6,7,17)、*D*(5,6,7,17)、*D*(3,8,15,16)、*D*(24,25,30,37)、*D*(26,25,30,37) 和 *D*(28,29,39,40) 分别减小 9.93°、10.58°、5.61°、10.58°、9.91° 和 5.60°。说明分子间相互作用使单体中 —NH— 发生了旋转, 并且参与分子间氢键的 —NH— 旋转相对更明显。其余二聚体均各子分子的平面构型均没有发生变化, 即二面角几乎无变化, 故表中未予列出。

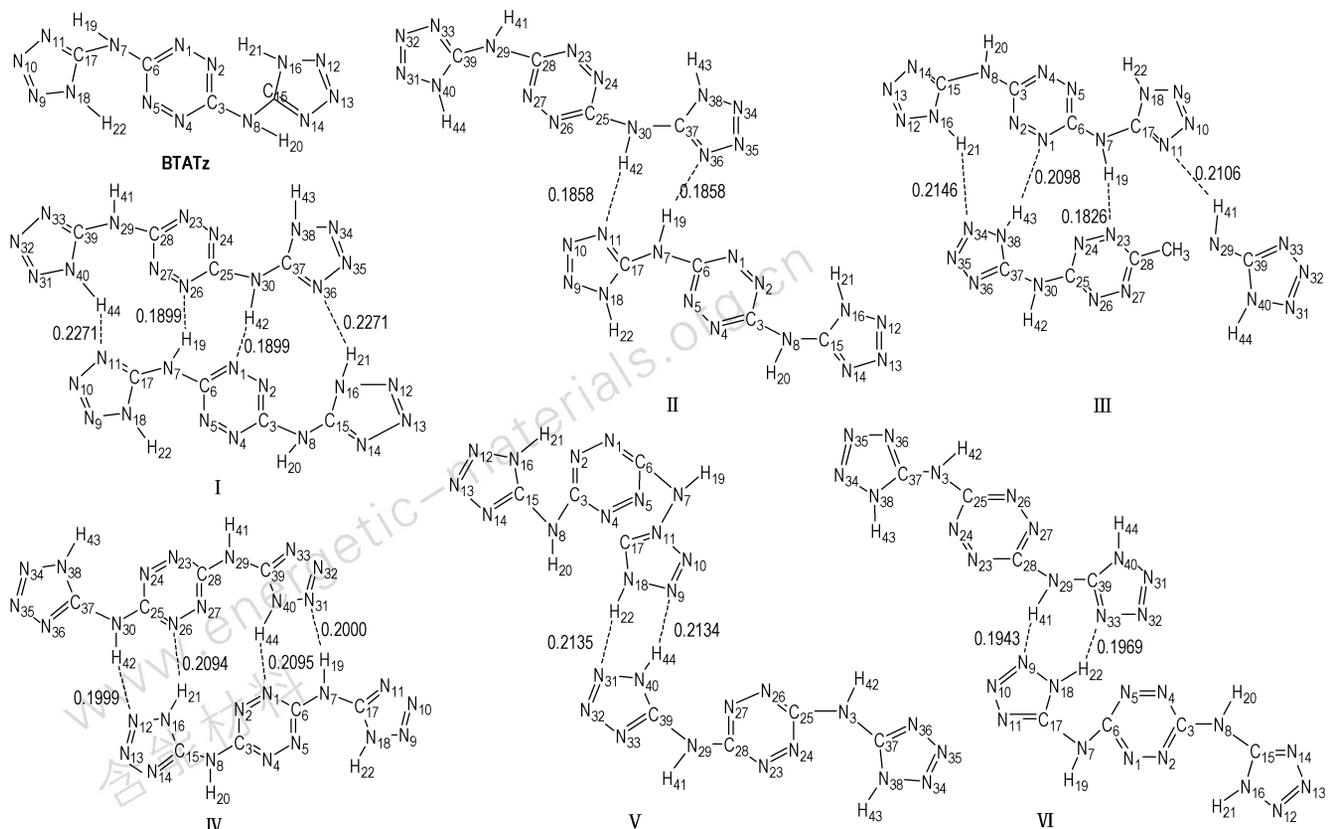


图 1 BTATz 及其二聚体的优化构型、分子间距离 (nm) 和原子编号

Fig. 1 Optimized geometries and atomic numbering of BTATz and its dimers, and intermolecular distance (nm)

表 1 DFT-B3LYP/6-31G\* 水平下 BTATz 和 (BTATz)<sub>2</sub> 的部分全优化几何参数Table 1 The optimized geometry parameters of BTATz and (BTATz)<sub>2</sub> at DFT-B3LYP/6-31G\* level

parameter	BTATz	I	II	III	IV	V	VI
R(2,3)	0.1351	0.1347	0.1353	0.1347	0.1344	0.1350	0.1349
R(3,4)	0.1348	0.1354	0.1345	0.1353	0.1349	0.1350	0.1350
R(3,8)	0.1369	0.1360	0.1369	0.1361	0.1373	0.1369	0.1369
R(5,6)	0.1351	0.1352	0.1351	0.1353	0.1361	0.1351	0.1351
R(6,7)	0.1369	0.1368	0.1370	0.1366	0.1360	0.1372	0.1372
R(7,17)	0.1379	0.1372	0.1368	0.1368	0.1382	0.1376	0.1375
R(7,19)	0.1013	0.1029	0.1042	0.1030	0.1032	0.1013	0.1013
R(8,15)	0.1379	0.1387	0.1379	0.1385	0.1376	0.1378	0.1378
R(10,11)	0.1362	0.1364	0.1362	0.1363	0.1361	0.1354	0.1351
R(11,17)	0.1320	0.1327	0.1330	0.1328	0.1321	0.1326	0.1329
R(13,14)	0.1362	0.1360	0.1362	0.1360	0.1354	0.1362	0.1362
R(14,15)	0.1320	0.1320	0.1321	0.1321	0.1326	0.1321	0.1321
R(16,21)	0.1012	0.1023	0.1013	0.1024	0.1020	0.1012	0.1013
R(18,22)	0.1012	0.1013	0.1014	0.1013	0.1012	0.1023	0.1032
R(23,28)	(0.1348)	0.1354	0.1345	0.1347	0.1350	0.1345	0.1350
R(24,25)	(0.1351)	0.1352	0.1351	0.1341	0.1361	0.1350	0.1353
R(25,30)	(0.1369)	0.1368	0.1370	0.1370	0.1360	0.1369	0.1369
R(27,28)	(0.1351)	0.1347	0.1353	0.1362	0.1344	0.1351	0.1350
R(28,29)	(0.1369)	0.1360	0.1369	0.1359	0.1373	0.1372	0.1370
R(29,39)	(0.1379)	0.1387	0.1379	0.1382	0.1376	0.1376	0.1371
R(29,41)	(0.1013)	0.1014	0.1013	0.1034	0.1013	0.1013	0.1034
R(30,37)	(0.1379)	0.1372	0.1368	0.1382	0.1382	0.1378	0.1379
R(30,42)	(0.1013)	0.1029	0.1042	0.1013	0.1032	0.1014	0.1013
R(32,33)	(0.1362)	0.1360	0.1362	0.1361	0.1354	0.1354	0.1361
R(33,39)	(0.1320)	0.1320	0.1321	0.1320	0.1326	0.1326	0.1329
R(35,36)	(0.1362)	0.1364	0.1362	0.1355	0.1361	0.1362	0.1362
R(36,37)	(0.1320)	0.1327	0.1330	0.1324	0.1321	0.1321	0.1321
R(38,43)	(0.1012)	0.1013	0.1014	0.1023	0.1012	0.1012	0.1013
R(40,44)	(0.1012)	0.1023	0.1013	0.1012	0.1020	0.1023	0.1013
D(1,6,7,17)	180.00	170.07	179.98	179.91	-180.00	179.98	-179.98
D(5,6,7,17)	0.01	-10.60	-0.02	-0.09	0.01	-0.02	0.02
D(6,7,17,11)	179.99	-167.14	-180.00	-179.91	180.00	-179.98	179.97
D(6,7,17,18)	-0.01	13.40	0.01	0.09	0.00	0.02	-0.04
D(3,8,15,16)	0.02	-5.63	-0.02	-0.09	0.08	-0.01	-0.00
D(24,25,30,37)	0.01	-10.59	0.01	-0.02	-0.01	0.01	0.01
D(26,25,30,37)	179.99	170.08	-179.99	179.98	-180.00	-179.99	-179.99
D(28,29,39,40)	-0.01	-5.61	0.01	-0.01	-0.02	0.02	0.02
D(25,30,37,36)	-179.98	-167.14	-179.98	-179.99	-179.98	179.99	179.99
D(25,30,37,38)	0.02	13.39	0.02	0.01	0.02	-0.01	-0.01

Note: bond lengths are in nm, dihedral angles are in degree and values in parentheses are data of BTATz.

由图 1 可见,二聚体 I、III、IV 均存在四个氢键 N—H...N,二聚体 II、V、VI 均存在两个氢键 N—H...N。按通常观点,当接触点数相同时,分子间结合能(分子间作用能的负值)大小由分子间距离长短所决定,这里自然应由分子间的氢键强弱所决定,即可预示二聚体的结合能和稳定性排序为: III > IV > I; II > VI > V。

### 3.2 相互作用能

表 2 列出在 DFT-B3LYP 全优化构型下 BTATz 及其

二聚体的零点校正能(ZPEC)、基组叠加误差(BSSE)和经 BSSE 和 ZPEC 校正前后的分子间相互作用能。由表 2 可见,构型 II 经校正后结合能(最大)为  $-68.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,每个氢键平均提供结合能为  $-34.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,可见该氢键非常强!在 B3LYP/6-31G\* 水平下,比较  $\Delta E$  和  $(\Delta E)_{\text{C,ZPEC}}$  可知,由 B3LYP 法计算 (BTATz)<sub>2</sub> 之间的结合能必须进行 BSSE 和 ZPEC 校正,这不仅极大地影响结合能的数值,而且导致各构型结合能排序出现交错。

如未校正的相互作用能 $|\Delta E|$ 的大小顺序为: II > III > IV > I > VI > V, 经 BSSE 和 ZPEC 校正后的相互作用能 $|\Delta E_{C,ZPEC}|$ 的大小排序为: II > III > IV > VI > I > V。这与前面根据氢键长短来推测的聚合体稳定性相一致, 表明氢键在分子间相互作用中起重要作用。

表 2 DFT-B3LYP 水平下的零点能和相互作用能

Table 2 Zero point energy and binding energies at the DFT-B3LYP level

		kJ · mol <sup>-1</sup>					
basis sets	energy	I	II	III	IV	V	VI
6-31G*	ZPEC	5.33	3.60	5.39	5.32	3.27	3.41
	BSSE	19.60	13.06	19.72	18.53	9.34	11.07
	$\Delta E$	-71.49	-85.48	-82.11	-80.46	-45.59	-65.58
	$(\Delta E)_C$	-51.89	-72.42	-62.38	-61.94	-36.25	-54.51
	$(\Delta E)_{C,ZPEC}$	-46.57	-68.82	-56.99	-56.61	-32.98	-51.10
6-311 + +G**	BSSE	10.04	5.79	9.48	8.51	4.20	5.77
	$\Delta E$	-58.33	-76.25	-68.16	-66.10	-39.96	-58.49
	$(\Delta E)_C$	-48.29	-70.46	-58.68	-57.59	-35.77	-52.73

表 3 DFT-B3LYP/3-21G\* 水平下 (BTATz)<sub>2</sub> 的自然原子电荷(e)

Table 3 The calculated natural atomic charges (e) of (BTATz)<sub>2</sub> at the DFT-B3LYP/3-21G\* level

atomic	BTATz	I	II	III	IV	V	VI
N(1)	-0.2104	-0.2698	-0.1886	-0.2569	-0.2611	-0.2140	-0.2158
N(2)	-0.2637	-0.2394	-0.2624	-0.2495	-0.2545	-0.2676	-0.2697
C(6)	0.5132	0.5287	0.5139	0.5239	0.5309	0.5102	0.5089
N(7)	-0.6112	-0.6274	-0.6295	-0.6285	-0.6158	-0.6127	-0.6130
N(10)	-0.0648	-0.0500	-0.0505	-0.0442	-0.0662	-0.0516	-0.0453
N(11)	-0.3390	-0.3829	-0.4048	-0.3964	-0.3244	-0.3377	-0.3361
N(12)	-0.0551	-0.0434	-0.0552	-0.0481	-0.1190	-0.0564	-0.0570
C(15)	0.5314	0.5193	0.5315	0.5207	0.5394	0.5319	0.5321
C(17)	0.5314	0.5524	0.5704	0.5597	0.5281	0.5384	0.5400
H(21)	0.4709	0.4813	0.4728	0.4782	0.4780	0.4706	0.4705
N(23)	(-0.2104)	-0.2024	-0.2162	-0.2706	-0.2000	-0.2140	-0.1943
C(25)	(0.5132)	0.5287	0.5139	0.5111	0.5309	0.5136	0.5138
N(26)	(-0.2104)	-0.2698	-0.1886	-0.1961	-0.2612	-0.2025	-0.2150
N(27)	(-0.2637)	-0.2394	-0.2625	-0.2563	-0.2546	-0.2480	-0.2720
C(28)	(0.5132)	0.5147	0.5137	0.5401	0.5076	0.5102	0.5142
N(30)	(-0.6112)	-0.6274	-0.6295	-0.6120	-0.6159	-0.6108	-0.6112
N(31)	(-0.0551)	-0.0434	-0.0552	-0.0558	-0.1190	-0.1151	-0.0510
N(33)	(-0.3390)	-0.3403	-0.3406	-0.3205	-0.3312	-0.3377	-0.3962
N(34)	(-0.0551)	-0.0467	-0.0483	-0.1060	-0.0572	-0.0564	-0.0551
N(35)	(-0.0648)	-0.0500	-0.0505	-0.0434	-0.0662	-0.0656	-0.0657
N(36)	(-0.3390)	-0.3829	-0.4048	-0.3320	-0.3244	-0.3384	-0.3401
C(37)	(0.5314)	0.5524	0.5703	0.5340	0.5281	0.5319	0.5315
N(38)	(-0.4349)	-0.4346	-0.4325	-0.4222	-0.4340	-0.4351	-0.4345
C(39)	(0.5314)	0.5193	0.5315	0.5276	0.5394	0.5384	0.5616
H(41)	(0.4637)	0.4639	0.4623	0.4793	0.4653	0.4627	0.4739
H(43)	(0.4709)	0.4729	0.4758	0.4772	0.4691	0.4706	0.4723
H(44)	(0.4709)	0.4813	0.4728	0.4690	0.4779	0.4852	0.4750

Note: values in parentheses are data of BTATz.

为了确定基组的适合性, 对 B3LYP/6-31G\* 水平下所得优化构型用 6-311 + +G\*\* 基组作单点能计算。比较该 2 种基组下所得结果可知, 不同基组时所有二聚体的 BSSE 校正结合能基本一致。而且经 BSSE 校正后的相互作用能 $|\Delta E_C|$ 的大小排序与在 B3LYP/6-31G\* 水平下的 $|\Delta E_{C,ZPEC}|$ 排序完全一致。

### 3.3 电荷分布和转移

表 3 列出各原子上净电荷。与单体相比, 二聚体 I、II、III、IV、V、VI 的电荷变化主要发生在形成氢键附近的 C、N、H 原子上。如在二聚体 I 中, N(2)、N(27)、C(6)、C(25)、N(10)、N(35)、N(12)、N(31)、C(17)、C(37)、H(21) 和 H(44) 原子分别增加 0.0243 e、0.0243 e、0.0156 e、0.0156 e、0.0148 e、0.0148 e、0.0117 e、0.0117 e、0.0210 e、0.0210 e、0.0103 e 和 0.0103 e 的电荷, 而 N(1)、N(26)、N(7)、N(30)、N(11)、N(36)、C(15) 和 C(39) 原子分别减小 0.0594 e、0.0594 e、

0.0162 e、0.0162 e、0.0440 e、0.0440 e、0.0121 e 和 0.0121 e 的电荷。二聚体Ⅲ中,N(2)、C(6)、N(10)、C(17)、N(26)、C(28)、N(33)、N(35)、N(38)和H(41)原子增加 0.0108 ~ 0.0283 e 的电荷,而 N(1)、N(7)、N(11)、C(15)、N(23)和 N(34)原子减小 0.0107 ~ 0.0602 e 的电荷。其余二聚体的电荷变化与二聚体I、II的类似,故不再赘述。从而表明所有二聚体的电荷变化比较大。然而各构型子体系之间净电荷转移几乎为零。BTATz 单体及二聚体I、II、III、IV、V和VI的偶极矩分别为 0.0043、1.1797、0.0035、0.6323、0.0046、0.0012、0.1942 Debye。

### 3.4 自然键轨道分析

NBO 电子供体(Donor)轨道  $i$ 、电子受体(Acceptor)轨道  $j$  和它们之间相互作用的稳定化能  $E$  列于表 4。NBO 轨道相互作用强度与稳定化能  $E$  成正比。

表 4 (BTATz)<sub>2</sub> 的 B3LYP/3-21G\* 自然键轨道分析部分结果

Table 4 Parts of calculated results of (BTATz)<sub>2</sub> at the B3LYP/3-21G\* level by NBO analysis

dimer	donor NBO( $i$ )	acceptor NBO( $j$ )	$E$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
I	LP(1) N 1	BD* (1) N(30)—H(42)	96.19
	LP(1) N11	BD* (1) N(40)—H(44)	33.93
	LP(1) N26	BD* (1) N(7)—H(19)	96.15
	LP(1) N36	BD* (1) N(16)—H(21)	33.89
II	LP(1) N11	BD* (1) N(30)—H(42)	125.44
	LP(1) N36	BD* (1) N(7)—H(19)	125.14
III	LP(1) N 1	BD* (1) N(38)—H(43)	49.87
	LP(1) N11	BD* (1) N(29)—H(41)	60.79
	LP(1) N23	BD* (1) N(7)—H(19)	119.37
	LP(1) N34	BD* (1) N(16)—H(21)	49.16
IV	LP(1) N 1	BD* (1) N(40)—H(44)	50.75
	LP(1) N12	BD* (1) N(30)—H(42)	76.19
	LP(1) N26	BD* (1) N(16)—H(21)	50.79
	LP(1) N31	BD* (1) N(7)—H(19)	75.98
V	LP(1) N 9	BD* (1) N(40)—H(44)	41.97
	LP(1) N31	BD* (1) N(18)—H(22)	41.92
VI	LP(1) N 9	BD* (1) N(29)—H(41)	91.00
	LP(1) N33	BD* (1) N(18)—H(22)	81.84

Note: BD denotes bonding orbital, BD\* denotes antibonding orbital, LP denotes lone-pair. Only the stable energies over 1.00 kJ · mol<sup>-1</sup> are listed.

由表 4 可见,氢键最强的构型 II 中 N(11) 的孤对电子(1)对 N(30)—H(42) 的  $\sigma$  反键轨道的稳定化能为 125.44 kJ · mol<sup>-1</sup>, N(36) 的孤对电子(1)对 N(7)—H(19) 的  $\sigma$  反键轨道的稳定化能为 125.14 kJ · mol<sup>-1</sup>,说明构型 II 主要是通过 N(11) 和

N(36) 的孤对电子分别和 N(30)—H(42) 以及 N(7)—H(19) 的  $\sigma$  反键轨道之间相互作用的; 构型 III 中 N(1) 的孤对电子(1)对 N(38)—H(43) 的  $\sigma$  反键轨道的稳定化能为 49.87 kJ · mol<sup>-1</sup>, N(11) 的孤对电子(1)对 N(29)—H(41) 的  $\sigma$  反键轨道的稳定化能为 60.79 kJ · mol<sup>-1</sup>, N(23) 的孤对电子(1)对 N(7)—H(19) 的  $\sigma$  反键轨道的稳定化能为 119.37 kJ · mol<sup>-1</sup>, N(34) 的孤对电子(1)对 N(16)—H(21) 的  $\sigma$  反键轨道的稳定化能为 49.16 kJ · mol<sup>-1</sup>。说明构型 III 的分子间作用主要发生在 N(1)、N(11)、N(23) 以及 N(34) 的孤对电子分别和 N(38)—H(43)、N(29)—H(41)、N(7)—H(19) 和 N(16)—H(21) 的  $\sigma$  反键轨道之间。

类似分析表明,构型 I、IV、V、VI 的分子间作用也均主要发生在 N 的孤对电子与邻近的 N—H 的反键轨道之间。均证实氢键是主要作用并揭示了氢键作用的本质。

### 3.5 热力学性质

基于统计热力学方法,在振动分析基础上,用 B3LYP 频率(校正因子为 0.96)分别计算了 BTATz 和 (BTATz)<sub>2</sub> 在 200.0 ~ 800.0 K 的标准恒压热容 ( $C_p^0$ )、标准熵 ( $S_m^0$ ) 和标准焓 ( $H_m^0$ )。进而计算由单体形成二聚体的热力学性质变化 ( $\Delta S_T$ ,  $\Delta H_T$  和  $\Delta G_T$ )。结果一并列于表 5。

不难发现,在同一温度下 6 种二聚体的  $C_p^0$  值基本接近,同时,分子间相互作用使它们比 BTATz 单体的  $2C_p^0$  大 7.10 ~ 15.31 J · mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>。由单体形成二聚体的有序度增加,故熵值减少。分子间相互作用是一个放热过程,由单体形成二聚体,体系焓值减少;在同一温度下,焓变的次序为: ( $\Delta H_T$ )<sub>V</sub> > ( $\Delta H_T$ )<sub>VI</sub> > ( $\Delta H_T$ )<sub>I</sub> > ( $\Delta H_T$ )<sub>IV</sub> > ( $\Delta H_T$ )<sub>III</sub> > ( $\Delta H_T$ )<sub>II</sub>, 结合能顺序为: II > III > IV > I > VI > V (与未经校正的结合能顺序一致)。由  $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$  求得不同温度下的  $\Delta G_T$  值。发现在 200 K 时所有  $\Delta G_T$  均为负值,表明低温下单体形成二聚体均能自发进行;在常温下,除二聚体 V 外,其它二聚体也均能自发形成。在 400 K 由单体能自发进行形成二聚体 II、III。在所研究过的各高能体系中,还没有出现过在 400 K 下二聚过程能自发进行的例子。比较各温度下  $\Delta G_T$  的相对大小,发现在 400 K 之下,二聚体的稳定性排序为 II > III > IV > VI > I > V,表明  $\Delta G_T$  由  $\Delta H_T$  (即焓变或能量因素)所决定;而当温度在 600 K 以上时, $\Delta S_T$  成为决定  $\Delta G_T$  的主导因素,亦即体系规整度的影响增大,致使  $\Delta G_T$  亦即体系稳定性排序出现较复杂的变化。

表 5 不同温度下 BTATz 和 (BTATz)<sub>2</sub> 的热力学性质Table 5 The thermodynamic properties of BTATz and (BTATz)<sub>2</sub> at different temperatures

structure	T /K	$C_p^{\theta}$ /J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$S_T^{\theta}$ /J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$H_T^{\theta}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_T$ /J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$\Delta H_T$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_T$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
BTATz	200.00	160.87	431.25	19.80			
	298.15	224.56	507.42	38.74			
	400.00	283.62	581.92	64.71			
	600.00	365.85	713.91	130.37			
	800.00	414.34	826.39	208.80			
I	200.00	330.08	681.52	40.08	-180.98	-63.05	-26.85
	298.15	456.88	837.01	78.72	-177.83	-62.29	-9.27
	400.00	575.99	988.42	131.50	-175.42	-61.45	8.72
	600.00	743.11	1256.45	264.84	-171.37	-59.43	43.39
	800.00	842.34	1485.01	424.22	-167.77	-56.91	77.31
II	200.00	330.60	701.88	40.43	-160.62	-77.78	-45.66
	298.15	457.54	857.61	79.12	-157.23	-76.97	-30.09
	400.00	576.65	1009.22	131.97	-154.62	-76.06	-14.21
	600.00	743.71	1277.50	265.43	-150.32	-73.92	16.27
	800.00	842.92	1506.24	424.93	-146.54	-71.28	45.95
III	200.00	329.52	679.13	39.92	-183.37	-73.33	-36.66
	298.15	456.29	834.38	78.50	-180.46	-72.63	-18.83
	400.00	575.50	985.63	131.22	-178.21	-71.85	-0.57
	600.00	742.87	1253.51	264.49	-174.31	-69.90	34.69
	800.00	842.27	1482.04	423.83	-170.74	-67.42	69.17
IV	200.00	329.57	672.36	39.77	-190.14	-71.97	-33.94
	298.15	456.78	827.72	78.38	-187.12	-71.24	-15.45
	400.00	576.22	979.15	131.16	-184.69	-70.40	3.48
	600.00	743.57	1247.33	264.58	-180.49	-68.30	39.99
	800.00	842.73	1476.03	424.05	-176.75	-65.69	75.71
V	200.00	334.39	722.32	41.21	-140.18	-39.02	-10.98
	298.15	461.56	879.64	80.30	-135.20	-37.81	2.50
	400.00	580.22	1032.38	133.53	-131.46	-36.52	16.06
	600.00	746.01	1301.88	267.59	-125.94	-33.78	41.78
	800.00	843.99	1531.10	427.42	-121.68	-30.81	66.53
VI	200.00	332.52	713.56	40.84	-148.94	-58.45	-28.66
	298.15	459.50	870.08	79.73	-144.76	-57.44	-14.28
	400.00	578.37	1022.23	132.76	-141.61	-56.35	0.29
	600.00	744.81	1291.10	266.51	-136.72	-53.92	28.11
	800.00	843.41	1520.06	426.17	-132.72	-51.12	55.06

Note:  $\Delta S_T = (S_T^{\theta})_{\text{dimer}} - 2(S_T^{\theta})_{\text{monomer}}$ ,  $\Delta H_T = (H_T^{\theta} + E + \text{ZPEC})_{\text{dimer}} - 2(H_T^{\theta} + E + \text{ZPEC})_{\text{monomer}}$ ,  $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ .

## 4 结论

(1) 在 DFT-B3LYP/6-31G\* 水平上, 求得的 6 种 (BTATz)<sub>2</sub> 二聚体的全优化几何构型。其中聚合体的最大相互作用能为 -68.82 kJ · mol<sup>-1</sup>, 属于构型 II。

(2) 分子间相互作用使得构型 I 中—NH—发生了扭曲, 而且参与氢键的—NH—扭曲得相对明显一些。各构型子体系之间几乎均无净电荷转移。

(3) 由单体形成二聚体是放热和熵减小过程。随温度升高, 焓变和熵变的减小值均下降而吉布斯自由能的变化值却升高。在较低温度下由单体形成 6 种二

聚体均能自发进行, 而在常温下, 除了二聚体 V 外, 其余二聚体亦均能自发形成。二聚体 II、III 甚至在 400 K 时能自发形成。

### 参考文献:

- [1] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics[C] // Proceedings of 27th International Pyrotechnics Seminar. July 16 - 21, USA, Colorado, 2000; 3 - 14.
- [2] Chavez D E, Hiskey M A. 1, 2, 4, 5-Tetrazine based energetic materials[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1999, 17: 357 - 377.
- [3] Hiskey M A, Chavez D E. Insensitive high-nitrogen compounds.

- DE: 776133 [R]. 2001.
- [4] Hiskey M A, Chavez D E. Propellant containing 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine or salts thereof: US 6458227 [P]. 2002.
- [5] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. 3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine or salt thereof: US 6657059 [P]. 2003.
- [6] 鲍桐, 张炜, 阳世清, 等. BTATz 在 AP/DHG/HTPB 型燃气发生器中的应用研究 [C] // 中国宇航学会固体火箭推进专业委员会第二十一届年会固体火箭推进技术学术会议论文集. 上海. 2004.
- [7] Lu Y C, Wierenga P H. Advanced propellant/additive development for fire suppressing gas generators [C] // Proceedings of Halon Options Technical Working Conference. Sheraton Old Town Albuquerque. New Mexico. 2000.
- [8] 岳守体, 阳世清. 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四唑的合成及其性能 [J]. 含能材料, 2004, 12(3): 155-157. YUE Shou-ti, YANG Shi-qing. Synthesis and properties of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 155-157.
- [9] 岳守体, 阳世清. 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四唑的合成与表征 [J]. 合成化学, 2004, 12(2): 164-167. YUE Shou-ti, YANG Shi-qing. Synthesis and characterization of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2004, 12(2): 164-167.
- [10] 王伯周, 来蔚鹏, 刘愆, 等. 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四唑的合成、表征及量子化学研究 [J]. 有机化学, 2008, 28(3): 422-427. WANG Bo-zhou, LAI Wei-peng, LIU Qian, et al. Synthesis, characterization and quantum chemistry study on 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(3): 422-427.
- [11] Saikia A, Sivabalan R, Polke B G, et al. Synthesis and characterization of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATz): Novel high-nitrogen content insensitive high energy material [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170: 306-313.
- [12] 张兴高, 朱慧, 阳世清, 等. 富氮高能物质 BTATz 的热分解动力学和分解机理 [J]. 推进技术, 2007, 28(3): 322-326. ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, YANG Shi-qing, et al. Study on thermal decomposition kinetics and mechanism of nitrogen-rich compound BTATz [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2007, 28(3): 322-326.
- [13] Baker J. An algorithm for geometry optimization without analytical gradients [J]. *J Comput Chem*, 1987(8): 563-574.
- [14] Boys S F, Bernadi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies: Some procedures with reduced errors [J]. *Mol Phys*, 1970, 19(4): 553-566.
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, Revision A. 7, Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1998.

## Theoretical Study on Intermolecular Interactions of 3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine Dimers

HU Yin<sup>1</sup>, SHAO Ying-hui<sup>1</sup>, HU Rong-zu<sup>1</sup>, SONG Ji-Rong<sup>2,3</sup>, MA Hai-xia<sup>2</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. College of Chemical Engineering/Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China; 3. Conservation Technology Department, The Palace Museum, Beijing 100009, China)

**Abstract:** Six optimized stable 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATz) dimers were found on the potential energy surface and their electronic structures have been obtained by using density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G\* level. The largest corrected intermolecular interaction energy of the dimer calculated with basis set superposition error correction (BSSE) and zero point energy (ZPE) correction is  $-68.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The natural bond orbital (NBO) analysis was performed to reveal the origin of the interaction. Based on the vibrational analysis, the changes of thermodynamic properties from the monomer to dimer with the temperature ranging from 200.0 K to 800.0 K have been obtained using the statistical thermodynamic method, founding that the strong hydrogen bonds dominantly contribute to the dimers. The dimerization process can occur spontaneously over the temperature from 200 K to 400 K.

**Key words:** physical chemistry; 3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine; intermolecular interaction; density functional theory; natural bond orbital analysis; thermodynamic property

**CLC number:** TJ55; O641.3

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.002