

四唑化学的现代理论

肖鹤鸣 陈兆旭 著

科学出版社

2000

内 容 简 介

这是化学和材料学领域颇具特色的一部学术专著。全书共十章,除第一章简介量子化学中从头计算、密度泛函理论和基于统计力学求热力学、动力学参量等当代理论化学的主要研究方法外,其余各章均为作者最新研究工作的总结。二至六章提供迄今为止最为系统完整的四唑衍生物的气相和液相分子几何和电子结构,以及红外光谱和 300~1000K 的熵、焓、热容等热力学性质,关联芳香性、稳定性和溶剂效应,尤其报道了精确生成热。七和八章分别描述四唑衍生物的互变异构和热解反应,揭示诸因素对平衡浓度和热解机理的影响。第九章探讨四唑金属配合物的结构和成键特征。最后一章阐明四唑化合物的重要爆炸性质——撞击感度的理论判别;“热解引发反应活化能判据”的发现和计算系列金属配合物的“取代基模型”的简便运用,有助于新型钝感高能材料的设计和合成。

本书对“四大(基础)化学”、炸药化学和材料学等专业的高校师生和科研人员具有参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

四唑化学的现代理论/肖鹤鸣,陈兆旭著 —北京:科学出版社,2000
ISBN 7-03-008886-7

I. 四… II. ①肖…②陈… III. 四唑—化学—研究 IV. O626.28

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 72041 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 10 月第 一 版 开本 850×1168 1/32

2000 年 10 月第一次印刷 印张:8 1/2

印数 1—1 500 字数:220 000

定价: 20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

目 录

绪论	(1)
参考文献	(7)
第一章 现代理论化学研究方法	(11)
1.1 从头计算(<i>ab initio</i>)方法	(12)
1.2 密度泛函理论(DFT)方法	(18)
1.3 “量化后”(PQ)研究——热力学函数和动力学 参数的计算	(26)
参考文献	(30)
第二章 四唑衍生物的气相几何构型	(35)
2.1 甲基四唑衍生物的气相几何	(35)
2.2 氨基四唑衍生物的气相几何	(40)
2.3 羟基四唑衍生物的气相几何	(45)
2.4 胍基四唑衍生物的气相几何	(48)
2.5 氰基四唑衍生物的气相几何	(53)
2.6 硝氮四唑衍生物的气相几何	(56)
2.7 氯代四唑衍生物的气相几何	(61)
2.8 硝基四唑衍生物的气相几何	(63)
2.9 叠氮四唑衍生物的气相几何	(66)
2.10 四唑衍生物的气相几何、芳香性和稳定性	(69)
参考文献	(74)
第三章 四唑衍生物的电子结构	(76)
3.1 <i>Ab initio</i> -HF/6-31 G* 水平的电荷分布	(76)
3.2 DFT-B3LYP/6-31 G* 水平的电荷分布	(81)
3.3 分子总能量和体系的相对稳定性	(86)

参考文献	(90)
第四章 四唑衍生物的 SCRF 理论研究	(92)
4.1 SCRF 计算结果	(92)
4.2 溶剂对分子几何的影响	(103)
4.3 溶剂对原子电荷的影响	(105)
4.4 四唑衍生物的溶剂化能	(107)
参考文献	(109)
第五章 四唑衍生物的红外光谱(IR)	(110)
5.1 四唑衍生物的 HF/6-31G* IR 光谱	(110)
5.2 四唑衍生物的 B3LYP/6-31G* IR 光谱	(120)
参考文献	(127)
第六章 四唑衍生物的热力学性质	(128)
6.1 四唑衍生物的 HF/6-31G* 热力学函数	(129)
6.2 四唑衍生物的 B3LYP/6-31G* 热力学函数	(140)
6.3 四唑衍生物生成热的精确计算	(149)
参考文献	(156)
第七章 四唑衍生物的气相和液相异构化反应	(159)
7.1 四唑母体间的互变异构反应	(160)
7.2 1,5-二取代四唑与 2,5-二取代四唑间的互 变异构反应	(166)
7.3 取代基性质对四唑互变异构反应的影响	(172)
7.4 溶剂对四唑互变异构反应的影响	(182)
参考文献	(189)
第八章 四唑衍生物的热分解机理	(193)
8.1 5-取代-1H 四唑的热解	(195)

8.2 5-取代-2H 四唑的热解	(206)
参考文献	(212)
第九章 四唑的金属配合物	(216)
9.1 四唑的 Fe(II)配合物	(216)
9.2 5-氯四唑银配合物	(222)
9.3 四唑的 Hg(II)配合物	(226)
9.4 四唑的 Cu(II)配合物	(231)
9.5 硝基四唑的 Hg(II)配合物	(236)
参考文献	(240)
第十章 四唑衍生物及其金属配合物撞击感度的理论判别	(243)
10.1 理论计算的设想、模型和方法	(245)
10.2 5-取代四唑衍生物撞击感度的理论判别	(249)
10.3 N-取代四唑衍生物撞击感度的理论判别	(252)
10.4 四唑金属盐撞击感度的理论判别	(253)
参考文献	(255)
附录 1 2-甲基-5-乙烯四唑几何构型的 B3LYP 和从 头算比较研究	(259)
附录 2 5-取代四唑衍生物的 B3LYP 和 PM3 动态计算 比较	(262)
后记	(265)

绪 论

1885 年 Bladin 合成出第一个四唑衍生物(2-氰基-5-苯基四唑)。像其他唑类化合物一样,起初四唑化合物并未引起人们的足够重视,直到 1950 年才合成出 300 多种^[1]。20 世纪 50 年代以来,由于四唑化合物在农业、生物化学、药理学和摄影技术等方面的广泛应用,使“四唑化学”的研究得以迅速发展。

推动“四唑化学”发展的另一重要因素是其在国防科技中的应用背景。许多四唑衍生物均具爆炸性,如 5-氰基乙烯四唑可用于火箭推进剂^[1]。更值得关注的是四唑衍生物的金属配合物(或金属盐)。因叠氮化铅起爆药虽已使用近百年之久,但它在雷管中易于形成极敏感的叠氮化铜而不够安全,故人们企求以四唑配合物替代叠氮化铅而成为安全钝感起爆药。

早在 1968 年, Morison 等就对四唑(衍生物)盐的爆炸性进行过总结^[2]。自 1973 年 Taylor 提出以四唑盐取代叠氮化铅的设想后,这方面的发明和专利不少。其中以 Hg 的 5-取代四唑盐代替 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 作起爆剂的研究较多。四唑衍生物及其金属盐(或配合物)是一大类化合物,数量和种类很多。例如随取代基不同有各种衍生物;随配体、金属和配位方式的改变,以及随外配位酸根的改变,又可产生四唑衍生物的各类多系列配合物。它们的化学性质各异,感度变化范围很大。20 世纪 80 年代 Bates 在 13 届炸药和烟火会议上对 5-取代四唑及其金属盐(或配合物)代替 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 作起爆药的可能性进行过较全面的论述^[3]。金属钴(Co)的四唑配合物,在美国被称为 CP 的炸药特别引人注目;其中 5-氰基四唑的 5-氨基钴(Ⅲ)(高氯酸盐)即为一例。若将氰基($-\text{CN}$)换成 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{NO}_2$, 则可得类似的四唑类 Co 配合物。近期 Ilushin 等发表了关于四唑类钴(Ⅲ)配合物的密度和爆速的研究

论文^[4]。目前,四唑衍生物的金属盐,如硝基四唑铜盐和偶氮四唑铅盐,均已在起爆药中获得使用^[5]。我国科学工作者也一直十分关注四唑类化合物的研究^[6,7];把“四唑类衍生物及其金属配合物的结构和感度的量子化学研究”列为“九五”预研基金项目,表明我国火工品专家们对“四唑化学”现代理论及其应用的高度重视。

四唑是含四个 N 原子的五元杂环化合物。理论上四唑母体有三种异构体,即 1H-四唑(α)、2H-四唑(β)和 5H-四唑(γ)(见图 1),其中 α 和 β 四唑的存在已为实验证实^[8]。四唑既可有 N-取代衍生物(N1 或 N2 原子上的 H 原子被取代),也可有 C-取代衍生物(C 原子上的 H 原子被取代)。C-取代衍生物用途最广、研究得也最多,企图用于替代叠氮化铅(PbN_3)作起爆药的也主要是它们的金属盐^[3]。

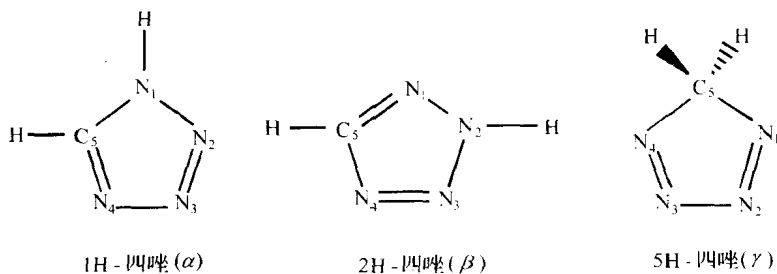


图 1 三种四唑母体的分子结构和原子编号

X 衍射表明,固相中四唑以 1H-异构体(α)形式存在^[8]。在液相中 α 和 β 之间存在平衡,此平衡对溶剂和取代基的性质极为敏感^[9]。质谱研究表明,气相中四唑主要以 2H-异构体形式存在^[10]。四唑化合物的环骨架经测定为平面构型、具有芳香性^[11~19]。实验还指出,2H-四唑衍生物的芳香性较相应的 1H-异构体大^[19]。¹⁵N-NMR 研究表明,四唑环质子化位置主要在 N4 原子上^[20]。

四唑化合物的较为系统的量子化学研究始于 20 世纪 70 年代初 M. A. Schroeder 等人的工作^[21~26]。他们主要计算探讨了四唑化合物的电子结构与其爆炸性质之间的关系。由于缺乏四唑气相实测分子结构, Schroeder 等人仅以实测晶体结构或以边长为 0.130nm 的正五边形作为四唑环的初始几何构型, 用 CNDO/2 方法研究了四唑的环电荷分布、不同位置 N 原子的吸电子能力以及不同异构体的取代效应等问题。由于输入初始构型不合理且所用计算程序功能较差, 故所得计算结果与实验相矛盾的地方较多, 如 CNDO/2 求得 1H-四唑分子总能量较 2H-异构体低 50.21 kJ/mol^[26], 与气相中四唑主要以 2H-式存在的实验事实不符。稍后 Ostrovskii 等人也发表了对 1(2)-甲基-5(甲基、氨基、三氟甲基、硝基和氯等)-二取代衍生物进行 CNDO/2 计算的研究结果^[27]。1992 年, Ivashkevich 及其合作者对 32 种(主要为烃基和氨基)系列四唑衍生物进行了 CNDO/2、MINDO/3、MNDO 和 AM1 等半经验 MO 计算, 对所得生成热、偶极矩、质子亲合能和电荷分布作了比较研究, 参照实验结果, 他们发现在上述四种方法中, 以 MNDO 法对研究四唑化合物最为适用^[28]。近来应用 PM3 法研究四唑化合物尤其是计算生成热日渐增多^[29~32]。然而半经验 MO 法的计算精度较差, 如 2-甲基-5-乙烯四唑环骨架键长的 MNDO 计算结果与气相电子衍射的结果最大相差达 0.0057nm^[28]; MNDO 计算的 1-甲基-5-氨基四唑和 2-甲基-5-氨基四唑的生成热分别为 202.51 和 212.55kJ/mol, 而实验结果却分别为 302.55 和 298.07kJ/mol, 不仅绝对值相差很大, 而且导致相对稳定性次序颠倒。可见半经验 MO 法只对大量系列四唑化合物作比较研究^[28~32]或作大量动态计算时勉强可用^[33~34]。

1985 年 Mazurek^[35]首次给出 HF/6-31G* 水平下 1H-四唑和 2H-四唑从头算的全优化几何构型。稍后 O. M6 等人^[36]在 STO-3G、3-21G 和 6-31G 基组下对系列唑类化合物的分子结构、质子化能、互变异构以及垂直电离势进行了比较研究, 认为 6-31G 基组所得结果与实验值最为吻合。1993 年 Wong 等^[37]采用高水平

(QCISD/6-311G**)从头计算法对四唑母体的三种异构体(1H-四唑、2H-四唑和 5H-四唑)及三者间的异构化反应进行了系统的研究。结果表明,5H-四唑的能量比 1H-和 2H-四唑分别高 82 和 90kJ/mol。这很好地解释了 5H-四唑及其衍生物难以合成和存在的实验事实。他们的研究还表明,2H-四唑的能量比 1H-四唑低 7.8kJ/mol(G-2 理论值),故 2H-四唑为气相下的主要存在形式。

随着计算机技术的发展以及量子化学计算程序的改进,从头计算法已成为研究“四唑化学”的主流^[35~49]。近年来由于密度泛函理论(DFT)和方法的迅速发展,四唑化合物的 DFT 研究也已有所报道^[50~54]。文献[37]还用自洽反应场(SCRF)理论研究了溶剂对四唑的分子几何、电荷分布和能量性质的影响,合理地解释了四唑在液相和气相中主要存在形式不同的实验事实。

Ab initio(HF/6-31G*)计算表明,四唑化合物电子相关效应显著^[37~47],要获得精确的分子几何和能量必须作电子相关校正。然而,MP2 或其他 CI 电子相关校正的从头计算,所耗机时极大,且因振动频率计算所需磁盘空间很大,故对稍大体系即难以在微机上实现,严重阻碍了对该类化合物进一步作热力学和动力学研究。近年来密度泛函理论(DFT)被广泛用于研究各种化学问题,所得分子结构和 IR 等参量与实验值相吻合^[55~57]。尤其因 DFT 计算所需空间和机时相对较少,可方便地处理电子相关问题,故已成为当前理论化学的关注热点。

基于以上“四唑化学”的实验和理论研究的背景及现状,本书分十章叙述和总结我们的研究工作。首先简介本书所用的主要理论方法——*ab initio*、DFT(和 SCRF)方法,还有所谓的“量化后(PQ)”研究,即基于统计热力学计算热力学函数和动力学参量的方法。这些显然是当前流行的现代理论化学的主要研究方法。从第二章至第六章,依次报道 9 种取代基的 63 种四唑衍生物在气相和液相下的分子几何构型和电子结构、红外光谱以及各温度下的熵、焓和热容以及生成热等热力学性质;这是迄今为止最为系统完

整和较精确的四唑衍生物的静态理论计算结果。第七和第八章分别介绍四唑衍生物的互变异构反应和热分解反应的动态理论计算结果,不仅对诸因素如何影响平衡浓度以及热解机理作出分析和交待,而且为第十章寻求感度理论判据作出了铺陈。第九章细致地报道了多种四唑金属配合物的几何构型、电子结构和成键特征。最后一章阐明四唑衍生物及其金属盐(配合物)的撞击感度理论判据——热解引发反应的活化能,从而为安全钝感起爆药剂的分子设计和合成研究提供了参考和理论指导。

在四唑的三种母体中仅存在 1H-四唑(α)和 2H-四唑(β), 5H-四唑(γ)能量较高难以存在(见图 1)。这里为后续将系统描述的 α 和 β 型 9 种一取代四唑衍生物和相应的负离子(见表 1, 总共 63 种)进行分类和编号。即把 1-取代四唑、2-取代四唑、5-取代-1H 四唑、5-取代-2H 四唑、1-取代四唑负离子、2-取代四唑负离子和 5-取代四唑负离子分别记以结构类型 A、B、C、D、E、F 和 G 共 7 种(参见图 2), 从而为以后的叙述提供了方便。

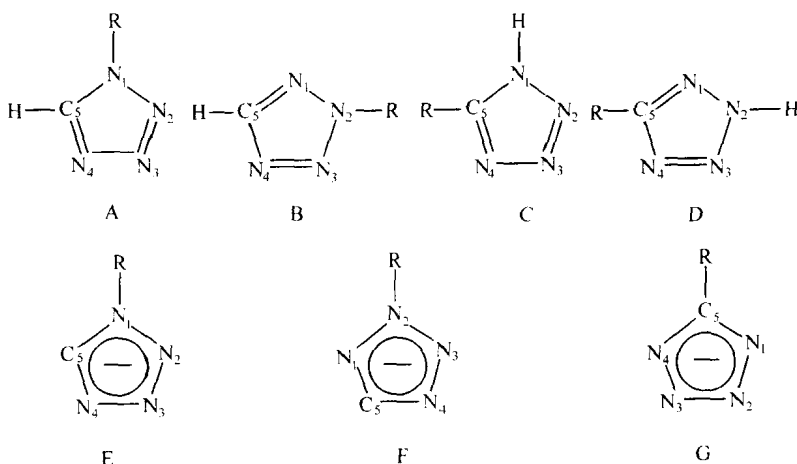


图 2 四唑化合物的分子结构类型和原子编号

表 1 四唑衍生物的名称和编号

编号	结构类型	名称	编号	结构类型	名称
1	A	1-甲基四唑	33	E	1-氰基四唑负离子
2	B	2-甲基四唑	34	F	2-氰基四唑负离子
3	C	5-甲基-1H-四唑	35	G	5-氰基四唑负离子
4	D	5-甲基-2H-四唑	36	A	1-硝氮四唑
5	E	1-甲基四唑负离子	37	B	2-硝氮四唑
6	F	2-甲基四唑负离子	38	C	5-硝氮-1H-四唑
7	G	5-甲基四唑负离子	39	D	5-硝氮-2H-四唑
8	A	1-氨基四唑	40	E	1-硝氮四唑负离子
9	B	2-氨基四唑	41	F	2-硝氮四唑负离子
10	C	5-氨基-1H-四唑	42	G	5-硝氮四唑负离子
11	D	5-氨基-2H-四唑	43	A	1-氯四唑
12	E	1-氨基四唑负离子	44	B	2-氯四唑
13	F	2-氨基四唑负离子	45	C	5-氯-1H-四唑
14	G	5-氨基四唑负离子	46	D	5-氯-2H-四唑
15	A	1-羟基四唑	47	E	1-氯四唑负离子
16	B	2-羟基四唑	48	F	2-氯四唑负离子
17	C	5-羟基-1H-四唑	49	G	5-氯四唑负离子
18	D	5-羟基-2H-四唑	50	A	1-硝基四唑
19	E	1-羟基四唑负离子	51	B	2-硝基四唑
20	F	2-羟基四唑负离子	52	C	5-硝基-1H-四唑
21	G	5-羟基四唑负离子	53	D	5-硝基-2H-四唑
22	A	1-胍基四唑	54	E	1-硝基四唑负离子
23	B	2-胍基四唑	55	F	2-硝基四唑负离子
24	C	5-胍基-1H-四唑	56	G	5-硝基四唑负离子
25	D	5-胍基-2H-四唑	57	A	1-叠氮四唑
26	E	1-胍基四唑负离子	58	B	2-叠氮四唑
27	F	2-胍基四唑负离子	59	C	5-叠氮-1H-四唑
28	G	5-胍基四唑负离子	60	D	5-叠氮-2H-四唑
29	A	1-氰基四唑	61	E	1-叠氮四唑负离子
30	B	2-氰基四唑	62	F	2-叠氮四唑负离子
31	C	5-氰基-1H-四唑	63	G	5-叠氮四唑负离子
32	D	5-氰基-2H-四唑			

参 考 文 献

- [1] Katritzky A R, Rees C W. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 5, Part 4A, 1st ed. England: Pergamon Press, 1984.
- [2] Morison H. Chemistry of tetrazole derivative explosives, Util. Elem. Pyrotechniques Explos. Syst. Spatiaux, Colloq. Int., 1968:112.
- [3] Bates L R. The potential of tetrazoles in initiating explosives systems, *Proc. Symp. Explos. Protech.* 13th, III 1 ~ III 10, 1986.
- [4] Ilushin M A, Smirnov A V, Kotomin A A, Tselynsky I V. Estimation of density and detonation velocity of tetrazole Co(III) complexes, 含能材料, 1994, 2(1):16.
- [5] Bates L R, Jenkins J M. Search for new detonants, *Proceedings of the international conference on research in primary explosives*, 1975, 2:12.
- [6] 金祥林, 邵美成, 黄浩川, 王锦明, 朱玉. 5-硝基四唑汞的晶体结构, 化学通报, 1982, 6:16.
- [7] 云主惠. 四唑类化合物生成热的估算, 兵工学报(火化工分册), 1983, 2:1.
- [8] Van der Putten N, Heijdentijk D, Schenk H. Tetrazole, *Cryst. Struct. Commun.*, 1974, 3:321.
- [9] Benson F R. *Heterocyclic Compounds*, Vol. 8, New York, 1967.
- [10] Razynska A, Tempczyk A, Maskinski E, Szafranek J, Grzonka Z. Application of mass spectrometry to study of protopic equilibriums in 5-substituted tetrazoles in the gas phase: experimental evidence and theoretical consideration, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1983, 2:379.
- [11] Baenzinger N C, Shultz R J. The crystal structure of dichlorobis(1-methyltetrazole) zinc(II), *Inorg. Chem.*, 1971, 10:661.
- [12] van der Heuvel E J, Franke P L, Verschoor G S, Zuur A P. Tetrazoles as ligands. Part V. The structure of hexakis(2-methyltetrazole) Nickel(II) bis(tetrafluoroborate), $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_6](\text{BF}_4)_2$, *Acta Crystallogr.*, 1983, C39:337.
- [13] Ansell G B. Tetrazoles and tetrazole complexes I. Crystal Structure of cis-bis(bimethylphenyl-phosphine) bis(5-methyltetrazolato) palladium(II), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 4:371.
- [14] Britts K, Karle I L. The crystal and molecular structure of 5-aminotetrazole monohydrate, *Acta Cryst.* 1967, 22:308.
- [15] Bryden J H. Crystal structure of azidocarboxamide. *Acta Crystallogr.* 1956, 9:874.
- [16] Sadova N I, Ivanov A A, Popik M V, Shishkov I F, Vilkov L V, Pankrushev Ju A. Electron diffraction study of gaseous 2-methyl-5-vinyltetrazole, *Z. Structu. Khim.*,

1989, **30**:56.

- [17] Palenik G J. The crystal and molecular structure of sodium tetrazolate monohydrate, *Acta Cryst.*, 1963, **16**: 596.
- [18] Ansell G B. Crystal structure of 5-bromotetrazole, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1973, **15**:2036.
- [19] PoZharsky A F. Theoretical principles of the chemistry of heterocycles, (*Teoreticheskie Osnovy Khimii Geterotsiklov*), Khimiya, Moscow, 1985.
- [20] Naumenko V N, Koren A O, Gaponik P N. Nitrogen – 15 NMR study of tetrazoles, *Magn. Reson. Chem.* 1992, **30**(6): 558.
- [21] Schroeder M A, Makino R C, Tolles W M. The relation between structure and reactivity in five-membered heteroaromatic compounds-1, Effect of assumed molecular geometry on CNDO/2 electron distribution for some tetrazole derivatives, *Tetrahedron*, 1973, **29**: 3463.
- [22] Schroeder M A, Makino R C, Tolles W M. Quantum-Mechanical studies on chemical reactivity and ballistic chemistry. I. CNDO/2 calculations on Pyrrole and on its aza derivatives, AD-736371.
- [23] Schroeder M A. Quantum-Mechanical studies on chemical reactivity and ballistic chemistry. II. Substituent effects of azolyl groups, AD-736-834.
- [24] Schroeder M A, Makino R C, Tolles W M. Quantum-Mechanical studies on chemical reactivity and ballistic chemistry. IV. CNDO/2 calculations on azolium cations and on the zwitter ions resulting from their deprotonation, AD-755521.
- [25] Schroeder M A. Quantum-Mechanical studies on chemical reactivity and ballistic chemistry. V. Correlation of observed thermal stability and impact sensitivities for N-picrylazole derivatives with INDO oxidation energies, AD-771118.
- [26] Schroeder M A. Quantum-Mechanical studies on chemical reactivity and ballistic chemistry. VII Semiempirical molecular orbital calculations and experimental studies on relative chemical reactivities of isomeric tetrazole derivatives, and their relationship to the explosive properties of some tetrazole derivatives. AD A107288.
- [27] Ostrovskii V A, Panina N S, Koldobskii G I, et al., Tetrazoles. V Electron Structure of tetrazole and its derivatives. *Zh. Org. Khim.*, 1979, **15**:844.
- [28] Ivashkevich O A, Gaponik P N, Koren A O, et al. Comparative Semiempirical Calculations of tetrazole Derivatives, *Int. J. Quantum. Chem.*, 1992, **43**: 813.
- [29] Yoshiaki A, Masamitsu T, Calculations of heats of formation for azoles with PM3, *J. Energ. Mater.*, 1993, **11** (3): 205.
- [30] Shaffer A A, Wierschke S G. Comparison of computational methods applied to Oxazole thiazole and other heterocyclic compounds, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**(1):75.

- [31] Williams C I, Whitehead M A. Aromatic nitrogen heterocyclic heats of formation: a comparison of semiempirical and ab initio treatments, *THEOCHEM.*, 1997, **393**: 9.
- [32] De Paz J L G, Ciller J. On the use of AM1 and PM3 Methods on Energetic Compounds, *Propellants, Explos. Pyrotechnics*, 1993, **18**:33.
- [33] Cheney B V. MNDO Analysis of Regiospecificity in Reactions of 1,5- and 2,5- Substituted Tetrazoles, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**:773.
- [34] 陈兆旭,肖鹤鸣.四唑异构化反应的理论研究,化学学报,1999, **57**(1):17.
- [35] Mazurek A P, Osman R. Molecular Orbital Studies of Tautomerism in Tetrazole, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**: 460.
- [36] Mó O, G. de Paz J L, Yáñez M. Protonation Energies and Tautomerism of Azoles. Basis Set Effects, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**:5597.
- [37] Wong M W, Leung-Toung R, Wentrup C, Tautomeric Equilibrium and Hydroge Shifts of Tetrazole in the Gas Phase and in Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**: 2465.
- [38] Xiao He-Ming, Chen Zhao-Xu, Gong Xue-Dong, Theoretical study on tetrazole and its derivatives(1) Ab initio study on cloro derivatives of tetrazole, *Chinese Science Bulletin*, 1998, **6**:480.
- [39] 肖鹤鸣,陈兆旭,贡雪东.四唑及其衍生物的理论研究(1) 氯代四唑的从头算研究,科学通报,1997, **42**(23): 2487.
- [40] 陈兆旭,肖鹤鸣,贡雪东.四唑及其衍生物的理论研究(2) 氯代四唑负离子的从头算研究,化学学报,1998, **56**:533.
- [41] Chen Zhao-Xu, Xiao He-Ming, Gao Bao-Hua. Theoretical study on tetrazole and its derivatives (3) MP2 and thermodynamic calculation of amino derivatives of tetrazoles, *Chinese J. Chem.*, 1999, **17**(2):114.
- [42] Chen Zhao-Xu, Fan Jian-Fen, Xiao He-Ming. Theoretical study on tetrazole and its derivatives (4) Ab initio MO and thermodynamic calculations on hydroxyl derivatives of tetrazole, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Chinese J. Chem.*, 1999, **24**(5): 319.
- [43] 陈兆旭,肖鹤鸣.四唑及其衍生物的理论研究(5) 硝基四唑衍生物的从头算研究,结构化学,1999, **1**:61.
- [44] 陈兆旭,肖鹤鸣,高宝华.四唑及其衍生物的理论研究(6) 胍基四唑衍生物的从头算研究,物理化学学报, 1998, **14**(8):757.
- [45] Chen Zhao-Xu, Fan Jian-Fen, Xiao He-Ming. Theoretical study on tetrazole and its derivatives(7) Ab initio MO and thermodynamic calculations on azido derivatives of tetrazole, *J. Mol. Struct (Theochem)*, 1999, **458**:249.
- [46] 陈兆旭,肖鹤鸣.四唑及其衍生物的理论研究(8) 硝基四唑衍生物的从头算研究,

化学学报,1998,**56**:1198.

- [47] 陈兆旭,许晨昱,肖鹤鸣. 四唑及其衍生物的理论研究(9) 氨基四唑衍生物的 Ab initio 和热力学计算,分子科学学报,1998,**14**(3):167.
- [48] Chen Zhao-Xu, Xiao He-Ming. Ab initio study of thermodynamic and kinetic properties of tetrazole and its tautomerrization, *J. Mol. Struct (Theochem)*, 1998, **453**:65.
- [49] Chen Zhaoxu, Xiao Heming. Theoretical calculations of thermodynamic properties of chlorotetrazoles and nitrotetrazoles, *J. Ener. Mater.*, 1999,**17**(4):345
- [50] Chen Zhao-Xu, Xiao He-Ming, Song Wenyu. Theoretical investigation of nitro derivative of tetrazole with density function theory (DFT), *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1999,**460**:167.
- [51] 陈兆旭,肖鹤鸣. 密度泛函理论和从头算方法对四唑负离子的比较研究,高等学校化学学报,1999,**20**(5):782.
- [52] 肖鹤鸣,陈兆旭. 四唑互变异构反应的密度泛函理论(DFT)研究,化学学报,1999,**57**:1206.
- [53] Chen ZhaoXu, Xiao Jiemei, Xiao He-ming, Chiu Yinnan. Studies on Heat of Formation for Tetrazole Derivatives with Density Functional Theory B3LYP Method, *J. Phys. Chem., A*, 1999,**104**:7802.
- [54] Chen Zhao-Xu, Xiao He-Ming. Impact Sensitivity and Activation Energy of Pyrolysis for Tetrazole Compounds, *Inter. J. Quantum Chem.* 2000,**79**(6):350.
- [55] Parr R G, Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, 1989.
- [56] Seminario J M, Politzer P. Modern Density Functional Theory A. Tool for Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [57] Ziegler T. Approximation density functional theory as a practical tool in molecular energetic and dynamics, *Chem. Rev.* 1991, **91**:651.

第一章 现代理论化学研究方法

理论化学的核心是分子的量子力学。这是一门将分子的性质与电子和核的运动相联系的科学。量子力学建立至今已 70 多年,人们逐步认识到通过求解 Schrödinger 方程,原则上可对大多数(即使不是全部)化学现象作出定量的预测。

但除对少数很简单的体系外,精确求解 Schrödinger 偏微分方程是不可能的。于是人们以各种近似的数学模型来简化 Schrödinger 方程的求解。随着量子化学理论、方法、程序和计算机的不断发展,理论化学正越来越显示其强大的生命力。越来越多以前只能通过实验来完成的研究工作将在计算机上完成,在许多方面理论手段甚至比实验方法更为有力。因为理论方法不受实验条件的限制,任何化学物种及其变化均可通过计算加以研究。对离子和反应活性中间体这些实验上难以观测的对象进行计算,原则上不比对较为稳定、易于观察的分子更困难。对诸如反应过渡态或激发态等,只有从计算获得它们的详细信息。对易燃、易爆、危险、“禁试”乃至不知能否存在的各种高能化合物(energetic compounds),尽可通过计算进行“分子设计”、进行各种静态和动态研究。计算工作不仅易于进行,并且与所获信息量相比,它所耗费的人力、财力甚少。

当然计算并非万能。它属于“纸上谈兵”,真正解决问题还得靠实验。我们主张理论计算和实验工作的完美结合,相辅相成。本书的目的之一就是通过介绍用于研究“四唑化学”的主要理论方法及其计算结果,力求具体地表明理论化学的行之有效及其与实验工作的紧密联系,以期推动我国应用量子化学和“量子炸药化学”的健康发展。本章仅对后续章节所用也是当前所流行的从头算(*ab initio*)方法、密度泛函理论(DFT)方法、自洽反应场

(SCRF)方法以及所谓的“量化后(PQ)”研究方法作一简要介绍。欲详细了解量子化学基本原理和诸多方法的读者请参阅有关著作^[1~25]。

1.1 从头计算(*ab initio*) 方法

量子力学的最基本方程如 1.1 式所示。这是含时间的 Schrödinger 方程。式中 Ψ 是粒子的波函数, m 是粒子的质量, h 是 Planck 常数, 括号中两项分别代表粒子的动能算子和势能算子, ∇^2 是 Laplace 算子。波函数 Ψ 又称态函数, Ψ 与其复共轭的积 $\Psi\Psi^*$ ($|\Psi|^2$) 代表粒子分布的几率密度。对粒子集合体如分子体系, Ψ 是时间 t 和体系中所有粒子(核和电子)坐标的函数。 Ψ 及其对应的体系能量和其他各种性质原则上均可通过求解满足边界条件的 Schrödinger 方程而得到。

$$\left\{ \frac{-h^2}{8\pi m} \nabla^2 + \hat{V} \right\} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad 1.1$$

若把波函数 Ψ 写为与粒子坐标有关的空间函数和时间函数的积则有:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r})\tau(t) \quad 1.2$$

通过将 1.2 式代入 1.1 式并进行变量分离, 则可得两个方程: 一个只与粒子位置有关, 另一个只与时间有关。通常化学家仅关心定态体系, 故量子化学主要研究与时间无关的下列 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad 1.3$$

$$\hat{H} = \frac{-h^2}{8\pi m} \nabla^2 + \hat{V} \quad 1.4$$

式 1.3 是标准的本征值方程, $\hat{H}$ 是如 1.4 式所示的 Hamiltonian 算子, 亦即总能量(动能 + 势能)算子, E 是对应的本征值(总能量)。求解方程 1.3 得到粒子在不同定态下的波函数和总能量。其中能量最低的态称为基态, 其余为激发态。方程 1.3 是对体系的非相对论描述, 当粒子运动速度接近光速时便不适用或需要进行相对