

含 NO₂ 分子热解自由基机理的 UHF-AM1 研究 (Ⅲ) 硝胺及其甲基衍生物

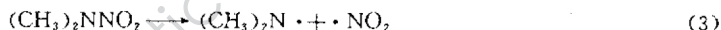
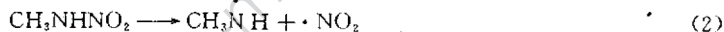
樊建芬 肖鹤鸣

(南京理工大学化学系, 南京 210094)

李永红 洪三国

(江西师范大学化学系, 南昌 330027)

摘要 用量子化学中的非限制 Hartree-Fock 自洽场 AM1(UHF-SCF-AM1)方法计算了下述三个反应 $\text{NH}_2\text{NO}_2 \longrightarrow \cdot\text{NH}_2 + \cdot\text{NO}_2$ (1)



的过渡态和活化能,给出了位能曲线。发现它们的活化能与反应物的 N-N 键级之间存在平行递变关系。PM3 计算重现了类似结果。

关键词 硝基胺 热解 PM3 法 AM1 法

1 引言

对硝胺类爆炸物的模型物——硝胺及其甲基衍生物(甲硝胺和二甲硝胺)的结构和热解机理先后进行过较多的理论和实验研究,文献[1]中给出了总结。其热解引发步骤通常认为是 N-N 键均裂、生成双自由基。然而,如同碳硝基和氧硝基类化合物那样,用限制性的 Hartree-Fock 方法(RHF)计算沿 N-N 距离增长的势能变化,只得到能量一直上升并趋于平缓的曲线,而得不到过渡态和活化能^[2-4]。本文用非限制性的 Hartree-Fock AM1 分子轨道法(UHF-AM1-MO),首次求得了硝胺、甲硝胺和二甲硝胺热解引发步骤的位能曲线,并发现上述三个反应的活化能与三个化合物分子基态下的 N-N 键级之间存在平行递变关系。PM3 计算也获得类似结论,但定量差别较大。

2 计算方法和结果

对如图 1 所示硝胺、甲硝胺和二甲硝胺分子,用 MOPAC5.0^[5]中 AM1^[6]程序通过能量梯度法优化分子几何构型,通过 SCF-UHF 计算分别求得 α 和 β 电子的轨道及能级,求

得反应物体系的总能量(或平行地求得各自的生成热)。设 N-N 键长 R_{N-N} 为反应坐标, 以 0.1 Å 为间距, 拉伸 R_{N-N} 求得各单点的体系优化几何构型和能量。过渡态(TS)由力常数矩阵有且仅有一个负本征值所证实, 即满足 $\frac{\partial^2 E}{\partial \xi^2} \geq 0$ 和 $\frac{\partial E}{\partial \xi} \leq 0$ (能量 E 对坐标 ξ 的二阶微商, 除 p 以外的所有 $i, i=1, 2, \dots, 3N-6$)。过渡态和产物也作了几何构型的全优化计算。表 1~3 给出了计算所得几何构型参数和相应的生成热(ΔH_f)。图 2、图 3 分别示出了 AM1 和 PM3 两种计算方法所得的反应(1)、(2)和(3)的位能曲线。全部计算均在我校国家级国防重点实验室 HP-9000-842 机上完成。

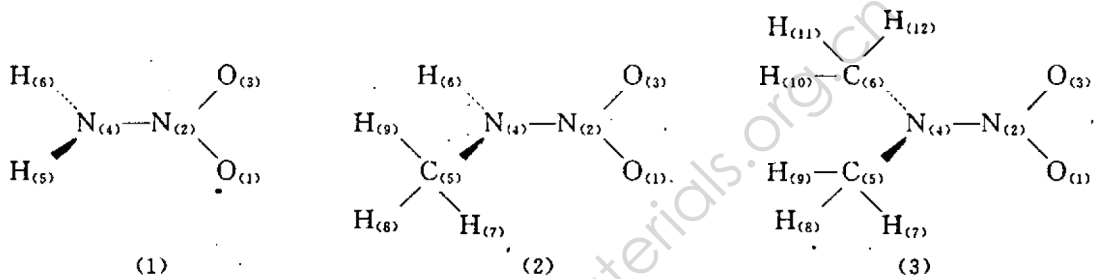


图 1 原子编号 (1) 硝酸胺 (2) 甲硝酸胺 (3) 二甲硝酸胺

Fig. 1 Atom number (1) nitramine (2) methylnitramine (3) dimethylnitramine

表 1 AM1 计算反应(1)的分子几何构型和能量

Table 1 AM1 computed molecular geometries and energies for reaction (1)

| 几何构型和能量 | | 反应物 | 过渡态 | 产物 |
|--|------------------|-----------------------------|---------|----------|
| 键长 (Å) | $R_{(2-1)}$ | 1.206 | 1.171 | 1.159 |
| | $R_{(3-2)}$ | 1.154 | 1.171 | 1.159 |
| | $R_{(4-2)}$ | 1.419(0.8590) ¹⁾ | 1.893 | 2.916 |
| | $R_{(5-4)}$ | 1.011 | 1.000 | 0.995 |
| | $R_{(6-4)}$ | 1.011 | 1.000 | 0.995 |
| 键角 (°) | $\angle 3-2-1$ | 123.418 | 131.566 | 136.371 |
| | $\angle 4-2-1$ | 119.034 | 114.020 | 85.554 |
| | $\angle 5-4-2$ | 108.367 | 106.900 | 130.673 |
| | $\angle 6-4-2$ | 108.368 | 106.879 | 118.873 |
| 二面角 (°) | $\angle 4-2-1-3$ | 179.992 | 171.107 | 81.906 |
| | $\angle 5-4-2-1$ | 59.032 | 151.536 | -165.800 |
| | $\angle 6-4-2-1$ | -58.851 | 36.279 | -5.847 |
| $\Delta H_f / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | | 80.70 | 185.10 | 77.42 |

注: 1) 括弧中数据是 N-N 键的 Mulliken 键级, 下同。

表 2 AM1 计算反应(2)的分子几何构型和能量

Table 2 AM1 computed molecular geometries and energies for reaction (2)

| 几何构型和能量 | | 反应物 | 过渡态 | 产物 |
|--|------------------|---------------|----------|----------|
| 键 长 (Å) | $R_{(2-1)}$ | 1.204 | 1.178 | 1.161 |
| | $R_{(3-2)}$ | 1.194 | 1.170 | 1.161 |
| | $R_{(4-2)}$ | 1.440(0.8235) | 1.849 | 2.971 |
| | $R_{(5-4)}$ | 1.454 | 1.421 | 1.405 |
| | $R_{(6-4)}$ | 1.014 | 1.005 | 0.998 |
| | $R_{(7-5)}$ | 1.123 | 1.126 | 1.125 |
| | $R_{(8-5)}$ | 1.122 | 1.123 | 1.122 |
| 键 角 (°) | $\angle 3-2-1$ | 123.428 | 130.115 | 136.382 |
| | $\angle 4-2-1$ | 119.473 | 114.758 | 81.806 |
| | $\angle 5-4-2$ | 115.171 | 111.460 | 135.218 |
| | $\angle 6-4-2$ | 106.257 | 103.602 | 105.324 |
| | $\angle 7-5-4$ | 105.864 | 109.440 | 115.522 |
| | $\angle 8-5-4$ | 109.576 | 109.179 | 108.102 |
| | $\angle 9-5-4$ | 114.059 | 113.351 | 108.628 |
| 二 面 角 (°) | $\angle 4-2-1-3$ | 179.357 | 179.880 | -124.489 |
| | $\angle 5-4-2-1$ | 60.901 | 57.290 | 72.471 |
| | $\angle 6-4-2-1$ | -60.583 | -60.796 | -74.238 |
| | $\angle 7-5-4-2$ | 178.947 | -176.324 | -171.098 |
| | $\angle 8-5-4-2$ | 61.618 | 65.188 | 67.077 |
| | $\angle 9-5-4-2$ | -60.787 | -55.816 | -49.878 |
| $\Delta H_f / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | | 91.82 | 168.20 | 49.44 |

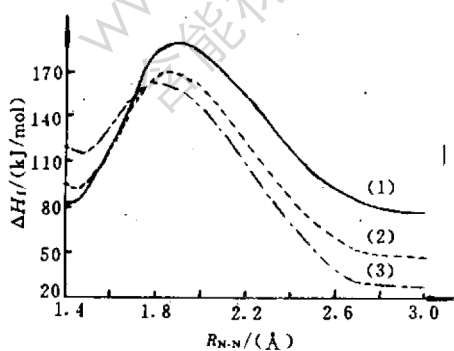


图 2 UHF-AM1 法计算所得位能曲线

Fig. 2 Potential energy curves from UHF-AM1 calculations.

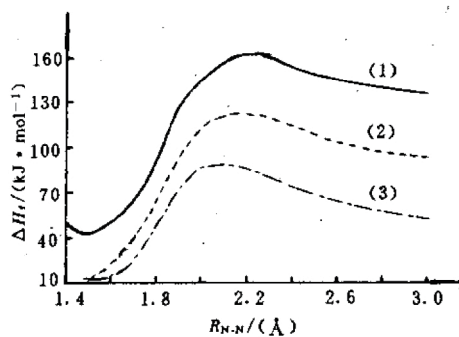


图 3 UHF-PM3 法计算所得位能曲线

Fig. 3 Potential energy curves from UHF-PM3 calculations.

(1) $\text{NH}_2\text{NO}_2 \longrightarrow \cdot\text{NH}_2 + \cdot\text{NO}_2$; (2) $\text{CH}_3\text{NHNO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH}\cdot + \cdot\text{NO}_2$; (3) $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot + \cdot\text{NO}_2$

表 3 AM1 计算的反应(3)分子几何构型和能量

Table 3 AM1 computed molecular geometries and energies for reaction (3)

| 几何构型和能量 | | 反应物 | 过渡态 | 产物 |
|--|-------------------|----------------|----------|----------|
| 键 长 (Å) | $R_{(2-1)}$ | 1.202 | 1.181 | 1.159 |
| | $R_{(3-2)}$ | 1.193 | 1.174 | 1.160 |
| | $R_{(4-2)}$ | 1.466(0.7899) | 1.802 | 2.945 |
| | $R_{(5-4)}$ | 1.463 | 1.434 | 1.412 |
| | $R_{(6-4)}$ | 1.463 | 1.434 | 1.412 |
| | $R_{(7-5)}$ | 1.122 | 1.124 | 1.124 |
| | $R_{(8-5)}$ | 1.122 | 1.123 | 1.126 |
| | $R_{(9-5)}$ | 1.123 | 1.125 | 1.126 |
| | $R_{(10-6)}$ | 1.122 | 1.124 | 1.124 |
| | $R_{(11-6)}$ | 1.123 | 1.125 | 1.126 |
| | $R_{(12-6)}$ | 1.122 | 1.123 | 1.126 |
| | 键 角 (°) | $\angle 3-2-1$ | 123.681 | 128.797 |
| $\angle 4-2-1$ | | 119.601 | 115.907 | 95.485 |
| $\angle 5-4-2$ | | 111.999 | 109.099 | 119.424 |
| $\angle 6-4-2$ | | 112.085 | 109.292 | 122.312 |
| $\angle 7-5-4$ | | 106.923 | 109.522 | 115.985 |
| $\angle 8-5-4$ | | 109.116 | 108.665 | 108.168 |
| $\angle 9-5-4$ | | 113.641 | 113.117 | 108.026 |
| $\angle 10-6-4$ | | 106.930 | 109.332 | 116.177 |
| $\angle 11-6-4$ | | 113.651 | 113.253 | 108.053 |
| 二 面 角 (°) | $\angle 4-2-1-3$ | -179.882 | -179.875 | -124.408 |
| | $\angle 5-4-2-1$ | 64.592 | 61.879 | 84.510 |
| | $\angle 6-4-2-1$ | -61.760 | -62.931 | -87.904 |
| | $\angle 7-5-4-2$ | 177.607 | 178.937 | -177.682 |
| | $\angle 8-5-4-2$ | 60.430 | 60.565 | 60.659 |
| | $\angle 9-5-4-2$ | -61.780 | -60.319 | -55.552 |
| | $\angle 10-6-4-2$ | -177.620 | -177.339 | 176.402 |
| | $\angle 11-6-4-2$ | 61.757 | 61.946 | 54.498 |
| | $\angle 12-6-4-2$ | -60.438 | -59.091 | -61.646 |
| $\Delta H_f / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | | 114.11 | 162.90 | 29.43 |

3 结果讨论

3.1 分子几何构型的递变

在反应物中 $N_{(4)}N_{(2)}O_{(1)}O_{(3)}$ 处于同一平面上(表 1~3), $N_{(2)}$ 取 sp^2 杂化, $\angle 3-2-1$ 近似为 123° , $R_{(2-1)} \approx 1.20 \text{ \AA}$; 随着 $N_{(4)} \sim N_{(2)}$ 的拉长, 在 $R_{(4-2)} \approx 1.8 \sim 1.9 \text{ \AA}$ 时体系处于过渡态, $\angle 3-2-1$ 增大到 $129^\circ \sim 132^\circ$, $R_{(2-1)}$ 缩小为 $1.17 \sim 1.18 \text{ \AA}$; 反应坐标继续增长至 3.0 \AA 时, 优化得到产物的几何构型, $\angle 3-2-1$ 增为 136° , $R_{(2-1)}$ 为 1.16 \AA 。二面角 $\angle 4$

-2-1-3 由 180° (反应物) 变为 82° (硝胺) 或 124° (甲硝胺和二甲硝胺), 说明反应过程中 (主要是经过渡态后) 硝基- NO_2 发生了扭转。

限于篇幅, 本文略去电子结构的详细报道, 产物中两基团净电荷之总和均为零, 表明反应确是生成了双自由基。

3.2 分子总能量和位能曲线

从计算的电子能量和核排斥能之和得分子的总能量 (平行地得化合物之生成热), 从分子总能量 (或生成热) 随反应坐标的变化得位能曲线。由图 2 的 AM1 计算结果可见, 反应 (1)、(2) 和 (3) 的活化能依次为 $104.40, 76.38$ 和 $48.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 但产物能量低于反应物的能量, 导致热解 (引发) 均裂为放热反应的欠妥结论, 与前文^[8,9] 计算 CH_3NO_2 和 CH_3ONO_2 的相应结果不符, 与实验结果也不一致, 表明用 AM1 法计算硝胺生成之自由基不太适合。我们改用 PM3 法求得了相应结果^[10] (图 3 所示), 三个反应的活化能依次为 $118.09, 94.74$ 和 $76.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相对次序与 AM1 法给出的一致, 绝对数值增大; 但求得产物 (自由基) 能量较高, 获得均裂将吸热的正确结论。两种方法均能求得过渡态和活化能, 表明 UHF 计算适用; 用限制自旋 (不同自旋, 即 α 和 β 电子必须占有同一空间轨道) 的 RHF 法去研究均裂 (或拉伸键长的) 反应显然不适用^[2~4]。

3.3 活化能和键级的关系

N-N 键的 Mulliken 键级依次为 0.8590 (NH_2NO_2), 0.8235 (CH_3NHNO_2) 和 0.7899 [$(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$], 它们的键长依次为 $1.419, 1.440$ 和 1.466 \AA , 表明 N-N 键间电子密度递减, 它们的键强度递减 (表 1~3), 即断裂该键变得越容易。本文计算所得均裂该三反应物的活化能也正是此递减顺序, 我们用 PM3 法计算标题物 (优化几何构型下) 所得键级依次为 $0.8756, 0.8445$ 和 0.8120 ^[10], 并表明标题物的 N-N 键键级与断裂该键所需活化能之间存在平行 (并接近线性) 的关系。由此可见, 对于分子结构相似同系物, 只要从理论上优化计算其分子几何构型和电子结构, 从相应键的键级数值即可判别均裂该键所需活化能之相对大小, 进而预示均裂反应之难易。

对结构相似同系爆炸物撞击感度的相对大小, 我们曾建议以“最小键级 (对应于最大感度的原理)”加以判别^[11~13]。本文和另文^[14] (对系列苯硝基衍生物均裂 C- NO_2 键的理论计算) 找到的键级与活化能的关系, 给“最小键级原理”以有力支持。热解先于起爆; 热解 (尤其是控制反应速度的关键步骤——引发键均裂) 的活化能应该与热感度、撞击感度直接关联, 以此活化能作为判据显然是成立的。而用爆炸物静态计算求得分子键级更为方便、容易, 以反应物键级作判据更加直观和适用。

4 结 论

(1) 对于热解均裂 (生成双自由基) 反应的理论计算, UHF 方法 (优于 RHF 方法) 可求得过渡态和活化能。

(2) 对于硝胺及其甲基衍生物 N-N 键均裂的理论计算, 用 PM3 法 (优于 AM1) 可得到均裂将吸热的正确结论。

(3) 标题物 N-N 键的键级与均裂该键的活化能之间存在平行递变关系。后续研究表明, 此结论普遍适用于分子结构相似的同系物。

参 考 文 献

- 1 肖鹤鸣著. 硝基化合物的分子轨道理论. 北京:国防工业出版社, 1993.
- 2 Kaufman J J, et al. *Int. J. Quantum Chem.*, 1986, 19: 221
- 3 肖鹤鸣, 江明. *化学学报*, 1989, 47: 1164
- 4 Ling Yue, Tang Zehua, Xiao Heming. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17: 116
- 5 Stewart J J P. *MOPAC, A General Molecular Orbital Package (QCPE 455)*, 5th edn., 1988
- 6 Dewar M J S, et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, 107: 3902
- 7 Stewart J J P. *J. Comput. Chem.*, 1989, 10: 209
- 8 李永红, 洪三国, 樊建芬, 肖鹤鸣. *南京理工大学学报*(待发表).
- 9 樊建芬, 肖鹤鸣, 李永红, 洪三国. *南京理工大学学报*(待发表).
- 10 Xiao Heming, Fan Jianfen. *Inter. J. Quantum Chem.* (in press).
- 11 肖鹤鸣 王遵尧, 姚剑敏. *化学学报*. 1985, 43: 14
- 12 肖鹤鸣, 冯蓓雷, 孙勇. *爆炸与冲击*. 1986, 6: 253
- 13 肖鹤鸣, 李永富. *中国科学*. 1995(1): 23
- 14 Fan Jianfen, Xiao Heming. *J. Mol. Struct. (Theochem)* (in press).

UHF-AM1 STUDY ON RADICAL MECHANISM OF NO₂-CONTAINING MOLECULE PYROLYSIS (III) NITRAMINE AND ITS METHYL DERIVATIVES

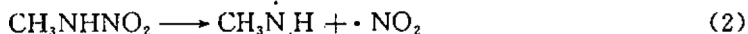
Fan Jianfen Xiao Heming

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

Li Yonghong Hong Sanguo

(Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang, 330027)

ABSTRACT UHF-SCF-AM1 method in quantum chemistry was used to calculate the following three reactions; $\text{NH}_2\text{NO}_2 \longrightarrow \cdot\text{NH}_2 + \cdot\text{NO}_2$ (1)



Their potential energy curves, transition states and activation energies were obtained. It is found that there is a parallel relationship between the bond order of N—N in the reactant molecules of the three reactions and the activation energy of their N—N bond breaking. These results were reproduced by the corresponding PM3 calculation.

KEYWORDS nitramine, pyrolysis, AM1 method, PM3 method.