

氮簇合物——潜在的高能密度材料候选物

张光全, 董海山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 计算显示氮簇合物都有很大的正生成热, 是潜在的高能密度材料, 人们一直对它很关注, 本文综述了 N_4 、 N_6 、 N_8 、 N_{10} 和 N_{12} 的研究进展。列出了它们的异构体, 讨论了它们能量最稳定的异构体; 还探讨它们一些异构体可能的合成方法。较早的计算显示 N_4 和 N_8 有能作为高能密度材料的异构体存在, 但近年的计算显示各种 N_8 异构体的分解活化能低, 不能作为高能密度材料的候选物; 而 $T_d N_4$ 的分解活化能为 39 kcal/mol, 勉强可以作为高能密度材料的候选物。还综述了 N_5^+ 和 N_5^- 的研究进展, 阐述了有关 N_{20} 和 N_{60} 的量子计算的结果。

关键词: 氮簇合物; N_4 ; N_5 ; N_6 ; N_8 ; N_{10} ; N_{12} ; N_{20} ; N_{60}

1 引言

在现有的高能密度材料中, 都是由碳元素组成的有机骨架为主体的化合物。由其它元素组成有机骨架的化合物能作为高能密度材料吗? 按照经典的共价键理论, 能形成共价键骨架只有 B、Si 和 N。B 和 Si 代替 C 会增加热值, 但爆轰产物 SiO_2 和 B_2O_3 都是固体, 爆速和爆压都会降低。N 一般形成三键的共价物, 在此情况下与 CH 基团是等电位的, 能代替 CH 基团。N 比 CH 基团的分子量小, 组成的化合物的密度更大, 代替 CH 会增加体系的能量^[1]。苯是最常见的由 CH 构成的化合物, 四面体烷也是, 但至今未合成出来, 只合成出了四叔丁基四面体烷; 立方烷也是一个由 CH 基团构成的构架, 于 1964 年在芝加哥大学首先合成出来^[2]。用 N 代替三种化合物中的 CH 就会分别得到六氮杂苯(N_6)、四面体氮(N_4)和立方氮(N_8), 它们最后的分解产物为氮气, 正好是良好的作功工质, 爆热就等于它们的 ΔH_f 。各种理论计算显示, 它们都有很大的正生成焓, 是潜在的高能炸药和火箭推进剂。

我们知道 N 的外层有 5 个电子, 不单只能形成三键。在过去十几年, 人们利用各种量子化理论, 对 N 簇合物的各种可能异构体进行了计算, 希望能找到一种可能合成成功且能稳定的亚稳态氮簇合物(Nitrogen Clusters)。本文将在下面就氮簇合物的研究进展加以综述。

2 N_4

2.1 N_4 的构型

从 N_4 分子式, 可以得到图 1 中 1~5 的五种异构体。Mikhail 等人对五种异构体进行了计算^[3,4], 计算的结果显示 4 和 5 两种结构的 N_4 的势能面不是局域极小点, 且不稳定, 已经排除了其存在的可能^[3]。6 和 7 是与 1 和 2 相对应的烃类化合物, 我们知道 7 比 6 稳定, MP4SDTQ/6-31G**//MP2/6-31G** 理论计算的结果显示 6 比 7 的能量高 29.4 kcal/mol^[3]。相应的 QCISD(T)/6-311 + G**//MP2/6-31G* + ZPE(MP2/6-31G* 理论计算显示 1 比 2 高 2.9 kcal/mol^[3], 在 G2 理论水平上的计算结果为 1 比 2 低 11.3 kJ/mol^[4]。

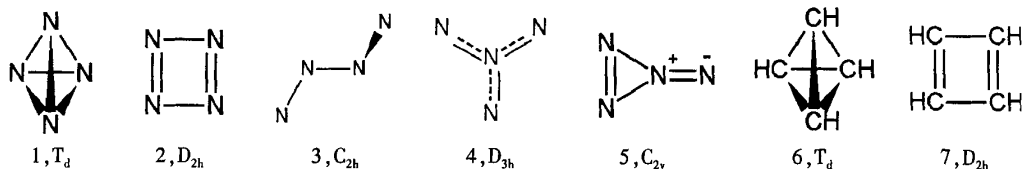


图 1

我们知道烃类结构的 7 是以离域键的形式存在的, 2 也存在离域键吗? Mikhail 等人对 $D_{2h} N_4$ 可能的离域键结构进行了计算(图 2), 计算结果显示 8 不是势能面的局域极小点, 有轻微偏差结构的 9 才是势能面的局域极小

点,10 比 9 略高一点^[3]。11 是 $C_{2h}N_4(3)$ 的离域键结构, Mikhall 等计算的结果显示 $C_s 1A'(11)$ 比 12~16 四种构型的势能面都高, $C_{2h}Bu(14)$ 才是 N_4 势能面最低的结构, 比 $D_{2h}N_4(2)$ 低^[3]。Mikhall 等计算的 $C_{2h}BuN_4(14)$ 分解成 $2N_2$ 的分解能为 157.5 kcal/mol, $D_{2h}N_4$ 的分解能为 183.5 kcal/mol (QCISD(T)/6-311 + G **/MP2/6-31G *)^[3]。在 G2 水准上的计算显示 $C_{2h}N_4$ 比 $D_{2h}N_4$ 的能量低 62.0 kJ/mol^[4]。由此可见 $C_{2h}BuN_4$ 是最低能量的 N_4 ^[3-5]。

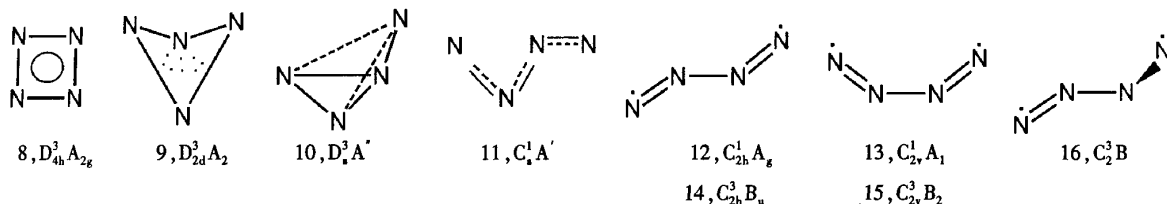


图 2

2.2 N_4 的离解能

从各种理论计算显示,开链结构的 $C_{2h}N_4$ 是能量最低的 N_4 ,但是 Bittererova Martina 等人计算的结果 (CASS-CF) 显示 $C_{2h}BuN_4$ 的分解活化能低,是不稳定的^[6]。Bittererova Martina 等人还对 $D_{2h}N_4$ 进行了计算 (MR-AQCC/VTZ//CAS/VTZ),其计算的分解活化能为 6.5 kcal/mol^[7],这说明 $D_{2h}N_4$ 也不稳定性。Timothy 等人计算的 $T_d N_4$ 的分解活化能为 61 kcal/mol^[8],Kevin 等人计算的结果为 63.0 kcal/mol^[9];P J Haskins 等人从分子理论水准计算的 $T_d N_4$ 的分解活化能为 39 kcal/mol^[10];这些计算都说明 $T_d N_4$ 是亚稳定的,可以作为高能密度材料的候选物。 $T_d N_4$ 是稳定且能量最低的 N_4 吗? Bittererova Martina 等人最新的计算显示开链的 $C_s A'' N_4$ 是稳定的,能量比 $T_d N_4$ 低 13.4 kcal/mol (CCSD(T)/cc-Pvtz//ccsd(T)//DZP)^[6]。

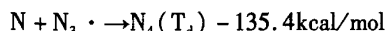
2.3 N_4 存在的证明

我们知道在 He 气氛中用激光蒸发、电弧蒸发或高频加热蒸发石墨等方法^[11]能制备出 C_{60} ,用类似的方法对 N_2 进行处理能得到氮簇合物吗? Helen H Hwang 等人对 He/ N_2 进行射频辉光放电,在体系中检测到很低的 N_3^+ 和 N_4^+ ^[12]。黄荣彬等波长 532 nm、脉宽 7 nm、功率密度 108 W/cm² 的脉冲激光束作用于氯化铝与红磷粉末的混合物,用质谱计检测到了 N_6^+ 、 N_4^+ 、 N_5^+ 、 N_{21}^+ 等氮簇离子^[13]。Warren E Thompson 等人利用微波放电在 5 K 温度下作用于 Ne/ N_2 也检测到 N_4^+ ^[14]。E J Bieske 等人讨论了光解 $(N_2)_n^+$ 簇离子制备 N_4^+ ,研讨了光解产物 N_4^+ 和 N_2^+ 的比例^[15]。 N_2 的等离子体和大气层的平流层中都含有 N_4^+ 体,对 N_2 进行电子轰击很容易制得 N_4^+ ^[16],但这些都只是制得 N_4^+ 离子,未得到中性的 N_4 簇合物。

F Cacace 等人利用电子转移来中和 N_4^+ ,得到 N_4 及其它的中性碎片和电荷碎片,制备 N_4^+ 残存的中性物和电荷碎片再利用高电压的偏转电极除去,留下中性样本进入第二个光电管,再经过碰撞激发,又得到 N_4^+ 。F Cacace 等人在 298 K 条件下测定的从中和到再激发时间间隔超过了 1 μ s,远远超过了 flight time,由于 $(N_2)_2$ 的活化能很低,被排除,就证明了 N_4 的存在。检测到的 N_4 很可能是开链结构的 $C_{2h}N_4$,但并不排除 $T_d N_4$ 存在的可能^[16]。

2.4 $T_d N_4$ 的理论合成路线

各种理论计算显示 $T_d N_4$ 分解成 $2N_2$ 大约会释放出 183 kcal/mol 的能量,这样高的能量差,利用 N_2 作反应物合成 $T_d N_4$ 是很困难的,为此, Martina Bittererová 等人提出了先制备 $N_3 \cdot$ 自由基,再加入氮原子反应来制备 $T_d N_4$ 的合成路线,探讨了反应机理,并计算了其能量差为 135.4 kcal/mol (MRCI-SD(Q))^[17]:



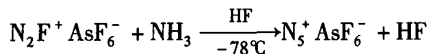
3 N_5

3.1 N_5^+

3.1.1 N_5^+ 的制备^[18,19]

1998 年,以 Karl O. Christe 为首的一个美国空军工作研究小组成功地制得了存在于 $N_5^+ AsF_6^-$ 中的 N_5^+ 。其制备过程为:将干燥的 $N_2 F^+ AsF_6^-$ 放入四氟乙烯-六氟丙烯共聚物的安瓿瓶中,安瓿瓶一端装有不锈阀门。在

-196℃通过不锈钢四氟乙烯-六氟丙烯共聚物真空管线向安瓿瓶中加入无水 HF,加热到室温使 $N_2F^+AsF_6^-$ 熔化,将安瓿瓶与玻璃管线连接,加入 HN_3 。加完 HN_3 后,将安瓿瓶再与金属管线连接,加热到 -78℃,保温反应三天,偶尔轻微搅拌。反应完后,在 -64℃抽走挥发物,得到白色固体 $N_5^+AsF_6^-$ 。反应方程如下:



3.1.2 N_5^+ 的结构^[20]

N_5^+ 的结构如图 3 所示的 C_{2v} 结构。中心 N 原子以 sp^2 杂化轨道与相邻 N 原子的 sp 杂化轨道组成 σ 键,与中心 N 原子相邻的两个 N 原子又分别以另一杂化轨道及未杂化的 $2p$ 轨道和两端的 N 原子形成 σ 和 $p-p\pi$ 键。此外,由于这 5 个 N 原子位于同一平面且均有垂直于 N_5 分子平面的 p 轨道,这些 p 轨道上的成单或成对电子形成 Π_5^+ 一个的离域大 π 键。



图 3 N_5^+ 的结构

3.1.3 N_5^+ 的性能

$N_5^+AsF_6^-$ 盐是一种白色固体,微溶于无水 HF, $N_5^+AsF_6^-$ 和水反应会发生爆炸,在 -78℃贮存数周明显发生分解,在 22℃勉强能稳定存在。 $N_5^+AsF_6^-$ 是一个强氧化剂,在低温下能点燃有机物^[18]。 N_5^+ 计算的生成焓为 ΔH_f (1470 ± 15) kJ/mol,计算显示 N_5^+ 分解为 $N_2+N_3^+$ ($3\Sigma_g^-$) 能放出 44 kJ/mol 的热量,分解为 $N_2+N_3^+$ ($1\Sigma_g^+$) 能放出 181 kJ/mol 的能量^[21]。

3.2 N_5^-

3.2.1 N_5^- 的计算

我们知道环戊二烯阴离子(17,图 4)具有芳香性,是稳定的。计算显示五唑阴离子 N_5^- (18,图 4)同样具有芳香性,有可能是稳定的;而 Mikhail 等人在 MP4SDTQ/6-31 + G*//MP2/6-31G* + ΔZPE (HF, 6-31G* 理论上计算出 N_5^- 分解成 $N_3^- + N_2$ 在热力学上是不稳定的,其计算的分解活化能为 19.4 kcal/mol^[22]。与金属离子形成配合物能增加其稳定性,Mikhail 等人用同样的方法,计算出 N_5Li 分解成 $N_3Li + N_2$ 的分解活化能为 33.5 kcal/mol^[22]。最新的计算显示 N_5^- 与 Mg^{2+} 形成的配合物是最稳定的^[23]。图 4 中 19~21 是 N_5Li 可能存在的结构,Mikhail 等人计算显示 20 才是 N_5Li 最优的结构^[22]。

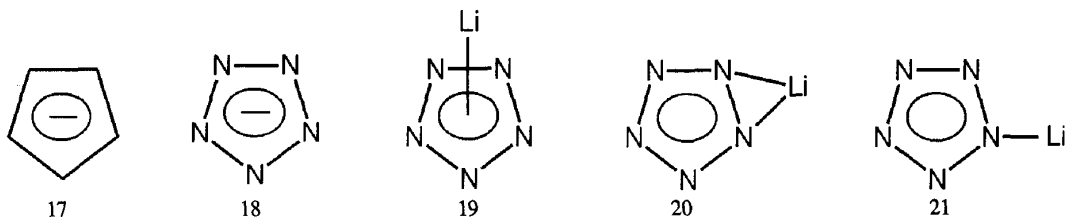
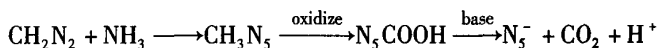


图 4

3.2.2 N_5^- 可能的合成路线^[23]

五唑衍生物早在 50 年代就已经合成出来了,除了苯基取代的五唑的分解温度只有 +50℃,其它的分解温度基本上都低于 +30℃,其溶液的稳定性更差,必须在 -30℃才稳定,因此很难对其表征。 $p\text{-Me}_2\text{NPhN}_5$ 是至今合成出的稳定性最高的五唑衍生物,分解温度为 50℃,其合成者 Arno Hahma 等人希望通过如下的反应除去其上的苯基来合成 N_5^- ,该研究正在进行中。

另外,有人提出了如下的反应,其计算显示每一步反应都是放热反应,证明其在热力学上是可行的。



4 N_6

4.1 N_6 可能的结构

N_6 也是人们关注较多的氮簇合物,图 5 是 N_6 六种可能的对称性异构体,图中还给出了按 MP2/6-31G(d) 理论计算出的键长和键角^[24~27]。

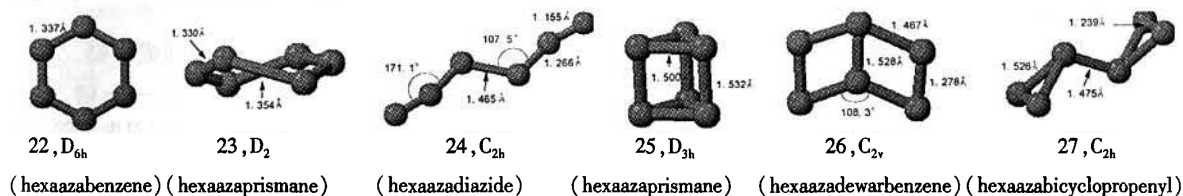


图 5 MP2/6-31G(d) 理论 N_6 的结构

Lauderdale 等人^[1]和 Engelke^[27]按 HF 能级理论计算显示 D_{6h} N_6 的势能面是最小的,但是利用次级微扰理论(second-order perturbation theory)计算显示它是一个次级能级点(second-order saddle point)。按 MP2 理论计算显示 D_2 N_6 是势能面的局域极小点,按 DFT 计算研究肯定了 D_2 N_6 是势能面的局域极小点, D_{6h} N_6 是一个次级能级点^[26]。

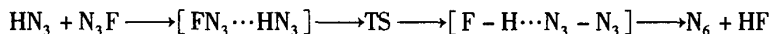
Engelke 按 HF 和 MP2 能级理论计算显示 D_{3h} N_6 是势能面最小的,DFT 结果也肯定了他的结果。然而,CCSD(T)预计它的振动频率是虚拟的频率,虽然它具有路易斯点阵结构和完美的单键^[26]。对于 C_{2v} N_6 ,Engelke 按 HF 和 MP2 能级理论计算显示它是势能面的局域极小点,DFT 和 CCSD(T)研究也肯定他的结果,预计的振动频率不是虚拟频率^[26]。

早在 1990 年,就有评论指出六氮杂二叠氮化物(24)比 D_{6h} N_6 能量低^[28]。现在虽然有些计算方法指出六氮杂联环丙烯(27)是能量较低的 N_6 ,但大部分计算方法研究得到它只是一个过渡态,六氮杂二叠氮化物才是能量最低的 N_6 ^[5,26,27,29]。到目前为止,虽然各种计算方法得到的生成热不一样,但六氮杂二叠氮化物计算的生成热是最低的,结构 26 和 27 的生成热很相近^[26]。

4.2 六氮杂二叠氮化物离解能和理论合成路径

在 DZP SCF 几何结构上进行的 CISD 计算显示 D_{6h} N_6 的分解活化能为 1.3kcal/mol,Davidson 校正后只有 -3.8kcal/mol,即没有活化能,说明 D_{6h} N_6 是不稳定的^[1]。Gagliardi 等人利用多构型次级微扰理论计算六氮杂二叠氮化物离解能为 28.7kcal/mol(CASPT2),Li Q S 等人计算的其分解活化能为 14.4kcal/mol(B3LYP/6-31G*)和 15.4kcal/mol(B3LYP/6-311+G*),Wright 报道六氮杂二叠氮化物在低温下可以稳定^[29]。

Wang 等人对 HN_3 和 N_3F 反应合成六氮杂二叠氮化物进行了理论计算,PES 上的计算显示该反应是放热反应,在 CCSD/6-311++G**//B3LYP/6-311++G**理论上计算的反应活化能为 27.0kcal/mol,下式就是他们提出的反应机理(其中 TS 是过渡态)^[29]。



5 N_8

5.1 N_8 的异构体

N_8 有 12 种对称的异构体(图 6)^[5,30~36],其中结构 29~31 不含双键,其余都含有双键。不同的计算方法得到键长和键角不同,详情参见参考文献 5、30~34。 N_8 一直是人们重点关注的全氮化合物,关于它的量子化学计算很多。全开链结构的二叠氮基二酰亚胺(28,diazidyl diimide)在 MP2 和 Becke3LYP 理论能级上是势能面的局域极小点^[5]。Anmin 等人的计算显示结构 29、30 和 31 三个含有单键的 N_8 都是势能面的局域极小点,它们的能量都比含双键的 N_8 高,28(O_h) > 29(D_{2h}) > 30(C_{2v})^[31]。Laura 等人对 29~38 十种异构体进行了计算,发现它们相对于 4 N_2 的能量如图 7 所示^[30]。八氮杂并环戊二烯(38,octaazapentalene)和叠氮基五唑(39,azidopentazole)都有 10 个 π 电子结构,具有芳香性^[5,33];Minh 等人根据 MP2/6-31G 在[QCISD(T)/6-31G(d)和 CCSD(T)/DZP 理论能级上对叠氮基五唑进行的计算显示:叠氮基五唑的能量比八氮杂并环戊二烯的能量低 18kcal/mol,比二叠氮基

二酰亚胺能量低 13kcal/mol, 是能量最低的 $N_8^{[5,34]}$, 它相对于 $4N_2$ 的能量为 196.7kcal/mol^[5]。

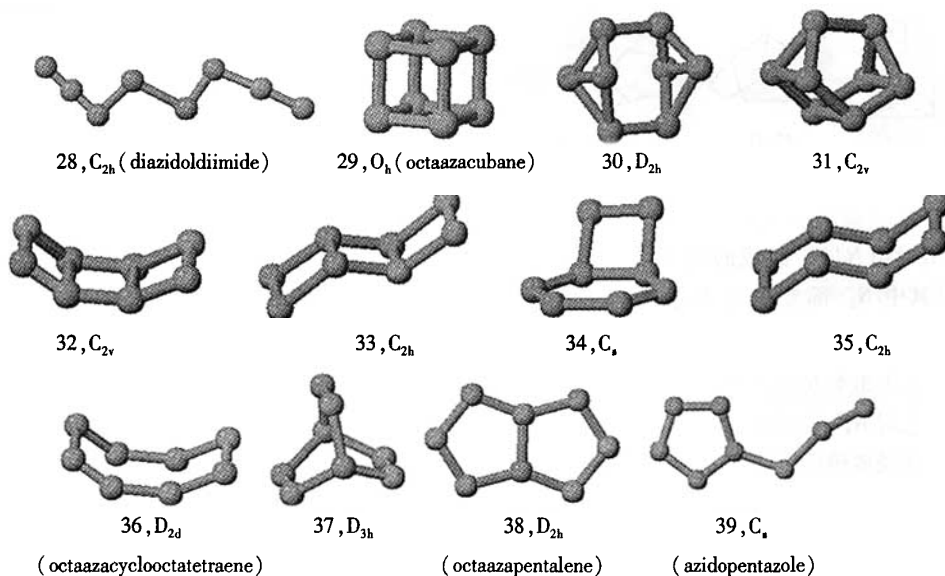


图6 N_8 的异构体

5.2 N_8 的离解能

较早的计算显示八氮杂立方烷(29, octaazacubane)的离解能高, 是稳定的, 可以作为高能密度材料的候选物^[1,33,36]; 如 Engelke 和 Stine 计算其在 RHF/4-31G* 理论能级上的分解活化能为 162kcal/mol^[36]。然而, 近年 Haskins 的计算显示八氮杂立方烷的分解活化能为 12kcal/mol, 在低温下有可能稳定^[10]。Laura 等人的计算显示八氮杂立方烷向八氮杂并环戊二烯过渡的活化能只有 10~20kcal/mol, 这也说明八氮杂立方烷的稳定性不高^[37]。

Laura 等还对八氮杂并环戊二烯的离解进行了计算, 指出八氮杂并环戊二烯经过叠氮基五唑中间态离解成 $4N_2$, 计算结果显示八氮杂并环戊二烯转变叠氮基五唑的活化能为 15kcal/mol, 叠氮基五唑离解成 $4N_2$ 的活化能为 19kcal/mol^[38]。该结果说明 N_8 的稳定性不高, 不足于作为高能密度材料的候选物^[38]。Li Qian Shu 等人计算的叠氮基五唑离解成 N_5^+ 和 N_3^- 是个吸热反应, 活化能为 21.4kcal/mol^[32]。

5.3 叠氮基五唑可能的合成路线

自从 N_5^+ 合成成功以后, 人们就试图通过 $N_5^+ + N_3^- \rightarrow N_8 (C_s)$ 。Wang Li Jie 等人就该可能的合成 N_8 的路线进行了计算, 结果指出该反应是个放热反应, 反应需要的最大活化能为 38.6kcal/mol (B3LYP/6-31G*)^[32,39]。该活化能值说明在实验条件下可能实现该反应^[39]。

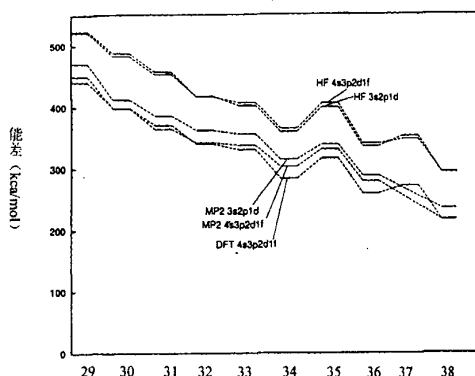


图7 10种 N_8 异构体在不同理论能级上相对于 $4N_2$ 的能量

6 N_{10}

N_{10} 有 6 种对称的结构 (图 8)^[40-43], 各种计算方法的键长和键角参见参考文献。Cheng Chen 等人利用 Gaussian 94 程序对 N_{10} 的 40-45 结构进行了计算, 结果显示具有双键的 D_{2d} (43)、 C_{3vm} (42) 和只有单键的 D_{3h} (40)、 C_{3vc} (41) 结构的势能面是局域极小点, D_{2d} 结构的 N_{10} 是最稳定的 N_{10} ^[40]。Douglas 对开链结构的 N_{10} (46, C_{2h}) 进行了计算, 指出 $N_{10} (C_{2h}) \rightarrow N_8 + N_2$ 的分解活化能只有 20kcal/mol, 而 N_8 是不稳定的, 因此开链结构的 N_{10}

是不能作为高能密度材料的候选物^[43]。

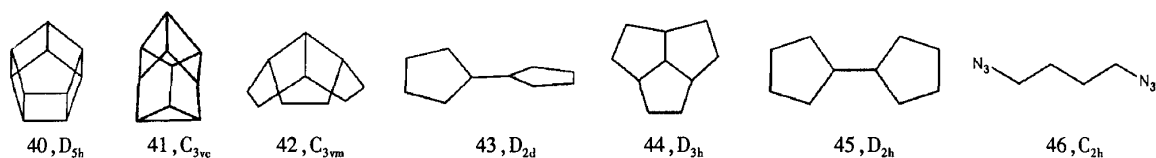


图 8 N_{10} 的各种异构体(为了清楚地显示其结构,氮原子和双键都未标明)

Stefan 等人对由 $N_5^+ N_5^-$ 组成的离子型的 N_{10} 进行了计算,指出由 $N_5^+ N_5^-$ 转变成共价键的 N_{10} 的活化能为 15kcal/mol,从其中 N_5^+ 部分失去 N_3^- 自由基的活化能为 25kcal/mol,从其中 N_5^- 部分失去 N_2 的活化能为 15kcal/mol(气相中)。计算的结果显示 $N_5^+ N_5^-$ 晶格能为 120 ~ 140kcal/mol,密度为 1.9g/cm³,意味着其能量密度约为 2.11kcal/g,与联氨最接近,但密度是联氨的 2 倍,能使火箭体积做的更小^[44]。

George 等人对 N_4^{2+} 的计算显示其是势能面上的局域极小点,它们还对 N_4^{2+} 和 $2N_3^-$ 反应生成 N_{10} 进行了计算,结果显示该反应是放热反应^[45]。这为 N_{10} 的合成指出了另一条合成路线。

7 N_{12}

现在人们用量子化学计算过的 N_{12} 有八种结构的异构体(图 9)。Cheng Chen 等对结构 47(D_{3d}) 和 52(D_{6h}) 进行了计算,发现具有六圆环结构不是氮氮单键的最好结构,结构 52 稳定性不高^[41]。赵俊芳等人对 47 ~ 53 结构的 N_{12} 进行了计算,在 RHF/6-31G* 理论下,它们具有全实的振动频率,是势能面上的局域极小点,结构 47 是 7 个异构体中最稳定的;并指出含有 5 圆环越多越稳定^[46]。结构 54 的两个五圆环有不在同一平面的构型,Mikhail 等人的计算显示,两个五圆环在同一平面上的构型最稳定,它相对于 6 个 N_2 的能量为 308.0kcal/mol^[5]。

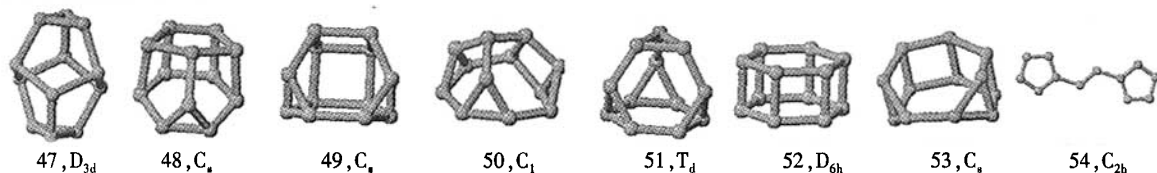


图 9 N_{12} 的异构体

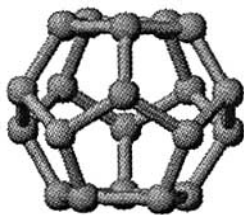
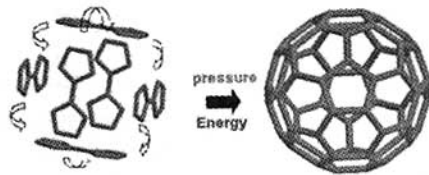
George 等人对 N_6^{2+} 的计算显示其是势能面上的局域极小点,它们还对 N_6^{2+} 和 $2N_3^-$ 反应生成 N_{12} 进行了计算,结果显示该反应是放热反应^[45]。这为 N_{12} 的合成提供了一条合成路线。

8 N_{20}

N_{20} 能组成对称性(I_h 对称)很好的正十二面体,它的结构如图 10 所示。 $I_h N_{20}$ 是由 12 个 5 圆环组成,对于有单键组成的氮簇合物,五圆环越多越稳定^[41,46];Cheng Chen 等人利用 B3LYP/6-31G** DFT 对 N_x ($x = 8 \sim 24$) 的研究表明 $I_h N_{20}$ 中氮氮单键的键长最短,键的构型中没有弱点,因此 $I_h N_{20}$ 有可能是只有单键组成的 N_x ($x = 8 \sim 24$) 中最稳定的氮簇合物^[41]。 $I_h N_{20}$ 在 Becke3LYP/6-31G* 理论下,相对于 $10N_2$ 的能量为 888.5kcal/mol,在 MP2/DZP 理论下相对 $10N_2$ 的能量为 924kcal/mol^[5]。Bliznyuk 等人的计算也显示 $I_h N_{20}$ 相对于 N_2 ,每摩尔氮原子高大约 50kcal/mol 的能量^[47]。

Ha T-K 等人 C_{5v} 对称含有 5 个双键和 D_5 对称含有 10 个双键的 N_{20} 进行了量子化学研究,指出在 MO(MP2) 和 B3LYP 理论下它们都是势能面的局域极小点,比 $I_h N_{20}$ 更稳定,能量大约低 200kcal/mol^[48]。

前面也提到黄荣彬等人用波长 532nm、脉宽 7nm、功率密度 108W/cm² 的脉冲激光束作用于氮化铝与红磷粉末的混合物,用质谱计检测到了 N_6^+ 、 N_4^+ 、 N_5^+ 、 N_{21}^+ 等氮簇离子^[13],其中并没有检测到 N_{20}^+ ,作者推测 N_{21}^+ 有可能仍为正十二面体结构,只是有一个氮原子位于十二面体的中心^[13]。

图 10 $I_h N_{20}$ 的结构图 11 从 6 分子 N_{10} 可能合成 N_{60}

9 N_{60}

C_{60} 的发现促使人们去探索合成其它元素的笼形状化合物,特别是氮笼分子。 N_{60} 对称性最好的结构如图 11 所示 I_h 构型,是一个球形结构。但是李松等人的量子化学研究显示,有内陷的凹多面体的 S_6 构型的 N_{60} 比 I_h 构型的 N_{60} 更稳定^[49]。日本的科学家的计算的 N_{60} 构型也是几个向内凹陷的笼状体^[49]。

Manaa 用量子化学计算的方法讨论了由 6 个 N_{10} 来合成 N_{60} ,如图 11 所示。前面我们知道 $D_{2d} N_{10}$ 是 N_{10} 最稳定的结构,是一个平面结构。Manaa 在他的文章中指出从 $D_{2d} N_{10}$ 向两个五圆环不在同一平面的 $D_{2h} N_{10}$ 转换只需要 3~6kcal/mol 的能量,这样经过 $D_{2h} N_{10}$ 过渡态就有可能合成 N_{60} ^[50]。

10 结束语

自从 1771 年发现了 N_2 、1956 年发现了 N_3 、1998 年发现 N_5 后,2001 年 N_4 (很可能是开链的 C_{2h} 结构)存在的证明又为全氮化合物 N_n 添了一新成员^[16]。氮簇化合物的生成热很高,一直是作为高能密度材料的候选物,可能用作

表 1 Haskins 等人计算的部分由单键组成的氮簇化合物的性能

氮原子数	化合物	生成热 /(kcal/mol)	密度 /(g/cm ³)	爆速 /(km/s)	爆压 /GPa
4	1	268.77	1.752	13.24	77.02
6	25	345.58	1.974	14.04	93.32
8	29	406.69	2.151	14.86	108.39
10	40	473.42	2.211	12.08	58.05
12	52	579.82	2.283	12.53	64.07

推进剂和炸药,表 1 给出了 Haskins 等人计算的部分全由单键组成的氮簇化合物的性能^[10]。

N_4 能量最低的构型是 $1C_{2h} N_4$ (14),但不稳定; $T_d N_4$ (1) 的分解活化能为 39kcal/mol,可以稳定存在;但是 $C_s N_4$ (10) 是稳定的,能量比 $T_d N_4$ 低 13.4kcal/mol。 N_5 于 1998 年合成成功,它是 V 形结构,只能在低温下稳定; N_5 具有芳香性,它与 Mg^{2+} 形成的配合物是最稳定。 N_6 能量最低的结构也是开链结构的六氮杂二叠氮化物(24)。 N_8 能量最低的结构是叠氮基五唑(39),但其分解活化能只有 19kcal/mol,稳定性不高;包括八氮杂立方烷(29)在内的其它结构的 N_8 的分解活化能也低,都不稳定,不能作为高能密度材料的候选物。 N_{10} 能量最低的为 $D_{2h} N_{10}$ (45), N_{12} 能量最低为 $C_{2h} N_{12}$ (54) 它们都是两个五圆环在同一平面的构型。 $I_h N_{20}$ 有可能是只有单键组成的 N_x ($x=8\sim24$) 中最稳定的氮簇化合物。 N_{60} 的结构可能是内陷的凹多面体的 S_6 构型,而不是对称性很好的 I_h 笼形构型;它可能由 6 分子的 $D_{2d} N_{10}$ 合成出来。

参考文献:

- [1] Walter J Lauderdale, John F Stanton, Rodney J Bartlett. Stability and energetics of metastable molecules: tetraazatetrahedrane (N_4), hexaazabenzene (N_6), and octaazacubane[J]. Journal of Physical Chemistry, 1992, 96: 1173-1178.
- [2] Philip E, Mao-Xi Zhang, Richard Gilardi, et al. Octanitrocubane: a new nitrocarbon [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2002, 27: 1-6.
- [3] Mikhail N Glukhovtsev, Von Ragué Schleyer. The N_4 molecule has an open-chain Triplet C_{2h} Structure [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1993, 46: 119-125.
- [4] Mikhail N Glukhovtsev, Sergel Laiter. Thermochemistry of tetrazete and tetraazatetrahedrane: a high-level computational study [J]. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100: 1569-1577.
- [5] Mikhail N Glukhovtsev Haijun Jiao, Paul Von Ragué Schleyer. Besides N_2 , what is the most stable molecule composed only of nitrogen atoms [J]. Inorganic Chemistry, 1996, 35: 7124-7133.

- [6] Bittererova Martina, Brinck Tore, Ostmark Henric. Theoretical study of the triplet N_4 potential energy surface [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2000, 104: 11999–12005.
- [7] Bittererova Martina, Ostmark Henric Brinck Tore. Ab initio study of the ground state and the first excited state of the rectangular (D_{2h}) N_4 molecule [J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 347(1,2,3): 220–228.
- [8] Timothy J Lee, Julia E Rice. Theoretical characterization of tetrahedral N_4 [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 94: 1215–1221.
- [9] Kevin M Dunn, Keiji Morokuma. Transition state for the dissociation of tetrahedral N_4 [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1995, 102: 4904–4908.
- [10] P J Haskins, J Fellow, M D Cook, et al. Molecular level studies of polynitrogen explosives [A]. 12th International Detonation Symposium [C], 2002.
- [11] 吴道攀. 碳的第三种同素异形体——碳笼 [J]. 宁德师专学报(自然科学版), 1994, 6(1): 22–25.
- [12] Helen H Hwang, James K Olthoff, Richard J Van Brunt, et al. Evidence for inelastic processes for N_3^+ and N_4^+ from ion energy distributions in He/ N_2 radio frequency glow discharges [J]. *Journal of applied Physics*, 1996, 79(1): 93–98.
- [13] 黄荣彬, 刘朝阳, 黄丰, 等. 氮原子簇离子的质谱发现 [J]. 化学通报, 1995, (3): 39.
- [14] Warren E Thompson, Marilyn E Jacox. The vibrational spectra of molecular ions isolated in solid neon III N_4^+ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1990, 93(6): 3856–3862.
- [15] E J Bieske. Photodissociation of $(N_2)_n$ clusters ($2 \leq n \leq 7$): branching ratios for N_2^+ and N_4^+ fragment vibrational excitation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993(11), 99: 8672–8679.
- [16] F Cacace, G de Petris, A Troiani. Experimental detection of tetranitrogen [J]. *Science*, 2002, 295: 480–481.
- [17] Martina Bittererová, Henric Östmark, Tore Brinck. A theoretical study of the azide (N_3) doublet states; A new route to tetraazatetrahydrazane (N_4): $N + N_3 \rightarrow N_4$ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(22): 9740–9748.
- [18] Karl O Christe, W W Wilson, J A Sheehy, et al. N_5^+ : a novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38(13/14), 2004–2009.
- [19] Karl O Christe, David A Dixon, Douglas McLemore, et al. On a quantitative scale for Lewis acidity and recent progress in polynitrogen chemistry [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2000, 101: 151–153.
- [20] 余国锋, 葛杏莉. N_5 分子及其 HMO 法研究 [J]. 孝感师专学报(自然科学版), 1999, 19(4): 45–48.
- [21] Nguyen M T, Ha T K. Theoretical study of the pentanitrogen cation (N_5^+).
- [22] Mikhail N Glukhovtsev, Paul von R Schleyer, Christoph Maerker. Pentaaza- and Pentaphosphacyclopentadienide anions and their lithium and sodium derivatives: structures and stabilities [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97: 8200–8206.
- [23] Arno Hahma, Erik Holmberg, Nathan Hore, et al. Synthesis and characterization of phenylpentazoles [A]. 33rd International Annual Conference of ICT [C], 2002, 62.1–62.15.
- [24] M N Glukhovtsev, P von R Schleyer. Structure, bonding and energies of N_6 isomers [J]. *Chemical Physics Letters*, 1993, 204(3,4): 394.
- [25] M N Glukhovtsev, P von R Schleyer. Structure, bonding and energies of N_6 isomers [J]. *Chemical Physics Letters*, 1992, 198(6): 547–554.
- [26] Motoi Tobita, Rodney J Bartlett. Structure and stability of N_6 isomers and their spectroscopic characteristics [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2001, 105: 4107–4113.
- [27] Ray Engelke. Ab-initio correlated calculations of six N_6 isomers [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96: 10789–10792.
- [28] Minh Tho Nguyen. Comments on the stable points on the N_6 energy hypersurface [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94: 6923–6924.
- [29] Li Jie Wang, Peter Warburton, Paul G Mezey. Theoretical prediction on the synthesis reaction pathway of $N_6(C_{2h})$ [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2002, 106: 2748–2752.
- [30] Laura Gagliardi, Stefano Evangelisti, Björn O Roos, et al. A theoretical study of ten N_8 isomers [J]. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1998, 428: 1–8.
- [31] Anmin Tian, Fujiang Ding, Liangfu Zhang, et al. New isomers of N_8 without double bonds [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1997, 101: 1946–1950.
- [32] Qian Shu Li, Li Jie Wang. Theoretical studies on the potential energy surfaces of N_8 clusters [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2001, 105: 1979–1982.
- [33] Matthew L Leininger, C David Sherrill, and Henry F Schaefer. N_8 : a structure analogous to pentalene, and other high energy density

- minima [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99: 2324–2328.
- [34] Minh Tho Nguyen, Tae-Kyu Ha. Azidopentazole is probably the lowest-energy N_8 species—a theoretical study [J]. *Chemische Berichte*, 1996, 129: 1157–1159.
- [35] Michael W Schmidt, Mark S Gordon, Jerry A Boatz. Cubic fuels [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000, 76: 434–446.
- [36] Ray Engelke, James R Stine. Is N_8 cubane stable [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94: 5689–5694.
- [37] Laura Gagliardi, Stefano Evangelisti, Per-Olof Widmark, et al. A theoretical study of the N_8 cubane to N_8 pentalene isomerization reaction [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 1997, 97: 136–142.
- [38] Laura Gagliardi, Stefano Evangelisti, Anders Bernhardsson, et al. Dissociation reaction of N_8 azapentalene to $4N_2$: a theoretical study [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000, 77: 311–315.
- [39] Li Jie Wang, Se Li, Qian Shu Li. Theoretical studies on a possible synthesis reaction pathway on N_8 (C_8) clusters [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2001, 22(13): 1334–1339.
- [40] Cheng Chen, Kuang-Chung Sun, Shuang-Fuh Shyu. Theoretical study of various N_{10} structures [J]. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1999, 459: 113–122.
- [41] Cheng Chen, Shuang-Fuh Shyu. Theoretical study of single-bonded nitrogen cluster-type molecules [J]. *Journal of Quantum Chemistry*, 1999, 73: 349–356.
- [42] M Riad Manna. Toward new energy-rich molecular systems; from N_{10} to N_{60} [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 262–268.
- [43] Douglas L Strout. Acyclic N_{10} fails as high energy density material [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2002, 106: 816–818.
- [44] Stefan Fau, Kenneth J Wilson, Rodney J Bartlett. On the stability of $N_5^+ N_5^-$ [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2002, 106: 4639–4644.
- [45] George A Olah, G K Surya Prakash, Golam Rasul. N_6^{2+} and N_4^{2+} dications and their N_{12} and N_{10} azido derivatives: DFT/GIAO-MP2 theoretical studies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123: 3308–3310.
- [46] 赵俊芳, 李楠, 张之佩, 等. 氮笼 N_{12} 的量子化学研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(10): 1944–1947.
- [47] Bliznyuk Andrey A, Shen Mingzuo, et al. The dodecahedral N_{20} molecule, some theoretical predictions [J]. *Chemical Physics Letters*, 1992, 1985(3-4): 249–252.
- [48] Ha T-K, Suleimenov O, Nguyen M T. A quantum chemical study of three isomers of N_{20} [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 315(5,6): 327–334.
- [49] 李松, 曲红, 李前树. N_{60} 的量子化学研究 [J]. *高等学校化学学报*, 1997, 18(2): 297–299.
- [50] M Riad Mana. Toward new energy-rich molecular systems; from N_{10} to N_{60} [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 331: 262–268.

Nitrogen Clusters—Potential Candidates as High-energy Density Materials

ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan

(Institute of Chemical Materials CAPE, Mianyang 621900, China)

Abstract: The enthalpies of formation for nitrogen clusters is very high, can be potential candidates as high-energy density materials. Quanta investigation development for N_4 , N_6 , N_7 , N_8 , and N_{12} is reviewed. Their isomers are listed respectively, are discussed separately which one is the most isomer. Possible synthesis route of a few isomers is also discussed. Previous quanta calculation show N_4 and N_8 have their stable isomer possibly as high-energy density materials. However, activation barrier of dissociation for all N_8 isomers is too low to be as high-energy density materials. Activation barrier of dissociation for $T_d N_4$ is 39 kcal/mol, which just is as high-energy density materials. Development advance for N_5^+ and N_5^- is reviewed, and quanta calculation for N_{20} and N_{60} is also given.

Key words: nitrogen cluster; N_4 ; N_6 ; N_8 ; N_{10} ; N_{12} ; N_{20} ; N_{60}

作者: 张光全, 董海山
作者单位: 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川, 绵阳, 621900
刊名: 含能材料 ISTIC PKU
英文刊名: ENERGETIC MATERIALS
年, 卷(期): 2004, 12(z1)
被引用次数: 1次

参考文献(50条)

1. Ha T-K;Suleimenov O;Nguyen M T A quantum chemical study of three isomers of N₂₀[外文期刊] 1999(56)
2. Bliznyuk Andrey A;Shen Mingzuo The dodecahedral N₂₀ molecule, some theoretical predictions[外文期刊] 1992(3-4)
3. 赵俊芳;李楠;张之佩 氮笼N₁₂的量子化学研究[期刊论文]-高等学校化学学报 2002(10)
4. Michael W Schmidt;Mark S Gordon;Jerry A Boatz Cubic fuels[外文期刊] 2000(3)
5. Minh Tho Nguyen;Tae-Kyu Ha Azidopentazole is probably the lowest-energy N₈ species—a theoretical study[外文期刊] 1996
6. Mikhail N Glukhovtsev;Sergel Laiter Thermochemistry of tetrazete and tetraazatetrahedrane: a high-level computational study[外文期刊] 1996
7. Motoi Tobita;Rodney J Bartlett Structure and stability of N₆ isomers and their spectroscopic characteristics[外文期刊] 2001(16)
8. M N Glukhovtsev;P von R Schleyer Structure, bonding and energies of N₆ isomers[外文期刊] 1992(06)
9. M N Glukhovtsev;P von R Schleyer Structure, bonding and energies of N₆ isomers[外文期刊] 1993(34)
10. Arno Hahma;Erik Holmberg;Nathan Hore Synthesis and characterization of phenylpentazoles[外文会议] 2002
11. Mikhail N Glukhovtsev;Paul von R Schleyer;Christoph Maerker Pentaaza- and Pentaphosphacyclopentadienide anions and their lithium and sodium derivatives: structures and stabilities[外文期刊] 1993
12. Philip E;Mao-Xi Zhang;Richard Gilardi Octanitrocubane: a new nitrocarbon[外文期刊] 2002(1)
13. Kevin M Dunn;Keiji Morokuma Transition state for the dissociation of tetrahedral N₄[外文期刊] 1995
14. Timothy J Lee;Julia E Rice Theoretical characterization of tetrahedral N₄[外文期刊] 1991
15. Bittererova Martina;Ostmark Henric Brinck Tore Ab initio study of the ground state and the first excited state of the rectangular(D_{2h}) N₄ molecule[外文期刊] 2001(123)
16. Bittererova Martina;Brinck Tore;Ostmark Henric Theoretical study of the triplet N₄ potential energy surface 2000
17. Mikhail N Glukhovtsev Haijun Jiao;Paul Von Rague Schleyer Besides N₂, what is the most stable molecule composed only of nitrogen atoms[外文期刊] 1996(24)
18. M Riad Manaa Toward new energy-rich molecular systems: from N₁₀ to N₆₀[外文期刊] 2000(2-4)
19. 李松;曲红;李前树 N₆₀的量子化学研究[期刊论文]-高等学校化学学报 1997(02)
20. Walter J Lauderdale;John F Stanton;Rodney J Bartlett Stability and energetics of metastable

[molecules: tetraazatetrahedrane\(N4 \) , hexaazabenzene \(N6 \) , and octaazacubane](#)[外文期刊] 1992

21. [George A Olah;G K Surya Prakash;Golam Rasul N26 + and N24 + dications and their N12 and N10 azido derivatives: DFT/GIAO-MP2theoretical studies](#)[外文期刊] 2001(14)

22. [Stefan Fau;Kenneth J Wilson;Rodney J Bartlett On the stability of N5+ N5-](#)[外文期刊] 2002(18)

23. [Douglas L Strout Acyclic N10 fails as high energy density material](#) 2002

24. [M Riad Manna Toward new energy-rich molecular systems: from N10 to N60](#)[外文期刊] 2000(2-4)

25. [Cheng Chen;Shuang-Fuh Shyu 查看详情](#)[外文期刊] 1999

26. [Cheng Chen;Kuang-Chung Sun;Shuang-Fuh Shyu Theoretical study of various N10 structures](#)[外文期刊] 1999(1/3)

27. [Li Jie Wang;Se Li;Qian Shu Li Theoretical studies on a possible synthesis reaction pathway on N8\(Cs\) clusters](#)[外文期刊] 2001(13)

28. [Laura Gagliardi;Stefano Evangelisti;Anders Bernhardsson Dissociation reaction of N8 azapentalene to 4N2: a theoretical study](#)[外文期刊] 2000(1)

29. [Laura Gagliardi;Stefano Evangelisti;Per Olof Widmark A theoretical study of the N8 cubane to N8 pentalene isomerization reaction](#)[外文期刊] 1997

30. [Ray Engelke;James R Stine Is N8 cubane stable](#)[外文期刊] 1990

31. [Mikhail N Glukhovtsev;Von Rague Schleyer The N4 molecule has an open-chain Triplet C2h Structure](#) [外文期刊] 1993

32. [Matthew L Leininger;C David Sherrill;and Henry F Schaefer N8: a structure analogous to pentalene, and other high energy density minima](#)[外文期刊] 1995

33. [Qian Shu Li;Li Jie Wang Theoretical studies on the potential energy. surfaces of N8 clusters](#)[外文期刊] 2001(10)

34. [Anmin Tian;Fujiang Ding;Liangfu Zhang New isomers of N8 without double bonds](#) 1997

35. [Laura Gagliardi;Stefano Evangelisti;Bjorn O Roos A theoretical study of ten N8 isomers](#)[外文期刊] 1998

36. [Li Jie Wang;Peter Warburton;Paul G Mezey Theoretical prediction on the synthesis reaction pathway of N6 \(C2h\)](#)[外文期刊] 2002(11)

37. [Minh Tho Nguyen Comments on the stable points on the N6 energy hypersurface](#)[外文期刊] 1990

38. [Ray Engelke Ab-initio correlated calculations of six N6 isomers](#)[外文期刊] 1992

39. [Nguyen M T;Ha T K Theoretical study of the pentanitrogen cation \(N5+ \)](#)

40. [余国锋;葛杏莉 N5分子及其HMO法研究](#)[期刊论文]-[孝感师专学报\(自然科学版\)](#) 1999(04)

41. [Karl O Christe;David A Dixonc;Douglas McLemorec On a quantitative scale for Lewis acidity and recent progress in polynitrogen chemistry](#)[外文期刊] 2000

42. [Karl O Christe;W W Wilson;J A Sheehy 查看详情](#) 1999(04)

43. [Martina Bittererova;Henric Ostmark;Tore Brinck A theoretical study of the azide \(N3 \) doublet states; Anew route to tetraazatetrahedrane \(N4\) :N +N3→N4](#)[外文期刊] 2002(22)

44. [F Cacace;G de Petris;A Troiani Experimental detection of tetranitrogen](#)[外文期刊] 2002(5554)

45. [E J Bieske Photodissociation of \(N2 \)n clusters \(2 ≤ n ≤7\): branching ratios for of N2+ and N4+](#)

[fragment vibrational excitation](#)[外文期刊] 1993(11)

46. [Warren E Thompson; Marilyn E Jacox](#) [The vibrational spectra of molecular ions isolated in solid neon III N4+](#)[外文期刊] 1990(06)

47. [黄荣彬; 刘朝阳; 黄丰](#) [氮原子簇离子的质谱发现](#) 1995(03)

48. [Helen H Hwang; James K Olthoff; Richard J Van Brunt](#) [Evidence for inelastic processes for N3+ and N4+ from ion energy distributions in He/N2 radio frequency glow discharges](#)[外文期刊] 1996(01)

49. [吴道墀](#) [碳的第三种同素异形体—碳笼](#) 1994(01)

50. [P J Haskins; J Fellow; M D Cook](#) [Molecular level studies of polynitrogen explosives](#) 2002

引证文献(1条)

1. [徐松林](#) [高氮含能化合物的合成放大及其炸药性能研究](#)[学位论文]硕士 2005

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hncl2004z1027.aspx