

# 二叠氮季戊二醇二硝酸酯的 AM1 分子轨道研究

王遵尧

(盐城工学院, 盐城 224003)

贡雪东 肖鹤鸣

(南京理工大学, 南京 210094)

**摘要** 用 AM1 方法计算了二叠氮季戊二醇二硝酸酯(PDADN)处于四种构象下的分子几何构型和电子结构, 其中以—个硝酸酯基取反式, 另一个硝酸酯基和两个叠氮基取顺式时最稳定; 同时发现两个硝酸酯基和叠氮基都取反式时, 分子的核核排斥能较小; 偶极矩也较小。

**关键词** AM1 方法 分子构型 二叠氮季戊二醇二硝酸酯(PDADN) 稳定性

## 1 引言

二叠氮季戊二醇二硝酸酯(PDADN)是一种新型高能化合物。Frankel<sup>[1]</sup>和王平<sup>[2]</sup>等对它进行了合成研究, 文献[3]报道了它的结构分析。本文用Mopac<sup>[4]</sup>程序包中的AM1<sup>[5]</sup>方法, 对PDADN的四种可能的构象进行了SCF计算, 得到它们的全优化几何构型以及在各构象下的电子结构。通过对比发现, 在四种构象中, 一个硝酸酯基取反式, 另一个硝酸酯基和两个叠氮基取顺式的构象最稳定; 而当两个硝酸酯基取反式, 两个叠氮基取顺式时则不稳定。

## 2 计算方法和初始构型

SCF-AM1分子轨道法是当前国际上流行的半经验的量子化学理论方法, 被广泛地用于计算各类化合物的分子几何构型、电子结构和若干参数, 我们已将其系统地应用于硝酸酯类化合物<sup>[6,7]</sup>。本文采用该方法, 在HP-9000-842计算机上, 以能量梯度法(全)优化分子几何构型, 经SCF计算得到PDADN的电子结构。输入初始构型采用Poplc<sup>[8]</sup>标准键长、键角和二面角。对PDADN分子选如下四种构象作为初始构型输入: (I) 两个硝酸酯基和两个叠氮基都取反式; (II) 两个硝酸酯基取反式, 两个叠氮基取顺式; (III) 一个硝酸酯基取反式, 另一个硝酸酯基和两个叠氮基取顺式; (IV) 两个硝酸酯基和一个叠氮基取反式, 另一个叠氮基取顺式。分子中各原子编号见图1。

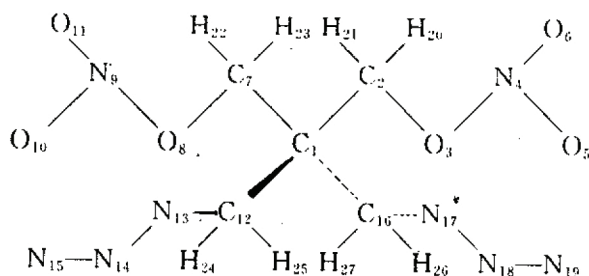


图1 PDADN分子中各原子的编号

Fig. 1 The numbering of atoms in PDADN

### 3 计算结果

将计算所得PDADN的四种构象和电子结构参数列于表1和表2中。

表1 AM1计算所得PDADN在四种构象下的优化参数和各原子上的净电荷

Table 1 AM1 calculated geometrical parameters and atomic charges of four PDADN conformations

键长/(nm)	I	II	III	IV	键角/(°)	I	II	III	IV
1-2	0.1531	0.1533	0.1525	0.1538	$\angle 1-2-3$	104.7	106.5	105.4	105.3
2-3	0.1459	0.1453	0.1456	0.1456	$\angle 2-3-4$	118.4	118.4	118.9	118.7
3-4	0.1343	0.1344	0.1349	0.1345	$\angle 3-4-5$	113.3	113.5	113.0	113.2
4-5	0.1188	0.1187	0.1187	0.1188	$\angle 3-4-6$	117.5	117.7	117.4	117.7
4-6	0.1192	0.1193	0.1190	0.1191	$\angle 2-1-7$	106.4	105.9	108.1	108.7
1-7	0.1532	0.1542	0.1532	0.1532	$\angle 1-7-8$	104.9	105.7	109.8	111.5
7-8	0.1458	0.1452	0.1445	0.1442	$\angle 7-8-9$	118.5	119.3	120.3	120.9
8-9	0.1344	0.1347	0.1351	0.1348	$\angle 8-9-10$	113.3	113.2	112.9	113.1
9-10	0.1188	0.1187	0.1188	0.1186	$\angle 8-9-11$	117.6	117.7	118.0	118.0
9-11	0.1191	0.1191	0.1188	0.1191	$\angle 2-1-12$	111.3	111.7	112.1	107.3
1-12	0.1547	0.1545	0.1549	0.1550	$\angle 1-12-13$	110.4	111.2	116.8	112.1
12-13	0.1458	0.1456	0.1442	0.1455	$\angle 12-13-14$	120.2	120.5	122.0	120.9
13-14	0.1255	0.1255	0.1259	0.1257	$\angle 13-14-15$	169.5	169.2	168.8	168.9
14-15	0.1134	0.1135	0.1133	0.1135	$\angle 2-1-16$	111.1	112.0	111.4	111.6
1-16	0.1547	0.1540	0.1548	0.1541	$\angle 1-16-17$	110.5	109.8	116.2	110.1
16-17	0.1457	0.1459	0.1443	0.1458	$\angle 16-17-18$	120.6	120.6	122.4	121.1
17-18	0.1254	0.1253	0.1260	0.1254	$\angle 17-18-19$	169.0	169.0	168.3	169.3
18-19	0.1134	0.1135	0.1133	0.1134	$\angle 1-2-20$	111.9	111.6	112.1	111.8
2-20	0.1121	0.1123	0.1120	0.1122	$\angle 1-2-21$	112.0	111.1	111.8	111.3
2-21	0.1121	0.1121	0.1121	0.1121	$\angle 1-7-22$	112.0	111.4	110.2	110.8
7-22	0.1123	0.1122	0.1121	0.1122	$\angle 1-7-23$	111.8	111.8	110.9	110.3
7-23	0.1123	0.1122	0.1125	0.1126	$\angle 1-12-24$	107.6	107.8	107.8	107.3
12-24	0.1131	0.1130	0.1130	0.1129	$\angle 1-12-25$	107.6	107.1	107.5	108.4
12-25	0.1129	0.1131	0.1129	0.1130	$\angle 1-16-26$	107.5	108.2	107.3	107.9
16-26	0.1129	0.1130	0.1128	0.1129	$\angle 1-16-27$	107.5	107.6	107.7	108.3
16-27	0.1129	0.1130	0.1130	0.1129					

表 1 (续)

Tab. 1 (Cont.)

二面角/(°)	I	II	III	IV	净电荷	I	II	III	IV
∠1-2-3-4	178.4	170.8	-169.5	-166.3	1	-0.004	-0.010	-0.111	-0.041
∠2-3-4-5	-179.8	177.2	-179.7	178.2	2	-0.011	-0.006	-0.020	-0.014
∠2-3-4-6	0.1	-3.0	0.3	-2.6	3	-0.266	-0.239	-0.287	-0.272
∠3-2-1-7	-178.9	156.7	-167.0	-179.6	4	0.662	0.661	0.658	0.662
∠2-1-7-8	-178.5	-178.7	-47.7	-42.4	5	-0.299	-0.295	-0.288	-0.301
∠1-7-8-9	-179.2	159.3	-111.8	-101.8	6	-0.354	-0.366	-0.344	-0.349
∠7-8-9-10	180.0	-177.2	165.7	174.1	7	-0.012	-0.021	-0.013	-0.012
∠7-8-9-11	-0.0	2.3	-16.3	-8.4	8	-0.266	-0.269	-0.270	-0.258
∠7-2-1-12	121.3	115.8	118.9	117.6	9	0.661	0.663	0.700	0.700
∠2-1-12-13	-58.6	58.3	-53.2	-172.1	10	-0.299	-0.293	-0.302	-0.290
∠1-12-13-14	-179.8	161.7	83.7	-146.3	11	-0.353	-0.350	-0.340	-0.366
∠12-13-14-15	180.0	179.5	176.3	-176.2	12	-0.080	-0.079	-0.069	-0.079
∠7-2-1-16	-121.4	-120.9	-123.1	-123.5	13	-0.302	-0.288	-0.298	-0.302
∠2-1-16-17	59.8	62.0	72.6	54.0	14	0.219	0.215	0.218	0.216
∠1-16-17-18	176.5	-171.7	-90.1	165.2	15	-0.026	-0.028	-0.021	-0.025
∠16-17-18-19	179.1	-178.0	-170.1	176.4	16	-0.078	-0.069	-0.076	-0.070
∠3-1-2-20	-117.7	-117.1	-119.9	-119.7	17	-0.303	-0.308	-0.309	-0.318
∠3-1-2-21	118.2	118.6	117.9	116.1	18	0.219	0.222	0.212	0.225
∠8-1-7-22	-118.2	-115.9	-124.4	-125.2	19	-0.027	-0.032	-0.004	-0.019
∠8-1-7-23	117.9	120.5	112.9	112.4	20	0.129	0.117	0.127	0.155
∠13-1-12-24	-121.8	-121.0	-114.9	-125.7	21	0.130	0.119	0.116	0.105
∠13-1-12-25	121.7	123.8	127.9	118.8	22	0.130	0.104	0.145	0.151
∠17-1-16-26	-121.5	-122.7	-129.6	-120.1	23	0.128	0.147	0.137	0.130
∠17-1-16-27	122.1	120.0	114.1	123.9	24	0.100	0.087	0.132	0.109
					25	0.101	0.104	0.105	0.095
					26	0.101	0.122	0.102	0.096
					27	0.100	0.095	0.132	0.102

表 2 AM1 计算所得四种构象下的生成热、偶极矩和电子结构参数

Table 2 AM1 calculated heats of formation, dipole moment and electronic structures of four PDADN conformations

构型	生成热 (kJ/mol)	核核排斥能 (keV)	电子能量 (keV)	第一电离能 (eV)	偶极矩 (10 <sup>-30</sup> C·m)
I	481.13	19.934	-24.251	10.12	0.6176
II	488.99	20.034	-24.350	9.99	0.9183
III	463.17	20.916	-25.232	10.17	1.1257
IV	473.10	20.420	-24.737	10.04	1.6123

## 4 结果讨论

### 4.1 生成热和分子稳定性

生成热是分子的基本热力学性质。在半经验分子轨道中,生成热由下式定义:

$$\Delta H_f = \Sigma \Delta H_{f,A} - \Sigma E_A^{\Delta} + E_{el} + \Sigma E_{AB}^{\text{rep}}$$

式中,  $\Sigma \Delta H_{f,A}$  是原子的实验生成热;  $E_A^{\Delta}$  是孤立原子的电子能量;  $E_{el}$  是分子的总电子能量;  $E_{AB}^{\text{rep}}$  是核核排斥能。生成热越小, 则该化合物就越稳定。比较表 2 的数据可见, 四种构象中生成热由大到小的顺序是  $\text{II} > \text{I} > \text{IV} > \text{III}$ , 说明构象  $\text{III}$  较稳定(其第一电离能最大); 构象  $\text{II}$  最不稳定(其第一电离能最小)。

#### 4.2 核核排斥能和硝酸酯基及叠氮基的取向

由表 2 计算结果可见, 在上述 PDADN 的四种构象中, 构象  $\text{I}$  的四个取代基都取反式后, 使四个基团相互远离, 结构对称性较好, 故对应的核核排斥能最小, 偶极矩也最小; 而在构象  $\text{III}$  中, 有一个硝酸酯基取反式, 而另一个硝酸酯基和两个叠氮基为顺式, 因此四个取代基相互之间的距离比构象  $\text{I}$  接近, 对应的核核排斥能较大。

#### 4.3 分子几何构型

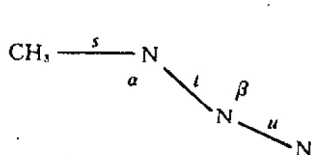
从表 1 的数据可见, 在优化后的四种构象中, 各相应位置上的键长差异很小。相应的键角中, 以(1-12-13)和(1-16-17)差异较大。其中构象  $\text{III}$  中角(1-12-13)=116.8°, 角(1-16-17)=116.2°, 比正四面体构型中键角(109°28')大 7°左右, 而其它构象相应位置的键角与 109°28' 较接近, 反映了在构象  $\text{III}$  中取代基的排斥作用最大(该构型的核核排斥能也最大)。比较四种构象的二面角数值可知, 差别最大的是(3-2-1-7)、(2-1-7-8)、(1-7-8-9)、(2-1-12-13)、(1-12-13-14)和(1-16-17-18), 这是由于四种构象中的取代基取向不同所致。

在表 3 中, 我们把四种构象下标题物的几何计算值与  $\text{CH}_3\text{N}_3$  和  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$  分子中的相应实验值进行了比较。

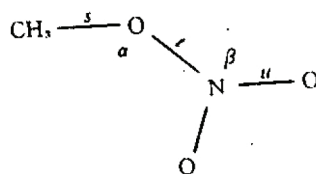
表 3 PDADN 几何的 AM1 计算值与  $\text{CH}_3\text{N}_3$  和  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$  的相应实验值比较  
Table 3 AM1 calculated geometries of PDADN and corresponding experimental values of  $\text{CH}_3\text{N}_3$  and  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$

几何参数	$\text{CH}_3\text{N}_3$ 实验值 <sup>[9]</sup>	计算值				$\text{CH}_3\text{ONO}_2$ 实验值 <sup>[10]</sup>	计算值			
		I	II	III	IV		I	II	III	IV
$s/(\text{nm})$	0.141	0.1458	0.1456	0.1442	0.1455	0.1437	0.1459	0.1453	0.1456	0.1456
$t/(\text{nm})$	0.124	0.1255	0.1255	0.1259	0.1257	0.1402	0.1343	0.1344	0.1349	0.1345
$u/(\text{nm})$	0.117	0.1134	0.1135	0.1133	0.1135	0.1208	0.1188	0.1187	0.1187	0.1188
$\alpha/(\text{°})$	120	120.2	120.5	122.0	120.9	112.7	118.4	118.4	118.9	118.7
$\beta/(\text{°})$	180	169.5	169.2	168.8	168.9	112.4	113.3	113.5	113.0	113.2

注: 表中位置编号:



$\text{CH}_3\text{N}_3$



$\text{CH}_3\text{ONO}_2$

从表 3 可见: PDADN 分子叠氮基中键长以及角(C-N-N)的计算值与  $\text{CH}_3\text{N}_3$  分子相应部分的实验值很接近, 两者的角(N-N-N)相差 10°多; PDADN 分子中硝酸酯基的

各个键的键长以及角(O—N—O)的计算值与CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>相应部分的实验数值也较接近,但角(C—O—N)彼此相差6°左右。

#### 4.4 原子上净电荷

从表1可见,PDADN分子的四种构象中各相应原子上的电荷密度很接近,其中C原子都带负电,H原子都带正电。

同时计算了其中两个硝酸酯基和两个叠氮基上的净电荷(见表4)。发现四个取代基都带负电;在不同构型下的数值大体相同。

## 5 结论

通过AM1计算可得如下结论:在PDADN的四种构象中,以构象Ⅲ(一个硝酸酯基取反式,另一个硝酸酯基和两个叠氮基取顺式)较稳定,构象Ⅱ(两个硝酸酯基取反式,两个叠氮基取顺式)较不稳定;两个硝酸酯基和两个叠氮基都取反式时,分子的核核排斥能较小,偶极矩也最小。各构象中碳原子带负电,氢原子带正电,酯基和叠氮基均带负电,其相应值彼此接近。

表4 PDADN分子中取代基的电荷密度

Table 4 Charge density on groups in PDADN molecule

	I	II	III	IV
硝酸酯基	-0.257	-0.239	-0.261	-0.260
	-0.257	-0.249	-0.212	-0.214
叠氮基	-0.109	-0.101	-0.101	-0.111
	-0.111	-0.118	-0.101	-0.112

## 参 考 文 献

- 1 Frankel M B. et al. Azido Derivatives of Pentaerythritol. USP 4 683 086, 1987.
- 2 王平,李顺秀,黄悦,李常晋. 二叠氮季戊二醇二硝酸酯的研究. 含能材料, 1994, 2(3): 29~35
- 3 王晓川,王照明,黄悦,李常晋. 二叠氮季戊二醇二硝酸酯的结构分析. 含能材料, 1995, 3(1): 39~43
- 4 Stewart James J P. Mopac. a General Molecular Orbital Package. QCPE Bull., 1983, 3: 101
- 5 Dewar Michael J. S. Zochisch E G. Healy E F. Stewart James J P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. J. Amer. Chem. Soc., 1985, 107: 3902
- 6 肖鹤鸣,贡雪东,俞伯恒. 硝酸酯化合物生成热的分子轨道研究. 化学学报, 1994, 52: 750~754
- 7 贡雪东,俞伯恒,肖鹤鸣. 硝酸酯分子几何构型的量子化学研究. 有机化学, 1994(3): 274~279
- 8 Pople J A. et al 著. 分子轨道近似方法理论. 江元生译. 北京:科学出版社, 1978.
- 9 Cabral B J, Costa M L. Theochem, 1993, 100: 185~193
- 10 Cox A P. Waring S. Trans. Faraday Trans. J. Chem. Soc., 1971, 67: 3441



## AM1-MO STUDY ON THE CONFORMATIONS OF PENTAERYTHRITOL DIAZIDO DINITRATE

Wang Zunyao

(Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003)

Gong Xuedong Xiao Heming

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

**ABSTRACT** The molecular geometries and electronic structures of the four conformations of PDADN are fully optimized by using the semi-empirical AM1-MO method. Among the four conformations, the structure with one  $-\text{ONO}_2$  group at trans-conformation and another  $-\text{ONO}_2$  and two  $-\text{N}_3$  groups at cis-conformations is the most stable. When all four groups, two  $-\text{ONO}_2$  and two  $-\text{N}_3$ , are at trans-conformations, the nuclei repulsion energy is lower and the dipole moment is smaller than those in other conformations.

**KEYWORDS** AM1 method, molecular geometry, PDADN, stability.



**作者简介** 王遵尧(Wang Zunyao)1963年生,1995年毕业于南京理工大学,获硕士学位,现为盐城工学院讲师,从事化学教学和科研工作。在《化学学报》等全国性刊物上发表过多篇学术论文,曾获国家教委科技进步三等奖,参加编写了科学技术文献出版社出版的《无机及分析化学》。