

文章编号: 1006-9941(2022)12-1237-08

3-五唑基吡啶及其衍生物作为 N_5^- 离子前体的理论研究

袁万里, 江毕涛, 章冲, 孙呈郭, 高超, 胡炳成, 杜杨

(南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 高能五唑离子盐的合成是含能材料领域的研究热点, 五唑阴离子的制备是合成高能五唑离子盐的关键步骤。为了拓宽五唑阴离子的来源, 寻求稳定性更好, 性能更优的五唑阴离子前体, 采用密度泛函理论计算研究了3-五唑基吡啶及其衍生物的桥连C—N键和五唑环的稳定性。结果表明: 除—OH、—OMe、—N(Me)₂对位取代物外, 3-五唑基吡啶及其—NO₂、—CN、—NF₂对位取代, —NO₂、—CN、—NF₂、—OH、—OMe、—N(Me)₂间位取代, —NO₂、—CN、—NF₂、—OH、—OMe、—N(Me)₂对位和间位双取代物的桥连C—N键断裂所需的能量 E_{a1} 均小于苯基五唑, 说明这些化合物比苯基五唑更易于得到五唑阴离子。—OMe、—N(Me)₂对位取代, —OMe、—N(Me)₂间位和对位双取代物的五唑环破裂的能垒 E_{a2} 与苯基五唑相当, 说明这些化合物的五唑环具有较好的稳定性。—N(Me)₂间位取代物的 E_{a1} 和 E_{a2} 的差值 ΔE 最小, 说明该化合物在切断桥连C—N键获得 N_5^- 离子过程中, 最易维持五唑环的稳定。相比于苯基五唑, —N(Me)₂间位取代和双取代的3-五唑基吡啶具有较低的 ΔE_{a1} 、较高的 ΔE_{a2} 和较低的 ΔE , 说明其具有替代苯基五唑作为五唑阴离子前体的潜力。

关键词: 五唑阴离子前体; 密度泛函理论; 稳定性

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021336

1 引言

唑类高能炸药具有高氮低碳氢含量以及较高的热稳定性等特点, 近年来受到含能材料领域的广泛关注。五唑阴离子(N_5^-)由氮原子通过N—N键(键能 $159.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和N=N键(键能 $418.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)构成具有芳香性的环状结构, 反应活性较高, 一旦分解即生成稳定的氮气(即N≡N键, 键能 $946 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 并伴随巨大的能量释放^[1-4]。因此, 五唑阴离子盐作为一类离子型全氮化合物的代表, 被认为最有可能用作武器系统和航天航空系统中实现高效毁伤和高效推进的绿色超高能量密度含能材料, 受到广泛关注^[5-9]。

Vij等^[10]以苯基五唑为母体, 利用质谱在高碰撞电

压下首次检测到 N_5^- 离子。Carlqvist等^[11]指出苯基五唑能够作为 N_5^- 离子前体。章冲等^[12]研究了多取代基苯基五唑的稳定性以及产生 N_5^- 离子的可行性, 并以3,5-二甲基-4-羟基-苯基五唑为母体, 通过切断C—N键首次得到了 N_5^- 离子^[13]。Shang等^[14]研究了3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑C—N键的选择性切断机理。然而, 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的稳定性较差, 导致制备 N_5^- 离子的过程中存在着副产物多、后处理困难、产品质量不稳定等问题, 阻碍了五唑阴离子盐含能材料的大量合成与应用。

为了解决上述问题, Ren等^[15]研究了 N_5^- 离子重要前体芳基五唑的形成机理, Zhang等^[16]研究了五唑基吡啶、五唑基哒嗪、五唑基四嗪、五唑基五嗪替代苯基五唑作为五唑阴离子前驱体的可能性, 发现杂环化合物氮原子数的增加会加快五唑环的分解反应, 不利于保持五唑环的稳定性。近年来, Zhang等^[17-19]又研究了苯基五唑和直链共价五唑化合物, 评估了其作为五唑阴离子前驱体的可能性。因此, 寻找稳定性更好, 更易于得到五唑阴离子的新型前体化合物是一个需要不断深入和细致研究的课题。

收稿日期: 2021-12-15; 修回日期: 2022-01-06

网络出版日期: 2022-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(21903044, 11972178, 21975128)

作者简介: 袁万里(1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成以及理论研究。e-mail: 18110622151@163.com

通信联系人: 杜杨(1968-), 男, 副教授, 主要从事含能材料的合成以及理论研究。e-mail: duy@mail.njust.edu.cn

引用本文: 袁万里, 江毕涛, 章冲, 等. 3-五唑基吡啶及其衍生物作为 N_5^- 离子前体的理论研究[J]. 含能材料, 2022, 30(12):1237-1244.

YUAN Wan-li, JIANG Bi-tao, ZHANG Chong, et al. A Theoretical Study on 3-Pentazolopyridine and its Derivatives as the Precursors of N_5^- ion[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(12):1237-1244.

Zhang等^[16]的研究结果表明,五唑环的稳定性有如下规律:2-五唑基吡啶<4-五唑基吡啶<3-五唑基吡啶,且C—N键断裂的能量小于苯基五唑。Zhang等^[20]还进一步研究了吸电子取代基对4-五唑基吡啶的稳定性影响,但未对更稳定的3-五唑基吡啶展开详细讨论。在吡啶分子中,氮原子的作用使邻、对位上电子云密度显著降低,而对间位的影响很小,间位的电子云密度与苯环相近,故当五唑环位于吡啶的间位时所处环境与连接苯环时相似。吡啶环与苯环的结构相似,具有一定的芳香性和相同的电子数,因此,有必要对3-五唑基吡啶及其衍生物替代苯基五唑作 N_5^- 离子前驱体的可能性开展深入研究。为此,本研究采用密度泛函理论研究了桥连C—N键的断裂模式,分析键断裂过程所需能量和速率常数,以及键临界点电子密度,讨论了桥连C—N键的稳定性。研究了五唑环的键长、五唑环破裂过程的能垒和速率常数,讨论了五唑环的稳定性。研究了桥连C—N键和五唑环中N—N键的相对强弱关系。根据计算结果,筛选和评估了3-五唑基吡啶及其衍生物替代苯基五唑作 N_5^- 离子前驱体的可行性。

2 计算方法

采用 Gaussian 09^[21]软件包,运用密度泛函理论 B3LYP/6-31G**^[22-23]方法,研究了图1所示3-五唑基吡啶(PyN₅)及其衍生物的桥连C—N键和五唑环的稳定性。先对分子结构进行优化,再做振动分析,结果均无虚频确认结构为稳态结构。再以0.05 Å步长增大桥连C—N键长和N—N键长进行柔性势能面扫描寻找过渡态。以能量最高点为初猜的过渡态结构作优化,优化后的过渡态有唯一虚频,并由IRC(内禀反应坐标)分析确证该过渡态为势能面上连接反应物和产物的一阶鞍点^[24-25]。

桥连C—N键的键解离能(BDE, E_{BD})是键断裂生成的两个自由基产物与母体分子的能量差值,由式(1)计算^[26-27]。活化能垒(E_a)是过渡态与母体分子的能量差值,由式(2)计算。 E_{BD} 和 E_a 均包含了热焓和零点能校正。采用Multiwfn^[28]程序获取桥连C—N键的键临界点电子密度(ρ_{BCP}),采用KiSThelp程序^[29]基于过渡态理论求得298 K、101.325 kPa下的速率常数 k 。

$$E_{BD}(R) = H(R1\cdot) + H(R2\cdot) - H(R) \quad (1)$$

$$E_a = H(TS) - H(R) \quad (2)$$

式中, $H(R1\cdot)$ 、 $H(R2\cdot)$ 和 $H(R)$ 分别为两个自由基和

母体分子的焓值, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。式中 $H(TS)$ 和 $H(R)$ 分别为过渡态和母体分子的焓值, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

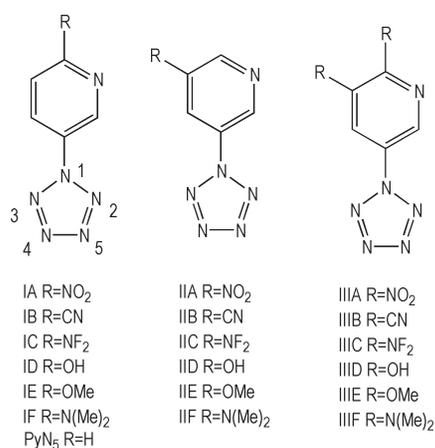


图1 3-五唑基吡啶及其衍生物的结构

Fig.1 Structure of 3-pentazolylpyridine and its derivatives

3 结果与讨论

3.1 桥连C—N键的稳定性

桥连C—N键断裂的难易程度是能否获得 N_5^- 离子的重要影响因素,同时也是评价化合物稳定性的重要参数。为了深入理解桥连C—N键的断裂机理,计算模拟了苯基五唑(PhN₅)和3-五唑基吡啶(PyN₅)及其衍生物的桥连C—N键的断裂过程。

根据计算结果,桥连C—N键可能有两种断裂模式(见图2)。一种是图2a的断裂模式1,断裂过程无过渡态,直接生成两个自由基。该模式下能量随桥连C—N键长变化趋势如图3a,桥连C—N键断裂所需能量是BDE,即两个自由基与反应物的能量差。另一种是图2b的断裂模式2,桥连C—N键断裂过程发生结构重排,经历过态,最后生成两个中性分子。该模式下能量随桥连C—N键长变化趋势如图3b,桥连C—N键断裂所需能量为 E_{a1} ,即过渡态与反应物能量的差值。在第二种断裂模式下,五唑基邻位的—CH上的氢原子参与重排。表1列出了桥连C—N键分别以模式1和模式2断裂时的 E_{BD} 和 E_{a1} 。

从表1可知, E_{a1} 普遍小于 E_{BD} ,即苯基五唑和3-五唑基吡啶及其衍生物的桥连C—N键按模式2断裂所需能量更低,由此可推断,桥连C—N键断裂过程更符合模式2。除ID、IE、IF外,3-五唑基吡啶及其衍生物的 E_{a1} 普遍小于苯基五唑,差值最小为 $3.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,最大为 $26.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,由此可推测供电子基对位取代不利于桥连C—N键的断裂,而PyN₅、I A~ I C、II A~ II F、

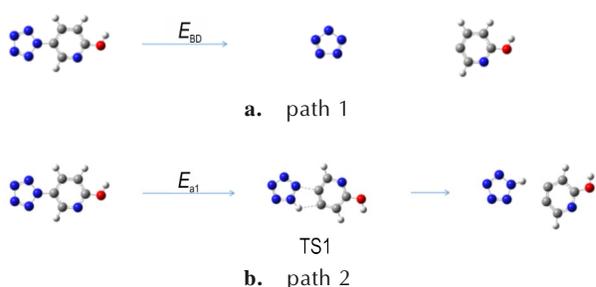


图2 桥连C—N键断裂的两种模式

Fig.2 Two modes of breakage of the bridged C—N bond

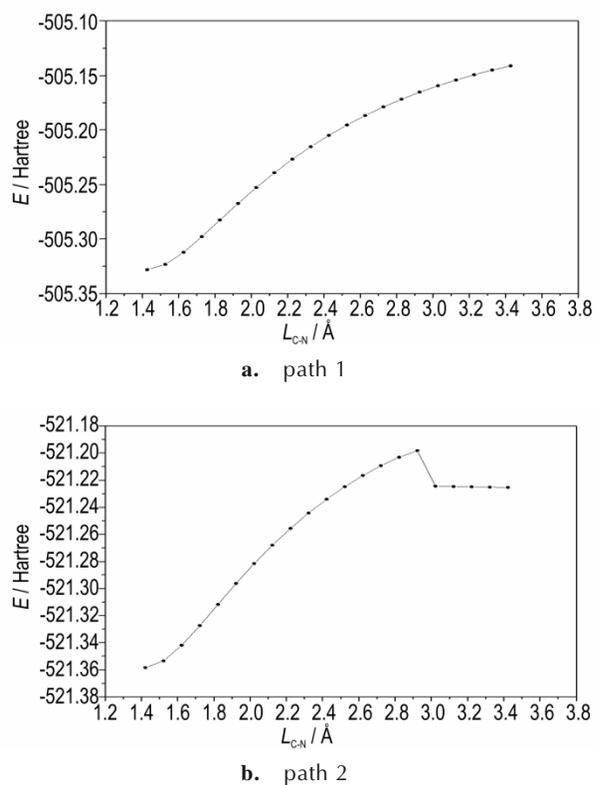


图3 能量随桥连C—N键长变化示意图

Fig.3 Schematic diagram of variation of energy with the bridged C—N bond length

III B~III F的桥连C—N键更易断裂从而得到 N_5^- 离子。具有相同取代基的3-五唑基吡啶的 E_a 大小顺序通常为 III < II < I, 即双取代更有利于C—N键断裂产生 N_5^- 离子。而对于取代位置相同而取代基不同的3-五唑基吡啶, 吸电子基取代物的 E_{a1} 更低 ($337.26 \sim 357.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 故更有利于桥连C—N键断裂产生 N_5^- 离子。

值得注意的是, IIIA的桥连C—N键的断裂过程与上述不同, 从图4知, 在键断裂过程中, 能量 E 同样先随着桥连C—N键的伸长而逐渐增大, 然后急剧降低, 但最终生成的是叠氨基吡啶和氮气, 没有生成五

表1 桥连C—N键的键长、键临界点电子密度、断裂过程的 E_{BD} 和 E_{a1} 、以及按模式2断裂过程的速率常数Table 1 Bond length, electron density at the bond critical of the bridged C—N bond, E_{BD} , E_{a1} and rate constant k of breakage of the bridged C—N bond according to mode 2

compounds	$L_{(C-N)}$ /Å	ρ_{BCP} /a.u.	E_{BD} /kJ·mol ⁻¹	E_{a1} /kJ·mol ⁻¹	k / s^{-1}
PhN ₅	1.428	0.2700	453.84	361.13	1.9448×10^{-53}
PyN ₅	1.423	0.2737	446.10	351.54	1.0625×10^{-51}
I A	1.419	0.2781	439.76	357.08	1.4302×10^{-51}
I B	1.418	0.2778	440.04	350.80	6.0388×10^{-51}
I C	1.420	0.2765	444.19	357.57	3.5235×10^{-52}
I D	1.421	0.2740	454.23	362.92	1.8023×10^{-53}
I E	1.421	0.2735	455.93	365.19	6.7484×10^{-54}
I F	1.419	0.2733	464.52	371.04	2.6467×10^{-55}
II A	1.419	0.2777	435.13	337.26	1.8959×10^{-48}
II B	1.419	0.2773	436.33	342.38	1.9004×10^{-49}
II C	1.420	0.2764	438.99	339.44	7.0944×10^{-49}
II D	1.423	0.2739	444.49	342.32	8.2759×10^{-50}
II E	1.424	0.2732	445.42	341.62	8.0545×10^{-50}
II F	1.426	0.2710	450.84	334.43	5.7141×10^{-49}
III A	1.416	0.2812	431.42	—	—
III B	1.416	0.2807	432.37	340.54	1.0079×10^{-48}
III C	1.417	0.2794	435.34	341.89	6.0147×10^{-49}
III D	1.420	0.2742	453.43	343.02	1.6066×10^{-49}
III E	1.422	0.2733	453.47	339.61	1.5425×10^{-49}
III F	1.421	0.2724	457.82	347.75	3.9500×10^{-51}

Note: $L_{(C-N)}$ is the bond length of the bridged C—N bond; ρ_{BCP} is electron density at the bond critical point; E_{BD} is the bond dissociation energy; E_{a1} is the activation energy of the bridged C—N bond; k is the rate constant.

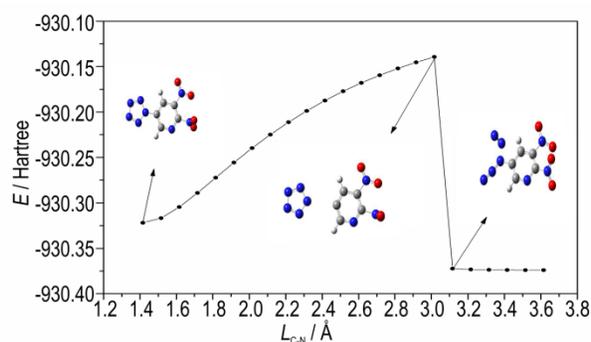


图4 能量随 IIIA 的桥连C—N键长变化示意图

Fig.4 Schematic diagram of variation of energy with the bridged C—N bond length of IIIA

唑, 说明 IIIA 的桥连C—N键断裂模式不符合模式1和模式2。出现这一现象的主要原因是: 两个强吸电子 NO_2 基导致其五唑环的稳定性变差, 因为硝基具有很强的吸电子作用, 当五唑基的间位和对位同时有硝基,

五唑环上的电子云密度显著降低,从而显著影响其稳定性,这从 IIIA 的五唑环裂解的能垒较低可以得到印证(见表 2)。所以,桥连 C—N 键断裂时,其五唑环难以保持并首先破裂。

为了更深入评估桥连 C—N 键的稳定性,为能否获取 N_5^- 离子提供更多的理论依据,表 1 同时列出了桥连 C—N 键的键长和键临界点电子密度 ρ_{BCP} ,以及按模式 2 断裂过程的速率常数 k 。

通常,桥连 C—N 键的键长越长意味着其越不稳定,就越容易得到 N_5^- 离子。同样,键临界点电子密度也与键的强度息息相关,键临界点的电子密度越小,键的强度就越低。而从化学反应动力学角度看, k 越大,反应速率越快,越容易得到 N_5^- 离子。

从表 1 可知,除了 ID、IE 和 IF 外,其余分子的桥连 C—N 键断裂过程的速率高于 PhN_5 ,说明 3-五唑基吡啶及其衍生物比苯基五唑更易于产生 N_5^- 离子。对于相同位置的不同取代基,随着取代基的供电性增强, k 有逐渐减小的趋势。而当相同取代基位于不同位置时,对位取代的 k 最低,双取代的 k 较高。 k 与前面讨论的 E_{a1} 的变化大致相同。

桥连 C—N 键的键长和键临界点电子密度的变化与 k 和 E_{a1} 相反。从表 1 知,3-五唑基吡啶及其衍生物的桥连 C—N 键键长小于苯基五唑,键临界点的电子密度大于苯基五唑,这说明苯基五唑的桥连 C—N 键强度更低。从已有研究^[16]中可知,键长和键临界点等参数只能反映模式 1 即桥连 C—N 键断裂生成两个自由基过程的键强度,而不能准确反映模式 2 即发生原子重排有过渡态过程的桥连 C—N 键的强度。而根据前面的讨论,3-五唑基吡啶及其衍生物的桥连 C—N 键的断裂是通过模式 2 而非模式 1,因此这一反常现象能够得到很好的说明。

3.2 五唑环的稳定性

五唑环的键长是描述五唑环结构的重要参数,也是判断分子稳定性的重要依据。从已有研究可知,芳基五唑易分解成芳基叠氮化合物和氮气^[30-31],本节基于已有的研究结果,进一步讨论 3-五唑基吡啶及其衍生物的五唑环的稳定性。

从表 2 可发现,五唑环的键长有如下规律(原子编号见图 1): N_1-N_2 和 N_1-N_3 的键长基本相同, N_3-N_4 和 N_2-N_5 的键长也大致相同,且小于 N_1-N_2 和 N_1-N_3 键长, N_4-N_5 的键长最大。由此推测如果五唑环发生破裂,首先断裂的是 N_4-N_5 键,其次是 N_1-N_2 或 N_1-N_3 。

为了更细致地探究五唑环的稳定性和分解过程,采

用柔性势能面扫描方法,同步改变 N_1-N_2 和 N_4-N_5 键长模拟五唑环的破裂过程,获取势能面。以 ID 为例,图 5 是柔性扫描结果。当 N_1-N_2 和 N_4-N_5 键长分别变化到 1.733 Å 和 1.754 Å 时,势能面上出现了能量极大值,对应于过渡态。图 6 展示了其五唑环的破裂过程,在经历一个过渡态(TS2)后,最终生成叠氮化物和氮气。该过程所需能量为 E_{a2} ,速率常数为 k ,结果列于表 2。

根据表 2 结果,除了 IC、IIC、IID、IIE 外,所有分子的 k 普遍小于 1,说明五唑环的破裂较缓慢。值得注意的是,IE、IF、IIA、IIB、IIIE、IIIF 的 k 都小于 PhN_5 ,说明它们的五唑环破裂都比苯基五唑慢,其中 IE、IF、IIIE、IIIF 的 E_{a2} 值与苯基五唑相当,即 IE、IF、IIIE、IIIF 有较高的 E_{a2} 和较小的 k ,说明这四种化合物的五唑环的稳定性与苯基五唑相当或者更好。

3.3 桥连 C—N 键稳定性和五唑环稳定性的比较

根据 3-五唑基吡啶衍生物桥连 C—N 键断裂所需能量 E_{a1} (334.43~371.04 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 远高于五唑环破裂所需能量 E_{a2} (57.58~71.27 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),可推断出五唑环中的 N—N 键比桥连 C—N 键更容易断裂。从 Shang 等^[14]的研究可知芳基五唑的选择性切断机理,该研究表明,反应过程中高自旋的甘氨酸亚铁被间氯过氧苯甲酸氧化,生成高价态的铁氧配合物,该配合物可以在不破坏五唑环 N—N 键的情况下切断芳基五唑的 C—N 键。即需要 C—N 键相对较弱而 N—N 键相对较强。因此在获取 N_5^- 离子过程中,有效抑制五唑环中 N—N 键断裂的同时切断 C—N 键是关键。为了比较桥连 C—N 键和五唑环中 N—N 键的相对强弱,可以根据解环与开环的活化能垒,以 $\Delta E = E_{a1} - E_{a2}$ 为判据。 ΔE 越小,说明该化合物 E_{a2} 和 E_{a1} 越接近,则在获取 N_5^- 离子过程中,桥连 C—N 键相对于五唑环中 N—N 键的断裂竞争力越大,即切断桥连 C—N 键获得 N_5^- 离子过程,越容易维持五唑环的稳定。

从图 7a 可知,对于 I 系列化合物,除了 PhN_5 和 IA 外,取代基的供电性越强, ΔE 越高,则桥连 C—N 键的断裂竞争力越小。与 PhN_5 相比($\Delta E = 290.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),除 PyN_5 外,化合物 IB 的 ΔE 最低(289.71 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),IF 的 ΔE 最高(299.81 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),则—CN 取代物 IB 的桥连 C—N 键断裂竞争力较大,切断桥连 C—N 键获得 N_5^- 离子过程,较容易维持五唑环的稳定。从图 7b 可知,对于 II 系列化合物, ΔE 整体呈逐渐减小趋势,即桥连 C—N 键断裂竞争力呈逐渐增大的趋势。化合物 IIF 的 ΔE 最低(265.67 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), PhN_5 的 ΔE 最高(290.43 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),

表 2 五唑环的键长、五唑环破裂过程中的 E_{a2} 和 k Table 2 Bond length of the pentazolate ring, E_{a2} and k of the cracking of the pentazolate ring

compounds	$L_{(N1-N2)} / \text{\AA}$	$L_{(N1-N3)} / \text{\AA}$	$L_{(N3-N4)} / \text{\AA}$	$L_{(N2-N5)} / \text{\AA}$	$L_{(N4-N5)} / \text{\AA}$	$E_{a2} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	k / s^{-1}
PhN ₅	1.333	1.333	1.298	1.298	1.351	70.70	1.62×10^{-1}
PyN ₅	1.334	1.334	1.297	1.297	1.352	66.25	8.14×10^{-1}
IA	1.336	1.336	1.294	1.294	1.357	59.92	2.83×10^{-1}
IB	1.335	1.336	1.295	1.295	1.356	61.09	3.41×10^{-1}
IC	1.335	1.334	1.296	1.296	1.353	63.86	4.01
ID	1.333	1.333	1.300	1.300	1.349	68.71	1.86×10^{-1}
IE	1.333	1.333	1.300	1.300	1.349	70.17	1.15×10^{-1}
IF	1.332	1.333	1.303	1.303	1.345	71.23	5.55×10^{-2}
IIA	1.335	1.335	1.295	1.295	1.355	61.62	1.24×10^{-1}
IIB	1.335	1.335	1.295	1.295	1.355	62.19	1.05×10^{-1}
IIC	1.334	1.335	1.296	1.296	1.354	64.64	2.63
IID	1.334	1.334	1.297	1.297	1.353	65.95	1.37
IIE	1.334	1.334	1.297	1.297	1.353	66.48	1.02
IIF	1.333	1.333	1.298	1.298	1.351	68.76	3.07×10^{-1}
IIIA	1.336	1.336	1.293	1.293	1.358	58.10	4.80×10^{-1}
IIIB	1.337	1.337	1.293	1.293	1.358	57.58	8.55×10^{-1}
IIIC	1.336	1.336	1.294	1.294	1.357	59.31	3.95×10^{-1}
IIID	1.332	1.333	1.300	1.300	1.348	69.36	2.13×10^{-1}
IIIE	1.333	1.333	1.300	1.300	1.348	69.71	1.29×10^{-1}
IIIF	1.333	1.333	1.302	1.301	1.346	71.27	9.19×10^{-2}

Note: $L_{(N1-N2)}$ is the bond length of N_1-N_2 , $L_{(N1-N3)}$ is the bond length of N_1-N_3 , $L_{(N3-N4)}$ is the bond length of N_3-N_4 , $L_{(N2-N5)}$ is the bond length of N_2-N_5 , $L_{(N4-N5)}$ is the bond length of N_4-N_5 . E_{a2} is the activation energy of N_5 ring, k is the rate constant.

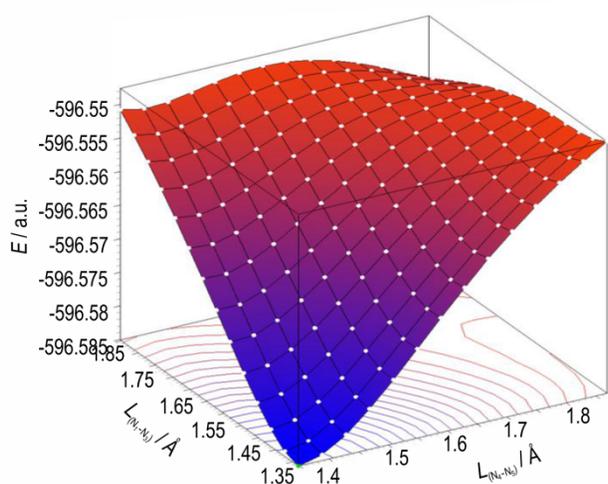


图 5 化合物 I D 的 N—N 键断裂的势能面图

Fig.5 Potential energy surface with breaking N—N bonds of compound I D

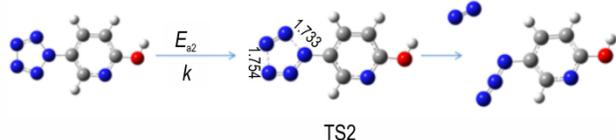


图 6 化合物 I D 的五唑环的分解过程

Fig.6 Decomposition of the N_5 ring of compound I D

故—N(Me)₂取代物 II F 切断桥连 C—N 键得到 N_5^- 离子过程,最容易维持五唑环的稳定。从图 7c 可知,对于 III 系列化合物,除了 III F 外,取代基的供电性越强, ΔE 越低。III E 的 ΔE 最低 ($269.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), PhN₅ 的 ΔE 最高 ($290.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 因此—OMe 取代物 III E 切断桥连 C—N 键得到 N_5^- 离子过程,最容易维持五唑环的稳定。从图 7d 知,对于 I、II 和 III 系列化合物,其 ΔE 的大致变化规律为 II < III < I, 说明 II 系列(间位取代)化合物的桥连 C—N 键断裂竞争力较大,且 II F 的 ΔE 在三个系列化合物中最小 ($265.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。故相比于 PhN₅, —N(Me)₂ 间位取代的 3-五唑基吡啶 (II F) 切断桥连 C—N 键得到 N_5^- 离子过程,最容易维持五唑环的稳定。

3.4 3-五唑基吡啶衍生物的综合评估

从前面的讨论可知,桥连 C—N 键的稳定性和五唑环的稳定性是评价 N_5^- 离子前体的重要参数。解环与开环的活化能差值是切断桥连 C—N 键获得 N_5^- 离子过程中,维持五唑环稳定的重要参数。一个良好的 N_5^- 离子前体应有较低的桥连 C—N 键稳定性、较高的五唑环稳定性和较低的活化能差值。为了评估 3-五

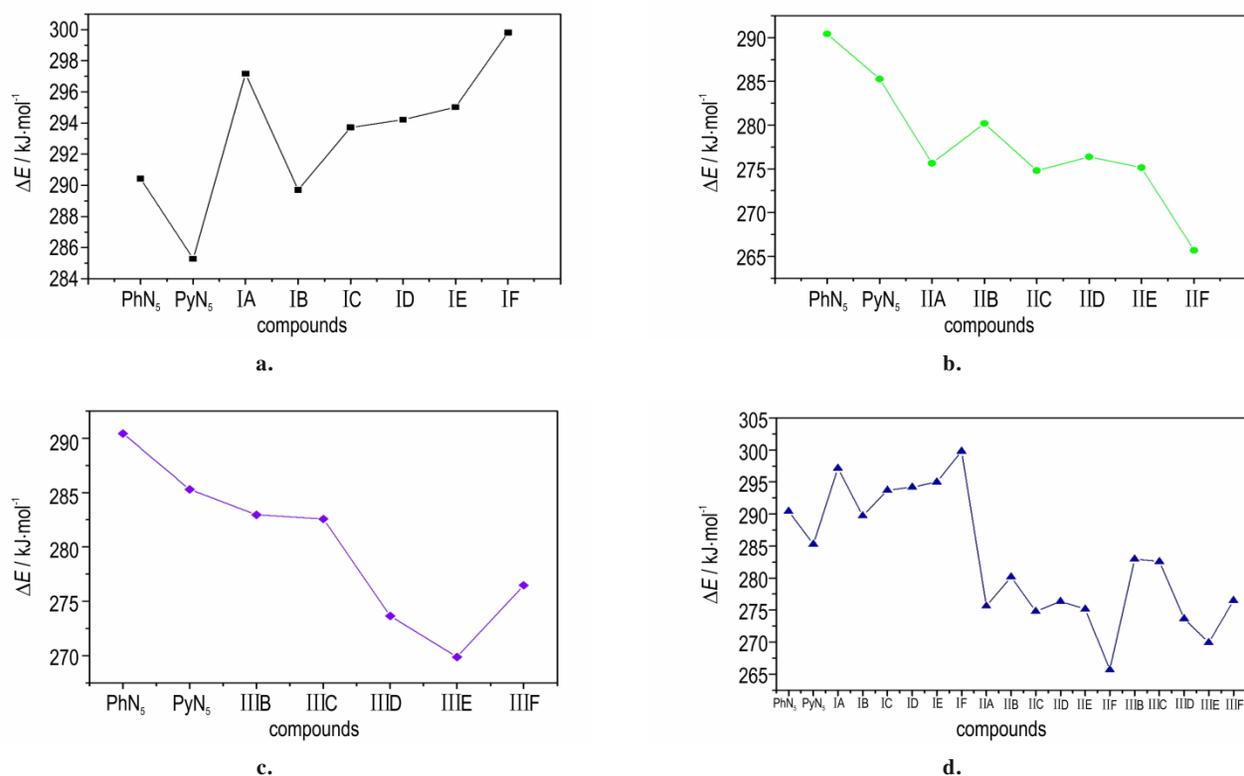


图7 活化能差与化合物(I、II、III)的关系

Fig.7 Relationship between the difference of the activation energy and the compounds (I, II and III)

唑基吡啶及其衍生物替代苯基五唑作为 N_5^- 离子前体的可行性, 可以 PyN_5 及其衍生物与 PhN_5 的 E_{a1} 、 E_{a2} 的差值(即 ΔE_{a1} 、 ΔE_{a2}) 和 ΔE 为判据。 ΔE_{a1} 越低, ΔE_{a2} 越高, ΔE 越低, 说明该化合物的桥连 C—N 键越易断裂, 五唑环越稳定, 切断桥连 C—N 键获得 N_5^- 离子过程, 越易维持五唑环的稳定, 替代苯基五唑作为 N_5^- 离子前体的可能性越高。

根据计算结果, I E、I F、II F、III E、III F 的 ΔE_{a1} 分别为 4.06、9.91、-26.7、-21.52 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 -13.38 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明 -N(Me)₂ 间位取代的 3-五唑基吡啶(II F) 的桥连 C—N 键的 ΔE_{a1} 较低(-26.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 更利于桥连 C—N 键的断裂。I E、I F、II F、III E、III F 的 ΔE_{a2} 分别为 -0.53、0.53、-1.94、-0.99 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 0.57 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明 -N(Me)₂ 双取代的 3-五唑基吡啶(III F) 的五唑环的 ΔE_{a2} 较高(0.57 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 更有利于五唑环的稳定性。I E、I F、II F、III E、III F 的 ΔE 分别为 295.02、299.81、265.67、269.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 276.48 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。-N(Me)₂ 间位取代的 3-五唑基吡啶(II F) 的 ΔE 较低(265.67 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 说明切断桥连 C—N 键获得 N_5^- 离子过程, 最易维持五唑环的稳定。综合上述结果, -N(Me)₂ 间位取代和双取代的 3-五唑基吡啶(II F 和 III F) 具有

较低的 ΔE_{a1} 、较高的 ΔE_{a2} 和较低的 ΔE 。

4 结论

采用密度泛函理论方法计算研究了 3-五唑基吡啶及其衍生物的桥连 C—N 键和五唑环的稳定性, 得到以下结论:

(1) 3-五唑基吡啶及其衍生物的桥连 C—N 键断裂需经历一个过渡态, 生成两个分子 HN_5 和 3-五唑基吡啶衍生物。与苯基五唑相比, 除了 I D(—OH 对位取代)、I E(—OMe 对位取代)、I F(—N(Me)₂ 对位取代) 外, 其他分子的桥连 C—N 键更易于断裂。

(2) 3-五唑基吡啶及其衍生物的五唑环的键长大小规律为 $L_{(N4-N5)} > L_{(N1-N2)} > L_{(N3-N4)}$, N_4-N_5 键较易断裂。

(3) I E(—OMe 对位取代)、I F(—N(Me)₂ 对位取代)、III E(—OMe 对位和间位双取代)、III F(—N(Me)₂ 对位和间位双取代) 的五唑环的稳定性与苯基五唑相当。-N(Me)₂ 取代的 3-五唑基吡啶的五唑环比 -OMe 取代更稳定。

(4) 相比于苯基五唑, -N(Me)₂ 间位取代和双取

代的 3-五唑基吡啶 (II F 和 III F) 具有较低的 ΔE_{a1} ($-26.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-13.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、较高的 ΔE_{a2} ($-1.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $0.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和较低的 ΔE ($265.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $276.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。因此具有替代苯基五唑作为 N_5^- 离子前体的潜力。

参考文献:

- [1] 李珏成, 靳云鹤, 邓沐聪, 等. 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.
- [2] 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 all-nitrogen ultra high energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2012, 35(1): 1-8.
- [3] 卢艳华, 何金选, 雷晴, 等. 全氮化合物研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 2(3): 28-34.
LU Yan-hua, HE Jin-xuan, LEI Qing, et al. Research progress in all-nitrogen compounds [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 2(3): 28-34.
- [4] Zarko V E. Searching for ways to create energetic materials based on polynitrogen compounds (review) [J]. *Combustion Explosion & Shock Waves*, 2010, 46(2): 121-131.
- [5] Dominique R W, Davin G P. 含能五唑阴离子及其衍生物的合成与性质研究进展[J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 981-1003.
Dominique R W, Davin G P. Research energetic materials and interdisciplinary science-review[J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 981-1003.
- [6] 袁媛, 侯天阳, 李冬雪, 等. 五唑羟胺/盐酸羟胺共晶化合物的合成、晶体结构与性能[J]. 含能材料, 2021, 10.11943/CJEM2021282.
YUAN Yuan, HOU Tian-yang, LI Dong-xue, et al. Synthesis, crystal structure and properties of an energetic cocrystal of hydroxylammonium pentazolate/hydroxylamine hydrochloride [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 10.11943/CJEM2021282.
- [7] Xu Y G, Wang Q, Lin Q H, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates[J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78-81.
- [8] 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.
- [9] 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(11) : 991-998.
- [10] Vij A, Pavlovich J G, Wilson W W, et al. Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide (pentazolate) anion, cyclo- N_5^- [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 114(16): 3177-3180.
- [11] Carlqvist P, Östmark H, Brinck T. The stability of arylpentazoles [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(36): 7463-7467.
- [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] 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.
- [14] Shang F J, Liu R Z, Liu J Y, et al. Unraveling the mechanism of cyclo- N_5^- production through selective C-N bond cleavage of arylpentazole with ferrous bisglycinate and m-chloroperbenzoic acid: A theoretical perspective [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11 (3) : 1030-1037.
- [15] 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(18): 2628-2631.
- [16] Zhang X L, Gong X D. Theoretical investigations on stability of pyridylpentazoles, pyridazylpentazoles, triazinylpentazoles, tetrazinylpentazoles, and pentazinylpentazole searching for a replacement of phenylpentazole as N_5^- source [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2015, 21(12): 2-7.
- [17] 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]. *Structural Chemistry*, 2018, 29 (1) : 267-274.
- [18] 王靖, 高贫, 王桂香, 等. 吸电子基取代五唑化合物的热稳定性的理论研究[J]. 含能材料, 2021, 10.11943/CJEM2021192.
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)*, 2021, 10.11943/CJEM2021192.
- [19] 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 Jin, 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.
- [20] Zhang X L, Yang J Q, Lu M, et al. Pyridylpentazole and its derivatives: A new source of N_5^- [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (35): 27699-27705.
- [21] Frisch M J, Trucks G, Schlegel W H B, et al. Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian: Wallingford, 2016.
- [22] 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.
- [23] Becke A D. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the perdue-wang generalized-gradient correlation correction [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(12): 9173-9177.
- [24] Simón L, Goodman J M. How reliable are DFT transition structures? Comparison of GGA, hybrid-meta-GGA and meta-GGA

- functionals.[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2011, 9 (3): 689–700.
- [25] Yu T, Zheng J J, Truhlar D G. Multi-structural variational transition state theory. Kinetics of the 1,4-hydrogen shift isomerization of the pentyl radical with torsional anharmonicity [J]. *Chemical Science*, 2011, 2(11): 2199–2213.
- [26] Fan X W, Ju X H, Xia Q Y, et al. Strain energies of cubane derivatives with different substituent groups [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(1): 255–260.
- [27] Shao J X, Cheng X L, Yang X D. Density functional calculations of bond dissociation energies for removal of the nitrogen dioxide moiety in some nitroaromatic molecules [J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, 755 (1–3) : 127–130.
- [28] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33 (5): 580–592.
- [29] Canneaux S, Bohr F, Henon E. KiSTheIP: A program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results. [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2014, 35(1): 82–93.
- [30] 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.
- [31] 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 Explosive and Propellants*, 2012, 35(2): 15–18.

A Theoretical Study on 3-Pentazolylpyridine and its Derivatives as the Precursors of N_5^- ion

YUAN Wan-li, JIANG Bi-tao, ZHANG Chong, SUN Cheng-guo, GAO Chao, HU Bing-cheng, DU Yang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The preparations of high-energy pentazolate salts is a research hotspot in the field of energetic materials. The preparation of pentazolate anion is a key step in the preparations of high-energy pentazolate salts. However, as the important precursors for pentazolate anion, the stability of existing arylpentazoles is generally not high. In order to develop new precursors of pentazolate anion with better properties, 18 substituted derivatives of PyN_5 with the electron-withdrawing and electron-donating groups, i.e., $R-PyN_5$ ($R = -NO_2, -CN, -NF_2, -OH, -OMe, -N(Me)_2$), were designed and studied by using the density functional theory method. The bond dissociation energy (E_{BD}), and the activation energy (E_{a1}) of the bridged C—N bond and the activation energy (E_{a2}) of the cracking of the N_5 ring were calculated, and the stability of the bridged C—N bond and pentazolate ring were discussed. E_{a1} of all molecules is smaller than E_{BD} , indicating that the breakage of the bridged C—N bond is more likely to follow the path 2 rather than path 1. E_{a2} of all molecules is smaller than E_{a1} , indicating that the stability of the N_5 ring is the key factor to determine the stability of the arylpentazoles. Compared with PhN_5 , $-N(Me)_2$ meta-substituted and bis-substituted compounds have lower E_{a1} , higher E_{a2} and lower $\Delta E (E_{a2} - E_{a1})$. Therefore, $-N(Me)_2$ meta-substituted and bis-substituted compounds are the most potential precursors of N_5^- ion for replacing PhN_5 .

Key words: precursors of N_5^- ion; density functional theory; stability

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021336

(责编:姜梅)