

# 6,6'-二氨基氧化偶氮-1,2,4,5-四嗪-1,1',5,5'-四氧化物(DAATO5)的密度泛函理论

林秋汉, 李玉川, 祁 才, 刘 威, 孙成辉, 庞思平

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

**摘 要:**运用密度泛函理论,在DFT-B3LYP/6-31G\*水平下,对6,6'-二氨基氧化偶氮-1,2,4,5-四嗪-1,1',5,5'-四氧化物(DAATO5)进行理论计算,求得DAATO5优化后的几何构型和IR光谱,并通过设计合理的等键反应,求得DAATO5的理论生成热为713 kJ/mol。按照Kamlet-Jacobs方程计算了DAATO5的爆轰性能。结果表明,DAATO5符合HEDM能量要求,密度为1.904 g/cm<sup>3</sup>,爆速为9.33 km/s,爆压为40.0 GPa。N-氧化反应能够有效改善DAAT的氧平衡,并能提高密度、爆速、爆压等各项性能。

**关键词:**物理化学;6,6'-二氨基氧化偶氮-1,2,4,5-四嗪-1,1',5,5'-四氧化物;量化计算;生成热;爆轰性能;密度泛函理论

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2010)03-0021-04

## Density Functional Theory of 6,6'-Diamino-oxidation of Azo-1,2,4,5-tetrazine-1,1',5,5'-4-oxide Compound

LIN Qiu-han, LI Yu-chuan, QI Cai, LIU Wei, SUN Cheng-hui, PANG Si-ping

(School of Material Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** DAATO5 is studied on theoretical level. The optimized molecular structure and infrared vibrational spectra of DAATO5 were obtained using density functional theory(DFT) at B3LYP/6-31G\* level. The accurate heat of formation 713 kJ/mol of DAATO5 was obtained via isodesmic reaction. Based on the calculated density, the detonation performances were predicted by the Kamlet-Jacobs equation. The results show that DAATO5 meets the requirements of HEDM with density of 1.904 g/cm<sup>3</sup>, detonation velocity of 9.33 km/s and detonation pressure of 39.9 GPa, founding that the N-oxidation reaction not only can increase the oxygen balance of DAAT, also can greatly improve the chemical properties (such as density, detonation velocity and detonation pressure) of these compound.

**Key words:** physical chemistry; DAATO5; theoretical calculation; heat of formation; detonation performance; density functional theory

## 引 言

新型四嗪类高氮含能材料分子结构中含有大量N—N和C—N键,其化学潜能主要来源于其较高的正生成焓,同时分子结构中的高氮、低碳氢含量不仅使其成气量大、燃烧产物少烟或无烟,分解时产生大量氮气,且更容易实现氧平衡<sup>[1]</sup>。因此,四嗪类高氮化合物广泛用于低特征信号推进剂、气体发生剂、无焰低温灭火剂以及无烟烟火等含能材料领域。

DAAT是四嗪类高氮含能化合物的典型代表,但其能量水平偏低,氧平衡为负值<sup>[2]</sup>。引入硝基可以改善DAAT的性能,利用N-氧化反应引入氧原子可以有效改善其氧平衡。Hiskey等人<sup>[3]</sup>报道了3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物(DATZO2)的1g级合成路线。Hiskey等对DAATO5进行了初步研究,但相关的深入报道较少<sup>[4-5]</sup>。2002年,美国报道了关于DAATO5的相关专利<sup>[6]</sup>;Jaidann等报道了关于DAATO5的量化计算研究<sup>[7]</sup>;Yu Zhong等对DAATO5的应用(吸附于C—N杂环纳米材料)做

收稿日期: 2010-04-13; 修回日期: 2010-06-06

基金项目: 国家自然科学基金资助(20772011, 20903011)

作者简介: 林秋汉(1985—),男,博士研究生,从事含能离子盐的合成及理论计算方法研究。

通信联系人: 庞思平(1973—),男,博士生导师,教授,从事多氮化合物和多氮杂笼形化合物合成及新型高密度材料合成研究。

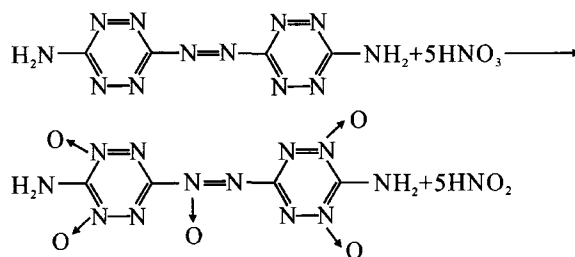
了大量的研究工作<sup>[8]</sup>;李小童对 DAATO5 进行了量子化学计算研究<sup>[9]</sup>。DAATO5 含有五个氧原子,是对 DAAT 的 N-氧化实验的极限产物,对其进行研究可验证 N-氧化反应对 DAAT 引入氧原子后的影响,证明增加氧平衡能够有效提高化合物的爆轰性能。

本实验采用密度泛函理论 B3LYP<sup>[10-11]</sup>方法的 6-31G\* 基组对 DAATO5 优化后的几何构型、光谱、热力学参数和密度进行研究,并对其爆轰性能进行估算。

## 1 计算方法

研究表明<sup>[12]</sup>,密度泛函理论用于四嗪体系是可行的,在 DFT-B3LYP/6-31G\* 水平下所得到的模拟光谱和实测图谱比较接近,而由等键反应计算出的生成热<sup>[13-14]</sup>亦十分精确。在此基础上,本研究构建了 DAATO5 的初始构型,选用 DFT-B3LYP 方法的 6-31G\* 基组对其进行几何全优化,求得势能面上极小值,振动分析无虚频,并模拟 IR 振动光谱图。

在不破坏四嗪环的原则下,选用已经具有实测生成热的化合物作为参考物,设计了如下等键反应,求算 DAATO5 的生成热:



在 DFT-B3LYP/6-31G\* 几何优化的基础上,采用 Monte-Carlo 方法<sup>[15]</sup>,基于 0.001e/bohr<sup>3</sup> 计算结果求得分子平均体积,根据相对分子质量计算 DAATO5 的晶体密度,再根据 Kamlet-Jacobs 方程<sup>[16]</sup>估算 DAATO5 的爆轰性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何构型

分子几何是进行光谱分析和热力学计算的基础,DAATO5 分子中各个原子编号如图 1 所示,由 mopac/PM3 对标题化合物进行预优化后,再通过 DFT-B3LYP/6-31G\* 水平对其进行全面优化,优化后的几何参数列于表 1~表 3。

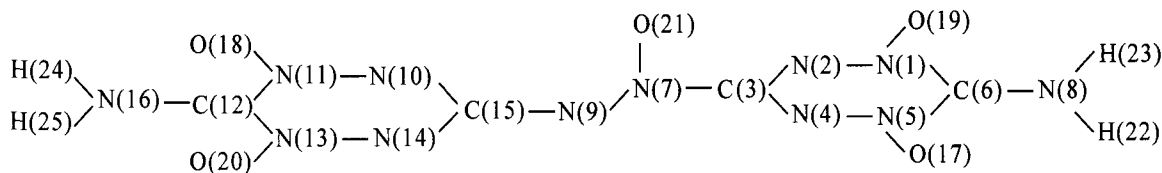


图 1 DAATO5 的分子结构和原子编号

Fig. 1 The molecular structure and atomic number of DAATO5

表 1 DAATO5 分子优化后的部分键长

Table 1 Some optimized bond length of DAATO5

Bond	Bond length/nm	Bond	Bond length/nm
N(1)—N(2)	0.134 2	N(8)—H(23)	0.101 0
N(1)—C(6)	0.137 2	N(9)—C(15)	0.141 2
N(1)—O(9)	0.125 3	N(10)—N(11)	0.134 3
N(2)—C(3)	0.132 2	N(10)—C(15)	0.133 3
C(3)—N(4)	0.132 1	N(11)—C(12)	0.136 7
C(3)—N(7)	0.147 7	N(11)—O(18)	0.125 6
N(4)—N(5)	0.134 5	C(12)—N(13)	0.136 9
N(5)—C(6)	0.137 1	C(12)—N(16)	0.134 4
N(5)—O(17)	0.125 3	N(13)—N(14)	0.134 0
C(6)—N(8)	0.133 4	N(13)—O(20)	0.125 5
N(7)—N(9)	0.128 0	N(14)—C(15)	0.133 5
N(7)—O(21)	0.123 7	N(16)—H(24)	0.101 2
N(8)—H(22)	0.101 0	N(16)—H(25)	0.101 2

从表 1~表 3 可以看出,整个分子中所有四嗪环中的 C—N 键键长都不相同,从 0.132 1~0.137 2 nm 变动较大。而 DAmT 分子中的 4 个 C—N 键基本相等。此外四嗪环中的 4 个 N—N 键也略有不同,分别在 0.134 0~0.134 5 nm 变动,而在 DAmT 分子中,所有的 N—N 键键长是完全相同的。这是因为四嗪环上配位氧分布位置不对称造成的。但是上述 C—N 键都介于普通的 C—N 单键(0.147 nm)和普通的 C=N 双键(0.128 nm)之间,N—N 键也介于普通的 N—N 单键(0.145 nm)和 N=N 双键(0.124 nm)之间,依然具有共轭性。从二面角的数据可以看出,每个四嗪环以及与其相连的氨基和配位氧原子基本共面,但是偶氮键上的氧原子与两环均不共面,且两个四嗪环也不在同一平面,而是成大约 85° 夹角。

表 2 DAATO5 分子优化后的部分键角

Table 2 Some optimized bond angle of DAATO5

Bond	Bond angle/(°)	Bond	Bond angle/(°)
N(2)-N(1)-C(6)	121.0	H(22)-N(8)-H(23)	123.9
N(2)-N(1)-O(19)	121.0	N(7)-N(9)-C(15)	115.5
C(6)-N(1)-O(19)	118.0	N(11)-N(10)-C(15)	114.4
N(1)-N(2)-C(3)	113.7	N(10)-N(11)-C(12)	121.4
N(2)-C(3)-N(4)	131.2	N(10)-N(11)-O(18)	120.7
N(2)-C(3)-N(7)	113.5	C(12)-N(11)-O(18)	118.0
N(4)-C(3)-N(7)	115.3	N(11)-C(12)-N(13)	119.3
C(3)-N(4)-N(5)	113.6	N(11)-C(12)-N(16)	120.4
N(4)-N(5)-C(6)	121.0	N(13)-C(12)-N(16)	120.3
N(4)-N(5)-O(17)	120.9	C(12)-N(13)-N(14)	121.2
C(6)-N(5)-O(17)	118.1	C(12)-N(13)-O(20)	117.9
N(1)-C(6)-N(5)	119.5	N(14)-N(13)-O(20)	120.8
N(1)-C(6)-N(8)	120.2	N(13)-N(14)-C(15)	114.6
N(5)-C(6)-N(8)	120.2	N(9)-C(15)-N(10)	113.2
C(3)-N(7)-N(9)	113.4	N(9)-C(15)-N(14)	117.5
C(3)-N(7)-O(21)	116.5	N(10)-C(15)-N(14)	129.0
N(9)-N(7)-O(21)	130.1	C(12)-N(16)-H(24)	115.9
C(6)-N(8)-H(22)	118.0	C(12)-N(16)-H(25)	116.0
C(6)-N(8)-H(23)	118.1	H(24)-N(16)-H(25)	121.5

表 3 DAATO5 分子优化后的部分二面角

Table 3 Some optimized dihedral angle of DAATO5

Bond	Dihedral angle/(°)	Bond	Dihedral angle/(°)
N(2)-N(1)-C(6)-N(5)	0.4	N(2)-C(3)-N(7)-N(9)	137.4
N(2)-N(1)-C(6)-N(8)	-179.6	N(2)-C(3)-N(7)-O(21)	-41.1
O(19)-N(1)-C(6)-N(5)	-179.6	N(4)-C(3)-N(7)-N(9)	-44.4
N(1)-C(6)-N(8)-H(23)	0.4	N(4)-C(3)-N(7)-O(21)	137.1

2.2 红外光谱

计算得到的模拟 IR 光谱如图 2 所示,其中 3580~3558cm<sup>-1</sup>附近的峰归属为 N-H(-NH<sub>2</sub> 中)键的不对称伸缩振动,3451~3435cm<sup>-1</sup>归属为-NH<sub>2</sub> 中 N-H 键的对称伸缩振动,1619~1604cm<sup>-1</sup>归属为-NH<sub>2</sub> 中 N-H 键的面内弯曲振动以及氨基和四嗪环相连的 C-N 伸缩振动,1525cm<sup>-1</sup>归属为偶氮键上的 N=N 伸缩振动以及 N=O 伸缩振动,1509cm<sup>-1</sup>归属为氨基中的 N-H 剪式振动和与氮

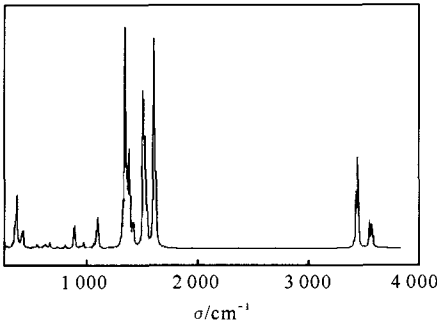


图 2 DAATO5 的 B3LYP/6-31G\* IR 光谱

Fig. 2 IR spectrum of DAATO5 at B3LYP/6-31G\*

基临近的 N=O 伸缩振动,1386~1368cm<sup>-1</sup>归属为四嗪环上的 C-N 不对称伸缩振动以及 N=O 不对称伸缩振动,1348cm<sup>-1</sup>归属为偶氮键与四嗪环连接的 C-N 伸缩振动,1092cm<sup>-1</sup>归属为四嗪环上的 N-N 伸缩振动以及氨基中 N-H 面内摇摆振动,887cm<sup>-1</sup>归属为偶氮键与四嗪环连接的 C-N 面外弯曲振动。

2.3 生成热

生成热是高能量密度材料的基本性质,由于此类化合物的不稳定性,通过实验测定生成热通常有难度或者危险,因而需借助各种理论方法进行计算或预测<sup>[17-18]</sup>。本研究利用等键反应求算标题化合物的生成热,见表 4。计算求得 DAATO5 的生成热  $\Delta_f H_m = 713 \text{ kJ/mol}$ ,比 DAAT 的生成热 862 kJ/mol 有所下降。这一发现与 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪(DAmT)发生 N-氧化反应时的现象一致,DAmT 发生 N-氧化反应后生成热从 307 kJ/mol 降为 164 kJ/mol。由此可以得出,氨基取代的四嗪衍生物发生 N-氧化反应会导致生成热下降。但是 713 kJ/mol 的生成热相对于多数传统含能材料来说仍然具有优势。

表 4 相关物质的总能量( $E$ )、零点能( $E_0$ )、温度校正值( $H_T$ )和生成热( $\Delta_f H_m$ )

Table 4 Total energy( $E_0$ ), zero point energy, values of thermal correction(HT) and heats of formation ( $\Delta_f H_m$ )

Compd.	$E/(\text{a. u.})$	$E_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$H_T/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H_m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
DAATO5	-1187.4990	374.29	48.05	713
HNO <sub>2</sub>	-205.69521	51.30	11.00	-80 <sup>[19]</sup>
DAAT	-811.63560	316.23	38.29	862
HNO <sub>3</sub>	-280.87856	66.80	11.90	-135 <sup>[19]</sup>

2.4 理论密度和爆轰性能

对标题化合物在 DFT-B3LYP/6-31G\* 理论水平进行几何优化获得稳定构型,基于 0.001 e/bohr<sup>3</sup> 的等电子密度面所包围的体积空间,应用 Monte-Carlo 方法求算摩尔体积。经过多次运算求平均值,得 DAATO5 的平均摩尔体积为 157.65 cm<sup>3</sup>/mol,据此求得密度  $\rho = 1.904 \text{ g/cm}^3$ 。结合等键反应得到的生成热数据,按照 K-J 方程计算了 DAATO5 的爆轰性能,并与其他高能化合物的爆轰性能进行对比,结果见表 5。

由表 5 可看出,引入 5 个氧原子后的 DAATO5 的爆速和爆压远远大于 DAAT,虽然低于 HNIW,但是优于 HMX,表明 DAATO5 是一种很好的单质炸药。

表 5 DAATO5 和一些常见高能化合物的爆轰性能

Table 5 Properties of DAATO5 and traditional high energy density materials

Compd.	$\rho/$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$\Delta_f H_m/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$D/$ ( $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$p/\text{GPa}$
DAATO5	1.904	713	9.33	39.9
DAAT	1.78	862	7.40	24.1
HNIW	2.04	596	9.82	46.0
HMX	1.77	-250 <sup>[20]</sup>	9.10	39.0
RDX	1.77	-192 <sup>[20]</sup>	8.25	29.9

### 3 结 论

(1) N-氧化反应是一种为化合物引进氧原子的方法,能够有效增加氧平衡和提高化合物的爆轰性能。

(2) N-氧化反应能够有效提高 DAAT 的密度,使其从  $1.78 \text{ g/cm}^3$  增至  $1.904 \text{ g/cm}^3$ ,但对该类化合物的生成热影响较小,加之芳香高氮杂环对于提高含能材料的密度和生成热有着明显的效果,使得 DAATO5 具有优良的性能,可以作为一种新型的炸药候选化合物。

#### 参考文献:

- [1] Chavez D. 3,3'-Szobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material[J]. *Angew Chem*, 2000, 39(10): 1791-1793.
- [2] Huynh M H V, Hiskey M A, Hartline E L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: Hydrazo- and azo-1,3,5-triazine[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4924-4928.
- [3] Sikder A K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications[J]. *Hazard Mater*, 2004, 112: 1-15.
- [4] Bhattacharya A, Guo Y Q, Bernstein E R. Unimolecular decomposition of tetrazine-N-oxide based high nitrogen content energetic materials from excited electronic states[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(19): 194304/1-194304/8.
- [5] Chavez D E, Hiskey M A, Naud D L. Tetrazine explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(4): 209-215.
- [6] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. Preparation of 3,3'-azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazine): US, 6342589[P]. 2002.
- [7] Mounir J, Sandra R, Hakima A R, et al. A DFT theoretical study of heats of formation and properties of nitrogen-rich explosives[J]. *Haza. Materials*, 2010, 176: 165-173.
- [8] Yu Z, Mounir J, Yong Z, et al. Synthesis of high nitrogen doping of carbon nanotubes and modeling the stabilization of filled DAATO@CNTs (10,10) for nanoenergetic materials[J]. *J Phy Chem*, 2010, 71: 134-139.
- [9] 李小童. 偶氮双杂环高氮含能化合物的合成与量子化学研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2007.
- [10] LI Xiao-tong, PANG Siping, YU Yong-zhong, et al. Synthesis and theoretical studies of 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine[J]. *Acta Chim Sinica*, 2007, 65: 971-976.
- [11] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [12] Zhang J, Xiao H M, Gong X D. Theoretical studies on heats of formation for polynitrocubanes using the density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods[J]. *J Phys Org Chem*, 2001, 14: 583.
- [13] Xiao H M, Zhang T. Theoretical prediction on heats of formation for polyisocyanocubanes-looking for typical high energetic density material (HEDM)[J]. *J Sci China Ser B*, 2002, 45(1): 21-29.
- [14] Zhang J, Xiao H M, Xiao J J. Theoretical studies on heats of formation for cubyl nitrates using density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods[J]. *Inter J Quantum Chem*, 2002, 86: 305-312.
- [15] Wong M W, Wiberg K B, Frisch M J. Ab initio calculation of molar volumes: comparison with experiment and use in salvation models[J]. *J Comput Chem*, 1995, 16(3): 385-394.
- [16] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations. 1. A simple method for calculation detonation properties of C-H-N-O explosives[J]. *J Chem Phys*, 1968, 48: 23-35.
- [17] Pople J A, Luke B T, Frisch M J, et al. Theoretical thermochemistry I Heats of formation of neutral lihn, cllhn molecules[J]. *J Phys Chem*, 1985, 89: 2198.
- [18] Jursic B S. A density functional theory estimation of the heat of formation for FOOCI[J]. *J Chem Phys*, 1997, 106: 2555.
- [19] Weast R C, Lide D R, Astle M J, et al. Handbook of chemistry and physics [M]. Florida: CRC Press, 1989.
- [20] 张熙和, 云主惠. 爆炸化学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989: 186.