

文章编号: 1006-9941(2006)01-0032-03

## 四乙酰基六氮杂异伍兹烷分子结构的理论研究

李丽洁, 陈树森, 金韶华, 赵信岐

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 采用 Gaussian 98 软件包, 在 B3LYP/6-31G 水平下, 对四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)结构进行了优化和频率计算, 从理论上对 TAIW 的结构(键长、键角、二面角、电荷)进行了分析, 由此判断, 六元环上的仲胺活性较高, 溶剂化效应对 TAIW 稳定存在的影响很大。对比了 TAIW 的 IR 振动频率、强度计算值与实验值, 振动频率相对误差小于 4%。

**关键词:** 物理化学; 四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW); 密度泛函(B3LYP); 结构分析; 振动频率

**中图分类号:** TJ55; O641

**文献标识码:** A

### 1 引言

四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)是制备六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)<sup>[1-3]</sup>的重要中间体<sup>[4]</sup>, 已由本实验室合成。TAIW 结构类似于 HNIW, 不同之处是五元环上的硝基为乙酰基所替代, 六元环上是二级胺。TAIW 结构的理论研究对于了解反应历程及杂环笼型结构性质具有重要意义。

### 2 计算方法

本文的量子化学计算是采用 Gaussian 98 软件包完成。TAIW 初始结构基于  $\epsilon$ -HNIW 的晶型结构<sup>[5]</sup>, 采用密度泛函理论 B3LYP 方法和标准基组 6-31G 对所选构型进行全优化计算。这是因为密度泛函理论(DFT)B3LYP 方法既考虑了电子相关又较其它方法节省机时, 其计算结果较好<sup>[6]</sup>。在全优化结构的基础上进行频率计算, 所得频率无虚频, 说明优化构型为稳定构型。收敛精度取程序默认值。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 可能构型

HNIW 在常温下有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\epsilon$  四种晶型, 其中  $\alpha$ 、 $\gamma$  晶型分子堆积方式不同, 但分子结构一致。以  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\epsilon$  三种分子结构为基础进行计算, 所得优化结构结果一致: 四个乙酰基位于五元环上, 向外伸张, 氧原子朝上。图 1 给出了 TAIW 分子骨架和原子编号(为清楚, 省略掉乙酰基上的氢原子)。

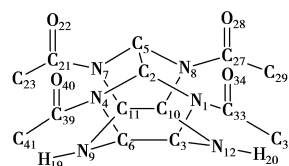


图 1 TAIW 分子骨架和原子编号

Fig. 1 Molecular framework and atomic numbering for TAIW

#### 3.2 主要键长、键角、二面角参数

表 1 给出了在 B3LYP/6-31G 水平下 TAIW 优化构型主要键长和键角, 为了对照比较, 表中还列出了  $\epsilon$ -HNIW 对应的键长。表 2 列出了在 B3LYP/6-31G 水平下 TAIW 优化构型主要二面角参数。

从表 1 和表 2 可以看出, TAIW 分子中各类原子形成的键(C—H、C—N、C—C、C—O)均处于对称的几何位置, 有利于分子处于稳定的构型。计算所得的几何构型与文献[7, 8]及 CL-20 晶体结构数据比较<sup>[5]</sup>, 五元环六元环上的 C—N 键长和 C—C 键长均在正常范围内, 计算的键长值略比晶体结构数据值高, 键长差值不超过 0.002 nm, 键角误差不超过 3°, 说明本文结果可信。连接两五元环的 C—C 键长(0.16020 nm)远高于正常值(0.1540 nm)<sup>[9]</sup>, 这是由于五元环的张力作用的结果。连接乙酰基的 N—C 键长(0.13802 nm)远小于正常值(0.1474 nm)<sup>[10]</sup>, 而六元环上 N—H 键长为 0.10133 nm(高于正常值 0.1008 nm)<sup>[10]</sup>, 这是由于连接乙酰基的 N—C 键中的 C 采用  $sp^2$  杂化轨道, 故键长较短, 另外羰基与 N 的孤对电子共轭, 电子均匀化使 C—N 键具有某些双键性质, 共轭效应使乙酰基比六元环上的 N—H 键稳定, 由此可以判断, 六元环上的 N—H 键活性较五元环上的酰胺的 N—C 键活性高, 反应时, 先在 N—H 键发生反应, 这和试验结果相吻合<sup>[11]</sup>。TAIW 硝解时, 二级胺首先反应, 生成四乙酰基二硝基六

收稿日期: 2005-07-03; 修回日期: 2005-08-10

基金项目: 中国兵器工业集团公司第三事业部创新基金(40406020102)

作者简介: 李丽洁(1978-), 女, 在读博士研究生, 从事含能材料合成, 有机合成, 量化计算方面的研究。e-mail: lilijie659@sohu.com

氮杂异伍兹烷,之后是乙酰基的硝解<sup>[12,13]</sup>。

表 1 TAIW 在 B3LYP/6-31G 水平下主要键长和键角以及相应的  $\epsilon$ -HNIW 键长和键角

Table 1 The main calculated bond length and angle of TAIW by B3LYP/6-31G and the observed results of  $\epsilon$ -HNIW

| bond        | bond length/nm |                  | bond             | bond angle/(°) |                  |
|-------------|----------------|------------------|------------------|----------------|------------------|
|             | TAIW           | $\epsilon$ -HNIW |                  | TAIW           | $\epsilon$ -HNIW |
| N(1)—C(2)   | 0.14675        | 0.14456          | C(5)—C(2)—N(4)   | 111.23         | 112.63           |
| N(1)—C(3)   | 0.14833        | 0.14776          | C(5)—C(2)—N(1)   | 111.24         | 113.33           |
| C(3)—C(6)   | 0.15890        | 0.15756          | N(1)—C(2)—N(4)   | 99.92          | 96.03            |
| C(6)—N(4)   | 0.14833        | 0.14766          | N(1)—C(3)—C(6)   | 102.81         | 101.33           |
| N(4)—C(2)   | 0.14675        | 0.14426          | C(3)—C(6)—N(4)   | 102.79         | 101.03           |
| C(2)—C(5)   | 0.16020        | 0.15906          | C(2)—N(4)—C(6)   | 108.64         | 111.13           |
| C(6)—N(9)   | 0.14525        | 0.14376          | C(2)—N(1)—C(3)   | 108.64         | 110.83           |
| C(3)—N(12)  | 0.14525        | 0.14346          | N(1)—C(3)—N(12)  | 114.24         | 112.03           |
| N(1)—C(33)  | 0.13802        |                  | C(3)—N(12)—C(10) | 114.23         | 118.73           |
| C(33)—O(34) | 0.12478        |                  | C(2)—N(1)—C(33)  | 122.65         |                  |
| C(33)—C(35) | 0.15181        |                  | N(1)—C(33)—O(34) | 121.45         |                  |
| N(9)—H(19)  | 0.10133        |                  | N(1)—C(33)—C(35) | 116.80         |                  |
|             |                |                  | C(3)—N(1)—C(33)  | 128.33         |                  |

表 2 TAIW 主要二面角的 B3LYP/6-31G 计算结果

Table 2 B3LYP/6-31G calculation results for typical TAIW's dihedral angle

| dihedral angle        | angle/(°) | dihedral angle        | angle/(°) |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| C(3)—N(1)—C(2)—N(4)   | 40.09     | C(3)—N(1)—C(33)—C(35) | 2.88      |
| C(3)—N(1)—C(2)—C(5)   | -77.50    | N(1)—C(2)—N(4)—C(6)   | -40.09    |
| C(33)—N(1)—C(2)—N(4)  | -133.33   | C(5)—C(2)—N(4)—C(6)   | 77.45     |
| C(33)—N(1)—C(2)—C(5)  | 109.06    | N(1)—C(2)—C(5)—N(7)   | 110.44    |
| C(2)—N(1)—C(3)—C(6)   | -25.16    | N(1)—C(2)—C(5)—N(8)   | 0.07      |
| C(2)—N(1)—C(3)—N(12)  | 93.08     | N(1)—C(3)—C(6)—N(4)   | 0.00      |
| C(33)—N(1)—C(3)—C(6)  | 147.78    | N(1)—C(3)—C(6)—N(9)   | 121.69    |
| C(33)—N(1)—C(3)—N(12) | -93.98    | N(12)—C(3)—C(6)—N(4)  | -121.68   |
| C(2)—N(1)—C(33)—O(34) | -4.67     | N(12)—C(3)—C(6)—N(9)  | 0.00      |
| C(2)—N(1)—C(33)—C(35) | 174.92    | C(2)—N(4)—C(6)—C(3)   | 25.19     |
| C(3)—N(1)—C(33)—O(34) | -176.72   | C(2)—N(4)—C(6)—N(9)   | -93.08    |

### 3.3 TAIW 偶极矩以及电荷分析

分子偶极矩的大小反映分子对称性和电荷分布。本文计算 TAIW 的偶极矩为 12.7580 Debye,说明此物质电荷分布不均,溶剂化效应将对其稳定性存在很大的影响,这与实验吻合<sup>[14]</sup>,TAIW 只溶于水、甲酸、乙酸等质子溶剂中。表 3 给出了 TAIW 的电荷分布。

从表 3 可以看出,环上 N 均带负电荷,五元环上氮原子的负电荷平均值为  $-0.4993 e$ ,六元环上氮原子的负电荷平均值为  $-0.4740 e$ ,六元环上氢原子电荷为  $0.2952 e$ ,高于乙酰基中氢原子电荷 ( $0.1670 e$ )。由此可以推断,在亲电反应中,理论上五元环上的 N 应该易受亲电试剂(如  $H^+$ ,  $NO_2^+$ ) 的进攻,但是由于空间位阻较大,加之六元环上 N—H 键极化大,故六元环

上的 N 首先受到  $NO_2^+$  的进攻,生成四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷,这与试验相吻合<sup>[9]</sup>。羰基氧电荷平均值为  $-0.4367 e$ ,羰基碳电荷均值为  $0.5131 e$ ,在硝解反应时,质子化在羰基氧上而不在氮上,这是由于氮上的孤对电子与羰基共轭,羰基氧带负电,受到亲核试剂的进攻,从而脱掉乙酰基,与试验吻合<sup>[12,13]</sup>。

表 3 TAIW 构象分子的 B3LYP/6-31G 原子电荷

Table 3 Atomic charges of TAIW calculated by B3LYP/6-31G

| atoms | charges /e | atoms | charges /e | atoms | charges /e | atoms | charges /e |
|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|
| N1    | -0.4993    | N12   | -0.4740    | C23   | -0.4842    | O34   | -0.4367    |
| C2    | 0.1665     | H13   | 0.2365     | H24   | 0.1421     | C35   | -0.4842    |
| C3    | 0.1252     | H14   | 0.1711     | H25   | 0.1927     | H36   | 0.1639     |
| N4    | -0.4993    | H15   | 0.2365     | H26   | 0.1639     | H37   | 0.1422     |
| C5    | 0.1665     | H16   | 0.1711     | C27   | 0.5131     | H38   | 0.1927     |
| C6    | 0.1252     | H17   | 0.1711     | O28   | -0.4367    | C39   | 0.5131     |
| N7    | -0.4993    | H18   | 0.1711     | C29   | -0.4842    | O40   | -0.4367    |
| N8    | -0.4993    | H19   | 0.2952     | H30   | 0.1421     | C41   | -0.4842    |
| N9    | -0.4740    | H20   | 0.2952     | H31   | 0.1639     | H42   | 0.1927     |
| C10   | 0.1251     | C21   | 0.5131     | H32   | 0.1927     | H43   | 0.1422     |
| C11   | 0.1252     | O22   | -0.4368    | C33   | 0.5131     | H44   | 0.1639     |

### 3.4 振动分析

红外振动光谱 (IR) 是物质的基本性质之一,也是分析和鉴定物质的有力手段。IR 谱与物质的热力学性质也有直接的联系,因为基本的热力学数据(如熵、热容等)对预测化学反应方向、平衡浓度和反应速度都是必需的。

本文在 B3LYP/6-21G 水平下计算的体系能量为:  $-1174.5818281$  hartree,热能为  $1004.715 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,恒容摩尔热容为  $352.441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ,熵为  $652.986 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ (压力为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,温度为  $298.15 \text{ K}$ )。IR 计算谱图如图 2 所示。表 4 列出了 TAIW 的 IR 振动频率和强度的计算值和实验值。

从图 2 和表 4 可以看出,计算的振动频率与实验值的相对误差在  $0.56\% \sim 4\%$  之间,这表明计算误差较小,计算结果可信。但是,在高频区 ( $>3300 \text{ cm}^{-1}$ ),计算峰为弱峰,而实验值为中强峰,计算值偏低。

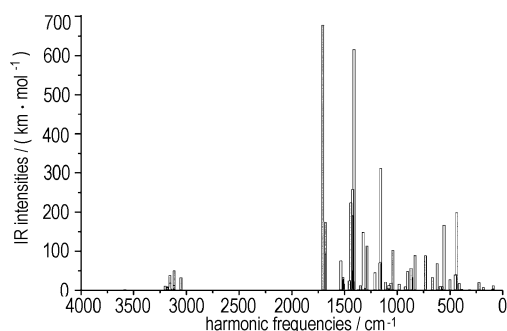


图 2 计算 TAIW IR 谱图

Fig. 2 The calculated IR of TAIW

表4 TAIW IR 振动频率和强度的计算值和实验值

Table 4 Calculated and the experimental results of IR harmonic frequencies and intensities for TAIW

| bond | harmonic frequency                      |   | IR intensities<br>/(km·mol <sup>-1</sup> ) | bond | harmonic frequency                      |   | IR intensities<br>/(km·mol <sup>-1</sup> ) |  |
|------|---|---|--|------|---|---|--|--|
|      | $\nu_{\text{cal}}$<br>/cm <sup>-1</sup> | $\nu_{\text{exp}}$<br>/cm <sup>-1</sup> |  |      | $\nu_{\text{cal}}$<br>/cm <sup>-1</sup> | $\nu_{\text{exp}}$<br>/cm <sup>-1</sup> |  |  |
| N—H  | 3202.5296                               | 3360                                    | m  | C=O  | 1705.8207                               | 1650                                    | s  |  |
|      | 3184.4573                               | 3310                                    | m  |      | 1442.1485                               | 1450                                    | s  |  |
|      | 3155.5954                               | 3050                                    | w  |      | 1411.0516                               | 1390                                    | s  |  |
| C—H  | 3115.4406                               | 2990                                    | w  | C—N  | 1324.4185                               | 1350                                    | s  |  |
|      | 3051.0844                               | 2940                                    | w  |      |   |   |  |  |
|      |   |   |  |      |   |   |  |  |

Note: The experimental data is from Reference [15]. And w, m, s mean weak, medium, strong, respectively ( $\nu_{\text{exp}}$ ).

## 4 结论

采用 gaussian98 软件,在较高 B3LYP/6-31G 水平对合成 CL-20 的中间体 TAIW 进行了全优化计算,对键长、键角、原子电荷进行了分析,从而对它的反应性能作出推断,与试验吻合。最后给出红外振动频率计算结果。

### 参考文献:

- [1] Nielsen A T, Nissan R A. Polynitropolyaza caged explosives [R]. Part 5, Naval Weapon Centre Technical Publication 6692, 1986.
- [2] Nielsen A T. Caged polynitramine compound [P]. US Patent 5693794, 1997-12-02.
- [3] 任务正, 王泽山. 火炸药理论与实践 [M]. 北京: 中国北方化学工业总公司, 2001.
- [4] 杨宗云. 笼形化合物的合成与表征 [D]. 北京: 北京理工大学, 1996. YANG Zong-yun. The synthesis and identify of caged compound [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1996.
- [5] 赵信岐, 施倪承.  $\epsilon$ -六硝基六氮杂异伍兹烷的晶体结构 [J]. 科学通报, 1995, 40(23): 2158-2160. ZHAO Xin-qi, SHI Ni-cheng. Crystal structure of  $\epsilon$ -hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(23): 2158-2160.
- [6] 王飞, 许晓娟, 肖鹤鸣, 等. 多硝基金刚烷生成热和稳定性的理论研究 [J]. 化学学报, 2003, 61(12): 1939-1943. WANG Fei, XU Xiao-juan, XIAO He-ming, et al. Theoretical studies on heat of formation and stability for polynitroadamantanes [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(12): 1939-1943.
- [7] 文忠, 田双河, 赵鹏曦, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷分子构型的理论研究 [J]. 含能材料, 1999, 7(3): 110-114. WEN Zhong, TIAN Shuang-he, ZHAO Peng-xi, et al. A theoretical study on the molecular structure of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(3): 110-114.
- [8] 周歌, 汪敬, 何文娣, 等. 含能材料六硝基六氮杂异伍兹烷分子的 B3LYP 研究 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(7): 1360-1362. ZHOU Ge, WANG Jing, HE Wen-di, et al. A study of the electronic structure of energetic material of hexanitrohexaazaisowurtzitane by B3LYP method [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2002, 23(7): 1360-1362.
- [9] 刑其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学 (第二版) 上册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.
- [10] 刑其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学 (第二版) 下册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.
- [11] 方涛, 孙成辉, 赵信岐. 四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷的合成与表征 [J]. 含能材料, 2004, 12(5): 291-297. FANG Tao, SUN Cheng-hui, ZHAO Xin-qi. Synthesis and characterization of tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(5): 291-297.
- [12] 李莉, 赵信岐, 白军红. 四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷的硝解研究 [J]. 火炸药学报, 1998, 4: 11-13. LI Li, ZHAO Xin-qi, BAI Jun-hong. Study on nitrolysis of tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane (TADN) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 4: 11-13.
- [13] 赵信岐, 马鹏常. 硝酸法制备六硝基六氮杂异伍兹烷 [J]. 兵工学报, 2002, 23(1): 27-29. ZHAO Xin-qi, MA Peng-chang. A novel method for preparing HNIW with concentrated nitric acid [J]. *Acta Armamentarii*, 2002, 23(1): 27-29.
- [14] 孙成辉, 白军红, 方涛, 等. 一种新的六氮杂异伍兹烷衍生物的合成与表征 [J]. 北京理工大学学报, 2004, 24(3): 270-275. SUN Cheng-hui, BAI Jun-hong, FANG Tao, et al. Synthesis and characterization of a new derivative of hexaazaisowurtzitane [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2004, 24(3): 270-275.
- [15] 贾会平. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成与表征 [D]. 北京: 北京理工大学, 1997. JIA Hui-ping. The synthesis and identify of hexanitrohexaazaisowurtzitane [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1997.

## Theoretical Study on the Molecular Structure of TAIW

LI Li-jie, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua, ZHAO Xin-qi

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** By means of Gaussian 98 packages software at the level of B3LYP/6-31G, the structure of tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW) was optimized and calculated. The theoretical analysis of the structure of TAIW, such as bond length, bond angle, dihedral angle and charge was performed. Judging from the analysis, the amine in the hexa-ring is active. And the solvent-effect on TAIW's stabilization is large. Moreover, the calculated and the experimental IR harmonic frequencies, intensities of TAIW are listed, and the relative-error of harmonic frequencies is less than 4%.

**Key words:** physical chemistry; tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW); density function (B3LYP); structure analysis; harmonic frequency