

文章编号: 1006-9941(2010)03-0241-06

多叠氮基噁异构化反应的密度泛函理论研究

李玉芳¹, 廖昕¹, 居学海¹, 仪建华², 徐司雨²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用密度泛函理论(DFT), 对3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四噁(DiAT)和2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三噁(TAT)的叠氮→四唑异构化反应(关环反应)进行了研究。在B3LYP/6-311G**水平下优化了反应通道上各驻点(反应物、过渡态、产物)的几何构型, 计算了各物种的总能量, 并对总能量进行零点能校正。设计等键反应计算了各物种的生成焓, 分析叠氮基向四唑环的转化对化合物分子构型、生成焓的影响。研究表明: 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四噁(DiAT)经两步环化反应生成四唑异构体, 其反应能垒分别为100.5, 117.4 kJ·mol⁻¹。2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三噁(TAT)经三步环化反应生成四唑异构体, 其反应能垒分别为101.8, 99.7, 108.7 kJ·mol⁻¹。叠氮基环化为四唑环时, 分子生成焓增大。从热力学上判断, TAT关环反应比DiAT关环反应更难进行。用自洽反应场(SCRF)方法对叠氮→四唑异构化反应进行溶剂化效应的计算, 分析了二甲亚砜对分子性质的影响。

关键词: 物理化学; 叠氮-四唑异构化; 密度泛函理论; 反应能垒; 生成焓

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

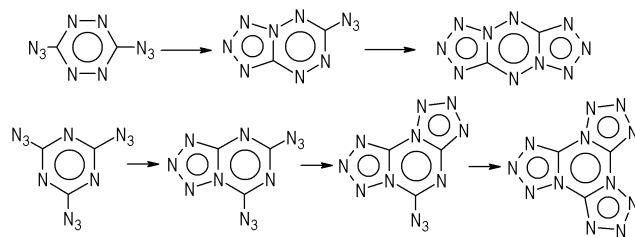
DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.001

1 引言

噁类高氮含能化合物普遍具有高的正生成焓, 且大多不含硝基基团, 感度较低, 热稳定性较好, 分子结构中的高氮低碳、氢含量使其更容易达到氧平衡^[1-3]。近年来, 出现了一系列噁类高氮含能化合物的合成报道, 噁类高氮含能材料的应用几乎涉及到低特征信号推进剂、新型高能钝感炸药等含能材料的各个领域。实验及理论研究^[2,4-5]均表明: 将此类高氮含能化合物引入推进剂配方中, 能显著降低燃温, 且主要燃烧产物中N₂含量升高, H₂O和CO₂含量降低, 降低了出口气体产物的特征信号; 将其与常见炸药制备成混合炸药, 可明显降低高能炸药黑索今(RDX)等的感度或提高钝感炸药三氨基三硝基苯(TATB)等的能量。

1963年Marcus等^[6]就曾用二氨基四噁为原料进行了二叠氮基四噁的合成试验, 但是未进行详细的表征和测试, 没有获得二叠氮基四噁的各种性能参数。Huynh等^[7]改进了3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四噁(DiAT)的合成路线, 报道了它的详细特征, 描述了它

的叠氮-四唑同分异构化现象。三噁类化合物中引入叠氮基也可以得到高生成焓的含能材料。早在1921年, Ott等^[8]就合成出了2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三噁, 但由于当时的知识局限, 对于叠氮基的结构还没能作出正确的分析。实验测定表明, 2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三噁具有很高的生成焓, 但是稳定性极差, 对碰撞、摩擦、火花等都非常敏感。KeBenich^[9]用X射线研究2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三噁(TAT)的结构, 发现在溶液和固体状态下, TAT都保持三叠氮基三噁的构型。与四噁类似, 三噁也存关环异构化现象。多叠氮基噁异构化反应简式如下:



为了探讨该过程的本质, 采用密度泛函理论(DFT)研究DiAT和TAT的叠氮-四唑异构化现象, 同时研究其溶剂化效应。

2 计算方法

反应物、产物和过渡态的几何构型都在密度泛函理论(DFT)B3LYP/6-311G**水平下优化, 在相同水

收稿日期: 2009-07-20; 修回日期: 2009-08-31

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金(9140C3502020903)

作者简介: 李玉芳(1983-), 女, 硕士, 从事应用量子化学、计算材料学研究。

通讯联系人: 居学海(1963-), 男, 教授, 博士生导师。

e-mail: xhju@mail.njust.edu.cn

平下进行频率计算, 确定过渡态(有且仅有一个虚频)。在 B3LYP/6-311G** 水平下进行 IRC 计算确认过渡态结构。用自洽反应场理论(SCRf)研究了溶剂化效应。SCRf 方法把溶剂看作是连续的电介质模型^[10-11], 作为 SCRf 方法中最常用的模型之一, PCM 模型(polarizable continuum model)为成功描述溶质分子与溶剂分子间静电相互作用的有效工具^[12-13]。对于溶解在各向异性和不均匀的溶剂中的溶质, 也能进行能量和电子结构的从头(ab initio)计算。本文选用 SCRf 方法中的 PCM 模型计算同标题物异构化现象及其在二甲亚砜(DMSO)中的溶剂化效应。所有计算用 Gaussian 03 程序^[14]进行。收敛阈值取程序内定值, 其中能量收敛值为 10^{-6} 原子单位(a.u.)。

3 结果讨论

DiAT 和 TAT 的叠氮基-四唑同分异构化的反应物、产物和过渡态的优化结构分别列于图 1 和图 2 中。符号 $TS_{m/n}$ 表示连接异构体 m 和 n 的过渡态。异构化过程的反应物、产物和过渡态的总能量、零点能和相对能量分别列于表 1 和表 2 中。

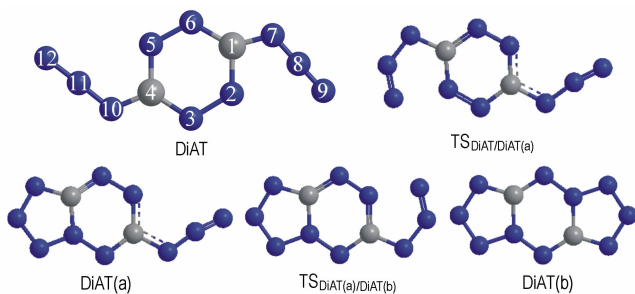


图 1 DiAT 的叠氮-四唑异构化反应过程中反应物、产物、过渡态的几何优化构型

Fig. 1 Optimized structures of reactants, products and transition states in tautomerization of DiAT (nitrogen in black and carbon in grey)

表 1 DiAT 的叠氮-四唑同分异构化反应各标题物的总能量、零点能和相对能量¹⁾

Table 1 Total energies (E), zero-point vibrational energies (E_{vib}) and relative energies (ΔE_{rel}) in azido-tetrazole tautomerization for DiAT

compound	E^1	E_{vib}^1	ΔE_{rel}^1	E^2	E_{vib}^2	ΔE_{rel}^2
DiAT	-623.654716	146.9	0.0	-623.667980	147.0	0.0
$TS_{\text{DiAT}/\text{DiAT(a)}}$	-623.615586	144.7	100.5	-623.628854	145.0	100.7
DiAT(a)	-623.647305	152.2	24.7	-623.664980	153.3	14.2
$TS_{\text{DiAT(a)}/\text{DiAT(b)}}$	-623.601600	149.6	142.1	-623.619189	150.9	132.0
DiAT(b)	-623.626252	155.2	83.0	-623.647940	157.2	62.8

Note: 1) total energy is in a. u. E_{vib} and relative energy ΔE_{rel} are in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 2) in DMSO.

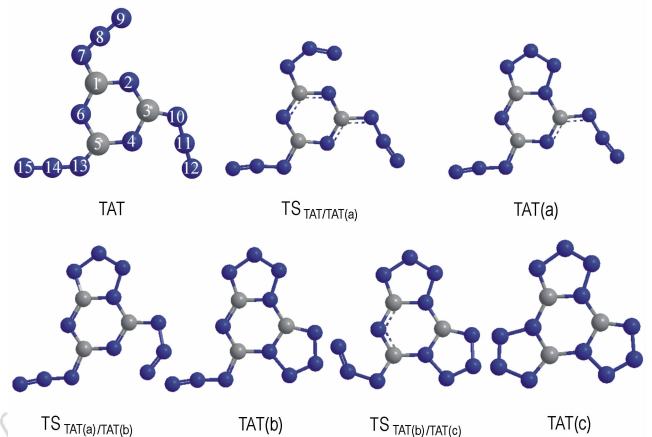


图 2 TAT 的叠氮-四唑同分异构化反应过程中反应物、产物、过渡态的几何优化构型

Fig. 2 Optimized structures of reactants, products and transition states in tautomerization of TAT (nitrogen in black and carbon in grey)

3.1 能量变化

3.1.1 DiAT 的能量变化

表 1 列出 DiAT 的叠氮-四唑异构化过程中反应物、产物、过渡态的总能量、零点能和相对能量。DiAT 向 DiAT(a) 的转化过程的能垒为 $100.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, DiAT(a) 向 DiAT(b) 转化时的能垒为 $117.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 稍大于前者。DMSO 溶剂对 DiAT 的叠氮-四唑异构过程中的能垒影响很小。比较各分子在气相和 DMSO 中的总能量和零点能可以看出, 在 DMSO 中分子的总能量有所降低, 零点能则稍微升高。从能垒值可以看出, 由 DiAT(a) 向 DiAT(b) 的转化要难于 DiAT 向 DiAT(a) 的转化, 这与文献[15]中报道的实验现象相符, 至少要在 80°C , 才能检测到由 DiAT(a) 向 DiAT(b) 的转化, 而 DiAT 向 DiAT(a) 的转化在 DMSO 中能迅速检测到。

表 2 TAT 的叠氮-四唑同分异构化反应各标题物的总能量、零点能和相对能量¹⁾Table 2 Total energies (E), zero-point vibrational energies (E_{vib}) and relative energies (ΔE_{rel}) in azido-tetrazole tautomerization for TAT

compound	$E^{1)}$	$E_{\text{vib}}^{1)}$	$\Delta E_{\text{rel}}^{1)}$	$E^{2)}$	$E_{\text{vib}}^{2)}$	$\Delta E_{\text{rel}}^{2)}$
TAT	-771.360327	190.4	0.0	-771.347846	191.2	0.0
TS _{TAT/TAT(a)}	-771.320686	188.1	101.8	-771.306631	188.8	105.8
TAT(a)	-771.346371	194.9	41.1	-771.325529	194.4	61.7
TS _{TAT(a)/TAT(b)}	-771.307647	192.9	140.8	-771.287836	192.0	158.3
TAT(b)	-771.331806	199.1	83.6	-771.306671	197.5	114.3
TS _{TAT(b)/TAT(c)}	-771.289526	196.8	192.3	-771.266513	195.0	217.2
TAT(c)	-771.311734	202.7	139.9	-771.284657	200.1	174.7

Note: 1) total energy is in a. u. E_{vib} and relative energy ΔE_{rel} are in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 2) in DMSO.

3.1.2 TAT 的能量变化

表 2 列出 TAT 的叠氮-四唑异构化过程中反应物、产物、过渡态的总能量、零点能和相对能量。由 TAT 向 TAT(a), TAT(a) 向 TAT(b) 以及 TAT(b) 向 TAT(c) 的转化过程中, 都是仅需要克服一个能垒, 其值分别为 101.8, 99.7, 108.7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 DMSO 中, 三个能垒的值分别为 105.8, 96.6, 102.9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 除第一个转化过程中的能垒值稍有升高外, 另两个转化过程的能垒值都有所下降。比较各分子在气相和 DMSO 中的相对能量可以看出, 在 DMSO 中分子的相对能量都有所升高, 除 TS_{TAT/TAT(a)} 的能量差值较小外, 其它几个分子的差值都比较大。

比较 DiAT 和 TAT 同分异构过程的能垒值可以看出, DiAT 和 TAT 发生叠氮-四唑同分异构化的难易度相近。

3.2 几何构型的变化

3.2.1 DiAT 几何构型的变化

DiAT 向 DiAT(a) 的转化, 是 N(12) 原子向 N(5) 原子靠近并逐渐成键的过程。由表 3 可知在这个过程中, 四唑环上的键长均有所变化, 除 N(2)—N(3) 和 N(6)—C(1) 键长分别由 1.309 Å 和 1.342 Å 减小为 1.287 Å 和 1.317 Å 外, 其它 4 个键的键长均有不同程度的增长, 其中变化最大的是 C(1)—N(2) 键, 增幅为 0.047 Å。对于四唑环的角度, 除 N(3)—C(4)—N(5) 和 N(5)—N(6)—C(1) 角度变小外, 其它的角度均有所增加, 在这六个键角中 $\angle C(4)—N(5)—N(6)$ 变化最大, 由 117.95° 增大为 124.98°, 增幅 7.03°。在这个过程中, 四唑环平面结构保持不变。

DiAT(a) 向 DiAT(b) 的转化过程, N(2) 原子向 N(9) 原子靠近而逐渐成键。在这个过程中, 四唑环上的键长的变化, 除 N(3)—C(4) 和 N(5)—N(6) 键长有所缩短, 分别由 1.349 Å 和 1.331 Å 减小为 1.321 Å

和 1.312 Å 外, 其它 4 个键均有不同程度的增长, 其中变化最大的是 C(4)—N(5) 键, 由 1.377 Å 增为 1.418 Å。对于四唑环上的角度, 除 $\angle N(2)—N(3)—N(4)$ 和 $\angle N(6)—C(1)—N(2)$ 变小, 减幅分别为 5.59° 和 5.01° 外, 其它的角度均有所增加。在这个过程中, 四唑环仍保持其平面构型。

表 3 DiAT 异构化反应的反应物、过渡态、产物优化几何参数

Table 3 Geometry parameters of reactants, transition states and products in DiAT tautomerization

bond or angle	DiAT	TS1	DiAT(a)	TS2	DiAT(b)
C(1)—N(2)	1.344	1.366	1.391	1.381	1.418
N(2)—N(3)	1.309	1.290	1.287	1.280	1.313
N(3)—C(4)	1.342	1.370	1.349	1.333	1.321
C(4)—N(5)	1.344	1.337	1.377	1.398	1.418
N(5)—N(6)	1.309	1.301	1.331	1.323	1.312
N(6)—C(1)	1.342	1.330	1.317	1.335	1.322
C(1)—N(7)	1.389	1.385	1.382	1.355	1.332
N(7)—N(8)	1.246	1.246	1.249	1.331	1.328
N(8)—N(9)	1.125	1.125	1.123	1.183	1.322
C(4)—N(10)	1.389	1.358	1.328	1.333	1.333
N(10)—N(11)	1.246	1.330	1.333	1.334	1.327
N(11)—N(12)	1.125	1.175	1.324	1.322	1.323
N(2)—N(3)—C(4)	116.60	116.48	116.95	114.02	111.36
N(3)—C(4)—N(5)	125.46	121.44	120.50	120.40	122.20
C(4)—N(5)—N(6)	117.95	123.26	124.98	126.14	126.46
N(5)—N(6)—C(1)	116.59	114.20	110.69	110.91	111.36
N(6)—C(1)—N(2)	125.46	124.78	127.19	123.03	122.18

Note: bond length in Angstrom and bond angle in degree.

3.2.2 TAT 几何构型的变化

N(9) 原子逐渐向 N(2) 原子靠近, 并逐渐成键的过程就是由 TAT 向 TAT(a) 转化的过程。由表 4 可知, 这个过程中, 三唑环中各键的键长均有所变化, C(3)—N(4) 和 C(5)—N(6) 键有所缩短, 减幅分别为 0.032 Å, 0.018 Å, 其余键均有不同程度的增长。在这个过程中, 三唑环的键角也都有所变化, 其中

$\angle N(2)-C(3)-N(4)$ 由 126.39° 减少为 119.98° , $\angle N(2)-C(1)-N(6)$ 由 126.39° 变为 121.10° , 其它的键角均有所增大。

由 TAT(a) 向 TAT(b) 转化的过程中, 三嗪环上键长键角也有相同的变化规律, 其中 $C(1)-N(2)$, $C(5)-N(6)$ 键缩短, $\angle N(2)-C(3)-N(4)$ 和 $\angle N(4)-C(5)-N(6)$ 减小, 其余各键长键角值均有不同程度的增加。由 TAT(b) 向 TAT(c) 的转化, 使得

三嗪环上的 $C(1)-N(2)$, $N(4)-C(5)$ 均有所缩短, $C(3)-C(4)$ 不变, $N(2)-C(1)-N(6)$ 和 $N(4)-C(5)-N(6)$ 键角有所减小, 其它的键长键角值则有不同程度的增加。

此外, DMSO 溶剂化效应对表 3 和表 4 中各标题物的几何构型影响小(为节省篇幅, 溶剂化时的几何构型未在表中列出)。溶剂化效应导致键长的变化在 0.0012 nm 之内, 导致键角的变化不超过 1.48° 。

表 4 TAT 异构化反应的反应物、过渡态、产物优化几何参数

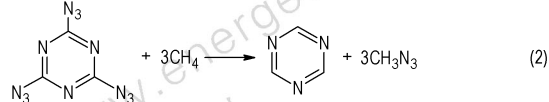
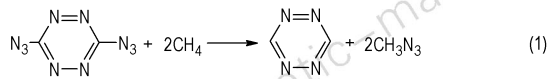
Table 4 Geometry parameters of reactants, transition states and products in TAT tautomerization

bond or angle	TAT	TS _{TAT/TAT(a)}	TAT(a)	TS _{TAT(a)/TAT(b)}	TAT(b)	TS _{TAT(b)/TAT(c)}	TAT(c)
C(1)—N(2)	1.335	1.346	1.386	1.388	1.383	1.378	1.369
N(2)—C(3)	1.333	1.340	1.366	1.362	1.367	1.372	1.381
C(3)—N(4)	1.335	1.321	1.303	1.324	1.369	1.372	1.369
N(4)—C(5)	1.333	1.349	1.367	1.370	1.395	1.382	1.381
C(5)—N(6)	1.335	1.327	1.317	1.308	1.294	1.319	1.369
N(6)—C(1)	1.333	1.343	1.343	1.351	1.361	1.362	1.382
C(1)—N(7)	1.393	1.364	1.320	1.315	1.314	1.307	1.299
N(7)—N(8)	1.248	1.325	1.357	1.362	1.360	1.368	1.375
C(3)—N(10)	1.394	1.385	1.376	1.348	1.301	1.298	1.298
N(10)—N(11)	1.247	1.250	1.252	1.334	1.376	1.379	1.375
C(5)—N(13)	1.393	1.391	1.391	1.384	1.374	1.344	1.298
N(11)—N(12)	1.123	1.122	1.121	1.174	1.277	1.275	1.278
N(13)—N(14)	1.247	1.249	1.249	1.251	1.252	1.334	1.376
N(14)—N(15)	1.123	1.123	1.123	1.121	1.120	1.177	1.278
N(8)—N(9)	1.123	1.180	1.288	1.285	1.288	1.281	1.278
N(2)—C(3)—N(4)	126.39	123.00	119.98	117.06	114.86	115.64	116.57
N(2)—C(1)—N(6)	126.39	123.16	121.10	121.65	122.65	119.37	116.54
N(4)—C(5)—N(6)	126.38	127.22	127.50	124.25	121.14	118.53	116.53

Note: bond length in Angstrom and bond angle in degree.

3.3 生成焓的变化

用 B3LYP/6-311G** 方法, 设计等键反应如下, 计算多叠氮基嗪的生成焓:



上述反应与叠氮基嗪-四唑异构化反应耦合, 即可求得对应四唑异构体的生成焓。

等键反应中所涉及的 4 种参考物的零点能和热校正正值列于表 5 中, 它们均在 B3LYP/6-311G** 理论水平下计算。CH₄、1,3,5-三嗪生成焓的实验值来自文献[16-17], CH₃N₃ 和 1,2,4,5-四嗪的生成焓没有实验值, 用 G2 理论和原子化反应 $\text{CH}_3\text{N}_3 \rightarrow \text{C}(\text{g}) +$

$3\text{H}(\text{g}) + 3\text{N}(\text{g})$ 计算了 CH₃N₃ 的生成焓^[18], 同样用 G2 理论和原子化反应 $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4 \rightarrow 2\text{C}(\text{g}) + 2\text{H}(\text{g}) + 4\text{N}(\text{g})$ 计算了 1,2,4,5-四嗪的生成焓^[19]。DiAT 和 TAT 关环异构化反应中各化合物的零点能、热校正正值及计算所得生成焓分别列于表 6 和表 7 中。研究表明, 通过设计等键反应并选择合适的参考物, 所计算的生成焓与实验值相符^[20-21]。

3.3.1 DiAT 叠氮-四唑异构化过程中生成焓的变化

由表 6 中列出的 DiAT, DiAT(a), DiAT(b) 生成焓可以看出, 与四嗪环相比, 它们的生成焓因分子中—N₃ 的取代和四唑环的形成, 都大幅度增加。与 DiAT 的生成焓相比, DiAT(a), DiAT(b) 的生成焓有不同程度的增加, 增幅分别为 21.4 , $76.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, DiAT(b) 的生成焓比 DiAT(a) 的生成焓相比增加 $55.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由此可见, 在叠氮-四唑异构化过程中, 生成焓随发生

叠氮基环化的数目增加而增加,但增幅并不相同。

表 5 参考物的总能量、零点能、焓校正值和生成焓

Table 5 Total energies (E), zero-point vibrational energies (E_{vib}), thermal corrections to enthalpy (H_T) and enthalpy of formation of reference compounds

compound	E	E_{vib}	H_T	$\Delta_f H$
CH ₄	-40.534	114.7	10.0	-74.6 ^[16]
1,3,5-triazine	-280.432	167.5	13.6	229.12 ^[17]
CH ₃ N ₃	-204.148	129.0	14.4	296.5 ^[18]
1,2,4,5-tetrazine	-296.391	131.7	13.8	487.03 ^[19]

Note: E in a. u. E_{vib} , H_T and $\Delta_f H$ are in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

表 6 DiAT 异构化反应各标题物的总能量、零点能、焓校正值及生成焓

Table 6 Total energies (E), zero-point vibrational energies (E_{vib}), thermal corrections to enthalpy (H_T) and enthalpy of formation in tautomerization of DiAT

compound	E	E_{vib}	H_T	$\Delta_f H$	$\Delta(\Delta_f H)$
DiAT	-623.655	146.9	27.4	1130.2	0.0
DiAT(a)	-623.647	152.2	24.1	1151.6	21.4
DiAT(b)	-623.626	155.2	21.0	1206.7	76.5

Note: E in a. u. E_{vib} , H_T and $\Delta_f H$ are in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\Delta(\Delta_f H)$ is relative values.

3.3.2 TAT 叠氮-四唑同分异构化过程中生成焓的变化

由表 7 中的生成焓可以看出,由于-N₃ 的取代,使得 TAT 的生成焓与 1,3,5-三嗪相比急剧增加,增量为 $560.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 TAT 发生叠氮-四唑同分异构化的过程中,随叠氮基的环化,化合物的生成焓逐渐增加。每发生一个叠氮基环化过程,生成焓的增幅基本保持 $50 \sim 59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在叠氮基向四唑环的转化过程中,分子的环张力是增加的,导致生成焓增加。从热力学上看,TAT 关环反应比 DiAT 关环反应更难以进行。

表 7 TAT 异构化反应各标题物的总能量、零点能、焓校正值及生成焓

Table 7 Total energies (E), zero-point vibrational energies (E_{vib}), thermal corrections to enthalpy (H_T) and enthalpy of formation in tautomerization of TAT

compound	E	E_{vib}	H_T	$\Delta_f H$	$\Delta(\Delta_f H)^{1)}$
TAT	-771.348	191.2	34.1	789.8	0.0
TAT(a)	-771.326	194.4	31.5	848.9	59.1
TAT(b)	-771.307	197.5	29.0	899.1	109.3
TAT(c)	-771.285	200.1	26.7	957.1	167.3

Note: E in a. u. E_{vib} , H_T and $\Delta_f H$ are in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\Delta(\Delta_f H)$ is relative values.

4 结 论

用密度泛函理论(DFT)方法,对 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四唑(DiAT)和 2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三嗪(TAT)的叠氮-四唑异构化反应进行了研究,并用 SCRF 方法计算了 DMSO 中的溶剂化效应,得到如下结论:

(1) 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四唑(DiAT)和 2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三嗪(TAT)的叠氮-四唑异构化反应分别经 2 步和 3 步基元过程。反应能垒在 $100 \sim 117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围。DMSO 溶剂化效应降低了 DiAT 异构化产物的相对能量,与此相反,使 TAT 异构化产物的相对能量升高,但对反应能垒影响较小。

(2) 在叠氮-四唑异构化反应过程中,即 DiAT→DiAT(b)以及 TAT→TAT(c)过程,四唑环的 N—N 键及稠环共边 C—N 键增长,而另一个 C—N 键缩短。三嗪环在形成四唑异构体时,其环上所有键均增长。

(3) 在叠氮基向四唑环的转化过程中,分子生成焓增大。从热力学上看,TAT 关环反应比 DiAT 关环反应更难以进行。

参考文献:

- [1] 董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料,2004(增刊): 1-11.
DONG Hai-shan. Development and countermeasure of high energy density materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2004(Supplement): 1-11.
- [2] Hiskey M, Chavez D. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives,propellants and pyrotechnics[C] // Proc. 27th International Pyrotechnics Seminar. USA Colorado. 2000: 3-14.
- [3] 伍越寰,李伟昶,沈晓明. 有机化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社,2002.
WU Yu-huan, LI Wei-chang, SHEN Xiao-ming. Organic Chemistry [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2002.
- [4] 岳守体. 高氮含能化合物的合成及其应用相关性研究[D]. 长沙: 国防科技大学,2003.
YUE Shou-ti. Synthesis of high nitrogen energetic compounds and study on corresponding application [D]. Changsha: National University of Defense Technology,2003.
- [5] 徐松林. 高氮含能化合物的合成放大及其炸药性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学,2005.
XU Song-lin. Synthesis, scale-up of high nitrogen energetic compounds and study on the performance of high nitrogen-based explosive[D]. Changsha: National University of Defense Technology,2005.
- [6] Marcus H J, Remanick A. The reaction of hydrazine with 3,6-diamino-s-tetrazine[J]. *J Org Chem*,1963,28(9): 2372-2375.
- [7] Huynh M H V, Hiskey M A, Archuleta J G, et al. 3,6-Di(azido)-1,2,4,5-Tetrazine: A precursor for the preparation of carbon nanospheres and nitrogen-rich carbon nitrides [J]. *Angew*

- Chem, 2004, 116: 5776 – 5779
- [8] Ott E, Ohse E. Zur Kenntnis einfacher Cyan- und Cyanurverbindungen. II. über das Cyanurtriazid, (C_3N_{12}) [J]. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1921, 54: 179 – 186.
- [9] Keßenich E, Klapötke T M, Knizek J, et al. Characterization, crystal structure of 2,4-bis(triphenylphosphanimino) tetrazolo[5,1-a]-[1,3,5]triazine, and improved crystal structure of 2,4,6-triazido-1,3,5-triazine [J]. *Eur J Inorg Chem*, 1998: 2013 – 2016.
- [10] Wong M W, Frisch M J, Wiberg K B. Solvent effects. 1. The mediation of electrostatic effects by solvents [J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(13): 4776 – 4782.
- [11] Wong M W, Wiberg K B, Frisch M J. Solvent effects. 3. Tautomeric equilibria of formamide and 2-pyridone in the gas phase and solution: an ab initio SCRF study [J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(5): 1645 – 1652.
- [12] Miertš S, Scrocco E, Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects [J]. *Chem Phys*, 1981, 55: 117 – 129.
- [13] Cossi M, Barone V, Cammi R, Tomasi J. Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model [J]. *Chem Phys Lett*, 1996, 255: 327 – 325.
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision B.03 [Z]. Pittsburgh: Gaussian Inc., 2003.
- [15] Huynh M H V, Hiskey M A, Chavez D E, et al. Synthesis, characterization, and energetic properties of diazido heteroaromatic high-nitrogen C-N compound [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12537 – 12543.
- [16] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]. 84th ed. CRC Press, 2003 – 2004.
- [17] Cox J D, Pitcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds [M]. Academic Press: New York, 1970.
- [18] Ju X H, Wang X, Bei F L. Substituent effects on heats of formation, group interactions, and detonation properties of polyazidocubanes [J]. *J Comput Chem*, 2005, 26: 1263 – 1269.
- [19] 鲁亚琳. 三唑和四嗪类高氮杂环化合物结构和性能的量子化学研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- LU Ya-lin. Theoretical studies on the structures and properties of high-nitrogen heterocycle compounds: triazole and tetrazine derivatives [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [20] Chen P C, Chieh Y C, Tzeng S C. Density functional calculations of the heats of formation for various aromatic nitro compounds [J]. *J Mol Struct (Theochem)*, 2003, 634: 215 – 224.
- [21] Ju X H, Li Y M, Xiao H M. Theoretical studies on the heats of formation and the interactions among the difluoroamino groups in polydifluoroaminocubanes [J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 934 – 938.

Density Functional Theory Study on Tautomerization of Polyazido-azine

LI Yu-fang¹, LIAO Xin¹, JU Xue-hai¹, YI Jian-hua², XU Si-yu²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The tautomerizations of polyazido-azine (ring-closure reaction) for 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine (DiAT) and 2,4,6-triazido-1,3,5-triazine (TAT) were investigated by density functional theory. All of the stationary points (reactants, transition states and products) on the reaction paths were optimized at the B3LYP/6-311G** level. The total energies were obtained after zero-point vibrational energy correction. Enthalpies of formation were derived via the designed isodesmic reactions. The changes of energies, geometries and enthalpies of formation in the tautomerization were analyzed. The cyclization of 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine processes by two steps with energy barriers of 100.5 and 117.4 kJ · mol⁻¹, respectively, and the cyclization of 2,4,6-triazido-1,3,5-triazine by three steps with energy barriers of 101.8, 99.7 and 108.7 kJ · mol⁻¹. The enthalpies of formation increase in the process of cyclizations. The ring-closure reaction of TAT is thermodynamically more unfavorable in comparison to that of DiAT. The solvent effect of dimethyl sulfoxide on the tautomerization was evaluated with the self-consistent reaction field (SCRF) method.

Key words: physical chemistry; azido-azine tautomerization; density functional theory (DFT); reaction energy barrier; enthalpy of formation

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.001