

• 研究论文 •

NTO 二聚体分子间相互作用的理论研究

徐丽娜^{a,b} 肖鹤鸣^{*,a} 方国勇^{a,b} 居学海^a

(^a 南京理工大学化学系 南京 210094)

(^b 温州大学化学与材料科学学院 温州 325027)

摘要 在 DFT-B3LYP/6-311++G**水平上求得 NTO 二聚体势能面上六种优化构型和电子结构. 经基组叠加误差 (BSSE)和零点能(ZPE)校正, 求得分子间最大相互作用能为 -53.66 kJ/mol. 二子体系间的电荷转移很少. 由自然键轨道分析揭示了相互作用的本质. 对优化构型进行振动分析, 并基于统计热力学求得 200.0~800.0 K 温度范围从单体形成二聚体的热力学性质变化. 发现二聚主要由强氢键所贡献, 但结合能大小并不为氢键所完全决定. 二聚过程在较低温度或常温下能自发进行.

关键词 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO); 分子间相互作用; 密度泛函理论; 自然键轨道分析; 热力学性质

Theoretical Study on Intermolecular Interactions of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one Dimers

XU, Li-Na^{a,b} XIAO, He-Ming^{*,a} FANG, Guo-Yong^{a,b} JU, Xue-Hai^a

(^a Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

(^b School of Chemistry and Materials Science, Wenzhou University, Wenzhou 325027)

Abstract Six optimized stable NTO dimers found on the potential energy surface and their electronic structures have been obtained by using density functional theory method at the B3LYP/6-311++G** level. The intermolecular interaction energy was calculated with basis set superposition error correction and zero point energy correction. The greatest corrected intermolecular interaction energy of the dimer is -53.66 kJ/mol. Charge transfer between two subsystems is small. Natural bond orbital analysis was performed to reveal the origin of the interaction. Based on the vibrational analysis, the changes of thermodynamic properties from the monomer to dimer with the temperature ranging from 200.0 to 800.0 K have been obtained using the statistical thermodynamic method. It was found that the strong hydrogen bonds contribute to the dimers dominantly, while the binding energies are not only determined by hydrogen bonding. The dimerization process can occur spontaneously at lower or room temperature.

Keywords 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one; intermolecular interaction; density functional theory; natural bond orbital analysis; thermodynamic property

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)是著名的高能低感炸药. 自上世纪初合成以来^[1], 一直备受关注; 近期对其配合物的实验和理论研究颇为活跃^[2~12]. 本文报道 NTO 二聚体中的分子间相互作用, 给出其 6 种全优化几

何构型、电子结构、结合能以及从单体形成二聚体的热力学性质变化, 将高能体系分子间相互作用的系统理论研究^[13~23]首次扩展到唑类化合物, 并且发现常温下 NTO 依靠极强的分子间氢键可自发聚合, 但结合能最

* E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

Received August 4, 2004; revised October 26, 2004; accepted February 23, 2005.

国家自然科学基金(No. 20173028)资助项目.

大的(NTO)₂却不是氢键最强的体系.

1 计算方法

在 DFT-B3LYP/6-311++G**水平上, 对单体 NTO 和以 Chem3D 软件组建的二聚体(NTO)₂ 势能面上的各种可能构型, 用 Berny 方法^[24]进行全优化. 基组叠加误差(BSSE)用 Boys 和 Bernardi^[25]提出的均衡校正法(CP)进行校正. 经自然键轨道分析揭示电荷转移状况和分子间相互作用的本质. 基于统计力学方法求得热力学函数. 所得优化构型均无虚频, 表明它们都对各自势能面上极小点. 全部计算均采用 Gaussian98 程序^[26]在 Pentium IV 微机上完成, 收敛精度取程序内定值.

2 结果与讨论

2.1 几何构型

NTO 单体及其六种二聚体的 DFT-B3LYP/6-311++G**全优化几何构型如图 1 所示, 相应的部分几何参数列于表 1. NTO 单体属 C_s 点群, 二聚体 II, V, VII 均属 C_{2h} 点群, 二聚体 III, IV, VI 均属 C_s 点群. 可见分子间相互作用(氢键)使二聚体均仍保持平面构型, 且对称性有所增高.

由表 1 可见, 与单体相比, 二聚体 V, VI 和 VII 的键长均有较大变化. V 的 N(1)—C(5)和 N(12)—C(16)减小 1.4 pm, N(4)—C(5)和 N(15)—C(16)减小 1.6 pm, 而 N(4)—H(11)和 N(15)—H(22)增加 2.3 pm, C—O 增加 1.8

pm. VI 的 N(1)—C(5), N(4)—C(5)和 N(12)—C(16)减小 1.4~1.6 pm, 而 N(4)—H(11), N(12)—H(21)和 C—O 增加 2.3, 2.0 和 1.8 pm. VII 的 N—C 减小 1.2~1.6 pm, 而 N—H 和 C—O 分别增加 2.0 和 1.8 pm. 相比之下, III 和 IV 的键长变化较小, II 的键长变化最小. II 的键长变化均在 0.6 pm 之内. 总之, 与单体相比, 分子间氢键使邻近的 X—O (X=N, C)和 N—H 键变长, N—C 键变短. 与单体相比, 6 种二聚体的键角变化均在 3.0°之内, 二面角几无变化, 故表中未予列出, 说明分子间相互作用对单体键角扭曲和单键内旋转影响很小.

由图 1 可见, 二聚体 V, VI 和 VII 中均存在两个强氢键 O···H—N (O 与三唑环 C(5)相连), 形成八元环结构. 二聚体 III 和 IV 中只有一个强氢键和另一个为硝基 N—O 参与的弱氢键, 形成九元环结构. 二聚体 II 中含有两个硝基 N—O 参与的弱氢键作用, 形成十元环结构. 按通常观点, 当接触点数相同时, 分子间结合能(分子间作用能的负值)大小由分子间距离长短所决定, 这里自然应由分子间的氢键强弱所决定, 即可预示二聚体的结合能和稳定性排序为 V>VI>VII>IV≈III>II.

2.2 原子电荷和电荷转移

表 2 列出各原子上的净电荷. 与单体相比, V 的 H(11)和 H(22)电荷约增加 0.033e, N(1)和 N(12)电荷约增加 0.016e, 与氢原子形成氢键的 O(9)和 O(20)上的电荷减少 0.074e. O(8)和 O(19)电荷约增加 0.023e, 表明形成氢键的 O 与相邻—NO₂上 O 存在排斥作用. 因 O(9)···H(22)间距与 H(11)···O(20)相等, 这种电荷的反向传递

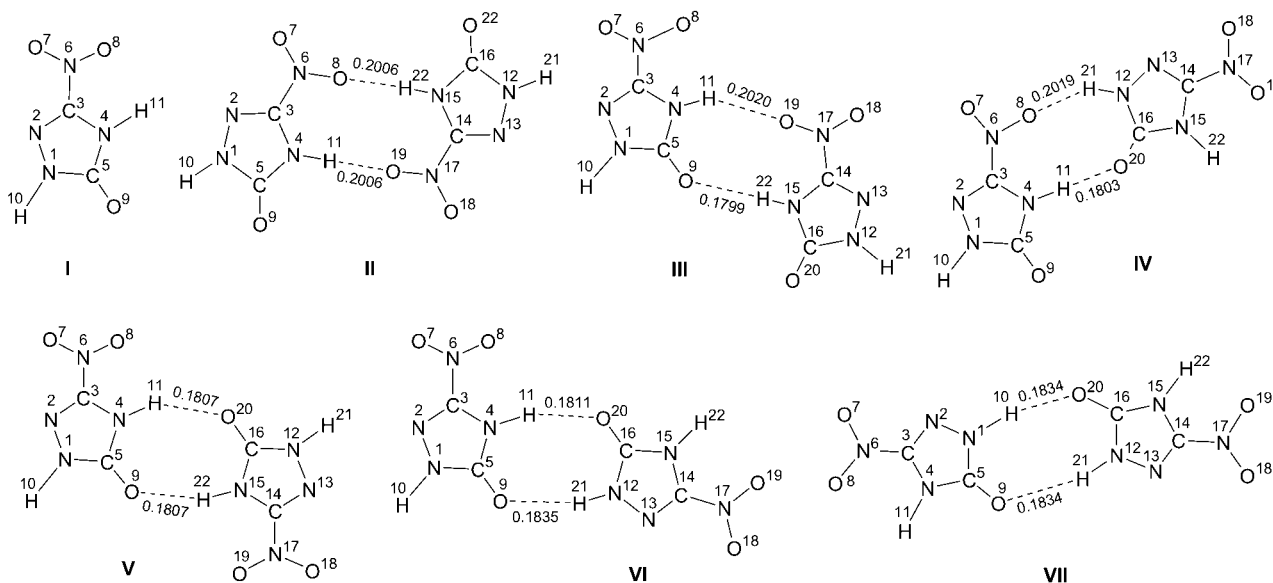


图 1 NTO 单体和二聚体的全优化几何构型和分子间距离(nm)

Figure 1 Optimized geometries of monomer and dimer of NTO and intermolecular distance (nm)

表 1 NTO 和(NTO)₂ 的 B3LYP/6-311++G**部分全优化几何参数^aTable 1 Part of fully optimized geometries of NTO and (NTO)₂ at the B3LYP/6-311++G** level

Parameter	I	II	III	IV	V	VI	VII
<i>R</i> ₁₋₂	0.1358	0.1353	0.1359	0.1351	0.1359	0.1360	0.1356
<i>R</i> ₁₋₅	0.1398	0.1402	0.1386	0.1404	0.1384	0.1384	0.1382
<i>R</i> ₁₋₁₀	0.1008	0.1009	0.1009	0.1009	0.1009	0.1009	0.1028
<i>R</i> ₂₋₃	0.1291	0.1293	0.1291	0.1296	0.1293	0.1292	0.1291
<i>R</i> ₃₋₄	0.1366	0.1365	0.1366	0.1364	0.1364	0.1364	0.1368
<i>R</i> ₃₋₆	0.1451	0.1446	0.1455	0.1445	0.1456	0.1457	0.1450
<i>R</i> ₄₋₅	0.1402	0.1402	0.1390	0.1400	0.1386	0.1387	0.1390
<i>R</i> ₄₋₁₁	0.1009	0.1015	0.1015	0.1029	0.1032	0.1032	0.1009
<i>R</i> ₅₋₉	0.1204	0.1203	0.1217	0.1205	0.1222	0.1222	0.1222
<i>R</i> ₆₋₇	0.1215	0.1212	0.1215	0.1213	0.1216	0.1216	0.1214
<i>R</i> ₆₋₈	0.1230	0.1235	0.1227	0.1237	0.1226	0.1226	0.1231
<i>R</i> ₁₂₋₁₃	(0.1358)	0.1353	0.1351	0.1357	0.1359	0.1356	0.1356
<i>R</i> ₁₂₋₁₆	(0.1398)	0.1402	0.1404	0.1385	0.1384	0.1382	0.1382
<i>R</i> ₁₂₋₂₁	(0.1008)	0.1009	0.1009	0.1013	0.1009	0.1028	0.1028
<i>R</i> ₁₃₋₁₄	(0.1291)	0.1293	0.1295	0.1291	0.1293	0.1292	0.1291
<i>R</i> ₁₄₋₁₅	(0.1366)	0.1365	0.1364	0.1367	0.1364	0.1368	0.1368
<i>R</i> ₁₄₋₁₇	(0.1451)	0.1446	0.1445	0.1452	0.1456	0.1450	0.1450
<i>R</i> ₁₅₋₁₆	(0.1402)	0.1402	0.1400	0.1392	0.1386	0.1390	0.1390
<i>R</i> ₁₅₋₂₂	(0.1009)	0.1015	0.1029	0.1010	0.1032	0.1009	0.1009
<i>R</i> ₁₆₋₂₀	(0.1204)	0.1203	0.1205	0.1217	0.1222	0.1222	0.1222
<i>R</i> ₁₇₋₁₈	(0.1215)	0.1212	0.1213	0.1214	0.1216	0.1214	0.1214
<i>R</i> ₁₇₋₁₉	(0.1230)	0.1235	0.1237	0.1230	0.1226	0.1231	0.1231

^a Bond lengths are in nm and values in parentheses are data of the monomer.

相互抵消,使得两个子体系的净电荷转移数为零.由类似的分析可知,构型 II 和 VII 中子体系的净电荷传递数亦均为零.在构型 III 中, N(1), C(5), O(8), H(11), N(17) 和 H(22)分别得到 0.016e, 0.014e, 0.019e, 0.024e, 0.012e 和 0.028e 的电荷,而 O(9), N(15)和 O(19)分别失去 0.060e, 0.014e 和 0.061e 的电荷.在构型 IV 中, N(1), N(6), H(11), N(12), N(13), N(15), C(16)和 H(21)分别得到 0.010e, 0.012e, 0.028e, 0.012e, 0.014e, 0.014e, 0.013e 和 0.027e 的电荷,而 N(4), O(8)和 O(20)分别失去 0.015e, 0.062e 和 0.059e 的电荷.在构型 VI 中, N(1), O(8), H(11), N(13), N(15)和 H(21)分别得到 0.015e, 0.024e, 0.033e, 0.017e, 0.015e 和 0.039e 的电荷,而 O(9)和 O(20)分别失去 0.077e 和 0.071e 的电荷.电荷重新分布使构型 III, IV 和 VI 的子体系间的净电荷转移数分别为 0.027e, 0.028e 和 0.004e. NTO 单体和 6 种二聚体的偶极矩分别为 1.65, 0.00, 2.88, 2.62, 0.00, 2.06 和 0.00 Debye. II, V 和 VII 的偶极矩为 0, 归因于有对称中心.

2.3 相互作用能

表 3 列出在 B3LYP/6-311++G**全优化构型下 NTO 及其二聚体的总能量(*E*)以及经 BSSE 和 ZPE 校正

前后的分子间相互作用能(ΔE 和 $\Delta E_{C,ZPE}$). 由表 3 可见, 构型 VII 经校正后结合能(最大)为 53.66 kJ·mol⁻¹, 每个氢键平均提供结合能约为 26.83 kJ·mol⁻¹, 可见(由与三唑环相连 O 参予的)该氢键非常之强! 对于结构 II, 校正后结合能(最小)为 20.37 kJ·mol⁻¹, 每个氢键平均提供结合能约为 10.28 kJ·mol⁻¹, 可见由硝基 O 参与形成的氢键具有中等强度. 按总能量、未校正和校正后的分子间相互作用能大小排序, 均为 VII < VI < V < IV < III < II, 亦即预示六种优化二聚体的稳定性排序为 VII > VI > V > IV > III > II, 这与由分子间距离和氢键强弱给出的大小顺序并不完全一致, 从而对由氢键决定稳定性的传统观点提出了挑战. 产生矛盾的原因可能是 V 中氢键的形成在较大程度上破坏了二子体系(NTO 单体)的共轭性; 而 VI 中氢键的形成只破坏了一个子体系的共轭性; VII 中氢键的形成较好地保持了二子体系的共轭性; 所以造成三者的总能量排序为 V > VI > VII, 而这与分子间氢键 V > VI > VII 效应正相反.

2.4 自然键轨道(NBO)分析

为探讨分子间相互作用的本质, 对 NTO 和(NTO)₂ 进行 B3LYP/6-311++G**水平的自然键轨道(NBO)分

表 2 NTO 和(NTO)₂ 的 B3LYP/6-311++G**自然原子电荷(*e*)^aTable 2 The calculated natural atomic charges of NTO and (NTO)₂ at the B3LYP/6-311++G** level

Atom	I	II	III	IV	V	VI	VII
N(1)	-0.426	-0.417	-0.410	-0.416	-0.410	-0.411	-0.422
N(2)	-0.225	-0.216	-0.221	-0.220	-0.227	-0.227	-0.207
C(3)	0.466	0.459	0.468	0.458	0.470	0.470	0.459
N(4)	-0.619	-0.626	-0.611	-0.634	-0.622	-0.622	-0.605
C(5)	0.770	0.770	0.784	0.770	0.777	0.777	0.776
N(6)	0.462	0.475	0.464	0.474	0.464	0.464	0.463
O(7)	-0.318	-0.306	-0.321	-0.311	-0.327	-0.327	-0.319
O(8)	-0.388	-0.439	-0.369	-0.450	-0.365	-0.364	-0.388
O(9)	-0.597	-0.591	-0.657	-0.598	-0.671	-0.674	-0.672
H(10)	0.423	0.423	0.426	0.421	0.425	0.424	0.463
H(11)	0.451	0.469	0.475	0.479	0.485	0.484	0.453
N(12)	(-0.426)	-0.417	-0.416	-0.414	-0.410	-0.422	-0.422
N(13)	(-0.225)	-0.216	-0.220	-0.211	-0.227	-0.208	-0.208
C(14)	(0.466)	0.459	0.458	0.462	0.470	0.459	0.459
N(15)	(-0.619)	-0.626	-0.634	-0.605	-0.622	-0.605	-0.605
C(16)	(0.770)	0.770	0.770	0.783	0.777	0.776	0.776
N(17)	(0.462)	0.475	0.475	0.464	0.464	0.463	0.463
O(18)	(-0.318)	-0.306	-0.310	-0.316	-0.327	-0.320	-0.319
O(19)	(-0.388)	-0.439	-0.449	-0.384	-0.365	-0.387	-0.388
O(20)	(-0.597)	-0.591	-0.600	-0.656	-0.671	-0.668	-0.672
H(21)	(0.424)	0.423	0.421	0.450	0.425	0.463	0.463
H(22)	(0.451)	0.469	0.479	0.455	0.485	0.453	0.453

^a Values in parentheses are data of the monomer.

表 3 NTO 和(NTO)₂ 的 B3LYP/6-311++G**总能量、零点能和相互作用能(kJ·mol⁻¹)Table 3 Total energy, zero-point energy and interaction energy of NTO and (NTO)₂ at the B3LYP/6-311++G** level

Energy	I	II	III	IV	V	VI	VII
<i>E</i>	-1370871.56	-2741768.99	-2741787.31	-2741788.31	-2741803.02	-2741803.55	-2741804.25
ZPEC		1.85	3.42	3.42	4.13	4.29	4.39
BSSE		3.45	3.32	3.34	3.30	3.19	3.09
ΔE		-25.88	-44.20	-45.19	-59.91	-60.43	-61.14
$\Delta E_{C,ZPEC}$		-20.57	-37.45	-38.53	-52.48	-52.95	-53.66

析. 表 4 列出电子供体(Donor)轨道 *i*、电子受体(Acceptor)轨道 *j* 和它们之间相互作用的稳定化能 *E*. 由表 4 可见, 氢键最强的结构 V 中 O(9)的孤对电子(1)和(2)对 N(15)—H(22)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 35.36 和 42.18 kJ·mol⁻¹, O(20)的孤对电子(1)和(2)对 N(4)—H(11)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 35.36 和 42.18 kJ·mol⁻¹. 结构 VII 中 O(9)孤对电子(1)和(2)对 N(12)—H(21)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 29.89 和 37.45 kJ·mol⁻¹, O(20)的孤对电子(1)和(2)对 N(4)—H(11)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 33.69 和 43.72 kJ·mol⁻¹. 结构 VII 中 O(9)的孤对电子(1)和(2)对 N(12)—H(21)的 σ

反键轨道的稳定化能分别为 28.84 和 39.79 kJ·mol⁻¹, O(20)的孤对电子(1)和(2)对 N(1)—H(10)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 28.84 和 39.79 kJ·mol⁻¹. 类似地, 表 4 也提供了构型 II, III 和 IV 中相应的 NBO 分析结果, 均表明(NTO)₂ 中的分子间相互作用主要发生在各自子体系中 O 的孤对电子和另一子体系中最邻近的 N—H 反键轨道之间. 其中结构 III, IV, V, VI 和 VII 中与杂环相连 O 的两孤对电子与 N—H 反键轨道的稳定化能之和在 60 kJ·mol⁻¹ 以上, 形成强氢键作用; 而构型 II, III 和 IV 中硝基 O 的两孤对电子与 N—H 反键轨道的稳定化能之和相对较小, 形成中强度氢键作用. 由表 4 可见, 稳定化

能的大小排序为 $V > VI > VII > IV \approx III > II$, 这与氢键距离长短排序是一致的。

2.5 热力学性质

基于统计热力学方法, 在振动分析基础上, 用 B3LYP 频率(校正因子为 0.96)分别计算了 NTO 和 $(\text{NTO})_2$ 在 200.0~800.0 K 的标准恒压热容 ($C_{p,m}^0$)、标准熵 (S_m^0) 和标准焓 (H_m^0)。进而计算由单体形成二聚体的热力学性质变化 (ΔS_T , ΔH_T 和 ΔG_T)。结果一并列于表 5。在同一温度下, 六种二聚体的 $C_{p,m}^0$ 值基本接近, 由于分子间相互作用, 它们比 I 的 $C_{p,m}^0 \times 2$ 大 8.10~16.00 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。由单体形成二聚体的有序度增加, 故熵值减少。分子间相互作用是一个放热过程, 由单体形成二聚体, 体系焓值减少; 在同一温度下, 焓变的次序为: $(\Delta H_T)_{II} > (\Delta H_T)_{III} > (\Delta H_T)_{IV} > (\Delta H_T)_{V} > (\Delta H_T)_{VI} > (\Delta H_T)_{VII}$, 进一步表明结合能顺序为: $VII > VI > V > IV > III > II$ 。由 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ 求得不同温度下的 ΔG_T 值。发现 200 K 时所有 ΔG_T 均为负值, 表明低温下单体形成二聚

体能自发进行; 在常温下(298.2 K)由单体只能自发进行形成二聚体 V, VI, VII。在我们所研究过的各高能体系中, 在常温下只有 Fox-7 的二聚过程能自发进行, 其余化合物二聚过程的 ΔG_T 均大于 0^[13,23]。比较各温度下 ΔG_T 的相对大小, 发现在 400.0 K 之下, 二聚体的稳定性排序仍为 $VII > VI > V > IV > III > II$, 表明 ΔG_T 由 ΔH_T (即焓变或能量因素)所决定; 而当温度在 600.0 K 以上时, ΔS_T 成为决定 ΔG_T 的主导因素, 亦即体系归整度的影响增大, 致使 ΔG_T 亦即体系稳定性排序出现较复杂的变化。

总之, 通过 NTO 二聚体的 B3LYP/6-311++G** 计算, 发现分子间相互作用(主要是氢键)使二聚体仍保持平面构型, 且有些二聚体的对称性有所增高。按结合能给出的二聚体的稳定性排序, 与分子间距和氢键强弱给出的大小顺序并不完全一致, 产生矛盾的原因可归因于二聚体对子体系共轭(稳定)性的不同影响。在较低温度下由单体形成 6 种二聚体均能自发进行, 而常温下

表 4 $(\text{NTO})_2$ 的 B3LYP/6-311++G** 自然键轨道分析部分结果^a

Table 4 Part of calculated results of $(\text{NTO})_2$ at the B3LYP/6-311++G** level by NBO analysis

Dimer	Donor NBO (i)	Acceptor NBO (j)	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
II	LP(1) O(8)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(15)\text{—H}(22)$	23.20
	LP(1) O(1)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(4)\text{—H}(11)$	23.20
III	LP(1) O(9)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(15)\text{—H}(22)$	36.41
	LP(2) O(9)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(15)\text{—H}(22)$	24.24
	LP(1) O(19)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(4)\text{—H}(11)$	31.64
	LP(2) O(19)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(4)\text{—H}(11)$	4.72
IV	LP(1) O(8)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(12)\text{—H}(21)$	17.05
	LP(1) O(20)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(4)\text{—H}(11)$	39.21
	LP(2) O(20)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(4)\text{—H}(11)$	39.21
V	LP(1) O(9)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(15)\text{—H}(22)$	35.36
	LP(2) O(9)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(15)\text{—H}(22)$	42.18
	LP(1) O(20)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(4)\text{—H}(11)$	35.36
	LP(2) O(20)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(4)\text{—H}(11)$	42.18
VI	LP(1) O(9)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(12)\text{—H}(21)$	29.89
	LP(2) O(9)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(12)\text{—H}(21)$	37.45
	LP(1) O(20)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(4)\text{—H}(11)$	33.69
	LP(2) O(20)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(4)\text{—H}(11)$	43.72
VII	LP(1) O(9)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(12)\text{—H}(21)$	28.84
	LP(2) O(9)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(12)\text{—H}(21)$	39.79
	LP(1) O(20)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(1)\text{—H}(10)$	28.84
	LP(2) O(20)	$\text{BD}^*(1) \text{N}(1)\text{—H}(10)$	39.79

^a E denotes the stabilization energy, BD^* denotes antibonding orbital, LP denotes lone-pair. For LP: (1) and (2) denote the first and the second lone pair electron respectively. Only the stable energies over $4.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ are listed.

表5 不同温度下 NTO 和(NTO)₂ 的热力学性质^a
 Table 5 The thermodynamic properties of NTO and (NTO)₂ at different temperatures

Structure	Temp./ K	$C_{p,m}^0 /$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$S_m^0 /$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$H_m^0 /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S_T /$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta H_T /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G_T /$ (kJ·mol ⁻¹)
I	200.0	87.40	316.01	11.46			
	298.2	117.42	356.61	21.54			
	400.0	143.78	394.93	34.89			
	600.0	180.16	460.73	67.59			
	800.0	202.01	515.81	105.99			
II	200.0	188.65	528.46	24.95	-103.56	-22.07	-1.36
	298.2	248.91	615.22	46.47	-98.00	-20.71	8.51
	400.0	302.18	696.08	74.63	-93.78	-19.25	18.26
	600.0	375.79	833.78	143.05	-87.68	-16.23	36.37
	800.0	420.02	948.46	222.99	-83.16	-13.09	53.43
III	200.0	185.66	494.97	24.10	-137.05	-39.73	-12.32
	298.2	245.86	580.50	45.32	-132.72	-38.67	0.90
	400.0	299.56	660.52	73.19	-129.34	-37.50	14.23
	600.0	374.20	797.36	141.19	-124.10	-34.90	39.56
	800.0	419.18	911.69	220.89	-119.93	-32.00	63.94
IV	200.0	185.64	493.44	24.08	-138.58	-40.75	-13.04
	298.2	245.94	578.98	45.31	-134.24	-39.68	0.35
	400.0	299.67	659.03	73.19	-130.83	-38.50	13.83
	600.0	374.29	795.91	141.21	-125.55	-35.88	39.45
	800.0	419.24	910.26	220.93	-121.36	-32.96	64.13
V	200.0	182.96	475.21	23.53	-156.81	-55.33	-23.97
	298.2	242.94	559.59	44.47	-153.63	-54.55	-8.74
	400.00	297.02	638.79	72.05	-151.07	-53.67	6.75
	600.0	372.71	774.81	139.66	-146.65	-51.46	36.53
	800.0	418.50	888.83	219.15	-142.79	-48.77	65.46
VI	200.0	182.98	480.27	23.48	-151.75	-55.76	-25.41
	298.2	243.19	564.72	44.44	-148.50	-54.96	-10.67
	400.0	297.33	644.00	72.05	-145.86	-54.05	4.30
	600.0	372.93	780.13	139.71	-141.33	-51.79	33.01
	800.0	418.59	894.20	219.23	-137.42	-49.07	60.87
VII	200.0	183.00	479.37	23.44	-152.65	-56.40	-25.87
	298.2	243.40	563.87	44.41	-149.35	-55.59	-11.06
	400.0	297.59	643.22	72.05	-146.64	-54.65	4.00
	600.0	373.11	779.44	139.75	-142.02	-52.35	32.86
	800.0	418.67	893.55	219.30	-138.07	-49.60	60.85

^a $\Delta S_T = (S_T^0)_i - 2(S_T^0)_I$, $\Delta H_T = (H_T^0 + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_{i-2} - (H_T^0 + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_I$ ($i = \text{II, III, IV, V, VI and VII}$).

(298.2 K)只有二聚体 V, VI 和 VII 能自发形成。可见本文对唑类爆炸物分子间相互作用的首次理论研究, 确实提供了不少有意义的新结果。

References

- 1 Manchot, V. M.; Noll, R. *Justus Liebig Annalen der Chemie* **1905**, *1*, 343.
- 2 Song, J.-R. *Study on NTO Metal Complexes*, Chemical Industry Press, Beijing, **1998** (in Chinese).
(宋纪蓉, NTO 金属配合物的研究, 化学工业出版社, 北京, **1998**.)
- 3 Song, J.-R.; Ma, H.-X.; Huang, J.; Hu, R.-Z.; Xiao, H.-M.; Chen, Z.-X. *Sci. China, Ser. B* **2003**, *46*(3), 302.
- 4 Song, J.-R.; Chen, Z.-X.; Xiao, H.-M.; Hu, R.-Z.; Li, F.-P. *Acta Chim. Sinica* **1998**, *56*, 270 (in Chinese).

- (宋纪蓉, 陈兆旭, 肖鹤鸣, 胡荣祖, 李福平, 化学学报, **1998**, 56, 270.)
- 5 Gurdip, S.; Prem, F. S. *J. Mol. Struct.* **2003**, 649, 71.
- 6 Gurdip, S.; Prem, F. S. *Combust. Flame* **2003**, 135, 145.
- 7 Brill, T. B.; Zhang, T. L.; Tappan, B. C. *Combust. Flame* **2000**, 121, 662.
- 8 Ma, H.-X.; Song, J.-R.; Dong, W.; Hu, R.-Z.; Zhai, G.-H. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 1139 (in Chinese).
(马海霞, 宋纪蓉, 董武, 胡荣祖, 翟高红, 化学学报, **2004**, 62, 1139.)
- 9 Yang, Y.-M.; Zhang, T.-L.; Zhang, J.-G.; Shao, B.; Yu, K.-B. *Chin. J. Struct. Chem.* **2002**, 21, 321 (in Chinese).
(杨勇明, 张同来, 张建国, 邵兵, 郁开北, 结构化学, **2002**, 21, 321.)
- 10 Lei, Y.-J.; Hu, R.-Z.; Kang, B. *Explosives Propellants* **1997**, 20(2), 19 (in Chinese).
(雷英杰, 胡荣祖, 康冰, 火炸药, **1997**, 20(2), 19.)
- 11 Li, J.-R. *Energetic Materials* **1999**, 7(1), 11 (in Chinese).
(李加荣, 含能材料, **1999**, 7(1), 11.)
- 12 Zhang, J.-G.; Zhang, T.-L. *Energetic Materials* **2001**, 9(2), 90 (in Chinese).
(张建国, 张同来, 含能材料, **2001**, 9(2), 90.)
- 13 Xiao, H.-M.; Ju, X.-H. *Intermolecular Interactions in Energetic Systems*, Science Press, Beijing, **2003** (in Chinese).
(肖鹤鸣, 居学海, 高能体系中的分子间相互作用, 科学出版社, 北京, **2003**.)
- 14 Xiao, H.-M.; Li, J.-S.; Dong, H.-S. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 297 (in Chinese).
(肖鹤鸣, 李金山, 董海山, 化学学报, **2000**, 58, 297.)
- 15 Li, J.-S.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *Chin. J. Chem.* **2000**, 18, 815.
- 16 Li, J.-S.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, 78, 94.
- 17 Li, J.-S.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 653 (in Chinese).
(李金山, 肖鹤鸣, 董海山, 化学学报, **2001**, 59, 653.)
- 18 Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, 14, 644.
- 19 Tan, J.-Z.; Xiao, H.-M.; Gong, X.-D.; Li, J.-S. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 200 (in Chinese).
(谭金芝, 肖鹤鸣, 贡雪东, 李金山, 化学学报, **2002**, 60, 200.)
- 20 Ju, X.-H.; Xiao, H.-M.; Tan, J.-Z. *Chin. J. Chem.* **2002**, 20, 629.
- 21 Ji, G.-F.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 1209 (in Chinese).
(姬广富, 肖鹤鸣, 董海山, 化学学报, **2002**, 60, 1209.)
- 22 Xia, Q.-Y.; Xiao, H.-M.; Ju, X.-H.; Gong, X.-D. *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, 94, 279.
- 23 Ju, X.-H.; Xiao, H.-M.; Xia, Q.-Y. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 10247.
- 24 Baker, J. J. *Comput. Chem.* **1987**, 8, 563.
- 25 Boys, S. F.; Bernadi, F. *Mol. Phys.* **1970**, 19, 533.
- 26 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

(A0408049 PAN, B. F.; DONG, H. Z.)