

文章编号: 1006-9941(2013)05-0599-05

1,5-二氨基四唑的异构化合成动力学

何 飘¹, 张建国¹, 满田田¹, 王 昆¹, 张绍文²

(1. 北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2. 北京理工大学 化学学院, 北京 100081)

摘 要: 用密度泛函方法, 计算研究 1,5-二氨基四唑(DAT)的电子结构及异构化反应机理。在 B3LYP/6-311G 水平下, 对涉及反应各驻点的几何结构、振动频率、自然键轨道、以及零点能(ZPE)进行了计算; 用内禀反应坐标理论(IRC)获得反应的最小能量路径(MEP), 在耦合簇理论的 CCSD(T)方法下计算单点能得到了反应的最小势能曲线; 并且用传统过渡态理论(TST)、Eckart 隧道校正理论(TST/Eckart)和变分过渡态理论(CVT), 计算了 200~1000 K 的反应速率常数。计算结果表明, DAT 分子中的 N(4)和 N(9)易参与金属原子配位, 形成一系列以 DAT 为配体的配位化合物。异构化合成 DAT 反应为叠氮基关环机理, 气态情况下该反应为放热且自发反应, 反应活化能较低。

关键词: 物理化学; 1,5-二氨基四唑(DAT); 密度泛函理论; 环化机理; 动力学

中图分类号: TJ55; O643

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.008

1 引言

目前, 含能材料的研究已进入高能量密度材料(HEDM)的新阶段^[1]。作为高氮含能化合物, 氨基四唑类含能化合物在高能钝感低毒炸药^[2]、高产气量气体发生剂^[3-4]、环保型烟火药^[5-6]、低特征信号固体推进剂添加剂^[7-8]等领域有广阔的应用前景。这类化合物是当前高能量密度含能材料的研究热点之一。

氨基四唑主要有两种, 即 5-氨基四唑(5-AT)和 1,5-二氨基四唑(DAT), 这两种化合物均是制备其它富氮化合物的重要中间体。1,5-二氨基四唑(DAT)具有很高的氮含量(84%)、正生成焓及很好的热稳定性^[9], 可与强酸反应得到 1,5-二氨基四唑盐酸盐、硝酸盐和高氯酸盐^[10]。经季铵化反应后, 还可用来制备其硝酸盐、二硝基氨基盐及叠氮盐^[11]。DAT 的阳离子也可与有机杂环阴离子成盐^[12]。另外, DAT 分子中每个 N 原子上都有一对孤对电子, 都有可能成为配位原子, 是一种以 N 原子为配位原子的多齿配体。以 DAT 为配体, Cu、Mn、Co、Zn、Cd 等作中心离子, Cl⁻、ClO₄⁻、NO₃⁻ 为外界的含能配合物已有报道^[13-19]。

DAT 盐类和配合物具有良好的爆炸性能, 有望成为潜在的高能量密度含能材料。

关于 DAT 合成的报道并不多, 1933 年, Stollé 等^[20]合成出 DAT; Gaponik 等^[21]以氨基硫脲、氧化铅和叠氮化钠为原料制备出 DAT, Pavel 等^[22]对其进行了改进; 直到 Gálvez-Ruiz 等^[23]以二氨基胍盐酸盐为原料制备 DAT, 产率达到 58%。

本研究基于密度泛函理论, 对 1,5-二氨基四唑(DAT)进行电子结构性质分析, 并对 Gálvez-Ruiz 合成 DAT 方法中关键的成环反应(图 1)机理和动力学进行研究, 以获得其异构化反应机理, 和气相状态下成环反应动力学常数, 为氨基四唑类高氮含能材料前驱体的实验研究提供理论基础。

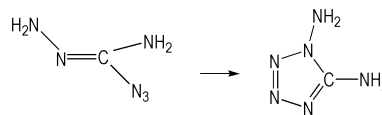


图 1 叠氮化物异构化合成 1,5-二氨基四唑(DAT)反应

Fig. 1 The isomerization reaction of azide for 1,5-diamino-tetrazole (DAT)

2 计算方法

基于密度泛函理论, 对于 1,5-二氨基四唑及叠氮化物异构化合成 DAT 反应涉及的所有驻点(包括反应物、过渡态和产物)的几何结构、振动频率、自然键轨道、以及零点能(ZPE)的计算均是在 B3LYP/6-

收稿日期: 2013-05-21; 修回日期: 2013-07-05

基金项目: 国家自然科学基金资助(10776002)

作者简介: 何飘(1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料的理论研究。e-mail: hepiaodj@163.com

通讯联系人: 张建国(1974-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事含能材料的理论与应用研究。e-mail: zjgbit@bit.edu.cn

311G 水平下完成的。为确认反应过渡态(TS)是否连接反应物和产物两个极小值点,进一步运用内禀反应坐标理论(IRC)对过渡态进行计算。在IRC计算中设定步长为 $0.02(\text{amu})^{1/2} \cdot \text{bohr}$,以过渡态为起点,分别向反应的两个方向各扫描150个点,计算反应的最小能量途径(MEP)。在CCSD(T)/6-311G水平下对驻点和最小能量路径(MEP)上的若干点进行计算,获得了较精确的势能曲线。

对叠氮化物的成环异构化反应动力学的考察,是以上述计算为基础的。通过VCLab^[24]和POLYRATE 8.2程序包^[25],采用了包括传统过渡态理论(TST)、Eckart隧道校正理论(TST/Eckart)^[26],以及变分过渡态理论(CVT)^[27-29],计算得到200~1000K区间内的反应速率常数。所有计算均是通过Gaussian03程序包^[30]计算完成的。

3 结果与讨论

3.1 DAT分子的电子结构性质

3.1.1 几何优化

在B3LYP/6-311G水平下优化得到1,5-二氨基四唑(DAT)的几何结构如图2所示。表1列出了其优化结构的部分几何参数。

由图2可知,1,5-二氨基四唑(DAT)的分子结构不具有对称性,所有N原子与C原子均在同一平面,形成共平面的五元环。从表1数据键长来看,四唑环上化学键由于 π 电子的离域使得键长趋于平均化;分子中N—N键的键长往往要比C—N长,一方面是由于N的核排斥增大,另一方面是N上有孤电子对作用。从键角上来看,环上原子所成键角近似为 108° 左右,说明分子趋向于稳定的五元环结构;C原子和N原子所连的氨基各键角均接近于 120° ,N原子以 sp^2

参与形成N—H键并且C原子上的氨基与四唑环共平面;C,N均是 sp^2 杂化,但N原子上有孤对电子,N相互靠近排斥力较大,造成角度有一定偏差。整体看来,分子共轭效应显著,有利于DAT结构的稳定性。

3.1.2 自然键轨道及电荷分析

在B3LYP/6-311G水平下优化得到1,5-二氨基四唑(DAT)的几何结构的基础上,对DAT分子进行自然键轨道(NBO)分析,其NBO电荷分布见表2。从表2的NBO电荷分布来看,DAT分子中由于N原子的吸电子性质,N原子均带负电荷,从而使得C原子显示出较高的正电性。其中四唑环上的N(4),N(5)所带电荷分别为: -0.377 和 -0.126a.u. ,这是由于—NH₂吸电子的诱导效应使得N(5)所带负电荷略少;同时—NH₂又有弱的供电子共轭效应,所以N(4)的负电荷量略高。C原子和N原子上的氨基也表现出较多的负电荷,N(6),N(9)分别为: -0.774 和 -0.635a.u. ,但由于N(6)与四唑环存在共轭,形成比较稳定的体系而不易进攻金属原子;因而通常情况下,DAT分子中的N(4)和N(9)参与金属原子配位,形成一系列以DAT为配体的配位化合物。

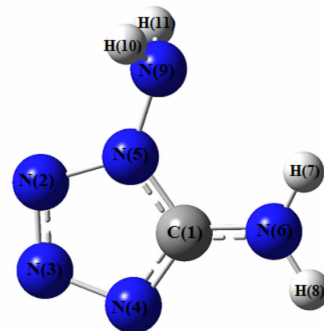


图2 B3LYP/6-311G水平下1,5-二氨基四唑(DAT)的几何优化结构
Fig. 2 Optimized geometry structure for 1,5-diamino-tetrazole (DAT) with B3LYP/6-311G

表1 B3LYP/6-311G几何结构计算中DAT部分键长和角度

Table 1 Selected bond lengths and angles of the optimized geometry for DAT by B3LYP/6-311G calculations

| bond | bond lengths/nm | bond | bond angle/($^\circ$) | bond | dihedral angle/($^\circ$) |
|------------|-----------------|------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------|
| C(1)—N(4) | 0.134 | C(1)—N(4)—N(3) | 105.51 | N(2)—N(3)—N(4)—N(5) | 0.02 |
| C(1)—N(5) | 0.136 | N(4)—N(3)—N(2) | 111.98 | N(3)—N(4)—C(1)—N(5) | 0.00 |
| C(1)—N(6) | 0.135 | N(3)—N(2)—N(5) | 104.92 | C(1)—N(4)—N(5)—N(6) | 0.00 |
| N(4)—N(3) | 0.141 | N(2)—N(5)—C(1) | 108.71 | C(1)—N(6)—H(7)—H(8) | 179.98 |
| N(3)—N(2) | 0.131 | N(5)—C(1)—N(4) | 108.88 | N(2)—N(5)—N(9)—H(10) | 62.93 |
| N(2)—N(5) | 0.142 | N(9)—N(5)—C(1) | 125.90 | C(1)—N(5)—H(9)—H(11) | 116.02 |
| N(5)—N(9) | 0.138 | N(6)—C(1)—N(5) | 123.23 | N(4)—C(1)—N(6)—H(8) | 0.03 |
| N(9)—H(10) | 0.101 | C(1)—N(6)—H(7) | 119.78 | N(5)—C(1)—N(6)—H(7) | 0.05 |
| N(9)—H(11) | 0.101 | H(7)—N(6)—H(8) | 120.75 | | |
| N(6)—H(7) | 0.100 | N(5)—N(9)—H(10) | 112.00 | | |
| N(6)—H(8) | 0.100 | H(10)—N(9)—H(11) | 112.83 | | |

表 2 1,5-二氨基四唑(DAT)的 NBO 电荷

Table 2 NBO charges of 1,5-diamino-tetrazole (DAT)

| element | charges | element | charges |
|---------|---------|---------|---------|
| C(1) | 0.516 | H(7) | 0.404 |
| N(2) | -0.98 | H(8) | 0.406 |
| N(3) | -0.053 | N(9) | -0.635 |
| N(4) | -0.377 | H(10) | 0.368 |
| N(5) | -0.126 | H(11) | 0.368 |
| N(6) | -0.774 | | |

3.2 异构化反应动力学

3.2.1 结构优化及振动分析

采用密度泛函理论,在 B3LYP/6-311G 水平下对反应物、产物和过渡态分别进行了几何结构优化及振频率分析。图 3 为叠氮化物关环合成 DAT 反应历程,反应中所涉及的驻点优化后得到的部分几何参数见表 3。由表 3 可知,从反应物、过渡态到产物 DAT,观察其键长、键角变化情况,反应物主体结构变化很小,主要是

C(1)原子上所连的叠氮基在反应过程中逐渐关环。N(2)—N(3)—N(4)键长均有不同程度增加,末端 N(2)原子逐渐与电负性较强的 N(5)原子成环,且环上所涉及的分子键长逐渐平均化,均在 1.30 ~ 1.40 nm 之间;分子中所有 C 原子和 N 原子均处在同一个平面,且键长分布均匀,键角趋于 108°左右,说明分子共轭性较大。整个过程叠氮基关环趋势明显,分子趋于稳定五元环结构。

计算 DAT 异构化反应在 B3LYP/6-311G 水平下得到的能量参数,包括总能量变化(ΔE),经典位垒(V_{MEP}),反应焓变($\Delta_r H_{298K}^\ominus$)和反应吉布斯自由能变($\Delta_r G_{298K}^\ominus$)。结果表明,反应总能量变化 ΔE ($-23.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为负值,意味着产物能量较低,相对反应物更稳定;反应焓变 $\Delta_r H_{298K}^\ominus$ ($-20.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为负值,反应吉布斯自由能变 $\Delta_r G_{298K}^\ominus$ ($-12.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为负值,说明该反应为放热反应,且正向自发进行;反应位垒较低,经计算只有 $59.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,因此可判断叠氮基异构化形成 DAT 稳定结构的反应较易发生。

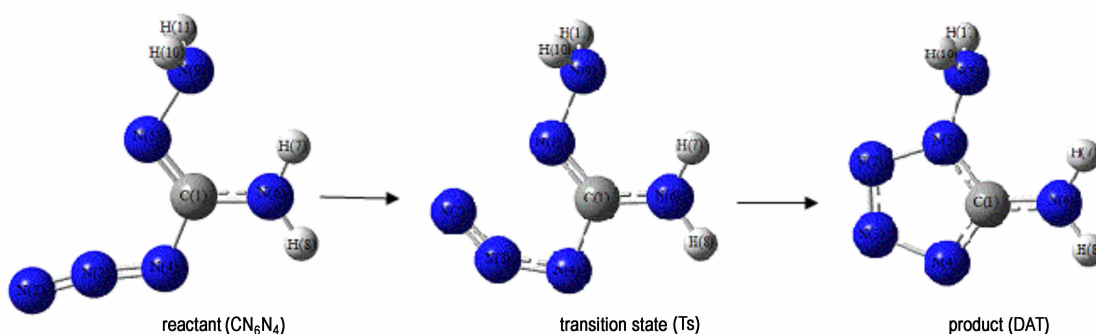


图 3 叠氮化物的关环合成 DAT 反应历程

Fig. 3 Cycling reaction of azide for 1,5-diamino-tetrazole (DAT)

表 3 B3LYP/6-311G 水平下叠氮化物异构化反应中的各驻点部分优化几何参数

Table 3 The optimized geometric parameters of the reactant, transition state and product for azide isomerization at B3LYP/6-311G level of theory

| matter | bond | bond lengths/nm | bond | bond angle/(°) | bond | dihedral angle/(°) |
|--------------------------------|------------|-----------------|----------------|----------------|----------------------|--------------------|
| CN ₆ H ₄ | N(2)—N(3) | 1.147 | N(2)—N(3)—N(4) | 162.42 | N(2)—N(3)—N(4)—C(1) | 0.00 |
| | N(3)—N(4) | 1.258 | N(3)—N(4)—C(1) | 106.72 | N(4)—C(1)—N(6)—N(5) | 180.00 |
| | N(4)—C(1) | 1.422 | N(4)—C(1)—N(5) | 117.42 | N(6)—C(1)—N(5)—N(9) | 0.00 |
| | C(1)—N(5) | 1.305 | N(5)—C(1)—N(6) | 128.24 | C(1)—N(6)—H(8)—H(7) | 180.00 |
| | C(1)—N(6) | 1.355 | N(9)—N(5)—C(1) | 114.06 | C(1)—N(5)—N(9)—H(11) | 121.95 |
| TS | N(2)—N(3) | 1.174 | N(2)—N(3)—N(4) | 140.59 | N(2)—N(3)—N(4)—C(1) | 0.39 |
| | N(3)—N(4) | 1.315 | N(3)—N(4)—C(1) | 105.39 | N(4)—C(1)—N(6)—N(5) | 180.00 |
| | N(4)—C(1) | 1.427 | N(4)—C(1)—N(5) | 118.35 | N(6)—C(1)—N(5)—N(9) | 0.13 |
| | C(1)—N(5) | 1.305 | N(5)—C(1)—N(6) | 126.14 | C(1)—N(6)—H(8)—H(7) | 179.77 |
| | C(1)—N(6) | 1.348 | N(9)—N(5)—C(1) | 116.78 | C(1)—N(5)—N(9)—H(11) | 120.08 |
| DAT | N(2)—N(3) | 1.307 | N(2)—N(3)—N(4) | 111.98 | N(2)—N(3)—N(4)—C(1) | 0.02 |
| | N(3)—N(4) | 1.410 | N(3)—N(4)—C(1) | 105.51 | N(4)—C(1)—N(6)—N(5) | 180.00 |
| | N(4)—C(1) | 1.341 | N(4)—C(1)—N(5) | 108.88 | N(6)—C(1)—N(5)—N(9) | 0.02 |
| | C(1)—N(5) | 1.364 | N(5)—C(1)—N(6) | 123.23 | C(1)—N(6)—H(8)—H(7) | 179.98 |
| | C(10)—N(6) | 1.350 | N(9)—N(5)—C(1) | 125.90 | C(1)—N(5)—N(9)—H(11) | 116.02 |

3.2.2 反应路径分析

在 B3LYP/6-311G 水平下进行 IRC 计算, 结果表明过渡态的确连接反应物和产物。在相同基组条件下, 采用 CCSD(T) 方法进一步优化最小能量路径 (MEP) 上各点的能量。图 4 描述了反应的振动绝热基态势 V_a^G 随坐标 s 的变化情况。由图 4 可以看出, 反应经典势能曲线 V_a^G 最大值点位于 $s=0$ 处。这就说明, 各反应的变分效应较小。一般说来, 过渡态的虚频值越小, 曲线越平滑, 隧道效应越不明显; 相反, 虚频值越大, 曲线越尖锐, 隧道效应比较明显。图中势能曲线均比较平滑, 说明反应的隧道效应不是很明显, 这与过渡态 TS 的虚频值 (250icm^{-1}) 较小一致。

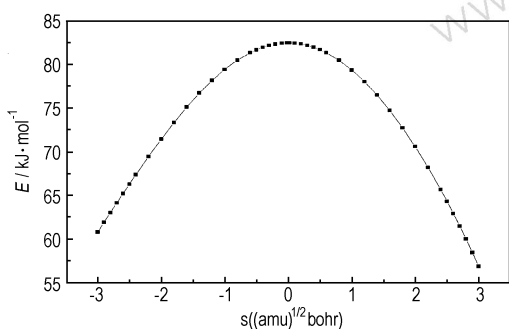


图 4 叠氮化物的关环合成 DAT 反应势能曲线

Fig. 4 Potential energies for isomerization reaction of azide for DAT

产物 DAT 相对反应物能量较低, 因而产物分子结构更加稳定; 比较正反应和逆反应的能垒大小, 正反应相对更容易进行, 具有热力学可行性; 另外, 经零点能校正的振动绝热基态势要比经典位垒的数值更加准确可靠, 该势能曲线很好地反映了叠氮基关环形成 DAT 的能量变化过程。

3.2.3 速率常数的计算

异构化合成 DAT 反应的速率常数均是在 B3LYP/6-311G 水平下所得最小能量途径 MEP 基础上, 通过 TST、TST/Eckart 和 CVT(T) 等方法计算得出的。其反应速率常数随温度变化的 Arrhenius 曲线如图 5 所示。从图 5 可看出, 在高温区 ($T > 600\text{ K}$, 即 $1000/T < 1.6667$) 时, 采用不同方法计算出来的速率常数近似相等; 而在低温区 ($200\text{ K} < T < 600\text{ K}$), 采用 TST/Eckart 和 CVT(T) 方法计算出的速率常数发生显著变化, 并且随着温度的降低, 二者偏离得越来越远, 表明低温区有可能存在一定变分效应。同时, 在整个温度区间内, 由 TST 和 TST/Eckart 计算出的速率常数几乎相等, 两条曲线一直保持重合, 说明传统过渡态理论下, 几乎不存在隧道效应。

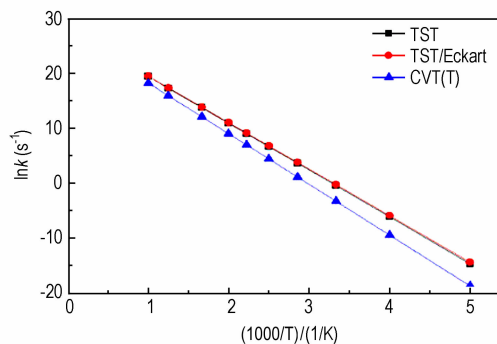


图 5 叠氮化物关环合成 DAT 反应速率的 Arrhenius 曲线

Fig. 5 The Arrhenius curves for the isomerization reaction of azide for DAT

反应速率常数随温度变化关系满足 Arrhenius 经验公式, 由于温度范围较宽, 活化能与温度有关, 采用修正的三参量方程式加以校正。根据不同方法的计算结果, 拟合得到如下速率常数:

$$k(T) = 1.52 \times 10^{12} \times T^{-0.01278} \times e^{-(8.54 \times 10^3/T)} \text{ s}^{-1} \text{ (TST)}$$

$$k(T) = 1.31 \times 10^{12} \times T^{0.00554} \times e^{-(8.47 \times 10^3/T)} \text{ s}^{-1} \text{ (TST/Eckart)}$$

$$k(T) = 7.11 \times 10^{14} \times T^{-0.01278} \times e^{-(9.61 \times 10^3/T)} \text{ s}^{-1} \text{ (CVT)}$$

4 结论

本文基于密度泛函理论, 在 B3LYP/6-311G 水平下对 DAT 的电子结构性质及异构化反应动力学进行研究, 得到如下结论:

(1) 1,5-二氨基四唑 (DAT) 的分子结构不具有对称性, 所有 N 原子与 C 原子均在同一平面, 形成稳定的四唑环。从 NBO 电荷分布来看, DAT 分子中四唑环上的 N(4), N(6), N(9) 相对负电荷最多, 但由于 N(6) 与四唑环存在共轭, 因而 DAT 分子中的 N(4) 和 N(9) 易参与金属原子配位, 形成一系列以 DAT 为配体的配位化合物。

(2) 相同基组和方法下对叠氮化物异构化合成 DAT 的关环反应的过渡态进行了结构优化和频率分析。采用内禀反应坐标的方法, 获得最小反应能量路径及势能曲线。

(3) 计算结果表明该反应为放热反应, 自发正方向进行, 反应活化能较低; 并通过 TST、TST/Eckart 和 CVT(T) 等方法计算得到不同温度下的反应速率常数。

参考文献:

- [1] 周世光, 吴文健. 高能量密度材料[J]. 化工时刊, 1997, 11(12): 3-6.
ZHOU Shi-guang, WU Wen-jian. High energy density materials [J]. Chinese Industry Times, 1997, 11(12): 3-6.

- [2] Klapötke T M. New nitrogen-rich high explosives [J]. *Structure and Bonding*, 2007, 125: 85–121.
- [3] Hiskey M, Chavez D, Naud D L, et al. Low smoke pyrotechnic compositions; US 6312537 [P]. 2001.
- [4] Khandhadia P S, Burns S P. Thermally stable nonazide auto motive airbag propellants; US 6306232 [P]. 2001.
- [5] Ali A N, Son S F, Hiskey M, et al. Novel high-nitrogen propellant use in solid fuel micropropulsion [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2004, 20: 120–126.
- [6] Chavez D, Hiskey M, Naud D L. High-nitrogen fuels for low-smoke pyrotechnics [J]. *Journal of Pyrotechnics*, 1999, 10: 17–36.
- [7] Miller C G, Williams G K. Gas generant compositions; US 0199937 [P]. 2009.
- [8] Miller C G, Williams G K. Water-based synthesis of poly (tetrazoles); US 0099111 [P]. 2008.
- [9] Kozyro A A S, Krasulin A P, Sevruk V M, et al. Thermodynamic properties of tetrazole derivatives in different aggregation states [J]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1990, 64 (3): 656–661.
- [10] Raap, R. . Amination of tetrazoles with hydroxylamine-O-sulfonic acid: 1-and 2-aminotetrazoles [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1969, 47 (19): 3677–3681.
- [11] Gálvez-Ruiz J C, Holl G, Karaghiosoff K, et al. Derivatives of 1, 5-diamino-1H-tetrazole: A new family of energetic heterocyclic-based salts [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44 (12): 4237–4253.
- [12] Tao G H, Guo Y, Parrish D A, et al. Energetic 1,5-diamino-4H-tetrazolium nitro-substituted azolates [J]. *Materials Chemistry*, 2010, 20: 2999–3005.
- [13] Smirnov A V, Ilyushin M A, Tselinskii IV. Synthesis of cobalt (III) ammine complexes as explosives for safe priming charges [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, 77 (1): 99–102.
- [14] 臧艳. 1,5-二氨基四唑及其含能化合物研究(I) [D]. 北京:北京理工大学, 2008.
- [15] 崔燕. 1,5-二氨基四唑和 3-叠氮-1, 2, 4-三唑含能配合物研究 [D]. 北京:北京理工大学, 2008.
- [16] Gaponik P N, Voitekhovich S V, Lyakhov A S, et al. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis (1, 5-diaminotetrazole) dichlorocopper (II) [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2005, (8): 2549–2557.
- [17] 齐书元, 张同来, 杨利, 等. 1,5-二氨基四唑及其系列化合物研究进展 [J]. *含能材料*, 2009, 17 (4): 486–490.
- QI Shu-yuan, ZHANG Tong-lai, YANG Li, et al. Progress in 1,5-diamino-1H -tetrazole and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17 (4): 486–489.
- [18] Zhang J G, Li Z M, Zang Y, et al. Synthesis, structural investigation and thermal properties of a novel manganese complex $Mn_2 (DAT)_2 Cl_4 (H_2O)_4$ (DAT = 1,5-diaminotetrazole) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178 (1–3): 1094–1099.
- [19] Li Z M, Zhang J G, Zang Y, et al. A novel nitrogen-rich cadmium coordination compound based on 1,5-diaminotetrazole: Synthesis, structure investigation, and thermal properties [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55 (9): 3109–3116.
- [20] Stollé R, Netz H, Kramer O, et al. Derivatives of 1-aminotetrazoles [J]. *Journal of Fur Praktische Chemie-Practical Applications and Chemistry*, 1933, 138: 1–17.
- [21] Gaponik P N, Karavai V P. Synthesis and properties of 1, 5-diaminotetrazole [J]. *Khim Geterotsikl Soedin*, 1984, 12: 1683–1686.
- [22] Pavel N Gaponik, Sergei V Voitekhovich, Alexander S Lyakhov. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis (1, 5-diaminotetrazole) dichlorocopper (II) [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2005, 358: 2549–2557.
- [23] Gálvez-Ruiz J C, Holl G, Karaghiosoff K, et al. Derivatives of 1,5-diamino-1H-tetrazole: A new family of energetic heterocyclicbased salts [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44 (12): 4237–4253.
- [24] ZHANG Shao-wen, Truong T N. VKLab version 1.0 [CP/ CD] . Minneapolis: University of Minnesota, Utah: University of Utah, 2001.
- [25] Chuang Y Y, Corchado J C, Fast P L. POLYRATE, Program vision 8. 2 Minneapolis [CP/CD] . Minneapolis: University of Minnesota, 1999.
- [26] Truong N T, Truhlar D G. Ab initio transition state theory calculation of the reaction rate for $OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$ [J] . *Journal of Chemical Physics*, 1990, 93: 1761–1769.
- [27] Miller W H. Tunneling corrections to unimolecular rate constants, with application to formaldehyde [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1979, 101 (23): 6810–6814.
- [28] Truhlar D G, Garrett B C. Variational transition state theory [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1984, 35: 159–189.
- [29] Truong N T. A direct ab initio dynamics approach for calculating thermal rate constants using variational transition state theory and multidimensional semiclassical tunneling methods. An application to the $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$ reaction [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1994, 100 (11): 8014–8025.
- [30] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B. Gaussian 03. Revision A. 01 [CP/ CD] . Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2003.

Theoretical Studies on Kinetics of Isomerization Reaction for 1,5-Diamino-tetrazole

HE Piao¹, ZHANG Jian-guo¹, MAN Tian-tian¹, WANG Kun¹, ZHANG Shao-wen²

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. School of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The electronic properties of 1, 5-diamino-tetrazole (DAT) and isomerization reaction kinetics were studied based on density functional theory. The geometry structure, vibration frequencies, natural bonding orbital, and zero point energy (ZPE) of stationary points involved in the reaction was calculated at B3LYP/6-311G level of theory. The intrinsic reaction coordinate theory (IRC) was used to obtain the minimum energy path (MEP). The reaction potential energy curve was obtained by calculating the single point energy with CCSD (T) method. The rate constants are evaluated from 200 to 1000 K using transition state theory (TST), TST/Eckart and Canonical variational transition state theory (CVT). Results show that N(4) and N(9) in DAT molecule participate easily in coordination with metal atoms, forming a series of coordination compounds. The isomerization reaction for DAT displays azide-cyclization mechanism. At gaseous case, the reaction is exothermic and spontaneous, with lower reaction activation energy.

Key words: physical chemistry; 1,5-diamino-tetrazole (DAT); density functional theory; cyclization mechanism; dynamics

CLC number: TJ55; O643

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.008