

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)热分解机理的对称破缺 密度泛函理论研究

凌琳^a 王健^b 李婧^c 李玉学^{*,a} 吕龙^{*,a}

(^a中国科学院上海有机化学研究所 院能量调控材料重点实验室 上海 200032)

(^b北京系统工程研究所 北京 100034)

(^c中国兵器科学研究院 北京 100089)

摘要 共价键均裂在含能分子的热分解过程中普遍存在, 因此极为重要. 然而, 以往的理论研究通常用键能(ΔH , BDE)估算均裂能垒, 因忽略了熵效应, 必然造成较大误差. 采用对称破缺密度泛函方法(BS-UB3LYP/6-311+G**), 对含能分子 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的热分解机理进行了系统研究和梳理, 计算了共价键均裂的过渡态及能垒. 结果表明, C—NO₂ 键均裂和随后的自由基复合是最优途径, 能垒为 216.9 kJ·mol⁻¹ (523 K). 随后产生的 NO 自由基通过多次“复合-均裂”过程促进三唑中间体开环, 分解为 HNCO, N₂O 和 CO 等小分子, 它们相互反应又生成 NO₂, N₂ 和 CO₂. 这些分解产物与诸多实验观测结果一致.

关键词 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO); 含能材料; 热分解机理; BS-UDFT (Broken Symmetry Density Functional Theory); 开壳层单重态双自由基; 共价键均裂; 理论研究

Broken-Symmetry Density Functional Theory Study on Pyrolysis Mechanisms of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO)

Ling, Lin^a Wang, Jian^b Li, Jing^c Li, Yuxue^{*,a} Lu, Long^{*,a}

(^a CAS Key Laboratory of Energy Regulation Materials, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

(^b Beijing System Engineering Institute, Beijing 100034)

(^c Ordnance Science Institute of China, Beijing 100089)

Abstract Homolytic cleavage of covalent bonds is very common during the pyrolysis of energetic molecules. However, instead of locating the transition state and calculating the free energy barrier ΔG , the bond dissociation energy (ΔH , BDE) is usually considered as the “energy barrier” of the homo-cleavage processes. This simplification brings large errors. In the present work, several pyrolysis pathways of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) were studied using broken-symmetry density functional theory method (BS-UB3LYP/6-311+G**). Each transition state of homolytic cleavage was located. The results show that the best pyrolysis pathway under the experimental conditions proceeds via the homolytic cleavage of the C—NO₂ bond and the subsequent radical recombination, the energy barrier of the rate-determining step is 216.9 kJ·mol⁻¹ (523 K). Then, NO can promote the subsequent ring-opening, and finally yielding HNCO, N₂O and CO. Further reactions between these small molecules lead to NO₂, N₂ and CO₂. These products are consistent well with the experimental observations.

Keywords 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO); energetic materials; pyrolysis mechanism; BS-UDFT (Broken Symmetry Density Functional Theory); open-shell singlet diradical; homolytic cleavage; theoretical study

1905 年, 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)首次被合成. 上世纪 80 年代, 人们深入研究了 NTO 的能量特性^[1-2], NTO 的盐类化合物也有大量报道^[3]. NTO 的密度为 1.93

g·cm⁻³, 爆轰性能类似于奥克托今(HMX), 但是感度更低, 因此, 在高能钝感炸药方面具有很大的应用潜力, 受到广泛关注. 虽然 NTO 的热分解机理已有许多实

* Corresponding authors. E-mail: liyuxue@sioc.ac.cn; lulong@sioc.ac.cn

Received June 17, 2022; revised July 20, 2022; published online August 17, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22175197).

国家自然科学基金(No. 22175197)资助项目.

表 1 已发表的 NTO 热分解实验和理论研究结果
Table 1 Experimental and theoretical studies on NTO pyrolysis

Experimental studies					
Temperature/°C	Method	Observed product	Proposed pathway	Barriers/(kJ·mol ⁻¹)	Ref.
270 for Rapid decomposition	TGA-MS	NO, CO, CO ₂ H ₂ O, N ₂ O			1991, Ref. [4]
225 ~ 245	HPLC		N-H cleavage	$E_a = 368.4$	1991, Ref. [5]
253 Exothermic peak	DSC	NO			1993, Ref. [6]
251~262 Exothermal peak 229 ~ 246 195 ~ 210	TGA IR	NO ₂ , N ₂ O, CO ₂		$E_a = 186.3$ (206.4 ~ 228.2) $E_a = 206.4$ (206.4 ~ 236.1)	1994, Ref. [7]
229 ~ 246	TGA			$E_a = 210.2$	1994, Ref. [8]
230 ~ 250	DTA-TG			$E_a = 219.4$	1994, Ref. [9]
450	IR	NO, HNCO, N ₂ O, HCN, CO, CO ₂			1994, Ref. [10]
220 ~ 280	GC,HPLC	NO, N ₂ , N ₂ O, CO, CO ₂	C-NO ₂ H homolytic cleavage	$E_a = 329.1$	1995, Ref. [11]
289 ~ 299	T-Jump/FTIR			$E_a = 364.7$	1995, Ref. [12]
	Laser	CO ₂			1996, Ref. [13]
	Laser, MS		C-NO ₂ rearrangement, releasing NO		1997, Ref. [14]
	TGA, DSC			$E_a = 275.9 \sim 333.3$ initial $E_a = 184.2$ autocatalysis	2002, Ref. [15]
Below 230 230 ~ 270			Hydrogen atom transfer and HONO elimination Tautomerization, releasing N ₂	$E_a = 172.1$ $E_a > 290.1$	2007, Ref. [17]
Theoretical studies					
	B3LYP/6-311+G**// 6-31+G*		C-NO ₂ homolytic cleavage	$\Delta H = 255.8$	1996, Ref. [20]
	CCSD//RHF		C-NO ₂ homolytic cleavage	$\Delta H = 280.5$	1998 Ref. [21]
	MP2/6-31G*	HONO HCN, CO, N ₂	C-NO ₂ homolytic cleavage	$\Delta H = 334.1$	1999, Ref. [22]
	MD 3000K, B3LYP/6-311+G**	HONO	C-NO ₂ homolytic cleavage and subsequent ring-opening (high temperature); N-H proton transfer and HONO elimination (low temperature).	$\Delta H = 261.3$	2001, Ref. [23]
	BS-UB3LYP/ 6-311+G**	NO, HNCO, N ₂ O, N ₂ , CO, NO ₂ , CO ₂	C-NO ₂ homolytic cleavage and radical recombination, yielding NO, and subsequent decomposition.	$E_a = 216.9$	This Work

验^[4-19]和理论^[20-32]研究报道, 但存在诸多矛盾, 仍需进一步研究, 下面进行详细讨论。

1991 年, Rothgery 小组^[4]发现 270 °C 时 NTO 会发生快速分解, 观测到 NO、CO、CO₂、N₂O 和 H₂O 等产物。Menapace 小组^[5]在 225~245 °C 下进行 HPLC 和同位素效应测定, 提出 N—H 键断裂是反应的决速步, 给出的能垒为 368.4 kJ·mol⁻¹。1993 年, Östmark 小组^[6]报道用差示扫描量热法(DSC)测量在 253 °C 出现明显放热峰。1994 年, Prabhakaran 等^[7]通过热重分析(TGA)和红外光谱法(IR)发现主要热解产物为 CO₂、NO₂ 和 N₂O。他们

使用一阶 Avrami-Erofeev 方程对 TGA 测量数据(229~246 °C)进行拟合, 得到反应能垒范围在 174.2~228.2 kJ·mol⁻¹, 其中 186.3 kJ·mol⁻¹ 的数值均方根偏差最小; 而对 IR (195~210 °C)的测量数据进行拟合, 得到的能垒范围为 206.4~236.1 kJ·mol⁻¹, 其中 206.4 kJ·mol⁻¹ 的数值均方根偏差最小。这表明, 高温时能垒较低, 而低温时能垒较高, 能垒和温度相关, 和温度的倒数不再是理想的线性关系。后来 Brill 小组^[5,8]用二阶方程重新拟合了 Prabhakaran 小组的数据, 得到的能垒为 210.2 kJ·mol⁻¹。同年, Hara 小组^[9]报道了在 230~250 °C 下的热

分解动力学研究, 得到的能垒为 $219.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Brill 小组^[10]通过红外光谱研究了 450°C 下压力对 NTO 分解产物的影响. 在 0.5 MPa 时分解产物主要成分为 NO 分子. 随着压力增大, HNCN 和 N_2O 的含量升高. 继续加压, NO 含量明显降低, CO_2 的含量升高. 1995 年, Oxley 小组^[11]报道了 NTO 及 NTO/TNT 混合物的热分解研究. 纯 NTO 的分解能垒为 $329.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 主要产物为 NO、 N_2 、 N_2O 、CO、 CO_2 . 他们的动力学数据是在 $220\sim 280^\circ\text{C}$ 下得到的, 温度跨度较大, 最高温度又比较高, 而且只用一阶方程进行了拟合. 1996 年, Brill 小组^[12]又采用温度快速跃迁原位池与快速扫描傅里叶变换红外联用法 (T-Jump/FTIR), 在 $289\sim 299^\circ\text{C}$ 下测定 NTO 的分解能垒为 $364.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 1996 年, Botcher 小组^[13]将 NTO 用激光加热分解, 得到的主要产物是 CO_2 和残留物. 1997 年, Mcmillen 小组^[14]报道称 NTO 的热分解主要过程可能是 C—NO₂ 重排, 然后释放出 NO, 最后再发生分子间反应, 开环分解. 2002 年, Wight 小组^[15]通过 TGA, DSC 研究了 NTO 的热分解, 他们认为反应初期的能垒为 $273.4\sim 333.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 后期反应进入自催化阶段, 能垒为 $184.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 2007 年, Sinditskii 小组^[16-17]报道 230°C 以下反应的能垒为 $172.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 认为可能是先发生氢原子转移, 再脱去 HONO. 而在 $230\sim 270^\circ\text{C}$ 范围观察到较高的活化能 $290.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 认为可能是 NTO 异构化后直接分解放出 N_2 .

对于 NTO 的热分解, 已有一些理论计算工作报道. Lammertsma 小组^[20]在 B3LYP/6-311+G**//6-31+G* 水平上进行了研究, 认为 C—NO₂ 均裂和质子转移后 N—OH 发生均裂生成 OH 自由基是可能的分解过程. 1998 年, McDonald 小组^[21]在 CCSD//RHF 水平上计算了三种可能的反应路径, C—NO₂ 均裂的焓变最低, 为 $280.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 他们也认为真正的能垒需要用过渡态来衡量, 但是限于当时的计算条件无法完成. 1999 年, Wang 小组^[22]在 MP2/6-31G* 水平上进行了十分复杂的计算, 认为 C—NO₂ 均裂是相对容易发生的过程, 然后 NO₂ 自由基攫取 H 生成 HONO, 剩下的三唑五元环直接分解得到 HNC、CO 和 N_2 是最优反应途径. 他们计算 C—NO₂ 均裂的焓变为 $334.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 三唑五元环分解能垒为 $376.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 2001 年, Liu 小组^[23]使用 VASP 程序在 3000 K 下对 NTO 的分解进行了动力学模拟, 并进一步使用 Gaussian 程序进行结构优化和分析. 他们得到的最优反应路径是 C—NO₂ 均裂, 并引发后续的三唑自由基片段分解. 他们得到的 C—NO₂ 均裂的焓变(BDE)为 $261.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 在次优势反应路径中, 先发生质子转移, 生成的中间体开环后发生 C—NO₂H 断裂产生 HONO. 在该路径中, 单步反应的最高能垒为 159.1

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 他们认为高温下 C—NO₂ 键断裂是主要的热解反应过程; 低温下可能是质子转移后生成 HONO 为主要过程. 关于 NTO 的光谱性质、分子间作用等也有理论研究报道^[24-32].

以上这些研究工作虽然给出了很多结果, 提出了一些反应模式, 但仍存在明显不足: (1)不同实验结果相差非常大. 有些实验结果能垒高达 $293.1\sim 368.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 远高于 C—NO₂ 键的键能, 明显不尽合理. 计算结果获得的产物和实验观测也不尽相同. 这意味着所提机理尚不完善, 不能合理解释实验观测到的小分子的生成路径; (2)对于热解机理中非常重要的共价键均裂的反应过程, 如 C—NO₂ 键的均裂, 以往的理论研究只用键解离能(BDE)对反应能垒进行估计, 而没有计算过渡态. 虽然 BDE 能在一定程度上体现键的强弱, 但是键能是反应的焓变, 只是体系始态、终态的差, 不能直接定量说明反应的动力学过程难易. 而且, BDE 直接忽略了熵的巨大影响, 这在反应温度较高、固态分子转化为大量气态分子的反应中, 必然会造成较大误差. 该问题在“程序和方法”一节进一步详细讨论. (3)对反应路径的综合考虑仍然有欠缺, 有些文献误把单步反应的能垒看作总体反应能垒, 甚至得出不可靠的结论. 例如文献[23]中提出的低温优势反应路径能垒为 $159.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 我们经过仔细阅读和分析, 发现文章中给出的其实是单步反应的能垒. 考虑该单步反应起始中间体的相对能量, 根据文中数据, 该路径总体反应能垒应为 $293.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 基于以上诸多原因, 对 NTO 的热分解机理做进一步深入研究是非常必要的. 单分子反应路径是真实反应路径集合的一个子集, 单分子的分解机理能够体现出相当重要的本质规律, 是考虑多分子交叉模型做进一步深入研究的必要基础. 为了计算共价键均裂的能垒, 我们使用对称破缺密度泛函方法(BS-UB3LYP/6-311+G**)对各种可能的引发过程进行了计算.

1 程序和方法

在共价键的均裂过程中, 体系在核间距平衡位置时处于“闭壳层单重态”. 随着键的拉长, 逐渐转变为“单重态双自由基”. 严格地讲, 由于该过程具有多组态特性, 电子的静态相关能十分重要, 需要用多参考态(MRCI)方法才能进行正确描述. 但是, 众所周知, 多参考态方法计算量极大, 对于真实的分子体系往往是不可行的. McDonald 也认为共价键均裂过程的能垒应该由过渡态的能量来衡量, 只是限于当时的条件无法完成^[21]. 大概由于这一原因, 以往的理论研究通常都把共价键均裂生成两个自由基片段这一过程的焓变, 也就是键解离能(BDE, Bond Dissociation Energy), 看作共价键

均裂过程的“能垒”，并据此对均裂过程的难易进行衡量，进而和其它竞争反应路径作比较并得出结论。但是，用BDE代替反应的自由能垒，存在很大的问题，甚至可能影响到最终研究结论的正确性，这是因为：(1) BDE是焓变，完全忽略了熵的影响。对于由固态物质分子分解为多个气态小分子的反应，熵变影响之大是不可忽略的。根据我们的经验，反应中一个分子数的改变，在室温下熵变的影响($-T\Delta S$)往往大约 $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。并且随着温度的升高，熵变的影响也成比例增大。因此，对于热分解反应中的能垒，熵的影响是不能忽略的。(2) 当生成的自由基片段比较简单，没有其它基团稳定时，BDE和均裂过渡态的焓比较接近，比如 H_2 分子的均裂；但是，若生成的自由基片段和双键等可以发生共轭的基团相连，离域效应可能使得自由基比较稳定，有时甚至比反应物还稳定，导致BDE比过渡态的焓低很多。此时用BDE衡量反应能垒的高低，将造成错误的判断。反应的焓变是反应前后体系的状态差值，它原则上不能说明两个状态进行转换的难易。

因此，对具有“单重态双自由基”性质的均裂过渡态进行计算是十分必要的。共价键均裂过程是静态电子相关为主的具有多组态特性的体系，用对称破缺的UDFT方法(Broken-Symmetry UDFT method)可以较好地处理，已经有大量成功的研究先例。由于计算量适中，结果又比较好，近年来应用日益广泛。我们采用BS-UB3LYP和CASSCF方法计算了 H_2 分子的均裂过程，两种计算方法得到的解离能量曲线非常接近，这说明使用BS-UB3LYP方法处理共价键均裂问题是合适的。我们采用Gaussian09程序包^[33]，使用BS-UB3LYP/6-311+G**方法^[34-38]，对NTO分解反应中可能的过渡态、中间体及产物的分子结构进行了全优化和振动分析计算，确认了中间体没有虚频，过渡态有且只有一个虚频。

对于关键反应过程的过渡态，进行了内禀反应坐标计算(IRC)，证明过渡态连接着正确的反应物和产物。考虑到Prabhakaran等的热分解动力学实验是在502~519 K (229~246 °C)下进行的，其它热分解实验也显示放热峰在523~543 K (250~270 °C)之间，因此给出523 K (250 °C)时的相对自由能。为了能和以往的理论研究进行对比，还给出了298 K的焓变和自由能。实验上基于测量方法的不同，得出的活化能结果差异较大。但是，基于250 °C以下的TGA实验结果^[7-9]能垒比较一致，略高于 $209.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。对于实验产物，多数实验都观察到NO的生成。

2 结果与讨论

基于已有的实验和理论研究以及我们的计算结果，NTO的单分子分解机理可能有四种路径，总结于图1中。(1) Path-a，由 $\text{C}^3\text{—NO}_2$ 均裂引发。Liu小组^[23]的动力学研究表明， $\text{C}^3\text{—NO}_2$ 发生均裂后生成的三唑自由基继续分解的反应路径在动力学模拟中出现的概率最高。但是，生成的产物片段和实验观测结果并不吻合。通过BS-UDFT方法找到了均裂的过渡态，提出了 NO_2 自由基以O端和三唑自由基C端重新复合，生成 $\text{C}^3\text{—O}$ 键(亚硝酸酯)的新机理，并排除了 NO_2 自由基攫氢生成HONO、NTO发生 $\text{C}^3\text{—NO}_2$ 重排(Path-a')等过程。我们认为Path-a是热分解条件下单分子模型的最佳反应路径，决速步能垒与一些实验结果比较一致^[7-9]，分解产物和多数实验吻合。(2) Path-b，质子转移引发。质子转移通常被认为是比较容易发生的，在实验中也多次被观察到。但是，质子转移后生成的中间体比反应物能量高。在Liu的研究结果中，质子转移能垒为 $125.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，质子转移后的中间体的能量为 $113.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，它接下来发生开环、脱HONO的过程，后者单步能垒 159.1

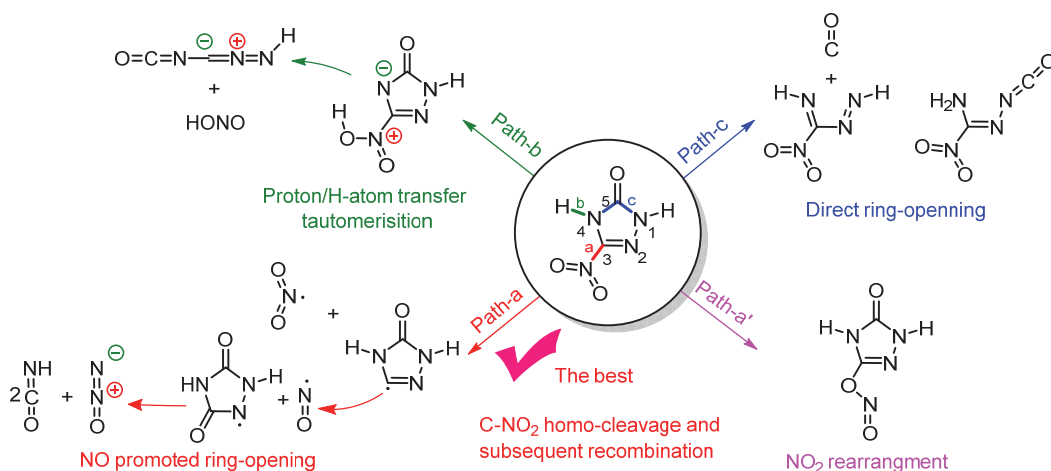


图1 NTO的可能分解路径。
Figure 1 Possible initial pathways of NTO pyrolysis

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 使得总体反应能垒较高. Wang 小组^[22]计算脱 HONO 的能垒为 $229.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Lammertsma 小组认为质子转移后的中间体发生硝基的 N—OH 均裂是比较重要的过程. (3) Path-c, NTO 可能通过直接开环引发分解.

2.1 最优反应路径 Path-a: 由 C—NO₂ 均裂引发及后续反应路径

如图 2 所示, 我们找到了发生 C³—NO₂ 键均裂的过渡态 TS-Homo-CN-a, 这是一个由闭壳层单重态演变为开壳层单重态双自由基的过程, 在常温下能垒为 $234.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 该过程生成 NO₂ 和三唑自由基片段 INT1-a, 由一分子变为两分子, 是熵增加的过程. 因此, 升高温度, 反应的自由能垒会下降. 当温度由室温升高到 523 K 时, C³—NO₂ 均裂的能垒降低到 $216.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这一数值和 Brill 小组^[8]用二阶方程拟合得到的结果 ($210.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 以及日本的 Hara 小组^[9]的结果 ($219.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 符合得很好. 温度升高, 能垒降低, 这也和实验结果一致^[7]. Lammertsma 和 Liu 小组用 C—NO₂ 的键解离能(BDE)估计 C—NO₂ 键均裂的能垒, 分别给出 255.8 和 $261.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 我们计算得到的 C—NO₂ 均裂的焓变为 $258.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与他们的结果一致. 但是, BDE 和自由能垒相比, 室温下高估 $24.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在分

解温度 523 K (250 °C) 时高估达 $44.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可见熵的贡献不可忽视. 因此, 对于均裂反应仅仅计算焓变是不够的, 必须要寻找过渡态, 才能准确地描述反应的动力学过程.

发生均裂后, 生成的 NO₂ 自由基的 O 端和三唑五元环自由基的 C 端经过渡态 TS-CO-Recom-a 复合为亚硝酸酯 INT2-a, 该过程的能垒为 $206.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 因为 C—O 键的键能大于 C—N 键, 该步反应是放热过程, INT2-a 在 523 K 下比 NTO 稳定了 $49.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此后续反应可以继续. 对于含能分子, 反应向着生成 C—O 键、N=N 键的方向前进, 就会释放出较多能量. 我们也计算了 NO₂ 自由基攫取三唑自由基 INT1-a 的 H 原子生成 HONO 的过渡态(TS-H-Abs-a). 结果表明, 对于这个双自由基体系, 无论是三重态还是单重态, 能垒都高达 $293.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上, 远高于自由基复合过程. 而且, 攫氢后生成的中间体 INT-HONO-frag 也很不稳定, 523 K 时为 $257.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 因此 NO₂ 攫取三唑自由基 INT1-a 的 H 原子在实验条件下不能发生.

在 Liu 的报道中, 发生概率最高的过程是三唑自由基 INT1-a 的继续分解. 先发生 N¹—N² 键断裂(TS-Ring-Open-NN-a), 生成 INT3-a, 再经过 C⁵—N⁴ 键断裂, 生成

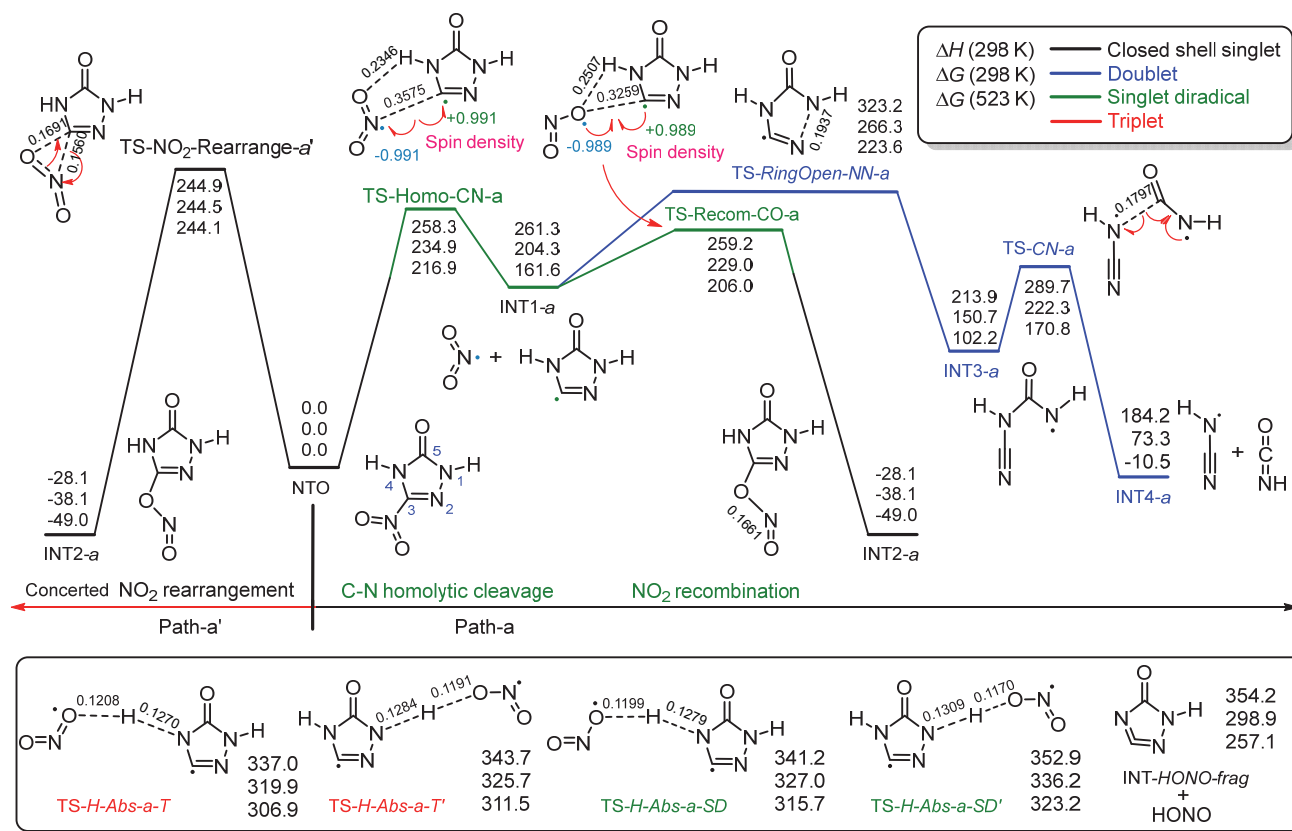


图 2 C—NO₂ 均裂引发分解及后续反应过程的第一部分(Path-a)

Figure 2 C—NO₂ homo-cleavage initiated decomposition pathways (Path-a) (Part I)
Energies are in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and selected bond lengths are in nanometers (nm)

自由基片段 INT4-*a* 和异氰酸 HNCO. 该过程是持续熵增的过程, 升高温度是有利的. 在他们的研究结果中, 这条路径发生的概率最高, 可能是因为他们动力学模拟是在 3000 K 下进行的. 我们的计算结果表明, 在 523 K 时, TS-*RingOpen-NN-a* 的能垒为 $223.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 比自由基复合的能垒高 ($17.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 所以, 在热分解实验条件下, 自由基复合是更为可能的.

图 3 给出了关键过渡态 TS-*Homo-CN-a* 和 TS-*Recom-CO-a* 的 IRC 计算和自旋密度图. 从 IRC 曲线上代表点的结构键长变化趋势可以看出, 过渡态一边连接着正确的反应物, 另一边连接着正确的产物. 自旋密度图说明, 过渡态的双自由基特征十分明显, 并且两个自由基的自旋方向相反, 总自旋多重度为 1.

如图 2 中 Path-a' 所示, NTO 中的硝基 (NO_2) 可以通过重排直接生成 INT2-*a*, 和 C— NO_2 均裂后再复合的产物相同. 在常温下该反应能垒为 $244.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 523 K 下为 $244.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由于该重排过程中没有分子片段分离, 结构保持了较大的刚性, 因此熵增较小, 能垒对温度不敏感. 该过程的能垒 523 K 下比 C— NO_2 均裂的能垒高 $27.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明中间体 INT2-*a* 主要通过 C— NO_2 均裂再复合生成.

如图 4 所示, 重排产物 INT2-*a* 含有亚硝酸酯结构, 由于酯基 O 原子倾向于同三唑环共轭, 导致 C³—O 键比较强 (0.1321 nm), 亚硝酸酯 O—NO 键变得很弱 (0.1661

nm), 容易断裂. NO 基团只需跃过 $15.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒, 就能通过 1,3-迁移转移到相邻的 N² 原子上, 生成亚硝酸胺 INT5-*a* 并放出能量. INT5-*a* 中 N—NO 键较长 (0.1452 nm), 非常容易均裂 (TS-*NN-Homo-a*), 生成 NO 和三唑自由基片段 INT6-*a* ($-126.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). 以上生成 NO 的反应总体上是放热的, 反应开始后平衡向生成 NO 的方向移动, 这和实验中观察到有大量 NO 生成是一致的. 在热分解实验条件下, NO 可能继续和三唑自由基片段 INT6-*a* 发生两种反应. 一种是和 INT6-*a* 复合为亚硝酸胺 INT7-*a*, 能垒在 523 K 下为 $56.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. INT7-*a* 进一步发生协同开环反应生成两分子异氰酸 HNCO 和一分子 N_2O , 能垒在 523 K 下为 $196.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 如果 INT5-*a* 经过 N—N 单键旋转 (TS-*Rot-NN-a*) 直接转化为 INT7-*a*, 能垒比释放 NO 高出 $35.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. INT5-*a* 直接开环的能垒也很高 (TS-*RingOpen2-a*), 是不利的. 另一种可能的反应是 NO 自由基攫取三唑自由基 INT6-*a* 的 H 原子 (TS-*H-Abstract-a*), 生成次硝酸 HNO 和 3H-1,2,4-triazole-3,5(4H)-dione INT8-*a*. INT8-*a* 发生协同开环 (TS-*RingOpen3-a*) 生成 N_2 、CO 和 HNCO, 能垒为 $211.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 这两步反应都分解为小分子, 放出大量热量. 第二种分解方式能垒和第一种接近, 过渡态的熵更为有利, 温度较高时也可能发生.

在 Brill 的实验中, 0.05 MPa 下, NO 是主要产物. 随着压力上升, 有利于 NO 继续发生反应, 因此 NO 占比

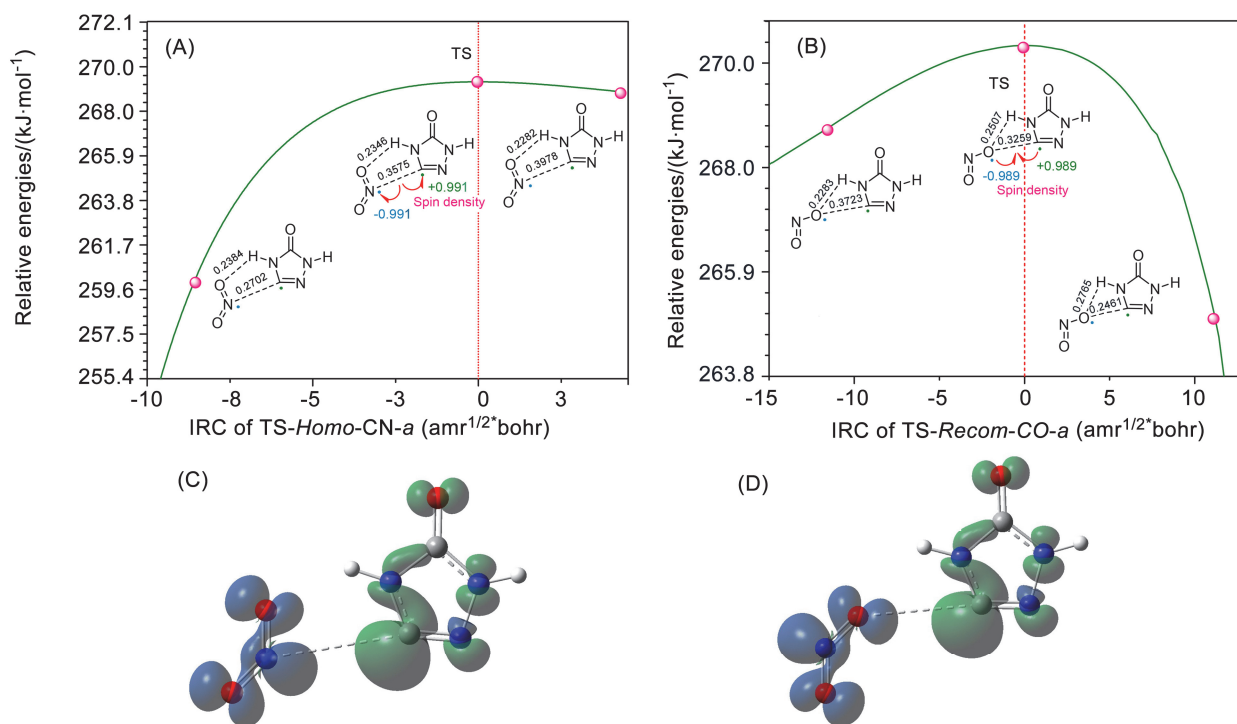


图 3 关键过渡态 TS-*Homo-CN-a* 和 TS-*Recom-CO-a* 的 IRC 计算(A)、(B)和自旋密度图(C)、(D)

Figure 3 IRC calculation (A), (B) and the spin density distribution (C), (D) of the key transition states TS-*Homo-CN-a* and TS-*Recom-CO-a*

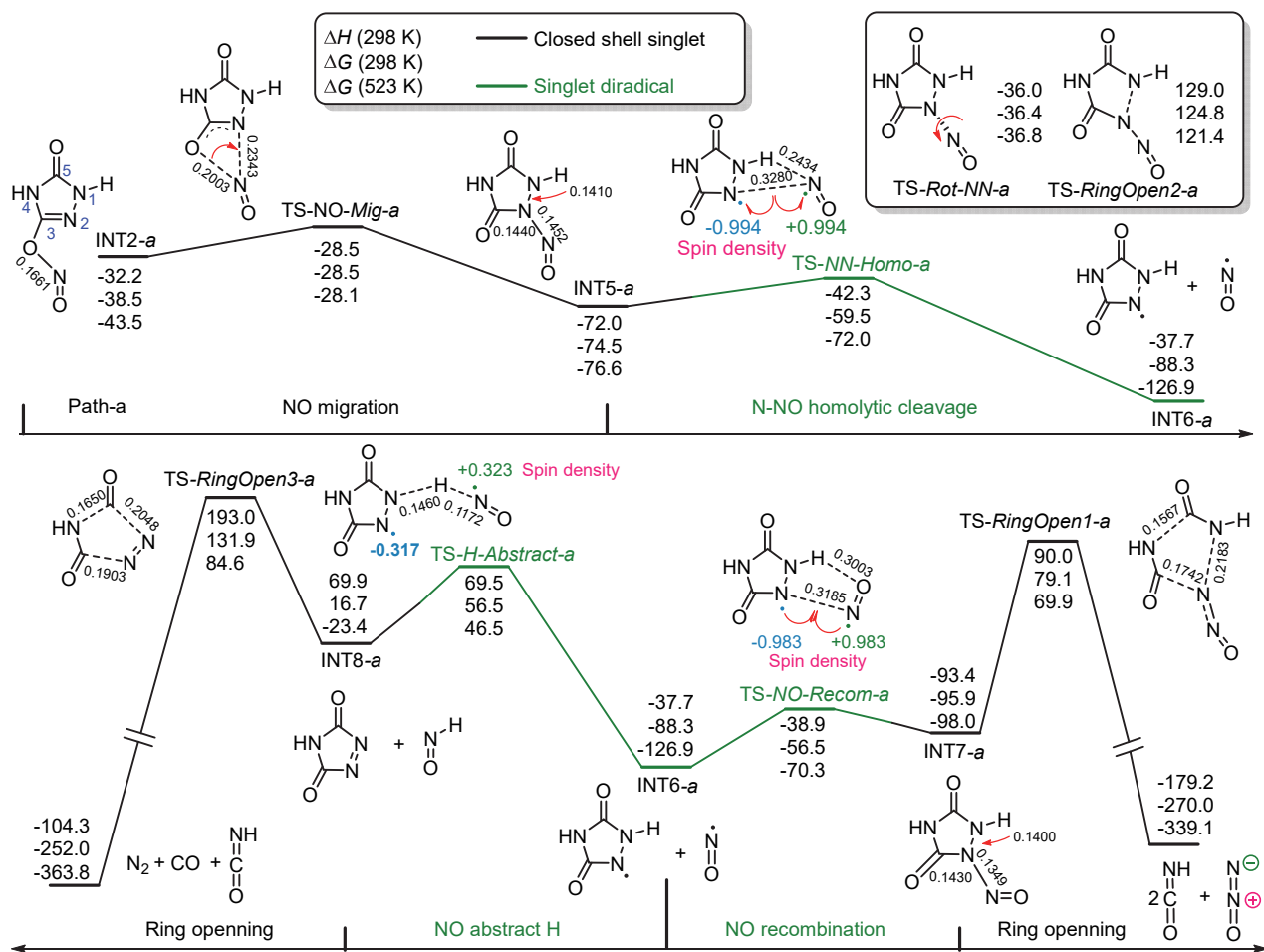


图4 第二部分: NO 的产生及其促进的开环过程(Path-a)
Figure 4 Part II: formation of NO and NO promoted ring-opening (Path-a)
Energies are in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and selected bond lengths are in nanometers (nm)

减少, 观察到较多的 N_2O 和 HNCO 。Rothgery 小组^[4]报道在热分解中会延迟观察到 NO_2 , 并推测可能来自 NO 被氧化, 因为反应中第一步产生的 NO_2 寿命很短。如图 5 所示, 我们计算了 NO 和 N_2O 反应生成 NO_2 和 N_2 的反应路径, 能垒为 $204.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此, 当体系中 NO 和 N_2O 浓度积累到一定程度时, 在热分解实验条件下该反应是可以发生的。这也和文献报道中 NO_2 的延迟出现相一致。作为氧化剂, 生成的 NO_2 可以氧化 CO 生成 CO_2 , 很好地解释了实验现象。综上所述, NTO 最优的热分解途径为: 首先发生 $\text{C}-\text{NO}_2$ 均裂, 这是整个反应的引发步骤和决速步骤。然后, 生成的自由基片段再重新复合, 得到重排产物亚硝酸酯, 亚硝酸酯再重排生成亚硝酸, 经构型转换, 继续分解放出小分子。

2.2 Path-b: 由质子转移引发及后续反应路径

如图 6 所示, NTO 发生 N^4-H 和硝基之间的分子内质子转移(Proton transfer) $\text{TS-PT-}b$, 常温下能垒为 $126.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 523 K 时能垒为 $129.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。该过程的熵变较小, 因此温度对能垒影响不大。质子转移后生成不稳

定中间体 INT1-*b*, 在 523 K 下比 NTO 能量高 $120.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。我们还计算了其它三种可能的质子转移过程的过渡态($\text{TS-PT1-}b \sim \text{TS-PT3-}b$), 它们的能垒都大于 $226.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 大大高于 $\text{TS-PT-}b$ 。另外 $\text{TS-PT-Intra-}b$ 是 INT1-*b* 中质子在硝基的两个 O 原子之间发生转移的过渡态, $\text{TS-Rot-}b$ 是 INT1-*b* 中质子化的硝基发生旋转的过渡态。这些过程能垒都很高, 因此, $\text{TS-PT-}b$ 是最具有优势的质子转移方式, 下面我们只考虑这种转移方式的后续反应。

质子转移可以改变分子中的电子密度分布, 从而显著影响分子结构, 导致极性改变、某些键的加强或削弱, 从而导致新的反应模式。这正是质子可以催化很多化学反应的本质原因。削弱的键容易断裂, 我们对此特别感兴趣。对比 NTO 和 INT1-*b* 可以发现, 有两个键键长明显增长了, 一个是 $\text{C}^5-\text{N}^1\text{H}$ 键, 从 0.1398 nm 增长到 0.1476 nm ; 另一个是硝基的 NO 键, 从 0.1230 nm 增长到 0.1360 nm 。

首先, 我们来看 $\text{C}^5-\text{N}^1\text{H}$ 键导致的开环过程。果然,

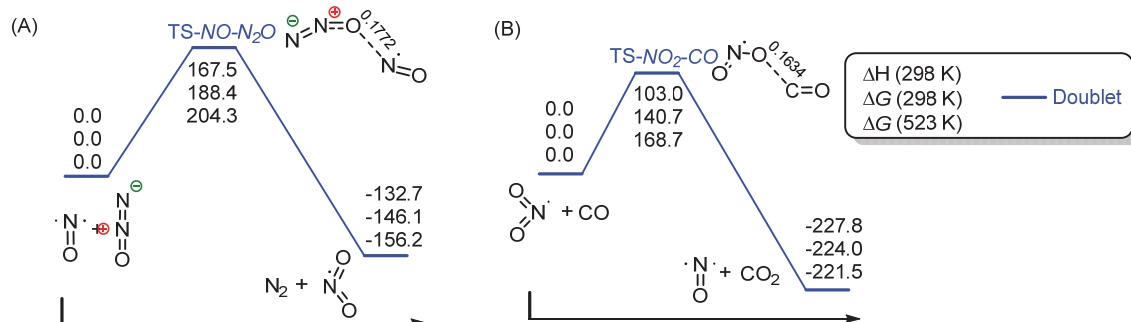


图5 小分子气体产物之间的进一步反应和转化

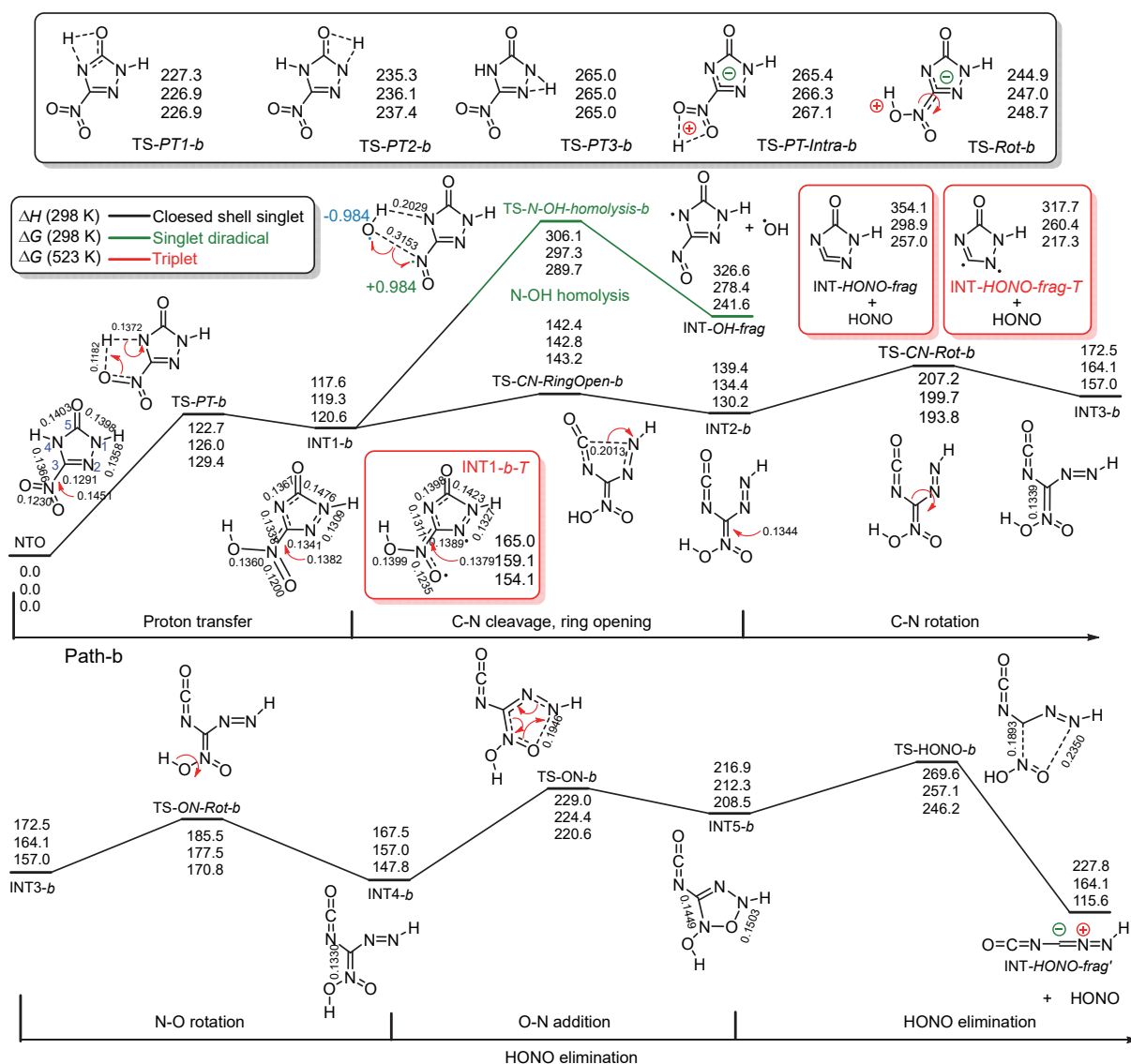
Figure 5 Further reactions/transformations between small intermediates/products
Energies are in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and selected bond lengths are in nanometers (nm)

图6 质子转移及其后续反应路径(Path-b)

Figure 6 The proton transfer initiated decomposition pathways (Path-b)
Energies are in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and selected bond lengths are in nanometers (nm)

INT1-*b* 发生开环是非常容易的, 经过渡态 TS-CN-Ring-Open-*b* ($143.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 生成 INT2-*b*, 该步能垒只有 22.6

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 然后, 经过 $\text{C}^3\text{—N}^2$ 单键旋转 TS-CN-Rot-b ($193.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、 N—O 单键旋转 TS-ON-Rot-b ($170.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 得到中间体 INT4-b . 这些过程中 $\text{C}^3\text{—NO}_2\text{H}$ 键都是变强的. 接下来, HONO 的 O 进攻 N^1 形成了一个不稳定的五元环 INT5-b , 其中 $\text{C}^3\text{—NO}_2\text{H}$ 键长变得很弱 (0.1449 nm). 然后, 经过 $[3+2]$ 反应的逆反应 TS-HONO-b ($246.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 开环并脱去 HONO , 产物相对于 NTO 自由能为 $115.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 该过程脱去 HONO 的总能量垒为 $246.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 相对于 C—NO_2 的均裂能垒要高 $29.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此在实验条件下不会发生. 接下来计算了 INT1-b 中 N—OH 键的均裂. 如图 6 所示, INT1-b 发生 N—OH 均裂能垒很高, 523 K 下为 $289.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 生成的中间体也非常不稳定. 大家知道, OH 自由基是非常不稳定的, 这可能是造成这一途径能量不利的主要根源. 因此, 在热分解实验中该过程很难发生.

有文献提出 INT1-b 可以直接脱掉 $\text{HONO}^{[11]}$. NTO 中的 $\text{C}^3\text{—NO}_2$ 键长为 0.1451 nm , 在 INT1-b 中, 由于质子转移, N^4 上的负电荷会离域, 导致 $\text{C}^3\text{—NO}_2\text{H}$ 键增强, 键长缩短到 0.1382 nm . 即质子转移使得脱 HONO 基团变得困难. 为了寻找 INT1-b 脱掉 HONO 的过渡态, 我们拉长 $\text{C}^3\text{—NO}_2\text{H}$ 键进行势能面扫描. 结果发现随着 $\text{C}^3\text{—NO}_2\text{H}$ 键的拉长, O 原子上的质子会重新回到 N^4 原子上. 为了阻止质子转移回 N^4 原子, 将 OH 旋转至远离 N^4 的一侧再次进行扫描. 结果是五元环会在较弱的键 $\text{C}^5\text{—N}^1\text{H}$ 处优先开环. 开环更容易, 与上面的推测一致. 因此, 我们计算了直接脱掉 HONO 的中间体 INT-Homo-frag , 523 K 下能量高达 $257.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明该过程在热力学上很难发生, 而能垒必然比这一数值更高. Sinditskii 小组^[17]提出, 第一步可能是氢原子转移, 再脱去 HONO , 即 N—H 发生均裂, 同时 H 原子自由基转移到

O 原子上. 为了检验这种机理, 计算了 INT1-b 的三重态双自由基结构 INT1-b-T , 结果显示其能量比 INT1-b 高出 $33.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 相对于质子转移并不具有优势, 而且 INT1-b-T 中 $\text{C—NO}_2\text{H}$ 的键长更短 (0.1379 nm). 脱去 HONO 后的产物 INT-HONO-frag-T 能量高达 $217.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 相应的脱去过程的过渡态能量更高. 总而言之, 相对来讲 INT1-b 开环很容易, 因此会先开环, 而不是直接脱掉 HONO .

综上所述, 在热分解实验中, 质子转移可以发生. 生成中间体 INT1-b 后, 无论是 N—OH 键均裂或是脱去 HONO 都不容易, 只能通过逆反应重新回到 NTO . 因此, 对于单分子模型, 质子转移只是作为一个平衡过程而存在, 对后续反应没有太大帮助. 热分解条件下 Path-b 相对于 Path-a 没有优势.

2.3 Path-c: 直接开环引发分解

如图 7 所示, 我们计算了断 $\text{C}^5\text{—N}^4$ 键直接发生开环的过渡态 TN-CN-RingOpen-c , 以及协同开环释放 CO 的过渡态 TS-CNC-RingOpen-c , 能垒都高于 $250\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 比 Path-a 高 $42\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上. 因此, Path-c 的两种热分解方式都没有优势.

3 结论

以往的理论研究通常只用键能(BDE, 键解离焓)视作反应的能垒, 来衡量均裂的难易, 不进行过渡态的计算, 并且忽略了熵对能垒的影响, 结果势必造成较大误差. 我们采用对称破缺密度泛函方法(BS-UB3LYP/6-311+G**)对共价键均裂能垒进行了计算, 基于单分子模型对 NTO 初始分解机理进行了梳理和重新探索.

我们认为, 在热分解实验条件下, C—NO_2 键均裂和

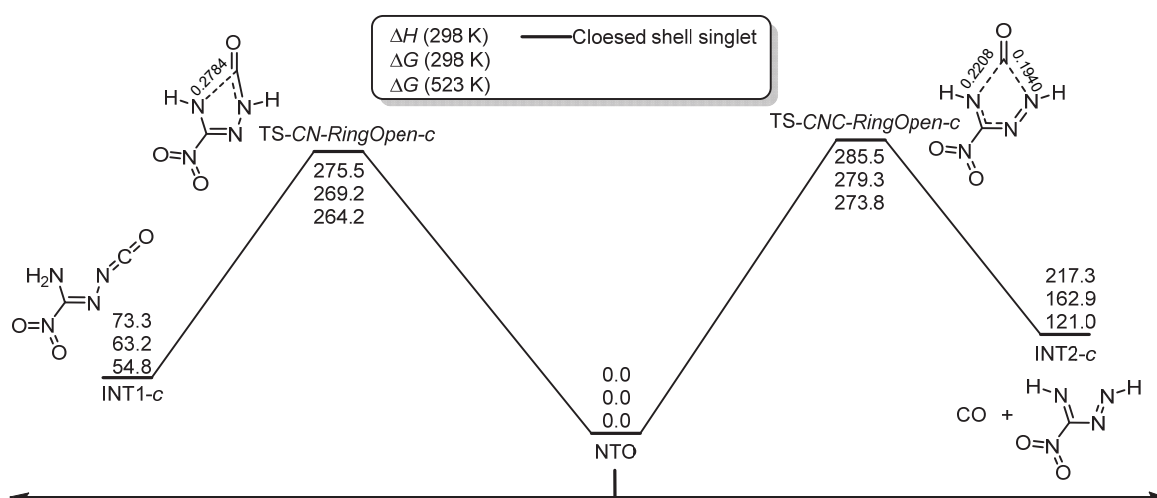


图 7 NTO 直接开环的反应路径(Path-c)

Figure 7 Ring-opening initiated decomposition pathways (Path-c)
Energies are in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and selected bond lengths are in nanometers (nm)

随后的自由基复合是 NTO 热分解的最优途径, 其过渡态能垒在 523 K 时为 $216.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。该步反应是反应的决速步, 能垒数值与热重分析法的实验结果吻合较好。在最优反应路径中, C—NO₂ 键均裂后产生的两个自由基片段以 C 端和 O 端重新复合, 继而释放出 NO, 并放出热量。NO 继续和三唑自由基片段反应, 生成亚硝酸胺并促进三唑环分解为 HNCO 和 N₂O 分子, 放出大量热量。N₂O 可再和 NO 反应生成 NO₂ 和 N₂ 并放出较多热量。NO 也可以攫取三唑自由基片段的 H, 促进三唑环分解为 CO、HNCO 和 N₂。在实验条件下, NO 可以被 N₂O 氧化生成 NO₂ 和 N₂, CO 可以被 NO₂ 氧化生成 CO₂。这些分解产物与诸多实验观测一致。

单分子反应路径是真实反应路径集合的一个子集, 可以为使用多分子模型进一步研究分解机理提供坚实的基础和有价值的参考。我们的计算结果显示, NO 这个产物多次参与和促进其它分子碎片的分解, 暗示着初始分子、中间体、产物相互之间的交叉、催化反应等一定非常复杂而有趣。

辅助材料(Supporting Information) 所有计算结构的总能量和直角坐标数据。这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载。

References

- [1] Viswanath, D. S.; Ghosh, T. K.; Boddu, V. M. *Emerging Energetic Materials: Synthesis, Physicochemical, and Detonation Properties*, Springer, Dordrecht, **2018**, pp. 163~211.
- [2] Lee, K.; Chapman, L. B.; Cobura, M. D. *J. Energ. Mater.* **1987**, *5*, 27.
- [3] Ma, H.-X.; Song, J.-R.; Hu, R.-Z. *Chin. J. Expl. Propell.* **2006**, *29*, 9 (in Chinese).
(马海霞, 宋纪蓉, 胡荣祖, 火炸药学报, **2006**, *29*, 9.)
- [4] Rothger, E. F.; Audette, D. E.; Wedlich, R. C.; Csejka, D. A. *Thermochim. Acta* **1991**, *185*, 235.
- [5] Menapace, J. A.; Marlin, J. E.; Bruss, D. R.; Dascher, R. V. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5509.
- [6] Östmark, H.; Bergman, H.; Åqvist, G. *Thermochim. Acta* **1993**, *213*, 165.
- [7] Prabhakaran, K. V.; Naidu, S. R.; Kurian, E. M. *Thermochim. Acta* **1994**, *241*, 199.
- [8] Brill, T. B.; Gongwer, P. E.; Williams, G. K. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12242.
- [9] Hara, Y.; Taniguchi, H.; Ikeda, Y.; Takayama, S.; Nakamura, H. *Kayaku Gakkaishi* **1994**, *55*, 183.
- [10] Williams, G. K.; Palopoli, S. F.; Brill, T. B. *Combust. Flame* **1994**, *98*, 197.
- [11] Oxley, J. C.; Smith, J. L.; Zhou, Z.; McKenney, R. L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10383.
- [12] Williams, G. K.; Brill, T. B. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12536.
- [13] Botcher, T. R.; Beardall, D. J.; Wight, C. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8802.
- [14] Long, G. T.; Brems, B. A.; Wight, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4022.
- [15] Kondrikov, B. N.; Smirnov, S. P.; Minakin, A. V. *Propellants, Explos., Pyrotechnics* **2004**, *29*, 27.
- [16] Sinditskii, V. P.; Smirnov, S. P.; Egorshv, V. Y. *Propellants, Explos., Pyrotechnics* **2007**, *32*, 277.
- [17] Oxley, J. C.; Smith, J. L.; Rogers, E.; Dong, X. X. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3531.
- [18] Wang, K.; Wang, J.-L.; Xu, D.; Guo, T.-J.; Wang, W.; Tu, J. *Acta Armamentarii* **2018**, *39*, 1727 (in Chinese).
(王凯, 王俊林, 徐东, 郭天吉, 王伟, 涂建, 兵工学报, **2018**, *39*, 1727.)
- [19] Harris, N. J.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8048.
- [20] Meredith, C.; Russell, T. P.; Mowrey, R. C.; McDonald, J. R. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 471.
- [21] Wang, Y.-M.; Chen, C.; Lin, S.-T. *J. Mol. Struct.: Theochem.* **1999**, *460*, 79.
- [22] Yim, W.-L.; Liu, Z.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2243.
- [23] Kohno, Y.; Takahashi, O.; Saito, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2742.
- [24] Xiao, H.-M.; Ju X.-H.; Xu, L.-N.; Fang, J.-Y. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12523.
- [25] Türker, L.; Atalar, T. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *A137*, 1333.
- [26] Xu, L.; Fang, G.; Li, X.; Yuan, J.; Hu, X.; Zhu, W.; Xiao, H.; Ji, G. *J. Mol. Graphics Modell.* **2007**, *26*, 415.
- [27] Hiyoshi, R. I.; Kohno, Y.; Nakamura, J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5915.
- [28] Hiyoshi, R. I.; Kohno, Y.; Takahashi, O.; Nakamura, J.; Yamaguchi, Y.; Matsumoto, S.; Azuma, N.; Ueda, K. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9816.
- [29] Keshavarz, M. H.; Zohari, N.; Seyedsadjadi, S. A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *114*, 497.
- [30] Liu, Z.; Wu, Q.; Zhu, W.; Xiao, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 10568.
- [31] Moxnes, J. F.; Frøyland, Ø.; Risdal, T. *J. Mol. Model.* **2017**, *23*, 240.
- [32] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2013**.
- [33] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [34] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Ed.: Mineola, N. Y., Dover, **1996**, pp. 221~229.
- [35] Grafenstein, J.; Hjerpe, A. M.; Kraka, E. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1748.
- [36] Yao, Z.; Yu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10864.
- [37] Ling, L.; Liu, K.; Li, X.; Li, Y. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2458.

(Lu, Y.)