

文章编号: 1006-9941(2004)02-0069-05

高能化合物生成热的半经验分子轨道研究

邱玲, 居学海, 肖鹤鸣

(南京理工大学化学系, 江苏南京 210094)

摘要: 用半经验分子轨道(MO)PM3、AM1、MNDO和MINDO/3方法对66种高能化合物进行几何全优化SCF计算,探讨了诸方法计算生成热(ΔH_f)与实验值的关系。结果表明,PM3计算生成热与实验值之间存在良好的线性关系,对已有实验值的35个标题物,线性方程为 $\Delta H_{f, \text{EXP}} = -4.98 + 1.03 \Delta H_{f, \text{CAL}}$,相关系数为 $R=0.976$,均方根偏差为37.53,以此线性方程预测了高能化合物的生成热。AM1计算生成热较PM3结果差,而MNDO和MINDO/3方法则不适合于此类化合物生成热的计算。即在各种半经验MO方法中,以PM3法最适合预测高能化合物的生成热。

关键词: 物理化学; 高能化合物; 生成热; 半经验分子轨道方法

中图分类号: O64

文献标识码: A

1 引言

生成热是化合物的基本热力学性质,是其含能高低的标志,也是计算高能化合物爆轰性能(如爆速和爆压)的必备参数。从理论上预测高能化合物的生成热对含能材料的分子设计和品优炸药的筛选具有重要意义。前人在各种理论水平上已对高能化合物的生成热进行了广泛的计算研究^[1~15]。虽然第一性原理方法从头算(ab initio)和密度泛函理论(DFT),或借助等键反应设计,可求得比较准确的生成热,但所耗机时多,对计算机要求高,获得所需结果的周期较长。而半经验MO方法计算却能直接方便快速地求得系列化合物的生成热。不过由于半经验MO方法受到参数化的限制,对不同化合物计算偏差较大,在实际应用中应给予比较和检验。本文参照文献[7]所研究的66种化合物,用4种半经验MO方法对它们作系统的几何构型全优化计算,将各稳定构型下的生成热计算值与已有实验值进行比较和关联,目的是评价诸方法的适用性,选择合适的方法用于多系列各类型高能化合物的生成热预测。

2 计算方法

计算运用PM3^[16], AM1^[17], MNDO^[18]和MINDO/3^[19]四种半经验SCF-MO方法,以Gaussian98程序^[20]分别对66种高能分子^[7]进行几何全优化计算,振动分析均无虚频,表明所得构型对应势能面上极小点,处于稳定态。求得稳定构型下的各分子的生成热。为定量和综合评估四种半经验方法与实验测定值之间的符合状况,作出四种方法计算值与实验值的线性关系,如图1所示,图中给出相关系数(R)和标准偏差(SD)。因PM3计算值与实验值之间存在良好线性关系,故由该线性方程利用PM3计算值预测了所有66种分子的生成热(称为PM3预测值)。按下式计算PM3预测值与实验值之间的绝对偏差(ΔX_i)和均方根偏差(δ):

$$\Delta X_i = X_{\text{PM3},i} - X_{\text{EXP},i} \quad (1)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta X_i^2}{n}} \quad (2)$$

式中, $X_{\text{PM3},i}$ 是某(i)标题物生成热的PM3预测值, $X_{\text{EXP},i}$ 是对应的实验测定值, n 是有实验值的标题物总数($n=35$)。全部计算均在Pentium III 450微机上完成。

3 结果和讨论

将四种半经验MO方法计算所得66种化合物的生成热和35个实验值列于表1,表中还列出PM3预测值及其与实验值的绝对偏差。

收稿日期: 2003-10-09; 修回日期: 2003-12-09

基金项目: 中国工程物理研究院自然科学基金资助项目(批准号: 99050330)

作者简介: 邱玲(1980-),女,博士生,从事应用量子化学和分子材料学研究。

通讯联系人: 肖鹤鸣 E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

表 1 高能化合物生成热实验值和不同半经验方法计算值

Table 1 Experimental values and calculated heats of formation by different semiempirical methods for energetic compounds

Title Compds.	EXP. ^[7]	PM3	AM1	MNDO	MINDO/3	Predicted values ¹⁾	Absolute deviation
(1) 硝基甲烷	-80.75	-66.94	-41.84	14.63	-43.68	-73.93	6.82
(2) 二硝基甲烷	-58.87	-50.46	11.63	118.36	-71.17	-56.95	1.92
(3) 三硝基甲烷		-20.25	103.81	248.02	-109.79	-25.84	
(4) 四硝基甲烷	82.42	26.02	221.08	400.66	-141.96	21.82	-60.60
(5) 硝基乙烷		-89.87	-71.13	-13.20	-89.83	-97.55	
(6) 六硝基乙烷	179.08	116.73	363.88	694.99	-60.04	115.25	-63.83
(7) 1-硝基丙烷		-112.42	-99.87	-33.40	-115.14	-120.77	
(8) 2-硝基丙烷		-113.97	-90.29	-25.95	-103.05	-122.37	
(9) 2-甲基-2-硝基丙烷	-177.07	-135.52	-101.20	-14.60	-69.87	-144.57	32.50
(10) 1-硝基丁烷		-132.88	-127.90	-50.88	-139.70	-141.85	
(11) 2-硝基丁烷		-134.64	-115.70	-40.69	-121.96	-143.66	
(12) 1,4-二硝基哌嗪	194.14	209.20	107.82	31.45	-24.81	210.50	16.36
(13) 1,4-二硝基哌嗪	58.16	74.10	240.62	246.29	-111.21	71.34	13.18
(14) 1-硝基哌啶	-44.35	-31.17	33.93	47.03	-133.01	-37.09	7.26
(15) 亚硝基苯	201.25	163.26	126.57	115.02	161.29	163.18	-38.07
(16) 硝基苯	68.53	60.21	105.19	150.24	35.23	57.04	-11.49
(17) 1,2-二硝基苯		62.93	160.71	243.54	-29.29	59.84	
(18) 1,3-二硝基苯		37.78	137.78	230.62	-33.30	33.93	
(19) 1,4-二硝基苯		41.59	138.45	229.81	-34.94	37.86	
(20) 1-硝基-2-亚硝基苯		145.48	162.09	187.97	70.50	144.86	
(21) 1-硝基-3-亚硝基苯		133.47	148.95	185.49	82.72	132.49	
(22) 2,4-二硝基苯酚		-168.91	-56.44	35.89	-277.61	-178.96	
(23) 2,6-二硝基苯酚		-156.31	-40.29	36.65	-280.45	-165.98	
(24) 1,3,5-三硝基苯		27.95	186.69	353.68	-89.71	23.81	
(25) 2-硝基苯酚	-128.78	-139.75	-85.10	-42.06	-204.85	-148.92	-20.14
(26) 3-硝基苯酚	-109.29	-125.85	-75.86	-47.74	-203.84	-134.61	-25.32
(27) 4-硝基苯酚	-114.68	-133.26	-82.51	-51.98	-210.37	-142.24	-27.56
(28) 2,4,6-三硝基苯酚		-173.55	3.72	130.13	-340.95	-183.74	
(29) 2,4,6-三硝基间二甲苯		-371.16	-180.70	-68.98	-596.89	-387.27	
(30) 2-甲氧基-1,3,5-三硝基苯		-108.07	51.25	168.92	-296.40	-116.29	
(31) 2,4-二硝基甲苯	33.18	11.26	108.66	205.81	-50.12	6.62	-26.56
(32) 1,3-二硝基甲苯		28.58	124.93	218.05	-32.55	24.46	
(33) 二硝基甲苯	34.73	70.96	131.21	236.34	46.61	68.11	33.38
(34) 2-甲基-4,6-二硝基苯酚		-185.10	-68.62	3.88	-304.43	-195.63	
(35) 硝基甲苯	30.71	47.49	68.58	122.01	72.09	43.93	13.22
(36) 三硝基甲苯(TNT)	24.06	15.36	171.25	314.41	-90.58	10.84	-13.22
(37) 对硝基甲苯	30.88	19.04	71.51	117.96	8.66	14.63	-16.25
(38) 2,4,6-三硝基间二甲苯		-0.96	154.18	305.76	-85.48	-5.97	
(39) 1,3-二甲基-2-硝基苯	8.79	0.50	54.18	104.07	8.20	-4.47	-13.26
(40) 1,3,5-三甲基-2,4,6-三硝基苯		-13.81	141.34	303.92	-72.89	-19.20	
(41) 1-硝基萘		149.70	195.27	229.82	153.43	149.21	
(42) 2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯乙烯	238.40	188.03	509.36	773.00	-63.85	188.69	-49.71
(43) 硝基胍		108.57	192.05	174.11	-193.09	106.85	
(44) 二甲基硝胺	-5.02	4.85	90.33	95.19	40.67	0.02	5.04
(45) 环三亚甲基三亚硝胺(TTT)	394.55	366.85	256.14	92.89	-32.80	372.88	-21.67
(46) 环三亚甲基三硝胺(RDX)	191.63	176.48	438.65	428.70	-145.39	176.79	-14.84
(47) 环四亚甲基四硝胺(HMX)		270.41	624.55	648.08	-110.29	273.54	
(48) 2,4,6-三硝基苯胺		-1.59	141.67	333.69	-153.13	-6.62	

续表 1

Title Compds.	EXP. ^[7]	PM3	AM1	MNDO	MINDO/3	Predicted values ¹⁾	Absolute deviation
(49) 间硝基苯胺	62.34	51.76	99.79	154.33	-8.79	48.33	-14.01
(50) 邻硝基苯胺		53.01	86.07	157.22	-15.77	49.62	
(51) 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯 (TATB)		-45.23	77.07	355.24	-285.10	-51.57	
(52) N-硝基-二(2,2-二硝基丙基)胺 (DNPN)	-132.63	-10.30	198.23	517.75	-50.83	-15.59	117.04
(53) 2,4,6-三硝基苯甲硝胺(特屈儿)		109.91	370.12	496.29	-142.51	108.23	
(54) 亚硝酸甲酯	-65.44	-38.41	-133.40	-152.59	-55.77	-44.54	20.90
(55) 硝酸甲酯	-122.17	-135.98	-131.40	-51.39	-118.28	-145.04	-22.87
(56) 亚硝酸乙酯	-108.37	-45.61	-179.70	-166.65	-160.08	-51.96	56.41
(57) 硝酸乙酯	-154.81	-152.63	-156.40	-74.37	-177.44	-162.19	-7.38
(58) 亚硝酸丙酯	-118.83	-78.95	-186.90	-195.72	-138.66	-86.30	32.53
(59) 硝酸丙酯		-174.64	-184.70	-94.16	-202.55	-184.86	
(60) 亚硝酸叔丁酯	-171.54	-105.69	-192.20	-177.26	-167.70	-113.84	57.70
(61) 亚硝酸正丁酯	-145.60	-90.21	-236.70	-206.33	-211.96	-97.90	47.70
(62) 乙二醇二硝酸酯		-392.84	-425.30	-236.03	-463.42	-409.61	
(63) 丙三醇三硝酸酯	-279.12	-321.54	-305.20	-33.25	-364.76	-336.17	-57.05
(64) 季戊四醇四硝酸酯(PETN)		-403.13	-403.70	8.42	-389.57	-420.20	
(65) 叠氮化氰	451.87	493.84	496.60	466.41	-36.07	503.68	51.81
(66) 叠氮基甲苯	416.31	400.62	425.39	391.24	50.29	407.66	-8.65

注:1)PM3 预测值由线性方程 $y = -4.98 + 1.03x$ 求得;PM3 法预测值与实验值的绝对偏差根据(1)式计算得出。

从表 1 可见,PM3 预测值与实验值总体符合很好。但其中 DNPN 含硝基较多,其绝对偏差较大(117.04 kJ·mol⁻¹)。一般说来,其它多硝基化合物生成热的偏差也随硝基数增多而增大。其余偏差稍大的均对应于空间位阻效应较大的化合物(如化合物 4、6、42、60、63 和 65 等),表明 PM3 方法对多硝基化合物和空间位阻大的化合物,其经验参数有待改进。同时发现硝酸酯类化合物均呈现负偏差,而亚硝酸酯类均呈现正偏差,因目前尚缺此二类化合物的生成热实验值,故偏差原因无法深究。PM3 预测值与实验值的均方根偏差(δ)为 37.53,若除去化合物 DNPN,则均方根偏差降为 31.89。

文献[1]中也曾用 AM1 和 PM3 半经验方法计算研究了一些高能化合物的生成热,涉及本文中共 15 个化合物(化合物 1,13,14,16,17,18,19,24,31,32,36,37,46,47 和 51),其计算结果与本文相一致,说明同种方法对相同化合物的计算偏差很小。

图 1(a,b,c 和 d)给出 PM3、AM1、MNDO 和 MINDO/3 法计算 35 种高能化合物的生成热与实验值的相关性。由该图可见,PM3 计算值与实验值线性相关性最好($R = 0.976$),绝对偏差也是最小的($SD =$

38.65),故可运用 PM3 方法预测高能化合物的生成热;其次是 AM1 法,其相关性和绝对偏差分别为 $R = 0.869$ 和 $SD = 88.30$ 。MNDO 计算值与实验值的相关性比 MINDO/3 稍好,其标准偏差也稍小于 MINDO/3,但该两种方法显然均不适合于高能化合物生成热的估算。

若将 35 种具实验生成热的高能分子分属芳香(14 种)和非芳香(21 种)两类化合物,分别用它们的 AM1、PM3、MNDO 和 MINDO/3 计算值与实验值进行关联,则发现仍以 PM3 的相关性最好(芳香类: $R = 0.990$, $SD = 21.12$;非芳香类: $R = 0.974$, $SD = 44.82$),预测准确度最高;其次是 AM1 方法(芳香类: $R = 0.891$, $SD = 69.32$;非芳香类: $R = 0.855$, $SD = 102.10$),再次是 MNDO 方法(芳香类: $R = 0.719$, $SD = 106.20$;非芳香类: $R = 0.578$, $SD = 160.46$),MINDO/3 方法最差(芳香类: $R = 0.644$, $SD = 116.94$;非芳香类: $R = 0.518$, $SD = 168.16$)。可见对芳香类分子,四种 MO 方法计算的相关性较分类前都有明显提高,绝对偏差均相应地有所降低;而对于非芳香类分子,四种方法计算的相关性较分类前都有所下降,且绝对偏差均较分类前有所增大。

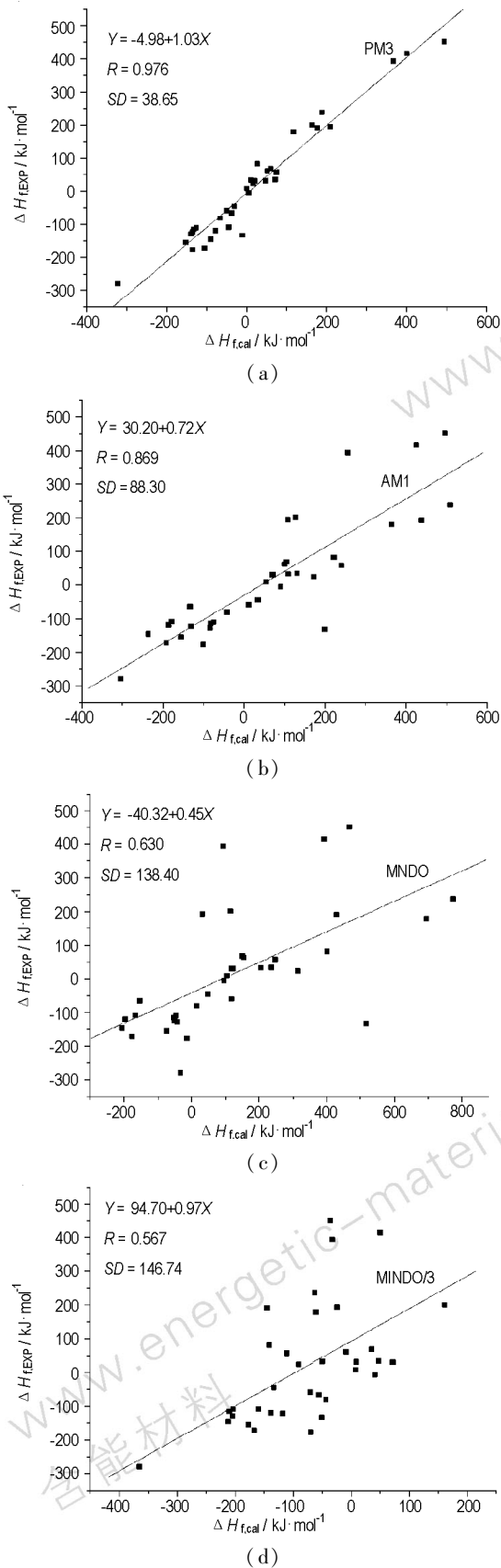


图 1 35 种高能化合物的生成热计算值与实验值的关联
Fig. 1 Correlation between calculated heats of formation and experimental values for 35 energetic compounds

综上所述,通过 4 种半经验 MO 方法计算生成热与实验值的比较,发现 PM3 法计算较准确、相关性最好,其次是 AM1 法,再次是 MNDO 法,最差的是 MINDO/3 法。由本文求得的 PM3 计算值与实验值的线性相关方程,可方便地运用 PM3 法计算结果较准确地预测多数高能化合物的生成热。

参考文献:

- [1] Paz J G D, Ciller J. On the use of AM1 and PM3 methods on energetic compounds[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1993, 18: 33-40.
- [2] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993.
XIAO He-ming. The Molecular Orbital Theory for Nitro Compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1993.
- [3] 肖鹤鸣, 贡雪东, 俞柏恒. 硝酸酯化合物生成热的分子轨道研究[J]. 化学学报, 1994, 52: 750-754.
XIAO He-ming, GONG Xue-dong, YU Bai-heng. The molecular orbital studies on heats of formation for nitrates [J]. *Acta Chimica Sinica*. 1994, 52: 750-754.
- [4] Nicolaidis A, Rauk A, Glukhovtsev M N, et al. Heats of formation from G2, G2 (MP2), and G2 (MP2, SVP) total energies[J]. *J. Phys. Chem.* 1996, 100: 17460-17464.
- [5] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation[J]. *J. Chem. Phys.* 1997, 106(3): 1063-1079.
- [6] GONG Xue-dong, XIAO He-ming. Studies on the molecular structures, vibrational spectra and thermodynamic properties of organic nitrates using density functional theory and ab initio methods[J]. *J. Mol. Struct. (Theorchem)*, 2001, 572: 213-221.
- [7] Rice B M, Pai S V, J Hare. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations[J]. *Combustion and Flame*, 1999, 118: 445-458.
- [8] CHEN Zhao-xu, XIAO Ji-mei, 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: 8062-8066.
- [9] 陈兆旭, 宋伟红, 肖鹤鸣. 有机叠氮化物几何构型和生成热的分子轨道研究[J]. 含能材料. 1999, 7(3): 103-109.
CHEN Zhao-xu, SONG Wei-hong, XIAO He-ming. Investigation on geometry and heat of formation of organic azides by MO methods[J]. *Hanneng Cailiao*, 1999, 7

- (3): 103 – 109.
- [10] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
XIAO He-ming, CHEN Zhao-xu. The modern theory for tetrazol chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [11] XIAO He-ming, ZHANG Ji. Theoretical prediction on heats of formation for polyisocyanocubanes. —Looking for typical high energetic density material (HEDM)[J]. *Science In China (Series B)*, 2002, 45(1): 21 – 29.
- [12] 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 – 1235.
ZHANG Ji, XIAO He-ming, XIAO Ji-jun, et al. Studies on heats of formation for polycyanocubanes with density functional B3LYP method and semiempirical MO methods[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2001, 59: 1230 – 1235.
- [13] ZHANG Ji, XIAO He-ming, GONG Xue-dong. Theoretical studies on heats of formation for polynitrocubanes using the density functional theory B3LYP methods and semiempirical MO methods[J]. *J. Phys. Org. Chem.*, 2001, 14: 583 – 588.
- [14] ZHANG Ji, XIAO Ji-jun, XIAO He-ming. Theoretical studies on heats of formation for cubynitrates using density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods[J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 2002, 86(3): 305 – 312.
- [15] 肖继军, 张骥, 肖鹤鸣. 共轭和笼状体系精确生成热的计算[J]. 含能材料, 2002, 10(3): 136 – 138.
XIAO Ji-jun, ZHANG Ji, XIAO He-ming. Accurate Calculation of Heats of Formation for Conjugated and Cage Systems [J]. *Hanneng Cailiao*, 2002, 10(3): 136 – 138.
- [16] Stewart J J P. Optimization of parameters for semiempirical methods I[J]. *J. Comp. Chem.* 1989, 10: 209.
- [17] Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F, et al. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107: 3902 – 3909.
- [18] Dewar M J S, Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99: 4899.
- [19] Bingham R C, Dewar M J S, Lo D H. Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. An improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97: 1285.
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

Semi-empirical MO Investigation on Heats of Formation for Energetic Compounds

QIU Ling, JU Xue-hai, XIAO He-ming

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The fully optimized geometries of 66 energetic molecules have been calculated by means of four semiempirical MO methods (PM3, AM1, MNDO and MINDO/3). The heats of formation were obtained. The correlation between the calculated heats of formation of each method and experimental ones has been investigated. It is found that there is a good linear correlation between heats of formation calculated by PM3 method and experimental ones. The linear equation for these 35 compounds which have experimental values is $\Delta H_{f, \text{EXP}} = -4.98 + 1.03 \Delta H_{f, \text{cal}}$, the linear correlative coefficient, R , is 0.976, and the root mean square deviation is 37.53. The linear equation can be used to predict the gas-phase heats of formation of energetic compounds. The results calculated by AM1 method is not so good as the ones by PM3 method, while MINDO/3 and MNDO methods are not fit for calculating heats of formation of these compounds. Therefore, PM3 method is the best one for predicting heats of formation for energetic materials among the four semiempirical MO methods.

Key words: physical chemistry; energetic compounds; heats of formation; semiempirical MO methods