

六硝基六氮杂异伍兹烷结构和性质的理论研究

张 骥 肖鹤鸣* 姬广富

(南京理工大学化学系 南京 210094)

摘要 用 *ab initio* 和 DFT 方法, 分别在 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 水平下全优化计算了高能量密度材料六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)的 $\alpha(\gamma)$, β 和 ϵ 型构象的分子几何构型、电子结构、IR 谱和 298 ~ 1000 K 温度下的热力学性质, 细致分析比较了两种方法和相关的实验结果. 理论计算几何参数与实验值相一致. 分子中 N—N 键较长, N—N 键 Mulliken 集居数较小, 预示该键为热解和起爆的引发键. 所得的 IR 谱形符合实验, 指纹区频率与实验的平均绝对差值小于 45 cm^{-1} . 由前线 MO 能级及其差值预示的热力学稳定性次序 [$\epsilon > \alpha(\gamma) > \beta$] 与实验排序相吻合.

关键词 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW), 密度泛函理论, 从头计算, 分子几何, 红外光谱, 热力学性质

Theoretical Studies on the Structures and Properties of Hexanitrohexaazaisowurtzitane

ZHANG Ji XIAO He-Ming* JI Guang-Fu

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

Abstract The molecular geometries, electronic structures, IR spectra and thermodynamic properties in 298 ~ 1000 K range of $\alpha(\gamma)$, β , and ϵ -conformations of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) have been calculated using *ab initio* and density functional theory (DFT) methods at HF/6-31G* and B3LYP/6-31G* level, respectively. The results obtained from the two methods have been carefully compared with each other and with the experimental data. The optimized parameters of geometry are in good accordance with the experimental values. Compared with the other bonds in HNIW, the bond lengths of N—N are longer and Mulliken population of N—N is smaller, which means that the N—N may be the initial bond in pyrolysis and explosion. The obtained IR spectra are also in good accordance with the experimental results and the average absolute difference is less than 45 cm^{-1} . The thermodynamic stability order [$\epsilon > \alpha(\gamma) > \beta$] predicted from frontier molecular orbital energies and their gaps is the same as that measured from experiments.

Keywords hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW), density functional theory (DFT), *ab initio* method, molecular geometry, IR spectra, thermodynamic property

六硝基六氮杂异伍兹烷(即 HNIW, 俗称 CL-20)是具有笼形结构的多环硝胺, 自 1987 年合成^[1]问世以来, 因能量密度特高, 热安定性较好, 应用和

潜在应用价值极大, 故一直是国内外高能材料研究领域关注的焦点^[1-10].

HNIW 由六个硝基连接到六氮杂异伍兹烷六个

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

收稿日期: 2001-02-02, 修回日期: 2001-03-19, 定稿日期: 2001-05-04, 中国工程物理研究院自然科学基金(9905330)资助项目
(Received February 2, 2001. Revised March 19, 2001. Accepted May 4, 2001)

桥氮原子上所构成(图1).取决于硝基相对于五元环和六元环的空间取向、晶格中分子的排列方式和晶胞内的分子数目,在常温常压下已获得 α 、 β 、 γ 和 ϵ 四种稳定晶型,其中 α 和 γ 具有相同气相分子结构、仅晶格堆积不同^[2]; ϵ 晶体密度最大,热安定性最好;在常压和一定温度下 α 、 β 和 ϵ 均可转化为 γ 晶型^[2].

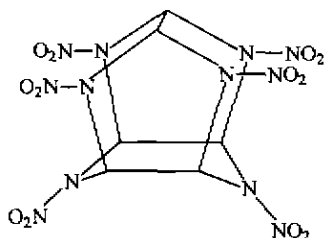


图1 六硝基六氮杂异伍兹烷的分子结构

Fig.1 The molecular structure of hexanitrohexaazaisowurtzitane

因HNIW分子较大,电子相关效应显著,高水平理论计算尤其是振动分析耗时大、在微机上难以实现,故相关理论研究迄今只局限于静态半经验MO计算^[4,5].我们曾对HNIW的 α 、 β 、 γ 和 ϵ 等构象作UHF-SCF-PM3热解反应计算,求得过渡态、活化能和位能曲线,揭示了均裂N—N键的热解反应活化能与撞击感度之间的规律性联系^[10].本文进一步以从头算(*ab initio*)和密度泛函理论(DFT)方法对HNIW分子的 $\alpha(\gamma)$ 、 β 和 ϵ 型构象作几何构型全优化、电子结构、振动分析和热力学性质计算,并联系实验事实对计算结果进行了细致的比较分析和讨论.

1 计算方法

考虑到HNIW不同构象间的结构和性质很接近,为寻求其异同,仅作Hartree-Fock水平的*ab initio*计算是不够的.而先前的研究已表明,包含电子相关的DFT-B3LYP方法结合6-31G*基组可给出与高水平MP2/6-31G*计算结果相当、很接近实验的气相结构和性质^[11-15].为此,本文以进行DFT-B3LYP/6-31G*计算为主,*ab initio*-HF/6-31G*计算仅作参考用.

HNIW的 $\alpha(\gamma)$ 、 β 和 ϵ 型构象分子的初始构型均由Hyperchem程序包^[16]构成,然后以Gaussian 98程序包^[17],用Bermey梯度法^[18]作HF/6-31G*和

B3LYP/6-31G*几何构型全优化计算.对优化所得稳定构型作振动分析,均无虚频,表明其对应势能面上极小点.根据统计热力学基本原理^[19]和校正后(校正因子为0.96)谐振频率,用自编程序求得在298 K至1 000 K温度范围的热力学函数.收敛精度均取程序内定值.全部计算在本室PIII微机和 α -工作站上完成.

2 结果和讨论

2.1 分子几何构型

图2示出HNIW的 $\alpha(\gamma)$ 、 β 和 ϵ 晶型气相分子构象的优化几何.为简洁计,同时为便于与实验数据相比较,以下主要报道 $\alpha(\gamma)$ 结果.表1列出其键长、键角和两面角的B3LYP/6-31G*和HF/6-31G*优化结果.表中还列出 γ 晶体的X衍射实验数据^[6].由表1可见,B3LYP计算键长通常均比实验值略长,HF计算值略短.对其中C—C和C—N键长,B3LYP和HF计算值均很接近实验值,绝对偏差多数低于0.001 nm.对由含较多孤对电子的原子所构成的N—O和N—N键,B3LYP的键长计算值多数明显比HF值更接近实验值,这归因于B3LYP方法包含了电子相关校正.由表1还可见,B3LYP和HF计算的键角、两面角彼此接近,对于键角,除C—N—N偏离实验值约3°外,其余键角偏差均小于1°,而对于两面角,除N(14)—N(2)—C(7)—C(10)和N(22)—N(5)—C(8)—C(6)偏离实验值约5°外,其余两面角偏差一般小于2°.

HNIW的 $\alpha(\gamma)$ 、 β 和 ϵ 型构象均由两个五元环(1,3-二硝基-1,3-二氮杂环戊烷)和一个六元环(1,4-二硝基-1,4-二氮杂环己烷)构成.船式六元环形成笼状底,两个五元环则居六元环之上并以C—C键相连(图1).由表1中B3LYP结果(参见图2)可见, $\alpha(\gamma)$ 型分子中两个五元环上的两面角C(8)—N(5)—C(3)—N(4)和C(7)—N(2)—C(1)—N(9)分别为-35.74°和38.73°,表明该两个五元环上的5个原子并不处于同一平面;但其上N(4)—C(6)—C(8)—N(5)和N(9)—C(10)—C(7)—N(2)两面角分别为-1.02°和-2.79°,即相关四原子近似共面,这一结果与实验事实相一致^[6].值得注意的是,表中组成NNO₂基团的4原子近似共面(相关两面角均接近180°或-180°),这表明N原子取sp²杂化.

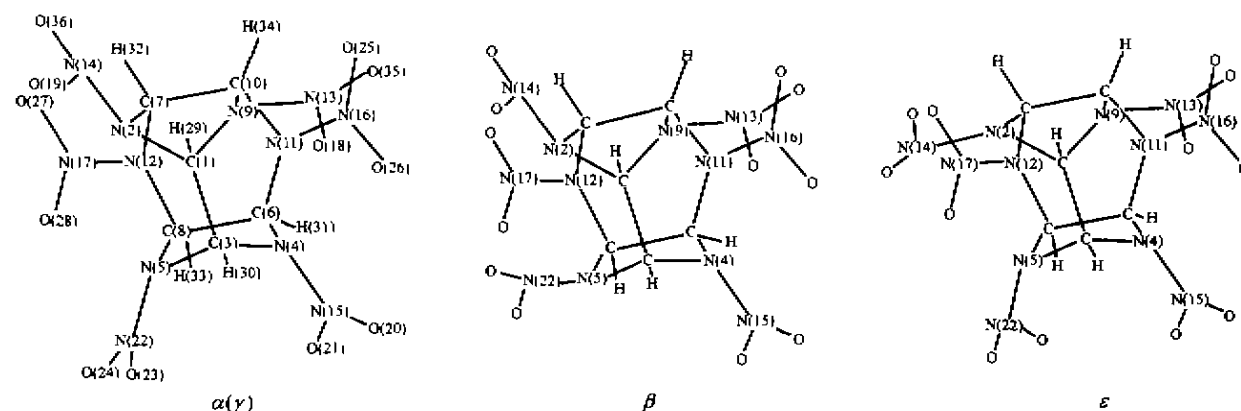


图2 HNIW的原子编号和各构象的优化几何示意

Fig. 2 Atomic number of HNIW and optimized geometries of conformations of HNIW

表1 HNIW $\alpha(\gamma)$ 的型构象的 B3LYP/6-31G* 和 HF/6-31G* 优化键长、键角和两面角*Table 1 Optimized bond lengths, bond angles and dihedral angles for $\alpha(\gamma)$ - conformations of HNIW at B3LYP/6-31G* and HF/6-31G* level

| 几何参数 | B3LYP | HF | γ 晶型 实验值 ^[6] | 几何参数 | B3LYP | HF | γ 晶型 实验值 ^[6] |
|-----------------|---------|---------|-----------------------------------|------------------|---------|---------|-----------------------------------|
| C(1)—N(2) | 0.145 7 | 0.144 6 | 0.145 1 | C(8)—H(33) | 0.108 6 | 0.107 1 | |
| C(1)—N(9) | 0.146 7 | 0.145 5 | 0.145 8 | N(9)—C(10) | 0.147 4 | 0.145 7 | 0.146 8 |
| C(1)—H(29) | 0.108 5 | 0.107 1 | | N(9)—N(13) | 0.139 6 | 0.135 5 | 0.137 0 |
| N(2)—C(7) | 0.148 2 | 0.146 6 | 0.148 4 | C(10)—N(11) | 0.144 2 | 0.143 6 | 0.143 9 |
| N(2)—N(14) | 0.144 0 | 0.138 3 | 0.144 6 | C(10)—H(34) | 0.108 7 | 0.107 2 | |
| C(3)—C(1) | 0.159 4 | 0.157 9 | 0.159 2 | N(11)—N(16) | 0.141 6 | 0.136 5 | 0.139 3 |
| C(3)—N(4) | 0.146 7 | 0.145 6 | 0.145 6 | N(12)—N(17) | 0.142 9 | 0.137 9 | 0.141 5 |
| C(3)—N(5) | 0.146 4 | 0.145 1 | 0.145 6 | N(13)—O(18) | 0.122 4 | 0.119 0 | 0.121 7 |
| C(3)—H(30) | 0.108 6 | 0.107 1 | | N(13)—O(35) | 0.122 2 | 0.118 7 | 0.121 1 |
| N(4)—C(6) | 0.147 5 | 0.146 1 | 0.147 7 | N(14)—O(19) | 0.121 9 | 0.118 7 | 0.120 7 |
| N(4)—N(15) | 0.143 8 | 0.138 0 | 0.142 4 | N(14)—O(36) | 0.121 8 | 0.118 5 | 0.120 6 |
| N(5)—C(8) | 0.147 1 | 0.145 7 | 0.146 4 | N(15)—O(20) | 0.121 9 | 0.118 6 | 0.120 2 |
| N(5)—N(22) | 0.143 3 | 0.137 7 | 0.140 4 | N(15)—O(21) | 0.121 7 | 0.118 5 | 0.120 9 |
| C(6)—C(8) | 0.158 9 | 0.157 3 | 0.157 2 | N(16)—O(25) | 0.121 8 | 0.118 6 | 0.121 0 |
| C(6)—N(11) | 0.143 8 | 0.143 3 | 0.143 4 | N(16)—O(26) | 0.122 0 | 0.118 7 | 0.121 0 |
| C(6)—H(31) | 0.108 7 | 0.107 2 | | N(17)—O(27) | 0.121 9 | 0.118 6 | 0.120 8 |
| C(7)—C(10) | 0.158 4 | 0.156 9 | 0.156 5 | N(17)—O(28) | 0.121 9 | 0.118 6 | 0.120 9 |
| C(7)—N(12) | 0.144 7 | 0.144 2 | 0.144 4 | N(22)—O(23) | 0.121 9 | 0.118 7 | 0.120 2 |
| C(7)—H(32) | 0.108 6 | 0.107 0 | | N(22)—O(24) | 0.121 9 | 0.118 6 | 0.121 7 |
| C(8)—N(12) | 0.145 0 | 0.144 4 | 0.145 2 | | | | |
| N(2)—C(1)—N(9) | 99.83 | 99.30 | 99.67 | C(10)—C(7)—H(32) | 113.13 | 112.10 | |
| N(9)—C(1)—C(3) | 113.07 | 112.81 | 112.92 | N(12)—C(7)—H(32) | 109.47 | 109.74 | |
| N(2)—C(1)—H(29) | 111.10 | 111.74 | | N(5)—C(8)—C(6) | 104.30 | 104.13 | 104.55 |
| N(2)—C(1)—C(3) | 110.40 | 110.88 | 110.86 | N(5)—C(8)—N(12) | 111.68 | 111.40 | 110.69 |
| N(9)—C(1)—H(29) | 111.28 | 111.46 | | N(5)—C(8)—H(33) | 109.91 | 110.92 | |
| N(4)—C(3)—C(1) | 108.67 | 108.59 | 107.73 | C(6)—C(8)—N(12) | 108.31 | 108.61 | 108.41 |
| N(5)—C(3)—N(4) | 104.02 | 103.07 | 104.27 | C(6)—C(8)—H(33) | 113.16 | 112.03 | |
| N(5)—C(3)—C(1) | 109.88 | 110.28 | 109.27 | N(12)—C(8)—H(33) | 109.43 | 109.64 | |
| C(1)—N(2)—C(7) | 107.25 | 107.70 | 106.87 | C(1)—N(9)—C(10) | 109.78 | 110.22 | 110.39 |
| C(1)—N(2)—N(14) | 114.94 | 116.20 | 113.33 | C(1)—N(9)—N(13) | 119.22 | 119.72 | 120.26 |
| C(7)—N(2)—N(14) | 115.82 | 117.48 | 112.06 | C(10)—N(9)—N(13) | 120.14 | 120.44 | 120.66 |
| N(15)—N(4)—C(3) | 116.33 | 118.12 | 117.41 | C(7)—C(10)—N(9) | 100.19 | 100.34 | 100.02 |
| C(3)—N(4)—C(6) | 107.38 | 108.03 | 107.66 | C(7)—C(10)—N(11) | 109.06 | 109.38 | 109.39 |
| C(6)—N(4)—N(15) | 116.90 | 118.47 | 116.30 | C(7)—C(10)—H(34) | 113.34 | 112.62 | |

续表 1

| 几何参数 | B3LYP | HF | γ 晶型 实验值 ^[6] | 几何参数 | B3LYP | HF | γ 晶型 实验值 ^[6] |
|-----------------------|--------|--------|-----------------------------------|-------------------------|---------|---------|-----------------------------------|
| N(22)—N(5)—C(3) | 116.48 | 117.90 | 118.02 | N(9)—C(10)—N(11) | 113.99 | 113.32 | 112.90 |
| C(3)—N(5)—C(8) | 107.22 | 107.75 | 107.66 | N(9)—C(10)—H(34) | 111.50 | 111.49 | |
| C(8)—N(5)—N(22) | 117.35 | 119.21 | 118.88 | N(11)—C(10)—H(34) | 108.65 | 109.46 | |
| N(4)—C(6)—C(8) | 104.01 | 103.75 | 104.07 | C(6)—N(11)—C(10) | 117.21 | 117.16 | 117.60 |
| N(4)—C(6)—N(11) | 110.97 | 110.66 | 110.06 | C(6)—N(11)—N(16) | 120.30 | 120.82 | 120.15 |
| N(4)—C(6)—H(31) | 110.08 | 111.01 | | C(10)—N(11)—N(16) | 120.49 | 120.91 | 119.90 |
| C(8)—C(6)—N(11) | 108.88 | 109.13 | 109.08 | C(7)—N(12)—C(8) | 116.48 | 116.77 | 116.77 |
| C(8)—C(6)—H(31) | 113.35 | 112.21 | | C(7)—N(12)—N(17) | 116.70 | 116.78 | 115.53 |
| N(11)—C(6)—H(31) | 109.46 | 109.94 | | C(8)—N(12)—N(17) | 116.83 | 116.89 | 113.98 |
| N(2)—C(7)—C(10) | 105.30 | 105.04 | 105.70 | N(2)—N(14)—O(19) | 115.94 | 116.28 | 117.00 |
| N(2)—C(7)—N(12) | 111.22 | 110.82 | 110.79 | N(2)—N(14)—O(36) | 116.15 | 116.72 | 115.84 |
| N(2)—C(7)—H(32) | 109.39 | 110.52 | | O(19)—N(14)—O(36) | 127.78 | 126.93 | 127.08 |
| C(10)—C(7)—N(12) | 108.29 | 108.52 | 108.39 | | | | |
| N(4)—C(6)—C(8)—N(5) | -1.02 | -1.32 | -1.16 | N(15)—N(4)—C(6)—C(8) | 112.13 | 117.01 | 114.54 |
| C(8)—N(5)—C(3)—N(4) | -35.74 | -35.98 | -34.16 | N(22)—N(5)—C(8)—C(6) | -110.86 | -114.89 | -116.09 |
| C(6)—N(4)—C(3)—N(5) | 35.06 | 35.12 | 33.30 | N(4)—N(15)—O(21)—O(20) | -176.16 | -177.46 | -175.70 |
| N(9)—C(10)—C(7)—N(2) | -2.79 | -2.23 | -2.18 | N(2)—N(14)—O(36)—O(19) | 175.70 | 176.96 | 176.61 |
| C(7)—N(2)—C(1)—N(9) | 38.73 | 38.62 | 38.41 | N(12)—N(17)—O(28)—O(27) | -176.58 | -177.11 | -178.68 |
| C(10)—N(9)—C(1)—N(2) | -42.30 | -41.74 | -41.91 | C(10)—C(7)—N(12)—C(8) | 58.08 | 57.00 | 57.55 |
| N(14)—N(2)—C(7)—C(10) | 107.00 | 110.24 | 105.58 | C(10)—N(11)—C(6)—C(8) | 56.49 | 56.04 | 57.54 |
| N(13)—N(9)—C(10)—C(7) | 171.87 | 173.45 | 174.23 | | | | |

* 键长/nm; 键角和两面角/(°); 键长和键角的实验值是由文献[6]直接给出的 X 衍射结果; 两面角的实验值是我们根据文献[6]中 X 衍射测得的 γ -HNIW 分子中非氢原子坐标计算得到的, 原文献[6]中无这些数据。

总之, 无论键长、键角和两面角, B3LYP 和 HF 优化结果均与实验良好相符, 且以 B3LYP 更优; 计算与实验的细微差别主要是由于环境不同; 前者针对气相孤立分子, 后者属晶体中分子; X 衍射不能给出 H 原子的正确定位, 而理论计算却可全面求得含 H 的几何参数。

参见图 2, $\alpha(\gamma)$, β 和 ϵ 型构象中六元环上的 2 个硝基的空间取向基本一致; 其主要差异在于两个五元环上的 4 个硝基相对于五元环的空间取向不同; $\alpha(\gamma)$ 分子中上五元环左边的硝基向内偏向于五元环, 其 NNO_2 面与五元环中(除顶部 C 外)4 原子面间夹角约为 107.00° , 右硝基向外偏离于五元环, 相应两平面间夹角约为 171.87° ; 下五元环上左、右两个硝基均向内偏向于五元环, 相应夹角分别为 -110.86° 和 112.13° , β 分子中上、下两个五元环各有一个硝基向内偏向和向外偏离于五元环, 相应夹角均分别为 109.09° 和 171.83° , 分子对称性较好, ϵ 分子中上五元环的 2 个硝基均向外偏离于五元环, 相应夹角分别为 172.22° 和 -172.22° ; 下五元环上的 2 个硝基均向内偏向于五元环, 相应夹角分别为 111.97° 和 -111.97° , 整个分子也呈现很好的对称性。仔细考察发现, 各构象五元环上硝基取向不同仅略微改变与该硝基相邻部分(尤其是环上)的几何参

数, 对其余部分几无影响。

我们还着重考察了 HNIW 分子中 6 个 NNO_2 基中的 N—N 键键长, 由表 1 中 B3LYP 结果可见, $\alpha(\gamma)$ 分子的 N—N 键键长为 $0.1396 \sim 0.1440$ nm, 比通常硝胺中 N—N 键(约 0.136 nm)都长, 此外, $\alpha(\gamma)$ 分子中的 C(3)—C(1), C(6)—C(8) 和 C(7)—C(10) 的键长分别为 0.1594 , 0.1589 和 0.1584 nm, 均高于 sp^3 C—C 单键键长(0.154 nm), 尤以连接两个五元环的 C(3)—C(1) 键最长, 这些结果对于探讨引发热解和起爆是有参考价值的, 下面还将结合化学键的 Mulliken 集居数分析加以深究。

2.2 原子净电荷和键集居数

表 2 和表 3 分别给出由 Mulliken 集居数分析所给出的原子上的净电荷和键集居数, 由表 2 可见, 尽管 B3LYP/6-31G* 计算的原子净电荷的绝对值均小于对应的 HF/6-31G* 计算值, 但二者给出了较一致的电荷分布结果; 所有 C 和 H 原子均带正电荷; O 原子均带负电荷; NO_2 基中 N 均带正电荷, 五元和六元环上的 N 均带负电荷, 此外, β 和 ϵ 分子中电荷分布与 $\alpha(\gamma)$ 分子类似; 环上硝基取向的不同仅改变与该硝基相邻部分(尤其是环上)原子电荷的绝对值, 对分子中其它原子上电荷影响很小。

表2 B3LYP/6-31G*和HF/6-31G*水平下HNIW的 $\alpha(\gamma)$ 构象分子中原子上净电荷Table 2 Net atomic charges for $\alpha(\gamma)$ -conformations of HNIW at B3LYP/6-31G* and HF/6-31G* level

| 原子 | B3LYP | HF | 原子 | B3LYP | HF | 原子 | B3LYP | HF |
|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| C(1) | 0.114 | 0.206 | N(13) | 0.675 | 0.877 | O(25) | -0.377 | -0.469 |
| N(2) | -0.301 | -0.478 | N(14) | 0.674 | 0.870 | O(26) | -0.385 | -0.476 |
| C(3) | 0.083 | 0.147 | N(15) | 0.662 | 0.864 | O(27) | -0.375 | -0.463 |
| N(4) | -0.315 | -0.509 | N(16) | 0.691 | 0.916 | O(28) | -0.374 | -0.461 |
| N(5) | -0.277 | -0.470 | N(17) | 0.684 | 0.887 | H(29) | 0.263 | 0.342 |
| C(6) | 0.091 | 0.199 | O(18) | -0.389 | -0.474 | H(30) | 0.274 | 0.362 |
| C(7) | 0.071 | 0.158 | O(19) | -0.369 | -0.459 | H(31) | 0.277 | 0.365 |
| C(8) | 0.080 | 0.171 | O(20) | -0.367 | -0.456 | H(32) | 0.277 | 0.360 |
| N(9) | -0.292 | -0.488 | O(21) | -0.357 | -0.448 | H(33) | 0.273 | 0.356 |
| C(10) | 0.130 | 0.240 | N(22) | 0.656 | 0.858 | H(34) | 0.259 | 0.337 |
| N(11) | -0.287 | -0.547 | O(23) | -0.365 | -0.455 | O(35) | -0.388 | -0.467 |
| N(12) | -0.281 | -0.482 | O(24) | -0.369 | -0.457 | O(36) | -0.368 | -0.456 |

表3 B3LYP/6-31G*水平下HNIW的 $\alpha(\gamma)$, β 和 ϵ 型分子中部分化学键的Mulliken集居数Table 3 Mulliken population of some bonds in $\alpha(\gamma)$, β and ϵ -conformations of HNIW at B3LYP/6-31G* level

| 化学键 | 集居数 $\alpha(\gamma)$ | 化学键 | 集居数 $\alpha(\gamma)$ | 化学键 | 集居数 | | |
|------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|------------------|---------|------------|
| | | | | | $\alpha(\gamma)$ | β | ϵ |
| C(1)—N(2) | 0.206 2 | C(8)—N(12) | 0.217 8 | N(2)—N(14) | 0.165 6 | 0.163 9 | 0.162 4 |
| C(1)—N(9) | 0.203 0 | N(5)—C(8) | 0.200 0 | N(4)—N(15) | 0.160 2 | 0.163 9 | 0.158 6 |
| N(2)—C(7) | 0.182 2 | N(9)—C(10) | 0.200 9 | N(5)—N(22) | 0.161 1 | 0.159 4 | 0.158 6 |
| C(6)—N(11) | 0.229 8 | C(10)—N(11) | 0.222 5 | N(9)—N(13) | 0.157 9 | 0.159 4 | 0.162 4 |
| C(7)—N(12) | 0.223 4 | C(7)—C(10) | 0.280 9 | N(11)—N(16) | 0.161 1 | 0.161 0 | 0.159 9 |
| C(3)—N(4) | 0.198 4 | C(6)—C(8) | 0.278 5 | N(12)—N(17) | 0.165 0 | 0.161 0 | 0.159 9 |
| C(3)—N(5) | 0.206 5 | C(3)—C(1) | 0.250 1 | | | | |
| N(4)—C(6) | 0.192 5 | | | | | | |

由表3可见,在 $\alpha(\gamma)$ 型分子中,与其它键的电子集居数相比,以 NNO_2 基中N—N键的最小,在 β 和 ϵ 型分子中亦然.这预示该键强度较弱,在热解或撞击下可能最易断裂.这与我们先前研究硝基化合物的热解机理和撞击感度所导致的结论相符^[20~25],也与近期揭示HNIW热解引发反应步骤为N—N键均裂的结论一致^[10].参见图2和表3中 $\alpha(\gamma)$, β 和 ϵ 构象分子中N—N键的集居数,还可进一步判别, $\alpha(\gamma)$, β 和 ϵ 型构象分子的热解引发反应可能分别始于N(9)—N(13), N(5)—N(22)[或N(9)—N(13)]和N(5)—N(22)[或N(4)—N(15)]的断裂.此外,从表3可见,在HNIW的3个C—C键中,以连接2个五元环的C(3)—C(1)键的电子集居数最小,表明该键相对较弱,这与上述C—C键长计算结果一致,也对深入探讨热解机理有助.

计算所得B3LYP/6-31G*水平下的 $\alpha(\gamma)$, β 和 ϵ 型构象分子的偶极矩分别为 5.63×10^{-30} , 1.99×10^{-30} 和 $8.33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$;在HF/6-31G*水平下的相应值分别为 5.92×10^{-30} , 1.49×10^{-30} 和 $9.44 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.尽管数值略有不同,但是平行一致

的.由此推断 ϵ 的分子极性最强, $\alpha(\gamma)$ 次之, β 最弱,此结果对理解HNIW各构象的溶剂效应有助.

2.3 分子总能量和前线轨道能级

表4列出HNIW各构象在B3LYP/6-31G*和HF/6-31G*水平下的分子总能量(E_t)、前线轨道能级(E_{HOMO} 和 E_{LUMO})及其差值(ΔE).由表4可见,各构象的B3LYP计算值 E_t 比对应的HF计算值低得多(平均约低9.678 Hartree).而且,两种方法导致不同的分子总能量大小排序:按B3LYP结果,总能量排序为 $\epsilon > \alpha(\gamma) > \beta$;按HF的 E_t 结果,则为 $\alpha(\gamma) > \epsilon > \beta$.由此可见,对电子相关效应显著的HNIW分子,必须进行超HF计算方能求得较可靠的总能量,进而才能判别其热力学稳定性.

考察表4,发现B3LYP/6-31G*计算各构象分子的 E_{HOMO} 均高于对应的HF/6-31G*计算值, E_{LUMO} 结果却相反,故HF计算能级差 ΔE (约0.42 Hartree)均明显大于对应的B3LYP计算值(约0.21 Hartree).众所周知,化合物的 E_{HOMO} 越高, ΔE 越小,则稳定性越差.表4给出B3LYP和HF计算的HNIW各构象的 E_{HOMO} 的排序均为: $\beta > \alpha(\gamma) > \epsilon$, ΔE 的排

序均为 $\epsilon > \alpha(\gamma) > \beta$, 且彼此差值较大[唯一例外是 $\alpha(\gamma)$ 构象 B3LYP 计算 ΔE 稍大于 β 的 ΔE , 但其 E_{HOMO} 差值达 8.59 kJ/mol], 故由此可判别它们的热

力学稳定性次序为: $\epsilon > \alpha(\gamma) > \beta$, 这与 HNIW 各晶型的热力学稳定性实验排序^[2]相一致.

表 4 HNIW 不同构象的分子总能量 (E_t)、前线轨道能级 (E_{HOMO} , E_{LUMO}) 及其差值 (ΔE) (单位: Hartree)

Table 4 Total energies (E_t), frontier molecular orbital energies (E_{HOMO} , E_{LUMO}) and their gaps (ΔE) for various conformations of HNIW (unit: Hartree)

| 构象 | B3LYP/6-31G* | HF/6-31G* | B3LYP/6-31G* | | | HF/6-31G* | | |
|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|------------|
| | E_t | E_t | E_{HOMO} | E_{LUMO} | ΔE | E_{HOMO} | E_{LUMO} | ΔE |
| $\alpha(\gamma)$ | -1 791.181 321 9 | -1 781.501 371 1 | -0.325 15 | -0.110 96 | 0.214 19 | -0.485 60 | 0.064 44 | 0.421 16 |
| β | -1 791.183 124 0 | -1 781.506 292 1 | -0.321 88 | -0.107 75 | 0.214 13 | -0.476 75 | 0.067 01 | 0.409 74 |
| ϵ | -1 791.180 578 0 | -1 781.503 530 5 | -0.327 48 | -0.110 15 | 0.217 33 | -0.488 29 | 0.063 20 | 0.425 09 |

2.4 红外光谱和热力学性质

文献[7~9]报道了 HNIW 的 α , β , γ 和 ϵ 四种晶体的 IR 谱实验结果. 这里仅列出 $\alpha(\gamma)$ 型构象分子在 B3LYP/6-31G* 全优化几何构型基础上进行简正振动分析求得的 IR 频率和强度. 由于 B3LYP/6-31G* 计算所得频率平均比实验值约大 4.0%^[26, 27], 故以校正因子 0.96 进行校正. 校正后的 IR 频率和强度示于图 3. 比较图 3 和实验结果^[7~9], 发现两者相一致; 如在 1 321.6~1 362.1 cm^{-1} 之间存在 NNO_2 对称伸缩振动, 在 1 615.8~1 653.6 cm^{-1} 之间存在 NNO_2 不对称伸缩振动; 在 700~1 200 cm^{-1} 左右的指纹区内出现一系列复杂的峰形, 它们是区别 HNIW 各晶型的特征峰^[7~9]. 此外, C-H 伸缩振动出现在 3 071.7~3 096.2 cm^{-1} 处. 表 5 列出指纹区内 $\alpha(\gamma)$ 型构象分子的 B3LYP/6-31G* 水平下 IR 特征峰频率计算值以及 γ 晶型的相应实验值. 由表 5 可见, 计算值和实验值之间的平均绝对差值在 45 cm^{-1} 左右, 这反映了固态效应对 HNIW 的 IR 谱特征峰的影响.

表 5 HNIW 的 $\alpha(\gamma)$ 型构象分子指纹区内 (700~1200 cm^{-1}) 的 IR 特征峰频率 (cm^{-1}) *

Table 5 Characteristic IR peaks (cm^{-1}) in fingerprint region (700~1200 cm^{-1}) for $\alpha(\gamma)$ -conformations of HNIW

| $\alpha(\gamma)$ 构象分子 (B3LYP/6-31G*) | γ 晶型 (实验值) | $\alpha(\gamma)$ 构象分子 (B3LYP/6-31G*) | γ 晶型 (实验值) |
|---|----------------------|---|----------------------|
| 742.2 (83) | 719.5 | 956.6 (60) | 958.8 |
| 806.7 (60) | 755.8 | 995.3 (270) | 1 043.8 |
| 852.6 (182) | 831.7 | 1 015.1 (142) | 1 080.4 |
| 909.1 (121) | 858.3 | 1 046.3 (91) | 1 106.1 |
| 920.7 (248) | 879.2 | 1 063.8 (107) | 1 153.0 |
| 937.7 (163) | 909.4 | 1 132.5 (71) | 1 180.4 |

* 括号内为振动强度 (单位: $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$); 实验值取自文献[8, 9].

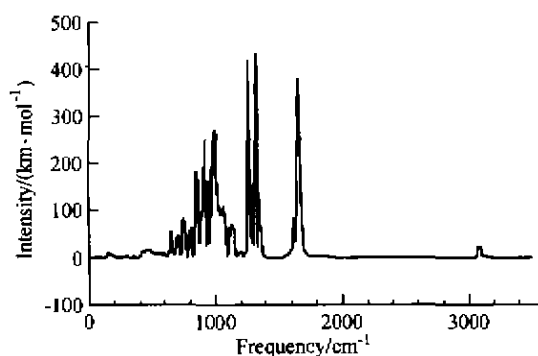


图 3 HNIW 的 $\alpha(\gamma)$ 型构象分子的 B3LYP/6-31G* 计算红外光谱 IR (校正系数为 0.96)

Fig. 3 Calculated IR for $\alpha(\gamma)$ -conformations of HNIW at B3LYP/6-31G* level (scaled by a factor 0.96)

由 B3LYP/6-31G* 水平的校正后 IR 频率, 基于统计热力学求得 $\alpha(\gamma)$ 型构象分子在 298~1000 K 温度范围的热力学性质 (见表 6): 标准摩尔焓 (H_m°), 标准摩尔恒压热容 ($C_{p,m}^\circ$) 和标准摩尔熵 (S_m°). 由表 6 可见, 随温度升高, 各热力学函数计算结果均增大. 这是由于温度较低时对热力学量的贡献主要来自分子的平动和转动, 振动的影响很小, 但当温度升高时, 分子振动的贡献增大, 故使热力学函数值增大. 此外, $C_{p,m}^\circ$ 和 S_m° 的增幅随温度的升高逐渐减小; 而 H_m° 的增幅随温度升高逐渐增大. 由不同温度下的 $C_{p,m}^\circ$ 经拟合求得 $\alpha(\gamma)$ 构象在 298~1000 K 温度范围的热容-温度函数关系:

$$C_{p,m}^\circ = 48.172 + 1.3177T - 0.0006T^2$$

该式和各热力学量对深入研究 HNIW 的其它物理、化学和爆炸性质有助.

表 6 HNIW 的 $\alpha(\gamma)$ 型化合物在 B3LYP/6-31G⁺ 水平下的热力学性质

Table 6 Calculated thermodynamic properties of $\alpha(\gamma)$ -HNIW at B3LYP/6-31G⁺ level

| T(K) | $C_{p,m}^{\circ}$ | S_m° | H_m° |
|---------|-------------------|---------------|---------------|
| 298.2 | 379.66 | 702.60 | 64.97 |
| 400.0 | 478.26 | 828.39 | 108.81 |
| 500.0 | 555.49 | 943.78 | 160.67 |
| 600.0 | 614.53 | 1 050.52 | 219.30 |
| 700.0 | 659.36 | 1 148.77 | 283.10 |
| 800.0 | 693.74 | 1 239.16 | 350.83 |
| 900.0 | 720.51 | 1 322.48 | 421.59 |
| 1 000.0 | 741.69 | 1 399.53 | 494.74 |

References

- Nielsen, A. T. *NWC-TP-8 020*, 1989.
- Foltz, M. F.; Coon, C. L.; Garcia, F.; Nichols, A. L. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 1994, 19, 19.
- Ou, Y.-X.; Wang, C.; Pan, Z.-L.; Chen, B.-R. *Energetic Materials*, 1999, 7(3), 100 (in Chinese).
- Li, L.-C.; Yang, C. *Sichuan Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1997, 20(3), 71 (in Chinese).
- Wen, Z.; Tian, S.-H.; Zhao, P.-J.; Xu, Z.-L.; Tian, A.-M. *Energetic Materials*, 1999, 7(3), 110 (in Chinese).
- Ou, Y.-X.; Jia, H.-P.; Chen, B.-R.; Xu, Y.-J.; Wang, C.; Pan, Z.-L. *Acta Chim. Sinica*, 1999, 57, 431 (in Chinese).
- Zhao, X.-Q. *Acta Armamentari*, 1995, 4, 21 (in Chinese).
- Foltz, M. F. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 1994, 19, 63.
- Holtz, E. V.; Omellas, D.; Foltz, M. F. *Propellants Explos., Pyrotech.*, 1994, 19, 206.
- Zhang, J.; Xiao, H.-M.; Gong, X.-D.; Li, J.-S. *Energetic Materials*, 2000, 8(4), 149 (in Chinese).
- Chen, Z.-X.; Xiao, J.-M.; Xiao, H.-M.; Chui, Y.-N. *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, 8062.
- Xiao, H.-M.; Chen, Z.-X. *The Modern Theory for Tetrazole Chemistry*, Science Press, Beijing, 2000 (in Chinese).
- Xiao, H.-M.; Chen, Z.-X. *Acta Chim. Sinica*, 1999, 57, 1206 (in Chinese).
- Zhang, J.; Xiao, H.-M.; Gong, X.-D. *J. Phys. Org. Chem.*, in press.
- Zhang, J.; Xiao, J.-J.; Xiao, H.-M. *Int. J. Quant. Chem.*, revised.
- Hyperchem., Release 4.5 for Windows*, Hypercube, Inc., Gainesville, 1995.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.*, 1982, 3, 214.
- Hill, T. L. *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1960.
- Xiao, H.-M. *The Molecular Orbital Theory of Nitro Compounds*, National Defense Industry Press, Beijing, 1993 (in Chinese).
- Fan, J.-F.; Xiao, H.-M. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1996, 365, 225.
- Xiao, H.-M.; Fan, J.-F.; Gong, X.-D. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 1997, 22, 360.
- Xiao, H.-M.; Li, Y.-F. *Banding and Electronic Structures of Metal Azides - Sensitivity and Conductivity*, Science Press, Beijing, 1996 (in Chinese).
- Xiao, H.-M.; Fan, J.-F.; Gu, Z.-M.; Dong, H.-S. *Chem. Phys.*, 1998, 226, 15.
- Fan, J.-F.; Xiao, H.-M.; Gu, Z.-M.; Dong, H.-S. *J. Phys. Org. Chem.*, 1998, 11, 177.
- Finley, J. W.; Stephens, P. J. *Theochem.*, 1995, 357, 225.
- Wong, M. W. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 256, 391.

(Ed. XIE Hui-Qin)

(ZHENG Guo-Cheng)