

# AM1 研究甲酰和苯甲酰叠氮的热分解反应\*

徐文媛 刘够生 彭以元 洪三国

(江西师范大学化学系, 南昌 330027)

关键词: 酰基叠氮, 热分解, 过渡态, AM1 方法

叠氮化合物是良好的炸药和火箭推进剂, 广泛用于国防和工农业<sup>[1]</sup>. 近一个世纪以来, 许多化学工作者对叠氮化合物的研究表现出浓厚的兴趣<sup>[1-4]</sup>. Curtius 等人对酰基叠氮的热分解反应进行了大量的实验研究<sup>[2,3]</sup>. 为了从理论上探明这类反应的机理, 我们用 AM1 方法研究甲酰和苯甲酰叠氮的热分解反应, 给出了生成不同产物的竞争反应路径, 对分步完成的反应路径, 确定了其速度控制步骤.

## 1 计算方法

研究过程中, 对反应物、中间体和产物的几何构型用能量梯度法全优化计算; 过渡态 TS(Transition State) 的几何构型则用本征矢跟踪 EF(Eigenvector Following) 法全优化计算, 并经振动分析计算验证. 全部计算工作是用 MOPAC6.0 程序中标准 AM1 方法<sup>[4]</sup> 在江西师范大学计算中心的 TJ-2230 型计算机上完成.

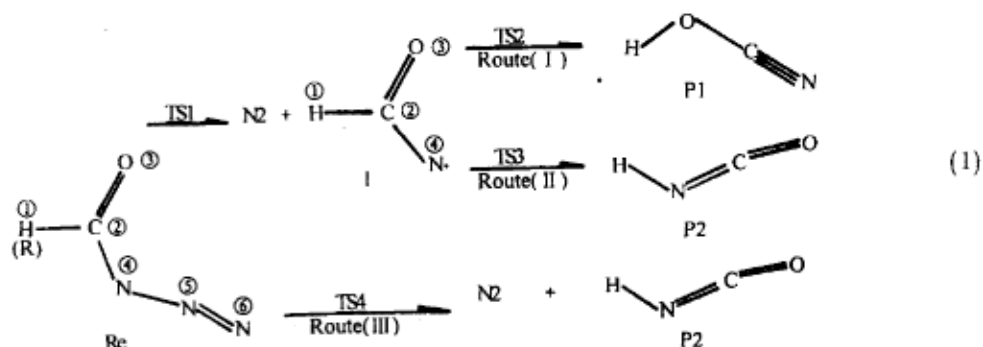
## 2 结果与讨论

### 2.1 HC(O)N<sub>3</sub> 的热分解反应

根据早期和最近的实验研究报导<sup>[2,4]</sup>, 我们按照模式 (1) 所示的三条反应路径进行计算探索. 所得反应物 (Re)、中间体 (I)、产物 (P1 和 P2) 的几何构型参数列在表 1 中. 由表 1 数据可知, 在反应物 (Re) 中, 所有原子共平面, 这可能是形成  $\pi_0^0$  使体系稳定所需. 考虑振动零点能校正, 计算所得反应能差  $\Delta E_1(E_{P1} + E_{N2} - E_{Re})$  和  $\Delta E_2(E_{P2} + E_{N2} - E_{Re})$  分别为  $-158.264$  和  $-209.631 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

为了给出过渡态 TS1 的初始构型, 选  $r(5-4)$  为主反应坐标, 用极小能量途径法计算探索. 发现  $r(5-4)=0.194 \text{ nm}$  对应体系的梯度模平方为极小值, 且相应能量为极大. 认定此构型为 TS1 的初始猜测, 用本征矢跟踪 (EF) 法全优化计算, 收敛的构型参数列在表 1 中.

分别选  $\angle(3-2-1)$  和  $\angle(4-2-1)$  为主反应坐标, 用同样的方法优化得到了 TS2 和 TS3 的几何构型参数 (见表 1). 至于反应路径 (III), 选择角  $\angle(4-2-1)$  为主反应坐标, 得到了过渡态 TS4 的几何构型参数也列在表 1 中. 振动分析计算表明, TS1、TS2、TS3 和 TS4 的力常数矩阵的本征



值中有且仅有一个负值，并且与它们相应的虚振动模式矢量(图1)展示了从这四个过渡态走向它们各自的反应物和产物的趋势。这表明，全优化所得 TS1、TS2、TS3 和 TS4 是可信的。

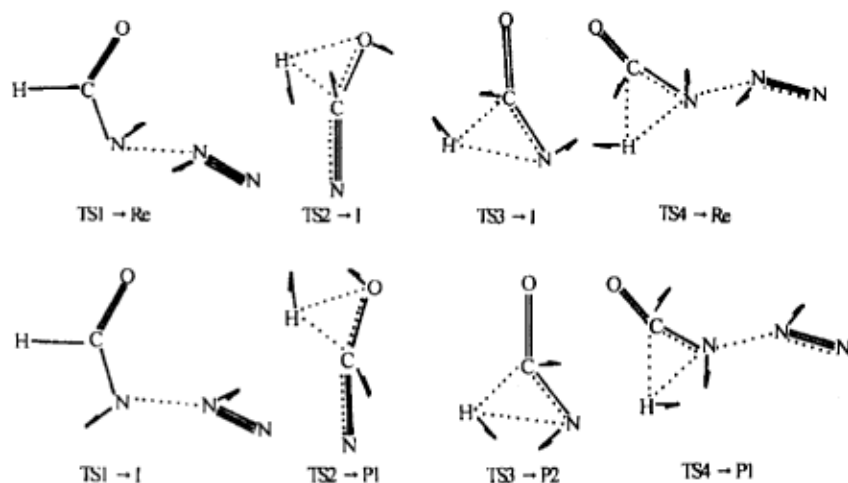


图 1 虚振动模式示意图

Fig.1 Modes of the imaginary vibrations

表 1 优化所得甲酰叠氮反应的 Re, I, P1, P2, TS1, TS2, TS3 和 TS4 的构型参数

Table 1 Geometric parameters of Re, I, P1, P2, TS1, TS2, TS3 and TS4 for formacyl azide

Parameters	Re	I	P1	P2	TS1	TS2	TS3	TS4
Bond lengths (nm)								
$r(2-1)$	0.1115	0.1128	0.0977	0.0985	0.1130	0.1291	0.1200	0.1315
$r(3-2)$	0.1238	0.1242	0.1335	0.1232	0.1245	0.1316	0.1232	0.1212
$r(4-2)$	0.1403	0.1369	0.1164	0.1202	0.1357	0.1218	0.1296	0.1292
$r(5-4)$	0.1268	—	—	—	0.1968	—	—	0.1484
$r(6-5)$	0.1128	—	—	—	0.1104	—	—	0.1115
Bond angles ( $^{\circ}$ )								
$\angle(3-2-1)$	124.61	120.76	106.00	127.22	120.81	71.08	124.17	138.41
$\angle(4-2-1)$	108.24	111.44	175.46	166.77	109.52	131.71	87.57	61.33
$\angle(5-4-2)$	124.27	—	—	—	112.71	—	—	135.72
$\angle(6-5-4)$	169.84	—	—	—	169.79	—	—	157.05
Dihedral angles ( $^{\circ}$ )								
$\angle(4-2-1-3)$	180.00	179.92	-179.81	179.73	179.68	-179.88	178.00	179.73
$\angle(5-4-2-1)$	180.00	—	—	—	-178.37	—	—	-179.84
$\angle(6-5-4-2)$	180.00	—	—	—	171.02	—	—	-179.74

考虑振动零点能校正, 各步反应的活化能 ( $E_a(\text{I}) (=E_{\text{TS1}} - E_{\text{Re}})$ ,  $E'_a(\text{I}) (=E_{\text{TS2}} - E_{\text{I}})$ ,  $E_a(\text{II}) (=E_{\text{TS3}} - E_{\text{I}})$  和  $E_a(\text{III}) (=E_{\text{TS4}} - E_{\text{Re}})$ ) 如表 2 所列, 反应的极小能量途径图示于图 2. 各路径及其分步骤反应的活化能 (考虑振动零点能校正) 标明在图 2 上. 由图 2 可知反应路径 (I) 和路径 (II) 是分两步进行的, 而反应路径 (III) 是一步完成的. 比较活化能的大小可知, 反应路径 (III) 比反应路径 (I) 和 (II) 要易于进行. 反应路径 (I) 和 (II) 的速度控制步骤均为起始步 ( $\text{Re} \rightarrow \text{I} + \text{N}_2$ ).

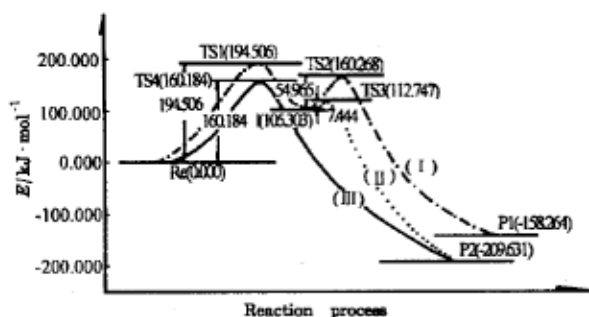


图 2 反应的极小能量途径

Fig.2 Minimum energy pathways of thermolyses

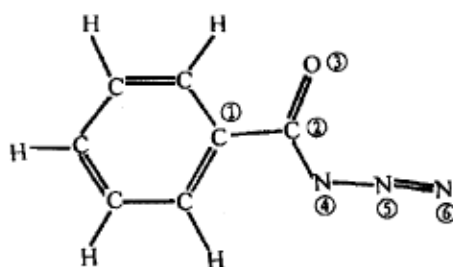


图 3 苯甲酰叠氮的原子编号

Fig.3 The atomic numbering of benzoyl azide

表 2 热分解反应三条路径的活化能  $E_a$  (单位:  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Table 2 Activation energies of thermolyses along three routes ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$R$	$E_a(\text{I})$	$E'_a(\text{I})$	$E'_a(\text{II})$	$E_a(\text{III})$
H	194.506	34.965	7.444	160.184
$\text{C}_6\text{H}_5$	175.695	88.125	65.623	203.962

表 3 优化所得苯甲酰叠氮反应的 Re, I, P1, P2, TS1, TS2, TS3 和 TS4 的构型参数

Table 3 Geometric parameters of Re, I, P1, P2, TS1, TS2, TS3 and TS4 for benzoyl azide

Parameters	Re	I	P1	P2	TS1	TS2	TS3	TS4
Bond lengths (nm)								
$r(2-1)$	0.1456	0.1485	0.2301	0.2403	0.1552	0.1501	0.1551	0.1494
$r(3-2)$	0.1246	0.1269	0.1343	0.1200	0.1213	0.1352	0.1232	0.1251
$r(4-2)$	0.1424	0.1372	0.1163	0.1243	0.1386	0.1254	0.1311	0.1387
$r(5-4)$	0.1265	—	—	—	0.1355	—	—	0.1938
$r(6-5)$	0.1129	—	—	—	0.1131	—	—	0.1105
Bond angles ( $^\circ$ )								
$\angle(3-2-1)$	122.10	119.89	34.30	168.34	144.75	74.77	126.72	120.22
$\angle(4-2-1)$	114.98	120.32	150.33	25.99	66.06	142.79	87.40	116.65
$\angle(5-4-2)$	122.62	—	—	—	144.84	—	—	113.48
$\angle(6-5-4)$	169.51	—	—	—	149.56	—	—	155.99
Dihedral angles ( $^\circ$ )								
$\angle(4-2-3-1)$	178.00	179.61	-178.10	179.85	-177.56	-179.99	179.79	-178.99
$\angle(5-4-2-1)$	179.98	—	—	—	176.50	—	—	179.27
$\angle(6-5-4-2)$	-179.99	—	—	—	-175.40	—	—	179.56

## 2.2 $\text{PhC}(\text{O})\text{N}_3$ 的热分解反应

由于近年来, 实验工作者对  $\text{ArC}(\text{O})\text{N}_3$  的热分解反应研究得较多<sup>[4,6-8]</sup>. 我们用苯基取代  $\text{HC}(\text{O})\text{N}_3$  中的氢原子 (见图 3) 进行了平行研究. 能量梯度法优化所得反应物、中间体、各过渡

态和产物的几何构型参数列于表 3 中. 考虑振动零点能校正后的反应能差  $\Delta E_1$  和  $\Delta E_2$  分别为  $-108.774$  和  $-201.334\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 活化能  $E_a(\text{I})$ ,  $E'_a(\text{I})$ ,  $E_a(\text{II})$  和  $E_a(\text{III})$  值也列于表 2 中. 比较  $\text{HC(O)N}_3$  和  $\text{PhC(O)N}_3$  反应的能差发现, 后者放出的能量比前者少, 这可能是苯基有利于  $-\text{C(O)N}_3$  的稳定所致. 分析表 2 中的数值可知, 涉及苯基迁移的反应路径 (或步骤) 的活化能比涉及氢迁移的活化能平均高  $45.039\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表明苯基迁移难于氢原子; 另一方面, 苯基的引入使原先最容易进行的反应路径 (III) 变成了最难进行的反应路径.

### 3 结论

用 AM1 方法研究甲酰基和苯甲酰基叠氮的热分解反应机理得出结论如下:

- (1) 两种目标物的热分解反应均是放热的, 苯基的引入使放出的热量减少;
- (2) 叠氮化物的热分解反应有三条竞争的反应路径, 对于甲酰基叠氮的热分解, 路径 (III) 是最易进行的, 对于苯甲酰基叠氮的热分解, 路径 (III) 则最难进行;
- (3) 对比两种目标物, 苯基的迁移难于氢原子, 其迁移的路径 (或步骤) 的活化能比氢迁移的平均高  $45.039\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

致谢: 北京师范大学刘若庄、傅孝愿教授对本文的完成提供了有益的建议, 谨表示衷心的感谢!

### 参 考 文 献

- 1 Xiao Heming (肖鹤鸣), Li Yongfu (李永富). Energy Band and Electronic Structures of Metal Azides(《金属叠氮能带和电子结构》) Beijing(北京): Science Press (科学出版社), 1996
- 2 Curtius T. *J. Pract. Chem.*, 1917, 95:340
- 3 Waldrom N M, Montevalli M, Azam S, Dasopoulos C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1995, (1):81
- 4 Waldrom N M, Raza M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1*, 1996, 3:271
- 5 Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107:3902
- 6 Ruiz J R, Aran V J, Stud M. *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29:697
- 7 Aran V J, Asensio J L, Ruiz J R, Stud M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1993, (10):1119
- 8 Aran V J, Flores M, Munoz P, Ruiz J R, Sanchez-Verdu P, Stud M. *Liebigs Ann. Chem.*, 1994, 202:1

### AM1 Method Study of Thermolyses of Formacyl and Benzoyl Azides

Xu Wenyan Liu Gousheng Peng Yiyuan Hong Sanguo

(Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

**Abstract** AM1 SCF calculations have been carried out to study thermolyses of formacyl and benzoyl azides. The results show that these thermolyses have several reaction routes yielding different products.

**Keywords:** Acylazides, Thermal decompositions, Transition state, AM1 method

Received 1997-08-07, revised 1998-03-11. Correspondent: Hong Sanguo. \* The Project Supported by Science Foundation of Jiangxi Province