

文章编号:1006-9941(2021)06-0473-09

直链取代五唑共价化合物的稳定性和热解机理理论研究

王靖¹,高贫²,王桂香¹,贡雪东¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 国家民用爆破器材质量监督检验中心, 江苏 南京 210094)

摘要: 五唑离子化合物是当前新型含能材料的一个研究热点,其制备通常以五唑共价化合物为前体实现。多数情况下,五唑共价化合物的稳定性对能否成功制备五唑离子化合物有很大影响。采用密度泛函理论B3LYP/6-31G**方法重点研究了18个直链取代五唑共价化合物(R—N₅或N₅—R—N₅)的侧链化学键的解离能 E_{BD} 和N₅环的分解能 E_a ,分析了侧链对其稳定性和热解机理的影响。发现当R为羟基或氨基时,侧链容易断裂,N₅环也容易破裂,难以得到N₅⁻;当R为烷基时,N₅环裂解的 E_a 相对较大,更可能得到N₅⁻,且侧链C—N键和N₅环的稳定性受烷基链长短影响不大;在双环分子中,两个N₅环的裂解是先后发生的,后一个环的裂解能 E_a 比前者高,裂解生成氮气和叠氮化物;分子侧链上的C—C键会先于C—N键断裂,从而可能使C—N键的 E_{BD} 明显降低而对N₅环的 E_a 影响不大,因此,在由五唑共价化合物制备五唑盐的过程中,先切断C—C键可能更利于得到N₅⁻。

关键词: 五唑;稳定性;热分解;密度泛函理论

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020277

1 引言

全氮含能化合物具有能量密度较高和爆轰产物清洁无污染的优点,有望作为新一代高能材料得到应用^[1-3]。近年来,关于全氮五唑阴离子(N₅⁻)化合物的研究取得重大突破,在含能材料领域引起广泛关注^[4-6]。理论研究表明,五唑阴离子的能量比叠氮离子(N₃⁻)高出近一倍,因此,通过离子匹配组装制备的金属和非金属衍生物有望成为一类高能量密度含能材料。

自1956年Huisgen等^[7]合成苯基五唑以来,国内外学者进行了大量相关研究。Östmark^[8]、Benin^[9]、张佳利^[10]、毕福强^[11]等成功合成了对二甲氨基苯基五唑、4-羟基苯基五唑、1-(对二甲氨基苯基)五唑、对叔丁基苯基五唑等化合物,并进行了结构表征。研究发现五唑共价化合物稳定性低,在低温下才能存在,而离子化合物中N₅⁻的稳定性比五唑共价化合物中的N₅环高,

因此更受关注。Vij等^[12]通过质谱首次检测到N₅⁻,为从芳基五唑制备N₅⁻盐提供了一个思路。Richard等^[13]将铈铵硝酸盐与¹⁵N标记的对甲氧基苯基唑类化合物反应,证明N₅⁻存在过。Boris等^[14]用金属钠在无水四氢呋喃中与苯基五唑反应,在质谱中检测到N₅⁻,使用¹⁵N同位素标记单个N原子后也能检测到相应的峰。国内最早在2006年报道了芳基五唑的合成研究^[10],2017年,研究人员^[4]由芳基五唑首次成功制得室温下能稳定存在的N₅⁻盐(N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl,其分解温度达到116.8℃。该化合物的成功合成加速了全氮高能量密度材料的合成研究。Xu等^[15]报道了三种阳离子分别为DABTT²⁺、GU⁺和Oxahy⁺的非金属五唑盐,并且可以将分子中的水除去形成无水化合物。Laniel等^[16]合成了LiN₅固体,用拉曼光谱观察到N₅⁻特有的振动模式,且质谱实验证实回收化合物中存在N₅⁻。Xu等^[17]还报道了两种具有层层堆积三维氢键网络结构的非金属五唑盐(C₄H₉N₁₀⁺)(N₅⁻)·3H₂O和(C₅H₉N₁₀⁺)₂(Cl⁻)(N₅⁻)·3.5H₂O。这两种N₅⁻盐以氢键网络稳定N₅⁻,在室温下都是稳定的,起始分解温度分别为95.35℃和98.52℃。

目前N₅⁻盐的制备主要以N₅共价化合物为前体,通过切断与N₅环相连的化学键获得N₅⁻。作为前体的

收稿日期:2020-09-08;修回日期:2020-12-03

网络出版日期:2021-04-07

基金项目:国家自然科学基金(21771108)

作者简介:王靖(1997-),女,硕士研究生,主要从事含能材料的设计及性能研究。e-mail:1773748404@qq.com

通信联系人:贡雪东(1967-),男,教授,主要从事含能材料理论计算研究。e-mail:gongxd325@njjust.edu.cn

引用本文:王靖,高贫,王桂香,等.直链取代五唑共价化合物的稳定性和热解机理理论研究[J].含能材料,2021,29(6):473-481.

WANG Jing, GAO Pin, WANG Gui-xiang, et al. Theoretical Investigations on the Stability and Pyrolysis Mechanism of Covalent Pentazoles with a Linear Substituent[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(6):473-481.

N_5 共价化合物的性能尤其是 N_5 环以及与 N_5 环相连的化学键的稳定性对能否制得 N_5^- 盐有很大的影响。Carlqvist等^[18]和本课题组^[19-20]曾研究不同取代基对芳基五唑(如苯基五唑、苄基五唑、吡啶基五唑等)的 N_5 环及与之相连的C—N键的稳定性的影响。发现在这些化合物中,给电子基团会略微提高 N_5 环的稳定性,降低C—N键的稳定性,而吸电子基团会同时降低 N_5 环和C—N键的稳定性。

但由于稳定性不够好,迄今为止五唑前体化合物难以大量合成,所以含 N_5^- 的离子化合物的合成尚处于研发阶段。为早日实现 N_5^- 离子化合物的大量合成与应用,研发出性能优良的新型五唑前体化合物,本研究采用密度泛函理论方法研究 N_5 环上有直链而非芳基取代的新型单环和双环五唑化合物($R-N_5$ 和 N_5-R-N_5 , $R=OH, NH_2, CH_3, C_2H_5, C_2H_3, C_3H_7, O, NH, CH_2, C_2H_4, C_2H_2\cdots$),讨论侧链取代基种类和链长对化学键和 N_5 环稳定性的影响规律。

2 计算方法

采用Gaussian 09软件包^[21]中的B3LYP/6-31G**^[22-23]方法首先研究了图1所示10个不同基团取代的五唑化合物(1~10)的热稳定性。五唑化合物的分解可能始于五唑环和侧链上的化学键断裂,以化合物6为例,断裂一个侧链C—N键生成两个自由基 $N_5\cdot$ 和 $N_5CH_2CH_2\cdot$,后者继续断裂侧链C—N键生成 $N_5\cdot$

和 $\cdot CH_2CH_2\cdot$ 。由于6的侧链上还有C—C键,且其强度弱于C—N键,更容易断裂(见图2),为此,我们计算了侧链上C—C键和C—N键的键解离能 E_{BD} ,以及 N_5 环破裂的活化能垒 E_a 。

化合物1~10侧链上的C—C、C—N、N—N、N—O等键断裂成两个自由基,键断裂过程所需能量就是这些键的解离能 E_{BD} ,对于键A—B断裂生成自由基产物 $A\cdot$ 和 $B\cdot$ 的反应 $A-B(g)\rightarrow A\cdot(g)+B\cdot(g)$,反应的热效应即为该键的 E_{BD} ,等于产物与反应物的焓之差: $E_{BD}=H(A\cdot)+H(B\cdot)-H(A-B)$ 。

N_5 环的分解经历过渡态,因此分解所需的最大能量为 N_5 环的分解能垒 E_a 。 E_a 由过渡态的焓 $H(TS)$ 和反应物的焓 $H(R)$ 求得: $E_a=H(TS)-H(R)$ 。个别自由基产物的后续断键过程也经历过渡态,它们的键解离能也由过渡态与反应物的焓之差求得。

E_{BD} 和 E_a 均包含了零点振动能和热焓校正。

3 结果讨论

3.1 侧链键解离能 E_{BD}

由侧链化学键裂解过程反应物和产物的焓计算得到1~10侧链上的C—C、C—N、N—N或N—O键的 E_{BD} 结果列于表1。

E_{BD} 越大,键断裂需要的能量越多,键就越稳定。比较表1中只含一个 N_5 环的化合物1、3、5、7、9的 E_{BD} 数据可知,侧链为羟基时(9)的O—N键的 E_{BD} 最小,其

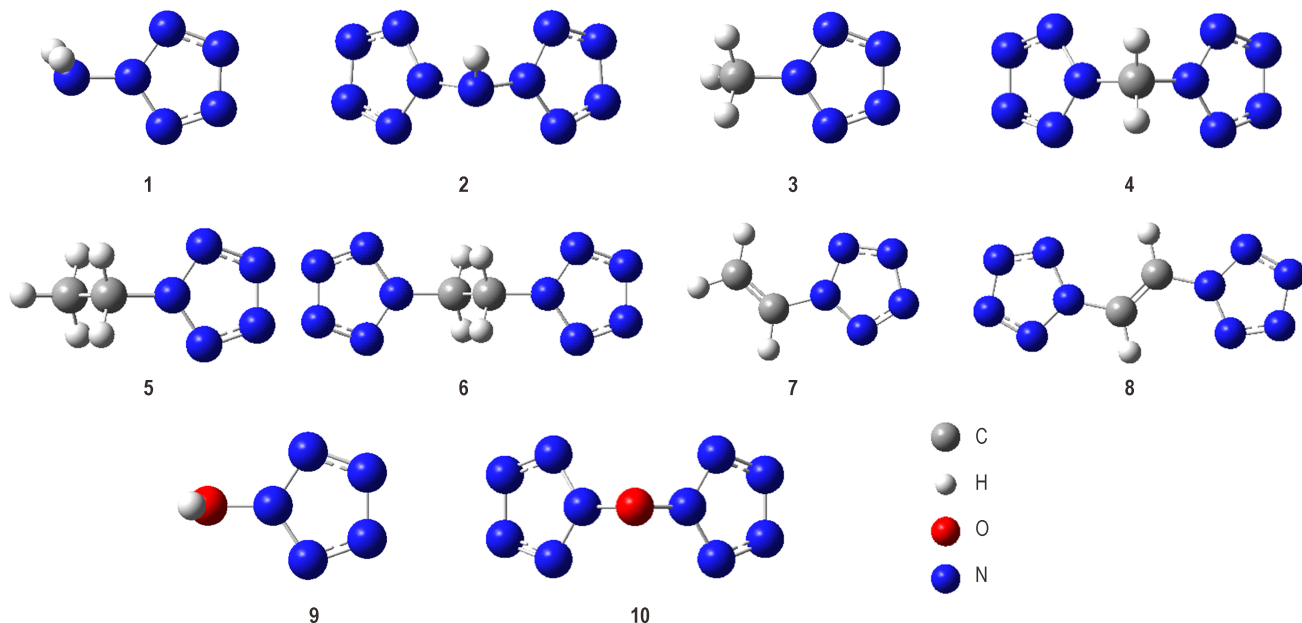


图1 五唑化合物1~10的分子结构

Fig.1 Molecular structure of pentazole compounds 1-10

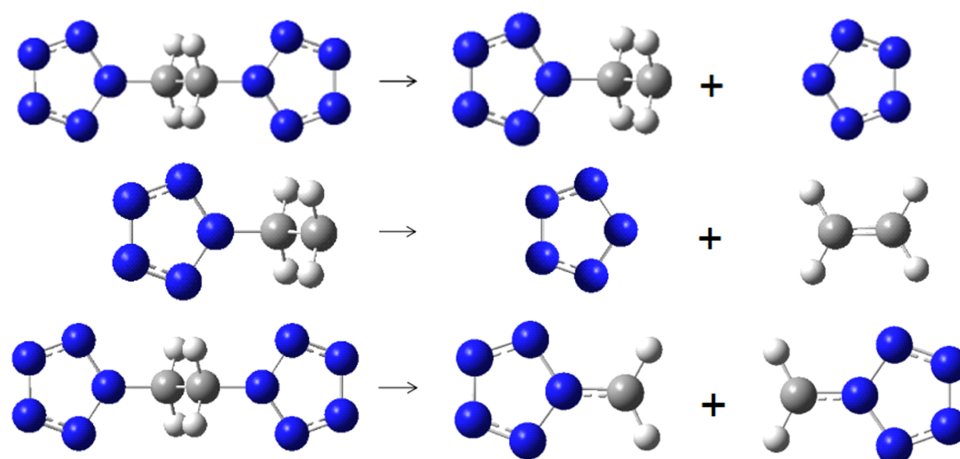
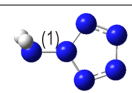
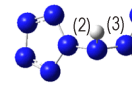
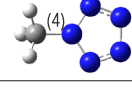
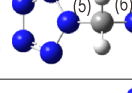
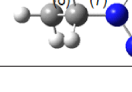
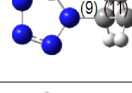
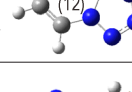
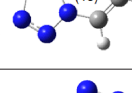
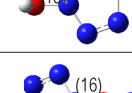
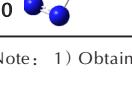


图2 化合物6的侧链C—N和C—C键断裂过程示意图

Fig.2 Schematic diagram of cleavage process of C—N and C—C bonds in the side chain of compound 6

表1 侧链化学键的 E_{BD} Table 1 E_{BD} of the chemical bonds in the side chains

compounds	chemical bonds	$H(A-B)$ / a.u.	$H(A\cdot)$ / a.u.	$H(B\cdot)$ / a.u.	E_{BD} / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1 	N—N(1)	-329.535856	-55.860008	-273.548153	335.26
2 	N—N(2)	-602.533443	-328.898031	-273.548153	229.10
	N—N(3)	-328.898031	-55.214900	-273.548153	354.38
3 	C—N(4)	-313.523255	-39.813122	-273.548153	425.28
4 	C—N(5)	-586.557006	-312.87308	-273.548153	356.47
	C—N(6)	-312.873080	-39.136117	-273.548153	495.72
5 	C—N(7)	-352.815108	-79.105783	-273.548153	423.16
	C—C(8)	-352.815108	-39.809079	-312.867480	363.76
6 	C—N(9)	-625.826007	-352.153247	-273.548153	405.97
	C—N(10)	-352.153247	-352.096519		149.88 ¹⁾
	C—C(11)	-625.826007	-312.873069	-312.873069	288.51
7 	C—N(12)	-351.597845	-77.869670	-273.548153	472.65
8 	C—N(13)	-624.617605	-350.918366	-273.548153	463.81
	C—N(14)	-350.918366	-350.850364		178.54 ¹⁾
9 	O—N(15)	-349.382608	-75.720053	-273.548153	300.36
10 	O—N(16)	-622.348273	-348.755597	-273.548153	116.90

Note: 1) Obtained from the enthalpies of the transition state and reactant.

次是侧链为氨基时(1)的N—N键的 E_{BD} ,二者都远小于侧链为甲基、乙基或乙烯基时(3、5、7)的C—N键的 E_{BD} ,即单环分子中侧链基团为羟基时侧链O—N键最容易断裂,其次为氨基时的N—N键,侧链为乙烯基时的C—N键最难断裂,这些键的 E_{BD} 越小越容易得到 N_5 环。比较3和5的数据还可知,烷基的碳链较长时侧链C—N键 E_{BD} 也略大。对于含两个 N_5 环的化合物(2、4、6、8、10),同样也是基团为羟或氨基时比烷基或烯基时侧链更容易断裂。此外,C—C键比C—N键更容易断裂。比较1和2、3和4、5和6、7和8的数据可知,双环分子首个键断裂需要的能量更低,即双环分子比单环分子的侧链更易断裂。双环分子中两个 N_5 —R键(C—N、N—N、O—N)的 E_{BD} 不相等,在2、4、8中差异更明显,主要是因为这些分子断裂一个 N_5 —R键后生成的自由基电子离域更明显而更加稳定,所以后一个 N_5 —R键断裂需要更多能量。10的O—N键的 E_{BD} 比其它分子小得多,仅为 $116.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,略低于 N_5 环的分解能垒($121.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[24]。

3.2 N_5 环的分解能垒 E_a

计算发现, N_5 共价化合物中的 N_5 环容易分解, $R-N_5 \rightarrow N_2 + R-N_3$ 的分解能垒通常小于 $90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $N_5^- \rightarrow N_2 + N_3^-$ 的分解能垒约为 $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[24]。显然, N_5^- 的分解能垒比 $R-N_5$ 中的 N_5 环大得多,故 N_5 环存在于 N_5^- 离子化合物中更加稳定,而要成功制得离子化合物,作为前体的 N_5 共价化合物中的 N_5 环必须足够稳定。

根据公式 $E_a = H(\text{TS}) - H(\text{R})$,由 N_5 环分解过程中反应物和过渡态的焓计算得到1~10的 N_5 环的分解能垒 E_a ,列于表2。

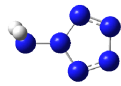
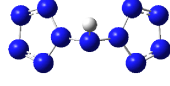
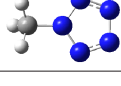
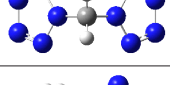
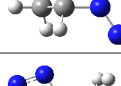
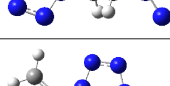
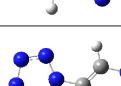
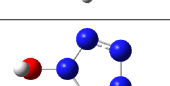
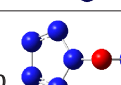
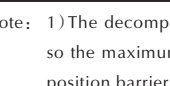
N_5 环的分解能垒 E_a 比侧链化学键断裂所需 E_{BD} 小得多,最大不超过 $87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,远小于 N_5^- 的裂解能垒。比较1、3、5、7、9的结果可知,侧链为烷基时 E_a 最大,侧链为羟基时 E_a 最小,对于化合物2、4、6、8、10结果也一样,即分子中侧链为烷基时 N_5 环的稳定性大于侧链为羟基、氨基和烯基时,该结论与芳基五唑中不同^[18-20]。比较3和5的 E_a 可知,单环分子侧链烷基长短不同, E_a 略有不同。分析1和2、3和4、5和6以及7和8的数据可知,单环分子中 N_5 环的稳定性高于双环分子。

在化合物1~10中,化合物中10的 E_a 最小,其次为2,说明与 N_5 环直接相连的羟基使 N_5 环的稳定性降低最多,其次为氨基,即 N_5 环上连接这些基团的五唑化合物稳定性不高, N_5 环上连接烷基时稳定性最高。氨

基、羟基和烷基都是给电子基团,与 N_5 环相连后会使 N_5 环中共轭体系的能量升高稳定性降低,氨基和羟基是强给电子基,影响大,烷基是弱给电子基,影响小,故 N_5 环上连接烷基时比连接氨基和羟基时稳定性高。

表2 化合物1~10中的 N_5 环的分解能垒

Table 2 Decomposition energy barrier of the N_5 ring in compounds 1-10

compounds	$H(\text{R}) / \text{a.u.}$	$H(\text{TS}) / \text{a.u.}$	$E_a^{(1)} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1 	-329.535856	-329.512683	60.84
2 	-602.533443	-602.516854	43.55
3 	-313.523255	-313.490343	86.41
4 	-586.557006	-586.531406	67.21
5 	-352.815108	-352.782169	86.48
6 	-625.856025	-625.826007	78.81
7 	-351.597845	-351.568651	76.65
8 	-624.643174	-624.617605	67.13
9 	-349.382608	-349.360350	58.44
10 	-622.348273	-622.333344	39.20

Note: 1) The decomposition of the N_5 ring goes through the transition state, so the maximum energy required for the decomposition is the decomposition barrier E_a of the N_5 ring.

对于双环分子,两个 N_5 环是先后裂解的,没有发现两环同时裂解的过渡态,图3为化合物6的两个 N_5 环的裂解过程示意图,该过程经历两个过渡态(TS1和TS2),活化能垒分别为 $78.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $82.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,其它双环化合物2、4、8、10的 N_5 环裂解过程与此类似,10的 N_5 环分解能垒 E_a 只有 $39.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与侧链的 E_{BD} 一样,也是所有分子中最低的。

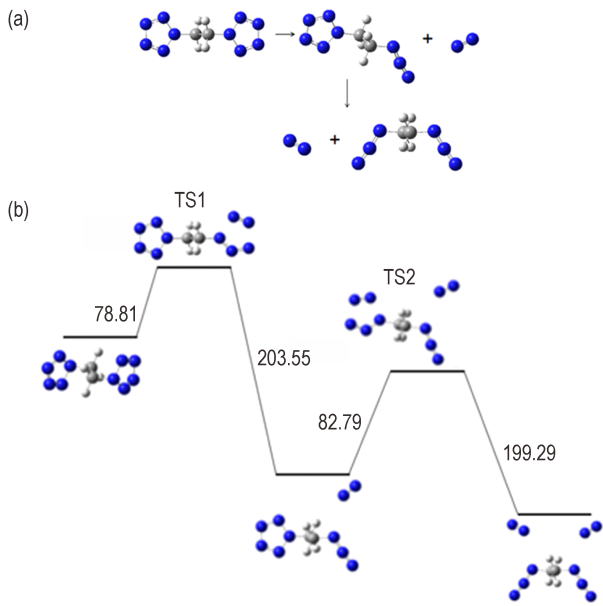


图3 化合物6的 N_5 环的裂解过程及能量变化(单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Fig.3 Cleavage process and energy variation of the N_5 ring of compound 6 (unit in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

3.3 烷基链长对 E_{BD} 和 E_a 的影响

根据上述研究结果,侧链为烷基的五唑化合物的 N_5 环相对较稳定。为更系统地研究烷基链对 E_a 和 E_{BD} 的影响,又设计了8个含更长烷基链的 N_5 化合物(11~18,图4),并进行了同样的计算研究,结合化合物3~6的结果,分析烷基链长度对 E_a 和 E_{BD} 的影响。

采用1~10相同的方法由侧链裂解过程的反应物和产物的焓计算得到11~18侧链化学键的 E_{BD} ,结果列于表3。图5显示了 E_{BD} 与侧链烷基长度的关系。

比较单环分子3、5、11、13、15、17中C—N键的

E_{BD} 发现,随烷基链增长(碳原子数 N_c 从1增加到6), E_{BD} 有逐渐增大的趋势,但变化幅度很小, E_{BD} 相差不大;由双环分子(6、12、14、16、18,4除外)可发现类似规律,且第二个C—N键断裂所需 E_{BD} 大于第一个。化合物4($N_c=1$)与其它分子不同,第二个C—N键的 E_{BD} 远大于第一个,也明显大于其他分子,这主要是因为4断裂一个C—N键所得残基CJ1中存在较大的共轭体系(图6),共轭效应使C—N键强度增大,也使CJ1能量降低。由于残基CJ1对第一个C—N键而言是断裂的产物,对第二个C—N键则是反应物,根据 E_{BD} 的计算公式,产物能量低则 E_{BD} 小,反应物能量低则 E_{BD} 大,因此,CJ1能量低导致第二个C—N键的 E_{BD} 很大,而第一个C—N键的 E_{BD} 较小。分别对比3和4、5和6、11和12、13和14、15和16、以及17和18的C—N键 E_{BD} 可发现,烷基的碳原子数相同时,双环分子侧链C—N键的 E_{BD} 小于单环分子,即双环分子的侧链C—N键更易断裂。

由分解过程中反应物和过渡态的焓计算得到化合物11~18的 N_5 环的分解能垒 E_a 列于表4。图7显示了侧链为烷基时 N_5 环裂解的 E_a 与烷基链长的关系。

与1~10类似,化合物11~18的 N_5 环的分解能垒 E_a 远低于侧链断裂的 E_{BD} 。无论是单环还是双环化合物,随烷基链的增长, N_5 环的分解能垒都略有增大趋势,但增幅很小;对于双环化合物,第二个环的分解能垒大于第一个,但随烷基链增长差别越来越小, E_a 的极限值约为 $86\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;分别比较3和4、5和6、11和12、13和14、15和16、以及17和18的 E_a 可发现,侧链烷基链长相同时,单环分子比双环分子的 E_a 大 $2\sim 19\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明单环分子中的 N_5 环更稳定。此

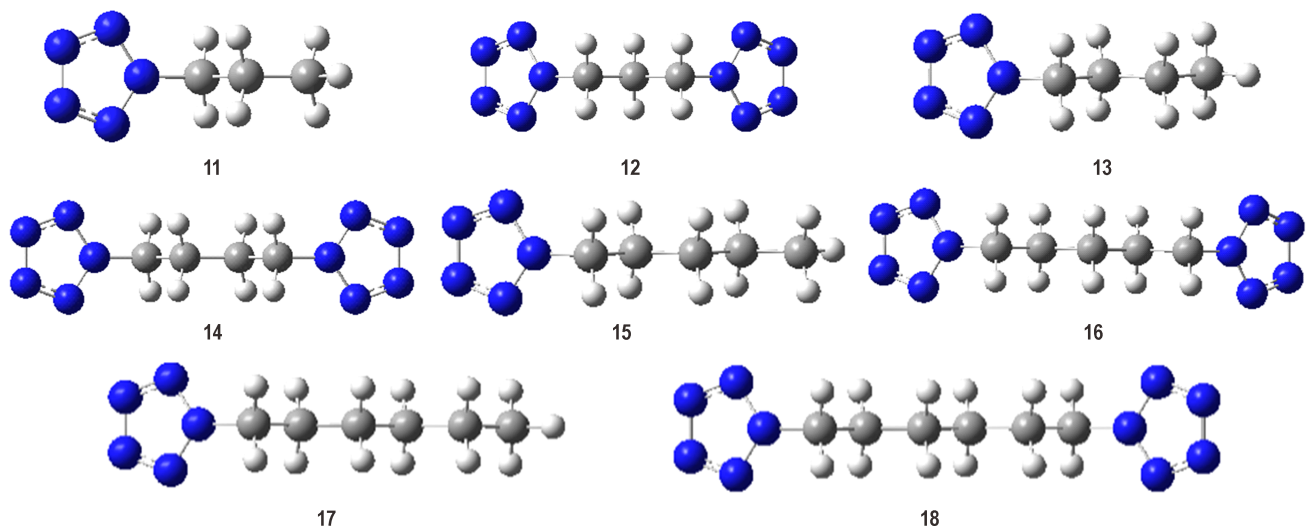
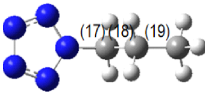
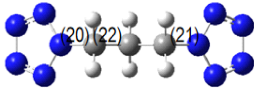
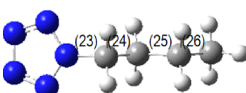
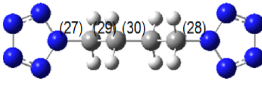
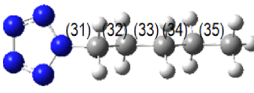
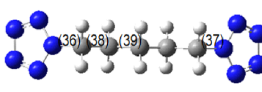
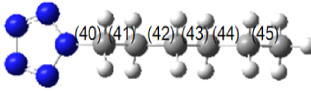
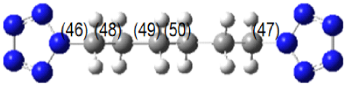
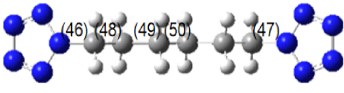
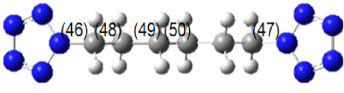
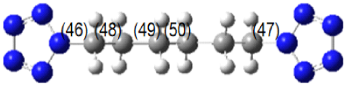
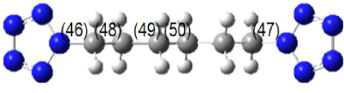


图4 含更长烷基链的五唑化合物(11~18)的分子结构
Fig.4 Molecular structure of compounds 11~18 with longer alkyl chains

表3 化合物11~18侧链化学键的 E_{BD} Table 3 E_{BD} of bonds in the side chain of compounds 11-18

compounds	chemical bonds	$H(A-B)$ / a.u.	$H(A\cdot)$ / a.u.	$H(B\cdot)$ / a.u.	E_{BD} / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
11 	C-N(17)	-392.103557	-118.392539	-273.548153	427.60
	C-C(18)	-392.103557	-79.100866	-312.867480	355.00
	C-C(19)	-392.103557	-39.809079	-352.145676	390.68
12 	C-N(20)	-665.147657	-391.444203	-273.548153	407.74
	C-N(21)	-391.444203	-117.731589	-273.548153	419.77
	C-C(22)	-665.147657	-312.873070	-352.153262	318.54
13 	C-N(23)	-431.391485	-157.680760	-273.548153	426.83
	C-C(24)	-431.391485	-118.38658	-312.867480	360.81
	C-C(25)	-431.391485	-79.100866	-352.145676	380.55
14 	C-C(26)	-431.391485	-39.809079	-391.435306	386.21
	C-N(27)	-704.439373	-430.732192	-273.548153	417.53
	C-N(28)	-430.732192	-157.021496	-273.548153	422.14
15 	C-C(29)	-704.439373	-312.873083	-391.444210	320.52
	C-C(30)	-704.439373	-352.153284	-352.153284	348.68
	C-N(31)	-470.679611	-196.968664	-273.548153	427.42
16 	C-C(32)	-470.679611	-157.673587	-312.867480	363.75
	C-C(33)	-470.679611	-118.38658	-352.145676	386.88
	C-C(34)	-470.679611	-79.100866	-391.435306	376.60
17 	C-C(35)	-470.679611	-39.809079	-430.721849	390.37
	C-N(36)	-743.728433	-470.020552	-273.548153	419.37
	C-N(37)	-470.020552	-469.882548		362.34*
18 	C-C(38)	-743.728433	-312.873083	-430.732186	323.37
	C-C(39)	-743.728433	-352.153287	-391.444208	343.78
	C-N(40)	-509.967676	-236.256665	-273.548153	427.58
18 	C-C(41)	-509.967676	-196.960200	-312.867480	367.56
	C-C(42)	-509.967676	-157.673587	-352.145676	389.66
	C-C(43)	-509.967676	-118.38658	-391.435306	382.77
18 	C-C(44)	-509.967676	-79.100866	-430.721849	380.60
	C-C(45)	-509.967676	-39.809079	-470.008835	393.20
	C-N(46)	-783.017858	-509.308628	-273.548153	422.91
18 	C-N(47)	-509.308628	-509.167807		369.73 ¹⁾
	C-C(48)	-783.017858	-312.873084	-470.020543	326.17
	C-C(49)	-783.017858	-352.153285	-430.732196	347.56
18 	C-C(50)	-783.017858	-391.444208	-391.444208	339.85

Note: 1) Obtained from the enthalpies of the transition state and reactant.

外,化合物4($N_c=1$)的 N_5 环的分解能垒明显小于其他化合物,是由于其分解时过渡态结构中存在较明显的电子离域而能量较低缘故。

3.4 C—C键断裂对C—N键和 N_5 环裂解的影响

根据表1和表3的结果,分子中的C—C键比C—N键的 E_{BD} 更小,即C—C键比C—N键更易断裂。为了探究C—C键断裂对C—N键和 N_5 环的影响,计算分析了C—C键断裂生成的残基CJ1~CJ5的C—N键的 E_{BD} 和 N_5 环的 E_a (见表5)。CJ1~CJ5的结构见图8。

比较图5、图7、图9发现,C—C键断裂后,C—N键的 E_{BD} 和 N_5 环裂解的 E_a 都有较明显的变化。C—C键断裂产生的侧链有1个或2个碳原子的残基(CJ1、CJ2)的C—N键的 E_{BD} 明显小于碳原子数较多的残基(CJ3~CJ5),这是因为CJ1和CJ2的C—N键断裂过程经历能量较低的过渡态,这也意味着生成残基CJ1或CJ2后C—N键就很容易被切断。

根据表1和表3,当化合物5、6、11~18的C—C键断裂时,生成的残基之一为CJ1,此时 E_{BD} 最小,且生成

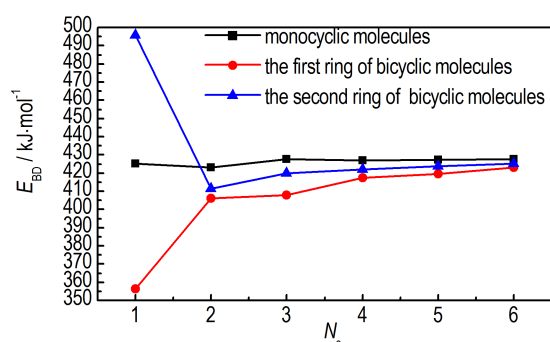
图5 侧链为烷基时C—N键的 E_{BD} 与碳原子数 N_c 的关系

Fig.5 Relationship between the E_{BD} of C—N bond and the number of carbon atoms of alkyl chains

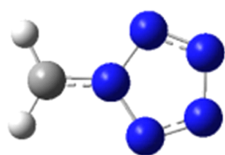

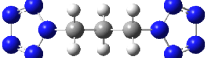


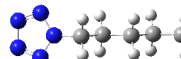

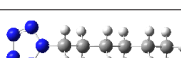
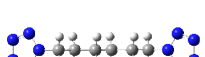


图6 化合物4断裂一个C—N键后形成的残基CJ1的结构

Fig.6 Structure of CJ1 formed from the rupture of the C—N bond of compound 4

表4 化合物11~18的 N_5 环的分解能垒

Table 4 Decomposition energy barrier of the N_5 ring of compounds 11–18

compounds	$H(R)$ / a.u.	$H(TS)$ / a.u.	E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
11 	-392.103557	-392.070449	86.93
12 	-665.147657	-665.116324	82.26
13 	-431.391485	-431.358379	86.92
14 	-704.439373	-704.407236	84.38
15 	-470.679611	-470.646463	87.03
16 	-743.728433	-743.696104	84.88
17 	-509.967676	-509.934478	87.16
18 	-783.017858	-782.985055	86.12
	-783.060267	-783.027525	85.96

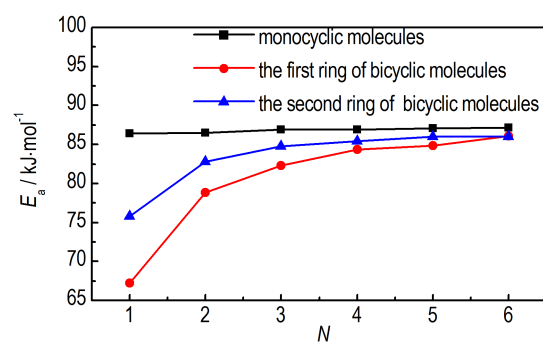
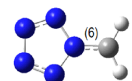
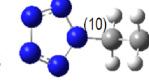
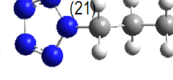
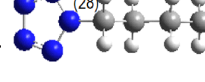
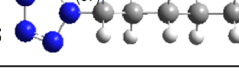
图7 侧链为烷基时 N_5 环裂解的 E_a 与碳原子数 N_c 的关系

Fig.7 Relationship between the E_a of the N_5 ring and the number of carbon atoms of alkyl chains

表5 残基CJ1~CJ5的C—N键的 E_{BD} 和 N_5 环的 E_a

Table 5 E_{BD} of the C—N bond and E_a of the N_5 ring of CJ1–CJ5

radicals	chemical bonds	E_{BD} / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CJ1 	C—N(6)	149.88	64.04
CJ2 	C—N(10)	178.54	83.98
CJ3 	C—N(21)	419.77	85.57
CJ4 	C—N(28)	422.14	85.89
CJ5 	C—N(37)	362.34	86.17

的CJ1的C—N键 E_{BD} 也是最小最容易被切断的,似乎非常有利于获得 N_5 环。然而,根据表5和图9,CJ1中 N_5 环裂解的 E_a 比CJ2~CJ5小得多,这意味着若产生CJ1,就很难得到 N_5 环。而CJ2~CJ5中 N_5 环的稳定性相近,也与C—C键未断裂时分子中 N_5 环的稳定性相当。因此综合考虑,若切断C—C键产生残基CJ2,对后续得到 N_5^- 最为有利。

与文献[8, 19–20, 25–27]报道的芳基五唑等化合物中C—N键的 E_{BD} 和 N_5 环的 E_a 相比,本研究的烷基五唑化合物其 N_5 环的 E_a 通常高于吡啶基五唑,与氮杂苯基五唑相当,而低于苯基五唑Ph— N_5 。然而,若以苯基五唑作为前体,只能通过切断能量很高的Ph— N_5 键来制备 N_5^- (E_{BD} 普遍高于 $500\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),而若以烷基五唑为前体,可以通过先切断C—C键再切断C—N键

来得到 N_5^- , 这个过程需要的能量较小(一般不到 $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 更容易得到 N_5^- 。

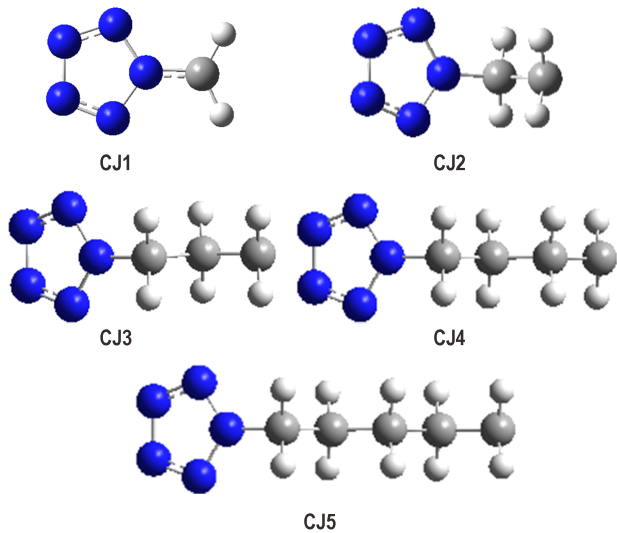


图8 残基CJ1~CJ5的结构

Fig.8 Structures of radicals CJ1-CJ5

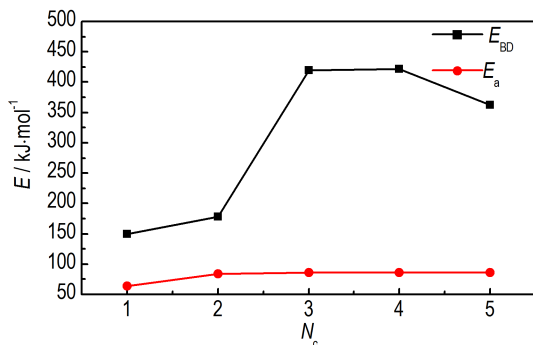


图9 残基的C—N键 E_{BD} 及 N_5 环破裂的 E_a 与残基的碳原子数 N_c 的关系

Fig.9 Relationship between the E_{BD} of C—N bond or the E_a of rupture of N_5 ring and the number of carbon atoms in radicals

4 结论

对系列直链取代 N_5 共价化合物 ($R-N_5$ 或 N_5-R-N_5) 中侧链化学键的解离能 E_{BD} 和 N_5 环的分解能垒 E_a 进行了计算研究, 发现:

(1) 当 R 为羟基或氨基时, 侧链和 N_5 环都易破裂, 化合物不稳定, 不能作为前体来制备 N_5^- 。R 为烷基时, N_5 环裂解的 E_a 相对较大, 更可能得到 N_5^- 。

(2) R 为烷基时, 随碳原子数增多, 侧链化学键的 E_{BD} 和 N_5 环的 E_a 都略有增大, 但增幅很小, 即侧链 C—N 键和 N_5 环的稳定性受烷基链长影响不大。

(3) 双环分子中的 N_5 环的稳定性低于单环分子, 双环分子的两个 N_5 环的裂解是先后发生的, 裂解生成

N_2 和叠氮化物, 后一个环裂解的能垒比前一个约高 $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(4) C—C 键的强度较弱, 会先于 C—N 键断裂。C—C 键断裂可使 C—N 键的 E_{BD} 明显降低而对 N_5 环的 E_a 影响不大, 因此在由五唑共价化合物制备五唑盐的过程中, 先切断 C—C 键产生含两个碳的残基 $N_5-CH_2-CH_2\cdot$ 会更有利于获得 N_5^- 。

参考文献:

- [1] 李玉川, 庞思平. 全氮型超高能含能材料研究进展[J]. 火炸药学报, 2012, 35(1): 1-8.
LI Yu-chuan, PANG Si-ping. Progress of allnitrogen ultra high energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(1): 1-8.
- [2] 陆明. 对全氮阴离子 N_5^- 非金属盐能量水平的认识[J]. 含能材料, 2017, 25(7): 530-532.
LU Ming. Understanding of the energy performances of non-metallic salt based on pentazole N_5^- [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25 (7) : 530-532.
- [3] 陆明. 对全氮阴离子 N_5^- 金属盐的密度和能量水平的思考[J]. 含能材料, 2018, 26(5): 373-376.
LU Ming. Consideration of the density and energetic level of the all nitrogen N_5^- metallic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(5): 373-376.
- [4] Zhang C, Sun C G, Hu B C, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo- N_5^- in $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [5] Xu Y G, Wang Q, Lin Q H, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates [J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78-81.
- [6] Yang C, Zhang C, Zhang Z S, et al. Synthesis and characterization of cyclo-pentazolate salts of NH_4^+ , NH_3OH^+ , $N_2H_5^+$, $C(NH_2)_3^+$, and $N(CH_3)_4^+$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(48): 16488-16494.
- [7] Huisgen R, Ugi I. Zur lösung eiens klassischen problems der organischen stickstoff-chemie [J]. *Angwandte Chemie*, 1956, 68(22): 705-706.
- [8] Östmark H, Wallin S, Brinck T, et al. Detection of pentazolate anion (cyclo- N_5^-) from laser ionization and decomposition of solid p-dimethylaminophenylpentazole [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 379(5): 539-546.
- [9] Benin V, Kaszynski P, Radziszewski G. Arylpentazoles revisited: experimental and theoretical studies of 4-hydroxyphenylpentazole and 4-hydroxyphenylpentazole anion [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(4): 1354-1358.
- [10] 张佳利, 庞思平, 李玉川, 等. 1-(对二甲氨基苯基)五唑的合成研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 355-357.
ZHANG Jia-li, PANG Si-ping, LI Yu-chuang, et al. Synthesis of 1-(p-dimethylaminophenyl) pentazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 355-357.
- [11] 毕福强, 许诚, 樊学忠, 等. 对叔丁基苯基五唑的合成及分解动力学[J]. 火炸药学报, 2012, 35(2): 15-18.
BI Fu-qiang, XU Cheng, FAN Xue-zhong, et al. Synthesis and decomposition kinetics of p-tert-butylphenylpentazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35 (2) : 15-18.

- [12] Vij A, Pavlovich J G, Wilson W W, et al. Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide(pentazolate)anion, cyclo-N₅⁻[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 114(16): 3177–3180.
- [13] Richard N, John M, John C, et al. A ceric ammonium nitrate N-dearylation of N-p-anisylazoles applied to pyrazole, triazole, tetrazole, and pentazole rings: Release of parent azoles. Generation of unstable pentazole, HN₅/N₅⁻, in solution [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2008, 73(4): 1354–1364.
- [14] Boris B, Uzi G, Raanan C, et al. Detection of cyclo-N₅⁻ in THF solution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128(42): 13427–13429.
- [15] Xu Y G, Lin Q H, Wang P C, et al. Stabilization of the pentazolate anion in three anhydrous and metal-free energetic salts (N₅⁻)₂DABTT²⁺, N₅⁻GU⁺, and N₅⁻Oxahy⁺[J]. *Chemistry–An Asian Journal*, 2018, 13(8): 924–928.
- [16] Laniel D, Weck G, Gaiffe G, et al. A high-pressure synthesized lithium pentazolate compound metastable at ambient conditions[J]. *Physical Chemistry Letters*, 2018, 4(14): 1–18.
- [17] Xu Y G, Tian L L, Wang P C, et al. Hydrogen bonding network: stabilization of the pentazolate anion in two nonmetallic energetic salts[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(3): 1853–1859.
- [18] Carlqvist P, Östmark H, Brinck T. The stability of arylpentazoles[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(36): 7463–7467.
- [19] Zhang X L, Yang J Q, Lu M, et al. Pyridylpentazole and its derivatives: A new source of N₅⁻[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(35): 27699–27705.
- [20] Zhang X L, Ma C, Zhang Y L, et al. Screening benzylpentazoles for replacing PhN₅ as cyclo-N₅⁻ precursor by theoretical calculation [J]. *Structural Chemistry*, 2018, 29(1): 267–274.
- [21] Frisch M J, Trucks G, Schlegel W H B, et al. Gaussian 09 (CP), Revision E.01, Gaussian: Wallingford, 2016.
- [22] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. *Physical Review A*, 1988, 38(6): 3098–3100.
- [23] Lee C, Yang W T, Parr R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785–789.
- [24] Zhang X L, Yang J Q, Lu M, et al. Theoretical studies on the stability and pyrolysis mechanism of salts formed by N₅⁻ and metallic cations Na⁺, Fe²⁺, and Ni²⁺[J]. *Structural Chemistry*, 2015, 26(3): 785–792.
- [25] Zhang X L, Gong X D. Theoretical investigations on the stability of alkali metal substituted phenylpentazole [J]. *Journal of Molecular Modelling*, 2016, 22(5): 106–113.
- [26] Zhang X L, Gong X D. Theoretical investigations on stability of pyridylpentazoles, pyridazylpentazoles, triazinylpentazoles, tetrazinylpentazoles, and pentazinylpentazole searching for a replacement of phenylpentazole as N₅⁻ source [J]. *Journal of Molecular Modelling*, 2015, 21(12): 318–324.
- [27] Zhang X L, Yang J Q, Lu M, et al. Theoretical studies on the stability of phenylpentazole and its substituted derivatives of —OH, —OCH₃, —OC₂H₅ and —N(CH₃)₂ [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(99): 56095–56101.

Theoretical Investigations on the Stability and Pyrolysis Mechanism of Covalent Pentazoles with a Linear Substituent

WANG Jing¹, GAO Pin², WANG Gui-xiang¹, GONG Xue-dong¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing 210094, China)

Abstract: The study of polynitrogen pentazolate salts, which are usually achieved from the precursors of N₅ covalent compounds, is the hotspot of research in the field of new energetic materials. In most cases, the stability of N₅ covalent compounds will significantly affect the possibility of successful preparations of pentazolate salts. Herein, the calculations of dissociation energy (E_{BD}) of the bonds in the straight side chain and activation energy (E_a) of the N₅ ring were carried out for the selected eighteen non-aryl substituted N₅ compounds (R—N₅ or N₅—R—N₅) by using the B3LYP/6–31G** method of density functional theory, and meanwhile the influence of the side chain on their stabilities and pyrolysis mechanism were investigated. When R is the hydroxyl or amino group, the side chain and the N₅ ring are more prone to break, making it difficult to obtain the N₅⁻ ring. When R is alkyl, the E_a of the N₅ ring cleavage is relatively larger, making it more likely to produce the N₅⁻ ring, and the stability of the side chain's C—N bond as well as the N₅ ring will be little affected by the length of the alkyl chain. The sequential cleavage of two N₅ rings occurs in the bicyclic molecular structures and the energy barrier of the second ring is higher than that of the first one, resulting in the formation of N₂ and azide. The C—C bond on the side chain of the molecule will be broken before the break of C—N bond, which may significantly reduce the E_{BD} of the C—N bond but have little effect on the E_a of the N₅ ring. Therefore, for the preparations of pentazolate salts from covalent pentazoles, cutting off the C—C bond first may be more conducive to obtaining N₅⁻ ring.

Key words: pentazole; stability; thermal decomposition; density functional theory

CLC number: Tj55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020277

(责编:王艳秀)