

1,3,3- 三硝基氮杂环丁烷及其衍生物的热解机理的 AM1 研究 *

张教强 朱春华

贡雪东 肖鹤鸣

(西安近代化学研究所, 西安 710061)

(南京理工大学化学系, 南京 210094)

摘要 用 SCF-MO-AM1 方法计算研究了 1,3,3- 三硝基氮杂环丁烷 (TNAZ) 和它的三个衍生物分子几何构型、电子结构和热解机理。分子中连结借二硝基的两个 C-N 键级较小, 均裂该键所需活化能较低, 可能是优先发生的主要热解引发反应。四个标题物均裂该键的活化能 (E_a) 和该键的 Wiberg 键级之间存在着良好的线性关系, 线性相关系数为 0.99。

关键词: 1,3,3- 三硝基氮杂环丁烷, AM1 法, 热解机理, 活化能

1,3,3- 三硝基氮杂环丁烷 (TNAZ) 是具有重要实际应用价值的含能材料化合物, 它的合成、晶体结构和某些性能文献中已有报导和总结^[1-4]。该化合物中的四元环张力赋予它及其衍生物一些特殊性能, 引起理论和实验工作者的关注。为了深刻揭示该类化合物的结构-性能关系, 我们运用量子化学分子轨道 (MO) 方法进行了较系统的计算研究。报导以 AM1 法计算 TNAZ (I)、1- 亚硝基-3,3- 二硝基氮杂环丁烷 (II)、3,3- 二硝基氮杂环丁烷 (III) 和 3,3- 二硝基氮杂环丁烷翁离子 (IV) 的几何构型、电子结构和热解均裂反应的过渡态及活化能, 并联系实验结果进行了比较和讨论。

1 计算方法和结果

用 MOPAC6.0 程序包中的 AM1 法^[5], 以化合物 (I) 的实验几何构型^[2] 为参考初始值, 采用能量梯度法全优化分子几何构型, 求得化合物 (I)、(II)、(III) 和 (IV) 的电子结构。在此基础上, 对四个化合物分子中可能引发裂解的化学键作了模拟均裂的反应通道计算, 反应物 (R) 和产物 (P) 采用能量梯度法全优化, 过渡态 (TS) 采用本征值跟踪法 (Eigenvalue-Following) 优化。全部计算在南京理工大学国家级重点实验室 HP-9000 小型机和同创奔腾 586 微机上完成。图 1 为标题物的原子编号, 图 2 示出了 TNAZ (I) 沿 N1-C2 键均裂的反应位能曲线, 表 1 列出标题物的全优化几何构型 (主要的键长、键角和二面角), 表 2 给出相邻原子间的 Wiberg 键级, 表 3 列出各热解引发反应中反应物 (R)、过渡态 (TS) 和产物 (P) 络合物的生成热以及反应活化能。

2 讨论

2.1 标题物的静态计算结果

1996-12-23 收到初稿, 1997-02-26 收到修改稿。联系人: 肖鹤鸣, * 兵器科技预研项目

参照表 1 (和图 1), 将化合物 (I) 的优化几何计算值与实验值作比较可见, 键长相差 0.001-0.005nm, 键角除 N1C2N6 偏大约 5 度、C3N5N15 偏小约 4 度外, 其余均较接近. 可见 AM1 法对此类化合物适用.

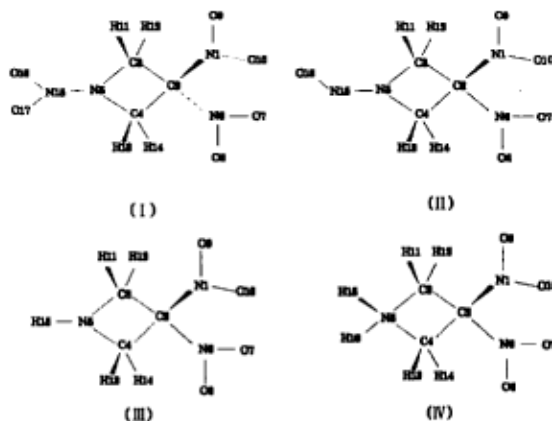


图 1 标题物的原子编号

Fig.1 Atomic numbering of the titled compounds

表 1 标题物的 AM1 计算几何构型 (键长: nm, 键角: (°))

Table 1 Geometries of the titled compounds from AM1 calculations

Bond length and angles	I	II	III	IV	EXP ¹⁾
N1-C2	0.1538	0.1537	0.1535	0.1556	0.1517
C2-C3	0.1580	0.1579	0.1584	0.1570	0.1545
C2-C4	0.1578	0.1580	0.1580	0.1560	0.1534
C3-N5	0.1484	0.1471	0.1475	0.1514	0.1474
C4-N5	0.1490	0.1470	0.1471	0.1514	0.1485
C2-N6	0.1540	0.1540	0.1537	0.1550	0.1493
N6-O7	0.1192	0.1193	0.1194	0.1189	0.1212
N6-O8	0.1192	0.1194	0.1194	0.1187	0.1217
N1C2N3	113.24	113.68	113.67	113.98	114.24
C2C3N5	89.16	88.09	89.56	89.46	86.53
C3C5C4	94.34	96.17	94.41	92.56	95.14
N5C4C2	88.91	89.16	89.11	89.55	86.64
C4C2C3	87.80	87.25	87.25	88.37	90.34
N1C2N6	110.79	112.97	112.97	113.31	105.64
C3N5N15	119.37	119.60	113.22	113.05	122.40
C3C2N6	114.41	113.55	114.00	112.23	116.24
C2N1O10	117.74	120.09	120.61	116.23	118.84
O9N1O10	124.87	124.38	124.38	127.18	125.95
C2N6O7	117.35	117.65	117.72	119.80	117.14
O8N6O7	124.86	125.20	125.20	126.66	126.55
C4N5N15	119.87	119.37	119.60	113.90	120.44
C4C2N1	113.36	113.24	113.36	114.35	114.54
C4C2N6	114.57	113.81	113.83	112.27	116.24

1) X-Ray diffraction results of compound (I) (ref.[2])

由表 2 相邻原子间的 Wiberg 键级可见, 四个标题物中, 硝基 N-O 键级在 1.5 左右, 亚硝基的 N-O 键级最大 (1.83), 反映了形成双键程度的差异. 连接偕二硝基的两个 C-N (N1-C2 和 C2-N6) 键级 (0.76-0.79) 比母环上 C-N 键级 (0.91-0.99) 小得多, 它们在各分子中也是最小的, 说明该键相对较弱. 其中 (I)、(II) 和 (III) 的 N1-C2 键级较接近, (IV) 的 N1-C2 键级最小, 排序为 0.759 (IV) < 0.787 (I) < 0.790 (II) < 0.793 (III). (I) 的 N-N 键级 (0.854) 比 (II) 的 (1.078) 小得多, 反映了两者 N5 上孤对电子走向的差异, 前者参与和硝基共轭, 后者则主要流向 N-N 键.

表 2 标题物的 AM1 计算原子间 Wiberg 键级

Table 2 Wiberg bond orders between the atoms of the titled compounds from AM1 calculations

Bonds	I	II	III	IV
N1-C2	0.787	0.790	0.793	0.759
C2-C3	0.936	0.935	0.931	0.952
C3-N5	0.948	0.906	0.990	0.912
N1-O9	1.493	1.468	1.457	1.448
N1-O10	1.481	1.498	1.500	1.563
C2-N6	0.790	0.790	0.794	0.763
C3-H11	0.939	0.942	0.948	0.934
C3-H12	0.931	0.940	0.941	0.934
N5-N15	0.854	1.078	0.939 ¹⁾	0.895 ¹⁾
N15-O16	1.452	1.829		0.898 ²⁾
N15-O17	1.458			

1) Bond order of N5-H15 ; 2) Bond order of N5-H16

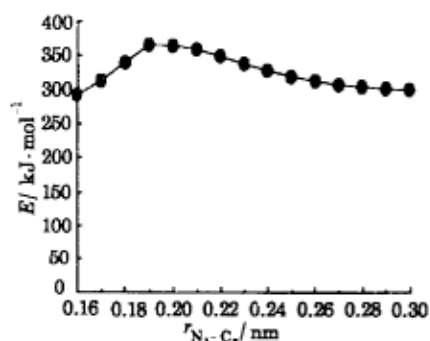


图 2 化合物 (I) 的 N1-C2 热解位能曲线

Fig.2 Potential energy profile of breaking N1-C2 bond for compound (I)

2.2 标题物的热解机理

在静态全优化几何构型的基础上, 对标题物分子中可能引发裂解的键采用 UHF-AM1 法, 通过以 0.01nm 的步长逐渐增大键长, 模拟了裂解反应过程. 图 2 只示意了化合物 (I) 的 N1-C2 键断裂的位能曲线. 图 2 表明, 当 N1-C2 间的距离由 0.16nm 逐渐增大时, 体系的能量逐渐升高, 在 N1-C2 键长为 0.19nm 时, 体系能量达到极大值; 之后, 随着 N1-C2 增大, 能量逐渐下降. 对能量极大值点的几何构型采用 TS 法全优化, 得到 N1-C2 键裂解生成两个自由基的反应过渡态, 其对应的能量 ($E_{TS}=361.36\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 列在表 3 中. 表 3 同

时给出了四种反应物其它键断裂时的过渡态能量以及反应活化能 (E_a).

由表 3 可见, 化合物 (I) 两个偕二硝基离去 (即 N1-C2 和 C2-N6 键断裂) 反应所需活化能几乎相等 (分别为 73.81 和 75.42kJ·mol⁻¹), 仅相差 1.6kJ·mol⁻¹. 它们比分子中 N-NO₂ 键断裂所需活化能 (70.23kJ·mol⁻¹) 略高 (3.7kJ·mol⁻¹). 为慎重起见, 对化合物 (I) 的 N1-C2 和 N5-N15 键均裂反应物和过渡态曾作零点振动能校正计算, 但校正后求得二活化能之差仍近似为 3.7kJ·mol⁻¹. 由于该三个键均裂的活化能相差很小, 故都可能引发化合物 (I) 的热解.

标题物四元环上的 C-N 键较强, 计算环 C-N 键均裂的活化能很高 (200kJ·mol⁻¹ 左右); 化合物 (II) 的 C-NO 键断裂也需较高活化能 (178.21kJ·mol⁻¹), 它们都不可能优先断裂引发热解反应.

由表 3 可见, 化合物 (II) 和 (III) 的 N1-C2 键均裂所需活化能 (分别为 76.37 和 80.87kJ·mol⁻¹) 比 (I) 的活化能 (73.81kJ·mol⁻¹) 稍高. 化合物 (IV) 的相应活化能 (57.88kJ·mol⁻¹) 较前三者低得多, 预示 (IV) 的热稳定性最差. 考察四个标题物的 N1-C2 键级 (W_{N1-C2} , 见表 2) 和断裂该键所需活化能 (E_a , 见表 3), 发现两者之间不但定性地平行递变, 且经线性回归计算, 发现它们之间存在着良好的线性关系:

$$E_a = -421.32 + 630.94 \times W_{N1-C2}$$

表 3 标题物热解反应的 AM1 计算能量结果¹⁾ (单位: kJ·mol⁻¹)

Table 3 AM1 calculated energy results of the thermolysis reactions of the titled compounds

		Cleavage bond			
		N1-C2	N5-C3	N5-N15	N6-C2
Compound	(I)				
	E_R	287.55			
	E_{TS}	361.36	476.98	357.78	362.97
	E_P	283.34	430.63	231.63	285.45
	E_a	73.81	189.43	70.23	75.42
Compound	(II)				
	E_R	224.17			
	E_{TS}	300.54	413.48	402.38	
	E_P	229.55	340.51	305.29	
	E_a	76.37	189.31	178.21	
Compound	(III)				
	E_R	157.66			
	E_{TS}	238.53	362.98		
	E_P	168.33	307.08		
	E_a	80.87	205.32		
Compound	(IV)				
	E_R	893.44			
	E_{TS}	951.32	1095.85		
	E_P	851.01	793.65		
	E_a	57.88	202.41		

1) E_R , E_{TS} and E_P are heats of formation of reactant, transition state and product, respectively. E_a is activation energy

相关系数达 0.99. 这与先前所报导的结果^[6-8] 相一致, 对判断热稳定性和撞击感度的“最小键级原理”^[9-11] 提供了有力支持.

参 考 文 献

- 1 AD-A192953
- 2 Archibald T G, Gilardi R, Baum K, George C. *J. Org. Chem.*, **1990**, **55**:2920
- 3 Oxley J C, Kooh A B, Szekeres R, Zheng W. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**:7004
- 4 Zhang Jiaoqiang, Hu Rongzu, Zhu Chunhua. *Theory and practice of energetic materials*, Beijing: Beijing Institute of Technology Press. 1996. p.133
- 5 Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F, Stewart J J P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **107**:3902
- 6 Xiao Heming, Fan Jianfen, Gong Xuedong. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, in press
- 7 Fan Jianfen, Xiao Heming. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1996**, **365**:225
- 8 贡雪东, 肖鹤鸣. *物理化学学报*, **1997**, **13**(1): 36
- 9 肖鹤鸣著. *硝基化合物的分子轨道理论*, 北京: 国防工业出版社. 1993
- 10 Xiao Heming, Li Yongfu. *Science in China(Series B)*, **1995**, **38**:538
- 11 肖鹤鸣, 李永富著. *金属氮化合物的能带和电子结构*, 北京: 科学出版社. 1996

AM1 Study on the Thermolyses Mechanism of TNAZ and Its Derivatives

Zhang Jiaoqiang Zhu Chunhua

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xian 710061)

Gong Xuedong Xiao Heming

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract SCF-MO-AM1 method has been employed to investigate the molecular geometries, electronic structures and thermolyses mechanism of 1,3,3-trinitro-azocyclobutane(TNAZ) and its three derivatives. It is found that the Wiberg bond orders of C-N bonds connecting with gem-dinitro in these compounds are relatively smaller, and therefore, homolysis by breaking these bonds requires relatively low activation energies, and is probably the predominant initial reaction of thermolysis. A good linear relationship exists between the Wiberg bond orders of C-NO₂ bonds of four titled compounds and the activation energies of the reaction of breaking this bond. The correlation coefficient is 0.99.

Keywords: TNAZ, AM1 method, Thermolysis mechanism, Activation energy