

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 均三嗪含氮取代基衍生物的结构和性质

梁晓琴<sup>1,\*</sup> 蒲雪梅<sup>2</sup> 田安民<sup>2</sup>( <sup>1</sup> 四川师范大学化学学院, 成都 610066; <sup>2</sup> 四川大学化学学院, 成都 610064)

**摘要:** 在 B3LYP/aug-cc-pvDZ 理论水平上研究了一CN、—NO<sub>2</sub>、—NH<sub>2</sub>、—N<sub>3</sub>、—N<sub>2</sub>H、—NHNH<sub>2</sub>、—N<sub>4</sub>H 和 —N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> 等含氮取代基取代均三嗪环上的氢原子生成的衍生物, 预测了它们的分子构型、分解能及含能性质. 对衍生物分解能的研究结果表明, 一CN 和一NH<sub>2</sub> 取代的衍生物的分解能比未取代时更高, 而其余基团的取代使分解能降低; 取代基化合物的生成热越大, 取代均三嗪中的氢原子后生成衍生物的生成热也越大. 一CN、—N<sub>3</sub> 和—N<sub>4</sub>H 取代的均三嗪衍生物的单位原子生成热为 71.9、78.7 和 82.6 kJ, 比文献报道的三叠氨基-均三嗪的(70.2 kJ)更高. 一N<sub>4</sub>H、—N<sub>3</sub>、—N<sub>4</sub>H<sub>3</sub>、—N<sub>2</sub>H 和一CN 取代的均三嗪衍生物, 生成热为 863.1–1735.2 kJ·mol<sup>-1</sup>, 但 —N<sub>4</sub>H 和 —N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> 取代的衍生物分解能较小, 稳定性较差.

**关键词:** 高能量密度物质; 均三嗪; 含氮取代基; 分解能; 生成热

**中图分类号:** O641

## Structures and Properties of s-Triazine Derivations Substituted by Substituent Groups Containing Nitrogen

LIANG Xiao-Qin<sup>1,\*</sup> PU Xue-Mei<sup>2</sup> TIAN An-Min<sup>2</sup>( <sup>1</sup> Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, P. R. China; <sup>2</sup> Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China)

**Abstract:** B3LYP/aug-cc-pvDZ level of theory was applied to study the geometries, bond dissociation energies, and energetic material properties of s-triazine derivatives in which hydrogen atoms of s-triazine have been substituted by —CN, —NO<sub>2</sub>, —NH<sub>2</sub>, —N<sub>3</sub>, —N<sub>2</sub>H, —NHNH<sub>2</sub>, —N<sub>4</sub>H, and —N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> groups. Compared with the parent molecules unsubstituted, derivatives substituted by —CN and —NH<sub>2</sub> groups result in higher bond dissociation energies, whereas the others lead to lower ones. The studies indicated that the higher formation heats of compounds substituent groups possess, the higher ones of derivatives. The normalized formation heats of these derivatives substituted by —CN, —N<sub>3</sub>, and —N<sub>4</sub>H are 71.9, 78.7, and 82.6 kJ, which are higher than that of triazido-s-triazine (70.2 kJ) reported. For derivatives substituted by —N<sub>4</sub>H, —N<sub>3</sub>, —N<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, —N<sub>2</sub>H, and —CN groups, formation heats calculated lie in the range of 863.1–1735.2 kJ·mol<sup>-1</sup>, but derivatives substituted by —N<sub>4</sub>H and —N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> show low dissociation energies and relatively low stability.

**Key Words:** High energy density materials; s-triazine; Substituent groups containing nitrogen; Dissociation energies; Formation heats

均三嗪和相关的均三嗪衍生物如三聚氰胺是一个重要的研究领域<sup>[1]</sup>, 均三嗪的分子结构以前已有报道<sup>[2,3]</sup>, 对均三嗪及其衍生物的理论 and 实验研究一直非常活跃<sup>[4-7]</sup>. 均三嗪衍生物可以用 IR<sup>[8]</sup>、NMR<sup>[9]</sup>和质谱<sup>[10]</sup>

进行表征, Larkin 等<sup>[11]</sup>用从头算力场方法报道了均三嗪的红外和Raman光谱. Ondreyhe<sup>[12]</sup>和Goates<sup>[13]</sup>等从实验上测定了均三嗪分解反应的反应热, Pai等<sup>[14]</sup>从理论上对均三嗪的分解进行了研究. 另外有研究

Received: September 20, 2007; Revised: December 29, 2007; Published on Web: March 5, 2008.

\*Corresponding author. Email: lxqygr@163.com; Tel: +8628-85599137.

国家自然科学基金(20373045)资助项目

表明<sup>[15,16]</sup>, 均三嗪衍生物可以用在自组装纳米结构中. 理论<sup>[17]</sup>和实验<sup>[18]</sup>研究表明, 以均三嗪的  $C_3N_3$  为结构单元构成类似于石墨层状结构的新物质, 该物质固态时具有金属特性. 此外, 均三嗪的衍生物在高氮含能材料的设计中也发挥了重要作用, 如 1,3,5-三硝基-1,3,5-三嗪 (RDX)<sup>[19]</sup>, 2-氧-4,6-二硝基苯甲酰胺-均三嗪 (DNAM) 可作为新的环境友好的推进剂候选物<sup>[20]</sup>, 其它化合物如 2,4,6-三硝基-1,3,5-三嗪<sup>[21,22]</sup>已经被预测可作为高氮含能材料, 但目前尚未成功合成.

对含能材料进行分子设计时, 能量(包括对外作功能力)和安全特性是首先必须考虑的主要性能. 感度是炸药对外界刺激的敏感程度. 影响炸药感度的因素很多, 不仅取决于自身结构和状态, 且与所处装药和实测条件有关<sup>[23]</sup>. 估算 C、H、O、N 系炸药的爆速和爆压, 至今仍沿袭使用 30 多年前由 Kamlet 和 Jacobs<sup>[24]</sup>提出的简单的经验性公式, 使用该公式计算时, 与该化合物的生成热和密度等数据有关.

本文选择了均三嗪化合物为母体, 通过用取代基取代母体中的三个氢原子, 生成均三嗪的衍生物. 选择的取代基中均含有氮原子, 研究含氮取代基对化合物性能的影响, 寻找性能较好的高氮含能材料. 共设计了一  $NH_2$ 、一  $NO_2$ 、一  $N_2H$ 、一  $N_4H$ 、一  $CN$ 、一  $N_3$ 、一  $NHNH_2$  和一  $N_4H_3$  八类含氮原子的取代基取代母体上的三个氢原子, 得到了均三嗪和它的 8 个衍生物, 从理论上预测了它们的分子构型、分解能及含能性质.

## 1 计算方法

用密度泛函理论(DFT)<sup>[25]</sup>中的 B3LYP<sup>[26,27]</sup>方法, 优化了所有均三嗪衍生物分子的几何构型. 计算中使用了 Dunning 的 aug-cc-pvDZ 基组<sup>[28]</sup>, 自洽场收敛标准为  $10^{-8}$ . 振动分析表明所有得到的优化构型在此计算水平下没有虚频率, 都是势能面上的局部极小点. 在此优化结构的基础上, 还采用自然键轨道(NBO)<sup>[29-30]</sup>方法分析了其成键情况以及轨道间的相互作用. 生成热的计算采用原子化方案<sup>[31]</sup>, 其中用到的 C、H、N 原子的  $\Delta_f H_0$  实验值分别为 711.3、216.0 和 470.8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H_{298}$  实验值分别为 716.7、218.0 和 472.7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[32]</sup>. 所有计算使用 Gaussian 98 量子化学软件包<sup>[33]</sup>在 PIV 3.0 GHz 微机上完成. NBO 分析采用 Hartree-Fock (HF) 级别下的电子密度值来完成.

## 2 结果和讨论

### 2.1 均三嗪衍生物的几何结构

在 B3LYP/aug-cc-pvDZ 水平上优化了均三嗪和它的 8 种衍生物, 其优化结构如图 1 所示. 图 1 中列出了这 9 种化合物的部分几何结构参数和部分键的 Wiberg 键级.

由图 1 数据可见, 均三嗪及其衍生物(D1-D9)环内各 C—N 键键长均在 0.133–0.135 nm 之间, 环内各键长趋于均匀化, C—N 键短于标准 C—N 单键(0.1470 nm)而长于标准 C=N 双键(0.1280 nm). NBO 分析显示, 环上 C—N 键的 Wiberg 键级值均在 1.27–1.41 a.u. 之间(见图 1), 处于标准单键(1.0)和标准双键(2.0)的键级值之间. NBO 计算的二阶相互作用能  $E(2)$  也表明, 环内  $\pi$  成键轨道与邻近的两个键的  $\pi^*$  反键轨道有较强的相互作用, 相互作用能约为 41.8–188.3  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 此外, 环上 N1、N3 和 N5 原子的孤对电子与相邻的两个键的  $\pi^*$  反键轨道存在相互作用, 相互作用能为 41.8–62.8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 均三嗪环内这种相互作用有利于提高均三嗪环的稳定性.

另外, 还考察了均三嗪衍生物分子轨道, 分子轨道图(图略)分析显示, 每一个衍生物中均三嗪环内均存在一个离域  $\pi$  轨道, 其中—CN 基团取代的 D2 衍生物、— $N_3$  基团取代的 D5 衍生物和— $NHNH_2$  基团取代的 D7 衍生物(氢原子除外)中取代基原子均参与了离域大  $\pi$  键的形成. 衍生物中离域大  $\pi$  键的存在和取代基基团的参与有利于提高该类衍生物的稳定性.

从图 1 的数据来看, 与均三嗪分子相比, 取代基对均三嗪环上各键的键长均有不同程度的影响. 与取代基相邻的环上 C—N 键长(当相邻的键长有两种不同的值时, 括号内给出了另一种键长值)在 D1 中为 0.1338 nm (实验值为 0.1338 nm)<sup>[34]</sup>, D2 中为 0.1339 nm, D3 中为 0.1325 nm, D4 中为 0.1344 nm, D5 中为 0.1337(0.1339) nm(实验值为 0.1338 nm)<sup>[35]</sup>, D6 中为 0.1332(0.1335) nm, D7 中为 0.1337(0.1353) nm, D8 中为 0.1333 (0.1335) nm, D9 中为 0.1334 (0.1348) nm. 与母体(D1)相比, 吸电子基团— $NO_2$  取代后(D3)使相邻 C—N 键的键长缩短 0.0013 nm; 而— $N_2H$  取代的 D6、— $N_4H$  取代的 D8、— $CN$  取代的 D2 和— $N_3$  取代的 D5 中取代基的引入使环内 C—N 键的键长变化较小, 约 0.0002–0.0006 nm. 其它衍生物中相邻 C—N 键的键长均增长约 0.001–0.002 nm. NBO 计算结果表明, 取代基中氮原子

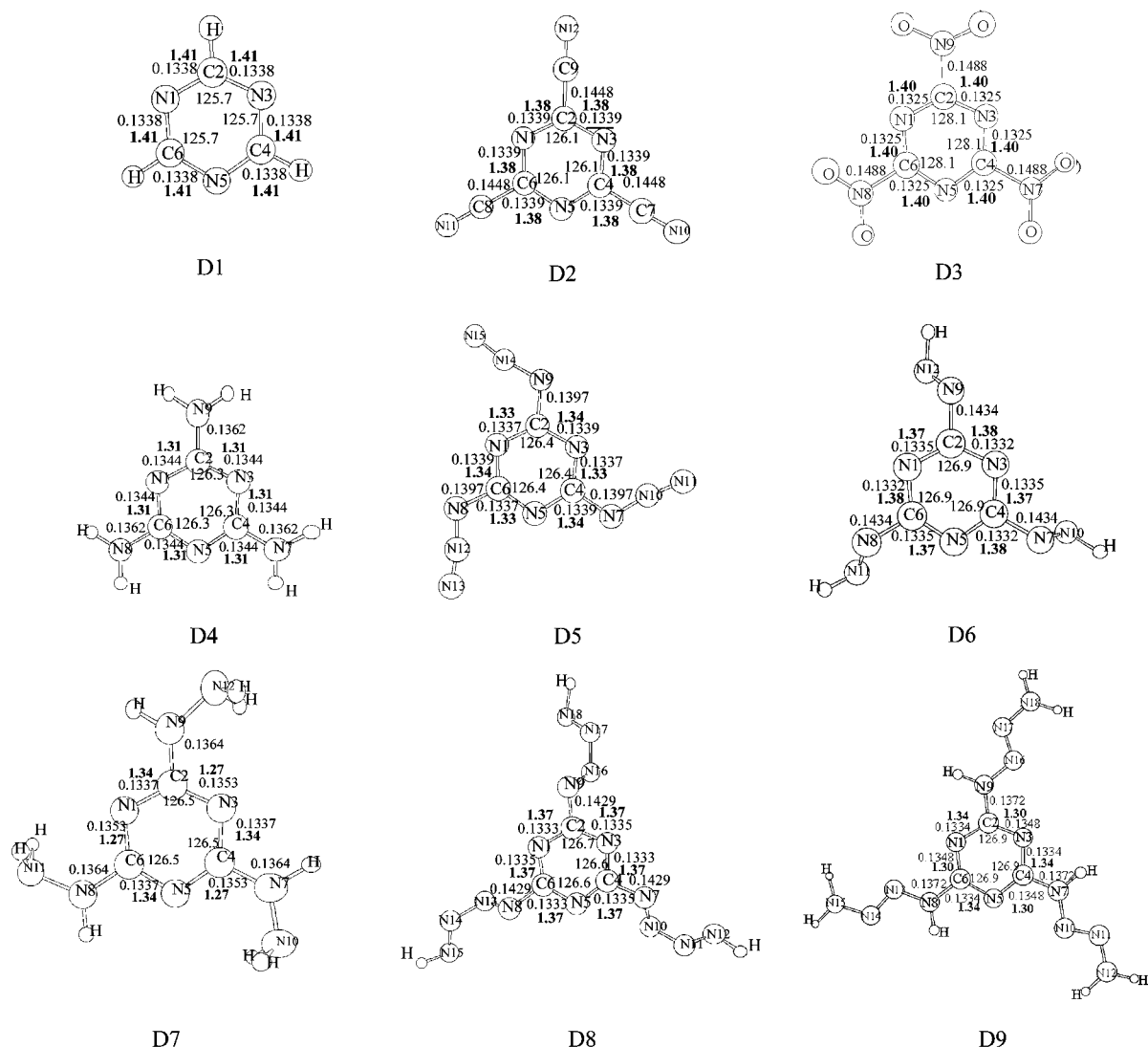


图1 均三嗪和它的8种衍生物分子优化结构图及部分键的键长(nm)和键临界点电荷密度 $\rho$ (a.u.)

Fig.1 Optimized molecular structures of s-triazazine and its 8 kinds derivatives along with their selected bond lengths (in nm) and bond critical point charge density  $\rho$ (a.u.) in boldface

上的孤对电子均与环上的  $\pi^*$  反键轨道有相互作用,  $-\text{N}_2\text{H}$  和  $-\text{N}_4\text{H}$  基团取代的衍生物中, 二阶相互作用能  $E(2)$  为  $20.9\text{--}37.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 相互作用较弱; 其余取代基中相互作用能均大于  $41.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 说明衍生物中存在  $p\text{--}\pi$  共轭作用。

本文还考查了取代基的引入对均三嗪衍生物中环内 NCN 键角的影响. 与未取代的均三嗪环相比, 除  $-\text{NO}_2$  取代的衍生物 D3 的 NCN 键角增大了  $2.4^\circ$  外, 其它基团的取代对环内 NCN 键角的影响均较小, 约为  $0^\circ\text{--}1^\circ$ . 二面角数据分析显示,  $-\text{CN}$  取代的 D2,  $-\text{N}_3$  基团取代的 D5,  $-\text{NO}_2$  取代的 D3, 及  $-\text{N}_4\text{H}_3$  取代的 D9 基本保持均三嗪环本身的平面构型. D4 中  $-\text{NH}_2$  的引入使  $\text{C}_6\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3$  的二面角

为  $-0.7^\circ$ , D6 中  $-\text{N}_2\text{H}$  的引入使  $\text{C}_6\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3$  的二面角为  $1.6^\circ$ , D7 中  $-\text{NHNH}_2$  的引入使  $\text{C}_6\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3$  的二面角为  $-0.6^\circ$ , D8 中  $-\text{N}_4\text{H}$  的引入使  $\text{C}_6\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3$  的二面角为  $1.6^\circ$ . 由此可见, 这些衍生物环的平面结构发生了部分的扭曲。

由于均三嗪环内各键均为离域键, 键长比相应的 C—N 单键键长短, 相对较稳定. 因此, 我们特别关注了取代基与均三嗪环相连的 C—N 或 C—C 键的相对强度. 从键长的数据看,  $-\text{CN}$  取代的衍生物 D2 中, 与环相连的为 C—C 键, 其 C2—C9、C4—C7 和 C6—C8 键的键长均为  $0.1448\text{ nm}$ , 这些 C—C 键的键长均小于标准的 C—C 单键的键长 ( $0.1540\text{ nm}$ ). NBO 分析显示, D2 中 C7—N10 的成键  $\pi$  轨道

和C4—N5的反键 $\pi^*$ 轨道的相互作用能 $E(2)$ 为 48.4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , C8—N11 的成键  $\pi$  轨道和 N1—C6 的反键 $\pi^*$ 轨道的相互作用能 $E(2)$ 为49.9  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , C 9—N12 的成键  $\pi$  轨道和 C2—N3 的反键  $\pi^*$  轨道的相互作用能  $E(2)$ 为 50.4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 这些数据表明, —CN 基团与均三嗪环平面之间存在较强的相互作用. 此外, 分子轨道图也显示, —CN 基参与了 D2 中的离域  $\pi$  轨道, 因此, C—C 键键长缩短, C—C 单键的强度增加.

除—CN 外, 其余取代基与环相连的键均为 C—N 键, —NO<sub>2</sub> 取代的衍生物 D3 中与环相连的 C—N 键长为 0.1488 nm, 略长于标准的 C—N 单键的键长 (0.1470 nm), 这可能是由于—NO<sub>2</sub> 的氧原子上的孤对电子均与 C2—N9/C4—N7/C6—N8 键有  $n \rightarrow \sigma^*$  相互作用, 相互作用能均为 55.4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 因此使这些 C—N 单键反键轨道电子密度增加, 键长增长. 此外, 分子轨道图也显示—NO<sub>2</sub> 没有参与均三嗪环离域轨道. 因此, D3 中取代基与环相连的 C—N 单键键长较长, 强度较低.

—N<sub>2</sub>H 取代的衍生物 D6 中取代基与环相连的 C—N 键长为 0.1434 nm; —N<sub>4</sub>H 取代的 D8 中 C—N 键长为 0.1429 nm, —N<sub>3</sub> 取代的 D5 中为 0.1397 nm; —N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> 取代的 D9 中为 0.1372 nm; —NH<sub>2</sub> 取代的 D7 中为 0.1364 nm; —NH<sub>2</sub> 取代的 D4 中为 0.1362 nm, 以上数据表明, 这几类衍生物中, —NH<sub>2</sub> 取代时 C—N 键长最短. NBO 分析显示, —NH<sub>2</sub> 中 N 原子上的孤对电子与均三嗪环的  $\pi$  轨道之间发生了很强的相互作用, 其相互作用能为 209.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 正是由于 N 原子孤对电子与环上  $\pi^*$  轨道存在很强的

$p-\pi$  共轭作用, 分子轨道图也显示, —NH<sub>2</sub> 参与形成了离域大 $\pi$ 键, 因此使得—NH<sub>2</sub>取代时C—N键长较短. 通过对C—N键长数据分析, 均三嗪衍生物中与环相连的C—N键长变化规律为—NO<sub>2</sub> > —N<sub>2</sub>H > —N<sub>4</sub>H > —N<sub>3</sub> > —N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> > —NHNH<sub>2</sub> > —NH<sub>2</sub>.

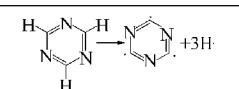
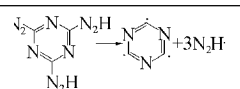
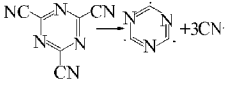
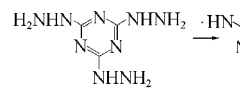
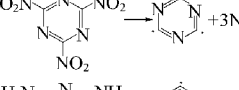
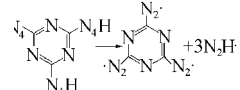
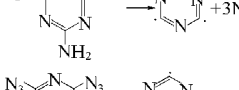
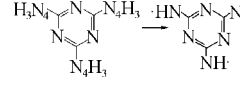
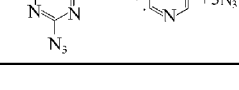
## 2.2 取代基对均裂反应分解能的影响

化合物均裂反应的反应焓变与化合物的稳定性密切相关<sup>[30]</sup>. 为了设计出高能量、低感度的含能材料, 计算了均三嗪及其衍生物均裂反应的反应焓变(见表 1), 所有反应物和产物的反应焓均在 B3LYP/aug-cc-pvDZ 水平计算得出.

在研究均裂反应时, 由于支链相对于环更容易断裂, 而对于支链中有多个单键的化合物分别研究断开单键时分解能的大小, 断裂时所需分解能越小, 均裂反应可能优先在该键上发生. —CN 取代衍生物发生均裂时, 计算了断裂该 C—C 键时的分解能; 对—NO<sub>2</sub>、—NH<sub>2</sub>、—N<sub>3</sub> 和—N<sub>2</sub>H 取代的衍生物, 计算了断裂该 C—N 键时的分解能; 对—NHNH<sub>2</sub> 和—N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> 基团取代的衍生物, 分别计算了断开与环相连的 C—N 和取代基中与该 C—N 键相邻的 N—N 键时的分解能, 然后比较这两种分解方式分解能的大小. —NHNH<sub>2</sub> 取代的 D7 中断开 C—N 键的分解能为 1110.4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 断开 N—N 键的分解能为 814.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 后一种断裂方式所需的分解能小, 发生均裂反应时首先断开 N—N 键, 应按生成 NH<sub>2</sub> 自由基的方式进行. —N<sub>4</sub>H 取代的 D8 中断开 C—N 键生成 N<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>H 自由基的分解能为 814.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 断开 N—N 键的分解能为 38.9  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 故—N<sub>4</sub>H 取代的衍生物中均裂时首先断开 N—N 键. —N<sub>4</sub>H<sub>3</sub>

表 1 298 K 时均三嗪及其衍生物的分解能

Table 1 Decomposition energies of s-triazine and its derivatives at 298 K

Reaction	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Reaction	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
	1358.1		713.0
	1526.3		814.2
	685.8		38.9
	1390.3		566.1
	1076.1		

取代的 D9 中断开 C—N 键的分解能为  $1089.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 断开 N—N 键的分解能为  $566.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 均裂时首先断开环外的 N—N 键. 表 1 中列出了均三嗪及其衍生物的具有最低分解能的分解反应和反应焓变. 由表 1 中数据可见, 均三嗪及其衍生物均裂时分解反应分解能顺序为  $-\text{CN} > -\text{NH}_2 > -\text{H} > -\text{N}_3 > -\text{NHNH}_2 > -\text{N}_2\text{H} > -\text{NO}_2 > -\text{N}_4\text{H}_3 > -\text{N}_4\text{H}$

由此可见,  $-\text{CN}$  和  $-\text{NH}_2$  取代的衍生物的分解能比未取代的均三嗪高, 使其裂解反应较为困难, 衍生物的稳定性增加.  $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NHNH}_2$ 、 $-\text{N}_2\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}_4\text{H}_3$  和  $-\text{N}_4\text{H}$  取代的衍生物的分解能比未取代时低, 且依次降低, 暗示了这些取代基的取代使得化合物的裂解反应较为容易, 衍生物的稳定性依次降低, 尤其是一  $-\text{N}_4\text{H}_3$  和  $-\text{N}_4\text{H}$  基团取代的衍生物. 分解能顺序中  $-\text{CN}$ 、 $-\text{N}_3$  和  $-\text{NHNH}_2$  较大, 即稳定性较好, 这和前面分析分子轨道图时这些基团均参与了离域大  $\pi$  键形成的结论相吻合. 从表 1 可看出,  $-\text{NH}_2$  的分解能也较大, 这和前面我们分析的 N 原子孤对电子与环上  $\pi$  轨道存在很强的  $p-\pi$  共轭作用是一致的.

### 2.3 取代基对衍生物含能性质的影响

生成热是化合物的基本热力学性质. 高氮含能化合物分子中的高氮原子含量使整个分子具有高化学键能, 化合物具有很高的正生成焓; 能量输出主要依赖于分子中的高正生成焓, 而不仅仅是象通常的脂肪族或芳族炸药那样来自于分子骨架上碳原子的氧化作用. 生成热通常可根据实测燃烧热加以推算, 但因实测炸药燃烧热有一定难度或有危险, 故借助各种理论方法加以计算或预估便成为热门课题<sup>[37-39]</sup>. 通过 *ab initio* MO 方法计算精确的总能量从而获得生成热, 则必须进行校正电子相关的高水平计算, 这种做法所耗时极长, 对系列较大分子的计算难以进行. 可处理电子相关问题的 DFT<sup>[25]</sup>, 尤其是其中的 B3LYP 方法<sup>[26,27]</sup>, 不仅能计算出可靠的几何构型和能量, 而且所需空间和机时较少, 故成为当前关注和运用的热门方法.

为了了解取代基分子(用一个氢原子饱和取代基)本身的含能性质对取代母体的氢原子后生成的衍生物含能性质的影响, 本文采用 G3 方法和原子化方案<sup>[32]</sup>(在 B3LYP/aug-cc-pvDZ 水平上计算出取代基化合物分子的能量), 计算了取代基化合物分子在 298 K 时的生成热(见表 2). 表 2 中同时给出了这些化合物的实验值. 由表 2 可见, 两种方法计算的绝

表 2 9 种取代基化合物分子在 298 K 时的生成热

Table 2 Formation heats for 9 kinds of substituent molecules at 298 K

Compound	$\Delta_f H(\text{G3})$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_f H(\text{B3LYP})$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_f H(\text{exp})^{[30]}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
H—H	0.5	10.1	0
H—CN	133.5	160.4	135.1
H—NO <sub>2</sub>	-39.3	-37.5	-80
H—NH <sub>2</sub>	-40.0	-38.0	-45.9
H—N <sub>3</sub>	299.7	284.5	294.1
H—N <sub>2</sub> H	208.5	200.4	212
H—NHNH <sub>2</sub>	117.7	112.3	109.4
H—N <sub>4</sub> H	472.4	452.0	-
H—N <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	309.8	285.9	222

对数值略有差异. 与实验值对照, G3 方法计算结果与实验值吻合较好. 但这两种方法计算的生成热变化趋势是一致的, 均为  $-\text{N}_4\text{H} > -\text{N}_4\text{H}_3 > -\text{N}_3 > -\text{N}_2\text{H} > -\text{CN} > -\text{NHNH}_2 > -\text{H} > -\text{NO}_2 > -\text{NH}_2$ . 从取代基化合物生成热的变化趋势来看, 除  $-\text{CN}$  外, 化合物含氮越多, 含氢越少, 其化合物的生成热就越大.

由于均三嗪和它的 8 种衍生物分子体系较大, G3 方法计算生成热难以实现. 本文在 B3LYP/aug-cc-pvDZ 水平上计算了均三嗪及其衍生物的能量, 在此基础上, 采用原子化方案<sup>[33]</sup>计算了这些衍生物的生成热(见表 3). 从表 3 中生成热的数据看, 这 9 种化合物的生成热均为正, 说明所设计的这些化合物均为亚稳态物质. 对于  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$  和  $-\text{NHNH}_2$  取代的衍生物, 其生成热相对较低. 其衍生物的生成热仅为  $121.1-488.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 对于  $-\text{CN}$ 、 $-\text{N}_2\text{H}$ 、 $-\text{N}_4\text{H}_3$  和  $-\text{N}_3$  取代的衍生物, 其生成热相对较高, 在  $863.1-1180.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  之间, 对于  $-\text{N}_4\text{H}$  取代的衍生物 D8 的生成热最大, 为  $1735.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

对各化合物生成热的数据分析可见, 各取代基衍生物的生成热变化顺序为  $-\text{NH}_2 < -\text{H} < -\text{NO}_2 < -\text{NHNH}_2 < -\text{CN} < -\text{N}_2\text{H} < -\text{N}_4\text{H}_3 < -\text{N}_3 < -\text{N}_4\text{H}$ .

与前面讨论的取代基化合物的生成热变化顺序相比, 可见, 两者的顺序基本保持一致, 即取代基化合物的生成热越大, 取代均三嗪中的氢原子后生成衍生物的生成热也越大. 但  $-\text{N}_4\text{H}_3$  和  $-\text{N}_3$  取代衍生物顺序发生了变化. 这是因为  $-\text{N}_4\text{H}_3$  和  $-\text{N}_3$  取代基化合物生成热分别为  $285.9$  和  $284.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 生成热差别很小, 由  $-\text{N}_4\text{H}_3$  和  $-\text{N}_3$  基团取代生成的衍生物中, 生成热分别为  $1124.0$  和  $1180.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 差别也很小. 说明生成热相近的取代基化合物取代均

表 3 9 种均三嗪和它的衍生物的生成热性质  
Table 3 Formation heat properties of 9 kinds of s-triazine and its derivatives

Compd.	$\Delta_f H^0(P)$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^0(S)$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^0(D)$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^0/N$ (kJ)
D1	273.3	1.5	273.3		30.3
D2	273.3	400.5	863.1	189.3	71.9
D3	273.3	-117.9	374.9	219.5	25.0
D4	273.3	-120.0	121.1	-32.2	8.1
D5	273.3	899.1	1180.0(1053) <sup>a</sup>	7.6	78.7(70.2) <sup>a</sup>
D6	273.3	625.5	974.2	75.4	64.9
D7	273.3	353.1	488.9	-137.5	23.3
D8	273.3	1417.2	1735.2	44.7	82.6
D9	273.3	929.4	1124.0	-78.7	41.6

<sup>a</sup>derived from Ref.[41];  $\Delta_f H^0(P)$ : formation heats of parent molecules;  $\Delta_f H^0(S)$ : formation heats of substituent molecules;  $\Delta_f H^0(D)$ : formation heats of derivatives;  $\Delta_f H^0/N$ : normalized formation heats;  $\Delta H^0$ : enthalpy change of reaction

三嗪后生成衍生物的生成热顺序可能变化。另外，—NO<sub>2</sub> 取代基化合物生成热为负值，但生成—NO<sub>2</sub> 取代衍生物后生成热却比母体生成热大。从以上数据可见，均三嗪的—N<sub>4</sub>H、—N<sub>3</sub>、—N<sub>4</sub>H<sub>3</sub>、—N<sub>2</sub>H 和—CN 取代的化合物均有可能成为潜在的含能材料。

再与衍生物均裂时分解反应分解能顺序进行比较，可以看出，—N<sub>4</sub>H 和—N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> 取代的衍生物虽然生成热大，但稳定性较差，而—N<sub>3</sub>、—N<sub>2</sub>H 和—CN 取代的衍生物生成热较大，而稳定性也较好，有可能成为高能量、低感度的含能材料。

表 3 中还列出了母体化合物生成热 ( $\Delta_f H^0(P)$ )、取代基化合物生成热 ( $\Delta_f H^0(S)$ )、各衍生物生成热 ( $\Delta_f H^0(D)$ ) 和衍生物的单位原子生成热 ( $\Delta_f H^0/N$ )，另外，将衍生物的生成热减去母体化合物与取代基化合物生成热之和，得到表 3 所示的  $\Delta H^0$ 。由表 3 可见，均三嗪环中—NH<sub>2</sub>、—NHNH<sub>2</sub> 和—N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> 基团引入后，使得  $\Delta H^0$  为负，其余各取代基均使  $\Delta H^0$  为正，尤其是一 CN 和—NO<sub>2</sub>，使  $\Delta H^0$  增加较大。另参照 Hiskey 等<sup>[41]</sup> 的方法计算了单位原子生成热 ( $\Delta_f H^0/N$ )，也列入表 3。由表 3 可见，化合物中 D2、D5 和 D8 的单位原子生成热为 71.9、78.7 和 82.6 kJ，比 Hiskey 提出的三叠氨基-均三嗪(70.2 kJ)<sup>[41]</sup> 的高。

另外，为了估算本文所设计的衍生物作为推进剂的性能，我们计算了由 Politzer 等<sup>[42]</sup> 介绍的相对比冲量 (relative specific impulse,  $I_s$ )。相对比冲量被用来表征和评估炸药，—NO<sub>2</sub> 取代衍生物 D3 的爆炸冲量  $I_s$  为 0.83，适合作推进剂，这和文献[19]的报道相一致。其余化合物的  $I_s$  均小于 0.50，不适合作推进剂。

### 3 结论

本文在 B3LYP/aug-cc-pvDZ 理论水平上研究了一 CN、—NO<sub>2</sub>、—NH<sub>2</sub>、—N<sub>3</sub>、—N<sub>2</sub>H、—NHNH<sub>2</sub>、—N<sub>4</sub>H 和—N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> 等含氮取代基取代均三嗪环上的氢原子生成的衍生物，预测了它们的分子构型、分解能及含能性质。

1) 每一个衍生物中均存在一个离域  $\pi$  轨道，而且部分取代基还参与了离域  $\pi$  轨道的形成，衍生物中的离域轨道和取代基基团的参与有利于提高该类化合物的稳定性。对衍生物分解能的研究显示—CN 和—NH<sub>2</sub> 取代的衍生物的分解能比未取代时更高，而其余基团的取代使分解能降低。

2) 取代基化合物的生成热越大，取代基取代均三嗪中的氢原子后生成衍生物的生成热也越大。—CN、—N<sub>3</sub> 和—N<sub>4</sub>H 取代的均三嗪衍生物的单位原子生成热为 71.9、78.7 和 82.6 kJ，比 Hiskey 报道的三叠氨基-均三嗪 (70.2 kJ) 的高。—N<sub>4</sub>H、—N<sub>3</sub>、—N<sub>4</sub>H<sub>3</sub>、—N<sub>2</sub>H 和—CN 取代的均三嗪衍生物，生成热在 863.1–1735.2 kJ·mol<sup>-1</sup> 之间，但—N<sub>4</sub>H 和—N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> 取代衍生物的分解能较小，稳定性较差，因此，—N<sub>3</sub>、—N<sub>2</sub>H 和—CN 取代衍生物可能成为高能量、低感度的含能材料。

### References

- Blank, W. J. *J. Coat. Technol.*, **1979**, **51**: 61
- Lancaster, J. E.; Stamm, R. F.; Colthup, N. B. *Spectrochim. Acta*, **1960**, **17**: 155
- Pyckhout, W.; Callaerts, I.; Vanalsenoy, C.; Geise, H. J.; Almenningen, A.; Seip, R. *J. Mol. Struct.*, **1986**, **147**: 321
- Cui, Y. Z.; Fang, Q.; Xue, G.; Xu, G. B.; Yu, W. T.; Yin, L. *Acta Chim. Sin.*, **2005**, **63**: 1421 [崔月芝, 方奇, 薛刚, 许贵宝, 于文涛, 尹磊. 化学学报, **2005**, **63**: 1421]
- Zhu, W. H.; Wu, G. S. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **358**: 1
- Xu, K.; Ho, D. M.; Pascal, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**: 105
- Martin, J. M. L.; Alsenoy, C. V. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 6973
- Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberly, S. E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 3rd ed. Boston: Academic Press, 1990: 1–547
- Ebdon, J. R.; Hunt, B. J.; O'Rourke, T. S. *Br. Polym. J.*, **1987**, **19**: 197
- Chang, T. *Anal. Chem.*, **1994**, **66**: 3267
- Larkin, P. J.; Makowski, M. P.; Colthup, N. B. *Spectrochim. Acta A*, **1999**, **55**: 1011
- Ondreyhe, G. S.; Bersohn, R. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **81**: 4517
- Goates, S. R.; Chu, J. O.; Flynn, G. W. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **81**: 4521

- 14 Pai, S. V.; Chabalowski, C. F.; Rice, B. M. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 5681
- 15 Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. *Science*, **1991**, **254**: 1312
- 16 Mathias, J. P.; Simanek, E. E.; Zerkowski, J. A.; Seto, C. T.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**: 4316
- 17 Mattesini, M.; Matar, S. F.; Etourneau, J. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**: 709
- 18 Alves, I.; Demazeau, G.; Tanguy, B. *Solid State Communications*, **1999**, **109**: 697
- 19 Agrawal, P. M.; Rice, B. M.; Sorescu, D. C.; Thompson, D. L. *Fluid Phase Equilibria*, **2001**, **187**: 139
- 20 Simofes, P.; Portugal, A.; Campos, J. *Thermochim. Acta*, **1997**, **298**: 95
- 21 Korkin, A. A.; Bartlett, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**: 12244
- 22 Coburn, M. D.; Harris, B. W.; Lee, K. Y. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1986**, **25**: 68
- 23 Xiao, H. M. Structure and properties of energetic compounds. Beijing: National Defence Industry Press, 2004: 360 [肖鹤鸣. 高能化合物的结构和性质. 北京: 国防工业出版社, 2004: 360]
- 24 Kamlet, M. J.; Jacobs, S. J. *J. Chem. Phys.*, **1968**, **48**: 23
- 25 Parr, R. G.; Yang, W. Density-functional theory of atoms and molecules. New York: Oxford University Press, 1989: 1-333
- 26 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 27 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- 28 Woon, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 1358
- 29 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**: 899
- 30 Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **102**: 7211
- 31 Nicolaides, A.; Radom, L. *Mol. Phys.*, **1996**, **88**: 759
- 32 Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**: 735
- 33 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 98, Revision A.11. Pittsburgh, PA: 2001, Gaussian, Inc.
- 34 Harmony, M. D.; Laurie, V. W.; Kuczowski, R. L.; Schwendemann, R. H.; Ramsay, D. A.; Lovas, F. J.; Lafferty, W. J.; Maki, A. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1979**, **8**: 619
- 35 Keßenich, E.; Klapötke, T. M.; Knizek, J.; Nöth, H.; Schulz, A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**: 2013
- 36 Politzer, P.; Murray, J. S.; Concha, M. C. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 6697
- 37 Jursic, B. S. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **106**: 2555
- 38 Zhang, J.; Xiao, H. M.; Gong, X. D. *J. Phys. Org. Chem.*, **2001**, **14**: 583
- 39 Zhang, J.; Xiao, H. M.; Gong, X. D. *Inter. J. Quantum Chem.*, **2002**, **86**: 305
- 40 Lias, S. G.; Bartmess, J. F.; Holmes, J. L.; Levin, R. G.; Mallard, W. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. No.1*. New York: American Institute of Physics, Inc, 1988
- 41 Huynh, M. H. V.; Hiskey, M. A.; Hartline, E. L.; Montoya, D. P.; Gilardi, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**: 4924
- 42 Politzer, P.; Murray, J. S.; Grice, M. E.; Sjöberg, P. Chemistry of energetic materials. New York: Academic Press, 1991: 77-93