

文章编号:1006-9941(2009)04-0436-06

氮杂类杯[6]芳烃与 HMX 分子间相互作用的理论研究

张文艳, 曹端林, 侯素青, 王 晶, 史永文, 李科三, 刘美峰, 谷永龙

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要:用密度泛函理论(DFT)B3LYP方法,在6-31G(d)基组水平上,对四种氮杂杯[6]芳烃主体单体($M_a \sim M_d$)及其与HMX形成的四种复合体进行了几何构型优化。用自然键轨道(NBO)分析揭示了主客体相互作用的本质。经基组叠加误差(BSSE)和零点能(ZPEC)校正,对四种复合体的相互作用能进行了计算并做了比较。研究发现分子间相互作用能最大的复合物是六氮杂杯[3]-对-三芳烃[3]-2-氨基-1,3,5-三嗪与HMX所形成的复合物,最大相互作用能为 $-13.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;而且带有取代基的复合物的相互作用能大于没有带取代基的复合物,带有氨基取代基的复合物的相互作用能大于带有硝基取代基的复合物。

关键词:物理化学;氮杂杯[6]芳烃;分子间相互作用;密度泛函理论(DFT);分子间氢键

中图分类号:TJ55;O641

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.015

1 引 言

降低炸药的感度一直是含能材料领域的研究重点,而降低感度的一个重要方法之一就是力求合成混合炸药,从大量文献[1-3]可知,火炸药方面主要是形成超分子复合物,由复合物主客体分子间的相互作用来降低感度。以杯芳烃及其多硝基衍生物为主体与HMX客体形成的杯芳烃超分子炸药,既具有杯芳烃稳定的特点,又具有HMX高能的特点,可满足火炸药行业对高能钝感的要求。由于高能体系的物理、化学和爆炸性质与分子的聚集态有关,故研究此类化合物的分子间相互作用有重要理论和实际意义。

传统杯芳烃分子中的碳、氢含量偏高,如果它们与炸药分子配合后会大大加剧含能配合物的负氧平衡,因而会削弱爆炸效果。为此,本文对传统杯芳烃进行硝化,设计了富含氮原子的杯[6]芳烃衍生物,即本文所计算的四种分别带有硝基和氨基取代基的氮杂杯[6]芳烃主体($M_a \sim M_d$)。

从头计算的HF方法没有考虑相关能,对于复合体的结构优化和能量计算与实验值相差较大;MP2方法在计算结构复杂的复合物时,耗时过大,对计算机的资源消耗过大^[4]。而DFT方法既考虑了电子相关效应,需要的计算机资源又和ab initio里最廉价的HF方法相当,但结果的可信度要远高于HF方法,而且

DFT计算所得分子结构、IR参量及有关性质与实验值吻合较好^[1-3,5-13]。因此,密度泛函理论可能是研究分子间弱相互作用,特别是大体系相互作用比较理想的理论工具,这方面的成果已有文献[14-19]报道,由于所研究的杯[6]芳烃类分子体系较大,考虑到磁盘空间大小,同时为节省计算机时,因此选用了B3LYP/6-31G(d)基组进行了计算。

本文运用密度泛函理论,研究氮杂杯[6]芳烃类超分子主体与HMX配合而成的主客体配合物,为这类配合物的制备、火炸药废水处理及对高能钝感炸药的改进,提供理论依据。

2 计算方法

首先在半经验AM1优化结构的基础之上利用DFT方法,对四种氮杂杯[6]芳烃主体单体和复合体进行了结构优化和频率计算,得到了势能面上的最低点。最后,对优化构型进行了相关能计算及自然键轨道分析。全部计算采用Gaussian03^[20]程序完成,收敛精度取程序内定值。

计算复合物相互作用能时,考虑基组重叠误差(basis set superposition error, BSSE),并进行能量校正。校正后的相互作用能 ΔE_C 的计算公式如下^[21]:

$$\Delta E_C = E_{AB} - E_{A(B)} - E_{B(A)}$$

式中, E_{AB} 是复合物的能量, $E_{A(B)}$ 是复合物中所有B原子核设为携带虚轨道的傀儡原子时计算获得的单体A的能量, $E_{B(A)}$ 是复合物中所有A原子核设为携带虚轨道的傀儡原子时计算得到的单体B的能量。在考虑基组重叠误差的同时还进行零点振动能(zero point energy, ZPE)校正^[5]。

收稿日期:2008-10-23;修回日期:2009-03-03

作者简介:张文艳(1983-),女,硕士,主要从事应用量子化学计算研究。e-mail: zhangwy72005@163.com

通讯联系人:曹端林(1965-),男,教授,主要从事精细化学品合成和新型含能材料的制备、应用及开发工作。e-mail: wyzhang0308@126.com

从大量文献[22-25]发现,“cone”式构型的杯[6]芳烃单体最稳定,因此本文计算了“cone”式构型的氮杂杯[6]芳烃单体。四种氮杂杯[6]芳烃单体的平面图如图1所示,HMX与四种氮杂杯[6]芳烃复合体的DFT-B3LYP/6-31g(d)全优化几何构型如图2所示,部分几何参数列于表1,它们的自然键轨道分析和相互作用能分别见表2和表3。

3 结果与讨论

3.1 几何分析

由图2可见,主体氮杂杯[6]芳烃 M_a 、 M_c 均属 C_{3v} 点群,而相应的复合体均为 C_1 点群,主体 M_b 和 M_d 在形成复合物前后都为 C_1 点群,分子间 $O\cdots H$ 或 $N\cdots H$ 间距离在 0.2111~0.3537 nm 范围内,均处于氢键范围内,它们之间有可能形成了氢键相互作用,因此可以认为氮杂杯[6]芳烃与 HMX 超分子配合是一系列氢键作用的综合。

与单体相比,四个复合体的键长均有不同程度的变化,并由图2可见这些键都参与了氢键的形成,表明氢键是形成复合体的主要原因。

由图2及表1可见,与复合体 c、d 相比,复合体 a、b 的键长变化较小。在复合物 a 中 $C(31)-H(57)\cdots O(77)$ 形

成的氢键是显著的。 $R_{C(31)-H(57)}$ 的键长与形成复合物前单体中 $R_{C(31)-H(57)}$ 的键长相比缩短了 0.0001 nm,而 $R_{N(75)-O(77)}$ 的键长与形成复合物前单体中 $R_{N(75)-O(77)}$ 的键长相比被拉长了 0.0002 nm,与文献[1]中 $N-O$ 键缩短和拉长的长度相当, $R_{C(31)-H(57)\cdots O(77)}$ 的距离为 0.2495 nm,大于 $O-H$ 的原子半径之和(共价键之和),小于范德华半径之和^[26],而且 $\angle O(83)H(56)C(25)$ 为 129.4° ,大于 90° ,由此初步表明, $C(31)-H(57)\cdots O(77)$ 之间形成了氢键^[26]。一般来说,氢键键长越短,氢键的强度越强。从图2可看出,复合物 a 中形成氢键距离的大小顺序,由此初步表明,在复合物 a 中 $C(31)-H(57)\cdots O(77)$ 的氢键最强, $C(19)-H(55)\cdots O(74)$ 的氢键最弱,复合物 a 主要以 $C(31)-H(57)\cdots O(77)$ 氢键为主。

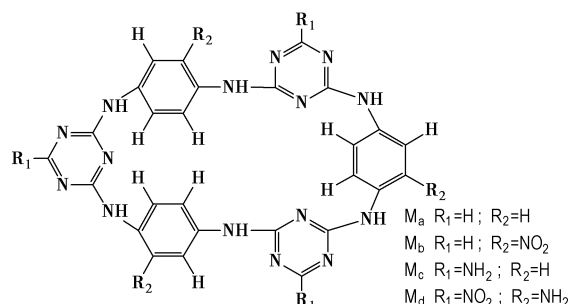


图1 四种氮杂杯[6]芳烃单体 ($M_a \sim M_d$) 的平面结构

Fig.1 Four monomers structures of azacalix[6]arenes ($M_a \sim M_d$)

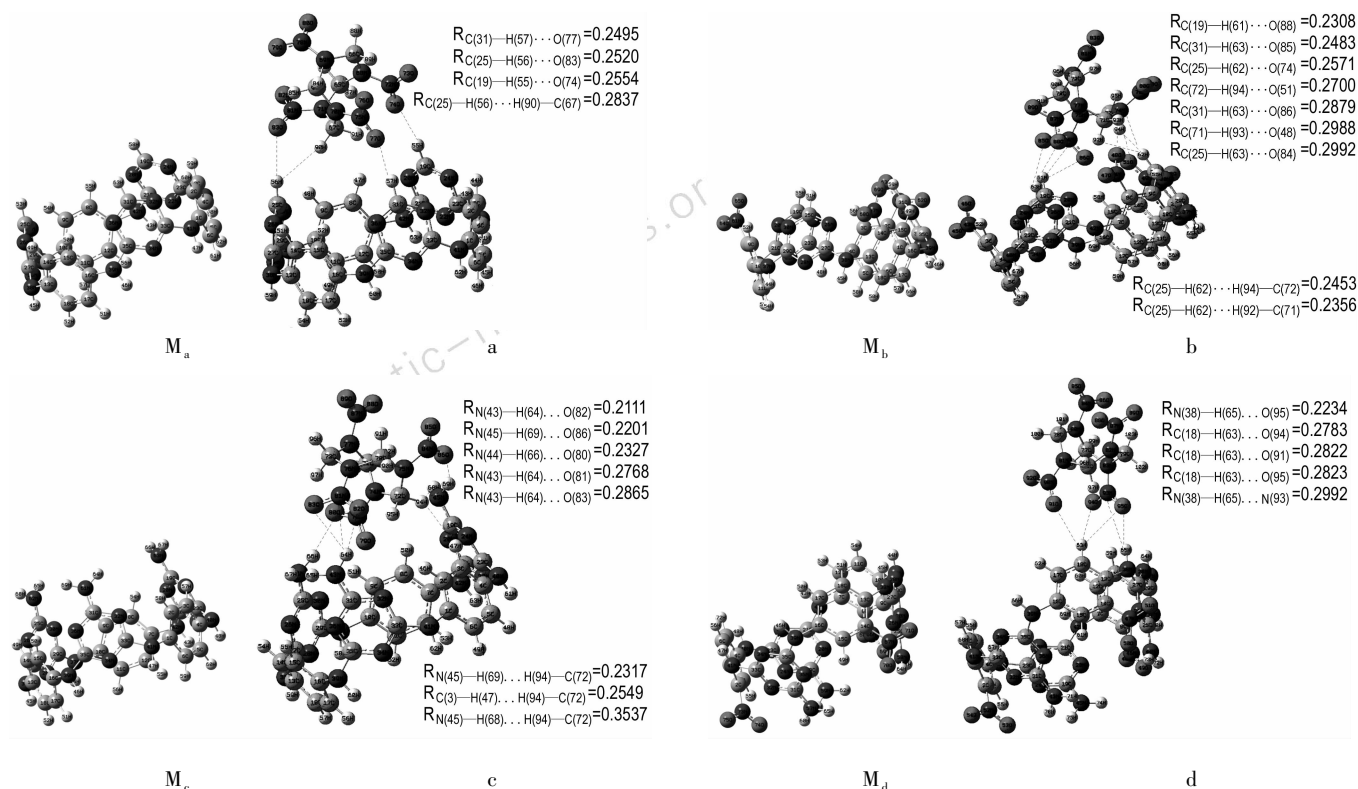


图2 氮杂杯[6]芳烃的单体及其相应的复合体的全优化结构和分子间距离(nm)

Fig.2 Optimized geometries and intermolecular distances(nm) of the four monomers and complexes of azacalix[6]arenes and HMX

表 1 氮杂杯[6]芳烃单体及其与 HMX 形成复合物的键长变化 (nm)

Table 1 Bond lengths of monomers and complexes of azacalix [6]arenes and HMX at the B3LYP/6-31G (d) level nm

geometry	parameter					
a	bond	N(72)=O(74)	N(75)=O(77)	N(81)=O(83)	C(19)—H(55)	C(31)—H(57)
	mono	0.1226	0.1226	0.1229	0.1089	0.1089
	complex	0.1230	0.1228	0.1231	0.1088	0.1088
b	bond	N(74)=N(78)	N(87)=O(88)	N(44)=O(48)	N(49)=O(51)	C(71)—H(74)
	mono	0.1396	0.1226	0.1228	0.1228	0.1440
	complex	0.1401	0.1228	0.1231	0.1231	0.1444
	bond	C(19)—H(61)	C(25)—H(62)	C(31)—H(63)		
	mono	0.1089	0.1089	0.1089		
	complex	0.1087	0.1086	0.1087		
c	bond	N(78)=O(80)	N(78)=O(79)	N(81)=O(82)	N(84)=O(86)	N(43)—H(64)
	mono	0.1229	0.1226	0.1229	0.1229	0.1008
	complex	0.1236	0.1224	0.1236	0.1231	0.1010
c	bond	N(44)—H(66)	N(44)—H(67)	N(45)—H(69)		
	mono	0.1008	0.1008	0.1008		
	complex	0.1011	0.1010	0.1013		
d	bond	N(93)=O(95)	N(93)=O(94)	N(90)=O(91)	C(18)—H(63)	N(38)—H(65)
	mono	0.1229	0.1226	0.1229	0.1087	0.1014
	complex	0.1234	0.1227	0.1228	0.1085	0.1016

表 2 复合物 (a-d) 在 B3LYP/6-31G (d) 水平下计算的 NBO 结果

Table 2 The calculated NBO parameters for complexes (a-d) of azacalix[6]arenes and HMX at the B3LYP/6-31G (d) level

complex	donor <i>i</i>		acceptor <i>j</i>		$E^{(2)c}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$Q(\text{HMX})/e$
a	Occ. $n(\text{O}(83))^{1)}$	1.5223 $p^{1.00}$	Occ. $(\text{C}(25)\text{—H}(56))^{*1)}$	0.0307 $sp^{2.12}$	4.91	0.0108
	$\varepsilon\{n(\text{O}(83))\}^{2)}$	-0.3145	$\varepsilon\{(\text{C}(25)\text{—H}(56))^{*}\}^{2)}$	0.4693		
b	Occ. $n(\text{O}(88))^{1)}$	1.9750 $sp^{0.32}$	Occ. $(\text{C}(19)\text{—H}(61))^{*1)}$	0.0293 $sp^{2.03}$	7.73	0.0132
	$\varepsilon\{n(\text{O}(88))\}^{2)}$	-0.8242	$\varepsilon\{(\text{C}(19)\text{—H}(61))^{*}\}^{2)}$	0.4878		
c	Occ. $n(\text{O}(82))^{1)}$	1.8734 $p^{1.00}$	Occ. $(\text{N}(43)\text{—H}(64))^{*1)}$	0.0234 $sp^{2.16}$	19.19	0.0273
	$\varepsilon\{n(\text{O}(82))\}^{2)}$	-0.3499	$\varepsilon\{(\text{N}(43)\text{—H}(64))^{*}\}^{2)}$	0.4844		
d	Occ. $n(\text{O}(95))^{1)}$	1.8726 $p^{1.00}$	Occ. $(\text{N}(38)\text{—H}(65))^{*1)}$	0.0259 $sp^{2.83}$	14.95	0.0204
	$\varepsilon\{n(\text{O}(95))\}^{2)}$	-0.3503	$\varepsilon\{(\text{N}(38)\text{—H}(65))^{*}\}^{2)}$	0.4488		

Note: 1) Occ. : occupation number. 2) In a. u.

表 3 氮杂杯[6]芳烃类化合物和 HMX 形成的复合物在 B3LYP/6-31G (d) 水平下计算的能量

Table 3 The calculated energies for complexes (a-d) of azacalix[6]arenes and HMX at the B3LYP/6-31G (d) level

complex	$E_{\text{total}}/\text{a. u.}$	$\Delta E_{\text{def}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{HB}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_e/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
a	-3059.386948	0.29	-1.97	-10.68 (-3.26) ¹⁾ -1.68 ²⁾
b	-3672.859525	3.22	-7.98	-24.47 (-6.95)
c	-3225.521742	8.57	-13.98	-31.59 (-11.08)
d	-3838.999777	0.43	-9.18	-22.05 (-10.30)

Note: 1) The value in the parentheses is BSSE-corrected ($-D_{e(\text{BSSE})}$).

2) The binding energy is ΔE with ZPE and BSSE ($-D_{e(\text{BSSE}, \text{ZPE})}$) correction.

同样,在复合物 b 中,C(19)—H(61)⋯O(88)形成的氢键是显著的。键长的变化如表 1 中 b 部分所示,而且从图 2 可以看出复合物 b 中形成氢键距离的大小顺序,由此可初步表明在复合物 b 中 C(19)—H(61)⋯O(88)的氢键最强,C(25)—H(63)⋯N(84)的氢键最弱,复合物主要以 C(19)—H(61)⋯O(88)氢键为主。

在复合物 c 中,键长的变化是最显著的,而且 N(43)—H(64)⋯O(82)形成的氢键也是最明显的。键长的变化如表 1 中的 c 部分所示,从图 2 可以看出复合物 c 中形成氢键距离的大小顺序,由此可初步表明在复合物 c 中 N(43)—H(64)⋯O(82)的氢键最强,N(43)—H(64)⋯O(83)的氢键最弱,复合物主要

以N(43)—H(64)⋯O(82)氢键为主。

同理,在复合物d中,N(38)—H(65)⋯O(95)形成的氢键也是明显的。键长的变化如表1中d部分所示,从图2可以看出复合物d中形成氢键距离的大小顺序,由此可初步表明在复合物d中N(38)—H(65)⋯O(95)的氢键最强,N(38)—H(65)⋯N(93)的氢键最弱,复合物主要以N(38)—H(65)⋯O(95)氢键为主。

另外,在复合物a、b和c中还形成了一类特殊的氢键,即双氢键(X—H⋯H—Y型,其中Y=O、N、S等为富电子体系,X=C、Si等为受电子体系)^[27-30]。在复合物a中,C(25)—H(56)⋯H(90)—C(67)之间形成了双氢键;在复合物b中,C(25)—H(62)⋯H(94)—C(72)和C(25)—H(62)⋯H(92)—C(71)之间都形成了双氢键;在复合物c中,C(3)—H(47)⋯H(94)—C(72)、N(45)—H(69)⋯H(94)—C(72)、N(45)—H(68)⋯H(94)—C(72)之间也都形成了双氢键;它们之间的距离分别如图2所示。

由于各复合体所形成的氢键数量、类型与强弱各不相同,它们的稳定性比较有待下面的能量分析与NBO结果来确定。

3.2 能量分析

氮杂杯[6]芳烃类化合物与HMX形成的五种复合体的总能量(E_{total})、扭曲能(ΔE_{def})、氢键能(ΔE_{HB})及相互作用能(D_e)见表3。

由表3可知,复合物a-d的氢键能分别为-1.97, -7.98, -13.98, -9.18 kJ·mol⁻¹,与文献[6-7]所报道的氢键能相似,表明本文的计算是正确的。由复合物的氢键能大小可知复合物c的氢键能最大(绝对值最大的),因此c的氢键更容易形成。

对于大分子而言,扭曲能不能忽略的。例如在复合物c中,扭曲能达到8.57 kJ·mol⁻¹,这与构象转化的能量相近。由图2可见主体杯芳烃的构象在复合物形成前后发生了变化。这部分构象转化所形成的扭曲能在氢键的形成过程中要消耗能量,因此氢键能应该等于复合物与单体的能量之差与该扭曲能之和^[9],即由扭曲能来补充氢键能的误差。

BSSE校正对于形成氢键相当重要,据文献[1,5-6]报道,高精度的氢键能与BSSE能量处于同一数量级,而且相对误差常在10%~40%之间。因此有必要对这些复合物的能量进行BSSE校正,本文BSSE校正相对误差($[(-D_e) - (-D_{e(\text{BSSE})})] / (-D_e)$)最大可达71.60%,而ZPE校正的相对误差($[(-D_e) - (-D_{e(\text{BSSE/ZPE})})] / (-D_e)$)最大可达84.27%,其值比相应的BSSE校正值更大,

因此在所计算水平下的BSSE和ZPE校正都是极为必要的,与文献[1]报道一致。

对于经BSSE校正后氢键能大小比较可见,该能量绝对值的大小由小到大的顺序为: $E_a < E_b < E_d < E_c$ 。复合体的氢键能越大越稳定,按照氢键能大小,四个复合体的稳定性排序为a < b < d < c,因此c最稳定。在该复合体中,由键的结构分析可知,氢键能主要来源于N(43)—H(64)⋯O(82)。由此可初步表明,所形成的该氢键的O(82)的自然电荷有可能发生了巨大的变化,具体情况可由自然键轨道分析来得出。

3.3 NBO分析

自然键轨道(NBO)对分析弱相互作用是非常重要的,近年来该方法已广泛用于氢键的研究中。特别是二阶微扰能,对于电子供体和电子受体相互作用给出了定量的标准,与实验结果非常吻合。典型稳定复合物电子供体Donor轨道*i*、电子受体Acceptor轨道*j*及其相互作用的稳定化能 $E^{(2)}$ 。稳定化能 $E^{(2)}$ 越大,表明*i*与*j*的相互作用越强,即*i*提供电子给*j*的倾向越大^[1,31]。表2给出了复合物的NBO分析结果(即每种复合物 $E^{(2)}$ 最大值所对应的结果)。

由表2并参照图2可见,在复合物a中,O(83)的 $p^{1.00}$ 杂化孤对电子传到C(25)—H(56)的 σ^* 反键轨道的稳定化能为7.73 kJ·mol⁻¹;复合物b中,O(88)的 $sp^{0.32}$ 杂化孤对电子对C(19)—H(61)的 σ^* 反键轨道的稳定化能为1.84 kJ·mol⁻¹,与前面结构和能量分析的结果一致。氢键最强的结构复合物c中,O(82)是 $p^{1.00}$ 杂化,而N(43)—H(64)是 $sp^{2.16}$ 杂化,表明该相互作用的本质是O(82)的孤对电子传到N(43)—H(64)的 σ^* 反键轨道上,其稳定化能为19.19 kJ·mol⁻¹;氢键次强的复合物d中,O(95)的 $p^{1.00}$ 杂化孤对电子传到N(38)—H(65)的 σ^* 反键轨道的稳定化能为14.95 kJ·mol⁻¹;与前面结构和能量分析的结果一致。由稳定化能大小可得出四种复合体的稳定化能的大小排序为 $E_c^{(2)} > E_d^{(2)} > E_b^{(2)} > E_a^{(2)}$,这结果与分子间氢键结构和分子间结合能的排序一致。

从总体上看,复合物a、b、c和d的电荷转移都是从HMX到主体化合物。

4 结论

对以上四种复合物的计算可明显看出:(1)氢键是复合物分子间作用的主要形式,氢键的强度和数量决定分子间相互作用的大小,且导致几何和电子结构的改变。按氢键能给出的四种复合物的稳定性排序,与由单

体分子间距和氢键强弱给出的大小顺序相吻合,复合物 c 最稳定,a 最不稳定;(2) 加上硝化取代基的氮杂杯[6]芳烃明显优于不加取代基,取代基为氨基(如 c、d)相对要优于硝基(如 b),而且加上氨基的复合物 c 和 HMX 相互作用能为 $-13.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,比其它复合物的相互作用能都强;(3) 在该复合物中,最重要的氢键是 N(43)—H(64)⋯O(82)形成的氢键,根据 NBO 分析它的相互作用是 O(82)的孤对电子传到 N(43)—H(64)的 σ^* 反键轨道上。而且与 C(3)相连的两个强供电子基团 C(2)和 C(4)使得 C(3)—H(47)⋯H(94)—C(72)之间形成了一类特殊的双氢键,C(3)—H(47)上发生了 π 效应;与 N(45)相连的一个强供电子基团 C(19)使得 N(45)—H(69)⋯H(94)—C(72)和 N(45)—H(68)⋯H(94)—C(72)之间都形成了一类特殊的双氢键,N(45)—H(69)上发生了 π 效应。

参考文献:

- [1] 方国勇,徐丽娜,肖鹤鸣,等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮与 NH_3 及 H_2O 分子间相互作用的理论研究[J]. 化学学报, 2005,63(12): 1055-1061.
FANG Guo-yong, XU Li-na, XIAO He-ming, et al. Theoretical study on intermolecular interactions of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one with NH_3 and H_2O [J]. *Acta Chim Sinica*, 2005,63: 1055-1061.
- [2] 徐丽娜,肖鹤鸣,方国勇,等. NTO 二聚体分子间相互作用的理论研究[J]. 化学学报,2005,63(12): 1062-1068.
XU Li-na, XIAO He-ming, FANG Guo-yong, et al. Theoretical study on intermolecular interactions of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one dimers[J]. *Acta Chim Sinica*, 2005,63: 1062-1068.
- [3] 宋华杰,肖鹤鸣,董海山. TATB 二聚体分子间作用力及其气相几何构型研究[J]. 化学学报,2007,65(12): 1101-1109.
SONG Hua-jie, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Intermolecular forces and gas geometries of TATB dimers[J]. *Acta Chim Sinica*, 2007,65: 1101-1109.
- [4] Wu C J, Yang L H, Fried L E, et al. Electronic structure of solid 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitro-benzene under uniaxial compression[J]. *Phys Rev B*, 2003,67: 235101.
- [5] 黄方千,李权,赵可清. s-四嗪-水簇复合物的理论研究[J]. 化学学报, 2006,64(16): 1642-1648.
HUANG Fang-qian, LI Quan, ZHAO Ke-qing. Theoretical study of s-tetrazine- $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2, 3, \text{ and } 4$) cluster complexes[J]. *Acta Chim Sinica*, 2006,64: 1642-1648.
- [6] 鲁亚琳,肖鹤鸣,贡雪东,等. 1H-ANTA 二聚体分子间相互作用的密度泛函理论研究[J]. 化学学报, 2006,64(19): 1954-1960.
LU Ya-lin, XIAO He-ming, GONG Xue-dong, et al. Density functional theory study on intermolecular interactions of 1H-ANTA dimer[J]. *Acta Chim Sinica*, 2006,64: 1954-1960.
- [7] 张仲,步宇翔. Na-咪唑荷移络合物弱相互作用的密度泛函理论研究[J]. 化学物理学报, 2001,14(1): 75-80.
ZHANG Chong, BU Yu-xiang. Theoretical study on the weak-interac-
- tion of furan-Na charge transfer complex with density functional theory[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2001,14: 75-80.
- [8] 冀永强,冯文林,徐振峰,等. $[\text{CH}_3\text{ONO}_2]\text{H}^+$ 正离子与 R-OH 型分子相互作用的 DFT 研究[J]. 北京化工大学学报, 2001,28(4): 51-55.
JI Yong-qiang, FENG Wen-lin, XU Zhen-feng, et al. Theoretical study of molecular interaction between $[\text{CH}_3\text{ONO}_2]\text{H}^+$ and R-OH[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2001, 28: 51-55.
- [9] 陈东辉,陈沛全,孙宏伟,等. 杯[4]二吡咯与卤素阴离子相互作用的密度泛函理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2006,27(2): 332-335.
CHEN Dong-hui, CHEN Pei-quan, SUN Hong-wei, et al. Density functional theory studies on interaction between calix[4]bipyrrrole and halide anions[J]. *Chem J Chinese Universities*, 2006,27: 332-335.
- [10] 谭金芝,肖鹤鸣,贡雪东,等. 硝酸甲酯分子间相互作用的 DFT 和 ab initio 比较[J]. 物理化学学报,2002,18(4): 307-314.
TAN Jin-zhi, XIAO He-ming, GONG Xue-dong, et al. Comparison of DFT with ab initio method on the study of intermolecular interaction of $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2002,18: 307-314.
- [11] 肖鹤鸣,居学海. 高能体系中的分子间相互作用[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
XIAO He-ming, JU Xue-hai. A Study on the Intermolecular Interactions in Energetic Systems[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [12] 陈兆旭,肖鹤鸣. 密度泛函理论和从头算方法对四唑负离子的比较研究[J]. 高等学校化学学报,1999,20(5): 782-787.
CHEN Zhao-xu, XIAO He-ming. Comparative investigation of the structure and IR of tetrazolate ion with density functional theory and MP2 ab initio methods[J]. *Chem J Chinese Universities*, 1999,20: 782-787.
- [13] Jan Lang, et al. Extraction and DFT study on the complexation of H_3O^+ with hexaethylp-tert-butylcalix[6]arene hexaacetate[J]. *J Mole Struct*, 2007,846: 157-160.
- [14] Banchob Wannoo, Wichien Sang-aroon, Thawatchai Tuntulani, et al. Conformational and energetical structures of sulfonylcalix[4]arene, p-tert-butylsulfonylcalix[4]arene and their zinc complexes[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2003,629: 137-150.
- [15] Alexander B Rozhenko, Wolfgang W Schoeller, Matthias C Letzel, et al. Conformational features of calix[4]arenes with alkali metal cations: A quantum chemical investigation with density functional theory[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005,732: 7-20.
- [16] Suwattanamala A, Magalhaes A L, J A N F Gomes. Computational study of calix[4]arene derivatives and complexation with Zn^{2+} [J]. *Chemical Physics*, 2005,310: 109-122.
- [17] Béatrice Boulet, Laurent Joubert, Gérard Cote, et al. A combined experimental and theoretical study on the conformational behavior of a calix[6]arene[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(17): 5782-5791.
- [18] Ilchenko N N, Kuchma O V, Zub Yu L. Leszczynski. Cesium cation complexation by 25,27-dihydroxy-calix[4]arene-crown-6: Computational study[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2007,

- 815; 83 – 86.
- [19] Raul J Bernardino, Benedito J Costa Cabral. Structure and conformational equilibrium of thiacalix[4]arene by density functional theory [J]. *J Mole Struct(Theochem)*, 2001, 549: 253 – 260.
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. A. Gaussian03, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [21] Valiron P, Mayer I. Single-point and eventually geometry optimisations using the hierarchic counterpoise procedure [J]. *Chem Phys Lett*, 1997, 275: 46.
- [22] Sándor Kunsági-Máté, Géza Nagy, László Kollár. Host-guest interaction of calixarene molecules with neutral benzotrifluorides. Comparison of luminescence spectral data with results of model calculations relating to complex formation [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 428: 301 – 307.
- [23] Sándor Kunsági-Máté, Géza Nagy, László Kollár. Investigation of the interaction of calixarene (host) and neutral benzotrifluoride (guest) Comparison of luminescence characteristics of calixarenes with results of model calculations relating to complex formation [J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, 76: 545 – 550.
- [24] LIU Yu, GUO Dong-sheng, ZHANG Heng-yi, et al. The structure and thermodynamics of calix[n]arene complexes with dipyridines and phenanthroline in aqueous solution studied by microcalorimetry and NMR spectroscopy [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 3428 – 3434.
- [25] Sándor Kunsági-Máté, Kornélia Szabó, Beáta Lemli, et al. Host-guest interaction between water-soluble calix[6]arene hexasulfonate and p-nitrophenol [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 425: 121 – 126.
- [26] Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii [J]. *J Phys Chem*, 1964, 68: 441 – 451.
- [27] Pakiari A H, Jamshidi Z. Intra-molecular dihydrogen bond in the amino acid [J]. *J Mole Struct (Theochem)*, 2004, 685: 155 – 161.
- [28] Alkorta I, José Elguero, et al. Ab initio study of the structural, energetic, bonding, and IR spectroscopic properties of complexes with dihydrogen bonds [J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 9325 – 9330.
- [29] Sławomir J Grabowski, W Andrzej Sokalski, Jerzy Leszczynski. Nature of X—H^{+δ}...^{-δ}H—Y dihydrogen bonds and X—H...σ interactions [J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 5823 – 5830.
- [30] Prashant Chandra Singh, G Naresh Patwari. Proton affinity correlations between hydrogen and dihydrogen bond acceptors [J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 3178 – 3183.
- [31] 史福强, 安静仪, 李文, 等. 吡咯与 HCl 和 CHCl₃ 分子 Cl(C)—H...π 型氢键的理论研究 [J]. *化学学报*, 2004, 62: 1171 – 1175.
- SHI Fu-qiang, AN Jing-yi, LI Wen, et al. Theoretical study of the hydrogen bonding between pyrrole and HCl, CHCl₃ [J]. *Acta Chim Sinica*, 2004, 62: 1171 – 1175.

Theoretical Studies on Intermolecular Interactions between Azacalix[6]arene and HMX

ZHANG Wen-yan, CAO Duan-lin, HOU Su-qing, WANG Jing, SHI Yong-wen, LI Ke-san, LIU Mei-feng, GU Yong-long
(Chemical Industry and Ecology Institute of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Four optimized structures of azacalix[6]arene host monomers ($M_a - M_d$) and their complexes (a – d) with HMX were obtained at B3LYP/6-31G(d) level. Natural bond orbital (NBO) analysis was performed to reveal the origin of the interaction between hosts and objects. The intermolecular interaction energy was evaluated with basis set superposition error correction (BSSE) and zero point energy correction (ZPEC). The B3LYP/6-31G(d) calculations on the four complexes show that the largest interaction energy is $-13.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in the complex composed of HMX and hexaazacalix[3]-p-triarene[3]-2-amido-1,3,5-triazine. Results show that intermolecular interaction energies of azacalix[6]arenes with substituted groups are stronger than that without substituted groups, and intermolecular interaction energies of azacalix[6]arenes with amido groups are stronger than that with nitril groups.

Key words: physical chemistry; azacalix[6]arene; intermolecular interaction; density functional theory (DFT); intermolecular hydrogen bond