

# 2-叠氮-1,3,5-三硝基苯热解反应的机理 及其热力学和动力学理论研究\*

李金山<sup>a b</sup> 肖鹤鸣<sup>b</sup> 贡雪东<sup>a</sup> 董海山<sup>b</sup>

(a 南京理工大学化学系 南京 210094)

(b 中物院化工材料研究所 成都 513信箱 610003)

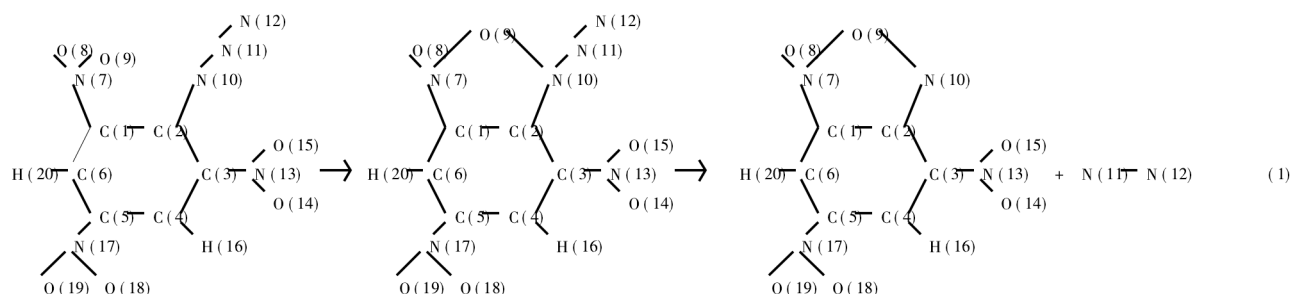
**摘要** 用 PM 3-MO 法对 2-叠氮-1,3,5-三硝基苯的热解机理进行了计算研究,基于统计热力学和过渡态理论求得该反应的热力学和动力学参数。结果表明,“氧化呋咱”机理下的热解活化能(103 750 kJ/mol)比 C-NO<sub>2</sub> 均裂反应活化能(205 415 kJ/mol)小得多,且反应动力学参数的计算值与 DSC 实测值相符。400K 以下 C-NO<sub>2</sub> 均裂反应的  $\Delta G^\theta$  值为负,热力学上可能发生,但速率常数为 0s<sup>-1</sup>。

**关键词** 2-叠氮-1,3,5-三硝基苯 PM 3方法 热解反应 热力学参数 动力学参数  
**中图分类号** O 641.121

## 1 引 言

4,6-二硝基苯并氧化呋咱(4,6-DNBF)是制造炸药或药物的重要中间体,它的钾、铅和钡盐又可用作起爆药<sup>[1-2]</sup>;由于它通常由苦基氯(1,3,5-三硝基氯苯)先叠氮化,然后脱氮而合成<sup>[3]</sup>,故研究苦基叠氮化物(如标题物 2-叠氮-1,3,5-三硝基苯)的热解脱氮反应十分重要。

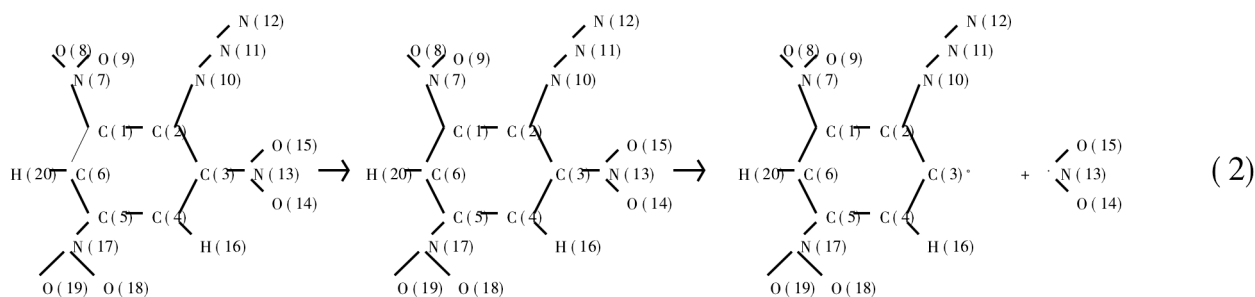
早在 80 年代,Reddy M ohan 等人就用 TG、DSC 和 MS 等实验方法对此反应作过研究<sup>[2,4]</sup>,并提出如反应式(1)所示的“氧化呋咱”机理(furoxan mechanism)<sup>[2]</sup>。但至今未见运用理论方法进行计算研究的报道。我们首次运用量子化学的 PM 3-MO 方法<sup>[5]</sup>,对反应式(1)以及通常认为可能存在的反应式(2)(即 C-NO<sub>2</sub> 均裂)的机理进行了几何构型优化、自洽场(SCF)计算和热力学、动力学研究,从理论上深入揭示热解机理,进而为 4,6-DNBF 的合成和使用提供有价值的理论依据。



\* 中国工程物理研究院科学基金资助(批准号: 960539)。

李金山: 男, 1968 年 9 月生, 博士研究生, 副研究员。

1998-04-03 收到原稿, 1998-08-10 收到修改稿。



## 2 计算方法

### 2.1 几何构型优化和 SCF 计算

用 PM 3-MO 方法在限制性 Hartree-Fock (RHF) 水平下计算反应式 (1)。因反应式 (2) 涉及自由基, 故在非限制性 Hartree-Fock (UHF) 水平上进行计算。通过能量梯度全优化和 SCF 计算求得反应物 (R) 和产物 (P) 的稳定构型和电子结构。在寻找过渡态 (TS) 时, 沿反应途径 (对反应式 (1) 为 O(9)-N(10), 对反应式 (2) 为 C(3)-N(13)) 计算各单点的几何构型和能量, 并对能量最高点所对应的构型先用关键词 SIGMA 降低梯度, 再用 TS 法进行梯度极小化计算。过渡态经振动频率分析 (力常数矩阵有唯一负本征值) 所确证。

### 2.2 热力学参数计算

基于统计热力学方法<sup>[6,7]</sup>经由振动频率计算可得反应物和产物的标准热力学函数, 如焓  $H^\theta$  和熵  $S^\theta$ 。在温度  $T$  时, 反应的焓变 ( $\Delta H^\theta$ ) 由产物的焓减去反应物的焓并经零点能校正而得到, 熵变 ( $\Delta S^\theta$ ) 由产物减去反应物的相应值得到。反应的 Gibbs 自由能变化 ( $\Delta G^\theta$ ) 为

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (3)$$

### 2.3 动力学参数计算

根据统计热力学和过渡态理论<sup>[6]</sup>, 反应速率常数  $k$  可用下式计算

$$k = \lambda (k_B T / h) (Q^\ddagger / Q_A Q_B) \exp(-E_a / RT) \quad (4)$$

或

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (5)$$

式中:  $\lambda$  为考虑量子效应引进的校正因子 (对一般反应,  $\lambda = 1$ );  $k_B$  为 Boltzmann 常数;  $h$  为 Planck 常数;  $Q^\ddagger$  和  $Q$  ( $Q_B$  或  $Q_A$ ) 分别为过渡态和反应物的配分函数;  $E_a$  为反应活化能;  $R$  为气体常数。  $E_a$  由 TS 的生成热减去 R 的生成热并经零点振动能校正得到。比较式 (4) 和式 (5), 频率因子  $A$  为

$$A = (k_B T / h) (Q^\ddagger / Q_A Q_B) \quad (6)$$

全部计算采用 MOPAC 6.0 程序包在联想奔腾 586-PC 机上完成, 梯度收敛精度取程序的内定值。

## 3 计算结果和讨论

### 3.1 热解机理

#### 3.1.1 “氧化咪唑”机理

反应式 (1) 的反应物、过渡态和产物的全优化几何参数结果列于表 1。全优化构型下的 R、TS 和 P 的生成热分别为 365.05、475.20 和 414.88 kJ/mol。过渡态的振动分析表明, 唯一振动虚频为 212 i cm<sup>-1</sup>。经零点能校正求得反应式 (1) 的  $E_a$  (298K) 为 103.75 kJ/mol 与文献值

94.08 kJ/mol<sup>[2]</sup> 较接近。

由表 1 中二面角  $\tau$  可知, 标题物的三个  $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_3$  基团偏离苯环平面; 处于过渡态时, O (8)、O (9)、N (7) 及 N (10) 原子与苯环共面, 且 C (1)、C (2)、N (7)、O (9) 和 N (10) 五个原子基本形成五员环, 但苯环上的其它两个硝基仍偏离苯环平面; 产物 4,6-DNBF 的两个硝基与苯环不共面。

表 1 反应物、过渡态和产物的一些全优化几何参数

Table 1 Some fully optimized geometrical parameters of reactant transition state and product for reaction (1)

键名	$l/\text{nm}$			连接键	$\tau/(\text{°})$		
	R	TS	P		R	TS	P
C (1)N (7)	0.1495	0.1473	0.1354	O (8)N (7)C (1)C (2)	178.27	179.05	179.64
C (1)C (2)	0.1416	0.1440	0.1462	N (7)C (1)C (2)C (3)	178.00	-179.67	179.80
C (2)N (10)	0.1397	0.1354	0.1328	O (9)N (7)C (1)C (2)	-1.55	-1.11	-0.30
N (7)O (8)	0.1207	0.1204	0.1187	N (10)C (1)C (2)C (3)	176.55	178.72	179.23
N (7)O (9)	0.1220	0.1239	0.1623	N (11)N (10)C (2)C (1)	-21.77	178.39	—
O (9)N (10)	0.2910	0.1920	0.1338	N (12)N (11)N (10)C (2)	-167.32	174.91	—
N (10)N (11)	0.1293	0.1752	—	O (14)N (13)C (3)C (2)	-76.88	-54.80	-70.79
N (11)N (12)	0.1117	0.1102	0.1098	O (18)N (17)C (5)C (6)	173.02	177.52	175.35

为了分析反应式 (1) 的成断键情况, 将反应物沿反应坐标 O (9)–N (10) 之各单点、过渡态和产物的主要键的 Wiberg 键级列于表 2。由表 1 键长  $l$  和表 2 键级数据可见, 随着反应物到过渡态再到产物, O (9) 和 N (10) 间生成了新键, C (1)–C (2) 由双键变为单键, C (1)–N (7) 由单键变为双键, C (2)–N (10) 由单键变为双键, N (7)–O (9) 由双键变为单键, N (11)–N (12) 变成了  $\text{N}_2$  分子。

表 2 沿反应途径  $R_{\text{O}(9)-\text{N}(10)}$  的一些键的 Wiberg 键级

Table 2 Wiberg bond orders of some bonds along the reaction coordinate  $R_{\text{O}(9)-\text{N}(10)}$

$R_{\text{O}(9)-\text{N}(10)}$	键级					
	$l/\text{nm}$	C (1)C (2)	C (1)N (7)	C (2)N (10)	N (7)O (9)	O (9)N (10)
0.2913(R)	1.29	0.90	1.15	1.43	0.00	1.21
0.2700	1.27	0.93	1.19	1.38	0.00	1.18
0.1920(TS)	1.17	0.94	1.41	1.40	0.23	0.42
0.1700	1.10	1.11	1.62	1.13	0.76	0.00
0.1338(P)	1.05	1.35	1.70	0.78	1.11	0.00

### 3.1.2 C–NO<sub>2</sub> 均裂的“自由基”分解机理

在 PM3–UHF 水平上, 反应物的三个 C–NO<sub>2</sub> 键长全优化结果分别为 1.491 (C (1)–N (7))、1.521 (C (3)–N (13))、1.506  $\times 10^{-10}$  m (C (5)–N (17)), 其相应的 Wiberg 键级依次为 0.91、0.85 和 0.88。依据“最小键级原理”<sup>[8,9]</sup>, 对较弱 C (3)–N (13) 键的均裂反应进行计算, 求得反应物和过渡态的生成热分别为 364.997 kJ/mol 和 585.960 kJ/mol。过渡态的振动分析表明有唯一的虚频  $117\text{ i cm}^{-1}$ 。零点能校正后的反应式 (2) 的  $E_a$  为 205.415 kJ/mol。此值约为反应式 (1)  $E_a$  的两倍, 表明 C (3)–N (13) 键的均裂较难, 从而对“氧化呖咱”机理提供了支持。

### 3.2 热力学研究

将不同温度下反应物和 4,6-DNBF 的热力学函数  $H^\theta$ 、 $S^\theta$  以及反应式 (1) 和 (2) 的  $\Delta H^\theta$ 、 $\Delta S^\theta$  和  $\Delta G^\theta$  的计算结果列于表 3。由 200~400K 的反应式 (1) 和反应式 (2) 的  $\Delta H^\theta < 0$  和  $\Delta G^\theta < 0$  表明二反应在此条件下为放热反应, 且均是热力学自发过程。反应式 (1) 的  $\Delta G^\theta$  小得多, 说明它比反应式 (2) 可能进行得更完全。

表 3 反应式 (1) 和反应式 (2) 的热力学参数<sup>1)</sup>

Table 3 The thermodynamic parameters of reaction (1) and (2)

T / K	R		4,6-DNBF		$\Delta H^\theta /$ (kJ/mol)	$\Delta S^\theta /$ (J/mol·K)	$\Delta G^\theta /$ (kJ/mol)
	$H^\theta /$ (kJ/mol)	$S^\theta /$ (J/mol·K)	$H^\theta /$ (kJ/mol)	$S^\theta /$ (J/mol·K)			
200	21.59	443.29	18.02	401.74	-9.24(-12.44)	138.23(80.95)	-36.88(-28.63)
250	30.99	485.10	26.07	437.58	-9.17(-11.51)	138.75(85.10)	-43.85(-32.78)
300	41.68	524.02	35.36	471.39	-9.07(-10.66)	138.94(88.20)	-50.75(-37.12)
350	53.56	560.60	45.78	503.45	-9.08(-9.90)	138.91(90.54)	-57.70(-41.59)
370	58.62	574.66	50.23	515.83	-9.10(-9.62)	138.85(91.32)	-60.47(-43.41)
380	61.22	581.57	52.52	521.93	-9.12(-9.49)	138.81(91.68)	-61.86(-44.32)
390	63.85	588.42	54.65	527.97	-9.13(-9.35)	138.76(92.02)	-63.25(-45.24)
400	63.52	595.19	57.21	533.96	-9.15(-9.23)	138.72(92.35)	-64.64(-46.76)

1) data in the parentheses are for reaction (2)

### 3.3 动力学研究

将不同温度下反应式 (1) 和 (2) 的反应速率常数  $k$  和频率因子  $A$  的计算值列于表 4。由表 4 可见, 虽然反应式 (2) 的频率因子 ( $10^4$  量级) 大于反应式 (1) 的频率因子 ( $10^2$  量级), 但因反应式 (2) 的活化能很大, 致使其反应速率常数很小。这表明标题物分解主要按反应式 (1) 进行, 而在 300K 以下 (如 200K 时) 反应式 (1) 的  $k$  值骤减 ( $10^{-15} \text{ s}^{-1}$ ), 说明标题物在常温下是稳定的。

表 4 反应速率常数和频率因子的计算结果

Table 4 The calculated reaction rate constant and frequency factor

T / K	反应式 (1)		反应式 (2)		Log(A) <sup>[2]</sup>
	Log(A)	$k / \text{s}$	Log(A)	$k / \text{s}$	
200	12.27	$2.10 \times 10^{-15}$	13.05	$6.95 \times 10^{-41}$	12.82 ± 1.12
300	12.47	$2.54 \times 10^{-6}$	14.66	$7.75 \times 10^{-22}$	
350	12.56	$1.07 \times 10^{-3}$	14.87	$1.23 \times 10^{-16}$	
370	12.59	$7.1 \times 10^{-3}$	14.94	$6.13 \times 10^{-15}$	
380	12.60	0.019	14.97	$3.72 \times 10^{-14}$	
390	12.62	0.045	15.01	$2.07 \times 10^{-13}$	
400	12.63	0.103	15.04	$1.05 \times 10^{-12}$	

由 3.1.1 讨论已知, 反应式 (1) 的活化能计算值与 Reddy 等人采用非等温 DSC 方法的实测值<sup>[2]</sup>一致, 现由表 4 可知, 频率因子  $A$  的计算值也与非等温 DSC 方法的实测值很接近, 这不仅有力地支持了“氧化呋咱”机理, 亦表明理论计算结果可望对 4,6-DNBF 的合成具有定量的参考价值。

## 4 结 论

从以上计算结果和讨论, 可得出如下主要结论:

(1) 虽然标题物按“氧化呋咱”和 C-NO<sub>2</sub> 均裂“自由基”机理热解均是热力学自发过程, 但后者活化能高, 反应速率常数很小, 在 400K 以下实际上不会发生。

(2) 从分解反应活化能和反应速率常数的计算值与实测值接近, 有力地支持了标题物取“氧化呋咱”分解机理, 且可望对 4, 6-DNBF 的合成和使用有较大的帮助。

### 参 考 文 献

- 1 师昌绪. 材料大辞典. 北京: 化学工业出版社, 1994 232
- 2 Reddy G O, Murali K M, Chatterjee A K. Thermal Study on Picryl Azide (2-Azido-1, 3, 5-trinitrobenzene) Decomposition Using Simultaneous Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry. *Propellants Explosives Pyrotechnics* 1983 8 29
- 3 王乃兴, 李纪生. 4, 6-二硝基苯并氧化呋咱的合成. *合成化学*, 1995 3(3): 26
- 4 Mohan V K, Tang T B. Slow and Explosive Decomposition of the Thermally Unstable Solids: a Study with Time-resolved Mass Spectrometry. *J Chem Phys* 1983 79(9): 4271
- 5 Stewart J J P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. *J Comp Chem*, 1989 10 209
- 6 Atkins P W. *Physical Chemistry*. Oxford Oxford University Press, 1986 506~ 537
- 7 赵成大, 梁春余. 统计热力学导论. 长春: 吉林人民出版社, 1983 129~ 267
- 8 肖鹤鸣, 李永富. 金属叠氮化物的能带和电子结构. 北京: 科学出版社, 1996
- 9 肖鹤鸣, 王遵尧, 姚剑敏. 芳香族硝基炸药和安定性的量子化学研究. *化学学报*, 1985 43 14

## THEORETICAL STUDY ON THE MECHANISM, THERMODYNAMICS AND KINETICS OF 2-AZIDO-1, 3, 5-TRINITROBENZENE THERMOLYSIS

Li Jinshan<sup>a, b</sup>, Xiao Heming<sup>b</sup>, Gong Xuedong<sup>a</sup>, Dong Haishan<sup>b</sup>

(a Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094)

(b Institute of Chemical Materials, CAEP, P. O. Box 513 Chengdu, 610003)

**ABSTRACT** The PM 3-M O method has been employed to study the pyrolysis mechanism of picryl azide in this paper. Thermodynamic and kinetic parameters have been calculated with statistical method and transition state theory. The results show that the activation energy of “furoxan mechanism” (103 750 kJ/mol) is much smaller than that (205 415 kJ/mol) of C-NO<sub>2</sub> homolysis. The calculated kinetic parameters (activation energy, frequency factor, and reaction rate constant) for “furoxan mechanism” are in very good agreement with the corresponding results from DSC experiments. From 200K to 400K, although the C-NO<sub>2</sub> homolysis can occur thermodynamically ( $\Delta G^{\theta} < 0$ ), its rate constant is 0 s<sup>-1</sup>.

**KEY WORDS** 2-Azido-1, 3, 5-trinitrobenzene, pyrolysis, PM 3 method, thermodynamic parameters, kinetic parameters