

文章编号: 1006-9941(2003)04-0177-05

多硝基吡啉的密度泛函理论研究

李金山, 黄奕刚, 董海山, 杨光成

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 在 B3LYP/6-31 + +G** 理论水平上优化了一系列多硝基吡啉的几何构型, 计算了它们的电子结构、分子摩尔体积和标准摩尔热力学性质。结果表明, 在吡啉的 2,6 位引入硝基, 环上 C—N 键变短, 而在吡啉的 3,4 位引入硝基和 2,6 位引入氨基都对环上 C—N 键影响很小。氨基的引入可使与 C—NH₂ 相邻的 C—NO₂ 键级增大。在 B3LYP/6-31 + +G** 水平上, Mulliken 集居数分析方法不适合于吡啉类化合物原子净电荷的计算, 而自然集居数分析方法是比较适用的。3,5-二氨基-2,4,6-三硝基吡啉的理论计算密度达到了 2.2 g·cm⁻³, 并且它的 C—NO₂ 键级略小于 DATB, 预示着其为高密度低感高能炸药。

关键词: 物理化学; 多硝基吡啉; 密度泛函理论; 键级; 热力学性质

中图分类号: O641

文献标识码: A

1 引言

为了寻找能量大于 TATB 的新型低感(或钝感)炸药, 近年来多硝基吡啉化合物受到广泛关注^[1]。Ritter 和 Licht^[2] 通过硝化 2,6-二氨基吡啉得到 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啉, 进而氧化得到 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啉-1-氧化物。Hollins 等^[3] 在 Ritter 和 Licht 工作基础上合成出了钝感高能炸药 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啉-1-氧化物(密度 1.876 g·ml⁻¹)。此外, Ritter 和 Licht^[4] 合成了 2,4,6-三硝基吡啉和 2,4,6-三硝基吡啉-1-氧化物。目前, 人们正通过多种途径合成 3,5-二氨基-2,4,6-三硝基吡啉。

虽然人们在多硝基吡啉的合成方面已开展了许多工作, 但是有关它们的理论研究尚未见报道。本文采用密度泛函理论 B3LYP 方法^[5] 和较大的 6-31 + +G** 基组进行了系列吡啉硝基取代物的几何构型全优化和电子结构计算。在振动频率分析基础上, 采用统计热力学原理计算了它们的标准热力学性质。探讨了多硝基吡啉结构与某些性能间的关系, 对在多硝基吡啉中寻找高密度低感(或钝感)高能炸药具有重要意义。

2 计算方法和细节

密度泛函理论方法被证明在几何优化等计算中是可靠的^[6,7]。因此我们使用密度泛函理论 B3LYP 方法和较大的 6-31 + +G** 基组, 用 Berny 能量梯度法^[8] 对吡啉(I)、2-硝基吡啉(II)、3-硝基吡啉(III)、4-硝基吡啉(IV)、2,6-二硝基吡啉(V)、3,5-二氨基-2,6-二硝基吡啉(VI)、3,5-二硝基吡啉(VII)、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啉(VIII)、2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啉(IX)、2,4,6-三硝基吡啉(X)、3,5-二氨基-2,4,6-三硝基吡啉(XI)、2,3,5,6-四硝基吡啉(XII)、4-氨基-2,3,5,6-四硝基吡啉(XIII)和五硝基吡啉(XIV)的几何构型进行了全几何参数优化。在以上设计的多硝基吡啉化合物中引入—NH₂, 是由于—NH₂ 的引入通常能改善炸药的撞击感度^[9]。吡啉环的原子编号见图 1。

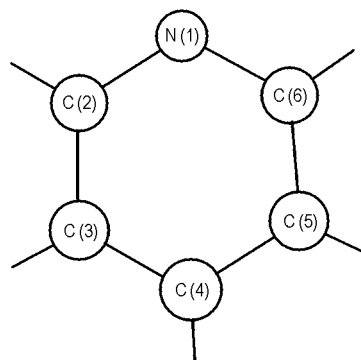


图 1 吡啉环上原子编号

Fig. 1 Atomic numbering for pyridine ring

收稿日期: 2003-03-23; 修回日期: 2003-05-15

基金项目: 中国工程物理研究院重大基金项目资助(2002Z0501)

作者简介: 李金山(1968-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事含能材料和量子化学研究工作。

化合物 II ~ XIV 的取代基位置与图 1 编号相一致。在 B3LYP/6-31 + + G** 水平上,对所得优化构型进行了振动频率分析和自然集居数^[10]分析。以上量子化学计算采用 Gaussian98 程序^[11]在 Pentium IV 微机上完成,收敛精度为程序缺省值。

3 结果与讨论

3.1 分子几何构型和键级

本文所得 14 个化合物的优化几何构型无虚振动频率,表明它们为相应势能面上的极小点。在 B3LYP/6-31 + + G** 水平上优化得到的吡啶环上键和环外 C—N 键的键长分别见表 1 和表 2。为便于讨论,表 2 列出了采用 MOPAC 程序在 PM3^[12]//B3LYP/6-31 + + G** 水平上计算得到的 Wiberg 键级。

(1) 吡啶环上键

吡啶环有四个 C—C 键和二 C—N 键。对本文计算的 14 个化合物,环上两个 C—N 键长位于 0.130 4 ~

0.134 0 nm,介于正常 C—N 单键(0.149 nm)和双键(0.132 nm)之间^[13],表明它们均可能是离域键。而环上四个 C—C 键位于 0.138 6 ~ 0.144 4 nm 范围内,小于正常 C—C 单键(0.154 nm),更接近于 C—C 离域键键长(0.139 nm),表明它们也可能是离域键。总之,吡啶硝基取代物的吡啶环存在很强的离域性。

与吡啶相比,在吡啶环上的 2,6 位引入硝基,环上的 C—N 键变短(如化合物 II、V、VI、X、XI、XII、XIII 和 XIV),而在吡啶环 3,4 位引入硝基(化合物 III 和 IV)和 2,6 位引入氨基(化合物 VIII 和 IX)都对环上 C—N 键影响很小;当吡啶环上仅引入硝基时环上 C—C 键的键长变化很小,而当吡啶环上引入氨基时环上 C—C 键的键长变化在 0.005 nm 左右。

由表 1 可见,对吡啶化合物(I)环上各键的键长计算结果与微波法实测值差别很小;而对 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶(IX),其 C(4)—C(5)键长的计算值与实测值差别较大,达 0.001 4 nm。

表 1 B3LYP/6-31 + + G** 水平上吡啶和多硝基吡啶环上各键长的计算结果

Table 1 Calculated bond lengths in pyridine ring for pyridine and polynitropyridines at the B3LYP/6-31 + + G** level nm

化合物	N(1)—C(2)	N(1)—C(6)	C(2)—C(3)	C(3)—C(4)	C(4)—C(5)	C(5)—C(6)
I	0.1340 (0.134)	0.1340 (0.134)	0.1398 (0.139)	0.1396 (0.140)	0.1396 (0.140)	0.1398 (0.139)
II	0.1320	0.1337	0.1393	0.1396	0.1395	0.1399
III	0.1337	0.1341	0.1397	0.1393	0.1392	0.1399
IV	0.1340	0.1340	0.1397	0.1390	0.1390	0.1397
V	0.1318	0.1318	0.1394	0.1396	0.1396	0.1394
VI	0.1310	0.1310	0.1439	0.1403	0.1403	0.1439
VII	0.1338	0.1338	0.1398	0.1389	0.1389	0.1398
VIII	0.1340	0.1340	0.1441	0.1386	0.1386	0.1441
IX	0.1337 (0.1335)	0.1337 (0.1340)	0.1442 (0.1438)	0.1445 (0.1444)	0.1445 (0.1431)	0.1442 (0.1445)
X	0.1318	0.1318	0.1394	0.1390	0.1390	0.1394
XI	0.1304	0.1304	0.1444	0.1443	0.1443	0.1444
XII	0.1321	0.1321	0.1399	0.1399	0.1399	0.1399
XIII	0.1320	0.1320	0.1392	0.1444	0.1444	0.1392
XIV	0.1317	0.1317	0.1396	0.1393	0.1393	0.1396

注:括号内的数据为实测值,吡啶(I)取自文献[14],2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶(IX)取自文献[3]。

(2) 环外 C—N 键

本文所研究的 14 个化合物有两种环外 C—N 键: C—NH₂ 和 C—NO₂。由表 2 可知,环外 C—NH₂ 中的 C—N 键长在 0.133 ~ 0.135 nm 范围内,与正常 C—N 双键的键长接近,而且 Wiberg 键级大于 1.3,表明 C—NH₂ 键为离域键,键的强度很大。

苯胺硝基取代物的研究表明,C—NO₂ 引发键的强度与撞击起爆感度密切相关^[15]。类比之下,我们认为吡啶氨基硝基取代物的撞击感度亦与 C—NO₂ 强度有关。键级可标定共价键的强度。对 II ~ XIV 化合物中最弱 C—NO₂ 键的键级由大到小的顺序为: IX(1.07) > VIII(0.97) > III = VI(0.92) > XI = IV(0.91) > VII(0.90) > II(0.88) > V

(0.87) > X (0.85) > XII = XIII = XIV (0.83)。化合物 IV 的 C—NO₂ 键长(0.142 1 nm)略小于相同计算水平下所得 TATB (1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯)中的 C—NO₂ 键长(0.143 2 nm),但两者的 Wiberg 键级相

等(均为 1.07)。因此理论计算亦表明化合物 IV 为钝感炸药。比较化合物 V 和 VI、VII 和 IX、X 和 XI 及 XII 和 XIII 中的 C—NO₂ 键级,可知—NH₂ 的引入可以使与 C—NH₂ 相邻的 C—NO₂ 键强度明显增大。

表 2 多硝基吡啶环外 C—N 键长 (nm) 和 Wiberg (括号内) 键级的计算结果

Table 2 Calculated bond length and Wiberg bond order (in parentheses) for the C—N bonds connecting to pyridine ring for polynitropyridines

化合物	C(2)—N	C(3)—N	C(4)—N	C(5)—N	C(6)—N
II	0.1415 (0.88)				
III		0.1472 (0.92)			
IV			0.1482 (0.91)		
V	0.1502 (0.87)				0.1502 (0.87)
VI	0.1471 (0.92)	0.1352 (1.36)		0.1352 (1.36)	0.1471 (0.92)
VII		0.1475 (0.90)		0.1475 (0.90)	
VIII	0.1342 (1.40)	0.1444 (0.97)		0.1444 (0.97)	0.1342 (1.40)
IX	0.1342 (1.41)	0.1421 (1.07)	0.1331 (1.52)	0.1421 (1.07)	0.1342 (1.41)
X	0.1504 (0.85)		0.1488 (0.88)		0.1504 (0.85)
XI	0.1478 (0.91)	0.1331 (1.54)	0.1441 (1.03)	0.1331 (1.54)	0.1478 (0.91)
XII	0.1490 (0.83)	0.1478 (0.88)		0.1478 (0.88)	0.1490 (0.83)
XIII	0.1495 (0.83)	0.1461 (0.93)	0.1329 (1.53)	0.1461 (0.93)	0.1495 (0.83)
XIV	0.1494 (0.83)	0.1483 (0.84)	0.1488 (0.84)	0.1483 (0.84)	0.1494 (0.83)

3,5-二氨基-2,4,6-三硝基吡啶 (XI) 中最小 C—NO₂ 键的键级为 0.91, 略小于相同计算水平下 DATB(1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯)中最弱 C—NO₂ 键的键级(0.97), 由此可预测 XI 的撞击感度略大于 DATB。

3.2 原子净电荷

环上原子净电荷对取代反应非常重要。表 3 列出 B3LYP/6-31 + + G** 水平上 Mulliken 和自然集居数分析给出的环上原子净电荷。

表 3 Mulliken 和自然集居数分析给出的吡啶环上原子净电荷

Table 3 Calculated atomic net charge by both Mulliken and Natural population analyses

化合物	Mulliken 集居数分析						自然集居数分析						e
	N(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	N(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	
I	-0.16	-0.28	0.20	-0.34	0.20	-0.28	-0.45	0.01	-0.28	-0.20	-0.28	0.01	
II	-0.12	-0.43	0.71	-0.62	0.19	-0.10	-0.41	0.29	-0.25	-0.19	-0.25	0.03	
III	-0.16	-0.06	-0.53	0.60	-0.03	-0.22	-0.44	0.05	0.02	-0.18	-0.27	0.05	
IV	-0.11	-0.48	0.96	-1.32	0.96	-0.48	-0.42	0.02	-0.25	0.09	-0.25	0.02	
V	-0.12	-0.18	0.63	-0.79	0.63	-0.18	-0.40	0.33	-0.21	-0.17	-0.21	0.33	
VI	-0.12	0.64	-0.29	-0.01	-0.29	0.64	-0.34	0.23	0.19	-0.32	0.19	0.23	
VII	-0.16	0.09	-0.71	1.25	-0.71	0.09	-0.42	0.07	0.03	-0.16	0.03	0.07	
VIII	-0.57	0.38	-0.64	1.11	-0.64	0.38	-0.57	0.45	-0.04	-0.12	-0.04	0.45	
IX	-0.59	0.44	0.80	-1.43	0.80	0.44	-0.59	0.45	-0.07	0.26	-0.07	0.45	
X	-0.10	-0.13	1.21	-1.91	1.21	-0.13	-0.35	0.31	-0.21	0.10	-0.21	0.31	
XI	-0.05	0.57	-0.18	0.35	-0.18	0.57	-0.32	0.22	0.21	-0.02	0.21	0.22	
XII	-0.21	0.23	-0.75	2.02	-0.75	0.23	-0.41	0.38	0.04	-0.13	0.04	0.38	
XIII	-0.21	0.58	0.10	-0.02	0.10	0.58	-0.45	0.39	-0.02	0.25	-0.02	0.39	
XIV	-0.13	0.81	0.05	-0.62	0.05	0.81	-0.36	0.35	0.08	0.14	0.08	0.35	

由表3可见,对吡啶化合物(I) Mulliken 集居数分析表明,C(3)和C(5)原子带正电,而C(2)和C(6)原子带负电,与实际电荷分布趋势相反^[16];而吡啶环上原子的自然电荷与实际电荷分布趋势一致。因此,计算吡啶类化合物的原子净电荷选择自然集居数分析方法是合适的。

分析表3中原子自然电荷可知:(1)与环上其它原子相比,N原子带最负的电荷;(2)与吡啶相比,由于NO₂的吸电子效应,吡啶环上与NO₂相连的C原子失去电荷;(3)—NH₂的引入使得与NH₂直接相连的

C原子失去电荷,而与此C原子相邻的C原子得到电荷。

3.3 分子摩尔体积和热力学性质

B3LYP/6-31++G**水平上计算的分子总能量、采用Monte-Carlo方法计算的分子摩尔体积和密度的估算结果见表4。由于多硝基吡啶化合物的热力学性质的实测和理论计算结果都很缺乏,为此表中给出了基于振动频率分析、采用统计热力学原理计算所得标准摩尔焓(H_m^0)和熵(S_m^0)(298 K),以备用于计算多硝基吡啶的爆炸性能。

表4 B3LYP/6-31++G**水平上分子总能(E)、分子摩尔体积和标准摩尔热力学性质(298 K)计算结果
Table 4 Calculated total energy (E), molar volume, and standard molar thermodynamic functions (298 K) at the B3LYP/6-31++G** level

化合物	$E/\text{Hartree}$	$V/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$H_m^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^0/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
1	-248.303445	63.7	1.24	-651674.0	287.5
2	-452.808541	89.1	1.39	-1188589.7	353.9
3	-452.808638	92.7	1.34	-1188589.6	349.3
4	-452.807963	85.2	1.46	-1188587.9	348.8
5	-657.307433	109.0	1.55	-1725489.4	416.0
6	-768.053238	108.1	1.84	-2016158.0	460.0
7	-657.307418	116.1	1.46	-1725488.8	410.6
8	-768.080522	123.3	1.61	-2016227.2	447.9
9	-823.456284	114.2	1.87	-2161569.0	465.7
10	-861.800750	112.9	1.90	-2262374.9	479.5
11	-972.556386	110.9	2.20	-2553068.7	506.9
12	-1066.270420	119.0	2.18	-2799198.0	545.7
13	-1121.650624	154.4	1.77	-2944550.1	552.6
14	-1270.738554	148.0	2.05	-3336017.8	591.7

由表4结果可知,化合物IX的密度计算值为 $1.87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,略大于其实测密度($1.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$);但化合物X的密度计算值为 $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,比其实测密度($1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)大 $0.13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,误差为7%。由于有机高能炸药通常存在多种晶型,因此这种比较只有参考价值。由表4可见,化合物XI比其它12种多硝基吡啶密度大,加之它的感度不高,因此化合物XI是一个有潜在应用价值的高能炸药。值得一提的是,在化合物V和XII中引入—NH₂密度增大,而在化合物XIII中引入—NH₂密度却变小。

4 结论

通过对系列多硝基吡啶的B3LYP计算研究,得出如下结论:

(1)在吡啶环上2,6位引入硝基,使环上C—N键变短,而在吡啶环3,4位引入硝基和2,6位引入氨基都对环上C—N键影响很小。

(2)在B3LYP/6-31++G**水平上Mulliken集居数分析方法不适合计算吡啶类化合物的原子电荷,而自然集居数分析方法是比较适用的。

(3)2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶的密度估算值为 $1.87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,略大于其实测密度($1.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),其C—NO₂键级与TATB分子中的C—NO₂键级相等,预示它为钝感炸药。3,5-二氨基-2,4,6-三硝基吡啶的理论预测密度高达 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,而它的C—NO₂键级略小于DATB,预示其撞击感度略高于DATB,是很有潜在使用价值的目标炸药。

参考文献:

- [1] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187 - 204.
- [2] Ritter H, Licht H H. Synthesis and reactions of dinitrated amino and diaminopyridines [J]. *J. Heterocycl. Chem.*, 1995, 32: 585 - 590.
- [3] Hollins R A, Merwin L M, Nissan R A, et al. Aminonitropyridines and their *N*-oxides [J]. *J. Heterocycl. Chem.*, 1996, 33: 895 - 904.
- [4] Ritter H, Licht H H. 2,4,6-Trinitropyridine and related compounds: Synthesis and characterization [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1988, 13: 25 - 29.
- [5] Becke A D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange-correlation functions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98: 5648 - 5652.
- [6] SU M D, CHU S Y. Density functional study of some germylene insection reactions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 121: 4229 - 4237.
- [7] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑互变异构反应的密度泛函理论研究 [J]. *化学学报*, 1999, 57: 1206 - 1212.
- [8] Schlegel H B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures [J]. *J. Comp. Chem.*, 1982, 3: 214 - 218.
- [9] Bliss D E, Christian S L, Wilson W S. Impact sensitivity of polynitromatics [J]. *J. Energetic Materials*, 1994, 9: 319 - 344.
- [10] Reed A E, Robert B, Weinhold F. Natural population analysis [J]. *J. Chem. Phys.*, 1985, 83: 735 - 746.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98 (Revision A. 7) [Z]. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [12] Stewart J J P. Optimization of parameters for semi-empirical methods. I. Method [J]. *J. Comp. Chem.*, 1989, 10: 209 - 220.
- [13] 何文娣, 周哥, 胡海荣, 等. 含能材料 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的 B3LYP 研究 [J]. *化学学报*, 2001, 59: 1210 - 1215.
- [14] Bak B, Hansen L, Andersen J R. Microwave determination of the structure of pyridine [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, 22: 2013 - 2017.
- [15] 肖鹤鸣, 王遵尧, 姚剑敏. 芳香族硝基炸药和安定性的量子化学研究 [J]. *化学学报*, 1985, 43: 14 - 18.
- [16] 花文廷. 杂环化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1995.

Density Functional Theory Study on Polynitropyridines

LI Jin-shan, HUANG Yi-gang, DONG Hai-shan, YANG Guang-cheng

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The geometries of polynitropyridines have been fully optimized at the level of B3LYP/6-31 + + G^{**}. The electronic structures, the molar volumes, and the standard molar thermodynamic functions for these polynitropyridines have been calculated at the same level. Calculated results show that the C—N bonds in the pyridine ring shorten as —NO₂ groups are introduced into the 2 and 6 sites of pyridine ring and change slightly as the 3 and 4 positions are occupied by —NO₂ groups and the 2 and 6 positions by —NH₂ groups. For polynitropyridines the introduction of —NH₂ group can increase the bond order of the neighboring C—NO₂ bond. At the B3LYP/6-31 + + G^{**} level, Mulliken population analysis is not suitable for the calculation of atomic charges of polynitropyridines, but natural population analysis can be applicable for it. For 3,5-diamino-2,4,6-trinitropyridine the predicted density reaches 2.2 g · cm⁻³, and the smallest bond order of C—NO₂ bonds is slightly smaller than that of DATB, implying that 3,5-diamino-2,4,6-trinitropyridine is a high density, low-sensitive explosive.

Key words: physical chemistry; polynitropyridine; density functional theory; bond order; thermodynamic property