

多硝基[60]富勒烯衍生物C—N键 离解能的理论计算

谭碧生¹, 彭汝芳^{1,2}, 李鸿波¹, 金 波¹, 楚士晋^{1,2}

(1. 西南科技大学材料学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要:用PBE密度泛函方法计算了14种多硝基[60]富勒烯的最弱C—N键离解能、C—N键平均键离解能以及硝基的平均结合能。计算结果表明,最弱C—N键的离解能为137.14~158.51 kJ/mol, C—N键的平均键离解能为168.56~177.78 kJ/mol, 硝基平均结合能为-40.47~-50.92 kJ/mol。硝基数从2个增加到8个,键离解能的改变不大,但1,2连接模式优于1,4连接模式,多硝基[60]富勒烯的C—N键离解能受其对称性的影响较小。

关键词:物理化学;多硝基[60]富勒烯;键离解能;平均键离解能;硝基平均结合能

中图分类号: TJ55; O641.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2007)06-0009-04

Theoretical Calculation of C—N Bond Dissociation Energies for [60] Polynitrofullerene

TAN Bi-sheng¹, PENG Ru-fang^{1,2}, LI Hong-bo¹, JIN Bo¹, CHU Shi-jin^{1,2}

(1. College of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang Sichuan 621900, China)

Abstract: The C—N bond dissociation energies, averaged C—N bond dissociation energies and averaged nitril binding energies of fourteen kinds of [60] polynitrofullerenes were calculated with the PBE density functional theory method. It is found that the C—N bond dissociation energies range from 137.14 to 158.51 kJ/mol, averaged C—N bond dissociation energies range from 168.56 to 177.78 kJ/mol and averaged nitril binding energies range from -40.47 to -50.92 kJ/mol, respectively. It showed that the C—N bond dissociation energies vary little when nitrils increased from two to eight. The 1,2 mode precedes to the 1,4 mode, and the symmetry of [60] polynitrofullerene contributes to C—N bond dissociation energies negligibly.

Key words: physical chemistry; [60] polynitrofullerene; bond dissociation energies; averaged bond dissociation energies; averaged nitril binding energies

引 言

键离解能对于理解判断化学反应能否发生和为何发生、判断或预测反应进行的方向和速率、新材料的设计、合成和性能研究都具有十分重要的意义。键离解能属于材料的热化学量,本质上对应于化学反应的平衡常数或反应产率,利用分子和材料中最弱键的键离解能数据,可以定性地预测其化学稳定性的高低。化学键的 K^θ 值对键离解能非常敏感,在25℃下,如果键离解能相差8.4 kJ, K^θ 值将变化2920%,即29倍多的误差。

目前,测量多原子分子键离解能的方法很多,如热解反应动力学法^[1]、卤原子夺取反应动力学法^[2]、光解反应动力学法^[3]、气相离子的热化学循环和质谱法^[4]、气相离子的热化学循环和光谱法^[5]、量热法^[6]、光声量热法^[7]、电化学法^[8]和相关估算法^[9]等。在目前的实验水平下,得到的键离解能值的误差大多为4.18~12.6 kJ,甚至更高,只有极少数分子的键离解能测量值进入化学精度(4.18 kJ/mol)。很多重要有机物分子的键离解能已经用现代技术多次测量,如CH₄中的C—H,被测量过约50次。因此,键离解能可靠数据的测量,是化学科学中一个过去、现在和未来都很活跃,并且集成当今最先进实验技术

收稿日期:2007-07-31; 修回日期:2007-09-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10576026)

作者简介:谭碧生(1968—),男,硕士,副教授,从事富勒烯及其衍生物化学的研究。

的一项工作。

硝基化合物的C—NO₂的键离解能与其热稳定性、冲击感度直接相关,通常是分子中的最弱键,也是硝基化合物热分解的引发键^[10-11]。C—NO₂键的离解能可以通过实验方法来测量,但有些硝基化合物如富勒烯硝基衍生物的合成有难度,有些稳定性较差,键离解能的测定有一定困难。

近年来,随着量子化学计算方法的逐步完善和计算机处理能力的显著提高,键离解能的量子化学计算也越来越受到人们的重视^[12-15],这对一些新型硝基化合物如富勒烯硝基衍生物^[16-17]的设计、合成和性能研究都具有一定的指导意义。

1 计算方法

本研究所有的计算都采用Materials Studio 程序包的DMol3^[18]模块来完成。PBE 泛函的交换能为:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_X^{LDA} F_{XC}(\rho, \zeta, s) dr \quad (1)$$

式中: ρ 为局域密度; ζ 为相对自旋极化; s 为无量纲密度梯度; F_{XC} 为增强因子。

相关能为:

$$E_C^{GGA} = \int \rho(r) [\epsilon_C^{LDA}(\rho, \zeta) + H(\rho, \zeta, t)] dr \quad (2)$$

式中: $H(\rho, \zeta, t)$ 为相关校正项。

计算中采用广义梯度近似和DNP(Double Numerical plus Polarization)基组,对每一个富勒烯硝基衍生物都进行了结构优化,结果收敛的最大梯

度为0.04Ha/nm,最大位移为0.0005nm,能量为 2.0×10^{-5} Ha,自洽场收敛于 1.0×10^{-5} Ha。由于富勒烯硝基衍生物几何优化的计算量比较大,所以选择合适的方法最为关键。根据与富勒烯硝基衍生物类似结构的1-硝基萘^[19]的键离解能数据(323.46.7kJ/mol)为参照,选择不同的密度泛函方法,包括BLYP^[20](301.66kJ/mol),BP^[21](307.06kJ/mol),PBE^[22](326.30kJ/mol)进行计算对比,PBE泛函方法与实验值最符合,因此,采用此方法计算富勒烯硝基衍生物的键离解能。

2 结果与讨论

化合物C₆₀(NO₂)_n的键离解能E_{BD}为:

$$E_{BD}(C-NO_2) = E(NO_2) + E(C_{60}(NO_2)_{n-1}) - E(C_{60}(NO_2)_n),$$

R(C—NO₂)_n的平均键离解能可表示为:

$$\bar{E}_{BD}(R(C-NO_2)_n) = \frac{1}{n} \{ E(NO_2) \times n + E(C_{60}) - E(C_{60}(NO_2)_n) \}; nNO_2 + C_{60} \rightarrow C_{60}(NO_2)_n,$$

硝基与C₆₀的平均结合能 $\bar{E}_B = \frac{1}{n} \{ E(C_{60}(NO_2)_n) - E(NO_2) \times n \} - E(C_{60})$,式中, $E(C_{60})$ 是多重度为1时的能量。根据IUPAC建议的C₆₀编号原则^[23],将以下各化合物的命名、总能量、弱键离解能、C—NO₂平均键离解能列于表1中。表1中未计算八硝基-C₆₀的C—NO₂平均键离解能,因为受计算多重度的限制,若将多重度设为“auto”,发现结果误差太大。

表1 多种硝基富勒烯的相关数据

Table 1 Data of various polynitrofullerene

名称	E_{tot}/Ha	$E_{BD}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{E}_{BD}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{E}_B/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	l/nm	对称性
1,9-二硝基C ₆₀	-2694.1443	158.51	177.78	-49.72	0.1620	C ₂
1,7-二硝基C ₆₀	-2694.1426	148.08	173.63	-47.50	0.1615	C ₁
1,9-二甲氨基硝基C ₆₀	-2772.6871	286.68	284.91		0.1516	C ₁
1,5,6,9-四硝基C ₆₀	-3104.1258	145.42	176.64	-40.47	0.1650	C ₁
1,2,9,15-四硝基C ₆₀	-3104.1320	151.78	173.88	-44.53	0.1629	C ₁
13,14,41,42-四硝基C ₆₀	-3104.1341	158.07	177.70	-45.96	0.1623	D ₂
1,9,16,17-四硝基C ₆₀	-3104.1376	155.73	176.33	-48.20	0.1626	C ₁
7,8,13,14-四硝基C ₆₀	-3104.1349	152.86	176.50	-46.46	0.1624	C _s
7,8,34,35-四硝基C ₆₀	-3104.1365	154.71	176.27	-47.49	0.1624	C ₂
6,9,35,50-四硝基C ₆₀	-3104.1287	137.14	168.56	-42.39	0.1622	C ₂
6,9,15,18-四硝基C ₆₀	-3104.1417	144.50	176.46	-50.92	0.1614	C ₁
7,8,30,31,53,54-六硝基C ₆₀	-3514.1291	153.25	174.22	-46.93	0.1624	D ₃
2,12,19,20,34,535-六硝基C ₆₀	-3514.1309	152.27	173.88	-47.73	0.1635	C ₁
7,8,28,29,38,39,50,51-八硝基C ₆₀	-3924.1117	151.16		-43.39	0.1634	C ₁

注: E_{tot} 为总能量; E_{BD} 为C—NO₂的键离解能; \bar{E}_{BD} 为C—NO₂的平均键离解能; \bar{E}_B 为平均结合能; l 为C—NO₂键长。

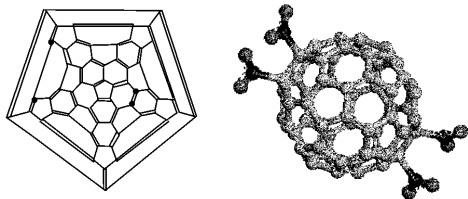
图 1 13,14,41,42-四硝基 C_{60} 的二维及三维结构

Fig. 1 2D and 3D structure of 13,14,41,42-tetranitrofullerene

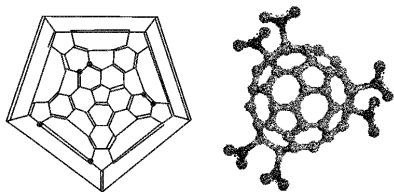
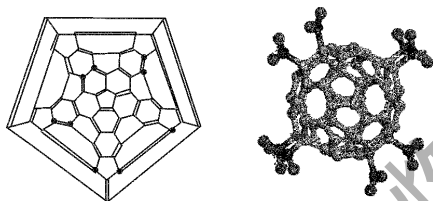
图 2 7,8,30,31,53,54-六硝基 C_{60} 的二维及三维结构

Fig. 2 2D and 3D structure of 7,8,30,31,53,54-hexanitrofullerene

图 3 7,8,28,29,38,39,50,51-八硝基 C_{60} 的二维及三维结构Fig. 3 2D and 3D structure of 7,8,28,29,38,39,50,51-octanitrofullerene C_{60}

由表 1 数据可知:

(1) 比较 1,9-二硝基 C_{60} (1,2 连接模式) 和 1,7-二硝基 C_{60} (1,4 连接模式) 的 C-NO₂ 的 E_{BD} 和硝基平均结合能 \bar{E}_B 发现,硝基在 C_{60} 上的 1,2 连接模式更为稳定,所以在下面的多硝基 C_{60} 中,一般都采用 1,2 连接模式。

(2) 在四硝基 C_{60} 的各种异构体中,总能量极差为 41.74 kJ/mol,最弱 C-NO₂ 的 E_{BD} 的极差为 20.93 kJ/mol, C-NO₂ 平均键离解能 \bar{E}_{BD} 的极差为 9.14 kJ/mol,硝基 \bar{E}_B 的极差为 10.45 kJ/mol。其中,1,5,6,9-四硝基 C_{60} 和 6,9,35,50-四硝基 C_{60} 的键离解能和硝基的平均结合能 \bar{E}_B 均相对较小,可能原因是前者硝基的空间位阻较大,后者硝基采取两个 1,4 连接模式,这更有力地证明了 1,2 连接模式的优势。

(3) 从二硝基 C_{60} 到八硝基 C_{60} , E_{BD} 的大小从 137.14 kJ/mol 到 158.51 kJ/mol, \bar{E}_{BD} 的大小从

168.56 kJ/mol 到 177.78 kJ/mol,多硝基 C_{60} 中最弱的 C-NO₂ 键的键长从 0.1615~0.1650 nm,硝基 \bar{E}_B 从 -40.47~-50.92 kJ/mol。表明随着硝基数目的增多, E_{BD} 和 \bar{E}_B 均没有明显的增大或减小。

(4) 对每种多硝基 C_{60} 的对称性进行了分析发现,在四硝基 C_{60} 的各种异构体中,对称性最高 (D_2) 的 13,14,41,42-四硝基 C_{60} 的最弱 C-NO₂ 离解能和 C-NO₂ 的 \bar{E}_{BD} 均相对较高;但在两种六硝基 C_{60} 中,对称性较高的 (D_3) 7,8,30,31,53,54-六硝基 C_{60} 从能量上与对称性较差 (C_1) 的 2,12,19,20,34,535-六硝基 C_{60} 相比,优势不明显。由于 C-N 键可以旋转,初始的 7,8,30,31,53,54-六硝基 C_{60} 经过几何优化后方具有 D_3 的对称性,这说明在分子结构一定的情况下,对称性高的构型在能量上有利。六硝基 C_{60} 的合成已经有报道^[24]。

(5) 对表 1 中的各项数据进行相关性分析发现,它们之间没有明显的线性相关性。

(6) 计算了 1,9-二亚甲基硝基 C_{60} 中 C-N 的键离解能 E_{BD} (C-N) (结构见图 4),其中较弱键的离解能为 286.68 kJ/mol,平均离解能 \bar{E}_{BD} (C-N) 为 284.91 kJ/mol,其结果明显高于硝基直接连接在碳笼上的键离解能。这说明,直接连接在碳笼上的硝基富勒烯衍生物的反应活性更高,若要增加其稳定性,可以在硝基和碳笼之间增加碳原子。

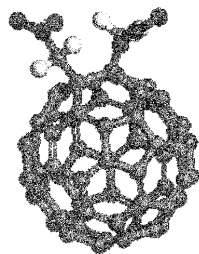
图 4 1,9-二亚甲基硝基 C_{60} 的结构图

Fig. 4 Structure of 1,9-dimethylenenitrofullerene

3 结论

(1) 由于 C_{60} 是很强的电子受体,硝基也是电子受体,故 C_{60} 硝基衍生物的 C-N 离解能较低,其稳定性相对也可能较低。

(2) 在 C_{60} 上直接连接硝基,1,2 连接模式产率占优。计算表明,硝基从 2 个增加到 8 个, C-N 的键离解能和硝基与 C_{60} 的平均结合能变化不明显,表明直接硝化法生成多硝基 C_{60} ,硝基在碳笼上的选择性较差,得到的将是多硝基混合物。

参考文献:

- [1] McMillen D F, Golden D M. Hydrocarbon bond dissociation energies[J]. *Annu Rev Phys Chem*, 1982, 33: 493-532.
- [2] Heneghan S P, Knoot P A, Benson S W. The temperature-coefficient of the rates in the system $\text{Cl} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{HCl}$ thermochemistry of methyl radical[J]. *Int J Chem Kinet*, 1981, 13: 677-691.
- [3] Becerra R, Carpenter I W, Walsh R. Time-resolved studies of the kinetics of the reactions of CHO with HI and HBr; Thermochemistry of the CHO radical and the C-H bond strengths in CH_2O and CHO[J]. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 4185-4190.
- [4] Ervin K M. Experimental techniques in gas-phase ion thermochemistry[J]. *Chem Rev*, 2001, 101: 391-444.
- [5] Nathanson G M, Minton T K, Lee Y T, et al. Ultraviolet photodissociation and thermochemistry of $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{I}$, $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{I}$, and $\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{I}$ [J]. *J Chem Phys*, 1989, 90: 6157-6170.
- [6] Matyushin Y N, Lebedev V P, Miroshnichenko E A, et al. Energetic characteristics of nitriles [C //] 33rd Int Ann Conf of ICT. Karlsruhe; ICT, 2002: 84/1-84/8.
- [7] Laarhoven L J J, Mulder P, Wayner D D M. Determination of bond dissociation enthalpies in solution by photoacoustic calorimetry [J]. *Acc Chem Res*, 1999, 32: 342-349.
- [8] Bordwell F G, Zhang X M, Cheng J P. Bond dissociation energies of N-H bonds in anilines and in the corresponding radical anions. Equilibrium acidities of aniline radical cation[J]. *J Org Chem*, 1993, 58: 6410-6418.
- [9] Denisov E T, Denisova T G. Handbook of Antioxidants[M]. Raca Raton; CRC Press, 2000.
- [10] Sikder A K, Maddala G, Agrawal J P, et al. Important aspects of behaviour of organic energetic compounds: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials A*, 2001, 84: 1-26.
- [11] Sikder A K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications[J]. *Journal of Hazardous Materials A*, 2004, 112: 1-15.
- [12] Peter P, Pat L. Comparison of density functional calculations of C-NO₂, N-NO₂ and C-NF₂ dissociation energies [J]. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1996, 388: 51-55.
- [13] Besty M R, Samir S, Frank J O. Density functional calculations of bond dissociation energies for NO₂ scission in some nitroaromatic molecules [J]. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 2002, 583: 69-72.
- [14] Thom V, Keiji M. The accurate calculation and prediction of the bond dissociation energies in a series of hydrocarbons using the IMOMO . integrated molecular orbital molecular orbital. Methods [J]. *Journal of Chemical Physics*, 111(19): 8799-8803.
- [15] Chen H G, Cheng X L, Ma Z G, et al. Theoretical studies of C-NO₂ bond dissociation energies for chain nitro compounds [J]. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 2007, 807: 43-47.
- [16] 金波, 彭汝芳, 舒远杰, 等. 新型含能富勒烯衍生物的合成研究[J]. *高压物理学报*, 2006, 20(2): 220-224. JIN Bo, PENG Ru-fang, SHU Yuan-jie, et al. Study on the synthesis of new energetic fullerene derivative [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2006, 20(2): 220-224.
- [17] 彭汝芳, 金波, 舒远杰, 等. 新型硝基富勒烯衍生物的合成研究[J]. *现代化工*, 2006, 26(2): 41-42. PENG Ru-fang, JIN Bo, SHU Yuan-jie, et al. Study on synthesis of a new nitrofullerene derivative [J]. *Modern Chemical Industry*, 2006, 26(2): 41-42.
- [18] Delley B. DMol3 DFT studies: from molecules and molecular environments to surfaces and solids [J]. *Computational Materials Science*, 2000, 17: 122-126.
- [19] Pedly J B, Naylor R D, Kirby S P. Thermochemical data of organic compounds [M]. New York: Chapman and Hall, 1986.
- [20] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 786-790.
- [21] Becke A D. A multicenter numerical intergration scheme for polyatomic molecules [J]. *J Chem Phys*, 1988, 88: 2547-2550.
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865-3890.
- [23] Carlo T, Francois D. Structure aspect of fullerene chemistry-A journey through fullerene chirality [J]. *Chem Rev*, 2006, 106: 5049-5135.
- [24] Langer J J, Golczak S, Gibinski T. Niytofullerene CT complex. Anew family of chiral fullerene derivatives [J]. *Synthetic Metals*, 2001, 120: 715-716.