

文章编号:1006-9941(2005)01-0040-05

多硝基金刚烷红外光谱和热力学性质的理论研究

许晓娟^{1,2}, 肖鹤鸣¹, 居学海¹, 贡雪东¹

(1. 南京理工大学化学系, 江苏 南京 210094; 2. 盐城师范学院化学系, 江苏 盐城 224002)

摘要:用量子化学中密度泛函理论(DFT)方法,在B3LYP/6-31G*水平下,对多硝基金刚烷系列化合物进行全优化几何构型计算,通过振动分析,求得它们的红外光谱并作归属。基于统计热力学原理,求得它们的热力学性质,探讨了热力学性质与温度和取代硝基数之间的关系。

关键词:物理化学;多硝基金刚烷;密度泛函理论;IR谱;热力学性质

中图分类号: O64

文献标识码: A

1 引言

多硝基金刚烷由于含较高能量和密度,且稳定性较好,有望在其中寻求高能量密度材料(HEDM),从而受到人们的广泛关注,在合成、光谱、波谱和性能方面已有大量研究^[1~12]。但迄今为止,理论计算和实验均未给出系统的多硝基金刚烷的IR谱和热力学性质。本文通过量子化学计算,报道系列多硝基金刚烷的IR谱并作归属;求得它们在不同温度下的热力学性质,包括标准焓、标准熵和标准热容,为HEDM分子设计和标题物的深入研究提供基础数据。

2 计算原理和方法

许多研究已表明^[13~16],在DFT-B3LYP/6-31G*水平下求得的分子结构、能量(或生成热)和红外光谱都很接近实验值。本文用Gaussian98程序包^[17],对多硝基金刚烷作该水平下的几何全优化计算,求得势能面上极小值,振动分析无虚频。对谐振频率以0.96^[18]作为校正系数,求得校正后IR频率。基于统计热力学原理^[19],求得273~800 K范围的热力学性质。

3 结果和讨论

3.1 校正后IR谱图

系列多硝基金刚烷B3LYP/6-31G*水平下经0.96校正后的频率和强度见表1。

由表1可见,多硝基金刚烷有五个特征的IR谱吸收区:大于2907.6 cm⁻¹属C—H的对称和反对称伸

缩振动。1447.4~1495.7 cm⁻¹属于C—H剪式弯曲振动。小于1319.1 cm⁻¹区属于指纹区,它包括C—H面外弯曲振动、C—C伸缩振动、—NO₂的面外弯曲振动及其之间相互作用,该区可用来区分同分异构体。另外有两个很强的吸收峰,一个是1333.5~1382.4 cm⁻¹归属于—NO₂中N=O对称伸缩振动和由N原子运动引起的C—N伸缩振动;另一个是1582.1~1634.1 cm⁻¹归属于—NO₂中N=O反对称伸缩振动和C—N伸缩振动,其吸收峰数与分子中所含—NO₂数相一致,如1,3,5,7-四硝基金刚烷在此特征区有1596.0, 1598.4, 1598.4和1601.0 cm⁻¹四个很接近的吸收峰。

由表1还可见,含偕二硝基的化合物由于同一碳上两个—NO₂发生偶合,使吸收峰分裂,一个移向高频,一个移向低频,如在1333.5~1382.4 cm⁻¹范围,二取代标题物1,3-,1,2-,1,4-,2,4-,2,6-二硝基金刚烷的最大吸收峰分别在1374.7, 1382.4, 1380.5, 1377.6和1381.4 cm⁻¹处,而2,2-偕二硝基金刚烷的此特征峰分裂为1313.3和1382.4 cm⁻¹两个峰,且前者强度大于后者。另外1,3,5,7-四硝基金刚烷由于具较高对称性(S₄群),使得许多吸收频率相同,发生重叠,使吸收增强。如1333.5~1382.4 cm⁻¹范围有两个1366.4(179.0) cm⁻¹,该现象在其它特征区也有体现。

为进一步验证计算的可靠性,现将1,3,5,7-四硝基金刚烷的理论值与实验IR^[5]值进行比较,见表2。整体而论,理论计算与实验值吻合得较好;但亦存在差异,这主要归因于溶剂效应。

此外,1-硝基金刚烷(1366.1, 1533.7 cm⁻¹)和1,3-二硝基金刚烷(1368.0, 1545.6 cm⁻¹)的实验值^[2]与校正后的计算值(1377.6, 1582.1 cm⁻¹)和(1374.7,

收稿日期:2004-06-22;修回日期:2004-09-14

作者简介:许晓娟(1978-),女,博士研究生,从事量子化学计算研究。

通讯联系人:肖鹤鸣,博导,e-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

1587.8 cm⁻¹)亦符合得较好。由此可见,DFT-B3LYP/6-31G*理论水平下求得的IR谱是可信的。

3.2 热力学性质

基于B3LYP/6-31G*计算结果和校正后频率,求得标题物在273.15~800 K温度范围的标准热力学函数示见表3。

由表2可见,所有热力学函数值均随温度的升高而增加。以1,3,5,7-四硝基金刚烷为例,对不同温度下的热力学性质与温度进行二次函数拟合(用Origin61程序),得到273~800 K温度范围的热容($C_{p,m}^{\circ}$),熵(S_m°)和焓(H_m°)与温度(T)函数关系如下:

$$C_{p,m}^{\circ} = -19.7527 + 1.2839T - 0.0006T^2$$

$$S_m^{\circ} = 252.4003 + 1.2060T - 0.0003T^2$$

$$H_m^{\circ} = 87.9109 - 0.2966T + 0.0007T^2$$

相关系数分别高达0.9999,1.0000和0.9805。

由上述表达式可见, $dC_{p,m}^{\circ}/dT = 1.2839 - 0.0012T$, $dS_m^{\circ}/dT = 1.2060 - 0.0006T$, $dH_m^{\circ}/dT =$

$-0.2966 + 0.0014T$ 。显然,在273~800 K温度范围内, $C_{p,m}^{\circ}$ 和 S_m° 增加幅度随温度增加而减小, H_m° 增加幅度则随温度增加而增加。

同时各物质的热力学性质随分子中硝基数增加而增大,以常温298.15 K为例, $C_{p,m}^{\circ}$, S_m° 和 H_m° 与硝基数 n ($n=1,2,\dots,7$)存在如下线性关系:

$$C_{p,m}^{\circ} = 151.7517 + 38.4599n$$

$$S_m^{\circ} = 357.3342 + 52.8113n$$

$$H_m^{\circ} = 21.9183 + 7.0040n$$

相关系数分别高达为1.0000,0.9983和0.9999。由上述表达式可见,在常温下,每增加一个-NO₂基, $C_{p,m}^{\circ}$, S_m° 和 H_m° 值分别增加38.5,52.8 J·mol⁻¹·K⁻¹和7.0 kJ·mol⁻¹,体现了基团加和性。且相同温度下同分异构体的热力学性质 $C_{p,m}^{\circ}$, H_m° 和 S_m° 彼此相差不大。表2中数据和上述关系式,对于深入研究标题物的物理、化学和爆炸性质有帮助。

表1 系列多硝基金刚烷B3LYP/6-31G*水平下经0.96校正后的频率(ν)和强度(intensity)

Table 1 Scaled vibrational frequencies and intensities of polynitroadamantanes at B3LYP/6-31G*

	1-nitroadamantane	2-nitroadamantane	1,3-dinitroadamantane	1,2-dinitroadamantane	1,4-dinitroadamantane	2,2-dinitroadamantane
ν_1	665.9(7.1)	643.3(4.6)	658.4(3.0)	645.6(2.9)	641.7(3.8)	637.4(7.4)
ν_2	693.2(2.1)	736.3(7.7)	681.7(15.7)	687.5(14.5)	668.6(3.4)	697.3(3.2)
ν_3	774.2(15.6)	771.5(1.8)	792.5(15.8)	791.2(6.0)	769.7(37.5)	769.8(22.3)
ν_4	855.2(13.9)	861.6(8.5)	842.1(14.9)	852.4(11.3)	852.7(24.8)	813.9(26.5)
ν_5	1034.8(3.6)	1055.7(3.6)	1050.2(3.7)	1072.0(2.7)	1063.9(4.4)	1059.82(14.1)
ν_6	1086.9(4.0)	1081.6(8.1)	1228.2(5.3)	1085.0(2.2)	1088.3(3.3)	1079.06(10.7)
ν_7	1172.1(2.3)	1337.4(0.7)	1273.3(2.5)	1129.4(5.1)	1173.2(6.1)	1285.4(6.2)
ν_8	1333.5(32.2)	1347.8(18.3)	1326.7(42.1)	1330.2(13.5)	1330.6(41.8)	1313.3(122.6)
ν_9	1377.6(85.6)	1381.3(68.6)	1348.3(12.5)	1352.9(6.7)	1352.5(0.1)	1345.6(22.8)
ν_{10}	1447.4(0.1)	1451.5(0.5)	1372.1(68.2)	1369.0(58.3)	1375.1(34.1)	1355.3(2.4)
ν_{11}	1458.8(8.7)	1464.8(15.4)	1374.7(131.0)	1382.4(107.7)	1380.5(121.7)	1382.4(52.4)
ν_{12}	1463.1(8.2)	1466.3(10.3)	1448.6(0.4)	1449.3(0.6)	1453.5(0.9)	1454.9(0.0)
ν_{13}	1485.1(1.0)	1484.3(2.4)	1463.8(9.6)	1463.9(14.0)	1465.8(12.0)	1468.0(12.0)
ν_{14}	1582.1(210.1)	1586.9(213.1)	1470.0(10.9)	1466.5(15.0)	1467.8(17.5)	1469.8(24.7)
ν_{15}	2911.0(18.7)	2907.6(16.8)	1490.1(1.0)	1483.2(7.8)	1485.9(4.4)	1487.9(4.1)
ν_{16}	2911.4(20.2)	2909.6(19.1)	1587.8(61.6)	1595.7(382.1)	1585.7(210.3)	1591.4(0.0)
ν_{17}	2912.0(11.3)	2910.7(29.1)	1589.9(349.1)	1597.8(37.9)	1589.7(211.0)	1619.0(356.3)
ν_{18}	2926.2(25.4)	2923.1(37.2)	2921.0(19.7)	2916.7(22.3)	2930.0(23.9)	2911.2(21.8)
ν_{19}	2933.5(54.2)	2931.9(94.3)	2936.7(16.7)	2925.7(19.9)	2939.3(32.0)	2930.9(14.7)
ν_{20}	2936.0(118.6)	2933.9(51.9)	2945.4(23.2)	2933.4(8.4)	2939.9(3.8)	2936.5(50.4)
ν_{21}	2939.4(35.5)	2937.7(30.2)	2949.0(61.1)	2943.3(72.9)	2942.2(5.7)	2941.8(81.8)
ν_{22}	2947.3(5.7)	2943.2(13.7)	2950.4(8.5)	2946.1(34.7)	2942.6(34.7)	2947.1(47.6)
ν_{23}	2947.4(17.5)	2949.5(51.8)	2959.5(31.4)	2953.6(16.6)	2954.3(39.5)	2947.8(49.3)
ν_{24}	2950.3(31.1)	2951.3(61.3)	2959.6(35.0)	2958.8(12.7)	2970.8(5.4)	2974.6(18.9)
ν_{25}	2953.4(91.3)	2962.3(18.9)	2992.0(13.6)	2963.1(58.8)	2975.1(38.1)	2976.2(42.7)
ν_{26}	2982.6(0.1)	2965.4(47.9)	2993.1(17.1)	2980.0(26.5)	2990.1(11.3)	2977.4(33.1)
ν_{27}	2986.9(27.2)	2981.3(28.5)	2995.7(26.8)	2984.9(8.2)	2990.2(32.6)	3020.2(2.8)
ν_{28}	2987.8(28.6)	2982.4(10.9)	3028.6(2.6)	3020.5(7.6)	2991.9(22.6)	3020.7(1.4)

(续表1)

	2,4- dinitroadamantane	2,6,- dinitroadamantane	1,3,5- trinitroadamantane	1,4,4- trinitroadamantane	1,3,5,7- tetranitroadamantane	2,2,4,4- tetranitroadamantane
ν_1	654.9(16.0)	658.2(12.0)	678.5(10.1)	699.7(2.9)	671.9(8.1)	634.9(2.8)
ν_2	764.2(8.9)	757.5(34.7)	686.1(10.6)	765.8(7.9)	704.8(27.8)	643.0(6.8)
ν_3	770.9(13.3)	798.2(4.0)	712.7(24.3)	773.1(20.0)	704.8(27.8)	649.0(1.8)
ν_4	859.5(18.2)	872.0(12.0)	713.0(13.2)	783.7(36.0)	722.2(28.3)	692.0(3.0)
ν_5	1073.2(13.9)	1083.2(14.3)	729.1(13.0)	815.3(32.0)	732.2(7.5)	758.0(10.0)
ν_6	1090.2(1.3)	1349.1(53.2)	799.2(11.6)	855.9(8.3)	732.2(7.5)	770.2(7.5)
ν_7	1182.9(4.9)	1362.1(11.6)	805.5(12.1)	859.3(20.4)	812.4(9.3)	783.5(44.5)
ν_8	1340.8(33.0)	1380.8(21.9)	837.0(8.7)	876.9(6.7)	812.4(9.3)	811.5(28.3)
ν_9	1353.2(6.0)	1381.4(111.9)	879.4(10.5)	926.8(2.4)	814.9(10.4)	813.9(27.1)
ν_{10}	1376.2(37.9)	1454.1(0.2)	881.5(9.0)	948.6(3.8)	884.4(20.3)	822.0(11.1)
ν_{11}	1377.6(126.0)	1466.9(19.2)	882.7(7.5)	968.6(7.1)	884.4(20.3)	849.0(16.2)
ν_{12}	1455.2(3.9)	1471.8(20.7)	1126.3(5.1)	1035.6(6.0)	885.4(18.5)	857.2(17.0)
ν_{13}	1464.4(5.2)	1480.8(0.3)	1212.9(8.7)	1062.2(13.8)	893.1(0.5)	940.4(6.7)
ν_{14}	1471.2(20.2)	1588.1(219.8)	1228.2(5.9)	1093.1(10.6)	893.1(0.5)	959.4(9.8)
ν_{15}	1486.2(8.0)	1589.5(198.6)	1232.5(6.1)	1181.8(10.2)	980.0(2.0)	991.4(5.2)
ν_{16}	1589.3(108.4)	2920.7(21.4)	1284.0(4.2)	1269.2(2.2)	980.0(2.0)	1045.2(5.3)
ν_{17}	1594.6(302.2)	2927.9(42.3)	1285.3(2.9)	1286.5(17.6)	1022.4(0.3)	1057.5(15.5)
ν_{18}	2913.7(29.6)	2928.4(11.6)	1313.8(2.9)	1300.7(9.7)	1022.4(0.3)	1069.6(17.5)
ν_{19}	2926.4(14.7)	2938.0(20.3)	1322.2(2.8)	1311.1(112.3)	1205.1(16.6)	1177.7(9.3)
ν_{20}	2935.2(38.5)	2938.7(12.6)	1366.9(49.5)	1331.0(43.1)	1214.3(16.4)	1230.6(3.5)
ν_{21}	2938.8(33.2)	2943.0(11.5)	1370.8(148.4)	1349.6(13.7)	1214.3(16.4)	1303.2(7.3)
ν_{22}	2950.0(35.5)	2957.2(36.2)	1371.6(147.1)	1373.7(63.0)	1272.4(1.2)	1305.4(60.8)
ν_{23}	2960.0(29.0)	2976.5(19.7)	1448.6(0.3)	1382.9(81.8)	1272.4(1.2)	1308.9(6.8)
ν_{24}	2969.5(41.0)	2979.3(30.2)	1460.7(11.1)	1455.8(2.3)	1302.8(6.9)	1319.1(8.8)
ν_{25}	2981.5(22.6)	2989.1(16.6)	1465.3(12.2)	1494.9(5.8)	1311.2(4.2)	1316.4(170.9)
ν_{26}	2988.3(16.3)	2989.2(21.1)	1468.5(12.4)	1476.1(27.3)	1311.2(4.2)	1337.7(42.0)
ν_{27}	2989.3(14.3)	2989.5(21.9)	1490.5(0.4)	1476.8(13.9)	1365.3(190.9)	1342.5(9.5)
ν_{28}	3026.5(1.4)	2991.1(0.2)	1590.9(119.9)	1588.6(208.9)	1366.4(179.0)	1345.2(7.5)
ν_{29}			1593.0(332.8)	1594.4(0.6)	1366.4(179.0)	1374.3(67.0)
ν_{30}			1594.6(157.5)	1621.7(351.1)	1449.0(0.2)	1376.2(66.4)
ν_{31}			2941.6(7.4)	2939.6(0.8)	1464.2(13.2)	1460.9(6.0)
ν_{32}			2942.1(11.0)	2941.3(20.5)	1464.2(13.2)	1463.9(2.8)
ν_{33}			2952.9(12.6)	2950.7(28.1)	1472.2(13.5)	1483.9(46.7)
ν_{34}			2961.4(29.0)	2951.4(12.8)	1495.7(0.0)	1493.3(11.3)
ν_{35}			2966.8(6.2)	2959.0(42.9)	1595.7(0.0)	1595.8(13.4)
ν_{36}			2998.8(12.0)	2986.0(31.3)	1598.4(338.6)	1609.2(29.8)
ν_{37}			3001.6(14.0)	2993.1(18.7)	1598.4(338.6)	1616.6(92.9)
ν_{38}			3027.2(4.1)	2947.2(8.6)	1601.0(122.0)	1634.1(523.3)
ν_{39}					2970.8(0.1)	2939.0(14.6)
ν_{40}					2972.7(6.3)	2951.2(30.7)
ν_{41}					2974.4(2.9)	2955.6(36.1)
ν_{42}					2974.4(2.9)	2977.6(13.7)
ν_{43}					3021.7(1.4)	2979.6(17.7)
ν_{44}					3021.7(1.4)	2988.0(19.2)
ν_{45}					3032.7(3.7)	3030.0(4.9)
ν_{46}					3032.7(3.7)	3045.1(2.1)
ν_{47}					3034.3(3.3)	3050.5(4.0)

Note: Intensities are in brackets.

表 2 1,3,5,7-四硝基金刚烷的部分校正后频率¹⁾

Table 2 The partial scaled frequencies of 1,3,5,7-tetranitroadamantane

713(m) [704]	741(m) [732]	748(m) [760]	845(w) [884]	921(w)	1236(m) [1214]
1362(s) [1366]	1402(w)	1542(s) [1599]	2985(w) [2973]	3000(w)	3015(w) [3033]

Note: 1) Calculated values are in square brackets. Intensities are in brackets, s, m, and w are present of strong, medium, and weak, respectively.

表 3 系列多硝基金刚烷的 B3LYP/6-31G* 热力学性质¹⁾

Table 3 The calculated thermodynamic properties of polynitroadamantanes at B3LYP/6-31G*

1-nitroadamantane				2-nitroadamantane				2,6-dinitroadamantane			
<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°	<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°	<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°
273.15	172.53	392.22	24.36	273.15	170.34	393.60	24.21	273.15	205.19	454.44	30.34
298.15	191.08	408.13	28.91	298.15	188.93	409.32	28.70	298.15	225.30	473.28	35.72
400.00	264.85	474.74	52.18	400.00	263.09	475.35	51.78	400.00	304.48	550.74	62.76
500.00	327.50	540.79	81.89	500.00	326.15	541.05	81.34	500.00	371.05	626.08	96.65
600.00	378.73	605.19	117.30	600.00	377.71	605.23	116.62	600.00	425.02	698.68	136.55
700.00	420.45	666.81	157.32	700.00	419.68	666.72	156.56	700.00	468.55	767.58	181.31
800.00	454.82	725.27	201.14	800.00	454.24	725.08	200.31	800.00	504.08	832.54	230.00

1,3-dinitroadamantane				1,4-dinitroadamantane				1,2-dinitroadamantane			
<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°	<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°	<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°
273.15	209.38	449.89	30.58	273.15	207.68	451.54	30.53	273.15	207.83	445.10	30.38
298.15	229.41	469.09	36.06	298.15	227.73	470.59	35.97	298.15	227.89	464.17	35.83
400.00	307.83	547.67	63.49	400.00	306.46	548.71	63.24	400.00	306.63	542.34	63.12
500.00	373.58	623.66	97.67	500.00	372.54	624.43	97.30	500.00	372.71	618.10	97.19
600.00	426.89	696.66	137.79	600.00	426.12	697.26	137.33	600.00	426.28	690.96	137.24
700.00	469.95	765.81	182.71	700.00	469.38	766.31	182.18	700.00	469.54	760.04	182.11
800.00	505.14	830.93	231.52	800.00	504.71	831.37	230.94	800.00	504.86	825.12	230.88

2,2-dinitroadamantane				2,4-dinitroadamantane				1,3,5-trinitroadamantane			
<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°	<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°	<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°
273.15	208.65	441.72	30.29	273.15	205.45	453.26	30.40	273.15	246.43	506.22	36.92
298.15	228.82	460.86	35.76	298.15	225.51	472.12	35.79	298.15	267.91	528.73	43.35
400.00	307.72	539.34	63.16	400.00	304.56	549.62	62.85	400.00	350.93	619.31	74.95
500.00	373.72	615.34	97.34	500.00	371.07	624.97	96.74	500.00	419.76	705.27	113.61
600.00	427.15	688.37	137.48	600.00	425.01	697.56	136.64	600.00	475.16	786.88	158.46
700.00	470.27	757.57	182.43	700.00	468.55	766.46	181.40	700.00	519.58	863.58	208.27
800.00	505.48	822.74	231.27	800.00	504.09	831.43	230.09	800.00	555.61	935.40	262.09

1,3,5,7-tetranitroadamantane				1,3,4,4,5,7-hexanitroadamantane				1,3,4,4,5,7,8-heptanitroadamantane			
<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°	<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°	<i>T</i>	$C_{p,m}^{\circ}$	S_m°	H_m°
273.15	283.74	561.31	43.39	273.15	383.98	676.21	64.18	273.15	419.67	718.79	70.73
298.15	306.65	587.15	50.77	298.15	385.88	678.59	64.89	298.15	421.63	721.39	71.50
400.00	394.24	689.80	86.57	400.00	481.25	803.05	108.38	400.00	518.21	856.39	118.66
500.00	466.11	785.77	129.71	500.00	558.60	919.09	160.53	500.00	593.74	980.53	174.44
600.00	523.57	876.03	179.31	600.00	618.20	1026.45	219.51	600.00	650.29	1094.03	236.78
700.00	569.32	960.30	234.03	700.00	663.31	1125.29	283.69	700.00	692.19	1197.58	304.01
800.00	606.17	1038.82	292.87	800.00	697.47	1216.20	351.81	800.00	723.43	1292.15	374.86

Note: 1) Unit: T , K; $C_{p,m}^{\circ}$, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; S_m° , $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; H_m° , $kJ \cdot mol^{-1}$.

4 结 论

在 B3LYP/6-31G* 水平下, 优化计算了系列多硝基金刚烷的电子、几何结构并经振动分析, 求得它们的 IR 光谱, 光谱分析表明, 该系列化合物的 IR 谱有五个

特征区, 且通过与已知实验的比较证实了文中计算所得 IR 谱的可靠性。基于校正频率和热力学原理求得标准热力学函数 $C_{p,m}^{\circ}$ 、 S_m° 和 H_m° , 发现在 273 ~ 800 K 温度范围内, $C_{p,m}^{\circ}$ 和 S_m° 随温度升高增幅减小, 而 H_m° 则随

温度升高增幅也增加;同时三者均随硝基数的增加而增加,体现了很好的基团加和性。

参考文献:

- [1] Smith G W, Williams H D. Some reactions of adamantane and adamantane derivatives [J]. *J. Org. Chem.*, 1961, 26: 2207.
- [2] Smith G W, Williams H D. Nitroadamantanes [P]. USP 3053907, 1962.
- [3] George A O, Henry C H L. Electrophilic reaction at single bonds. Nitration and nitrolysis of alkanes and cycloalkanes with nitronium salts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93(5): 1259.
- [4] Sollott G P, Gilbert E E. A facile route to 1,3,5,7-tetraaminoadamantane. Synthesis of 1,3,5,7-tetranitroadamantane [J]. *J. Org. Chem.*, 1980(45): 5405.
- [5] Arshibald T G, Baum K. Synthesis of polynitroadamantanes. Oxidations of oximinoadamantanes [J]. *J. Org. Chem.*, 1988, 53(20): 4645.
- [6] Paritosh R D, Mark F. Synthesis of 2,2,4,4-tetranitroadamantane [J]. *J. Org. Chem.*, 1990, 55: 4459.
- [7] Paritosh R D, Little F N J. Composition 2,2,4,4,6,6-hexanitroadamantane [P]. USP 5202508, 1993.
- [8] Paritosh R D. Synthesis of 1,2,2-trinitroadamantane [J]. *J. Org. Chem.*, 1995, 60: 1895.
- [9] Vishnevskii E N, Kuzmin V S, Golod E L. Nitration of adamantane by nitrogen dioxide [J]. *Zh. Org. Khim.*, 1996, 32(7): 1030 - 590.
- [10] Axenrd T, Liang B. Complete ^1H and ^{13}C NMR spectral assignment of some polynitropolycyclic cage molecules by 2D NMR spectroscopy [J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 1991, 29: 9 - 17.
- [11] Skare D, Suceška M. Polynitroadamantanes: New caged high-energy molecules [J]. *Kem. Ind.*, 1995, 44(12): 511 - 18 (serbo-croatian).
- [12] 王飞, 许晓娟, 肖鹤鸣, 等. 多硝基金刚烷的生成热和稳定性的理论研究 [J]. *化学学报*, 2003, 61(12): 1939 - 1943.
- [13] CHEN Z X, XIAO J M, XIAO H M. Studies on heats of formation for tetrazole derivatives with density functional theory B3LYP method [J]. *J. Phys. Chem.*, 1999, 103(40): 8062.
- [14] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [15] ZHANG J, XIAO H M, GONG X D. Theoretical studies on heats of formation for polynitrocubanes using density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods [J]. *J. Phys. Org. Chem.*, 2001, 14: 583 - 588.
- [16] ZHANG J, XIAO H M. Computational studies on the infrared vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties, and pyrolysis mechanism of octanitrocubane [J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, 116(24): 10674 - 83.
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B. Gaussian98 Revision A. 7. Gaussian, Inc. Pittsburgh. PA. 1998.
- [18] Scott A P, Radom L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory and semiempirical scale factors [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 16502 - 16513.
- [19] Hill T L. Introduction to Statistic Thermodynamics [M]. New York. 1960.

Theoretical Study on the Vibrational Spectra, Thermodynamic Properties for Polynitroadamantanes

XU Xiao-juan^{1,2}, XIAO He-ming¹, JU Xue-hai¹, GONG Xue-dong²

(1. Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Department of Chemistry, Yancheng Normal School, Yancheng 224002, China)

Abstract: IR spectra of polynitroadamantanes were obtained by vibrational analysis based on fully optimized molecular geometries and electronic structures obtained at B3LYP/6-31G* level and assigned. Compared the calculating IR spectra with that of experiments known, all the IR obtained in this paper were considered to be reliable. Based on the frequencies scaled by 0.96 and the principle of statistic thermodynamics, thermodynamic properties were evaluated. The relationships of thermodynamic functions with temperature and the number of nitro group were discussed, and it was found that the latter shows a good group additivity rule.

Key words: physical chemistry; polynitroadamantane; density function theory; IR spectra; thermodynamic property