

文章编号: 1006-9941(1999)03-0110-05

六硝基六氮杂异伍兹烷分子构型的理论研究

文忠¹, 田双河², 赵鹏骥¹, 徐志磊¹, 田安民²

(1. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900;

2. 四川大学化学学院, 四川 成都 610064)

摘要: 本文用半经验 AM1 方法优化了六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)的几何构型,进行了振动频率计算与分析。针对 -NO_2 强吸收频率的归属进行了讨论,并与实验测得的红外光谱作了比较。由集居数分析讨论了分子结构的稳定性,用自然键轨道方法和键级判定法分析了 $\text{N}-\text{NO}_2$ 的成键特征。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW); AM1; 红外光谱; 含能材料

中图分类号: O641

文献标识码: A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)是一种具有立体笼状结构的高能量密度材料,其笼状结构紧凑,对称性高,是迄今为止密度和能量最高的单质炸药,理论密度高达 $2.055\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (HMX 为 $1.90\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$),实验测得 HNIW 的能量输出比 HMX 高约 14%,又因为热安定性好,具有很大的潜在应用价值^[1,2]。

因此,研究 HNIW 的分子结构特征具有重要意义。我们从分子的红外吸收光谱着手研究分子的特性基团振动情况,并通过振动分析从理论上确证分子的稳定构型。HNIW 由两个五元环和一个六元环组成,六个桥氮原子上各连有一个硝基,其六元环底座构象为船式,由于各硝基的空间取向不同,决定了它具有多种不同的构型,实验也证明了这一点,已在常温常压下合成了四种晶型,并测得四种晶型的红外光谱^[3]。我们通过建立理论构型,对 HNIW 骨架振动吸收频率和 $\text{N}-\text{NO}_2$ 的强吸收频率进行分析,确定构型的稳定性,进而讨论其分子结构与性质。

2 计算

计算采用了 GAUSSIAN94 程序,首先建立 HNIW

的理论构型(原子编号见图1),并对构型进行了调整,在作了分子力学几何优化后,再用半经验 AM1 方法对该构型进行优化和振动频率计算。

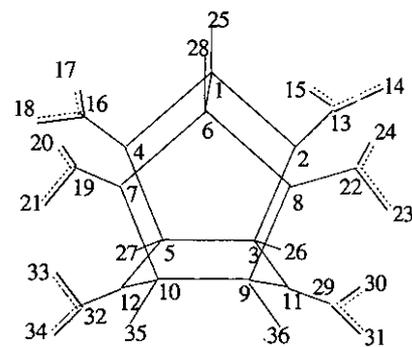


图1 六硝基六氮杂异伍兹烷的原子编号

Atom numbering of hexanitrohexaazaisowurtzitane

3 结果与讨论

3.1 构型分析

通过振动频率计算表明,最小频率为正值,且力常数矩阵本征值也为正值,表明优化后构型处于能量超曲面的极小点,说明了计算得到的优化构型可能为稳定构型,将优化后的构型参数与文献[4]中的构型参数作了比较。

计算所得部分键长、键角、二面角列于表1, C-H、C-C、N-N、C-N、N-O 键对应的重叠集居数列于表2。

收稿日期: 1999-04-19 修回日期: 1999-06-15

基金项目: 自然科学基金资助项目(29873029)

作者简介: 文忠(1971-),男,四川射洪人,从事材料化学及计算机模拟研究。

表 1 键长、键角、二面角

Table 1 Bond length, bond angle and dihedral angle of HNIW

原子-原子	键长/Å	原子-原子-原子	键角/(°)	原子-原子-原子-原子	二面角/(°)
C2 - N1	1.485	C1 - N2 - C3	105.34	C3 - N2 - C1 - N4	-40.3
C6 - C1	1.616	N2 - C1 - N4	102.54	C5 - N4 - C1 - N2	44.6
N13 - N2	1.422	N2 - C1 - C6	109.37	C3 - N2 - C1 - C6	81.5
N22 - N8	1.402	N8 - C9 - N11	116.13	N7 - C6 - C1 - N2	-116.3
N29 - N11	1.418	C1 - N2 - N13	117.66	N8 - C6 - C1 - N2	-1.9
C3 - C2	1.569	N2 - N13 - O14	117.11	N11 - C9 - N8 - C6	90.2
N11 - C9	1.467	N2 - N13 - O15	117.33	C10 - N7 - C6 - N8	-34.9
O14 - N13	1.196	N2 - C1 - H25	113.17	N22 - N8 - C6 - N7	-180.6
C25 - H1	1.134	N2 - C3 - H26	111.99	N13 - N2 - C1 - N4	93.9
		C1 - C6 - H28	107.11	O14 - N13 - N2 - C1	31.3
		C9 - N11 - N29	119.79	O15 - N13 - N2 - C1	-152.4
		N11 - N29 - O30	117.11	N16 - N4 - C1 - N2	-180.6
		N11 - N29 - O31	116.67	O17 - N16 - N4 - C1	25.7
				O18 - N16 - N4 - C1	-158.0
				O20 - N19 - N7 - C6	31.3
				N19 - N7 - C6 - N8	93.9

表 2 重叠集居数

Table 2 Overlap populations

C - C		C - N		N - O		C - H		N - N	
C1 - C6	0.29	C1 - N4	0.25	N13 - O14	0.31	C1 - H25	0.35	N7 - N19	0.17
C9 - C10	0.30	C1 - N16	-0.01	N13 - O15	0.31	C6 - H28	0.35	N4 - N16	0.20
C3 - C5	0.31	C5 - N16	-0.01	N16 - O17	0.31	C3 - H26	0.35	N2 - N13	0.17
C1 - C5	-0.038	C3 - N11	-0.012	N16 - O18	0.31	C5 - H27	0.36	N8 - N22	0.20
C1 - C3	-0.031	C6 - N7	0.26	N19 - O20	0.31	C9 - H36	0.35	N11 - N29	0.18
C6 - C10	-0.031	C6 - N8	0.26	N19 - O21	0.31	C10 - H35	0.35	N12 - N32	0.18
C6 - C9	-0.038	C9 - N8	0.25	N22 - O23	0.31	C9 - H35	-0.026	N2 - N11	-0.012
C3 - C9	-0.031	C10 - N7	0.24	N22 - O24	0.31	C10 - H36	-0.028	N8 - N11	-0.017
C5 - C10	-0.028	C3 - N29	-0.012	N29 - O30	0.31	C5 - H26	-0.027	N4 - N12	-0.010
		C9 - N29	-0.01	N29 - O31	0.31	C3 - H27	-0.029	N7 - N12	-0.009
		C5 - N32	-0.01	N32 - O33	0.31	C6 - H25	-0.033	N4 - N7	-0.0004
		C10 - N32	-0.01	N32 - O34	0.31	C1 - H28	-0.033		

从表 1 和表 2 可以看出, HNIW 分子中各类原子形成的键(C - H、C - C、N - N、C - N、N - O)均处于对称的几何位置,且对应的重叠集居数大约相等,有利于分子处于稳定构型。

计算所得几何构型与文献[5]及 ϵ -HNIW 晶体结构数据^[4]比较, C - N 键长(1.485Å)及 N - O 键长(1.196Å)均在正常范围内, N - N 键长(1.40 ~ 1.

42Å)大于通常的 N - N 键长(1.36Å)。五元环上的 C - C 键长在正常范围,而连接两五元环的 C - C 键长(1.616Å)远高于正常值(1.540Å)^[5]。这一点可从集居数分析说明, N - N 键伸长是由于与之相邻的两 C 原子排斥作用的结果(如重叠集居数 C1 - N16 = -0.01, C5 - N16 = -0.01),而 C - C 键的伸长是由于五元环张力作用的结果:单独的五元环其平衡构象为平

面,计算发现,HNIW 中五元环不是一个平面,这一点从二面角可看出($\angle C5N4C1N2 = 44.6^\circ$, $\angle C10N7C6N8 = -34.9^\circ$),由于它们有回复到平衡构象的趋势,从而产生较大张力,导致了连接两五元环的 C-C 键的伸长。同时,五元环的 C-C 与 C-N 之间的重叠集居数(见表 2)说明环内也有较大张力,这是环上 C-C 键伸长的原因。

对单独的六元环来说,其平衡构象为椅式(如环己烷),但计算结果表明 HNIW 中底座六元环为船式,这是因为五元环上邻近的 N 原子对六元环 N 原子有排斥作用,从相邻 N 原子重叠集居数可说明这一点(如 $N4 - N12 = -0.010$)。而五元环上的 N 与 N 之间排斥作用相对于前者来说很弱($N4 - N7 = -0.0004$)。另外,六元环底座上的 C 原子对底座上的 $-NO_2$ 也有较强的排斥作用(如 $C3 - N11 = -0.012$)。正由于诸多排斥作用的存在,使得六元环底座呈船式构象。

计算发现分子中六个 N- NO_2 二面角均为 180° ,说明它们均以平面形式存在。通过 NBO(自然键轨道)计算与分析说明:以 $N2 - N13 < (O14)O15$ 为例, $N2 - N13$ 之间成键以 P 轨道为主,且 $N2$ 有一孤对电子(LP $N2$),说明二者之间以 π 键形式结合。由表 3 知: $O15$ 的 LP(3) 占据数为 1.23,说明 LP(3) 上为一单电子,由 NBO 结果可看出 $O15 - N13$ 之间以单键结合。而 $O14$ 与 $N13$ 之间以双键结合,说明硝基存在($N13 - O15$, $N13=O14$ 或 $N13=O15$, $N13 - O14$, NBO 分析取了一种)两个相等的共振结构,这与文献[6]的结论一致, $O15$ 的 LP(3) 与 $N2 - N13$ 成键轨道作用的稳定化能最大($21.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),说明它们存在较强的相互作用,电子出现离域。同时, $O15$ 的 LP(3) 与 $N13 - O14$ 反键作用的稳定化能为 $600.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明其完全参与了 $N13 - O14$ 的离域体系,由 π 电子共轭贡献, $O14$ 的 LP(2) 与 $O15$ 的 LP(3) 相互作用的稳定化能为 $35.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与 $N2 - N13$ 的反键轨道的稳定化能为最大($120.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。从而说明 $N2$ 的孤对电子参与了 $-NO_2$ 的离域,对其它 N- NO_2 体系一样,由于与 $-NO_2$ 相连的 N 原子(五元环或六元环上的 N 原子)的孤对电子加入 $-NO_2$ 体系的共轭,参与离域的电子增多,加强了共轭的程度,使 N- NO_2 处于一个平面。

另外由表 1 知二面角 $\angle N16N4C1N2 = -180.6^\circ$, $\angle N19N7C6N8 = 93.9^\circ$, $\angle N13N2C1N4 = 93.9^\circ$, 这表明五元环上的 $-NO_2$ 有两个倾向于与五元环面一致,

另两个却大大偏离环面。

从上面分析看出,整个分子具有较大张力,计算得到生成热为 $2385.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,实验值为 $430.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,两值相差较大的原因在于半经验方法忽略的电子积分项太多,我们曾作过从头算 3-21G 的计算,其生成热为 $1169.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可见,提高计算精度可以得到与实验更接近的结果。

表 3 自然键轨道计算结果

Table 3 Results of natural bond orbital analysis

占据数	键轨道	系数	杂化
1.99	BD(1)N2 - N13	0.6900	N2S(22.63%)P3.42(77.37%)
		0.7238	N1S(30.57%)P2.27(69.43%)
1.97	BD(1)N13 - O14	0.6537	N1S(25.88%)P2.86(74.12%)
		0.7568	O1S(7.72%)P11.96(92.28%)
1.97	BD(2)N13 - O14	0.6855	N1S(12.74%)P6.46(87.26%)
		0.7280	O1S(13.41%)P6.46(86.59%)
1.96	BD(1)N13 - O15	0.6649	N1S(30.67%)P2.26(69.33%)
		0.7280	O1S(10.05%)P8.95(89.95%)
占据数	孤电子	杂化	
1.99	LP(1)O14	S(78.96%)P0.27(21.04%)	
1.90	LP(2)O14	S(0.01%)P99.99(99.99%)	
1.99	LP(1)O15	S(79.24%)P0.26(20.76%)	
1.23	LP(3)O15	S(10.75%)P8.30(89.25%)	
1.90	LP(2)O15	S(0.05%)P99.99(99.95%)	
1.85	LP(1)N2	S(11.88%)P7.42(88.12%)	
二级微扰理论分析			
供体(NBO)		受体(NBO)	$E^{(1)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
BD(1)N2 - N13		LP(3)O15	21.5
LP(2)O14		LP(3)O15	35.74
LP(2)O14		BD*(1)N2 - N13	120.2
LP(3)O15		BD*(1)N13 - N14	600.76
LP(3)O15		BD*(2)N13 - N14	73.84

注:1) 稳定化能。

3.2 振动分析

现将具有代表性的红外振动频率计算结果列于表 4,并对 IR 值较大者进行了讨论,给出了它们的归属。

通过对 HNIW 分子振动分析,并对计算结果进行了校正(频率校正因子为 0.9),得到了与文献[3]一致的结论:通常测得 C-H 键的伸缩振动在 $2400 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,我们计算得到 HNIW 中 C-H 键振动频率在 2890 cm^{-1} 左右。 $-NO_2$ 的伸缩振动表现明显,有不对称伸缩与对称伸缩两种方式,实验表明^[5],硝基在 1600 cm^{-1} 附近的不对称伸缩和 1300 cm^{-1} 附近的对称伸缩振动具有鲜明特性,可以区分不同晶型。

计算得到硝基的不对称伸缩振动在 1886.1cm^{-1} , 对称伸缩振动在 1267.8cm^{-1} 。计算所得结果与实验值基本相符合。

对整个分子来说, N - N 之间的重叠集居数最小 ($0.17 \sim 0.20$, 见表 2), 说明其成键强度最弱。按文献 [6] 的方法, 我们计算了 HNIW 的键级 (见表 5)。

表 4 HNIW 的振动分析
Table 4 Vibration analysis of HNIW

键名(或基团)	频率/ cm^{-1}	力常数/ $\text{mDyne} \cdot \text{Å}^{-1}$	IR 强度/ $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	振动方式
-NO ₂	660.9	3.8341	232.1624	剪动
-NO ₂	689.7	4.0867	187.7406	卷曲
-NO ₂	704.2	3.4930	127.6953	面外弯曲
-NO ₂	810.8	3.2138	406.4913	面外弯曲
-NO ₂	999.2	2.1247	144.5335	面外弯曲
笼形骨架	1006.4	5.7508	123.6475	收缩
C - H	1033.5	1.5601	233.9961	不对称摇摆
六元环底座	1090.9	1.9648	234.3869	扭动
-N - N <	1186.7	6.4262	104.5707	伸缩
-NO ₂	1240.8	3.1540	241.8850	收缩
笼形骨架	1255.7	3.3768	293.7588	收缩
-N - NO ₂	1267.8	3.1142	238.5708	对称伸缩
-C - C - (连接两五元环)	1280.5	4.7812	279.7119	面外扭动
H - C - C - H 中两 C - H 键	1520.0	24.8868	131.9116	面内对称摇摆
-C - N	1521.3	25.4452	407.9028	收缩
-N - C	1533.2	25.7277	682.6221	收缩
-N - C	1535.3	25.7484	1246.3755	伸缩
六个 -NO ₂	1880.6	36.9902	150.2139	平面摇摆
六个 -NO ₂	1886.1	37.5234	1226.9967	不对称伸缩
六元环底座 -NO ₂	1894.8	37.7445	786.6368	面内摇摆
C - H	2646.5	5.4935	221.3260	收缩
C - H	2654.5	5.5195	170.3867	伸展

表 5 键级
Table 5 Bond order

C - C		C - H		C - N		N - O		N - N	
C1 - C6	0.8943	C1 - H25	0.9115	C1 - N4	0.9099	N13 - O14	1.4756	N2 - N13	0.8234
C9 - C10	0.9080	C5 - H27	0.9140	C1 - N2	0.9464	N29 - O30	1.4708	N8 - N22	0.8520
C3 - C5	0.9088	C9 - H36	0.9140	C3 - N2	0.8967	N32 - O33	1.4706	N11 - N29	0.8137

结果表明:分子内以 N - N 键级最小,也反映了含 N - NO₂ 硝胺类炸药的起爆引发键为 N - N 键。在各种条件下的研究也表明含 N - NO₂ 基团的高能炸药(如 RDX 和 HMX)的热解机理为:N - N 键均裂,生成含 ·NO₂ 在内的双自由基^[7]。可见,二者是一致的。

由构型分析也发现,含 (C)₂ > N - NO₂ 基团的非笼状分子(HMX)比 HNIW 的 (C)₂ > N - NO₂ 键短,说明 HNIW 的 N - N 键更易断裂,这是由于笼形骨架的张力导致键伸长的结果,由键级比较发现,HNIW 中的 N - N 键级最小为 0.81, HMX 中为 0.84,说明后者较稳

定。热稳定性实验、冲击感度实验及摩擦感度实验表明,HNIW 各项指标均小于 HMX 和 RDX(即 HNIW 感度较高)^[8],这说明笼状分子稳定性比非笼状分子差,验证了前面构型分析的结果。

4 结 论

通过构型计算与振动分析,对分子结构及与性质的联系作了讨论,由此可得出如下结论:六元环底座取船式构象是由于五元环上的 N 原子对六元环上 N 原子及五元环上的 C 原子对六元环上 N 原子排斥作用的结果。五元环与六元环内有较大张力,两五元环间也有较大张力,造成分子内键的伸长。分子中最弱键为 N-N 键,为热解引发键。由振动分析找到了 N-NO₂特征吸收峰。分子对称性高(中心对称),笼形结构紧凑,从而晶体理论密度高,单位质量能量密度大,具有高爆性能。计算结果与实验结果较接近。

参考文献:

- [1] Holtz E V, Ornellas D O, Foltz M F, et al. The solubility of ϵ -CL-20 in selected materials[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, (19): 206~212.
- [2] Foltz M F. Thermal stability of ϵ -hexanitrohexaazaisowurtzitanite in an estane formulation [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, (19): 63~69.
- [3] 赵信歧. 六硝基六氮杂异伍兹烷四种晶型的 Fourier 变换红外光谱[J]. 兵工学报, 1995, (4): 21~23.
- [4] 赵信歧, 施倪承. ϵ -六硝基六氮杂异伍兹烷的晶体结构[J]. 科学通报, 1995, 40(23): 2158~2160.
- [5] 周发岐. 炸药合成化学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.
- [6] 恽魁宏. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [7] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1992.
- [8] May L Chan. New ingredients for non-polluting propellants[J]. CA93555-6001 USA.

A Theoretical Study on the Molecular Structure of Hexanitrohexaazaisowurtzitanite

WEN Zhong¹, TIAN Shuang-he², ZHAO Peng-ji¹, XU Zhi-lei¹, TIAN An-min²

(1. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The semi-empirical AM1 method is used to optimize the geometry of hexanitrohexaazaisowurtzitanite (HNIW), compute and analyze the vibration frequency. Furthermore a discussion of the strong absorption characteristic peaks of -NO₂ is presented as well as its comparison with the experimental IR spectra. According to the population and analysis the molecular structural stability is discussed. The bond-shaping characteristics of N-NO₂ are analyzed by the NBO and BO methods.

Key words: AM1; energetic material; hexanitrohexaazaisowurtzitanite (HNIW); IR spectra