

文章编号:1672-058X(2012)05-0085-07

$N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 环状结构 与性质的理论研究*

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 最稳定的环状构型分子,用等电子体-CH-基团逐个取代 N 原子后分别得到 32 种 $N_n(\text{CH})_{8-n}H_8$ ($n=0-7$) 的异构体,并进行了构型的优化;应用自然键轨道理论 NBO 和分子中的原子理论 AIM 分析了这些化合物成键特征和相对稳定性,G3MP2 方法计算了各异构体的能量及生成热;结果表明:N 原子孤对电子到相邻的碳氮键的超共轭作用是影响碳氮键长变化的主要因素;随着等电子体-CH-基团取代分子中氮原子的个数的增加,分子的生产热逐渐减小,而分子的能量将逐渐升高,且有很好的线性相关性。

关键词:氮氢化合物;密度泛函理论;能量;生成热

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。Hiskey 研究小组^[3]指出高氮含能化合物能量来源于它们非常高的生成热,因为高氮含能化合物中含有大量的 N-N 或 C-N 高能量化学键。近年来,关于氮氢化合物的研究越来越多,它们的构型参数、振动频率、裂解反应和生成热等方面引起了人们的普遍关注^[4-8]。对氮氢化合物研究,随着研究体系的增大, $(\text{NH})_n$ 化合物异构体的数量会越来越多,曾报道过 N_8H_8 环状异构体的结构与稳定性的理论研究情况^[9],现以 N_8H_8 环状异构体中相对稳定的 G19 为骨架,用等电子体-CH-基团逐个取代 N_8H_8 分子骨架中 N 原子,得到一系列新的化合物 $N_n(\text{CH})_{8-n}H_8$ ($n=0-7$),对其几何构型、稳定性、能量特性、生产热以及密度等进行计算,以期讨论随着氮原子的减少对分子结构、能量、生产热和密度的影响,最终目的是通过分子设计来寻找并调节稳定性与生成热这一矛盾,为设计新型含能物质的最佳方案提供理论依据。

1 计算原理和方法

采用密度泛函理论(DFT),在 B3LYP/6-311++G** 基组上计算,由于等电子体-CH-基团取代氮原子的个数及位置的不同,得到了 32 种 $N_n(\text{CH})_{8-n}H_8$ ($n=0-7$) 异构体。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 方法计算能量和各异构体在 298 K 时的生成热 $\Delta_f H_{(298\text{ K})}^\circ$,最后在 B3LYP/6-311++G** 水平下估算了 $N_n(\text{CH})_{8-n}H_8$ ($n=0-7$) 的摩尔体积及密

收稿日期:2011-08-28;修回日期:2011-10-10.

* 基金项目:重庆市教委自然科学基金资助项目(09JY029-038-2).

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

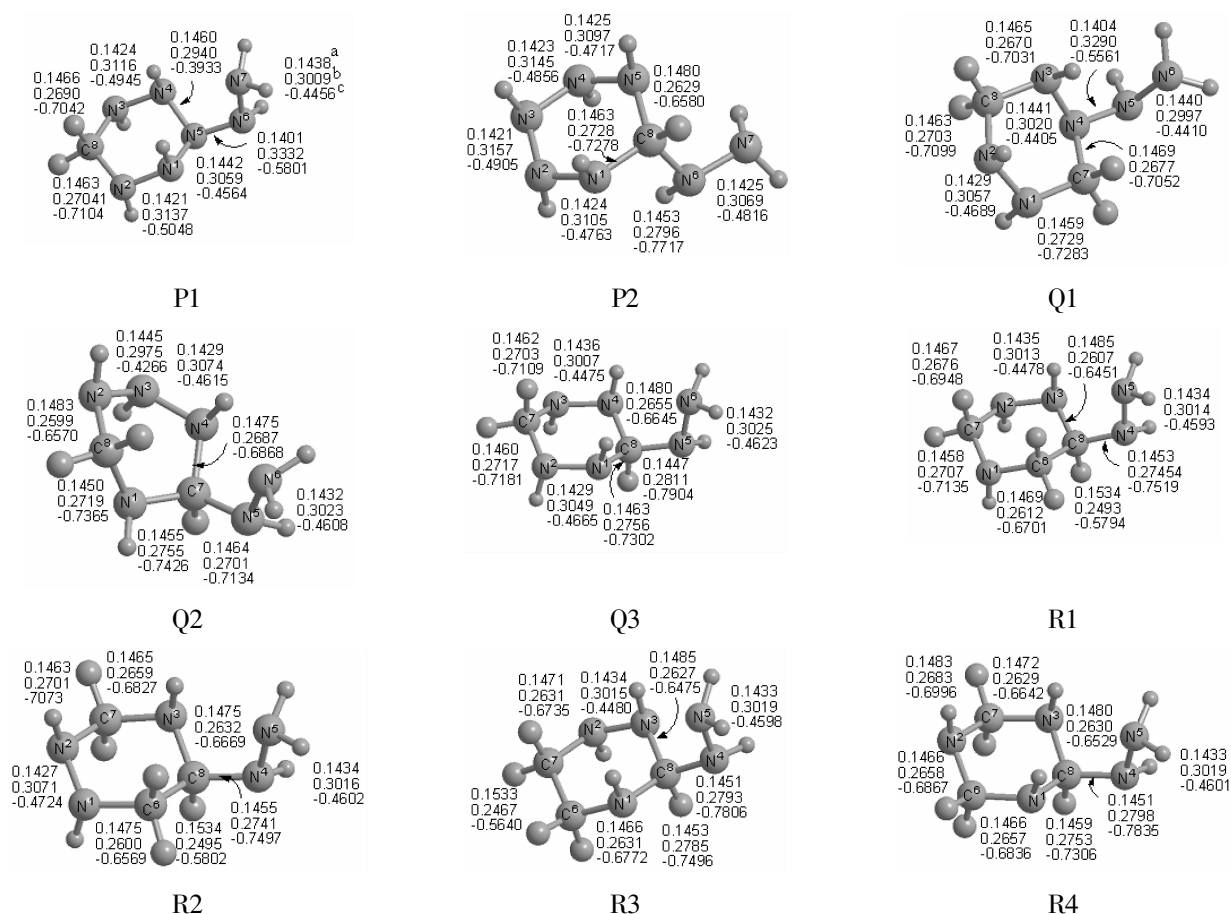
度,所有计算均采用 Gaussian 98 程序完成。

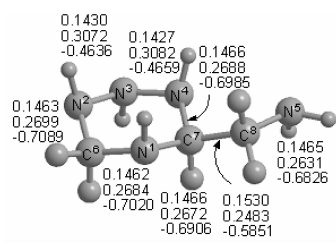
2 计算结果和讨论

2.1 几何构型分析

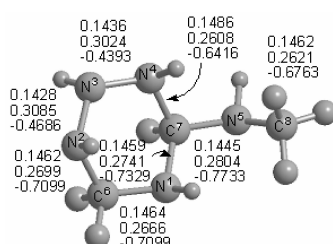
研究的 32 种 $N_n(CH)_{8-n}H_8$ ($n=0-7$) 异构体分为八类:P 类为等电子体-CH-基团取代 N_8H_8 稳定链状化合物中的一个氮原子,共 2 种;Q 类为取代 2 个氮原子,共 3 种,R 类为取代 3 个氮原子,共 6 种;S 类为取代 4 个氮原子,共 6 种;T 类为取代 5 个氮原子,共 7 种;V 类取代 6 个氮原子,共 4 种。W 类为取代 7 个氮原子,共 3 种,Z 类为 N 被等电子体-CH-基团全取代,仅有 1 种。经振动分析可知,这些异构体的振动频率均为正频率,表明这些异构体均为势能面上的稳定点。在几何构型的讨论中尤其关注了与离解有关的氮氮键长、碳氮键长、碳碳键长的变化。由图 1 中的主要 N-N 单键、C-N 单键、C-C 单键的数据可知,32 种异构体中 N-N 单键键长在 0.140 1~0.146 0 nm 之间,C-N 单键键长在 0.140 1~0.148 5 nm 之间,C-C 单键键长在 0.152 8~0.155 4 nm 之间;而标准 N-N、C-N、C-C 的键长分别为:0.145 0、0.147 0、0.154 0 nm;由此可以说优化所得的分子结构是合理。同时由图 1 中的结构数据还可以发现,存在着这样的趋势:对于相同类型的键,随着等电子体-CH-基团取代 N 原子数的增多,键长并没有明显变化;而显示出:N-N 键长 < C-N 键长 < C-C 键长,N=N 键长 < C=N 键长 < C=C 键长的变化,说明在 $N_n(CH)_{8-n}H_8$ ($n=0-7$) 系列分子中碳碳键是最弱的键,氮氮键比碳氮键成键更强。

图 1 列出了 32 种 $N_n(CH)_{8-n}H_8$ ($n=0-7$) 异构体的构型及其相应的构型参数、键鞍点电荷密度和电荷密度的拉普拉斯值。

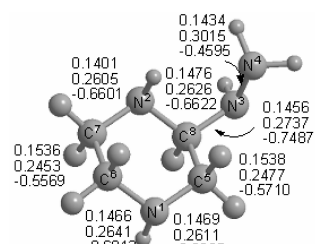




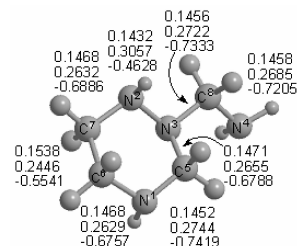
R5



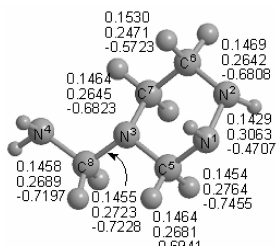
R6



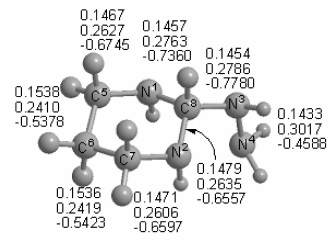
S1



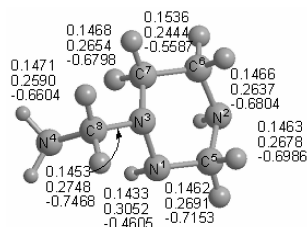
S2



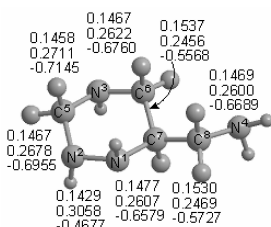
S3



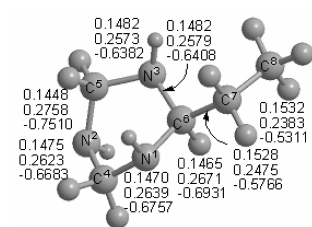
S4



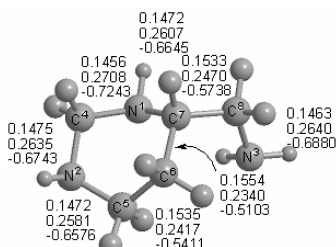
S5



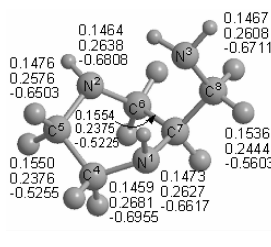
S6



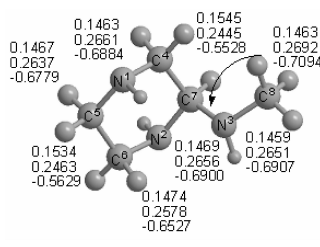
T1



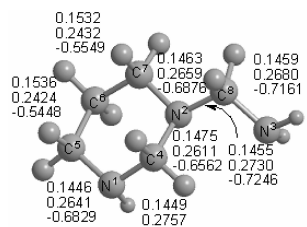
T2



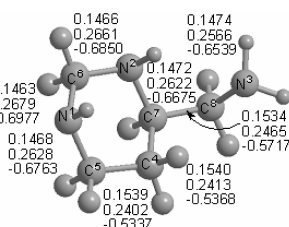
T3



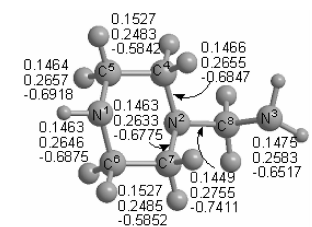
T4



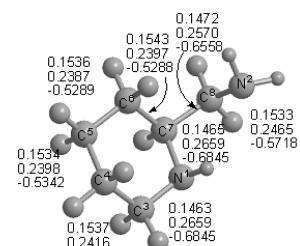
T5



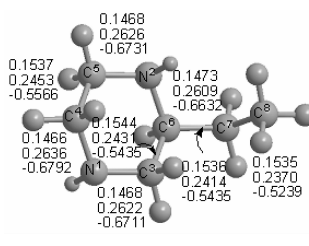
T6



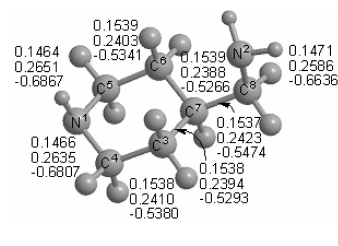
T7



V1



V2



V3

表 1 $N_n(CH)_{8-n}H_8$ ($n=0-7$) 异构体的能量、G3MP2 水平上的相对能、生成热及密度

Compound	$E_{B3LYP}/a. u.$	$E_{G3MP2}/a. u.$	$E_{rel}/(kJ/mol)$	$\Delta_f H^0_{(298.15 K)}/(kJ/mol)$	$\rho/(g/cm^3)$
G19	-442.587 399	-439.815 341	0.00	834.36	1.266
P2	-426.598 481	-423.883 237	0.00	605.8	1.386
P1	-426.574 226	-423.859 211	63.05	667.13	1.179
Q3	-410.589 913	-407.933 548	0.00	424.78	1.454
Q2	-410.583 626	-407.926 063	19.64	441.37	1.377
Q1	-410.569 009	-407.911 183	58.69	482.82	1.528
R4	-394.592 961	-391.993 037	0.00	212.34	1.535
R5	-394.568 171	-391.963 913	76.43	285.86	1.018
R3	-394.563 086	-391.960 437	85.56	296.61	1.360
R2	-394.563 609	-391.960 425	85.59	295.87	1.243
R6	-394.561 311	-391.959 661	87.59	303.84	0.989
R1	-394.562 449	-391.959 444	88.16	298.49	1.203
S4	-378.540 343	-375.992 779	0.00	156.01	1.250
S5	-378.537 6	-375.989 682	8.13	166.27	1.015
S2	-378.534 626	-375.987 237	14.54	174.57	1.251
S6	-378.536 761	-375.987 121	14.85	169.22	1.202
S1	-378.535 082	-375.986 448	16.61	171.48	1.231
S3	-378.533 775	-375.985 87	18.13	178.38	1.392
T6	-362.514 447	-360.019 191	0.00	26.78	1.193
T5	-362.510 459	-360.017 415	4.66	39.65	0.999
T1	-362.505 427	-360.014 168	13.18	52.45	1.070
T7	-362.506 27	-360.013 188	15.75	51.54	1.358
T4	-362.503 481	-360.011 514	20.15	58.64	1.229
T2	-362.501 902	-360.006 758	32.63	58.68	1.030
T3	-362.501 264	-360.005 896	34.89	59.84	1.244
V1	-346.466 642	-344.024 193	0.00	-43.36	1.008
V4	-346.463 988	-344.023 062	2.97	-34.27	1.302
V3	-346.462 852	-344.019 834	11.44	-33.35	0.968
V2	-346.455 745	-344.015 133	23.78	-12.11	1.097
W3	-330.418 326	-328.028 499	0.00	-113.31	1.198
W2	-330.412 526	-328.025 16	8.76	-95.4	1.147
W1	-330.410 568	-328.022 724	15.15	-89.95	0.966
Z1	-314.366 025	-312.031 548	0.00	-170.19	0.916

2.3 生成热

众所周知,基本热力学函数如生产热、焓和热容等是衡量高能材料爆炸性能的重要参数,对设计合成新型含能材料极为有用。含能材料爆炸性能的估算需要生成热的估算。作为含能材料,一些氮氢化合物标准生成热数据还缺少文献值或者不易查找,其标准生成热的估算不论在理论上还是实践中均具有重要意义。

采用 G3MP2 水平上计算 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 系列分子异构体在 298 K 时的生成热如表 1, 从中可以看出: 随着等电子体-CH-基团取代氮原子的个数的增加, 即 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 系列分子氮原子个数逐渐减少, 生产热逐渐减小, 与文献[14]的研究结论一致, 且当等电子体-CH-基团取代骨架 G19 异构体分子中的 6 个氮原子时, 即 V 类生成热开始出现负值, 它们已不具有含能材料的性质了。以分子的生成热对分子中氮原子的个数作图 (其中对有相同氮原子数的同分异构体取其平均值), 得图 3。由图 3 可知, 随着 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 系列分子中氮原子个数增加, $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 系列分子的生成热将逐渐增加, 从而进一步说明含 N 量越高, 含能材料分子的生产热越高。

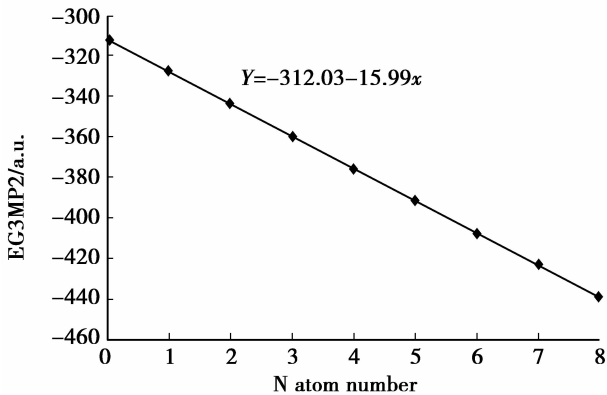


图 2 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 的能量与分子中氮原子个数的相关图

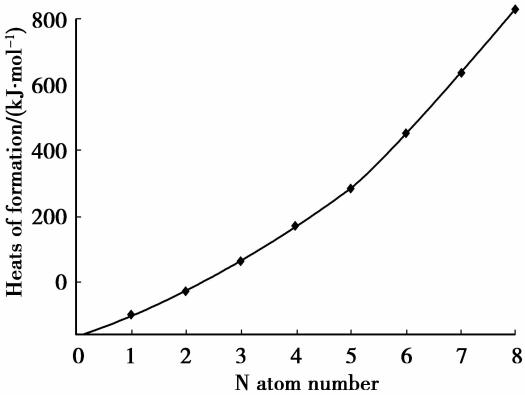


图 3 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 的生成热与分子中氮原子个数的相关图

2.4 密度

爆炸物的密度是影响其爆轰性能的重要因素, 计算所得 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 系列分子异构体的摩尔体积, 由密度公式: $\rho = M_T/V_{\text{mol}}$, 其中 M_T 为 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 系列分子异构体化合物的摩尔质量。由表 1 可知: 随着等电子体-CH-基团取代氮原子的个数的增加, 即 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 系列分子氮原子个数逐渐减少, 密度并没有明显的变化趋势。但总的来看是, 分子中含 N 量越高, 含能材料分子的密度越大。

3 结 论

对 32 种 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 系列分子环状异构体的结构与性质的理论研究综合分析可知, 环上 C-N 单键的 $n \rightarrow \sigma^*$ 作用, 使得 C-N 的 σ 反键轨道的电子密度增加, 从而导致这些键 C-N 单键的键长比环上其他 C-N 单键长的主要因素。AIM 计算的 N-N、C-N、C-C 单键的键鞍点电荷密度分析发现, 同一分子内键鞍点电荷密度与键长成反比关系, 即键鞍点的电荷密度越小, 相互作用越弱, 键长越长。G3MP2 方法计算了各异构体的能量及生成热, 结果表明, 随着等电子体-CH-基团取代氮原子的个数的增加, 即 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 系列分子氮原子个数逐渐减少, 生产热逐渐减小。就 32 种 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 系列分子异构体的稳定性及化合物的生产热而言: 随着等电子体-CH-基团取代氮原子的个数的增加, 即 $N_n(\text{CH})_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-7$) 系列分子中氮原子个数逐渐减少, 分子的总能量将逐渐升高, 稳定性减弱, 生产热也逐渐减小。分子中含 N 量越高, 含能材料分子的密度越大, 所以, NH 化合物有潜力作为一种能材料分子。

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] MY H V, HUYNH D, MICHAEL A, et al. Polyazido High-Nitrogen Compounds: Hydrazo- and Azo-1, 3, 5-triazine [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(7): 4924-4928
- [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, LAITER 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(12): 4036-4046
- [6] DAVID W B. High-level ab initio calculations on hydrogen-nitrogen compounds. Thermochemistry of tetrazetidine N_4H_4 [J]. MolStruct (THEOCHEM), 2002, 619(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): 14-20
- [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): 5975-5920
- [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): 5976-5982
- [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): 5687-5705
- [11] ZHOU G, PU X M, WONG N B, et al. Theoretical Investigation on the Replacement of CH Groups by N Atoms in Caged Structure $(CH)_8$ [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2006(11): 4107-4114

Theoretical Studies on the Structures and Properties of the Ring Isomers of $N_n(CH)_{8-n}H_8$ ($n=0-7$)

SUN Li

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

Abstract: With replacement of N atoms by -CH- groups one by one in the most stable ring isomer of N_8H_8 , thirty-two possible isomers of $N_n(CH)_{8-n}H_8$ ($n=0-7$) have been designed and optimized at 6-311 + G** level and by using B3LYP method of density functional theory. The natural bond orbital (NBO) theory and atoms in molecules (AIM) analysis are carried out to study the bonding nature and relative stabilities of these compounds. G3MP2 method is applied to calculating their energies and heats of formation. The result indicates that the hyperconjugation effect from lone pair electrons of the nitrogen atoms to adjacent C-N bonds is the major factor which caused the change of the C-N bond length. With the increase of replacement of the number of nitrogen atoms by isoelectronic species -CH- groups, the heats of formation of the isomers decrease gradually, but the energies increase gradually and linearly.

Key words: hydronitrogen compound; density functional theory (DFT); energy; heat of formation