

文章编号:1006-9941(2022)01-0012-08

吸电子基取代五唑化合物的热稳定性理论研究

王靖¹,高贫²,王桂香¹,贡雪东¹,陆明¹

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 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: 五唑化合物是当前含能材料领域的一个研究热点,但现有五唑化合物的稳定性普遍偏低。为研发性能更优的新型五唑化合物,基于对已有结构的分析,设计了五唑的系列非芳环吸电子基取代衍生物($N_5(CH_2)_{x-1}R$, $R=-NO_2, -CF_3, -CN, -CHO, -COOH$, $x=1, 2, 3, 4$),采用密度泛函理论方法,计算了与 N_5 环直接相连的侧链化学键的解离能 E_{BD} 和 N_5 环的分解能 E_a ,并与部分供电子基取代物的结果进行比较,分析讨论了取代基与相关的键长、键级、键临界点电子密度、 N_5 环的电荷和氧平衡对 E_{BD} 和 E_a 的影响规律。结果表明,所有分子的 E_a 均远小于 E_{BD} ,表明 N_5 环的稳定性是决定五唑分子稳定性的关键因素。对于 R 与 N_5 直接相连的分子($x=1$,即 N_5R), R 为吸电子基时的 E_a 小于 R 为供电子基或 H 时的 E_a 。随 N_5 环破裂键键长减小、键级增大及临界点电子密度的增大, E_a 总体呈增大趋势。 N_5 环是强吸电子基,直接连接强吸电子或强供电子基会使 N_5 环上的负电荷过少或过多,因而都不利于 N_5 环稳定。

关键词: 五唑;吸电子基;稳定性;热分解;密度泛函理论

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021192

1 引言

全氮化合物因高氮含量而具有高密度、高生成焓、反应产物环境友好等特点,有望成为新一代绿色高密度材料^[1-3]。近年来,全氮五唑阴离子(N_5^-)化合物的研究取得的重大突破引起了人们对五唑化合物的更广泛关注^[4-6]。

早在1903年,Hantzsch等^[7]就开始尝试用苯基叠氮化物合成苯基五唑但以失败告终。经过半个世纪的不断摸索,Huisgen等^[8]终于在1956年取得成功。之后,国内外学者对五唑化合物进行了大量研究,合成了不少芳基五唑^[9-12]。五唑共价化合物的合成也激发了研究人员合成五唑离子化合物的兴趣,但研究进展缓慢。直到

1999年,Christe等^[13]才首次得到线形结构的 N_5^+ 离子,之后,Christe等^[14-15]陆续报道了十几种 N_5^+ 盐。 N_5^+ 的合成要在无水无氧和超低温下进行,苛刻的合成和保存条件制约了此类化合物的广泛研究和应用。2017年,首个室温下稳定的 N_5^- 盐($N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl^{[4]}$ 的合成成为 N_5 离子化合物的应用带来了希望。此后很快成功合成了五唑钠盐 $[Na(H_2O)(N_5)] \cdot 2H_2O^{[5]}$,并将其与其它金属进行离子交换得到多种五唑金属盐,如 Fe^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ba^{2+} 等^[16-22]。现在,研究人员已能通过重氮化反应、复分解反应和歧化反应等^[23-25]多种方法合成 N_5^- 化合物。 N_5^- 结构特殊,与金属阳离子等能以多种方式配位,形成多维度的五唑骨架,因此作为功能材料在许多领域都有潜在应用价值。

尽管 N_5^+ 和 N_5^- 离子化合物以及 N_5 共价化合物都已合成,但现有含 N_5 环的化合物稳定性还不理想,能量性质也不突出。为了寻找性能更优的 N_5 化合物,本课题组对供电子基取代五唑进行过研究^[26],发现强供电子基取代的五唑化合物稳定性不太高。之前合成或理论研究的 N_5 共价化合物^[27-31]一般是通过芳环类吸电子基团(苯环、吡啶等)与 N_5 环相连,本研究采用非

收稿日期: 2021-07-21; 修回日期: 2021-10-17

网络出版日期: 2021-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(21771108、22135003)

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

王桂香(1978-),女,副教授,主要从事含能材料理论计算研究。e-mail: wanggx1028@163.com

引用本文: 王靖,高贫,王桂香,等. 吸电子基取代五唑化合物的热稳定性理论研究[J]. 含能材料, 2022, 30(1):12-19.

WANG Jing, GAO Pin, WANG Gui-xiang, et al. A Theoretical Study on the Stability of Electron Withdrawing Group Substituted Pentazoles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(1):12-19.

芳环吸电子基(—NO₂, —CF₃, —CN, —CHO, —COOH)取代 N₅H 的 H 原子, 得到吸电子基取代五唑化合物, 并运用密度泛函理论方法对其进行研究, 分析吸电子取代基对结构和稳定性的影响规律。

2 计算方法

采用 Gaussian 09^[32] 软件包中的 M06-2X 泛函^[33] 和 TZVP 基组^[34], 研究了图 1 所示 20 个吸电子基取代五唑化合物 N₅(CH₂)_{x-1}R, (R=—NO₂, —CF₃, —CN, —CHO, —COOH, x=1, 2, 3, 4, 即 1-1~5-4) 和部分供电子基取代物的结构和热稳定性, 计算了与 N₅ 环相连的侧链化学键的键解离能 E_{BD}、N₅ 环断裂的活化能垒 E_a、相关键的键长 L、Mayer 键级 W 和键临界点电子密度 ρ、N₅ 环上的 ADCH 电荷 q_{N5}、化合物的氧平衡 OB

(CO₂) 等。W、ρ、q_{N5} 均由 MultiWFN 程序^[35] 获得, OB(CO₂)、E_{BD} 与 E_a 分别由公式(1)~(3)计算得到。

$$OB(\text{CO}_2) = \frac{c - (2a + \frac{1}{2}b) \times 16}{M} \times 100\% \quad (1)$$

$$E_{\text{BD}} = E(\text{A}\cdot) + E(\text{B}\cdot) - E(\text{A}-\text{B}) \quad (2)$$

$$E_a = E(\text{TS}) - E(\text{A}-\text{B}) \quad (3)$$

式(1)~(3)中, a, b, c 分别为分子中 C, H, O 的数目; M 为摩尔质量, g·mol⁻¹; A·和 B·为 A-B 键断裂产生的自由基产物; E(A-B)、E(A·)和 E(B·)分别为五唑分子和自由基产物的能量, kJ·mol⁻¹; E(TS)为过渡态(TS)的能量, kJ·mol⁻¹; TS 的结构通过扫描 N₅ 环上相关键断裂过程的势能面获得。

在优化化合物、键断裂产物及 N₅ 环裂解过渡态结构的基础上, 对它们都进行了振动分析并据此判断结

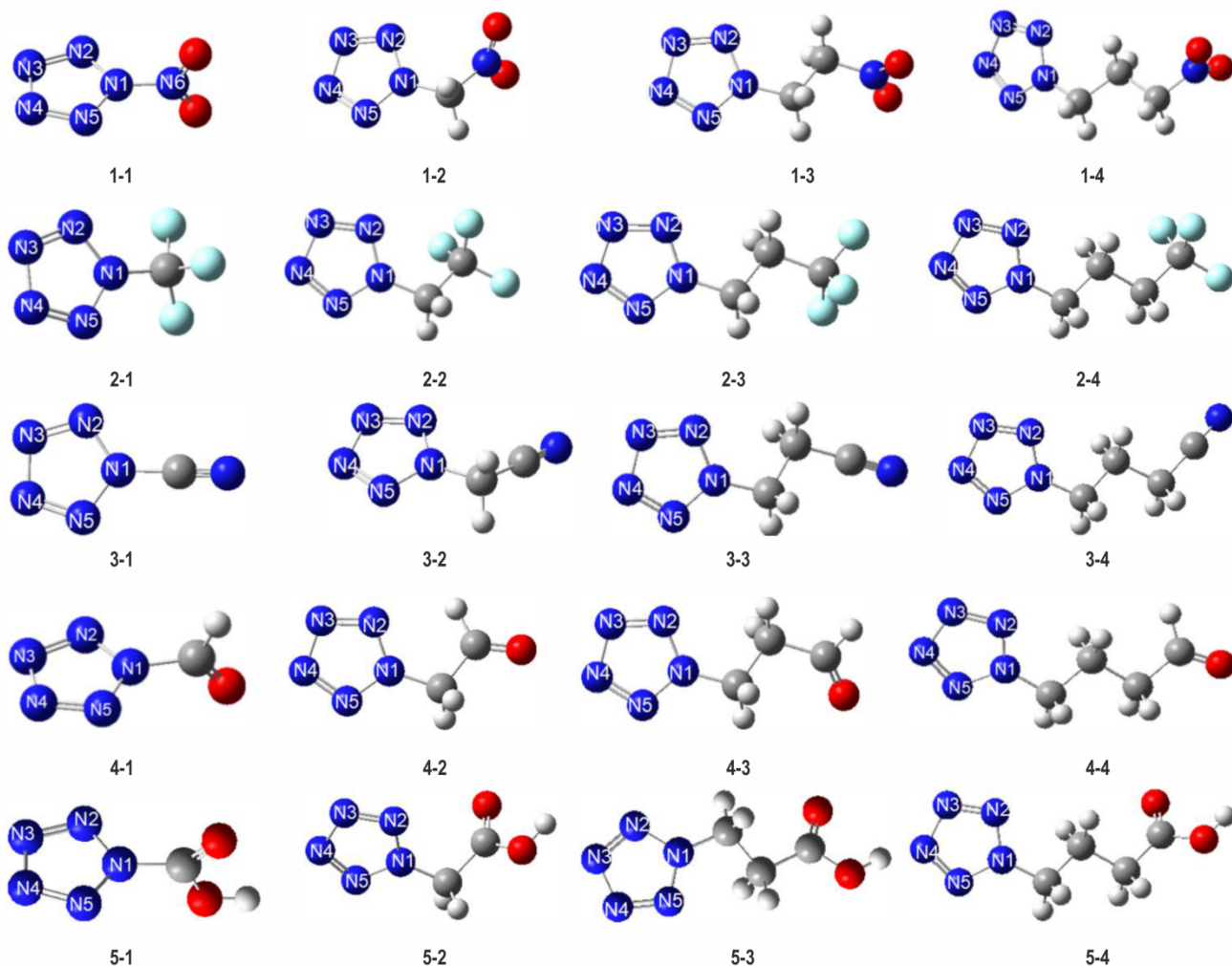


图 1 吸电子基取代五唑化合物 N₅(CH₂)_{x-1}R (R=—NO₂, —CF₃, —CN, —CHO, —COOH; x=1, 2, 3, 4) 的分子结构)

Fig.1 Molecular structures of electron-withdrawing group substituted pentazole compounds N₅(CH₂)_{x-1}R (R=—NO₂, —CF₃, —CN, —CHO, —COOH; x=1, 2, 3, 4)

构的可靠性。稳定结构无虚频,过渡态有且仅有一个虚频且虚频对应的振动模式确实能导致TS转变为反应物和产物。

由振动分析能获得零点振动能(ZPE)以及0~298 K的热运动能,因此(2)和(3)式中所指的能量实际为298 K下含ZPE校正的焓。

3 结果讨论

3.1 侧链N₅-C键和N₅环的稳定性

计算所得系列吸电子基和部分供电子基取代五唑的 E_{BD} 、 E_a 、 $OB(CO_2)$ 等数据列于表1, E_{BD} 和 E_a 与N₅环上的侧链基团之间的关系如图2所示。

根据表1和图2数据,当吸电子基R与N₅环直接相连时(即 $x=1$,N₅R),化合物3-1(N₅CN)的侧链N₅-C键的 E_{BD} 较大(518.18 kJ·mol⁻¹),但小于R=-C₆H₅和-H时的 E_{BD} (分别为538.37和524.55 kJ·mol⁻¹)。除R=-C₆H₅外,所有取代物分子侧链N₅-C键的 E_{BD} 均小于取代前的N₅-H键的 E_{BD} 。

1-1(N₅NO₂)的N₅-NO₂键的 E_{BD} 很低,只有208.13 kJ·mol⁻¹,一方面是因为N-N键通常比N-C键弱,而且1-1的N₅-NO₂键(1.479Å)比通常的N-NO₂键(HMX中1.35~1.37 Å^[36]、CL-20中1.371 Å^[37])更弱。另一方面是由于N-NO₂键断裂生成的NO₂较其它自由基稳定,故1-1的N₅-NO₂键的 E_{BD} 远小于包括N₅-NH₂在内的其它键,说明NO₂与N₅环直接相连的分子1-1中N₅-NO₂键不稳定易断裂产生N₅。而R=-CF₃(2-1)、-CHO(4-1)、-COOH(5-1)时N₅-C键的 E_{BD} 均较大且彼此较接近(分别为456.84,450.89和463.49 kJ·mol⁻¹),但小于供电子基取代物N₅CH₃和N₅C₆H₁₃的N₅-C键的 E_{BD} 。

当 $x=2$,即N₅与R间隔一个亚甲基时,氰基取代物(3-2)的N₅-C键的 E_{BD} 降为最低,这是因为当N₅与-CN直接相连时,它们之间较强的共轭效应使分子能量降低,N₅-C键的稳定性提高,故 E_{BD} 增大,而当N₅与-CN间隔一个亚甲基时,N₅与-CN之间不存在共轭效应,相反N₅-C键断裂得到的CH₂CN能形成共轭体系从而降低产物能量,使 E_{BD} 减小。

随N₅与R之间的碳原子数逐渐增多(x 增大),R对 E_{BD} 的影响逐渐减小,例如,当 $x=3$ 时,化合物1-3、2-3、3-3、4-3、5-3的N₅-C键的 E_{BD} 分别为468.01,474.02,479.43,475.96,487.20 kJ·mol⁻¹,最大相差19.19 kJ·mol⁻¹;而当 $x=4$ 时,1-4、2-4、3-4、4-4、5-4

表1 五唑化合物N₅(CH₂)_{x-1}R的N₅-C键的解离能、N₅环的分解能垒和氧平衡

Table1 Dissociation energies of N₅-C bonds, energy barriers of N₅ cracking and oxygen balance of pentazole compounds

compounds	R	x	E_{BD} / kJ·mol ⁻¹	E_a / kJ·mol ⁻¹	$OB(CO_2)$ / %
1-1	-NO ₂	1	208.13 ^{a)}	62.81	27.58
1-2	-NO ₂	2	450.43	80.34	-12.30
1-3	-NO ₂	3	468.01	100.77	-44.42
1-4	-NO ₂	4	479.80	102.84	-70.83
2-1	-CF ₃	1	456.84	74.58	-5.75
2-2	-CF ₃	2	464.69	94.25	-36.58
2-3	-CF ₃	3	474.02	101.60	-62.24
2-4	-CF ₃	4	482.98	104.50	-83.92
3-1	-CN	1	518.18	58.20	-33.32
3-2	-CN	2	414.28	90.55	-72.67
3-3	-CN	3	479.43	100.59	-103.14
3-4	-CN	4	483.12	104.07	-127.42
4-1	-CHO	1	450.89	73.53	-56.54
4-2	-CHO	2	437.54	100.44	-91.97
4-3	-CHO	3	475.96	102.29	-119.59
4-4	-CHO	4	486.13	104.68	-141.71
5-1	-COOH	1	463.49	72.95	-6.95
5-2	-COOH	2	450.08	95.40	-43.38
5-3	-COOH	3	487.20	104.99	-72.68
5-4	-COOH	4	487.43	105.15	-96.74
N ₅ H	-H	1	524.55 ^{b)}	94.68	-11.26
N ₅ C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	1	538.37	100.69	-157.76
N ₅ NH ₂	-NH ₂	1	400.58 ^{a)}	80.18	-18.60
N ₅ CH ₃	-CH ₃	1	489.35	109.41	-65.85
N ₅ C ₆ H ₁₃	-CH ₃	6	491.70	107.12	-190.82

Note: R is the substituents of the compounds; x is the number of CH₂ in the substituent plus one; E_{BD} is the bond dissociation energy; E_a is the activation energy of N₅ ring; OB is the oxygen balance of pentazole compounds. ^{a)} The E_{BD} of N₅-N; ^{b)} The E_{BD} of N₅-H.

的相应值分别为479.80,482.98,483.12,486.13,487.43 kJ·mol⁻¹,最大仅相差7.63 kJ·mol⁻¹,说明 x 越大,即R与N₅环之间的CH₂越多,差值越小,R的影响越小, E_{BD} 最终稳定在~490 kJ·mol⁻¹,这与研究烷基取代物得到的结果相似^[26],该值也与N₅C₆H₁₃的 E_{BD} 接近。

比较 E_{BD} 和 E_a 发现,N₅环的分解能垒 E_a 远小于侧链N₅-C/N₅-N键的 E_{BD} ,这与供电子基取代时也相似。当N₅环与吸电子基R直接相连时,N₅环的 E_a 都很小,2-1(N₅CF₃)的 E_a (74.58 kJ·mol⁻¹)最大,其次是4-1,5-1,1-1,3-1(E_a 分别为73.53,72.95,62.81,58.20 kJ·mol⁻¹),

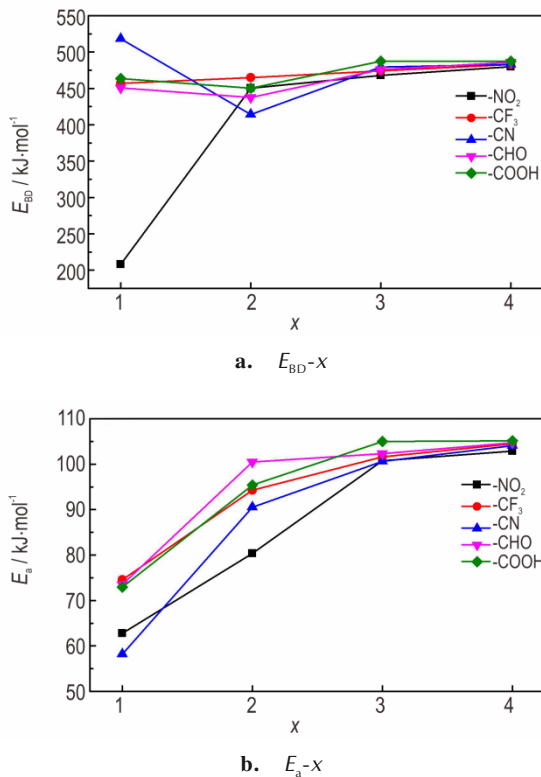


图2 N_5-C/N_5-N 键的 E_{BD} 和 N_5 环裂解的 E_a 与侧链基团的关系

Fig. 2 Relationship between the E_{BD} of N_5-C or N_5-N bonds and the E_a of N_5 ring cracking and the side chain groups 都小于供电子基取代物的 E_a (N_5CH_3 , $N_5C_6H_{13}$, N_5NH_2 的 E_a 分别为 109.41, 107.12, 80.18 $kJ\cdot mol^{-1}$), 也小于 N_5H 和 苯基取代物 $N_5C_6H_5$ 的 E_a (分别为 94.68, 100.69 $kJ\cdot mol^{-1}$)。但随着吸电子基 R 与 N_5 之间的碳原子数增多, E_a 明显增大, 当 $x=4$ 时, 1-4、2-4、3-4、4-4、5-4 的 E_a 分别为 102.844, 104.50, 104.07, 104.68, 105.15 $kJ\cdot mol^{-1}$, 很显然, 这些 E_a 相差较小, 表明随着 R 与 N_5 之间碳原子数增多, R 对 E_a 的影响逐渐减小, E_a 最终稳定在 106 $kJ\cdot mol^{-1}$ 左右。为了更直接地比较 x 较大时 R 分别为吸电子基和供电子基时的影响, 还计算了 $N_5(CH_2)_5NO_2$ 、 $N_5(CH_2)_5COOH$ 、 $N_5(CH_2)_5NH_2$ 的 E_a , 得到的结果分别为 105.50, 106.11, 109.75 $kJ\cdot mol^{-1}$, 与 $N_5(CH_2)_5CH_3$ 即 $N_5C_6H_{13}$ 的 E_a (107.12 $kJ\cdot mol^{-1}$) 相近。

3.2 侧链 N_5-C 键和 N_5 环稳定性的影响因素

鉴于不同分子的 E_{BD} 和 E_a 相差显著, 为深入探讨可能的影响因素, 将与 E_{BD} 和 E_a 相关的键长、键级、键临界点电子密度、 N_5 环的电荷和氧平衡数据列于表 2, 并进行了分析。

分析 E_a 与 N_5 环上断裂的 $N1-N2$ 和 $N3-N4$ 键的键长 (L_1 和 L_2) 的关系 (图 3) 发现, N_5 环裂解的 E_a 随 N_5 环上裂解键的键长增大 (键强度减弱) 总体呈下降趋势, L_1 和 L_2 越大, 相应的化学键越易断裂, N_5 环越不稳定。吸电子取代基 R 与 N_5 环直接相连时 L_1 和 L_2 普遍较长, N_5 环裂解的 E_a 普遍较小。R 与 N_5 之间 CH_2 越多, R 的吸电子作用对 N_5 环的影响越小, 侧链逐渐表现出烷基的供电子效应。故无论 R 为吸电子基还是供电子基, 当 R 与 N_5 环之间的碳链增长时, R 对 N_5 环的结构和 E_a 的影响效果趋于相似, 都使 L_1 和 L_2 减小, 使 E_a 增大。从图 4 可看出, 侧链化学键的 E_{BD} 随键长 (L_3) 增大也呈降低趋势。

键级反映共价键的强度, 对同类型键来说, 一般键长越长键级越小, 因此, E_a 与键级之间的关系类似于 E_a 与键长之间的关系。 E_a 随 $N1-N2$ 和 $N3-N4$ 键的键级 (W_1 和 W_2) 增大总体呈增大趋势 (图 5)。随 R 与 N_5 环之间的 CH_2 增多, W_1 和 W_2 均增大, E_a 也增大, N_5 环更稳定。

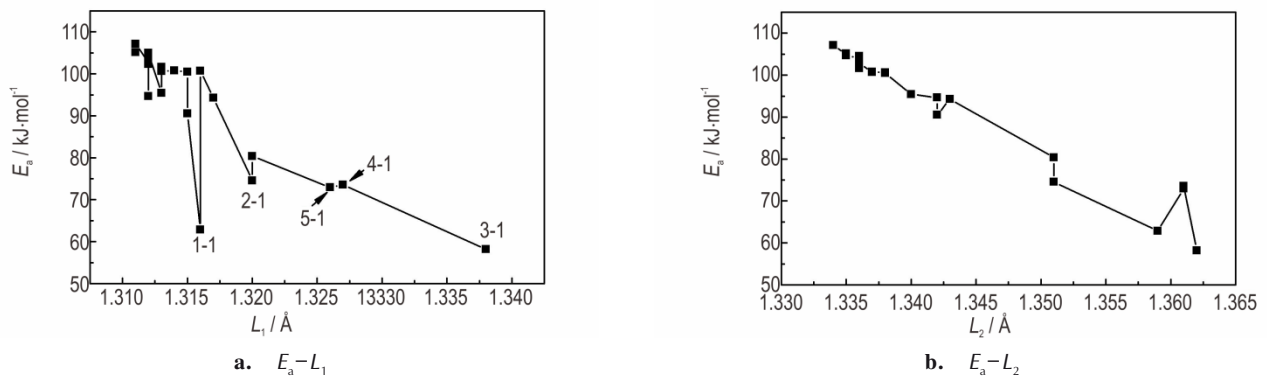
键临界点的电子密度也反映键的强度, 因此, 从图 6 可看到, E_a 随 $N1-N2$ 和 $N3-N4$ 键的临界点电子密度 (ρ_1 和 ρ_2) 增大总体也呈增大趋势。吸电子基直接与 N_5 环相连会同时降低 ρ_1 和 ρ_2 , 从而使 E_a 减小。随着 R 与 N_5 之间的碳原子数增多, ρ_1 和 ρ_2 均增大, 从而使 N_5 环更稳定。理论上讲, 键临界点电子密度越大, 键的强度越高, 该键的 E_{BD} 就越大, 但从图 7 发现, 侧链化学键的 E_{BD} 并不随键临界点的电子密度 (ρ_3) 增大而增大, 例如 1-1 的 $N-NO_2$ 键断裂生成较稳定的 NO_2 , 其 E_{BD} 最小, 但其 ρ_3 并非最小的。这可能是由于 E_{BD} 与键断裂的产物结构有关, 有些键断裂前后的结构变化较大, 而 E_a 与过渡态有关, 过渡态中化学键变弱, 但没完全断裂。

图 8 显示, 除 3-1 外, 所有化合物的 N_5 环均带负电荷, 表明 N_5 是个强吸电子基团, 其吸电子能力仅次于 $-CN$ 而强于 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CHO$ 、 $-COOH$ 等吸电子基。 E_a 与 N_5 环上电荷 q_{N_5} 之间存在与键长、键级、键临界点电子密度有所不同的关系。当 q_{N_5} 少于 $-0.23e$ 时, 随 N_5 上负电荷增大, E_a 总体呈增大趋势, 但当 q_{N_5} 超过 $-0.23e$ 时, 随负电荷增大, E_a 总体减小, 表明 N_5 上负电荷太多或太少都不利于 N_5 环的稳定。因此, 当吸电子基 R 与 N_5 环直接相连时, 由于 R 的吸电子效应, N_5 环所带负电荷较少, 导致 N_5 环裂解的 E_a 也较小, 这说明吸电子基与 N_5 环直接相连不能起到稳定 N_5 环的作用, 反而使 N_5 环的稳定性降低。同样, 当较强

表2 与 E_a 和 E_{BD} 有关的化学键的键长、键级、键临界点电子密度和 N_5 环上的电荷Table 2 The bond lengths, bond orders, bond critical point electron density and charges on the N_5 ring of chemical bonds related to the E_a and E_{BD}

compounds	$L_1 / \text{\AA}$	$L_2 / \text{\AA}$	$L_3 / \text{\AA}$	W_1	W_2	$\rho_1 / \text{a.u.}$	$\rho_2 / \text{a.u.}$	$\rho_3 / \text{a.u.}$	q_{N_5} / e
1-1	1.316	1.359	1.479	1.093	1.087	0.39722	0.37232	0.28171	-0.048
1-2	1.320	1.351	1.420	1.082	1.116	0.39683	0.37785	0.27632	-0.157
1-3	1.314	1.337	1.453	1.111	1.156	0.40417	0.38969	0.25019	-0.136
1-4	1.312	1.336	1.455	1.106	1.161	0.40446	0.39115	0.24801	-0.171
2-1	1.320	1.351	1.454	1.081	1.101	0.39420	0.37854	0.27990	-0.144
2-2	1.317	1.343	1.442	1.168	0.526	0.39953	0.38470	0.25841	-0.165
2-3	1.313	1.336	1.453	1.122	1.160	0.40518	0.39074	0.24974	-0.218
2-4	1.312	1.336	1.454	1.118	1.164	0.40512	0.39105	0.24852	-0.269
3-1	1.338	1.362	1.351	1.036	1.062	0.37823	0.36818	0.31621	0.045
3-2	1.315	1.342	1.450	1.104	1.145	0.40270	0.38877	0.25644	-0.337
3-3	1.313	1.338	1.451	1.106	1.157	0.40362	0.38948	0.25121	-0.187
3-4	1.312	1.336	1.454	1.123	1.162	0.40522	0.39099	0.24832	-0.215
4-1	1.327	1.361	1.438	1.036	1.077	0.39160	0.37039	0.26530	-0.106
4-2	1.315	1.338	1.446	1.105	1.158	0.40337	0.38943	0.25376	-0.156
4-3	1.312	1.336	1.454	1.123	1.164	0.40443	0.39121	0.24905	-0.254
4-4	1.312	1.335	1.455	1.116	1.165	0.40507	0.39148	0.24756	-0.251
5-1	1.326	1.361	1.436	1.070	1.066	0.38818	0.37017	0.27444	-0.096
5-2	1.313	1.340	1.439	1.123	1.154	0.40335	0.38742	0.26038	-0.258
5-3	1.312	1.335	1.455	1.114	1.166	0.40573	0.39153	0.24777	-0.201
5-4	1.311	1.335	1.456	1.123	1.167	0.40571	0.39171	0.24726	-0.303
N_5H	1.312	1.342	1.010	1.106	1.152	0.40420	0.38611	0.33982	-0.307
$N_5-C_6H_5$	1.316	1.337	1.426	1.106	1.157	0.40111	0.39037	0.26309	-0.153
N_5-NH_2	1.319	1.345	1.378	1.113	1.138	0.40392	0.38269	0.33894	-0.096
N_5-CH_3	1.311	1.334	1.451	1.117	1.173	0.40555	0.39231	0.24914	-0.221
$N_5-C_6H_{13}$	1.311	1.334	1.457	1.127	1.170	0.40615	0.39281	0.24537	-0.274

Note: L_1 and L_2 are the bond lengths, W_1 and W_2 are the bond orders, and ρ_1 and ρ_2 are the bond critical point electron densities of N1—N2 and N3—N4 bonds of the N_5 ring; L_3 and ρ_3 are the bond length and bond critical point electron density of the side chain chemical bond connected to the N_5 ring, respectively; q_{N_5} is the charges on the N_5 ring.

图3 N_5 环裂解的 E_a 与裂解键键长 (L_1 、 L_2) 之间的关系Fig. 3 Relationships between E_a of N_5 ring cracking and the bond length (L_1 and L_2)

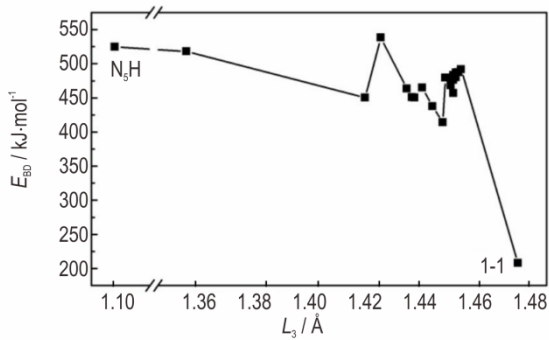
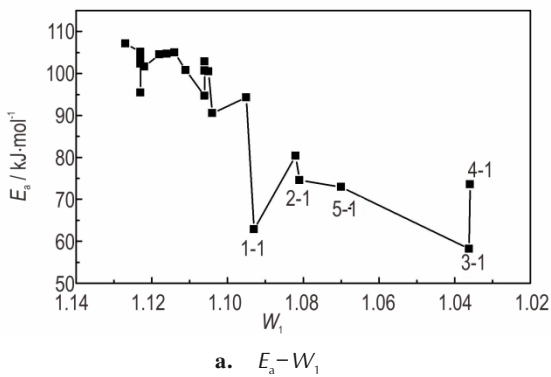
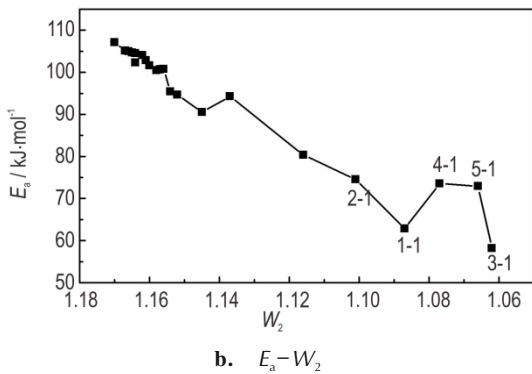


图4 侧链化学键的 E_{BD} 与键长(L_3)之间的关系
Fig.4 Relationship between E_{BD} of chemical bond in side chain and bond length (L_3)



a. $E_a - W_1$

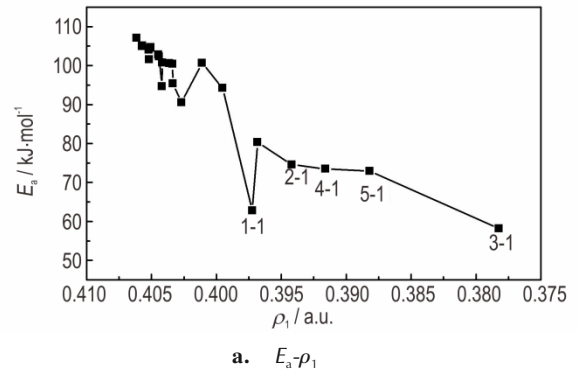


b. $E_a - W_2$

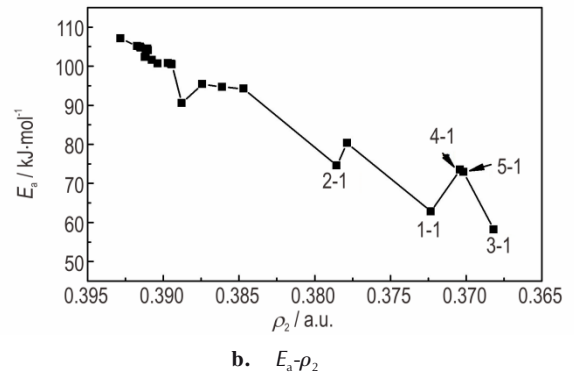
图5 N_5 环裂解的 E_a 与裂解键键级(W_1 、 W_2)之间的关系
Fig.5 Relationship between E_a and the bond order (W_1 and W_2)

的供电子基(如 $-NH_2$)与 N_5 直接相连时, N_5 环上负电荷多, E_a 也较小。

氧平衡 OB 是与组成有关的物理量,反映分子中氧、碳、氢等元素的相对含量。图9显示, E_a 与 OB 之间也存在一定的关系。随 OB 增大, E_a 总体呈下降趋势。R与 N_5 之间 CH_2 越多,化合物的 OB 越小, N_5 环裂解的 E_a 越大。**1-1**是本文中唯一一个具有正氧平衡($OB>0$)的五唑化合物,且 NO_2 与 N_5 环直接相连,因此其 E_a 较小,不稳定。



a. $E_a - \rho_1$



b. $E_a - \rho_2$

图6 E_a 与裂解键的临界点电子密度(ρ_1 、 ρ_2)之间的关系
Fig.6 Relationship between E_a and the bond critical point electron density (ρ_1 and ρ_2)

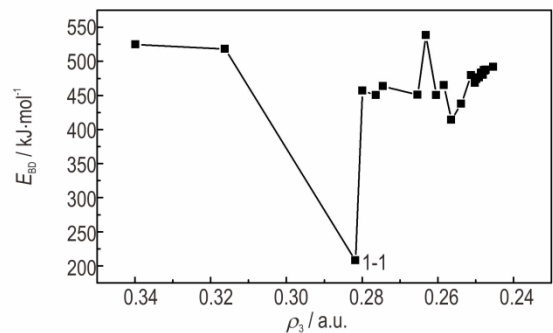


图7 侧链化学键的 E_{BD} 与键临界点电子密度(ρ_3)之间的关系
Fig.7 Relationship between E_{BD} s of chemical bond in side chain and the bond critical point electron density (ρ_3)

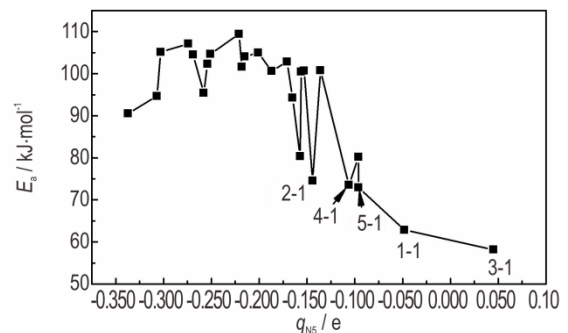


图8 E_a 与 N_5 环所带电荷(q_{N_5})之间的关系
Fig.8 Relationship between E_a and the charges of N_5 ring (q_{N_5})

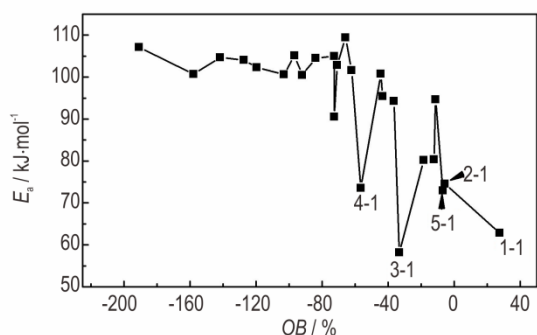


图9 E_a 与氧平衡(OB)之间的关系

Fig.9 Relationship between E_a and the oxygen balance (OB)

4 结论

对系列吸电子基取代五唑共价化合物 $N_5(CH_2)_{x-1}R$ ($R=-NO_2, -CF_3, -CN, -CHO, -COOH, x=1, 2, 3, 4$)分子中与 N_5 相连的侧链化学键的解离能 E_{BD} 和 N_5 环的分解能垒 E_a 以及影响 E_{BD} 和 E_a 的因素进行了理论研究,发现:

(1)与供电子基取代物一样,吸电子基取代五唑的 E_a 远小于 E_{BD} (相差 $145.32\sim 459.98\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), N_5 环的稳定性决定五唑化合物的稳定性。

(2) N_5 环是个强吸电子基,当取代基 R 与 N_5 环之间无 CH_2 间隔(即 $x=1$)时,吸电子基取代物的 N_5 环分解能垒 E_a 小于供电子基取代物。

(3) N_5 环裂解的 E_a 与 N_5 环上裂解键的强度(键长、键级、键临界点电子密度)、 N_5 环所带电荷以及氧平衡有关, E_a 随键强度的增大(键长减小、或键级增大、或键临界点电子密度增大)和氧平衡减小总体呈增大趋势。而 N_5 环上负电荷过多或过少都不利于 N_5 环稳定,强吸电子基或强供电子基与 N_5 环直接相连都会使 N_5 环的稳定性降低。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 李珺成, 靳云鹤, 邓沐聪. 全氮五唑化合物研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 991-998.
LI Jue-cheng, JIN Yun-he, DENG Mu-cong, et al. Recent advances in full-nitrogen pentazole compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 991-998.
- [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] Ren G H, Liu R Z, Zhou P W, et al. Theoretical perspective on the reaction mechanism from arylpentazenes to arylpentazoles: new insights into the enhancement of $cyclo-N_5^-$ production[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55: 2628-2631.
- [7] Hantzsch A. Ueber diazoniumazide, ArN_5 [J]. *Berichte der deutschen gesellschaft*, 1903, 36(2): 2056-2058.
- [8] Huisgen R, Ugi I. Zur losung eiens klassischen problems der organischen stickstoff-chemie[J]. *Angewandte Chemie*, 1956, 68(22): 705-706.
- [9] Benin V, Kaszynski P, Radziszewski J G. Arylpentazoles revisited: experimental and theoretical studies of 4-hydroxyphenylpentazole and 4-oxophenylpentazole 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-chuan, et al. Synthesis of 1-(*p*-dimethylaminophenyl) pentazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 355-357.
- [11] Ek S, Rehn S, Yudina L, et al. Synthesis and characterization of eight arylpentazoles [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2013, 50(2): 261-267.
- [12] 章冲, 胡炳成, 刘成, 等. 对羟基苯基五唑及其衍生物的合成与稳定性[J]. 含能材料, 2016, 24(8): 769-773.
ZHANG Chong, HU Bing-cheng, LIU Cheng, et al. Synthesis and stability of *p*-hydroxyphenylpentazole and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(8): 769-773.
- [13] Christe K O, Wilson W W, Sheehy J A, et al. N_5^+ : A novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(13-14): 2004-2009.
- [14] Ashwani V, William W W, Vandana V, et al. Polynitrogen chemistry. synthesis, characterization, and crystal structure of surprisingly stable fluoroantimonate salts of N_5^+ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 32(40): 6308-6313.
- [15] William W W, Ashwani V, Vandana V, et al. Polynitrogen chemistry: Preparation and characterization of $(N_5)_2SnF_6$, N_5SnF_5 , and $N_5B(CF_3)_4$ [J]. *Chemistry*, 2003, 9(12): 2839-2844.
- [16] 徐冰韬, 王鹏程, 王乾, 等. 甲醇溶液中五氮唑负离子的制备与表征[J]. 含能材料, 2017, 25(3): 215-220.
XU Bing-tao, WANG Peng-cheng, WANG Qian, et al. Synthesis and characterization of pentazolate anion in methanol [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(3): 215-220.
- [17] 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.
- [18] Tian L L, Xu Y G, Lin Q H, et al. Syntheses of energetic $cyclo$ -pentazolate salts [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2019, 14(16): 2877-2882.
- [19] Boris B, Uzi G, Raanan C, et al. Detection of $cyclo-N_5^-$ in THF solution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128(42): 13427-13429.

- [20] Boris B, Uzi G, Dan G, et al. N in solution: isotopic labeling and further details of its synthesis by phenyl pentazole reduction[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(36): 6727–6731.
- [21] Wang W Q, Zhang K C, Li J C, et al. Stabilization of the pentazolate anion in a zeolitic architecture with $\text{Na}_{20}\text{N}_{60}$ and $\text{Na}_{24}\text{N}_{60}$ nanocages[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(10): 2592–2595.
- [22] Xu Y G, Wang P C, Lin Q H, et al. A carbon-free inorganic-metal complex consisting of an all-nitrogen pentazole anion, Zn(II) cation and H_2O [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46: 14088–14093.
- [23] Sun C G, Zhang C, Jiang C, et al. Synthesis of AgN_5 and its extended 3D energetic framework [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1269–1275.
- [24] Xu Y G, Lin Q H, Wang P C, et al. Syntheses, crystal structures and properties of a series of 3D metal-inorganic frameworks containing pentazolate anion [J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2018, 13(13): 1669–1673.
- [25] Wang P C, Lin Q H, Xu Y G, et al. Pentazole anion cyclo-N_5^- : a rising star in nitrogen chemistry and energetic materials[J]. *Science China Chemistry*, 2018, 61(11): 1355–1358.
- [26] 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.
- [27] Zhang C, Yang C, Hu B C, et al. A symmetric $\text{Co}(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ high-nitrogen compound formed by cobalt(II) cation trapping of a cyclo-N_5^- anion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(16): 4512–4514.
- [28] Zhang X L, Yang J Q, Gong X D, et al. Theoretical studies on the stability of phenylpentazole and its substituted derivatives of $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ and $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(99): 56095–56101.
- [29] Zhang X L, Yang J Q, Gong X D, et al. Pyridylpentazole and its derivatives: A new source of N_5^- ? [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(35): 27699–27705.
- [30] Zhang X L, Ma C, Zhang Y L, et al. Screening benzylpentazoles for replacing PhN_5 as cyclo-N_5^- precursor by theoretical calculation[J]. *Structure Chemistry*, 2018, 29(1): 267–274.
- [31] Zhang C, Sun C G, Hu B C, et al. Investigation on the stability of multisubstituted arylpentazoles and the influence on the generation of pentazolate anion[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(1): 103–111.
- [32] Frisch M J, Trucks G, Schlegel W H B, et al. *Gaussian 09 [M]*, Gaussian: Wallingford, 2016.
- [33] Zhao Y, Truhlar D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, non-covalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 120: 215–241.
- [34] Marenich A V, Cramer C J, Truhlar D G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(18): 6378–6396.
- [35] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [36] 田贝贝, 陈丽珍, 张朝阳. HMX分子与晶体结构性能研究进展[J]. 含能材料, 2019, 27(10): 883–892.
TIAN Bei-bei, CHEN Li-zhen, ZHANG Chao-yang. Review on structural properties of HMX molecules and crystals [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(10): 883–892.
- [37] Xu X J, Zhu W H, Xiao H M. DFT studies on the four polymorphs of crystalline CL-20 and the influences of hydrostatic pressure on ϵ -CL-20 crystal [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(8): 2090–2097.

A Theoretical Study on the Stability of Electron Withdrawing Group Substituted Pentazoles

WANG Jing¹, GAO Pin², WANG Gui-xiang¹, GONG Xue-dong¹, LU Ming¹

(1. School of Chemistry and 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: Pentazoles are currently a research hotspot in the field of energetic materials, however, the stability of existing pentazoles is generally not high. In order to develop new pentazoles with better properties, based on the analyses of the available structures, 20 substituted derivatives of HN_5 with the electron-withdrawing groups, i.e., $\text{N}_5(\text{CH}_2)_{x-1}\text{R}$ ($\text{R} = -\text{NO}_2, -\text{CF}_3, -\text{CN}, -\text{CHO}, -\text{COOH}$; $x=1, 2, 3, 4$), were designed and studied by using the density functional theory method. The bond dissociation energy (E_{BD}) of the bonds linked with the N_5 ring and the activation energy (E_a) of the cracking of the N_5 ring were calculated and compared with that of some pentazoles substituted by the electron-donating groups, and the effects of substituents on E_{BD} and E_a were discussed. Results show that the E_a of all molecules is much smaller than E_{BD} , indicating that the stability of the N_5 ring is the key factor to determine the stability of the pentazoles. When R is directly connected to the N_5 ring (N_5R), the E_a of N_5R with R being an electron-withdrawing group is smaller than that of N_5R with R being an H or an electron-donating group. The N_5 ring is a strong electron-withdrawing group, and bearing too much or too little negative charges is not conducive to the stability of the N_5 ring.

Key words: pentazole; electron-withdrawing group; stability; thermal decomposition; density functional theory

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021192

(责编: 王艳秀)