

文章编号:1672-058X(2012)04-0066-08

N_8H_8 异构体间互变异构化的理论研究^{*}

孙 丽

(重庆工商大学 重庆市发展信息管理工程技术研究中心,重庆 400067)

摘 要:采用密度泛函理论的 B3LYP 方法在 6-311++G** 基组水平上对 N_8H_8 环状异构体开环进行了构型优化,得到有的环状异构体开环后生成的构型并非所设想的每个 N 原子上都连接一个 H 原子的直链八氮烷构型,而是生成两个或者三个不同的物质;有的环状异构体可能够转化为稳定性较高的链状异构体,这些异构体间的转化根据各自的反应活化能垒的高低而不同。其中六元环与链状的转化活化能较高,则它们之间的异构化难度较大;四元环与链状的转化活化能较低,则它们之间的异构化较容易。

关键词:氮氢化合物;密度泛函理论;相对稳定性;过渡态

中图分类号:O641.121

文献标志码:A

由于高能量密度材料 HEDM 在现代科技工业中的重要意义^[1,2],其合成研究及应用也成为 21 世纪初固体推进剂研制发展的热点。氮氢化合物(N_nH_m)不稳定,在自然界中存在较少,大多都以反应中间体或裂解产物形式存在,此类化合物在含能材料方面有重要作用。因此,人们从 20 世纪 50 年代就开始重视对氮氢化合物的理论和实验的研究^[3]。人们使用量子化学方法,可获得含能材料分子的几何构型及构象、能量性质、稳定性、成键性质和光谱性质等,这些微观性质与含能材料的宏观性质密切相关。高氮含能材料明显具有体积小、储能多,而且分解产物一般不会对环境造成污染,因此这类化合物用于环境友好的炸药和推进燃料的前景十分诱人。近年来,关于氮氢化合物的构型参数、振动频率、裂解反应和生成热等方面的研究引起了人们的普遍关注^[4-7]。对氮氢化合物研究,随着研究体系的增大, $(NH)_n$ 化合物异构体的数量会越来越多,曾报道过 N_8H_8 链状异构体稳定性及互变异构情况^[8]及 N_8H_8 环状异构体结构与性质的研究^[9],重点讨论 N_8H_8 的异构化过程,其过程主要分为 H 原子迁移过程和环状异构体的开环过程。最终目的是通过对 N_8H_8 异构化过程研究,为 N_8H_8 的合成路径提供理论依据。

1 计算原理和方法

采用密度泛函理论(DFT),在 B3LYP/6-311++G** 基组上对 N_8H_8 环状异构体开环进行了构型优化,得到了 74 种可能的互变异构过渡态。用振动分析对其结果的真实性进行了验证,并进行了零点能校正。通过对能量的计算,比较了它们的相对稳定性,采用 AIM2000 程序包计算了相应的键鞍点电荷密度,同时对部分成键情况进行了 NBO(Nature Bond Orbital)分析^[10],为了得到更精确的能量信息,采用了 G3MP2 方法计算能量,所有计算均采用 Gaussian 98 程序完成。

收稿日期:2011-08-29;修回日期:2011-10-08.

* 基金项目:四川师范大学科研基金(07ZD010)。

作者简介:孙丽(1980-),女,安徽阜阳人,硕士,助教,从事材料分子设计研究。

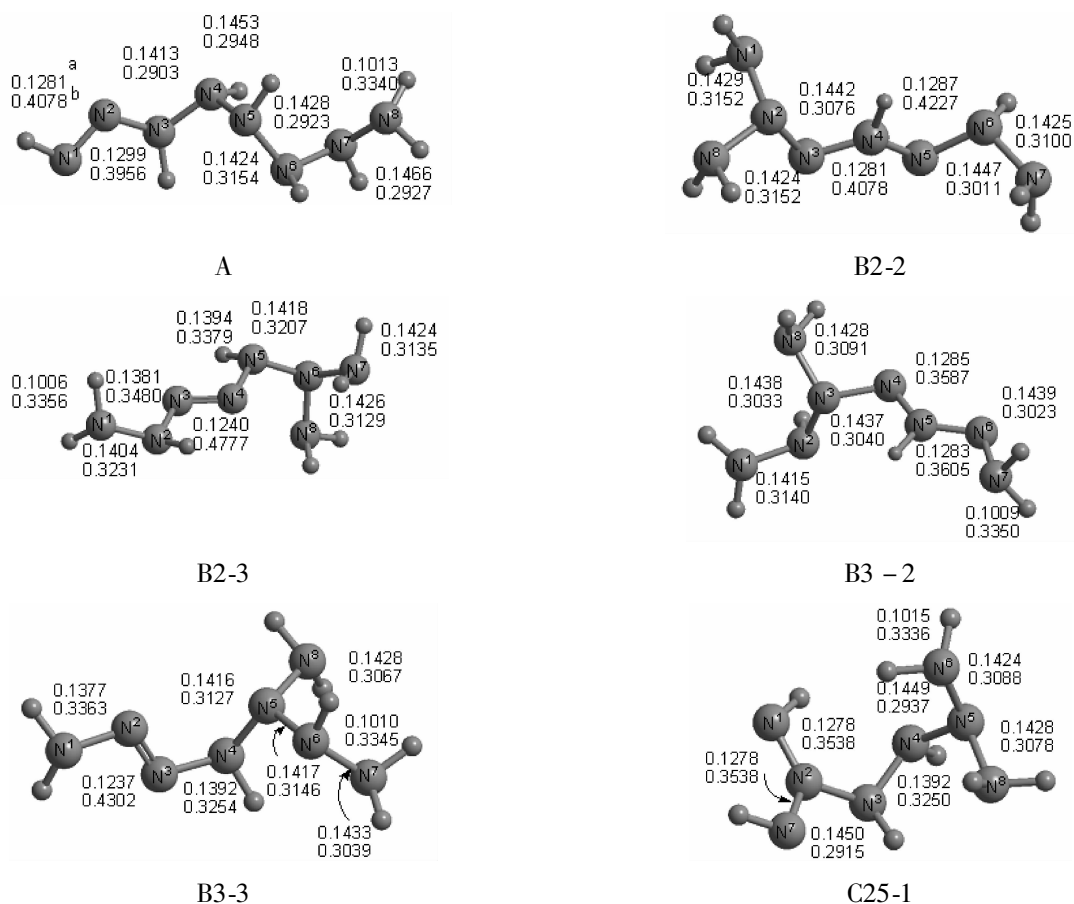
2 计算结果和讨论

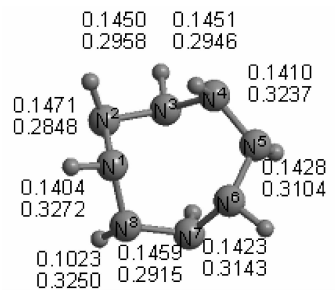
2.1 N_8H_8 链状与环状异构体的比较分析

曾报道过 N_8H_8 链状异构体稳定性及互变异构情况^[8] 及 N_8H_8 环状异构体结构与性质的研究^[9]。21 种链状异构体就化合物稳定性而言,有明显 $N=N$ 双键特征的化学物稳定性较好。从 N_8H_8 链状异构体间可能存在的互变异构研究结果看,其反应能垒均较高,异构化较难发生,有各自存在的可能。比较 74 种 N_8H_8 环状异构体的稳定性顺序为:六元环 > 七元环 > 八元环,五元环 > 三元环 > 四元环,其中六元环是这些 N_8H_8 环状异构体中最稳定的环。对分子的稳定性而言,链状异构体分子的稳定性大于环状异构体分子的稳定性;而对分子的生成热而言,链状异构体分子的生成热小于环状异构体分子的生成热。

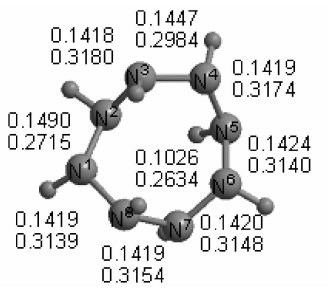
2.2 N_8H_8 异构体的异构化分析

图 1 列出了 N_8H_8 链状与环状的部分异构体、过渡态构型及其相应的构型 N-N、N-H 键长、键鞍点电荷密度。计算了互变异构过渡态在 B3LYP/6-311++G** 基组上的能量 E_{B3LYP} ,以及在此基组上振动虚频率,所有过渡态有且只有一个虚频, E_{G3MP2} 是 0 K 时的能量。

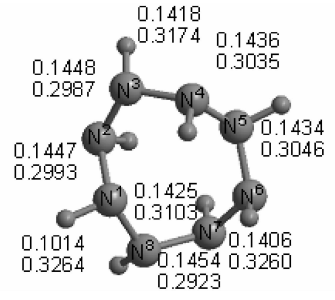




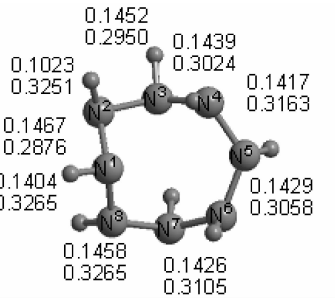
A1



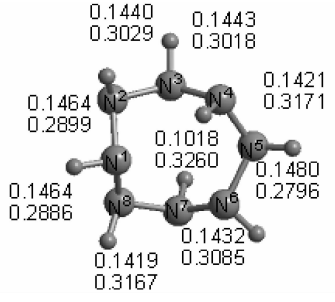
A11



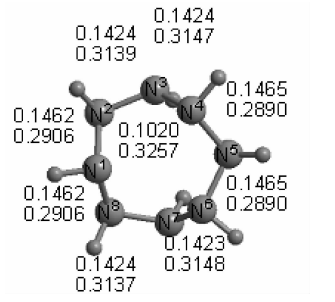
A13



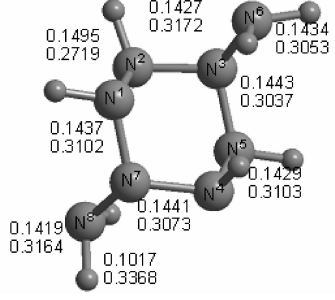
A14



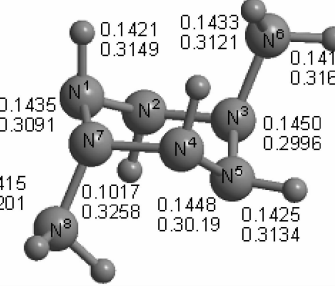
A15



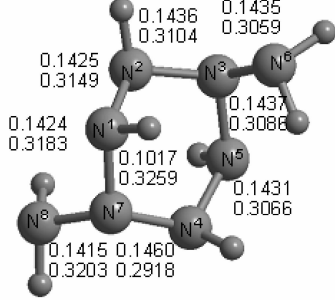
A19



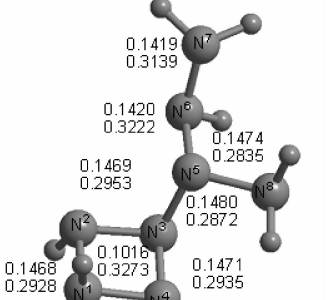
G1



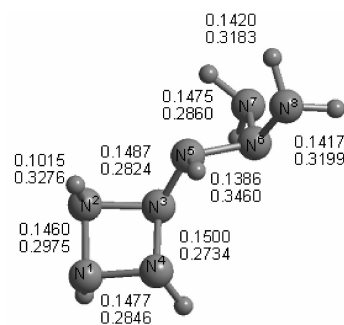
G2



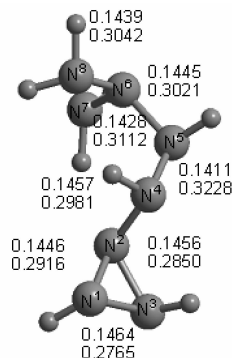
G4



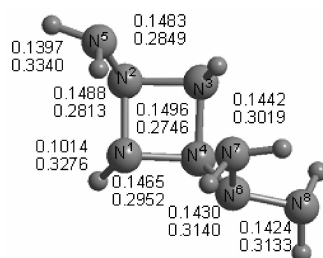
M2



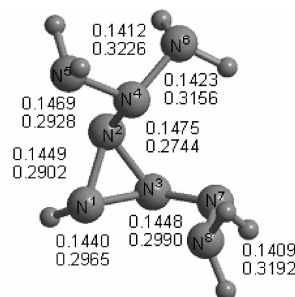
M5



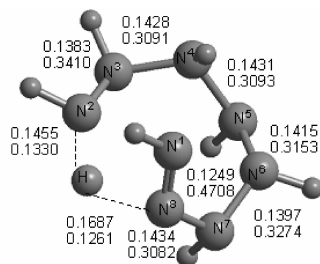
M6



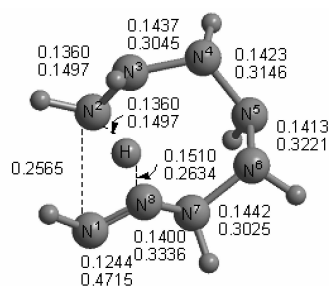
M6



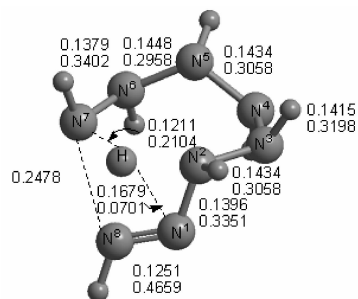
Y4



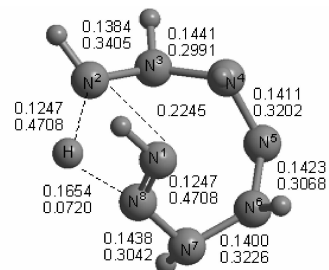
Y6



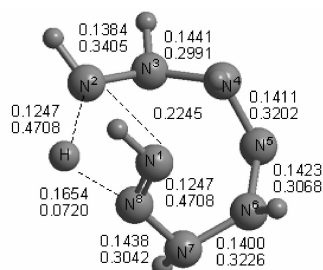
TS-A7



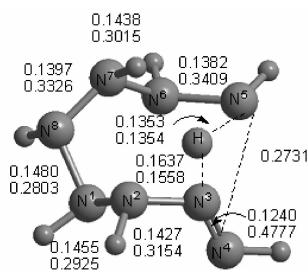
TS-A11



TS-A13



TS-A14



TS-A15

TS-A19

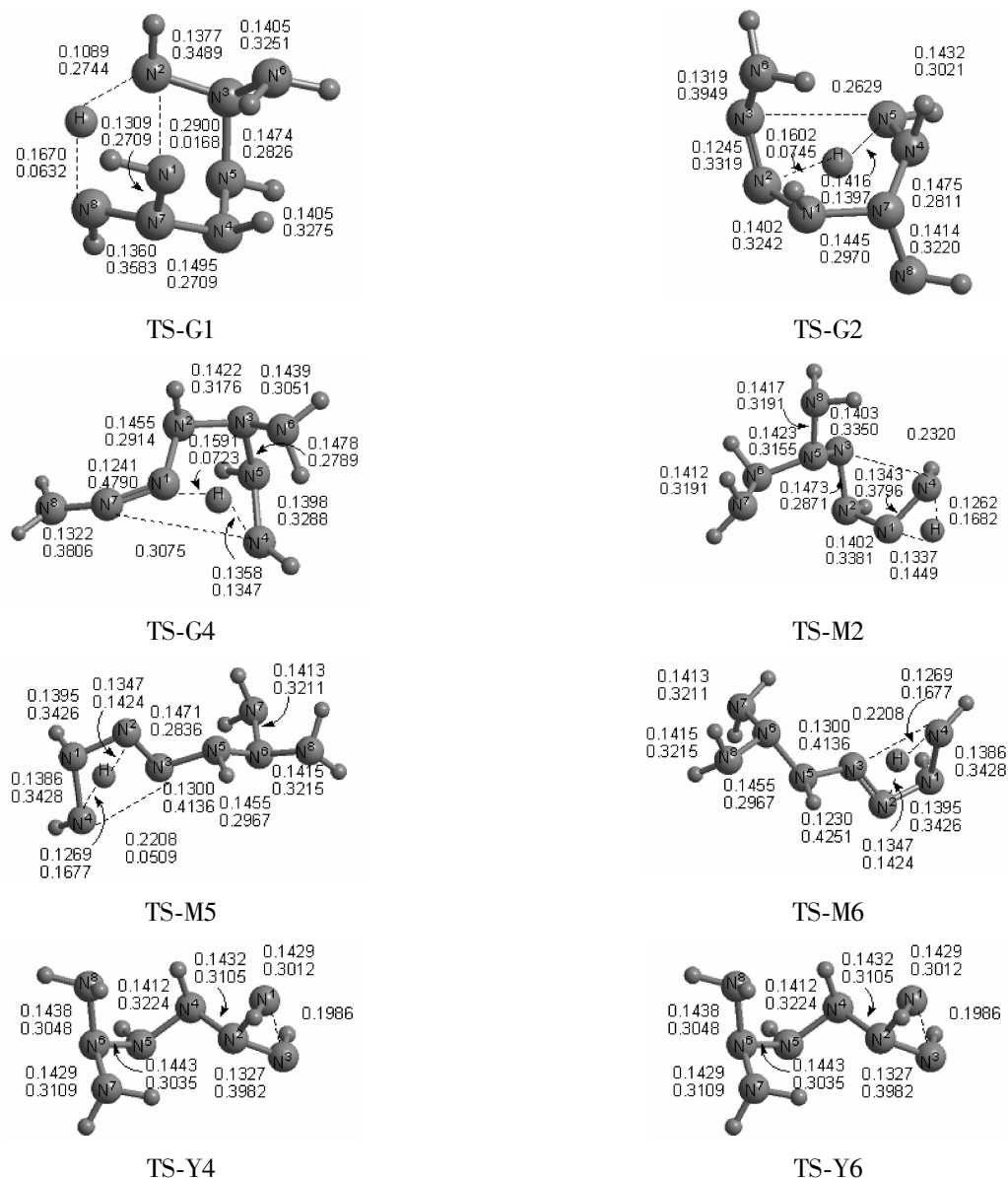


图 1 N_8H_8 部分异构体及过渡态的几何构型

从图 1 中可以看出,对于 N_8H_8 八元环状与链状间的异构化分析可知,异构体 A7、A11、A13、A14、A15、A19 分别经过 TS-A7、TS-A11、TS-A13、TS-A14、TS-A15、TS-A19 转化为 A 的过程的反应能垒分别为 134.26、110.15、106.34、131.45、165.17、142.85 kJ/mol。这里的异构化过程实际上都是八元环从不同位置开环的过程。A7 到 TS-A7 的过程中,异构体 A7 从 N^1-N^2 键处断裂,发生迁移的 H 原子到 N^8 的键长由 0.102 3 nm 增长到 0.168 7 nm,键鞍点 (BCP) 处的电荷密度由 0.325 0 a. u. 减小到 0.1261 a. u., N^1-N^2 和 N^8-H 键断裂; TS-A7-到 A1 的过程中,发生迁移的 H 原子到 N^2 的键长由 0.145 5 nm 缩短到 0.101 3 nm,键鞍点 (BCP) 处的电荷密度由 0.133 0 a. u. 增加到 0.334 0 a. u., N^2-H 键形成,完成 $A7 \rightarrow TS-A7 \rightarrow A1$ 的互变异构过程。A11 到 TS-A11 的过程中,异构体 A11 从 N^1-N^2 键处断裂,发生 H 原子迁移, N^1-N^2 和 N^8-H 键断裂; TS-A11 到 A1 的过程中,发生 H 原子迁移, N^2-H 键形成,完成 $A11 \rightarrow TS-A11 \rightarrow A1$ 的互变异构过程。开环及 H 原子迁移是完成 $A13 \rightarrow TS-A13 \rightarrow A1$ 、 $A14 \rightarrow TS-A14 \rightarrow A1$ 、 $A15 \rightarrow TS-A15 \rightarrow A1$ 、 $A19 \rightarrow TS-A19 \rightarrow A1$ 的互变异构主要因素。从几个异构体间相互转化的活化能看,反应能垒均较高,异构化的难度较大,这也说明它们能有各自存在的可能。

此外,异构体 A1、A2、A3、A4、A5、A6、A8、A9、A10、A12、A16、A17、A18、A20 分别经过过渡态 TS-A1、TS-

A2、TS-A3、TS-A4、TS-A5、TS-A6、TS-A8、TS-A9、TS-A10、TS-A12、TS-A16、TS-A17、TS-A18、TS-A20 开环,其活化能分别为 255.96、35.96、154.23、33.57、112.33、44.46、129.46、182.19、61.43、174.47、189.79、60.91、49.70、87.28 kJ/mol。异构体 A1、A2、A3、A4、A5、A6、A8、A9、A10、A12、A16、A17、A18、A20 开环后的过渡态都分别有两个或 3 个开环位置,也即是说开环后生成的构型并非所设想的每个 N 原子上都连接一个 H 原子的直链八氮烷构型,而是生成两个物质($N_4H_4 + N_4H_4 + N_6H_6 + N_2H_2 + N_3H_3 + N_5H_5$)或者 3 个不同的物质($N_3H_2 + N_2H_3 + N_3H_3$),这与在链状异构体中并未找到此稳定构型是一致的。

对于 N_8H_8 七元环状与链状间的异构化分析可知,异构体 D1、D2、D3、D4、D5、D6、D7、D8、D9、D10、D11、D12、D13、D14、D15、D16、D17、D18 分别经过过渡态 TS-D1、TS-D2、TS-D3、TS-D4、TS-D5、TS-D6、TS-D7、TS-D8、TS-D9、TS-D10、TS-D11、TS-D12、TS-D13、TS-D14、TS-D15、TS-D16、TS-D17、TS-D18 开环,其活化能分别为 81.64、97.64、85.33、107.80、99.49、115.86、149.20、60.74、95.01、103.91、56.13、171.89、94.60、51.08、170.76、161.50、143.36、129.47 kJ/mol。而且这些 N_8H_8 七元环状异构体,开环后的过渡态都分别有两个或者 3 个开环位置,也即是说开环后生成的构型并非所设想的每个 N 原子上都连接一个 H 原子的直链八氮烷构型,而是生成两个物质($N_4H_4 + N_4H_4 + N_6H_6 + N_2H_2 + N_3H_3 + N_5H_5$)或者 3 个不同的物质($N_3H_3 + N_2H_2 + N_3H_3$),这与在链状异构体中并未找到此稳定构型是一致的。

对于 N_8H_8 六元环状与链状间的异构化分析可知,异构体 G1、G2、G4 分别经过过渡态 TS-G1、TS-G2、TS-G4 转化为 C25-1、B3-3、B3-3 的过程的反应能垒分别为 159.46、166.80、118.50 kJ/mol。这里的异构化过程实际上都是六元环从不同位置开环的过程。G1 到 TS-G1 的过程中,异构体 G1 从 N^1-N^2 键处断裂,发生迁移的 H 原子到 N^8 的键长由 0.101 7 nm 增长到 0.167 0 nm,键鞍点 (BCP) 处的电荷密度由 0.336 8 a. u. 减小到 0.063 2 a. u., N^1-N^2 和 N^8-H 键断裂;TS-G1 到 C25-1 的过程中,发生迁移的 H 原子到 N^2 的键长由 0.108 9 nm 缩短到 0.101 5 nm,键鞍点 (BCP) 处的电荷密度由 0.274 4 a. u. 增加到 0.333 6 a. u., N^2-H 键形成,完成 $G1 \rightarrow TS-G1 \rightarrow C25-1$ 的互变异构过程。G2 到 TS-G2 的过程中,异构体 G2 从 N^3-N^5 键处断裂, H 原子发生迁移, N^3-N^5 和 N^2-H 键断裂;TS-G2 到 B3-3 的过程中, H 原子发生迁移, N^5-H 键形成,完成 $TS-G2 \rightarrow B3-3$ 的互变异构过程。开环及 H 原子发生迁移是完成 $G4 \rightarrow TS-G4 \rightarrow B3-3$ 的互变异构的主要因素。从几个异构体间相互转化的活化能看,反应能垒均较高,异构化的难度较大,这也说明它们能有各自存在的可能。

此外,异构体 G3、G5、G6、G7、G8、G9、G10、G11、G12、G13、G14、G15、G16、G17、G18、G19、G20 分别经过过渡态 TS-G3、TS-G5、TS-G6、TS-G7、TS-G8、TS-G9、TS-G10、TS-G11、TS-G12、TS-G13、TS-G14、TS-G15、TS-G16、TS-G17、TS-G18、TS-G19、TS-G20 开环,其活化能分别为 91.57、129.18、162.43、160.28、172.57、125.24、177.21、140.51、170.53、183.09、30.18、168.46、131.32、117.98、137.05、137.06、60.50 kJ/mol。而且这些异构体开环后的过渡态都分别有两个开环位置,也即是说开环后生成的构型并非所设想的每个 N 原子上都连接一个 H 原子的直链八氮烷构型,而是生成两个物质($N_4H_4 + N_4H_4 + N_6H_6 + N_2H_2 + N_3H_3 + N_5H_5 + N_3H_4 + N_5H_4$),这与在链状异构体中并未找到此稳定构型是一致的。

对于 N_8H_8 五元环状与链状间的异构化分析可知,异构体 L1、L2、L3 分别经过过渡态 TS-L1、TS-L2、TS-L3 开环,其活化能分别为 70.59、48.92、43.88 kJ/mol。从几个异构体间相互转化的活化能看,反应能垒均相对较低,异构化的较容易。而且这些异构体 L1、L2、L3 开环后的过渡态都分别有两个开环位置,也即是说开环后生成的构型并非所设想的每个 N 原子上都连接一个 H 原子的直链八氮烷构型,而是生成两个物质($N_3H_3 + N_5H_5 + N_4H_3 + N_4H_3$),这与在链状异构体中并未找到此稳定构型是一致的。

对于 N_8H_8 四元环状与链状间的异构化分析可知,异构体 M2、M5、M6 分别经过 TS-M2、TS-M5、TS-M6 转

化为 B3-2、B2-3、C25-1 的过程的反应能垒分别为 120.86、57.81、51.39 kJ/mol。这里的异构化过程实际上都是四元环从不同位置开环的过程。M2 到 TS-M2 的过程中,异构体 M2 从 N^3-N^4 键处断裂,发生迁移的 H 原子到 N^1 的键长由 0.101 6 nm 增长到 0.133 7 nm,键鞍点(BCP)处的电荷密度由 0.327 3 a. u. 减小到 0.144 9 a. u., N^3-N^4 和 N^1-H 键断裂;TS-M2 到 B3-2 的过程中,发生迁移的 H 原子到 N^4 的键长由 0.126 2 nm 缩短到 0.100 9 nm,键鞍点(BCP)处的电荷密度由 0.168 2 a. u. 增加到 0.335 0 a. u., N^4-H 键形成,完成 $M2 \rightarrow TS-M2 \rightarrow B3-2$ 的互变异构过程。开环及 H 原子发生迁移是完成 $M5 \rightarrow TS-M5 \rightarrow B2-3$ 、 $M6 \rightarrow TS-M6 \rightarrow C25-1$ 互变异构的主要因素。从几个异构体间相互转化的活化能看,M5 转化为 B2-3 的活化能最低,最容易发生;相反 M2 转化为 B3-2 的活化能较高,转化相对较困难。

此外,异构体 M1、M3、M4、M7 分别经过过渡态 TS-M1、TS-M3、TS-M4、TS-M7 开环,其活化能分别为 76.04、113.04、33.55、70.39 kJ/mol。而且这些异构体 M1、M3、M4、M7 开环后的过渡态都分别有两个开环位置,也即是说开环后生成的构型并非所设想的每个 N 原子上都连接一个 H 原子的直链八氮烷构型,而是生成两个物质($N_4H_3 + N_4H_5$ 、 $N_3H_3 + N_5H_5$ 、 $N_2H_3 + N_6H_5$),这与在链状异构体中并未找到此稳定构型是一致的。

对于 N_8H_8 三元环状与链状间的异构化分析可知,异构体 Y4、Y6 分别经过 TS-Y4、TS-Y6 转化为 C25-1、B2-2 的过程的反应能垒分别为 153.82、14.35 kJ/mol。这里的异构化过程实际上都是三元环从不同位置开环的过程。Y4 到 TS-Y4 的过程中,异构体 Y4 的 N^1-N^3 键键长分别从 0.146 4 nm 增长到 0.198 6 nm,其对应成键临界点的电荷密度由 0.276 5 a. u. 减小为 0.0847 a. u., N^1-N^3 键断裂,分别完成到 C25-1 的转化。同样 Y6 到 TS-Y6 的过程中,异构体 Y6 的 N^2-N^3 键键长从 0.147 5 nm 增长到 0.180 4 nm,其对应成键临界点的电荷密度由 0.274 4 a. u. 减小为 0.128 5 a. u., N^2-N^3 键断裂,完成到 B2-2 的转化。

此外,异构体 Y1、Y2、Y3、Y5 分别经过过渡态 TS-Y1、TS-Y2、TS-Y3、TS-Y5 开环,其活化能分别为 149.09、160.42、31.10、135.28 kJ/mol。而且这些异构体 Y1、Y2、Y3、Y5 开环后的过渡态都分别有 2 个开环位置,也即是说开环后生成的构型并非所设想的每个 N 原子上都连接一个 H 原子的直链八氮烷构型,而是生成 2 个物质($N_4H_5 + N_4H_3$ 、 $N_3H_2 + N_5H_6$),这与在链状异构体中并未找到此稳定构型是一致的。

3 结 论

采用 B3LYP 方法在 6-311++G(d,p) 基组水平上对 N_8H_8 环状异构体开环进行了构型优化,得到了 74 种可能的互变异构过渡态。通过对环状与链状的异构化分析可知,异构体 A1、A2、A3、A4、A5、A6、A8、A9、A10、A12、A16、A17、A18、A20、D1、D2、D3、D4、D5、D6、D7、D8、D9、D10、D11、D12、D13、D14、D15、D16、D17、D18、G3、G6、G7、G8、G9、G10、G11、G12、G13、G14、G15、G16、G17、G18、G19、G20、L1、L2、L3、M1、M3、M4、M7、Y1、Y2、Y3、Y5 开环后的过渡态都分别有 2 个或 3 个开环位置,也即是说开环后生成的构型并非所设想的每个 N 原子上都连接一个 H 原子的直链八氮烷构型,而是生成 2 个或 3 个不同的物质,这与在链状异构体中并未找到此稳定构型是一致的。而异构体 A7、A11、A13、A14、A15、A19、G2、G4、G5、M2、M5、M6、Y4、Y6 都能够转化为稳定性较高的链状异构体,这些异构体间的转化根据各自的反应活化能垒的高低而不同。其中六元环与链状的转化活化能较高,则它们之间的异构化难度较大;四元环与链状的转化活化能较低,则它们之间的异构化较容易。这与文献[9]的结论,即:六元环是 N_8H_8 环状异构体中最稳定的环,四元环是 N_8H_8 环状异构体中最不稳定的环是一致的。

参考文献:

- [1] FOLTZ M F, HOLTZ E V, ORNELLAS D, et al. The Solubility of (-CL-20 in Selected Materials [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, 19(4): 206-212
- [2] FRIED L E, MANAA M R, PAGORIA P F, et al. Design an synthesis of energetic materials[J]. Materials Research, 2001, 31(1): 291-295
- [3] SCHURATH U, SCHINDLER R N. Photolysis of hydrazine at 2062 Ang. in the presence of ethylene[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1970, 74(17): 188-194
- [4] ZHAO M, GIMARC B M. Strain Energies of (NH) n Rings, $n=3-8$ [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(3): 7497-7504
- [5] GLUKHOVTSEV M N, BACH R D, LLITER S. Single-Step and Multistep Mechanisms of Aromatic Nucleophilic Substitution of Halobenzenes and Halonitrobenzenes with Halide Anions; Ab Initio Computational Study [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1997, 62(2): 4036-4046
- [6] DAVID W B. High-level ab initio calculations on hydrogen-nitrogen compounds [J]. Thermochemistry of tetrazetidine N_4H_4 MolStruct(THEOCHEM), 2002, 19(1-3): 37-43
- [7] 毛双, 蒲雪梅, 李来才, 等. N_6H_6 结构和性质的理论研究[J]. 化学学报, 2006, 64(4): 14-29
- [8] 苏心桐, 李来才, 王欣, 等. N_8H_8 链状异构体结构与稳定性的理论研究[J]. 化学学报, 2007, 65(8): 19-75
- [9] 孙丽, 李来才, 王欣, 等. N_8H_8 环状异构体的结构与稳定性的理论研究[J]. 化学学报, 2008, 66(11): 19-75
- [10] REED A E, WEINHOLD F, CURTISS L A, et al. Natural bond orbital analysis of molecular interactions Theoretical studies of binary complexes of HF, H_2O , NH_3 , O_2 , F_2 , CO, and CO_2 with HF, H_2O and NH_3 [J]. Journal of Chemical Physics, 1986, 84(10): 687-705

Theoretical Study on the Tautomerism Isomers of N_8H_8

SUN Li

(Chongqing Engineering Technology Research Center for Development Information Management,
Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The open-loop isomers of ring- N_8H_8 have been optimized by a density function B3LYP method at 6-311 ++ G * * level, the configuration of some ring isomers generated after the open-loop is not assumed as each N atom is connected with one H atom of eight nitrogen straight-chain configuration, but generates two or three different substances. Some ring isomers can be translated into higher stable chain isomers, the translation between these isomers is different based on their activation energy, among which the activation energy of hexatomic ring N_8H_8 and its chain isomer N_8H_8 is higher and the isomerization between them is more difficult but the activation energy of four-membered-ring- N_8H_8 and its chain- N_8H_8 is lower, the isomerization between them is easier.

Key words: hydronitrogen compound; density functional theory(DFT); relative stability; transition state