

GZT 分子動力學裂解路徑的研究

劉敏憲 鄭淑鈞 鄭根發

國防大學理工學院應用化學及材料科學系

摘要

以 Gaussian 98 套裝軟體選用 B3LYP/6-31G(d,p)、MP2/6-31G(d,p) 及 HF/6-31G(d) 等三種計算方法，對疊氮四氮雜茂胍(Diguanidinium 5,5'-azotetrazolate, GZT) 高能離子化合物，進行裂解路徑的研究。GZT 初始裂解成二個胍陽離子(guanidinium cation)與一個偶氮陰離子(5,5'-azotetrazolate anion)。陽離子接續以脫去氫離子、氮自由基與胺自由基等三種路徑；而陰離子以單環解開(Ring opening)、雙環解開及非環之氮氮鍵斷裂等三種路徑進行裂解。陽離子與陰離子各獲得14種幾何優選裂解產物，佐證分解機構推判之可靠性。所有分解步驟進行所需克服之能量障礙，為擬牛頓同步過渡程序(Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton Quadratic, STQN/ QST3)模擬獲得之過渡態與對應分解物間相對能差，憑以推論合理可能且較易進行的裂解過程。

關鍵詞: 疊氮四氮雜茂胍分子，裂解路徑，幾何優選，開環反應

Kinetically Investigation of Decomposition Pathways of Energetic GZT Molecule

Min-Hsien Liu, Sou-Ro Cheng, Ken-Fa Cheng

Department of Applied Chemistry and Materials Science, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

ABSTRACT

This work uses Gaussian 98 soft program and selects the density functional theory (DFT) B3LYP/6-31G(d,p), the *ab initio* MP2/6-31G(d,p) and HF/6-31G(d) methods to model the Diguanidinium 5,5'-azotetrazolate (GZT) energetic ionic species for obtaining its corresponding decomposition mechanisms. GZT was initially cracked into two guanidinium cation (G^+) and a 5,5'-azotetrazolate anion (ZT^{2-}). Following, three routes as elimination of hydronium ion (H^+), elimination of hydrogen radical ($H\cdot$) and elimination of amine radical ($\cdot NH_2$) were suggested for the G^+ cation decomposition and three routes of single ring opening, double ring opening and non-ring's N-N bond cleavage for further decomposition of the ZT^{2-} anion were also proposed herein. There were obtained 14 optimized decomposition species for the splitting of cation and anion respectively. Such result identifies the reliability of above-mentioned decomposition mechanisms. The transition state species were also obtained using a 2-structure (or 3-structure) Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton (STQN) between the cartesians of related decomposition particles in this research. The corresponding activation energies in all decomposition stages were relied on to infer the reasonable and more feasible pathways of GZT decomposition.

Keywords: GZT, decomposition pathway, geometrical optimization, ring opening reaction

文稿收件日期 96.1.15；文稿修正後接受日期 96. x.x

Manuscript received January 15, 2007; revised xxxx xx, 2007

一、前言

疊氮四氮雜茂胍(Diguanidinium 5,5'-azotetrazolate, GZT) 是一種高能且穩定的離子化合物, 它是由兩個 $C(NH_2)_3^+$ (guanidinium cation, 簡稱 G^+)陽離子和一個 $NH_4C-N=N-CN_4^{2-}$ (5,5'-azotetrazolate anion (-2), 簡稱 ZT^{2-}) 陰離子組合成的化合物。高能的特性源自於陰、陽離子之多氮組成, 穩定的因素, 則歸因於正、負電粒子的吸引及部份區域性存在的氫鍵作用[1,2]。GZT主要運用於汽車安全氣囊氣體產生劑, 燃燒時可產生大量氣體, 具高度安定性及低毒性, 且易於回收是具有環保的化合物。從既有的文獻中, 多僅述及其合成與應用[3-10], 未見研究有關動力學分解為主題的報告呈現, 正因分解過程的複雜性, 往往引發實驗無法預測之問題。趨使本文研究以理論計算的方法, 並藉助於以往探討高能化合物的經驗[11,12], 進行GZT之分解模擬。一般相信, 類似GZT型態離子化合物的鍵結強度, 較由金屬與非金屬形成離子化合物之離子鍵為弱[13,14], 當然更遠不及於一般共價鍵之強度。本研究有關的工作, 關注於GZT先解離為個別陽離子與陰離子, 再逐步探討陽離子與陰離子之裂解, 在理論模擬的基礎上, 合理地建構完整的分解軌跡, 除有利於自相關的能障差異, 擇選為分解易行之途徑外, 各路徑反向之能量比較則提供合成的參考資訊, 歸整於以下的段落中介紹。

二、計算

2.1 穩定態最適化幾何

運用Gaussian 98 套裝軟體[15], 選用密度函數(density functional theory, DFT) B3LYP/6-31G(d,p) [16]、全始算(ab initio)之MP2/6-31G(d,p)及HF/6-31G(d) [17,18]進行最適

化計算並模擬獲得GZT各種裂解產物。

2.2 分解過渡態

過渡態物種的模擬工作, 藉助於Gaussian 98軟體中的 QST3 優化程序 [19,20], 併同上述穩定態幾何優選採用B3LYP/6-31G(d,p)、MP2/6-31G(d,p)及HF/6-31G(d)等計算法, 執行關於反應物、擬過渡態及生成物三組對應原子座標之輸入檔計算, 並獲得僅具單一虛頻的過渡態物種。

三、結果與討論

3.1 GZT裂解產物

初始預判GZT分解為胍陽離子(G^+ , guanidinium cation)與偶氮陰離子(ZT^{2-} , tetrazolate dianion), 陰、陽離子裂解成之各式碎片, 推斷包含有分子態、離子基體、自由基體或組態型態的粒子系統, 經選用的基底函數法進行模擬計算, 確認均為具全數正值振動頻率的穩定態結構(如圖1, 2)。

3.1.1 G^+ 陽離子裂解產物

陽離子(1)初步以脫除 H^+ 離子, 形成銨陽離子(2), 以脫除 $H\cdot$ 自由基並與帶正電荷之胺自由基粒子形成穩定的凡得瓦耳力結合系統($\sim 2.1 \text{ \AA}$ 間距, (5))及以脫除 $\cdot NH_2$ 自由基, 並與帶正電之胺自由基粒子形成之組合系統($\sim 2.3 \text{ \AA}$ 間距, (8))等三種反應機構進行分解; 隨之由(2)、(5)、(8)等三種粒子系統, 個別脫除 NH_4^+ 銨陽離子並與母體胺分子(或胺自由基)形成以氫鍵維繫(間距 $1.5 \text{ \AA} \sim 2.0 \text{ \AA}$)之組合系統(3)、(4)、(6)、(7), 最後斷裂形成相同之 ^+CN 及 NH_3 終產物。分解生成的穩定態結構如圖1, 有關之熱力學能量收列於表1。

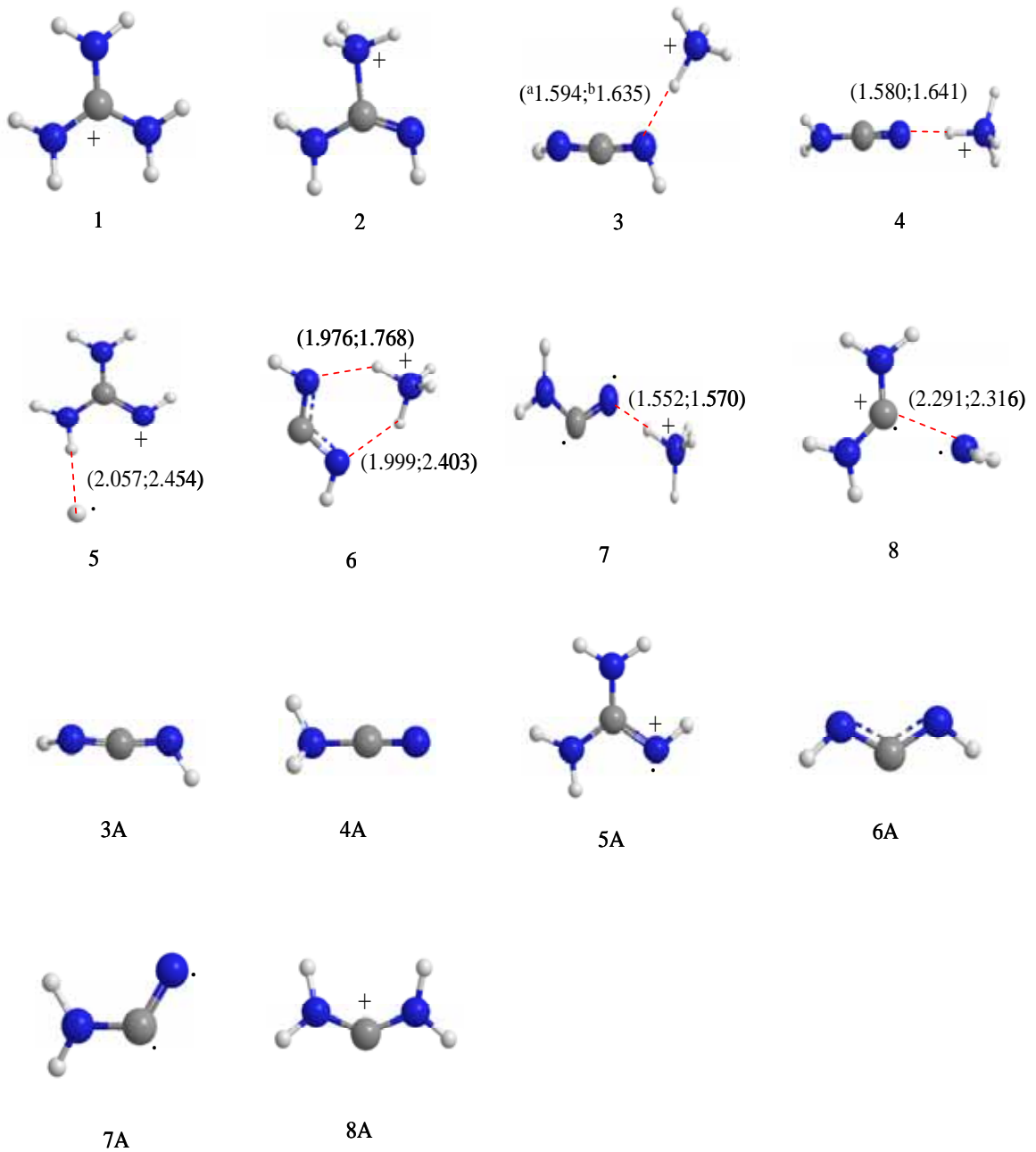


圖 1. 胍陽離子(1)其相關裂解產物之最適化幾何。
 $(^a$ B3LYP/6-31G(d,p), b MP2/6-31(d,p), distance in Å)

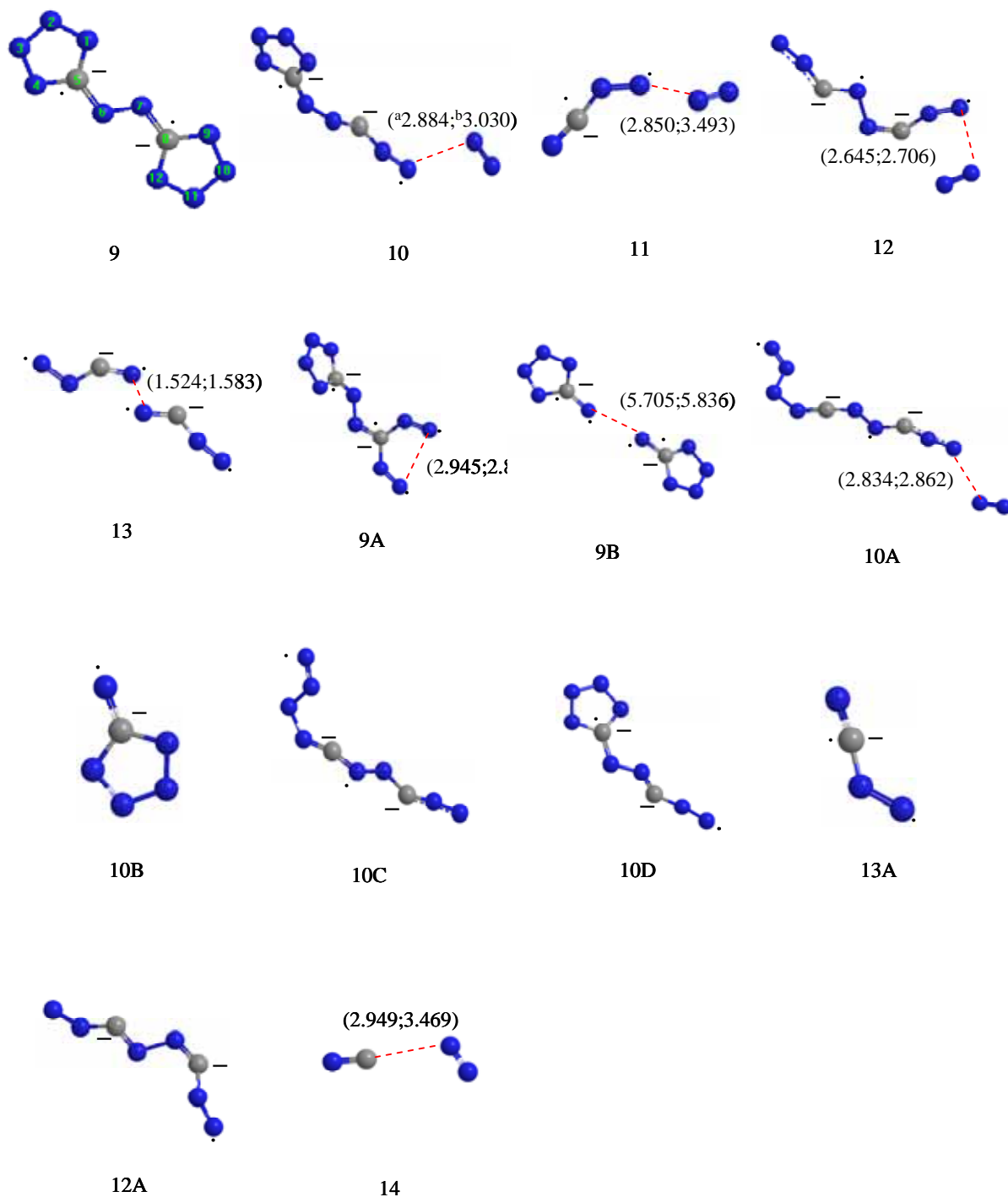


圖 2. 偶氮陰離子(9)其相關裂解產物之最適化幾何。
(^aB3LYP/6-31G(d,p), ^bHF/6-31(d), distance in Å)

表 1. 胍陽離子與其裂解產物之能量

Energy* species	B3LYP/6-31G(d,p)			MP2/6-31G(d,p)		
	E _{SCF}	H	G	E _{SCF}	H	G
1	-205.7803	-205.6855	-205.7186	-205.1761	-205.0796	-205.1127
2	-205.7232	-205.6282	-205.6615	-205.1235	-205.0266	-205.0595
3	-205.7317	-205.6405	-205.6781	-205.1302	-205.0370	-205.0754
3A	-148.7861	-148.7490	-148.7768	-148.3583	-148.3209	-148.3487
4	-205.7457	-205.6531	-205.6932	-205.1516	-205.0568	-205.0967
4A	-148.7870	-148.7484	-148.7765	-148.3698	-148.3308	-148.3589
5	-205.5852	-205.5020	-205.5404	-204.9791	-204.8944	-204.9343
5A	-205.0831	-205.0028	-205.0361	-204.4804	-204.3985	-204.4317
6	-205.6280	-205.5374	-205.5750	-205.0031	-204.9108	-204.9481
6A	-148.6782	-148.6429	-148.6721	-148.2246	-148.1908	-148.2198
7	-205.6162	-205.5264	-205.5666	-204.9932	-204.9003	-204.9411
7A	-148.6575	-148.6213	-148.6510	-148.2042	-148.1655	-148.1947
8	-205.6075	-205.5188	-205.5574	-204.9915	-204.9007	-204.9393
8A	-149.7001	-149.6376	-149.6677	-149.2570	-149.1932	-149.2241

*E_{SCF}, H and G in au.

3.1.2 ZT²⁻陰離子裂解產物

至於ZT²⁻陰離子裂解產物之模擬，推估涉及開環脫氫、非環氮氮鍵斷裂等可能之機構，而獲得的穩定態產物，亦見包含如同(10)離子自由基體等粒子或弱凡得瓦耳力維繫(2.5Å以上間距)之組合系統粒子計有14種，幾何結構如圖2，相關熱力學能量如表2。

3.2 反應過渡態之尋求

藉由前述得到之G⁺陽離子與ZT²⁻陰離子裂解產物，任選分屬於陰、陽離子部份之二種大小相同(含相同C、H、N原子數)之粒子，建立

原子座標對應的輸入計算檔，各選二種基底函數法(B3LYP/6-31G(d,p)與MP2/6-31G(d,p)用於陽離子；B3LYP/6-31G(d,p)與HF/6-31G(d)用於陰離子)併同QST2(或QST3)程序探尋，歸整獲得各11種攸關於陽離子系統及陰離子系統的分解過渡態，幾何結構如圖3，有關之能量數值見表3。

3.3 裂解反應的路徑

在G⁺陽離子的裂解反應中，推判可循脫H⁺形成銨陽離子(2)，須克服約210.0 kJ/mol的能障始可進行，為三個可能的路徑中之起始裂解

表 2. 偶氮陰離子與其裂解產物之能量

Energy* species	B3LYP/6-31G(d,p)			HF/6-31G(d)		
	E _{SCF}	H	G	E _{SCF}	H	G
9	-623.5879	-623.5210	-623.5662	-620.0531	-619.9785	-620.0233
9A	-623.4471	-623.3855	-623.4353	-619.9327	-619.8663	-619.9151
9B	-623.5160	-623.4503	-623.5127	-620.0103	-619.9459	-619.9963
10	-623.5042	-623.4423	-623.4997	-619.9909	-619.9261	-619.9480
10A	-623.4247	-623.3658	-623.4262	-619.9179	-619.8637	-619.9142
10B	-311.7736	-311.7437	-311.7770	-310.0377	-310.0047	-310.0376
10C	-513.8918	-513.8428	-513.8905	-510.9368	-510.8860	-510.9337
10D	-513.9704	-513.9184	-513.9631	-511.0428	-510.9891	-511.0333
11	-311.8066	-311.7782	-311.8231	-310.0970	-310.0674	-310.1139
12	-513.9229	-513.8745	-513.9268	-510.9642	-510.9161	-510.9627
12A	-404.3809	-404.3429	-404.3866	-402.0406	-402.0010	-402.0438
13	-404.3358	-404.2985	-404.3426	-402.0092	-401.9700	-402.0108
13A	-202.2780	-202.2598	-202.2909	-201.1515	-201.1320	-201.1627
14	-202.3544	-202.3364	-202.3727	-201.2322	-201.2130	-201.2524

*E_{SCF}, H and G in au.

步驟的最小活化能量值。因如循脫H·自由基之機構形成自由基體結合系統(5)，需克服超過700 kJ/mol的能障，若以脫·NH₂的自由基之機構生成如(8)之自由基體系統，則需克服約450~500 kJ/mol之能障。後續由(2)、(5)、(8)粒子系統進一步脫NH₄⁺離子裂解成銨陽離子結合系統(3)、(4)、(6)、(7)所需跨越的能障數值僅40~150 kJ/mol，均不及前述裂解脫除所需克服能障至少200 kJ/mol之大小，為分解反應過程中速率較快的步驟。完整的陽離子裂反應描述如圖4。

至於ZT²⁻陰離子的裂解過程中，推斷可循單環解開之機構，需克服250~380 kJ/mol能障

形成自由基體結合系統(10)；或循雙環解開之路徑，然須克服較高之能障(約500 kJ/mol)始得進行，並生成穩定態粒子系統(10A)；或循非環之氮氮鍵斷裂模式，約需400 kJ/mol左右之能量始得進行反應，並生成(9B)粒子系統。從ZT²⁻陰離子之裂解全貌中(圖5)，前述三種步驟之反應，為個別有關裂解路徑之速率決定步驟，是以後續所有分解步驟需要的活化能量，最多也僅需200 kJ/mol左右，即能達到生成⁻CN混合N₂氣體之終產物狀態。

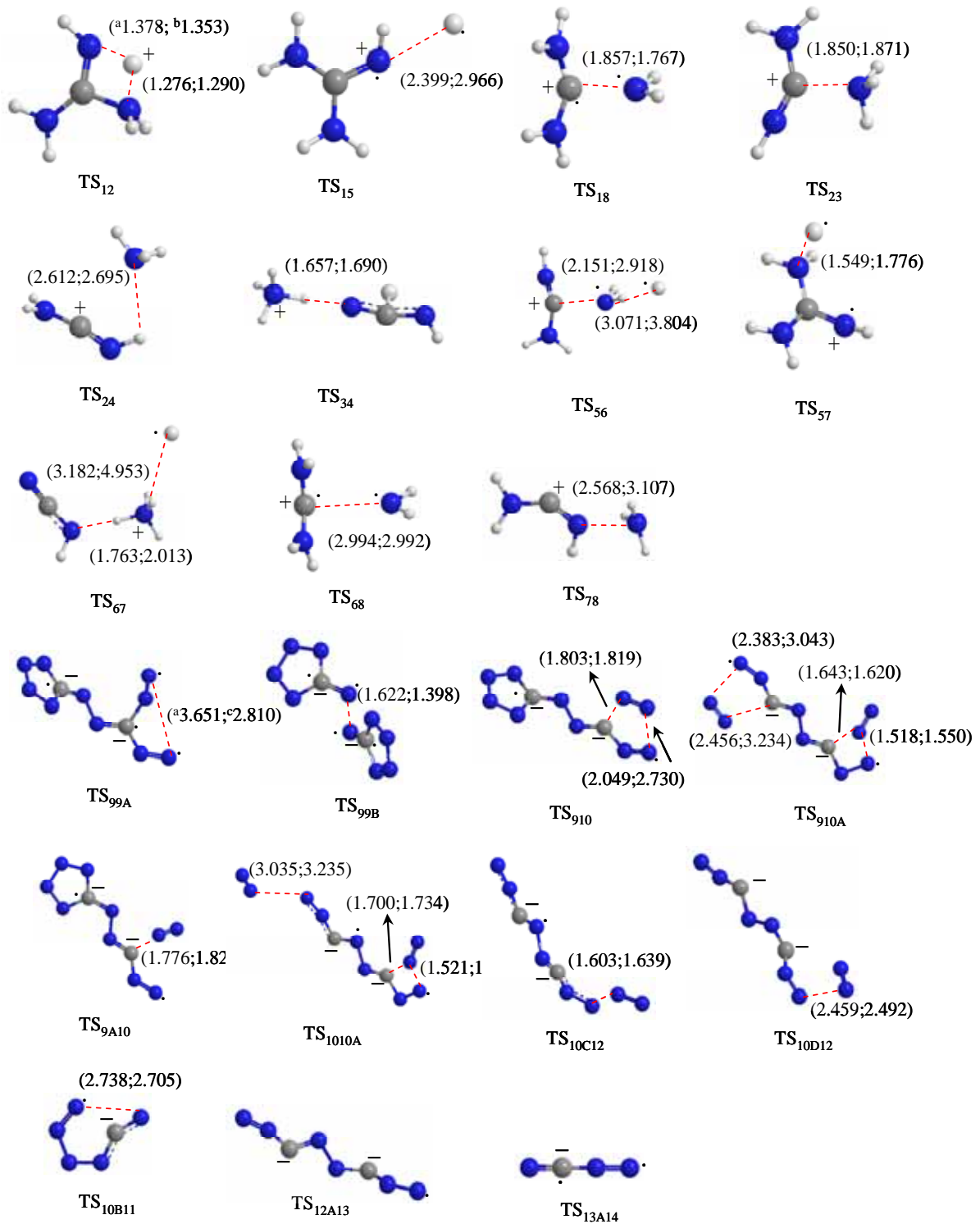


圖 3. GZT 分子裂解反應過渡態物種幾何。

(^aB3LYP/6-31G(d,p), ^bMP2HF/6-31(d,p), ^cHF/6-31G(d), distance in Å)

表 3. 胍陽離子與偶氮陰離子裂解過渡態物種之能量

Energy* species	B3LYP/6-31G(d,p)			MP2/6-31G(d,p)		
	E _{SCF}	H	G	E _{SCF}	H	G
TS ₁₂	-205.6942	-205.6044	-205.6362	-205.0910	-204.9996	-205.0316
TS ₁₅	-205.4804	-205.3991	-205.4332	-204.8869	-204.8036	-204.8386
TS ₁₈	-205.6002	-205.5123	-205.5484	-204.9851	-204.8947	-204.9302
TS ₂₃	-205.7005	-205.6095	-205.6472	-205.0970	-205.0048	-205.0415
TS ₂₄	-205.6938	-205.6038	-205.6422	-205.0944	-205.0028	-205.0414
TS ₃₄	-205.5967	-205.5114	-205.5477	-205.0061	-204.9178	-204.9538
TS ₅₆	-205.5167	-205.4389	-205.4792	-204.9175	-204.8388	-204.8855
TS ₅₇	-205.5647	-205.4813	-205.5157	-204.9787	-204.8758	-204.9216
TS ₆₇	-205.5613	-205.4802	-205.5245	-204.9443	-204.8628	-204.9634
TS ₆₈	-205.5951	-205.5082	-205.5474	-204.9833	-204.8903	-204.9343
TS ₇₈	-205.5977	-205.5112	-205.5490	-204.9706	-204.8848	-204.9238
TS _{99A}	-623.4386	-623.3780	-623.4269	-619.9290	-619.8641	-619.9111
TS _{99B}	-623.3428	-623.2880	-623.3318	-619.8646	-619.7986	-619.8434
TS ₉₁₀	-623.4878	-623.4262	-623.4741	-619.9357	-619.8710	-619.9197
TS _{910A}	-623.3955	-623.3393	-623.3936	-619.8313	-619.7713	-619.8200
TS _{9A10}	-623.4367	-623.3765	-623.4280	-619.9162	-619.8517	-619.9012
TS _{1010A}	-623.3932	-623.3361	-623.3927	-619.8688	-619.8084	-619.8619
TS _{10C12}	-513.8815	-513.8343	-513.8825	-510.9143	-510.8676	-510.9120
TS _{10D12}	-513.9081	-513.8609	-513.9096	-510.9629	-510.9167	-510.9637
TS _{10B11}	-311.7451	-311.7182	-311.7522	-309.9955	-309.9674	-310.0012
TS _{12A13}	-404.3158	-404.2800	-404.3232	-401.9569	-401.9228	-401.9634
TS _{13A14}	-202.2713	-202.2541	-202.2804	-201.1271	-201.1090	-201.1333

*E_{SCF} , H and G in au.

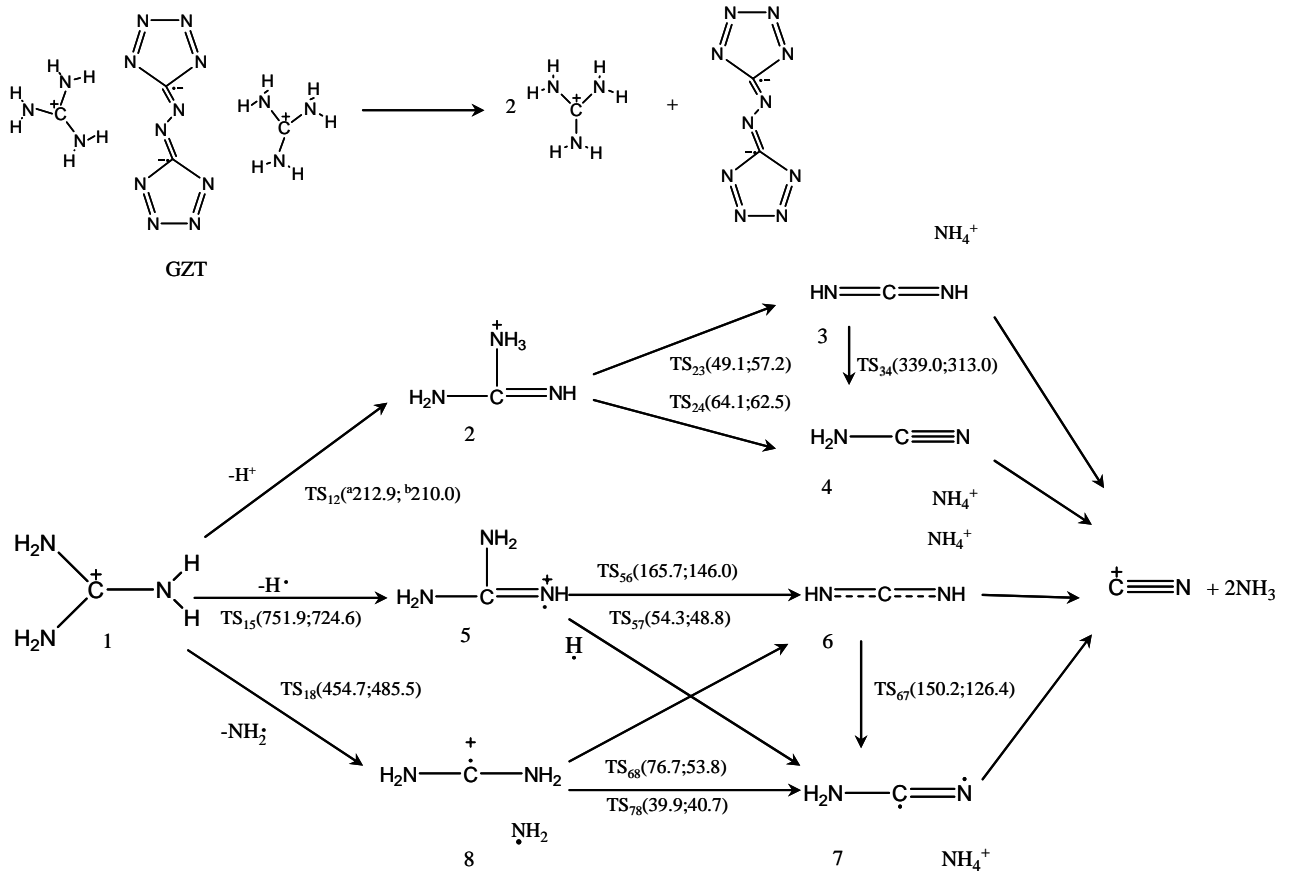


圖 4. GZT與胍陽離子之裂解路徑 (^aB3LYP/6-31G(d,p), ^bMP2/6-31(d,p)計算能量 in kJ/mol)。

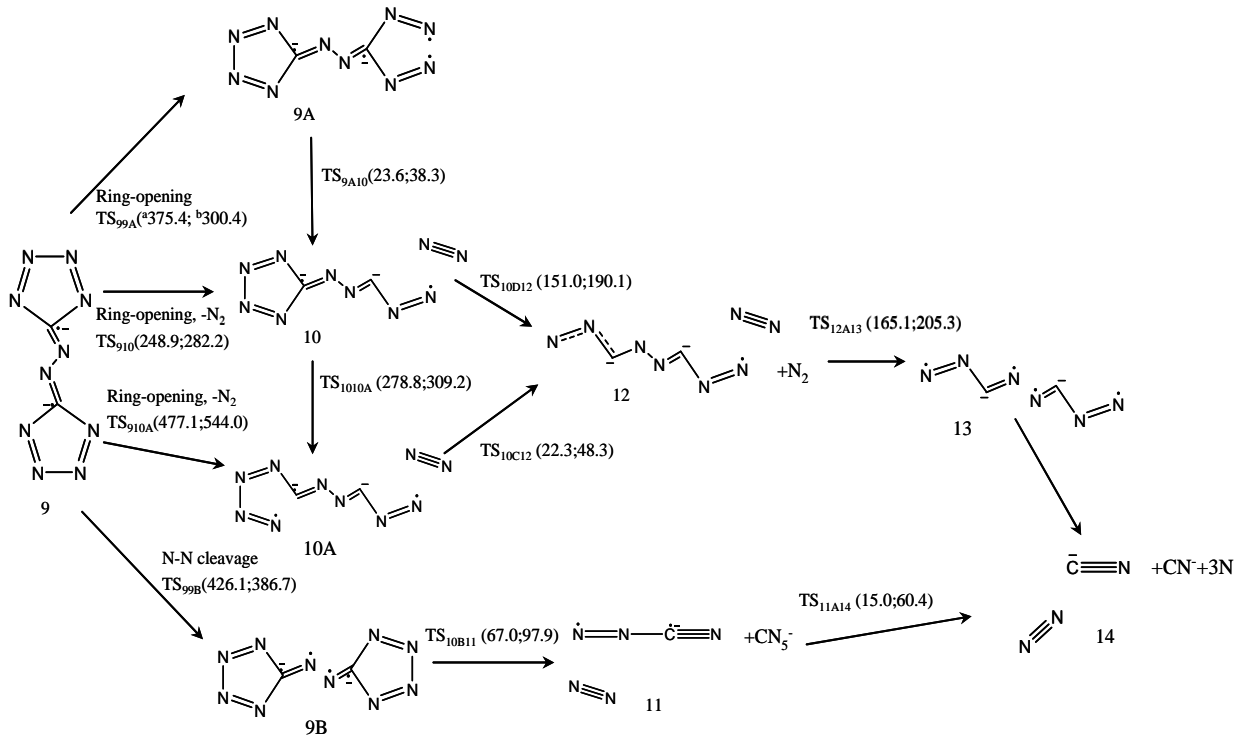


圖 5. 偶氮陰離子之裂解路徑 (^aB3LYP/6-31G(d,p), ^bHF/6-31(d)計算能量 in kJ/mol)。

四、結論

本文有關的研究旨在建立高能GZT分子的裂解反應路徑，正因以實驗的方式進行相同的工作，具有高度困難性致鮮為人探究。我們爰以理論模擬的方法，順利地研究完成了幾條合理的反應路徑描述。首先，密度函數理論與全始算之基底函數法，計算獲得14種關於胍陽離子與14種關於偶氮陰離子的穩定態裂解產物；另外搭配QST3過渡態模擬程序，也成功地獲取11種陽離子裂解反應過渡態及11種陰離子裂解反應過渡態。綜觀由相關反應物、過渡態與產物所建構而成的裂解路徑，經比較相關的活化能量，不難察覺GZT在經由初步分解為胍陽離子(G^+)與偶氮陰離子(ZT^{2-})之後，接續進行的陰、陽離子裂解過程中，攸關於 G^+ 陽離子以脫除 H^+ 陽離子((1)→(2)活化能約210 kJ/mol)，再以脫除 NH_4^+ 陽離子((2)→(3)活化能約50 kJ/mol)，最後形成 ^+CN 與 NH_3 的路徑所須克服的能障較低；另關於 ZT^{2-} 陰離子的裂解，則以進行單環解開同時脫除一分子 N_2 ((9)→(10)活化能約250 kJ/mol)，再行細部裂解成 $-CN$ 與 N_2 終產物((10)→(12)→(13)→(14))的路徑，所須克服的能障較低，提供為判斷裂解反應較易行經路徑的絕佳依據。

致謝

感謝國科會經費支持(NSC 95-2113-M-606-002)及財團法人國家電腦網路與計算中心之協助，使本研究得以順利完成。

參考文獻

- [1] Chen, C., Liu, M. H., Liu, C. W., "Theoretical study of the inter-ionic and inter-molecular hydrogen bonds constructed by GZT, ZT^{2-} ions and their relative derivatives" J. Mol. Struct. (Theochem) Vol.685, No.1-3, pp.163-174. 1. 2004.
- [2] Chen, C., Liu, M. H., Cheng, S. R., Wu, L. S., "Theoretical Study of the Inter-ionic Hydrogen Bonding in the GZT Molecular System" J. Chine. Chem. Soc., Vol.50, No.3B, pp.765-775, 2003.
- [3] Bucerius, K. M., Karlsruhe., Pfinztal., Engel, W., "Stable, Nitrogen-Rich Compound" Germany Patent DE4034645, 1990.
- [4] Bucerius, K. M., Karlsruhe., Wasmann, W. F., Pfinztal., Menke, K., Bruchsal., United States Patent 5198046, 1993.
- [5] Bucerius, K.M., Wasmann., W. F., Menke, K., "Pyrotechnical Compositions for the the Generation of Environmentally Safe, Nontoxic Gases" Germany Patent DE4108225, 1991.
- [6] Bucerius, K. M., Karlsruhe., Eisenreich, N., "Gas generating Mixture Containing Copper Diammine Dinitrate" United States Patent 56663524, 1997.
- [7] M. Bucerius, K., Schmid, H., Eisenreich, D. N., Engel, W., "Non-toxic gas- generating mixture with thermal-mechanical stability" E4442169, 1995
- [8] Bucerius, K. M., Eisenreich, N., Schmid, H., Engel, W., "Gas generating mixture" US5677510, 1997.
- [9] Bucerius, K. M., Schmid, H., "Gas-generating mixture" US5542998, 1996.
- [10] Bucerius, K. M., and Schmid, H., "Gas generating mixture" US5542999, 1996.
- [11] Liu, M. H., Chen, C., and Hong, Y. S., "Theoretical Study of the Unimolecular

- Decomposition Mechanisms of Energetic TNAD and TNAZ Explosives” *Int. J. Quant. Chem.* Vol.102, No.4, pp.398-408, 2005.
- [12] Liu, M. H., and Zheng, G. F., “Computational Study of Unimolecular decomposition Mechanism of RDX Explosive” *J. Theo. Comput. Chem.* Vol.6, No.2, pp.341-351, 2007.
- [13] Segal, B. G., “Chemistry Experiment and Theory” second edition p.492. 1989.
- [14] Sutcliffe, B. T., “The development of the idea of a chemical bond” *Int. J. Quant. Chem.* Vol. 58, No.6, p.645-655. 1996.
- [15] M.J. Frisch, et al. Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 1998.
- [16] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., “Development of the Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density” *Phys. Rev. B* 37, p.785-789, 1988.
- [17] Saebo, S., Almlöf, J., “Avoiding the integral storage bottleneck in LCAO calculations of electron correlation” *Chem. Phys. Lett.* Vol. 154, pp.83-92. 1989.
- [18] McWeeny, R., Dierksen, G., “Self-Consistent Perturbation Theory. II. Extension to Open Shells” *J. Chem. Phys.* Vol. 49, pp.4852-4856. 1968.
- [19] Peng, C., and Schlegel, H. B., “Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States” *Israel. J. Chem.* Vol.33, p.449-454. 1993.
- [20] Peng, C., Ayala, P. Y., Schlegel, H. B., Frisch, M. J., “Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States” *J. Comput. Chem.* Vol.17, pp.49-56. 1998.