

文章编号:1006-9941(2009)01-0113-06

氨基四唑化合物异构和分解反应的研究进展

冯丽娜¹, 张建国¹, 张同来¹, 舒远杰², 杨利¹, 郑慧慧¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:对氨基四唑的多种分解和异构途径进行了综述,主要介绍了 5-氨基四唑和 1,5-二氨基四唑异构和分解的国内外研究现状。从目前的研究现状来看,比较常见的氨基四唑异构体主要有 1-取代-氨基四唑、2-取代-氨基四唑以及 1-取代-亚氨基四唑;氨基四唑的分解途径主要有两种方式,一是两处断键开环分解成 RN_3 和 NH_2CN ,另一种为一处断键开环生成叠氮化物,该叠氮化物再失去一分子 N_2 。第一种分解反应途径位垒较低,是最可几的分解途径。

关键词:物理化学;高氮含能材料;氨基四唑;异构化;分解机理

中图分类号:TJ55; O64

文献标识码:A

1 引言

四唑化合物日益引起含能材料工作者的重视,其衍生物不仅可作为含能材料在国防和航天等领域中使用,而且在民用领域也有广泛的应用,四唑还可以广泛的应用于气体发生剂领域^[1]。研究四唑的异构化反应不仅有利于揭示四唑及其衍生物的结构和性质,同时,也有助于阐明它们的金属配合物的配位方式,为设计研究新型高能钝感四唑类含能化合物奠定理论基础。因此,对这些化合物的分解和存在形态研究格外引人注目,四唑类化合物存在着多种异构体,这使它的分解反应更为复杂,国内外对此展开了大量的研究^[2]。

氨基四唑及其衍生物具有高含氮量、高生成焓且结构稳定的特点,一直是含能材料工作者的研究热点之一,尤其是近年来更是引起了人们的极大关注^[3-5]。5-氨基四唑(5-amino-tetrazole),简称 ATZ,是一种白色粉末状晶体,通常情况下,含有一个结晶水,以水合物的形式存在^[6],它的多种异构形式使它的存在更为复杂^[2-3]。作为一种典型的高氮化合物,5-氨基四唑(ATZ)是制造产气剂、炸药、起爆药组分的重要中间体,如:起爆药 CP、BNCP 以及 5-硝基四唑汞等均是以前 ATZ 作为初始原料。由于四唑类气体发生剂具有产气量大、固体残渣少、点火性能好等优点^[7-8],近

年来在民用领域的应用也日益增长^[9],包括在汽车安全气囊、船用救生系统等领域中的应用^[7,10]。近年来,1,5-二氨基四唑(1,5-diamino-tetrazole,简称 DATZ),也是应用很广泛的一种四唑类化合物^[11]。

本文对近年来国内外关于氨基四唑的多种分解和异构途径研究进展进行了综述。

2 典型的四唑异构现象

2.1 四唑异构的实验研究

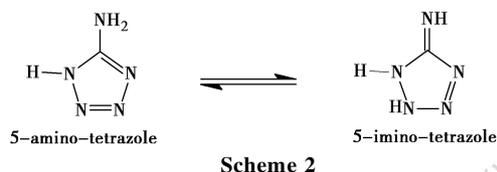
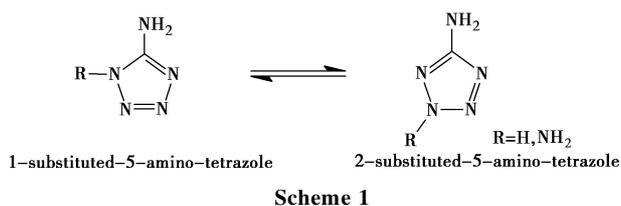
四唑及其衍生物中普遍存在 1-取代、2-取代的互变异构反应(Scheme 1),根据¹⁵N CP/MAS 的结果,固态 ATZ 的一水合物以 1-H 形式存在,环上氮原子和水分子之间存在较强的氢键作用^[12],致使分子极为稳定。Schroeder^[13]等认为该平衡影响 5-取代四唑衍生物的感受度。Kabo 和 Kozyro^[14]等人证明了温度、聚集状态、取代基团和溶剂化效应都影响四唑衍生物的互变异构反应。从国内外公开的文献来看,目前研究最多的四唑类含能化合物主要集中在 ATZ。ATZ 是常见的四唑化合物,它含氮量高,为 82.3%,人们对 ATZ 的分解反应感兴趣的一个重要原因就是因为它存在着多种异构形式。在现有文献报导^[2]中,发现 ATZ 不仅存在 1H-2H 的互变异构现象,还可能存在着氨基-亚氨基的相互转化(Scheme 2)。对于 ATZ 的氨基-亚氨基的异构存在着两种矛盾的观点,一方面,Jonassen^[15]、Nelson^[16]等人在实验中观察到亚氨基的存在;而另一方面,Murphy 和 Picard^[17]通过 ATZ 烷基衍生物 UV 和 IR 光谱分析 C=N 环外双键的吸收峰后认为 C=N 环外双键是电荷分布影响的结果,没有明确肯定氨基-亚氨基的相互转化。

收稿日期:2008-05-12;修回日期:2008-07-21

基金项目:国家自然科学基金委员会—中国工程物理研究院联合基金资助项目(NSAF No. 10776002)

作者简介:冯丽娜(1982-),女,硕士研究生,从事含能材料的理论研究。

通讯联系人:张建国(1974-),男,副教授,博士,主要从事含能材料的理论与实验研究。e-mail:zhangjianguobit@yahoo.com.cn



2.2 四唑异构的量子化学研究

1986年, Mo^[18]等人用自洽反应场理论(SCRf)在不同计算水平下深入研究了溶剂性质对1-H与2-H四唑互变异构平衡的影响, 结果表明: 由于1-H-四唑较2-H-四唑的偶极矩大(2.5D), 因此溶剂极性越强, 1-H-四唑的比例越大。1993年, Ming^[19]等人采用高水平的从头算法研究了四唑气态和溶液中的异构体分布和氢迁移反应。

1997年, 李永红等人^[20]采用PM3、AM1、从头算法和MINDO/3法(基组4-31G)对四唑异构体异构反应进行了量子化学研究, 其认为随着反应的进行, 有电荷的明显转移, 1-H-四唑比2-H-四唑稳定, 这两种异构体迁移的活化能在从头算(4-31G基组)水平下为245.958 kJ·mol⁻¹, PM3和AM1法给出的结果更接近从头算法, 而MINDO/3相差较大。

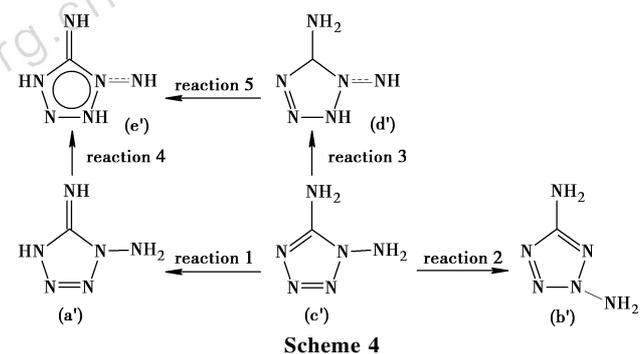
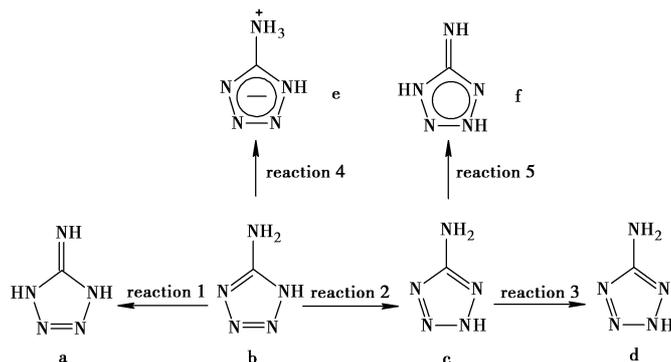
肖鹤鸣教授研究小组^[21-27]曾对四唑化合物进行了较系统地研究。1999年, 他们运用11种密度泛函理论方法对四唑互变异构反应(1-H-四唑与2-H-四唑异构现象)进行了计算研究, 找到异构反应的过渡态。同年, 陈兆旭和肖鹤鸣^[22]在第七届全国量子化学学术会议上提出了用从头算(ab initio)和自洽反应场(SCRf)理论研究5-取代四唑的互变异构反应, 研究表明, 溶剂化作用使由共轭取代基形成的四唑衍生物的互变异构反应更易向生成2-H式异构体方向进行, 而难以与环形成π键的取代基的四唑衍生物则倾向于形成1-H式异构体。对于二取代四唑, 其认为: 由1,5-二取代四唑转化为2,5-二取代四唑的过渡态构型夹角和反应的活化能与R2的性质关系很大, 吸电子性基团使反应的活化能升高; 而反应的平衡常数与R1、R2的吸电子性都有关系, R1的吸电子能力越强, 平衡常数越大, 而R2恰恰相反^[23]。同时, 发现了低温下四唑在气相主要以2-H-式存在, 随着温度升高,

1-H-式逐渐增多^[28]。除共振效应较大的硝基、氰基和硝氨基的四唑衍生物外, 溶剂化作用使其余大多数四唑衍生物在液相均主要以1-H-式存在^[26]。

综上所述, 四唑及其衍生物的存在状态主要受其聚集状态、取代基性质、温度及溶剂极性等多种因素的影响。

2.3 5-氨基四唑和5-氨基四唑异构化反应的理论验证研究

为系统地研究5-氨基四唑(ATZ)和1,5-氨基四唑(DATZ)可能异构途径的势能面及各异构化反应的动力学信息, 即: 发现各个势能面上可能的所有异构体物种、探索连接居于极小值点的异构化途径、推测可能的分解途径及反应动力学信息。笔者^[29]在MP2/6-311G**水平下对ATZ和DATZ的异构反应进行了较系统的研究, 其异构体及可能的异构化途径分别如Scheme 3和Scheme 4所示。



对5-氨基四唑(ATZ)异构化可优化得到6种异构体, 其中包括2种氨基-四唑异构体(1H-5-氨基四唑(b)和2H-5-氨基四唑(c))、3种亚氨基-四唑异构体(1H-4H-5-亚氨基四唑(a)、1H-2H-5-亚氨基四唑(d)、和2H-4H-5-亚氨基四唑(f))与分子内离子盐形式(e)。在MP2/6-311G**水平下计算得到了各异构体的稳定几何构型, 找到了连接两个异构体的过渡态5

个,并通过 IRC 对其进行了验证。计算得到了其各异构体和异构反应过渡态的相对势能面,如图 1 所示。

从图 1 中 ATZ 的相对势能面图可以看出,在 ATZ 各异构体中,气相条件下,异构体 2H-5-氨基四唑(c) 最为稳定,其次是(b),然后为(a),其他异构体能量较高,但图中涉及到的各异构体均是稳定存在的,在某种合适的条件下是可以相互转化的。

对 1,5-二氨基四唑(DATZ)异构化^[30]可优化得到 5 种异构体,其中包括 2 种二氨基-四唑异构体(1,5-二氨基四唑(c')和 2,5-二氨基四唑(b'))和 3 种亚氨基-四唑异构体(1-氨基-4H-5-亚氨基四唑(a')、1-亚氨基-2H-5-氨基四唑(d')、和 2H-4H-1,5-二亚氨基四唑(e'))。在 MP2/6-311G** 水平下计算得到了各异构体的稳定几何构型,确定了连接两个异构体的过渡态 5 个,并通过 IRC 对其进行了验证。计算得到了其各异构体和异构反应过渡态的相对势能面,如图 2 所示。从图 2 中 DATZ 相对势能面图可以看出,DATZ 各异构体中,1,5-二氨基四唑(c')最为稳定,但理论上其他异构体也是稳定存在的。同理,合适的条件下可以相互转化。

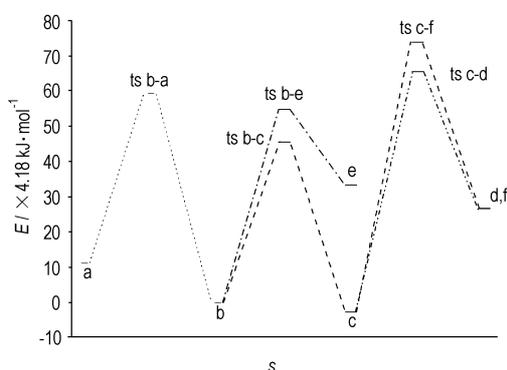


图 1 5-ATZ 各异构体和异构反应过渡态的势能面

Fig. 1 Potential energetic surface of tautomers and tautomerism route for 5-ATZ

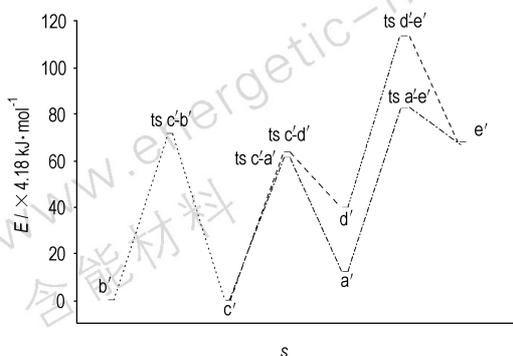


图 2 1,5-DATZ 各异构体和异构反应过渡态的势能面

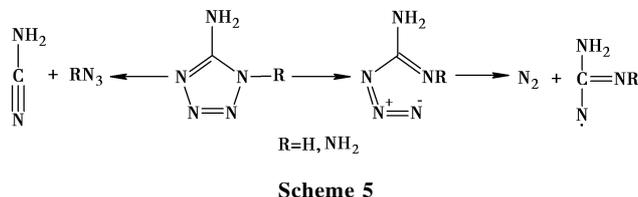
Fig. 2 Potential energetic surface of tautomers and tautomerism route for 1,5-DATZ

3 典型的四唑分解途径研究

3.1 四唑分解的实验研究

四唑可能存在的多种异构形式使其分解产物更加复杂。目前,已报导的四唑类化合物可能的分解途径如 Scheme 5 所示。其左侧为受热分解生成叠氮化物和氰化物的反应,其右侧为受热首先开环再脱氮的过程。Smith^[31]和 Shurukhin^[32]等人认为,1,5-二取代四唑的热解总会失去 N₂ 分子,可能先是四唑环开环,再脱去一分子 N₂ (如 Scheme 5 中的右侧反应所示)。

1992 年,Levchik^[33]等人运用 TG、TVA、DSC、DTA 和 EGA 等方法研究了 ATZ 的热分解。红外光谱分析表明 ATZ 在固体状态下有亚氨基形式存在,ATZ 的亚氨基形式在熔点附近即分解,生成叠氮酸、氰胺和三聚氰胺。进一步升高温度,分解可产生氮气。在固体残留物中,还发现交联三唑结构,他们都是热稳定的。分解反应的表观活化能分别为 165 kJ·mol⁻¹ 和 135 kJ·mol⁻¹。他们还提出了各种异构体及其分解路线,并用实验证明,ATZ 的氨基和亚氨基的异构以及 1-H、2-H 两种形式的变换是分解的首要步骤。1993 年,他们^[34]又研究了 1-甲基-5-氨基四唑和 1,5-二氨基四唑的分解,研究表明,氨基四唑均是超过熔点即分解,分解的产物中包含反应中消去生成的小分子气体,还有部分高沸点产物和一些原始物质挥发的气体。在固体状态或者熔融状态下,这两种四唑化合物都是氨基和亚氨基形式共存。据此还提出了四唑两种可能的分解途径,即分解为氮气和叠氮酸的两种竞争路径。ATZ 是理想的发泡剂和气体发生剂,因此,研究其分解具有一定的意义。



2002 年,Lesnikovich^[35]等人通过热重分析证明 ATZ、聚乙烯-5-氨基四唑(PVAT)和 5-氨基四唑的钠盐(SAT)在 460 ~ 900 K 区间内分两步失重,而 1-甲基-5-氨基四唑(MAT)和 DATZ 主要在 470 ~ 620 K 时失重较多,在 870 K 时还有一个较小的失重。分解产物中,氮气、叠氮酸、三聚氰胺和氨是四唑类化合物的主要分解产物,其中,甲胺和叠氮化氨是 ATZ, PVAT 和 SAT 分解的主要蒸馏产物,DAT 的分解产物中还包

含氢化氰和少量的1,2,4-三唑, MAT分解产物中还包含HCN、 CH_3NH_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HN}_3$ 。EGA实验表明ATZ、DATZ和PVAT分解的第一步放出大量的酸性物质。红外显示,所有氨基四唑类化合物分解的固体残留物中都含有交联的三唑结构和类似三唑的结构, ATZ的分解产物中存在 HN_3 再次被证实。实验在密闭容器内或是高压氮气的条件下, ATZ、MAT、和DATZ都是当温度达到熔点即熔化, 当压强增大, ATZ和MAT的分解率有一定提高。同时, 还给出了不同温度下分解反应的活化能。

3.2 四唑分解机理的量子化学研究

与大量的实验工作相比, 四唑衍生物热解的理论研究寥寥无几, 要探明分子结构与化合物的稳定性及感度之间的关系就必须研究四唑化合物的热解机理及其影响因素。

陈兆旭^[21]在其博士毕业论文中曾提出氨基四唑分解分两步进行, 第一步为开环反应生成叠氮化物, 第二步为叠氮化物再脱去一分子 N_2 。他用HF方法计算, 发现第一步反应的限制性(RHF)和非限制性(UHF)计算所得结果几乎完全一样, 而第二步反应的UHF和RHF计算给出了不同的结果, 后者的活化能比前者高约 $90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算证明第一步反应为分解反应的速率决定步骤。2000年, 陈兆旭等^[36]用B3LYP和半经验方法得出了一系列四唑衍生物分解的活化能值, 并验证了其感度和分解活化能存在一定的关系^[36]。

2002年, 汪敬^[37]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, 即直接开环途径和质子转移途径, 其中直接开环途径类似于Scheme 5中右侧的第一步。2005年, 胡国胜等^[38]研究了1,1'-DM-5,5'-AT和2,2'-DM-5,5'-AT的热分解机理, 研究按开环和脱氮两步完成, 计算结果证明开环反应是速率控制步骤。

2008年, 笔者^[39]在MP2/6-311G**水平下对1H-5-氨基四唑分解为叠氮酸和氰胺的反应进行了详细的热力学和动力学计算, 并进一步进行了DATZ分解为叠氮氨和氰胺的反应机理研究^[40], 结果证明, 该分解反应机理成立, 计算值和实验值吻合较好。

4 结论与展望

对氨基四唑的多种异构化和分解途径的国内外研究现状进行了综述, 本课题组以5-氨基四唑和1,5-二氨基四唑为例, 采用高水平量子化学计算方法验证了

上述分解和异构化反应机理。对于5-氨基四唑(ATZ)的异构化途径中共证实了6种异构体, 对于1,5-二氨基四唑(DATZ)的异构化途径中共证实了5种异构体, 在MP2/6-311G**水平下计算得到了各异构体的稳定几何构型, 确定了连接两个异构体的过渡态, 并通过IRC对其进行了验证, 计算得到了其各异构体和异构反应过渡态的相对势能面。研究发现气相条件下, 在ATZ的所有异构体中, 2H-5-氨基四唑(c)能量最低, 是热力学上的最稳定结构。在1,5-二氨基四唑(DATZ)的异构体中, 1,5-二氨基四唑(c')最为稳定。

氨基四唑类化合物是一类综合性能较为优异的高氮化合物, 长期以来一直是含能材料领域的重要的研究对象之一。进一步全面研究其可能的异构化反应及分解反应的热力学性质和动力学机理必将为其更好地应用奠定理论基础。

参考文献:

- [1] Katritzky A R, Rogovoy B V, Kovalenko K V. A general route to 5-aminotetrazoles[J]. *J Org Chem*, 2003, 68(12): 4941-4943.
- [2] Palmer M H, Beveridge A J. Assignment of the UV photoelectron spectra of the azoles by ab initio multi-reference configuration interaction calculations[J]. *Chemical Physics*, 1987, 111: 249-261.
- [3] 贝茨. 起爆药系统中四唑类的潜力[J]. *火工品*, 1988(1): 42-48.
Beci. The potential application of tetrazole compounds in the field of primary explosives[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1988(1): 42-48.
- [4] 张建国, 张同来, 张志刚, 等. 唑类杂环化合物及其配合物的研究概述[J]. *含能材料*, 2001, 9(2): 90-93.
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, ZHANG Zhi-gang, et al. A review on azotic heterocyclic compounds and their coordination compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 90-93.
- [5] 王锦民, 褚永贤, 李忠义. 两种四唑类起爆药的研究[J]. *兵工学报·火工品与火炸药分册*, 1982(1): 39-43.
WANG Jin-min, CHU Yong-xian, LI Zhong-yi. Studies of two primary explosives based on tetrazole [J]. *Acta Armamentarii · Section of Pyrotechnics & Explosives*, 1982(1): 39-43.
- [6] Eicher T, Collignon S. *The Dictionary of Organic Chemistry* [M]. Six Edition. London: Chapman & Hall, 1996.
- [7] Ramaswamy C P, Grzelczyk C. Hydrogen-less, non-azide gas generants: USP 5661261 [P], 1997.
- [8] Khandhadia Paresh S et al. High gas yield non-azide gas generants: USP 6210505 [P], 2001.
- [9] Lund G K, Steven M R, Edwards W. Non-azide gas generant formulation, method and apparatus: USP 5197758 [P], 1993.
- [10] Lund G K, Blau R J. Anhydrous 5-aminotetrazole gas generating compositions and methods of preparation: USP 5500059 [P], 1996.
- [11] Levchik S V, Balabanovich A I, Ivashkevich O A, et al. The thermal decomposition of aminotetrazoles. Part 2. 1-Methyl-5-aminotetrazole

- and 1,5-diaminotetrazole[J]. *Thermochim Acta*,1993,225: 53 - 65.
- [12] Wofford D S,Forkey D M,Russell J G. ^{15}N NMR spectroscopy: prototropic tautomerism of azoles[J]. *J Org Chem*,1982,47: 5132 - 5137.
- [13] Schroeder M A. Quantum-mechanical studies on chemical reactivity and ballistic chemistry. VII. Semiempirical molecular orbital calculations and experimental studies on relative chemical reactivities of isomeric tetrazole derivatives; AD-A107288[R],1981.
- [14] Kabo G J,Kozyro A A. Thermodynamic properties and tautomerism of tetrazole[J]. *J Chem Thermodynamics*,1993,25: 485 - 493.
- [15] Jonassen H B,Paukert T, Henry R A. Infrared spectra of some 5-aminotetrazoles and their deuterated derivatives[J]. *Appl Spectrosc*,1967,21: 89 - 91.
- [16] Nelson J H, Baglin F G. Amino-Imino Interconversion in crystalline 5-aminotetrazole-monohydrate[J]. *Spectrosc Lett*,1972,5: 101 - 107.
- [17] Murphy D B, Picard J P. A study of tautomerism in the 5-aminotetrazoles[J]. *J Org Chem*,1954,19(11): 1807 - 1814.
- [18] M6 O, de Paz J L G, Y6ñez M. Protonation energies and tautomerism of azoles. Basis set effects[J]. *J Phys Chem*,1986,90: 5597 - 5603.
- [19] Wong M W, Toung R L, Wentrup C. Tautomeric equilibrium and hydrogen shifts of tetrazole in the gas phase and in solution[J]. *J Am Chem Soc*,1993,115: 2465 - 2472.
- [20] 李永红,徐文媛,洪三国. 四唑异构体异构反应的量子化学研究[J]. 江西师范大学学报(自然科学版),1997(2): 45 - 48.
LI Yong-hong, XU Wen-yuan, HONG San-guo. Quantum chemical studies on tautomerism of tetrazole[J]. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Sciences Edition)*,1997(2): 45 - 48.
- [21] 陈兆旭,肖鹤鸣. 密度泛函理论和从头算方法对四唑负离子的比较研究[J]. 高等学校化学学报,1999,20(5): 782 - 787.
CHEN Zhao-xu, XIAO He-ming. Comparative investigation of the structure and ir of tetrazolate ion with density functional theory and MP2 ab initio methods[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*,1999,20(5): 782 - 787.
- [22] 陈兆旭,肖鹤鸣. 四唑衍生物异构化反应的 ab initio 和 SCRF 理论研究[C]//第七届全国量子化学学术会议论文集,福州,1999: 202 - 203.
- [23] 陈兆旭,肖鹤鸣. 四唑衍生物异构化反应的理论研究[J]. 化学学报,1999,57: 17 - 21.
CHEN Zhao-xu, XIAO He-ming. Theoretical study on tautomerization of tetrazole derivatives[J]. *Acta Chimica Sinica*,1999,57: 17 - 21.
- [24] 陈兆旭,肖鹤鸣,贡雪东. 四唑及其衍生物的理论研究 I: 一氯代四唑的从头算[J]. 科学通报,1998,42: 2487 - 2489.
CHEN Zhao-xu, XIAO He-ming, GONG Xue-dong. Theoretical study on tetrazole and its derivatives I. Ab initio calculation of monochlorotetrazole[J]. *Chinese Science Bulletin*,1998,42: 2487 - 2489.
- [25] 陈兆旭,肖鹤鸣,贡雪东. 四唑及其衍生物的理论研究 II: 一氯代四唑负离子的从头算[J]. 化学学报,1998,56: 533 - 537.
CHEN Zhao-xu, XIAO He-ming, GONG Xue-dong. Theoretical study on tetrazole and its derivatives II. Ab initio calculation of anions of monochlorotetrazole[J]. *Acta Chimica Sinica*,1998,56: 533 - 537.
- [26] 肖鹤鸣,陈兆旭. 四唑互变异构反应的密度泛函理论(DFT)研究[J]. 化学学报,1999,57: 1206 - 1209.
CHEN Zhao-xu, XIAO He-ming, GONG Xue-dong. Theoretical study on tautomerization with density functional theory (DFT) [J]. *Acta Chimica Sinica*,1999,57: 1206 - 1209.
- [27] 肖鹤鸣,陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科学出版社,2000.
- [28] 陈兆旭. 四唑衍生物及其配合物结构和性能的量子化学研究[D]. 南京: 南京理工大学,1999.
- [29] FENG Li-na, ZHANG Jian-guo, ZHANG Shao-wen, et al. Theoretical studies on intramolecular hydrogen shifts of 5-amino-tetrazole[J]. *J Chem Phys A*,2008, in press.
- [30] FENG Li-na, ZHANG Jian-guo, ZHANG Shao-wen, et al. The tautomerization and the kinetic study of 1,5-diaminotetrazole[J]. *J Chem Phys A*,2008, in press.
- [31] Smith P A S. Observations on the formation and breakdown of tetrazoles[J]. *J Am Chem Soc*,1954,76: 436 - 441.
- [32] Shurukhin Y V, Kluyev N A, Grandberg N N, et al. Thermal reaction of 1-aryl-5-methyltetrazoles[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*,1984,20(10): 1177 - 1182.
- [33] Levchik S V, Ivashkevich O A, Balabanovich A I, et al. Thermal decomposition of 5-aminotetrazoles[J]. *Thermochim Acta*,1992,207: 115 - 130.
- [34] Levchik S V, Balabanovich A I, Ivashkevich O A, et al. The thermal decomposition of aminotetrazoles. Part 2. 1-Methyl-5-aminotetrazole and 1,5-diaminotetrazole[J]. *Thermochim Acta*,1993,225: 53 - 65.
- [35] Lesnikovich A I, Ivashkevich O A, Levchik S V, et al. Thermal decomposition of aminotetrazoles[J]. *Thermochim Acta*,2002,388: 233 - 251.
- [36] CHEN Zhao-xu, XIAO He-ming. Impact sensitivity and activation energy of pyrolysis for tetrazole compounds[J]. *Int J Quantum Chem*,2000,79: 350 - 355.
- [37] 汪敬,顾健得,田安民. 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[J]. 化学学报,2002,60: 590 - 595.
WANG Jing, GU Jian-de, TIAN An-min. The mechanisms of thermal decomposition of 5-nitro - 1-hydrogen-tetrazole: A density function theory study[J]. *Acta Chimica Sinica*,2002,60: 590 - 595.
- [38] 胡国胜,王大喜. 1,1'-DM-5,5'-AT 和 2,2'-DM-5,5'-AT 热分解机理的量子化学研究[J]. 兵工学报,2005,26: 453.
HU Guo-sheng, WANG da-xi. Quantum chemistry studies on structure and thermal stability of 1,1'-DM-5,5'-AT and 2,2'-DM-5,5'-AT [J]. *Acta Armamentarii*,2005,26: 453.
- [39] ZHANG Jian-guo, FENG Li-na, ZHANG Shao-wen, et al. The mechanism and kinetics of decomposition of 5-aminotetrazole[J]. *J Mol Model*,2008,14: 403 - 408.
- [40] FENG Li-na, ZHANG Jian-guo, ZHANG Shao-wen, et al. The mechanism and kinetics of decomposition of 1,5-daminotetrazole[J]. *J Mol Model*,2008, in press.

