**核磁谱图**





化合物**1**的1H NMR(DMSO-*d*6)谱图

1H NMR spectra of compound **1**

E:\Document 1(1).tiff



化合物**1**的13C NMR(DMSO-*d*6)谱图

13C NMR (DMSO-d6) spectra of compound **1**





化合物**2**的1H NMR(DMSO-*d*6)谱图

1H NMR spectra of compound **2**





化合物**2**的13C NMR(DMSO-*d*6)谱图

13C NMR (DMSO-d6) spectra of compound **2**





(TAG+)2ANAT2-的1H NMR(DMSO-*d*6)谱图

1H NMR spectra of (TAG+)2ANAT2-





(TAG+)2ANAT2-的13C NMR(DMSO-*d*6)谱图

13C NMR (DMSO-d6) spectra of (TAG +) 2ANAT2-

**生成焓及爆轰性能计算**

大量理论研究表明，密度泛函的B3LYP方法结合6-311+G\*\*基可以对化合物的结构进行准确预测。本节中的理论计算运用Gaussian09程序，在B3LYP/6-311+G\*\*水平下对(TAG+)2ANAT2-的结构进行优化，得到其在势能面上的稳定结构，经振动分析无虚频，并在此基础上，对化合物的性质进行计算。



生成热(Heat of formation, HOF)是含能化合物的基本热力学性质，是评价含能化合物爆轰性能的一个重要参数。生成热通常可以根据实测燃烧热加以推算，但因为测试含能化合物燃烧热所需的样品量较大，难以获得，因而常借助理论方法对新合成的含能化合物进行计算。对于含能离子化合物，其生成焓可以利用基于Born-Haber能量循环简化的公式计算出来。

Δ*H*fo(salt,298 K) = Δ*H*fo(cation,298 K) + Δ*H*fo(anion,298 K) – Δ*H*L

Δ*H*L = *U*POT + [ *p*(nM/2 – 2) + *q*(nX/2 – 2)]*RT*

*U*POT ( kJ·mol-1) = *γ* (*ρ*m/*M*m)1/3 + *δ*

而阴离子和阳离子的生成热则可以通过质子化反应和合理设计的等键反应得到。所设计的等键反应如图所示。

 其中∑Δf*H*P和∑Δf*H*R分别是298 K下生成物和反应物标准生成热的和。化合物CH4，NH3等生成热的实验值可以从文献上查到。对于无实验值的化合物分子则由CBS-4M方法计算得到其生成热。各相关化合物分子的总能量、零点能、 温度校正系数以及生成热在表1中列出。

表1 各化合物的总能量(*E*0)、零点能(*ZPE*)、温度校正系数(*H*T)及生成热(*HOF*)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Compound | E0*a*/(a.u.) | ZPE*b*/(kJ·mol-1) | HT*c*/(kJ·mol-1) | HOF*d*/(kJ·mol-1) |
| CH4 | -40.5339263 | 112.26 | 10.04 | -74.6 |
| CH3CH3 | -79.8565413 | 187.31 | 11.79 | -84 |
| NH3 | -56.5826356 | 86.27 | 10.05 | -45.9 |
| CH3NH2 | -95.8938402 | 160.78 | 11.64 | -22.5 |
| NH2NO2 | -261.1248168 | 98.79 | 12.39 | -3.9 |
| NH2NH2 | -111.9105763 | 134.28 | 11.16 | 95.4 |
| triaminoguanidine | -371.7390268 | 331.28 | 17.72 | 871.5 |
|  | -242.3203873 | 150.39 | 12.06 | 192.7 |

*a* Total energy calculated by B3LYP/6-31+G\*\* method (a.u); *b* zero-point correction (kJ mol-1); *c* thermal correction to enthalpy (kJ mol-1); *d* heat of formation (kJ mol-1).