

## 5-硝基-1-氢-四唑分子热分解反应机理的密度泛函理论研究

汪 敬<sup>a</sup> 顾健德<sup>\*,b</sup> 田安民<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> 四川大学化学学院 成都 610064)

(<sup>b</sup> 中国科学院上海药物研究所 上海 200031)

**摘要** 利用密度泛函理论研究了 5-硝基-1-氢-四唑分子热分解的反应机理. 首先用 B3LYP/6-31G(d) 方法优化反应中反应物、过渡态、中间体以及产物的几何构型, 通过振动分析得到零点能校正值并确认反应的过渡态. 此外, 对各个构型作了 CCSD(T)/6-31G(d,p) 水平下的单点计算. 报道了三条可能的反应途径, 即直接开环途径和质子转移途径: 其中 N(1) —N(2) 键断裂直接开环的机理与文献报道一致; 而涉及质子转移的反应途径则是一个新的发现; 另一条关于 N(4) —C(5) 键断裂直接开环的途径由于能垒较高, 因此发生的几率较小.

**关键词** 5-硝基-1-氢-四唑, 密度泛函理论(DFT), 热分解反应

## The Mechanisms of Thermal Decomposition of 5-Nitro-1-hydrogen-tetrazole: A Density Function Theory Study

WANG, Jing<sup>a</sup> GU, Jian-De<sup>\*,b</sup> TIAN, An-Min<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

(<sup>b</sup> Shanghai Institute of Materia Medica, Shanghai Institutes for Biological Sciences,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200031)

**Abstract** The mechanisms dealing with the thermal decomposition of 5-nitro-1-hydrogen-tetrazole are studied by density function theory. The geometries of the reactants, transition states, intermediates and products are optimized at the B3LYP/6-31G(d) level. The corresponding vibrational frequencies are calculated to take account of the zero-point vibrational energy (ZPE) and to identify the transition structures. The single point calculations are obtained at the CCSD(T)/6-31G(d,p) level. Three possible reaction channels are shown, including direct ring rupture channels and proton transfer channel. The one of N(1) —N(2) bond-breaking ring rupture channel agrees with the result reported before. The one dealing with proton transfer shows a new feature of the titled compound's thermal decomposition. The other one of N(4) —C(5) bond-breaking ring rupture has the highest activation barrier of all the three channels and therefore it occurs less often than the former two.

**Key words** 5-nitro-1-hydrogen-tetrazole, density function theory (DFT), thermal decomposition

四唑化合物是包含四个氮原子的五元环化合物(见图 1), 被广泛应用于农业、医药以及生物领域中<sup>[1]</sup>.

在所有的四唑衍生物中, 5-取代(即 C-取代)四唑化合物比 1-及 2-取代(N-取代)的同分异构体稳定<sup>[2~5]</sup>, 而在凝聚相中大部分 C-取代四唑衍生物以

\* E-mail: suqcp@mail.sc.cninfo.net

Received July 10, 2001; revised October 23, 2001; accepted December 4, 2001.

国家自然科学基金(No. 29873029)资助项目.



数,所有结果均采用 Gaussian 98 软件在 B3LYP/6-31G(d) 水平下计算得到. 反应物的结构参数见图 1. 三条主要反应途径及其能垒见图 3~5. 各个局部极小结构和过渡态结构的能量性质见表 1.

表 1 反应物、中间体、过渡态及产物分别在 B3LYP/6-31G(d) 和 CCSD(T)/6-31G(d,p) 水平下的能量(a. u.)

Table 1 Energies of reactant, intermediates, transition states and products at B3LYP/6-31G(d) and CCSD(T)/6-31G(d,p) level (a. u.)

	ZPE	B3LYP(ZPE)/ 6-31G(d)	CCSD(T) (ZPE)/ 6-31G(d, p)
R	0.04935	- 462.68157	- 461.53267
M1	0.04712	- 462.67367	- 461.52325
M2	0.04563	- 462.57985	- 461.42557
M3	0.04791	- 462.64674	- 461.49380
P1	0.03970	- 462.69794	- 461.55976
P2	0.04053	- 462.58487	- 461.45549
P3	0.04118	- 462.66624	- 461.52838
P4	0.04279	- 462.67873	- 461.53982
TS1	0.04597	- 462.64037	- 461.49075
TS2	0.04062	- 462.61694	- 461.46646
TS3	0.04495	- 462.57122	- 461.41618
TS4	0.04131	- 462.54064	- 461.39244
TS5	0.04418	- 462.63638	- 461.48368
TS6	0.04292	- 462.61629	- 461.46938
TS7	0.04345	- 462.61909	- 461.47086

根据对反应物、中间体、产物及过渡态的振动分析,所得过渡态均只有唯一的虚频(见表 2). 反应物、中间体和产物都无虚频存在.

表 2 B3LYP/6-31G(d) 水平下过渡态的振动虚频( $\text{cm}^{-1}$ )

Table 2 Imaginary frequencies of transition states at B3LYP/6-31G(d) level ( $\text{cm}^{-1}$ )

	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6	TS7
Frequencies	378i	593i	210i	444i	1556i	427i	443i

## 2.1 直接开环反应

### 2.1.1 途径 1——由 N(1)—N(2) 键断裂直接开环

如图 3 所示,途径 1 中 N(1)—N(2) 键断裂所需能垒在 B3LYP/6-31G 水平下为  $108.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [CCSD(t)/6-31G(d,p) 水平下是  $110.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ].

有报道<sup>[10]</sup>也曾作过相同的开环预测. DFT 计算中,开环之后的中间体 M1 的能量比 5-硝基-1-氢-四唑衍生物高  $20.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [CCSD(t)/6-31G(d,p) 计算值为  $24.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],位于其尾端的 N—N 键的键长较短,B3LYP/6-31G(d) 计算水平下为  $0.113 \text{ nm}$ . 而 N(2) 分子中 N—N 键长在相同计算水平下为  $0.111 \text{ nm}$ . 考虑到 M(1) 中 N(2)—N(3) 的间距仅比 N(2) 分子长  $0.002 \text{ nm}$ ,因此接下来的热分解反应就可能释放出该 N(2)—N(3) 单元. 从 M1 到 TS2 的活化能为  $148.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,较 N(1)—N(2) 键的断裂所需能量高出约  $40.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 我们注意到这一步中断开的 N—N [即 M1 中的 N(3)—N(4) 键] 键长为  $0.125 \text{ nm}$ ,较环结构中 N(1)—N(2) 的距离短约  $0.011 \text{ nm}$ ,这说明 N(3)—N(4) 键断裂所需克服的能垒确实应较前一步开环时 N(1)—N(2) 键断裂所需的能垒高. 从 TS2 掉下一个  $\text{N}_2$  单元,同时伴随着大量能量的释放 ( $212.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),表明其产物非常稳定. 另外还需注意的是相对较高的从 M1 到 TS1 的能垒  $87.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和从 M1 到 TS2 的能垒  $148.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,预示着在此反应通道中这个开环的结构能较稳定地存在. 所以,这一中间体在 5-硝基-1-氢-四唑衍生物分子热分解的过程中有可能被检测到.

### 2.1.2 途径 2——由 N(4)—C(5) 键断裂直接开环

此外,还有另一条开环的通道. 在途径 2 中,五元环通过 N(4)—C(5) 键的断裂打开,如图 4 所示. 由于硝基的存在,它可能会削弱相邻的键. 因此,在第一步中首先断裂 N(4)—C(5) 这个键是合理的. 根据我们的计算结果,涉及到 N(4)—C(5) 断裂的途径 2 中第一步反应的活化能大概为  $289.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [CCSD(t)/6-31G(d,p) 计算结果为  $305.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],这是此反应中的最高的能垒. 这一途径中中间产物 M2 的能量比反应物约高出  $267.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 从中间产物 M2 到 TS3 的逆反应活化能非常低 ( $22.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),而从 M2 到 TS4 的正反应却需要克服  $102.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的能垒,这说明了在热分解反应中此途径可能不是很重要. 然而,有趣的是最后的产物 P2 比途径 1 中的最后产物 P1 的能量高出很多. 所以可以预期 P2 的进一步分解将会释放大量的能量.

### 2.1.3 途径 3——质子转移

对标题物的集居数和静电荷的分析表明,如果没有分子内的弱相互作用时,O(7)和O(8)的静电荷分布应该是相同的,但它们的静电荷分布分别为  $0.33$  和  $0.39$ ,这说明其中的 O(7) 与相邻的 H(9) 有

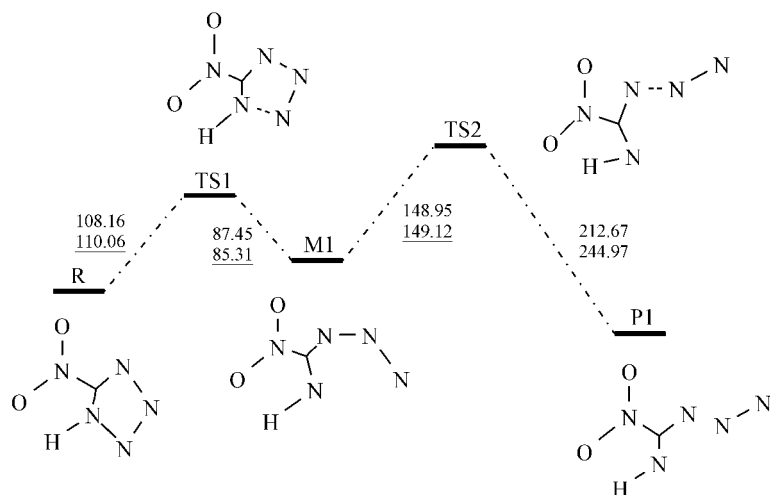


图3 途径1:N(1)→N(2)断裂直接开环反应( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

图中能垒值分别为在 B3LYP/6-31G(d) 和 CCSD(t)/6-31G(d,p) 水平下(下划线)计算所得,能量均已经过零点能校正

Figure 3 Channel 1: Direct ring rupture through N(1)→N(2) bond broken ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Note: Energy barriers are calculated at the B3LYP/6-31G(d) and CCSD(t)/6-31G(d,p) (underlined) levels, corrected by the zero-point energies

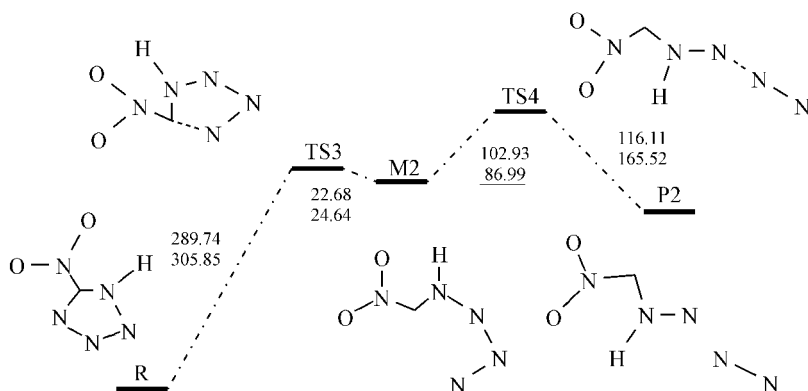


图4 途径2:N(4)→C(5)断裂直接开环反应(注:同图3)

Figure 4 Channel 2: Direct ring rupture through C(5)→N(4) bond broken

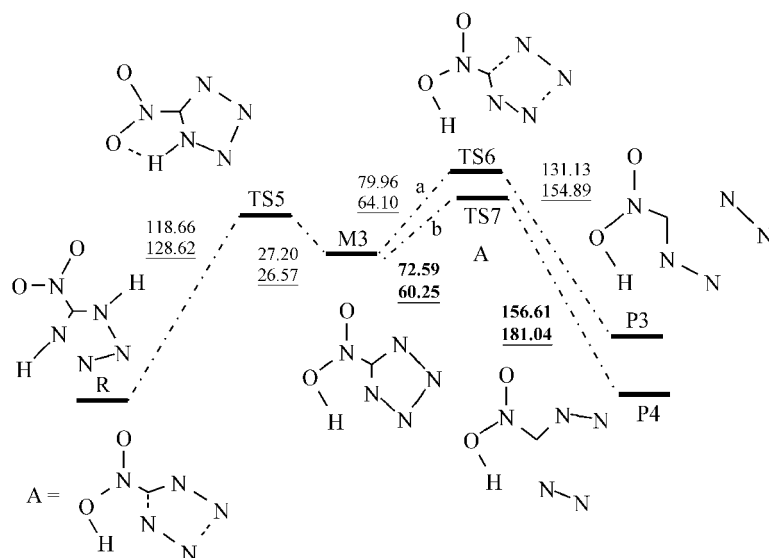


图5 途径3:质子转移反应 - a 和质子转移反应 - b(能垒值为黑体标注)(注:同图3)

Figure 5 Channel 3: Proton transfer - a and Proton transfer - b (energy barriers in bold)

相互作用,此外,O(7)和H(9)之间的重叠集居数为0.011,表明二者之间的确存在一定的相互作用.而O(7)和H(9)的距离为0.218 nm,这个距离也正好是形成正常氢键的条件<sup>[16]</sup>.由此可以判断出,O(7)和H(9)之间相互作用,形成了分子内氢键.因此,连接在N(1)上的H(9)可以转移至相邻的富电子的位置上.而H(9)的弯曲振动则最后导致了质子的转移.而一旦发生质子转移,就会使四唑物分子活化,并有利于后续反应的发生.

从N(1)到O(7)的质子转移,其在B3LYP/6-31G(d)水平下的活化能为118.66 kJ·mol<sup>-1</sup>[CCSD(T)/6-31G(d,p)水平下的活化能为128.62 kJ·mol<sup>-1</sup>],比途径1中N(1)—N(2)键断裂所需能量高大约10.50 kJ·mol<sup>-1</sup>.而逆向的质子转移过程仅需克服27.20 kJ·mol<sup>-1</sup>的能垒.很显然,与反应物R相比,质子转移的中间产物M3更不稳定.自M3之后,有两条稍有差异的反应通道,即图5中标示为途径3-a和途径3-b的两条反应通道.两个通道的能垒差别不大,小于4 kJ·mol<sup>-1</sup>.这一差异是由过渡态TS6和TS7的结构不同所造成的.途径3-b中TS7为反式结构,要消去的N(1)—N(2)单元与H原子有弱相互作用,形成了一种氢键.所以,TS7的能量较途径3-a中的TS6稍低,因而更容易导致途径3-b发生进一步的分解,并释放出一个氮分子.由于途径3-a和途径3-b释放N<sub>2</sub>的能垒分别为79.96 kJ·mol<sup>-1</sup>和72.59 kJ·mol<sup>-1</sup>,途径3中的速度控制步骤是能垒为118.66 kJ·mol<sup>-1</sup>的质子转移过程.

考虑到途径3的最高能垒仅比途径1中的直接由N(1)—N(2)断裂开环的能垒高10.50 kJ·mol<sup>-1</sup>,那么在热分解反应中任何可以加快质子转移过程的因素都可能增加途径3的重要性.下面将就这一可能性作进一步的探讨.

#### 2.1.4 隧道效应对质子转移速度的影响

为了估计途径3-a和途径3-b继续进行热分解的可能性,必须考虑N(1)和O(7)之间质子转移的速度.研究表明<sup>[17~19]</sup>,即使在300 K时亦不能排除质子转移过程中的量子隧道效应.运用抛物线位垒近似以及一维模型<sup>[20,21]</sup>,考虑了量子隧道效应的质子转移速度可由下式求得:

$$= \{1 + \exp[2(V_0 - W)/h]\}^{-1}$$

其中, $\omega$ 是基态的振动频率, $\omega^*$ 是过渡态虚频, $V_0$ 为能垒的顶点能量, $W$ 是基态能量.

在室温下(298 K)从R到M3经典的质子转移速

度为 $5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ ,而逆转移的速度为 $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .在5-硝基-1-氢-四唑衍生物分子的热分解反应中考虑了量子隧道机理之后,质子转移的速度大大加快了,隧道速度是经典质子转移速度的 $10^4$ 倍.表3列出了计算中所使用的特征频率以及质子转移过程中经典的和量子隧道的速度常数.由于当温度超过300 K时可以忽略隧道速度中温度的影响<sup>[21]</sup>,我们的结果显示了在较低温度时隧道效应的重要性,而且当第一步反应有合适的条件时,其质子转移过程会很快.考虑到质子转移的能垒较低,分解反应可较容易继续进行.因此,隧道效应加快了从反应物R到中间体M3的速度.即:考虑了隧道效应之后,M3的比例将增大.但是,随着温度升高,隧道效应的影响将降低.因此,途径3只有在相对较低的温度时才比较重要.

表3 质子转移过程中的特征频率、经典和量子隧道效应的速率

Table 3 The characteristic frequency, the classical and quantum tunneling rate of the proton transfer process

	$\omega/\text{cm}^{-1}$	$G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$k_{\text{classic}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{quantum}}/\text{s}^{-1}$
TS5	1556i	—	—	—
M3 → TS5	629	28.20	$1.1 \times 10^8$	$2.0 \times 10^9$
R → TS5	670	120.54	$4.0 \times 10^{-4}$	$5.6 \times 10^{-1}$

### 3 结论

本文研究了5-硝基-1-氢-四唑衍生物分子在热分解反应过程中释放出氮分子的三种可能的反应通道.

在这些反应通道中,较之其他两个反应,途径1的第一步反应中N(1)—N(2)键断裂导致直接开环的反应需克服的能垒最低.在较高温度时,考虑到熵的影响,该反应物更容易形成开环结构.因此,我们认为途径1在较高温度时最易发生.

而途径2由N(4)—C(5)键断裂直接开环的反应由于所需活化能较高,它发生的几率较小.可以预测只有在很高的温度时才可能观察到这一反应的发生.

对于途径3氢转移,其质子转移过程相对于途径1直接开环的能垒高.考虑到较低温度时隧道效应的影响,质子转移速度将大大加快,更容易从反应物转变到过渡态结构.在途径3中,由于其后的分解

步骤所需克服的能垒较低,在相对低温时这一反应途径可能会主导该热分解反应.

**致谢** 本文的工作得到了香港中文大学化学系刘志峰教授的帮助和支持,在此表示感谢.

## References

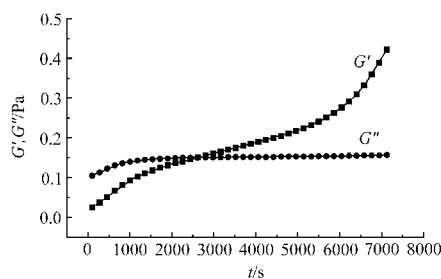
- 1 Katritzky, A. R.; Rees, C. W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Elmsford, NY, **1984**, Part 4A, pp. 791—838.
- 2 Xiao, H.-M.; Chen, Z.-X.; Gong, X.-D. *Chin. Sci. Bull.* **1998**, 43(6), 480.
- 3 Chen, Z.-X.; Fan, J.-F.; Xiao, H.-M. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1999**, 458, 249.
- 4 Chen, Z.-X.; Xiao, H.-M. *Acta Chim. Sinica* **1998**, 56(12), 1198 (in Chinese).  
(陈兆旭, 肖鹤鸣, 化学学报, **1998**, 56(12), 575.)
- 5 Xiao, H.-M.; Chen, Z.-X. *The Modern Theory for Tetrazole Chemistry*, Science Press, Beijing, **2000** (in Chinese).  
(肖鹤鸣, 陈兆旭, 四唑化学的现代理论, 北京, 科学出版社, **2000**.)
- 6 Lesnikovich, A. I.; Levchik, S. V.; Balabanovich, A. I.; Ivashkevich, O. A.; Gaponik, P. N. *Thermochim. Acta* **1992**, 200, 427.
- 7 Smith, P. A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 767, 436.
- 8 Benson, F. R. *Chem. Rev.* **1947**, 41, 1.
- 9 Huisgen, R.; Seidel, M.; Sauer, J.; McFarland, J. W.; Wallbillich, G. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 892.
- 10 Chen, Z. X.; Xiao, H. M. *Int. J. Quantum. Chem.* **2000**, 79, 350.
- 11 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- 12 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- 13 Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200.
- 14 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision D. 3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- 15 Wang, J.; Gu, J.-D.; Tian, A.-M. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 351(516), 459.
- 16 George, A. J. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- 17 Gu, J.-D.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem.* (submitted).
- 18 Gorb, L.; Leszczynski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5024.
- 19 Bell, R. L.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem.* **1994**, 101, 10442.
- 20 Bell, R. P. *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman and Hall, New York, **1980**.
- 21 Curtiss, L. A.; Drapcho, D. L.; Pople, Y. A. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 103, 437.

(A0107109 LU, Y. J.; FAN, Y. Y.)

### Rheological Study of the Crosslinking Reaction between Polyacrylamide and Cr ( ). Effect of Concentration

DUAN, Hong-Dong; HOU, Warr Guo; SUN, De-Jun; LIU, Shang-Ying; WANG, Lu-Shan; LI, Bo-Geng

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 580

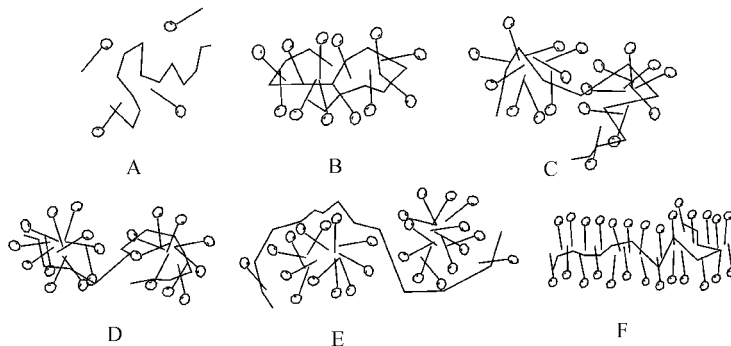


$G'$  value of HPAM/Cr ( ) crosslinking system increased and exceeded  $G''$  value and the gelling solution exhibits more solid or elastic properties. The kinetics of the gelation was determined from measuring time dependence of  $G'$ .

### A Dynamic Simulation on the Interaction between Polymer and Surfactant in Aqueous Solution

YUAN, Shi-Ling; XU, Gui-Ying; CAI, Zheng-Ting

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 585

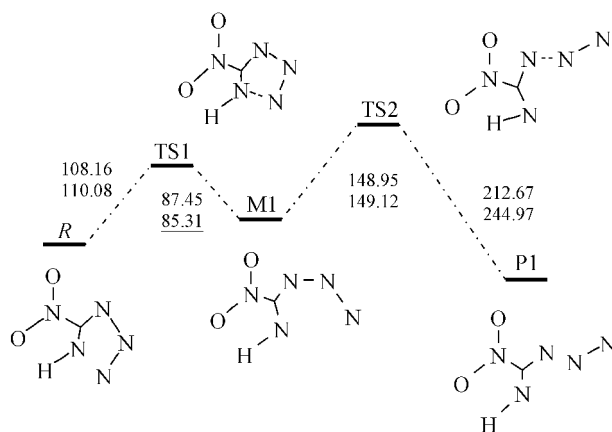


The interaction between polymer and ionic surfactants has been studied in aqueous solution using dissipative particle dynamics (DPD) simulation. With increasing the concentration of surfactant, the polymer may have different configurations including free spread, elongated rod, a necklace of micelle pearls, extending in the hexagonal and lamellar phases.

### The Mechanisms of Thermal Decomposition of 5-Nitro-1-hydrogen-tetrazole: A Density Function Theory Study

WANG, Jing; GU, Jiar-De; TIAN, An-Min

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 590

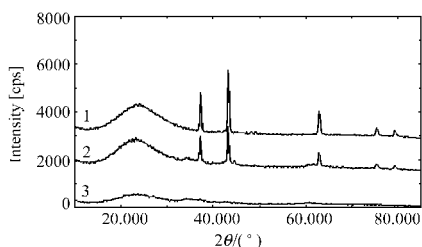


Three possible reaction channels were reported, including two channels dealing with direct ring-rupture and one channel leading by proton transfer.

### Effect of Nickel Precursors on the Catalytic Performance of NiO/ SiO<sub>2</sub>

ZHAO, Yong-Xiang; WU, Zhi-Gang; XU, Lir-Ping; ZHANG, Lir-Qing; LIU, Diar-Sheng; XU, Xian-Lun

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 596



The interaction between NiO and SiO<sub>2</sub>, the forms and particle sizes of NiO, as well as the activities in the catalytic hydrogenation of MA to SA were affected by the precursors used.