

文章编号: 1006-9941(2013)03-0281-08

氨基、胍基、叠氮基双取代均四嗪的理论研究

满田田¹, 尚静¹, 冯金玲¹, 张建国¹, 舒远杰², 张同来¹, 周遵宁¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 运用 Materials Studio 程序和广义梯度泛函(GGA)PW91 方法,在增加了极化函数的双数值基组(DNP)精度下对 3,6-二氨基均四嗪(DATz)、3,6-二胍基均四嗪(DHT)和 3,6-二叠氮均四嗪(DIAT)气相分子结构和晶体结构进行了全优化,进行了能带分析、晶体态密度(DOS)及局域态密度(PDOS)计算。讨论了其热力学函数随温度变化规律。能带分析得到这三种四嗪衍生物的稳定性次序:DIAT < DHT < DATz;态密度(DOS)及局域态密度(PDOS)分析及 Wiberg 键级分析得到 DATz、DHT 和 DIAT 的主要反应活性位置为四嗪环上的 N 原子。对上述三种化合物分子晶体的振动分析结果表明:其热力学函数(S_m° 、 $C_{p,m}^\circ$ 、 H_m° 和 G_m°)与温度 T 近似有线性关系。随 T 升高, S_m° 、 $C_{p,m}^\circ$ 和 H_m° 逐渐增大,而 G_m° 逐渐减小。

关键词: 物理化学;双取代四嗪;能带分析;态密度分析;热力学计算

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.001

1 引言

1,2,4,5-四嗪是含能材料领域一个常用的母体化合物^[1],其结构具有芳香性,N原子的强吸电子作用使得C原子上 π 电子云密度降低,加之诱导效应,使得四嗪环易发生C原子上的亲核取代^[2],引入适当的取代基团可以形成一系列的四嗪衍生物,如:氨基四嗪、胍基四嗪、叠氮基四嗪、胍基四嗪等^[3-5]。四嗪化合物具有高的正生成热,其高氮、低碳氢含量的特点决定了其具有密度高、氧平衡好、产气量大等特点^[6-7]。四嗪环上引入氨基、胍基、叠氮基等含氮基团后,其生成热和氮含量显著增加,更加彰显了其作为高氮含能材料的优势。根据 Hiskey 等^[8]对 3,6-二叠氮均四嗪(DIAT)的叠氮基环化研究结果发现,叠氮基虽然感度极高不能直接应用,但是引入胍基或偶氮基可以改善其感度性能。魏涛等^[9]运用 DFT 方法研究了两种四嗪稠环 1,5-四唑均四嗪(TETZ)和 1,5-(1,2,4-三唑)均四嗪(TTZ)中取代基的种类和位置对其性能的影响,发现 $-N_3$ 的引入能有效地提高四嗪衍生物的爆炸

性能。Jaidann 等^[10]运用密度泛函理论分析了 DHT、DIAT、1,1'-二氨基-4,4'-偶氮均四嗪(DAAT)及 1,1'-二氨基-4,4'-偶氮均四嗪的氮氧化物(DAATO)等一系列四嗪含能化合物的结构和性能,采用 Politzer 理论计算了它们的升华焓和凝聚焓及爆速、爆压。结果表明,DIAT 具有较高的的生成热,高达 $966 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $DAATO_n$ ($n=1,2,3,4,5$)爆速优于传统炸药 HMX 和 RDX,因而具有较好的爆炸潜能。

根据氨基、胍基和叠氮基中所含 N 原子数递增的规律,本文设计三种含氮基团分别双取代 1,2,4,5-四嗪相应位置 C 上的 H 原子得到 3,6-二氨基均四嗪(DATz)、3,6-二胍基均四嗪(DHT)和 3,6-二叠氮均四嗪(DIAT)分子,运用 Materials Studio 软件中 DMOL³^[11]模块分别对 DATz、DHT 和 DIAT 共三种晶体及其气相几何进行了理论研究。分析了其能带结构和态密度,从微观层次提示其化学反应活性部位,并进行了热力学相关计算,探讨了四嗪环在引入氨基、胍基及叠氮基后的结构变化及热力学性质的变化。

2 计算原理及方法

用 Materials Studio 程序包完成 DATz、DHT 和 DIAT 三种分子晶体的周期性计算,对所优化的晶体进行能带分析和态密度分析。三种分子的气态优化几何构型由 Gaussian 03^[12]程序求得,并对三种分子的优化几何进行了振动频率计算。所有晶胞结构参数取自

收稿日期: 2012-03-30; 修回日期: 2012-07-08

基金项目: 国家自然科学基金委-中国工程物理研究院联合基金(NSAF10776002),教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-09-0051)

作者简介: 满田田(1987-),女,硕士,主要从事含能化合物理论研究。

通讯联系人: 张建国(1974-),男,教授,博士,博导,主要从事含能材料理论与技术研究。e-mail: zhangjianguobit@yahoo.com.cn

X 射线衍射数据。周期性计算运用 Materials Studio 程序下 DMOL³ 模块中广义梯度泛函(GGA) 中的 PW91 方法, PW91 方法优化精度较高, 计算稳定性较好, 所用机时较少, 计算效率高, 选用 DNP (Double Numeric with Polarization) 精度, 总能量的计算收敛精度取 10^{-8} a. u., 在优化晶胞的基础上, 分析其热力学函数与温度的关系。气态分子计算采用密度泛函理论 (DFT) [13-15] Becke 三参数杂化方法结合 Lee-Yang-Parr 非定域相关函数, 即 B3LYP 方法, 此方法充分保持了 ab initio 的优点, 考虑了电子相关, 同时节约机时, 基组选用 6-31G^[16], 对分子全优化计算, 振动分析结果表明所有的优化构型均没有虚频, 都是势能面上的局部极小点, 计算中收敛精度取自程序限定的缺省值。并采用自然键轨道 (Natural Bond Orbital, NBO) [17] 方法分析了气相分子的电子布居数, 通过处理正交自然原子轨道基的密度矩阵而得到 Wiberg 键级 (WBI), 讨论了其成键特性。

3 结果与讨论

3.1 几何构型优化

二氨基四嗪 (DATz)、二胍基四嗪 (DHT) 和二叠氮四嗪 (DIAT) 的气相分子几何构型及晶胞结构的全优化结果如图 1 所示, 振动分析结果不存在虚频, 表明所得优化结构均对应势能面上的能量极小点, 为稳定构型。DATz 和 DIAT 的优化结构均与其实测晶体结构相近 [18-21]。部分键长、键角和二面角计算值见表 1~表 3。

由表 1~表 3 可见, 三种化合物晶体的键长、键角及二面角的计算值与实验值基本一致。DATz 分子呈现中心对称结构, 分子中所有的原子都共面, 其中一条

C2 对称轴是过 N(1)—N(2) 和 N(4)—N(5) 的中心连线。N(1)—N(2) 和 N(4)—N(5) 的键长分别是 1.319 Å 和 1.312 Å, 非常接近。N(1)—N(2)—C(2)—N(3) 和 N(2)—C(3)—N(3)—H(2) 的二面角数值分别为 180° 和 0°, 考虑到分子的对称性, 分子中所有原子均在同一平面上。氨基具有给电子作用, 并且与四嗪环形成 $p-\pi$ 超共轭作用, 分子中各化学键的键长平均化, 更加接近于 C=N 和 N=N 双键的键长。

表 1 DATz、DHT 和 DIAT 气相分子及晶体部分键长 (Å) 的计算值和实验值

Table 1 Calculated and experimental values of selected bond length (Å) of DATz, DHT and DIAT molecule in gaseous and crystalline states

compound	bond length	calculated		experimental
		crystal	cas gas phase molecule	
DATz	N(1)—N(2)	1.327	1.319	
	N(2)—C(2)	1.349	1.361	
	C(2)—N(3)	1.332	1.342	
	C(2)—N(4)	1.347	1.365	
	N(4)—N(5)	1.314	1.312	
DHT	N(1)—N(2)	1.326	1.316	1.326
	N(2)—C(2)	1.348	1.357	1.348
	C(2)—N(3)	1.351	1.358	1.351
	C(2)—N(5)	1.352	1.358	1.352
	N(3)—N(4)	1.415	1.409	1.415
DIAT	N(1)—N(2)	1.311	1.312	1.310
	N(2)—C(2)	1.321	1.345	1.328
	C(2)—N(3)	1.375	1.384	1.376
	C(2)—N(6)	1.328	1.349	1.321
	N(3)—N(4)	1.240	1.243	1.240
	N(4)—N(5)	1.109	1.137	1.109

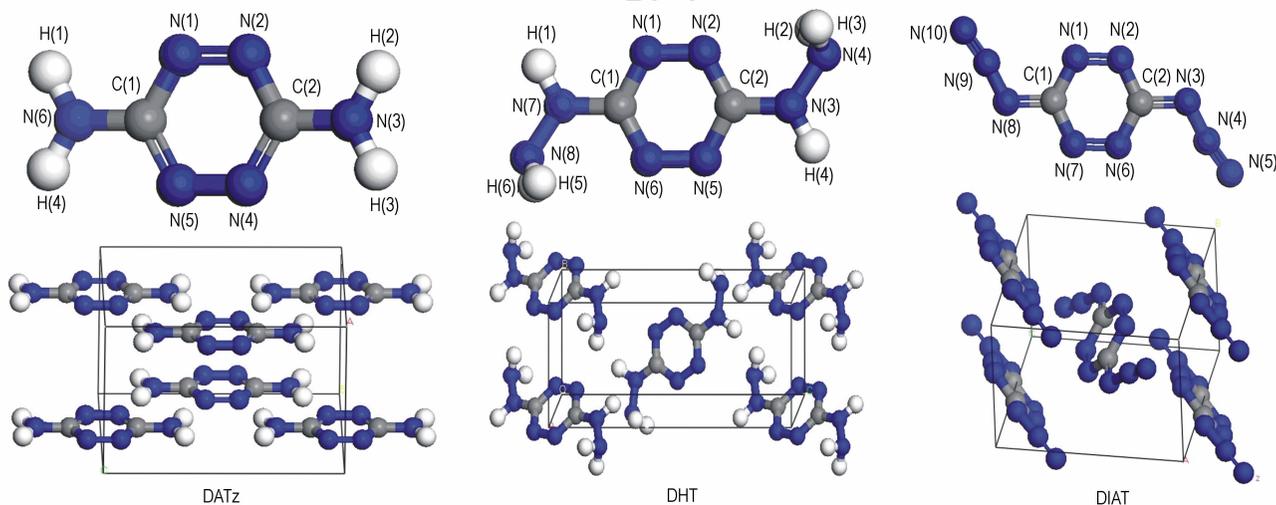


图 1 DATz、DHT 和 DIAT 的全优化分子几何构型和晶体结构

Fig. 1 Molecular geometry optimized configurations and crystal structures of DATz, DHT and DIAT

表 2 DATz、DHT 和 DIAT 晶体部分键角的计算值与实验值

Table 2 Calculated and experimental values of selected bond angle of DATz, DHT and DIAT crystals ($^{\circ}$)

compound	bond angle	calculated	experimental
DATz	N(1)—N(2)—C(2)	118.0	
	N(1)—C(1)—N(6)	118.3	
	N(2)—C(2)—N(4)	123.6	
	C(2)—N(4)—N(5)	118.4	
	N(3)—C(2)—N(2)	118.3	
DHT	N(1)—N(2)—C(2)	117.8	117.8
	N(1)—C(1)—N(7)	116.4	117.3
	N(2)—C(2)—N(5)	124.7	124.7
	C(2)—N(5)—N(6)	117.3	117.3
	N(3)—C(2)—N(2)	118.8	118.8
DIAT	N(4)—N(3)—C(2)	121.9	121.9
	N(1)—N(2)—C(2)	117.1	116.6
	N(1)—C(1)—N(8)	119.8	113.9
	C(1)—N(1)—N(2)	116.5	117.2
	N(2)—C(2)—N(6)	126.2	126.2
	C(2)—N(3)—N(4)	114.1	114.2
	N(3)—C(2)—N(2)	113.8	119.9
N(5)—N(4)—N(3)	171.8	171.8	

表 3 DATz、DHT 和 DIAT 晶体部分二面角的计算值与实验值

Table 3 Calculated and experimental values of selected dihedral angle of DATz, DHT, and DIAT crystals ($^{\circ}$)

compound	dihedral angle	calculated	experimental
DATz	N(1)—N(2)—C(2)—N(3)	-180.0	-180.0
	N(2)—C(2)—N(3)—H(2)	0.0	0.0
DHT	N(1)—N(2)—C(2)—N(3)	-178.2	-178.2
	N(1)—N(2)—C(2)—N(5)	-0.1	0.1
	N(2)—C(2)—N(3)—N(4)	-10.8	-10.9
	N(4)—N(3)—C(2)—N(5)	170.8	170.8
	N(3)—C(2)—N(5)—N(6)	178.3	178.3
DIAT	N(1)—N(2)—C(2)—N(3)	179.6	179.6
	N(1)—N(2)—C(2)—N(6)	0.02	0
	N(2)—C(2)—N(3)—N(4)	-176.0	-3.6
	N(2)—C(2)—N(6)—N(7)	-0.02	0
	C(2)—N(3)—N(4)—N(5)	176.4	-177
	C(2)—N(6)—N(7)—C(1)	0.02	0
N(4)—N(3)—C(2)—N(6)	3.6	-3.6	

DHT 和 DIAT 晶体均属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。它们具有中心对称结构, 对称中心为四嗪环的中心。DIAT 分子的共面性优于 DHT, 这是由于 $-N_3$ 基团的三个原子基本在一条直线上, 而胍基的 N 原子为 sp^2 杂化, 端位的氨基偏离平面的程度相对较大, 表现在其二面角数据上, DHT 和 DIAT 中的二面角 N(2)—C(2)—N(3)—N(4) 值分别为 -10.9° 和 -176.0° 。从键角的数据可以看出, 四嗪环内的键角值在 $116.6^{\circ} \sim 126.2^{\circ}$ 范围内, 因而三者的四嗪环均有较好的共面性。从键长数据的比较可以看出, N(1)—N(2) 和 N(2)—C(2) 的键

长随取代基 N 原子增多而逐渐减小, 这是由于取代基的供电子共轭效应变大的缘故; 而 C(2)—N(3) 的键长逐渐增大, 则表现为取代基的吸电子诱导效应。

从优化后的晶胞堆积图中可以看出, DATz 的不对称重复单元 $Z=4$, 而 DHT 和 DIAT 的 Z 值均为 2。图中也显示出了 DATz 的轴对称特性及 DHT 和 DIAT 的中心对称特点。DATz 晶胞中互相平行的分子之间的 $\pi-\pi$ 共轭作用使分子结合在一起构成二维的层状结构; DATz 和 DHT 晶胞中不但存在互相平行的分子单元的 $\pi-\pi$ 共轭作用, 两个平行的层之间交叉排列的分子单元通过氢键作用连接 2-D 层构成 3-D 超分子网络结构。

3.2 能带分析

在周期性晶体中, 分子的 HOMO 和 LUMO 轨道分别组成晶体的价带和导带。因此, 价带和导带之间的能隙即晶体的带隙。Gilman 强调了能隙闭合在分子遭受剪应力以致发生爆炸这一复杂物理化学过程中的角色^[22-26], 由外界机械刺激诱发的爆炸始发反应实际上是电子跃迁过程。化合物的带隙越小, 电子就越易从最高占据轨道跃迁到最低空轨道, 从而更易发生爆炸性分解, 导致撞击感度越高。因此, 研究含能化合物的能带结构, 具有重要指导意义。DATz、DHT 和 DIAT 的能带结构图如图 2 所示。从图 2 为费米能级上下最近的四条能带共八条能带图, 通过计算得到 DATz、DHT 和 DIAT 的能隙分别为的 1.44, 0.95, 0.84 eV, 而能隙越大, 电子由最高占据轨道跃迁至最低空轨道需要的能量越大, 电子越不容易被激发, 说明分子越稳定, 所以三者的稳定顺序是: DIAT < DHT < DATz。

3.3 晶体的态密度 (DOS) 及局域态密度 (PDOS) 分析

态密度 (Density of State) 是指在一定能量 ($E+dE$) 范围内的能级数, 可以表征晶体的电子结构, 并且反映晶体中各能带的电子分布状况。局域态密度 (PDOS) 是指各个原子对电子密度的贡献, 即将 DOS 对应到各个原子轨道上。DATz 的 DOS 和 PDOS 图如图 3 所示。由前面分析可知, 在 DATz 晶体中四嗪环上的 N 原子为主要活性位置, 其次取代基 $-NH_2$ 也较为活泼。因此, 可以推断当 DATz 受热时, 四嗪环将首先分解, 随后四嗪环发生破坏而发生一系列的快速反应。同时, 我们对 DATz 分子的 HOMO-LUMO 轨道进行了计算, 结果如图 4 所示。从图 4 也可以看出, 在分子中其最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 都主要由四嗪环上的 C, N 原子组成, 可以判断出 HOMO-LUMO 轨道匹配较好。此外, $-NH_2$ 也是 DATz 发生其他化学反应的主要活性位置, 在其相关的化学研究中值得关注。

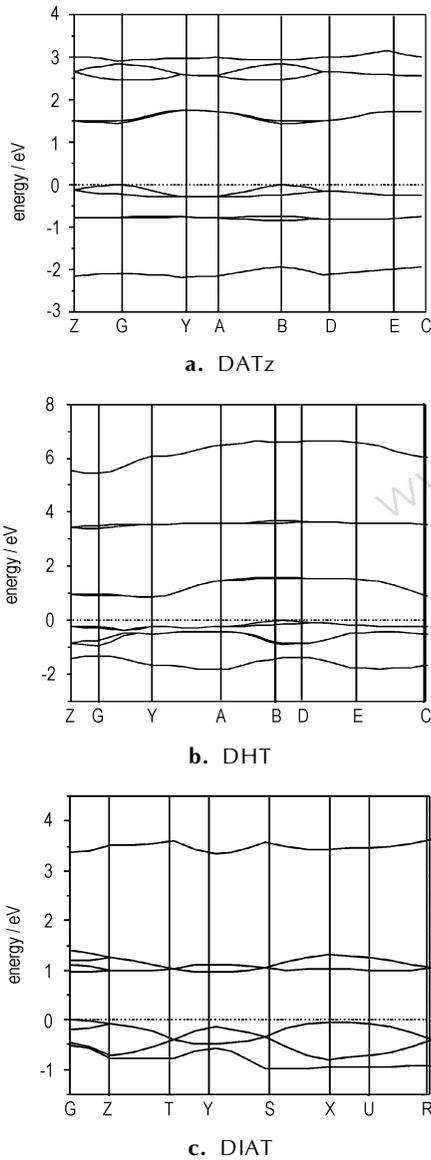


图2 DATz、DHT 和 DIAT 的能带结构图

Fig.2 Energy band structure of DATz, DHT and DIAT

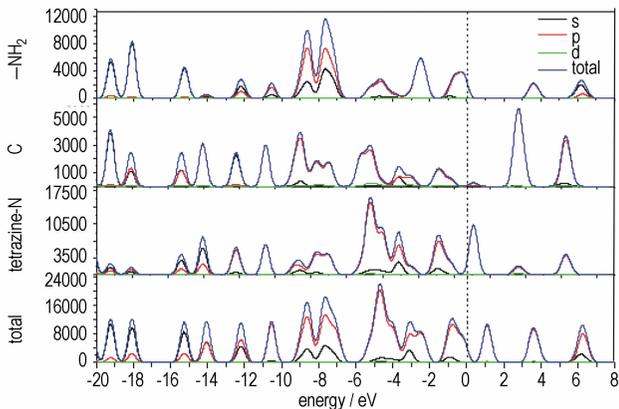


图3 DATz 的总态密度(DOS)和局域态密度(PDOS)图

Fig.3 Total density of state (DOS) and part density of state (PDOS) of DATz

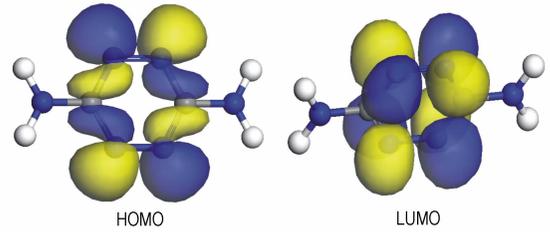


图4 DATz 的前线分子轨道图

Fig.4 Front molecular orbital of DATz

从图5可以看出,DHT 晶体中的前沿能带四嗪环上的 N 原子的贡献最大,其次是取代基-NHNH₂ 也存在一定贡献。观察图6 可得出相同的结论,分子的前线轨道主要由四嗪环上的 N 原子贡献,其次是胍基 N 对HOMO 轨道作出一定贡献。-NHNH₂ 中的 N 原子和四嗪环上 N 原子的 p 轨道对 Fermi 能级附近满带有主要贡献。在较低的能量区间内 (-0.5 ~ -3.0 eV),-NHNH₂ 的 N 原子的 p 轨道有主要贡献,其次是四嗪环上 N 原子的 p 轨道也有一定贡献。而对于高于 Fermi 能级的空带则主要由四嗪环上的 C 原子和 N 原子的 p 轨道组成,氨基 N 原子的 p 轨道也有一定贡献。同样,DHT 晶体中也有少量电子跃迁到 d 轨道,因此 d 轨道有较小值。

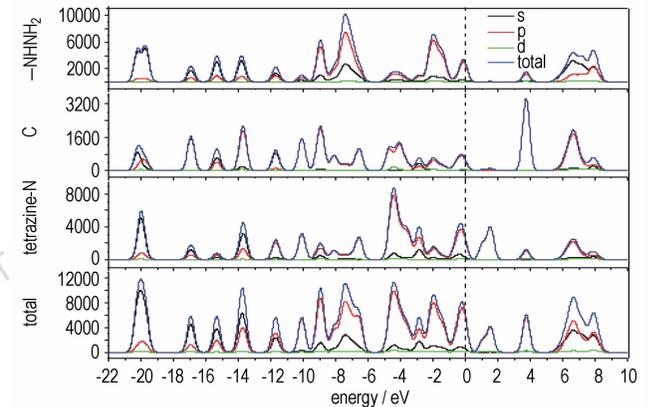


图5 DHT 的 DOS 和 PDOS

Fig.5 Total density of state (DOS) and part density of state (PDOS) of DHT

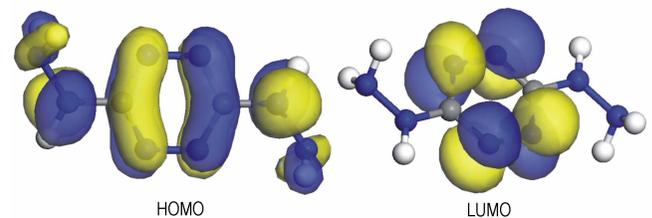


图6 DHT 的前线分子轨道图

Fig.6 Front molecular orbital of DHT

由以上分析可知,在 DHT 晶体中四嗪环上的 N 原子为主要活性位置,其次取代基—NHNH₂ 较为活泼。因此,可以推断当 DHT 受热时,随着四嗪环发生破坏官能团—NHNH₂ 将迅速分解,随后将发生一系列快速反应。同时,从 DHT 分子的 HOMO-LUMO 轨道图中也可以看出,对于气相分子来说,—NHNH₂ 及四嗪环上的 N 原子是 DHT 发生其他化学反应的主要活性位置。

从图 7 中可以看出,DIAT 晶体中的前沿能带四嗪环上的 N 原子的贡献最大,四嗪环上 N 原子的 *p* 轨道对 Fermi 能级附近满带有主要贡献。在较低的能量区间内(−1.5 ~ −5.0eV),叠氮基—N₃ 的 N 原子的 *p* 轨道有主要贡献,其次是四嗪环上 N 原子的 *p* 轨道也有一定贡献,四嗪环的 C 原子也有少量贡献。对于高于 Fermi 能级的空带则主要由四嗪环上的 C 原子和叠氮基的 N 原子的 *p* 轨道组成。同样,DIAT 晶体中也有少量电子跃迁到 *d* 轨道,因此 *d* 轨道有较小值。

从 DIAT 气相几何进行前线轨道分析结果(图 8)可以看出,HOMO 和 LUMO 主要由四嗪环上的原子轨道构成,同时叠氮取代基中的端基 N 原子也稍有贡献,综合态密度计算结果可以推断出当 DIAT 受热时,四嗪环和叠氮基发生破坏而发生一系列快速反应。同时,四嗪环上的 N 原子及—N₃ 是 DIAT 发生其他化学反应的主要活性位置,在其相关的化学研究中值得关注。

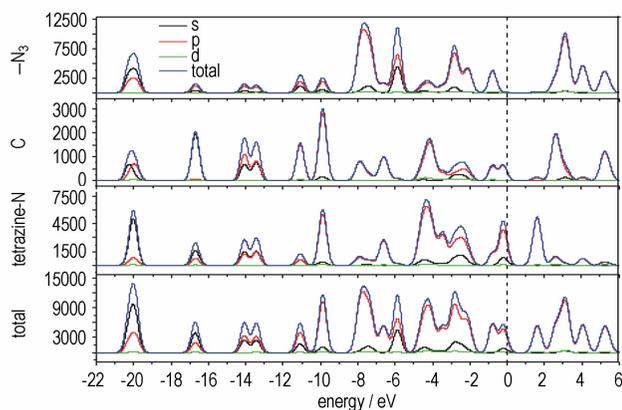


图 7 DIAT 的 DOS 和 PDOS

Fig. 7 Total density of state (DOS) and part density of state (PDOS) of DIAT

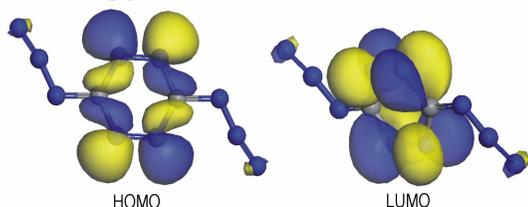


图 8 DIAT 的前线分子轨道图

Fig. 8 Front molecular orbital of DIAT

3.4 Wiberg 键级分析

自然键轨道(NBO)方法计算电子布居,即使基组发生变化,其计算得到的数值依旧具有良好的稳定性。在 B3LYP/6-31G 优化分子几何的基础上,采用 NBO 分析方法计算了 DATz, DHT 和 DIAT 的 Wiberg 键级(如表 4 所示)。

表 4 B3LYP/6-31G 水平下得到的 DATz, DHT 和 DIAT 的 Wiberg 键级值

Table 4 The Wiberg Bond order of DATz, DHT and DIAT at B3LYP/6-31G level

compound	bond	Wiberg bond order	bond	Wiberg bond order
DATz	N(1)—N(2)	1.4506	N(4)—N(5)	1.4506
	N(1)—C(1)	1.3146	N(4)—C(2)	1.3146
	N(2)—C(2)	1.3148	N(5)—C(1)	1.3147
	C(3)—N(2)	1.1907	C(1)—N(6)	1.1907
DHT	N(1)—N(2)	1.4502	N(5)—N(6)	1.4502
	N(1)—C(1)	1.3165	N(5)—C(2)	1.3165
	C(1)—N(6)	1.3075	C(2)—N(2)	1.3075
	C(1)—N(7)	1.1669	C(2)—N(3)	1.1669
	N(7)—N(8)	1.0387	N(3)—N(4)	1.0387
DIAT	N(6)—N(7)	1.4661	N(1)—N(2)	1.4660
	N(7)—C(1)	1.3329	C(2)—N(2)	1.3330
	N(6)—C(2)	1.3246	N(1)—C(1)	1.3246
	C(2)—N(3)	1.1213	C(1)—N(8)	1.1213
	N(3)—N(4)	1.4107	N(8)—N(9)	1.4107
	N(4)—N(5)	2.3877	N(9)—N(10)	2.3877

四嗪环上的 N—N 及 C—N 键键级处于 1.3075 ~ 1.4661 之间,明显处于标准的单键(1.0)和双键(2.0)之间,但分布范围较宽,可以推断嗪类化合物环上原子的共轭性比较弱,由于分子存在一定的对称性,所以对称的化学键键级基本相等,观察环上的键可发现,C—N 键的键级均弱于 N—N 键,表明在反应中,热解反应可能会优先发生在四嗪环上的 C—N 键,受热放出 N₂。比较环上连接的取代基的键级可以发现, DATz 分子 C 上所连接的—NH₂ 键级较弱,比如 C(3)—N(2) 和 C(1)—N(6),可推断 DATz 分子发生反应的活性部位除了四嗪环上的 C—N 键,还有与环上 C 原子相连的—NH₂; DHT 分子中四嗪环上的 C 所连的—NHNH₂ 也较弱,比如 C(1)—N(7) 和 C(2)—N(3),而—NHNH₂ 中 NN 之间的键则更弱, DHT 分子中胂基上的反应值得关注; DIAT 分子中与四嗪环上的 C 直接相连的 C—N 键最弱,比如 C(2)—N(3) 和 C(1)—N(8),而叠氮基末端的 N—N 之间的作用则较强,比如 N(4)—N(5) 和 N(9)—N(10)

的键级为 2.3877, 为分子中最强的化学键, 与叠氮基的结构基本相符合。而键级越小, 表明此键较弱, 为热解过程中较容易断裂的化学键, 即在不考虑与氢成键的情况下, 此三种分子反应的活性部位均为四嗪环上的 C—N 部位与相邻取代基中 N 连接的 C—N 键等部位。综上所述, 分析三种分子的气相几何的 Wiberg 键级, 可以得出反应的活性部位为四嗪环上的 C—N 键级与取代基相连接的 C—N 键, 与前面分析态密度得出的结论基本一致。

3.5 热力学函数分析

根据统计热力学, 对 DATz、DHT 和 DIAT 的分子分别进行振动分析, 求得在 25 ~ 1000 K 的标准摩尔熵 (S_m^θ)、标准恒压摩尔热容 ($C_{p,m}^\theta$)、标准摩尔焓 (H_m^θ) 和标准摩尔吉布斯自由能 (G_m^θ)。它们与温度 (T) 的关系如图 9 ~ 图 11 所示。根据图中数据, 通过二项式拟合求得了 DATz、DHT 和 DIAT 的热力学性质与温度的函数关系式, 如表 5 所示, 为进一步研究此类化合物的理化性能及其爆炸性质提供基础数据。

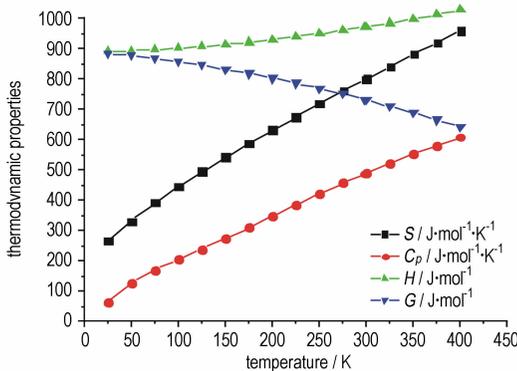


图 9 DATz 的热力学性质与温度之间的关系

Fig. 9 Relation between temperature and thermodynamic properties of DATz

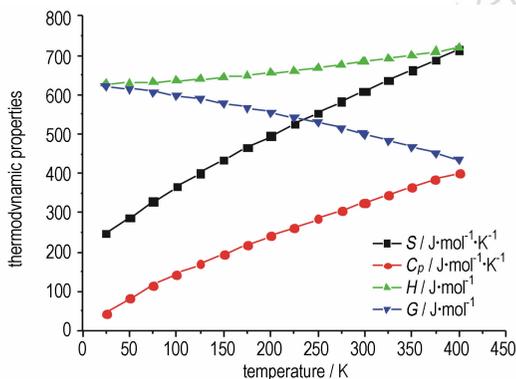


图 10 DHT 的热力学性质与温度之间的关系

Fig. 10 Relation between temperature and thermodynamic properties of DHT

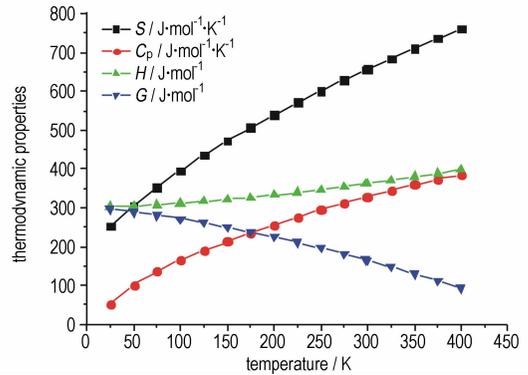


图 11 DIAT 的热力学性质与温度之间的关系

Fig. 11 Relation between temperature and thermodynamic properties of DIAT

表 5 DATz、DHT 和 DIAT 的热力学性质与温度的函数关系式

Table 5 Relationships between temperature and thermodynamic properties of DATz、DHT and DIAT

compound	relationships between temperature and thermodynamic properties
DATz	$S_m^\theta = 58.600 + 0.483T - 1.407 \times 10^{-4} T^2, R^2 = 0.9997$
	$C_{p,m}^\theta = 9.374 + 0.417T - 2.028 \times 10^{-4} T^2, R^2 = 0.9992$
	$H_m^\theta = 208.853 + 0.054T + 1.035 \times 10^{-4} T^2, R^2 = 0.9992$
	$G_m^\theta = 216.291 - 0.090T - 1.683 \times 10^{-4} T^2, R^2 = 0.9999$
DHT	$S_m^\theta = 55.501 + 0.327T - 9.807 \times 10^{-5} T^2, R^2 = 0.9996$
	$C_{p,m}^\theta = 8.120 + 0.269T - 1.270 \times 10^{-4} T^2, R^2 = 0.9992$
	$H_m^\theta = 147.229 + 0.036T + 6.819 \times 10^{-5} T^2, R^2 = 0.9993$
	$G_m^\theta = 152.243 - 0.078T - 1.119 \times 10^{-4} T^2, R^2 = 0.9999$
DIAT	$S_m^\theta = 60.278 + 0.357T - 1.359 \times 10^{-4} T^2, R^2 = 0.9984$
	$C_{p,m}^\theta = 8.120 + 0.269T - 1.270 \times 10^{-4} T^2, R^2 = 0.9992$
	$H_m^\theta = 147.229 + 0.036T + 6.819 \times 10^{-5} T^2, R^2 = 0.9993$
	$G_m^\theta = 152.243 - 0.078T - 1.119 \times 10^{-4} T^2, R^2 = 0.9999$

从图 9 ~ 图 11 可以看出, DATz、DHT 和 DIAT 的热力学函数 S_m^θ 、 $C_{p,m}^\theta$ 和 H_m^θ 在一定范围内均随温度 T 的升高而逐渐增加, 而 G_m^θ 随温度的升高而逐渐减小。同时, S_m^θ 和 $C_{p,m}^\theta$ 的增幅随温度的升高而减小, H_m^θ 随温度的升高增幅逐渐增大。从表 4 关系式中可以看出四种热力学性质关系式中二次方系数均很小, 故可以判断它们在一定温度范围内随温度升高而呈近似线性递变。

4 结论

(1) 运用广义梯度泛函 GGA 理论中 PW91 方法对于 3,6-二氨基均四嗪 (DATz)、3,6-二胍基均四嗪 (DHT) 及 3,6-二叠氮基均四嗪 (DIAT) 的晶体及气相几何进行研究。优化结果发现, 由于同一晶胞内存在多个分子, 它们之间存在相互吸引作用, 使得晶体中的

分子键长普遍小于气相几何的键长。

(2) 从优化分子几何构型可以看出, DATz 分子呈现轴对称结构, 氨基与四嗪环形成 $p-\pi$ 超共轭作用, 分子中各化学键的键长平均化; DHT 分子和 DIAT 分子均属于中心对称结构, 对称中心为四嗪环的中心。DIAT 分子的共面性优于 DHT, 这是由于 $-N_3$ 基团的三个原子基本在一条直线上, 而胍基的 N 端位的氨基偏离平面的程度相对较大。从优化后的晶胞堆积图中可以看出, DATz 的不对称重复单元 $Z=4$, 而 DHT 和 DIAT 的 Z 值均为 2。DATz 晶胞中互相平行的分子之间的 $\pi-\pi$ 共轭作用使分子结合在一起构成 2-D 层状结构; DHT 和 DIAT 晶胞中两个平行的层之间交叉排列的分子单元通过氢键作用连接 2-D 层构成 3-D 超分子网络结构。

(3) 能带计算结果表明, DIAT、DHT 和 DATz 的能带的起伏程度依次增大, 感度依次增强, 三者的稳定顺序是: DIAT < DHT < DATz。

(4) 对 DATz、DHT 和 DIAT 的态密度分析 (DOS) 及局域态密度分析 (PDOS) 结果及 NBO 结果表明, DATz、DHT 和 DIAT 的主要活性位置为四嗪环上的 N 原子, 其中 DHT 分子的取代基 $-NHNH_2$ 也较为活泼, 可见三种化合物受热时, 随着四嗪环发生破坏, C—N 键发生断裂, 取代基官能团将迅速分解, 随后将发生一系列的快速反应。

(5) 对 DATz、DHT 和 DIAT 的晶体分别进行振动分析和热力学函数计算, 结果表明, 三种化合物的热力学函数 S_m^θ 、 $C_{p,m}^\theta$ 和 H_m^θ 随温度 T 的升高而逐渐增加, 而 G_m^θ 随温度的升高而逐渐减小。同时, S_m^θ 和 $C_{p,m}^\theta$ 的增幅随温度的升高而减小, H_m^θ 随温度的升高增幅逐渐增大。四种热力学性质关系式中二次方系数均很小, 其随温度升高而呈近似线性递变。

参考文献:

- [1] Garau C, Quinonero D, Frontera A. *s*-Tetrazine as a new binding unit in molecular recognition of anions [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 370(1-2): 7-13.
- [2] 阳世清, 徐松林, 雷永鹏. 氮杂环含能化合物的研究进展 [J]. 含能材料, 2006, 14(6): 475-484.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng. Development on nitrogen heterocyclic energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 475-484
- [3] Chavez D, Hiskey M, Gilardi R. 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2000, 39(10): 1791-1793.
- [4] Chavez D, Hiskey M, Naud D. Tetrazine explosives [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2004, 29(4): 209-215.
- [5] Pagoria P, Lee G, Mitchell A. A review of energetic materials synthesis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1-2): 187-204.
- [6] Saracoglu N. Recent advances and applications in 1,2,4,5-tetrazine chemistry [J]. *Tetrahedron*, 2007, 63(20): 4199-4236.
- [7] Churakov A, Tartakovsky V. Progress in 1,2,3,4-tetrazine chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(5): 2601-2616.
- [8] Huynh M, Hiskey M, Chavez D. Synthesis, characterization, and energetic properties of diazido heteroaromatic high-nitrogen C-N compound [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(36): 12537-12543.
- [9] WEI Tao, ZHU Wei-hua, XIAO He-ming. DFT study on energetic tetrazolo-[1,5-b]-1,2,4,5-tetrazine and 1,2,4-triazolo-[4,3-b]-1,2,4,5-tetrazine derivatives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(3): 581-590.
- [10] Jaidann M, Roy S, Abou-Rachid H. A DFT theoretical study of heats of formation and detonation properties of nitrogen-rich explosives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1-3): 165-173.
- [11] Accelrys, San Diego. Material Studio 4.3 [CP]. 2008.
- [12] Frisch M, T G, Schlegel H B. GAUSSIAN 03 [CP], Rev B.03, Pittsgrugh, PA, 2003.
- [13] Versluis L, Ziegler T. The Determination of molecular-structures by density functional theory-the evaluation of analytical energy gradients by numerical-integration [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1988, 88(1): 322-328.
- [14] Brandbyge M, Mozos J, Ordejon P. Density-functional method for nonequilibrium electron transport [J]. *Physical Review B*, 2002, 65(16): 70-95.
- [15] Adamo C, Barone V. A TDDFT study of the electronic spectrum of *s*-tetrazine in the gas-phase and in aqueous solution [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 330(1-2): 152-160.
- [16] Hehre W, Ditchfield R, Pople J. Self-consistent molecular orbital methods. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1972, 56(5): 2257-2261.
- [17] Löwdin. Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretation by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configuration interaction [J]. *Physics Review*, 1955, 97(6): 1474-1489.
- [18] Cobum M, Hiskey M, Lee K. Oxidations of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine and 3,6-bis(*s,s*-dimethylsulfilimino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1993, 30(6): 1593-1595.
- [19] Wang B Z, Lai W P, Lian P, et al. Novel Synthesis, Characterization and Quantum Chemistry Study on 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(8): 1243-1248.
- [20] Kerth J, Löbbecke S. Synthesis and characterization of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT: A new promising nitrogen-rich compound [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2002, 27(3): 111-118.
- [21] Krieger C, Fischer H, Neugebauer F A. 3,6-Diamino-1,2,4,5-tetrazine: an example of strong intermolecular hydrogen bonding [J]. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, 1987, 43(7): 1320-1322.
- [22] Löbbecke S. Thermoanalytical Screening of Nitrogen-Rich Sub-

- stances [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24 (3): 168–175.
- [23] 王宏社, 杜志明. 富氮化合物研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13 (3): 196–203.
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Progress in properties of nitrogen-rich compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13 (3): 196–203
- [24] 雷永鹏, 徐松林, 杨世清. 国外高能材料研究及主要研究成果概述[J]. 火工品, 2006(5): 45–50.
LEI Yong-peng, XU Song-lin, YANG Shi-qing. Overview of high-energetic materials home and abroad [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006(5): 45–50
- [25] Oxley J, Smith J, Zhang J. Decomposition pathways of some 3, 6-substituted s-tetrazines [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(29): 6764–6777.
- [26] Cobum M, Hiskey M, Lee K. Oxidation of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine and 3,6-bis(s,s-dimethylsulfilimino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1993, 30(6): 1593–1595.

Theoretical Study of s-Tetrazine Bi-substituted by Amido, Hydrozino and Azido Groups

MAN Tian-tian¹, SHANG Jing¹, FENG Jin-ling¹, ZHANG Jian-guo¹, SHU Yuan-jie², ZHANG Tong-lai¹, ZHOU Zun-ning¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Institute of Chemical Materials, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The gas phase molecular structures and crystal structures of 3, 6-diamino-1,2,4,5-tetrazine (DATz), 3, 6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine (DHT) and 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine (DIAT) were full optimized at the GGA-PW91/DNP level with Materials Studio Program. The energy band, density of state (DOS) and part density of state (PDOS) were calculated. The change rule of the thermodynamic functions with temperature were discussed. The results show that the stability of three tetrazine derivatives obtained by the energy band increases in the order DHT < DATz < DIAT. The active site in main reaction of DATz, DHT and DIAT obtained by analysis of DOS, PDOS and Wiberg bond is N atom on tetrazine ring. The crystal vibration analyses infer that their thermodynamic functions (S_m^0 , $C_{p,m}^0$, H_m^0 and G_m^0) display a nearly linear correlation with temperature. With the temperature increasing, S_m^0 , $C_{p,m}^0$ and H_m^0 gradually increase, whereas G_m^0 gradually decrease.

Key words: physical chemistry; bi-substituted tetrazine; band energy analysis; density of state; thermodynamic calculation

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.001