

ANTA火藥分子異構物及其構形轉變過渡態之模擬研究

劉敏憲* 鄭根發 陳 成 洪耀勳

國防大學理工學院應用化學及材料科學系

摘 要

本研究運用Gaussian 03程式中，採用密度函數(DFT) B3LYP/6-311++G(3df,2pd)、B3LYP/6-311+G(2d,p), B3LYP/6-311G(d,p)、B3LYP/6-311+G(d,p)、B3LYP/6-31G(d,p)、ab initio MP2/6-311G(d,p)、MP2/6-31G(d,p)、HF/6-311+G(2d,p)及HF/6-31G(d,p)等9種計算方法。對ANTA(3-amino-5-nitro-1,2,4-2H-triazole, $C_2H_3N_5O_2$)火炸藥分子、異構物進行幾何優選、構形轉變過渡態及能量計算。比對運用上述各種方法之計算幾何與X-ray的實驗數值，計算標準差及相對標準差，並確認何種方法對於ANTA分子異構物幾何有較佳的計算結果，並提供選用之參考。另外，各分子異構物之構形轉變，歸納可依氫的轉移、-OH及-NO₂H內轉動三種方式進行，透過模擬過程，亦可瞭解有關的能量障礙。

關鍵詞：ANTA、火炸藥、異構物

Theoretic study on geometry and interconversion of ANTA isomers

Min-Hsien Liu *, Ken-Fa Cheng, Cheng Chen, Yaw-Shun Hong

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

Abstract

Density functional theory (DFT) B3LYP/6-311++G(3df,2pd), B3LYP/6-311+G(2d,p), B3LYP/6-311G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p), *ab initio* MP2/6-311G(d,p), MP2/6-31G(d,p), HF/6-311+G(2d,p) and HF/6-31G(d,p) calculation methods were used for geometrical optimization and interconversion transition states modeling of ANTA (3-amino-5-nitro-1,2,4-2H-triazole, $C_2H_3N_5O_2$) and its corresponding isomers. By comparing the standard deviation and the relative standard deviation, which were obtained from the calculated geometries and related X-ray experiment data. It can easily identify better calculation methods for which to be selected in calculating geometry of ANTA isomers. Furthermore, three ways of proton transfer, -OH internal rotation and -NO₂H internal rotation were found included in the interconversion process between ANTA isomers. The transition energy barrier were also computed from correspondent self-consistent field (SCF) energy of ANTA isomer and its transition state complex.

Keywords: ANTA, explosive, isomer.

一、前言

三唑是含有三個氮的五元環化合物，因體積小密度高，所以引起研究密度材料者高度的興趣，三唑的硝基、氨基衍生物中，以4-氨基-5-硝基1,2,3-三唑結構最為穩定能量最低，而3-硝基-5-氨基-1,2,4-三唑(ANTA)則是以1,2,4三唑衍生物結構最為穩定能量最低[1]。3-amino-5-nitro-1,2,4-2H-triazole (ANTA)是一種高能鈍感的固體炸藥，它有三種結構異構物分別為1H-ANTA、2H-ANTA及4H-ANTA，在氣相中的穩定性順序為2H-ANTA > 1H-ANTA > 4H-ANTA [2,3]，它的摩擦及撞擊敏感度均非常的低，可廣泛運用在發射藥上。雖然文獻有許多對ANTA分子結構計算的報告[4,5]，但是未見對其構形異構物、熱分佈及過渡態做深入的探討，也因而成為本文研究的重點。

二、計算

2.1 分子軌域計算

本研究利用Gaussian 03程式[6]，採用密度函數(DFT) B3LYP/6-311++G(3df,2pd)、B3LYP/6-311+G(2d,p)、B3LYP/6-311G(d,p)、B3LYP/6-311+G(d,p)、B3LYP/6-31G(d,p) [7,8]、ab initio MP2/6-311G(d,p)、MP2/6-31G(d,p) [9-12]、HF/6-311+G(2d,p)及HF/6-31G(d,p) [13]等9種計算方法，對2H-ANTA進行最佳化計算，獲得分子結構的各項數據，如鍵長、鍵角、雙面角等並與X-ray實驗值做比對[14,15]。並利用Gaussian 03 程式中最佳的B3LYP/6-31G(d,p)法，結合雙結構間(QST2, Quadratic synchronous transit)之座標建立程序來進行，尋求ANTA分子內轉動及氮的轉移過渡態結構。

2.2 標準差及相對標準差

運用統計公式求其標準差(SdD)及相對標準差(RSdD)，標準差 $=\sqrt{\sum (e - a^{calc})^2 / (n - 1)}$

；相對標準差 $=\sqrt{1/(n-1)\sum (e - a^{calc})^2 / e^2}$ ，其中e表示實驗值， a^{calc} 表示計算值，n是比較值的個數。

2.3 構形異構物熱分佈計算

採用最佳預測能力的B3LYP/6-31G(d,p)為基底函數的方法，利用波茲曼公式 $r_i = \exp(-\Delta G_i / RT)$ 及 $p_i = (r_i / \sum_j r_j) \times 100\%$ [16]，來計算ANTA分子在各種不同溫度之下的分佈(population)情形，藉此探討ANTA在不同溫度下各構形分子之存在比例，其中 P_i 是特定ANTA之構形異構物之相對含量比例值， ΔG_i 是吉伯士自由能之變化，是以穩定態 L_1 結構之 G_i 值為基準所算得各異構物相對於 L_1 之能差值，R為氣體常數，T是絕對溫度(K)。

三、結果與討論

3.1 計算方法比較

本研究利用Gaussian 03程式，採用上述等9種計算方法，對2H-ANTA進行最佳化計算，獲得分子結構的各項數據，如鍵長、鍵角、雙面角等與實驗值比對，計算標準差(SdD)及相對標準差(RSdD)。表1是鍵長的比較，以ab initio HF/6-31G(d,p)方法的相對標準差(RSdD)值最小為0.47，表2是鍵角及雙面角的比較，則以B3LYP/6-31G(d,p)方法的相對標準差(RSdD)值最小為0.25，整體計算而言以電子

表 1. 各種方法對 2H-ANTA 鍵長(Å)計算的比較

Bond	a	b	c	d	e	f	g	h	i	^j Obs.
N ₁ -N ₅	1.3572	1.3589	1.3602	1.3594	1.3616	1.3537	1.3583	1.3461	1.3466	1.3687
N ₁ -C ₂	1.3581	1.3591	1.3625	1.3625	1.3635	1.3587	1.3590	1.3351	1.3392	1.3499
C ₂ -N ₃	1.3179	1.3189	1.3203	1.3204	1.3237	1.3270	1.3298	1.2986	1.3014	1.3336
N ₃ -C ₄	1.3498	1.3516	1.3519	1.3520	1.3545	1.3514	1.3529	1.3411	1.3419	1.3439
C ₄ -N ₅	1.3086	1.3107	1.3116	1.3115	1.3170	1.3304	1.3344	1.2752	1.2801	1.3085
N ₄ -N ₇	1.4655	1.4642	1.4687	1.4690	1.4620	1.4589	1.4523	1.4556	1.4522	1.4467
N ₇ -O ₉	1.2174	1.2214	1.2202	1.2209	1.2275	1.2284	1.2415	1.1837	1.1900	1.2256
N ₇ -O ₈	1.2169	1.2209	1.2193	1.2202	1.2264	1.2285	1.2414	1.1827	1.1885	1.2205
C ₂ -N ₆	1.3663	1.3713	1.3700	1.3693	1.3721	1.3828	1.3826	1.3628	1.3599	1.3408
N ₆ -H ₁₁	1.0070	1.0100	1.0093	1.0093	1.0110	1.0117	1.0105	0.9958	0.9949	0.8819
N ₆ -H ₁₂	1.0080	1.0107	1.0099	1.0101	1.0114	1.0120	1.0108	0.9963	0.9957	0.8743
N ₁ -H ₁₀	1.0065	1.0084	1.0085	1.0090	1.0094	1.0101	1.0086	0.9918	0.9929	0.8437
^k SdD	0.13	0.14	0.14	0.14	0.15	0.16	0.16	0.07	0.07	
^l RSdD(%)	0.91	0.97	0.98	0.99	1.04	1.07	1.13	0.47	0.51	

^aB3LYP/6-311++G(3df,2pd), ^bB3LYP/6-311+G(2d,p), ^cB3LYP/6-311G(d,p), ^dB3LYP/6-311+G(d,p),

^eB3LYP/6-31G(d,p), ^fMP2/6-311G(d,p), ^gMP2/6-31G(d,p), ^hHF/6-311+G(2d,p), ⁱHF/6-31G(d,p) SCF results.

^jref.[14], ^kSdD=standard deviation calculated as $\sqrt{\sum (e - a^{calc})^2 / (n - 1)}$, ^lRSdD=Relative standard deviation calculated as $\sqrt{1 / (n - 1) \sum (e - a^{calc})^2 / e^2}$.

表 2. 各種方法對 2H-ANTA 鍵角及雙面角(度)計算的比較

Bond angle	a	b	c	d	e	f	g	h	i	Obs.
C ₂ -N ₆ -H ₁₁	117.60	116.64	116.98	117.51	116.65	113.87	114.23	116.07	117.22	120.09
C ₂ -N ₆ -H ₁₂	113.65	112.67	112.78	113.48	112.33	110.10	110.22	112.79	113.44	114.23
N ₅ -C ₄ -N ₇ -O ₉	1.86	1.60	1.40	2.24	1.26	3.30	3.40	1.79	1.97	-11.05
N ₃ -C ₄ -N ₇ -O ₈	2.18	2.07	1.80	2.58	1.73	3.91	4.33	2.21	2.37	-9.94
N ₁ -C ₂ -N ₆ -O ₁₁	-34.41	-38.83	-37.51	-35.85	-39.08	-50.36	-51.91	-37.64	-35.27	-18.62
N ₃ -C ₂ -N ₆ -O ₁₂	12.49	12.06	11.85	11.57	11.77	9.23	7.65	12.51	10.91	8.82
SdD	4.40	1.20	1.69	3.58	0.51	6.03	6.98	1.88	3.18	
RSdD(%)	2.16	0.59	0.83	1.76	0.25	2.96	3.42	0.92	1.6	

^aB3LYP/6-311++G(3df,2pd), ^bB3LYP/6-311+G(2d,p), ^cB3LYP/6-311G(d,p), ^dB3LYP/6-311+G(d,p),

^eB3LYP/6-31G(d,p), ^fMP2/6-311G(d,p), ^gMP2/6-31G(d,p), ^hHF/6-311+G(2d,p), ⁱHF/6-31G(d,p) SCF results.

相關的 B3LYP/6-31G(d,p)方法最佳。

3.2 結構異構物穩定態與相對能量計算

我們採用較佳且節省計算時間的方法 B3LYP/6-31G(d,p)，對 ANTA 結構異構物進行幾何優選，經計算獲得 21 個穩定態結構異構物，均接近平面結構如圖 1。根據結構官能基的不同區分為 A、B、C 及 D 等四種類型，相對能量比較如表 3。A₁ 的穩定態結構零點能 (Zero-point energy) 最低，D₈ 的穩定態結構零點能最高，比最穩定的 A₁ 高 212.1 kJ/mol。A₂ 與 A₃ 是 A₁ 的異構物保有完整的-NH₂ 及-NO₂ 基，而 A₂ 與 A₁ 結構相似僅是氫的位置相異，能量相近僅差 5.0 kJ/mol，與 A₃ 則相差 27.1 kJ/mol。B₁、B₂、B₄ 及 B₅ 保持有完整的-NH₂ 及-NO₂H 基，能量相當接近介於 76.6~90.3 kJ/mol 之間。C 類結構異構物保有完整的-NO 為 109.4 及 124.2 kJ/mol，C₄ 與 C₆ 結構相似，相對能量分別為 120.8 及 138.1 kJ/mol。D 類結構異構物 2 基，C₁ 與 C₂ 結構類似所以能量相近介於 55.7~56.3 kJ/mol 之間，C₃ 與 C₅ 結構相似，相對能量分別破壞了-NH₂ 及-NO₂ 基，D₁ 與 D₃ 結構相似，相對能量分別為 161.1 及 182.8 kJ/mol。D₂ 與 D₄ 結構相似，相對能量分別為 182.0 及 183.7 kJ/mol。D₅ 與 D₇ 結構相似，相對能量分別為 184.3 及 211.9 kJ/mol。D₆ 與 D₈ 結構相似，相對能量分別為 209.2 及 212.1 kJ/mol。而氫原子產生相斥現象，所以能量特別高，而氫原子距離較遠沒有產生相斥現象，所以能量介於 161.1~184.3 kJ/mol 之間。整體而言，密度函數方法計算而得之分子構形有關之能量數值，其趨勢大小，呈現一致的順序結果，同時也驗證選用計算方法之適切性。

3.3 偶極距

表 4 中 ANTA 的結構異構物以 A₂ 的偶極距 (dipole moment) 8.09 Debye 最大，觀察 A₂ 的結構得知-NO₂ 是拉電子基，而-NH₂ 是強的推電子基，所以導致 A₂ 在所有構形中具有較強的極性，因此偶極距最大。A₁ 及 A₃ 與 A₂ 的結構類似，保持有完整的-NO₂ 基與-NH₂ 基，但是 A₁ 結構中-NH₂ 基五環上的 H 是相反互拉電子，而偶極距減少，A₃ 結構中-NH₂ 基五環上的 H 是互相推電子，故偶極距僅略低於 A₂。而所有異構物中以 D₁ 的偶極距 0.27 Debye 最小，探究其原因為該結構-NO₂H 基已破壞-NO₂ 基的結構不再具有拉電子能力，而-NH 基與環上的 H 是互相推電子，導致極性最小偶極距亦低。

3.4 過渡態結構與能障

過渡態幾何優選是採用 B3LYP/6-31G(d,p) 方法及 QST2(QST3)程序來尋求。因 ANTA 分子的過渡態結構數量多，本研究僅針對該分子計算一個步驟的過渡態。計算結果獲得了 32 個過渡態結構，其中有 18 個氫轉移的過渡態，另外 14 個是分子內轉動過渡態，均經計算確認為僅見單一虛頻的過渡態物種。所有的過渡態物種如圖 2，TS_{xy} 在這裡定義介於 X_i 與 Y_j 之間過渡態 (能障) 如圖 3，所有的過渡態能量計算結果均列於表 5。

A₁ 可以藉由分子內氫轉移形成 A₂、B₁ 及 C₃，過渡態分別為 TS_{A1A2}、TS_{A1B1} 及 TS_{A1C3}，相對能量與能障分別為 219.5、118.0 及 294.7 kJ/mol。A₃ 可以行氫的轉移形成 C₁，過渡態為 TS_{A3C1}，相對能量為 262.1 kJ/mol，而能障為 235.0 kJ/mol。B₁ 可以行氫的轉移及-NO₂H 基的內轉動形成 D₂ 與 B₃，過渡態分別為 TS_{B1D2} 與 TS_{B1B3}，相對能量分別為 335.0 及 111.5 kJ/mol，而能障分別為 258.4 及 34.9 kJ/mol。B₂ 可以行氫的轉移形成 A₃ 及 D₁，過渡態分別為 TS_{B2A3}

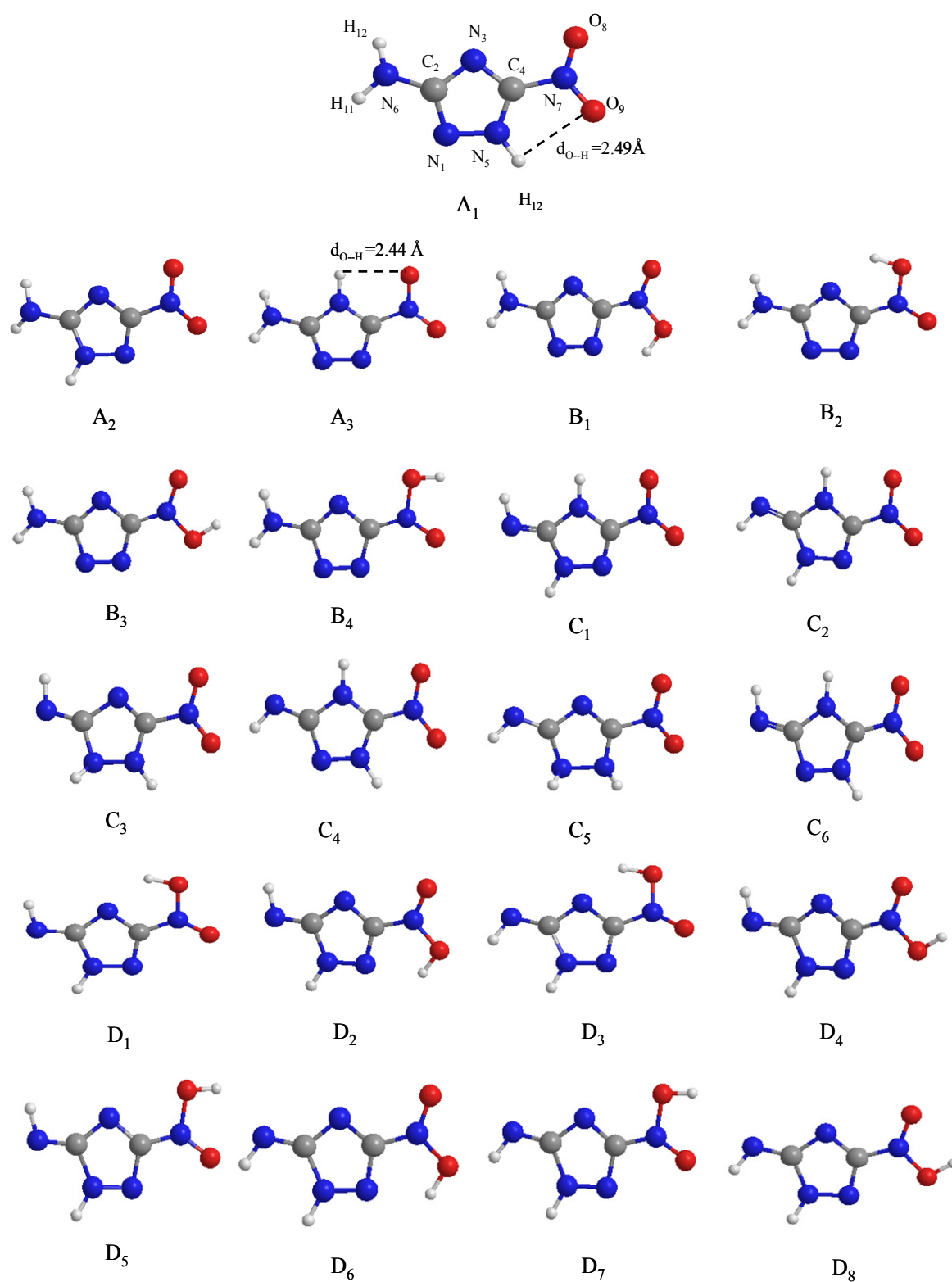


圖1 ANTA構形異構物的最適化幾何
(d_{O-H} 表示氫鍵距離，B3LYP/ 6-31G(d,p)計算結果)

表 3. ANTA 構形異構物的相對能量(kJ/mol)

Type	Form	ΔE_{SCF}	$\Delta U(0\text{K})^a$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
-NH ₂ and -NO ₂ groups	A ₁	-502.1088329	-502.029730	-502.021453	-502.061912
	A ₂	5.0	4.9	5.2	3.4
	A ₃	27.1	25.4	25.6	25.3
-NH ₂ group	B ₁	76.6	72.9	73.1	73.6
	B ₂	77.9	74.0	74.2	74.5
	B ₃	89.2	83.9	85.0	83.6
	B ₄	90.1	85.1	86.0	85.0
-NO ₂ group	C ₁	55.7	53.5	53.7	53.2
	C ₂	56.3	54.1	54.3	53.6
	C ₃	109.4	108.4	108.0	108.1
	C ₄	120.8	118.6	118.4	118.9
	C ₅	124.2	122.6	122.1	122.3
	C ₆	138.1	135.1	135.0	135.2
-NO ₂ H group	D ₁	161.1	157.4	156.5	158.6
	D ₂	182.0	177.2	176.9	177.9
	D ₃	182.8	177.5	176.8	178.6
	D ₄	183.7	178.3	178.5	178.2
	D ₅	184.3	179.8	179.5	180.2
	D ₆	209.2	202.8	202.7	203.3
	D ₇	211.9	205.7	205.7	205.9
	D ₈	212.1	205.0	205.4	204.6

Relative energies with respect to A₁ in kJ/mol. For A₁ the energies in au are given. B3LYP/6-31G(d,p) SCF results. ^aat 0K $H(0\text{K}) = G(0\text{K})$, 1au=2625.5 kJ/mol

及 TS_{B₂D₁}，相對能量分別為 208.2 及 321.8 kJ/mol，而能障分別為 41.5 及 243.9 kJ/mol。B₃ 可以行氫轉移形成 B₄ 及 D₄，過渡態分別為 TS_{B₃B₄} 及 TS_{B₃D₄}，相對能量分別為 205.6 與 336.6 kJ/mol，而能障分別為 116.4 及 247.5 kJ/mol。B₄ 可以行氫的內轉動及氫轉移形成 B₂ 與 D₅，過渡態分別為 TS_{B₄B₂} 與 TS_{B₄D₅}，相對能量分別為 115.8 與 337.2 kJ/mol，而能障分別為 25.5 及 247.1 kJ/mol。C₁ 可以行氫的轉移形成 C₆，過渡態為 TS_{C₁C₆}，相對能量為 338.1 kJ/mol，能障為 282.5 kJ/mol。C₂ 可以行氫的轉移及-NH 基的內轉動形成 C₄ 與 C₁，過渡態分別為 TS_{C₂C₄} 及 TS_{C₂C₁}，相對能量分別為 320.0 及 127.1 kJ/mol，能障分別為 263.6 及 70.8 kJ/mol。C₃ 可以行氫的轉移及-NH 基的內轉動形成 C₅ 與 D₂，過渡態分別為 TS_{C₃C₅} 與 TS_{C₃D₂}，相對能量分別為 235.5 與 255.5 kJ/mol，能障分別為 98.8 及 126.1 kJ/mol。C₄ 可以行-NH 基的內轉動形成 C₆，過渡態為 TS_{C₄C₆}，相對能量為 206.5 kJ/mol，能障為 85.6 kJ/mol。C₅ 可以行氫的轉移形成 D₆，過渡態為 TS_{C₅D₆}，相對能量為 234.5 kJ/mol，能障為 131.4 kJ/mol。D₁ 可以行氫的轉移形成 C₁，過渡態為 TS_{D₁C₁}，相對能量為 176.9 kJ/mol，能障為 15.7 kJ/mol。D₂ 可以行-OH 基及-NO₂H 基的內轉動形成 D₁ 與 D₄，過渡態分別為 TS_{D₂D₁} 及 TS_{D₂D₄}，相對能量為 300.1 及 205.5 kJ/mol，能障分別為 118.1 及 23.5 kJ/mol。

表 4. ANTA 構形異構物的偶極

Form	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
dipole moment	3.80	8.09	7.03	3.07	5.41	1.49	3.57	2.54	3.50	2.89	1.64
form	C ₅	C ₆	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇	D ₈	
dipole moment	5.40	1.23	0.27	4.20	2.80	3.90	2.33	6.61	3.65	5.84	

B3LYP/6-31G(d,p) method calculated results

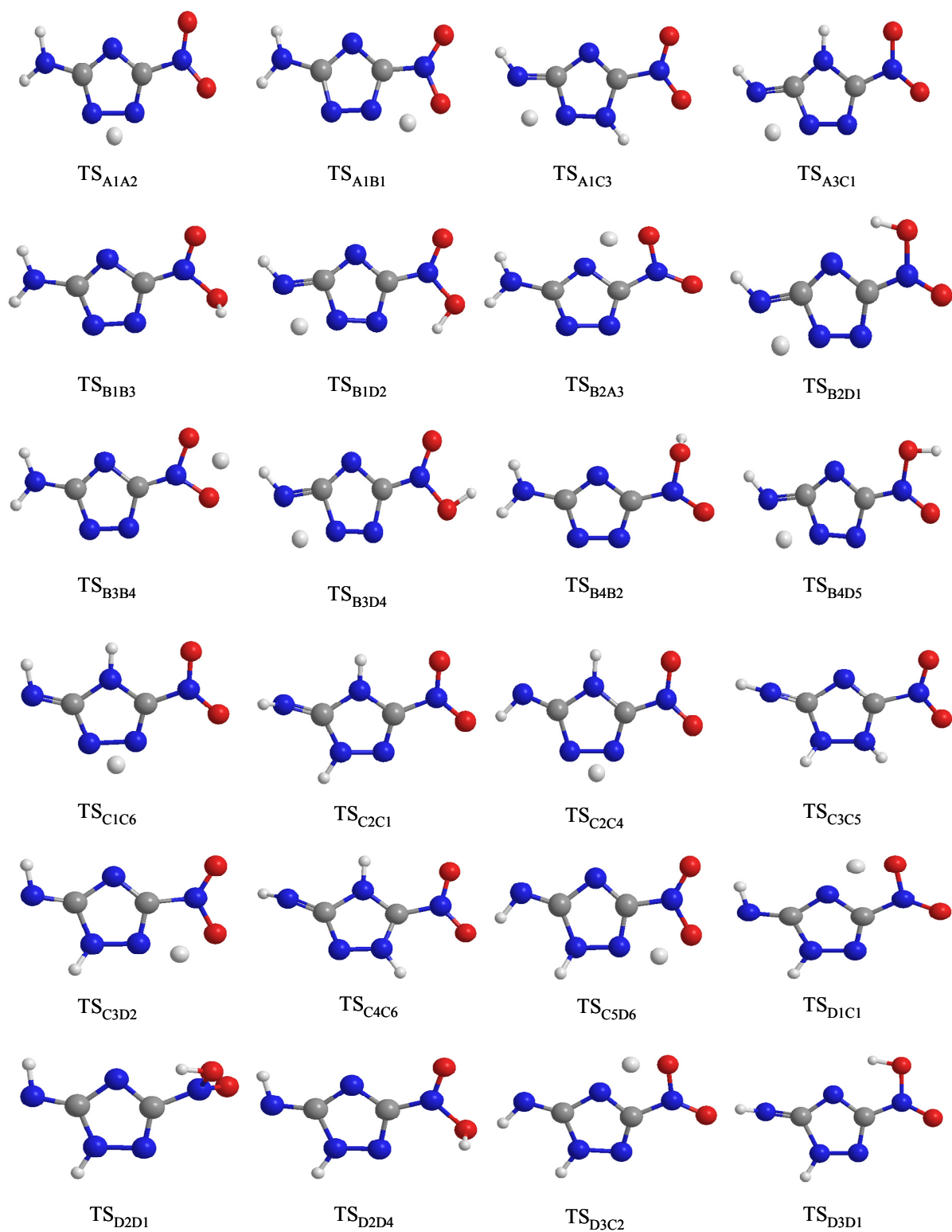


圖2 ANTA 構形異構物的過渡態結構

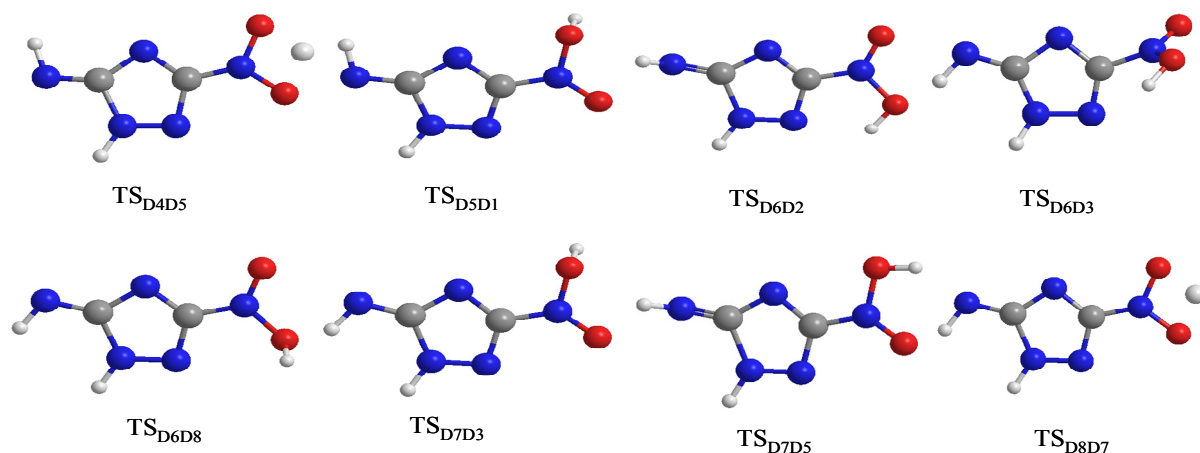


圖2 ANTA 構形異構物的過渡態結構(續)

D₃ 可以行氫的轉移及-NH 基的內轉動變成 C₂ 與 D₁，過渡態分別為 TS_{D3C2} 及 TS_{D3D1}，相對能量為 192.6 及 251.3 kJ/mol，能障分別為 9.8 及 68.8 kJ/mol。D₄ 可以行氫的轉移變成 D₅，過渡態為 TS_{D4D5}，相對能量為 305.9 kJ/mol，能障為 122.2 kJ/mol。D₅ 可以行-OH 基的內轉動變成 D₁，過渡態為 TS_{D5D1}，相對能量為 209.7 kJ/mol，能障為 25.4 kJ/mol。D₆ 可以行-NH、-NO₂H 及 -OH 基的內轉動形成 D₂、D₃ 與 D₈，過渡態分別為 TS_{D6D2}、TS_{D6D3} 及 TS_{D6D8}，相對能量分別為 118.0、313.5 及 274.9 kJ/mol，能障分別為 65.7、104.3 及 25.3 kJ/mol。D₇ 可以行-NH、及 -OH 基的內轉動形成 D₃ 與 D₅，過渡態分別為 TS_{D7D3} 及 TS_{D7D5}，相對能量為 237.4 及 279.0 kJ/mol，能障分別為 25.5 及 67.1 kJ/mol。

觀察構形互變的能障限制，發覺以氫的轉移能障有三種型式，分別是五環上的 H 互相轉移能障最高為 219.5~294.7 kJ/mol，次之為-NO₂ 上的氫互相轉移能障為 126.1~294.7 kJ/mol，最低的是-NO₂ 上的氫轉移到五環上的 N 能障為 9.8~45.1 kJ/mol。而分子內轉動亦有三種型式，所需能障最高的是-NO₂H 基 C-N 鍵的內轉動為 300.1~313.5 kJ/mol，其次是 H-N=C 基的 N=C 鍵的內轉動能障為 118.0~279.0 kJ/mol，

能障最低是-NO₂H 基的-OH 基的內轉動能障為 111.5~274.9 kJ/mol。

3.4 熱分佈分析

我們選用 B3LYP/6-31G(d,p)的方法，計算 ANTA 在 298、500、1000、1500 及 2000K 不同溫度下、各種異構物的焓(ΔH)、吉伯士自由能(ΔG)和熵(S)，研究發現溫度增高焓(ΔH)、自由能(ΔG)和熵(S)隨著增加，計算結果列於表 6。在室溫 298K 時，僅 A₁ 及 A₂ 的佔有熱分佈分別 80.3 及 19.7%，在 500K 時，A₁ 的熱分佈佔的比例增加至 93.3%，A₂ 則降至 6.5%，但是 A₃ 也佔有 0.2%，隨著溫度增高，各種構形分子的比例雖有增減，但仍以 A₁ 佔有最高的比例，印證 A₁ 為最穩定構形。

四、結 論

對於火炸藥分子的幾何及能量計算的探究，採用理論計算的方式可以節省實驗的資源，本文選用於研討 ANTA 高能火藥分子，得到相當不錯的成果。

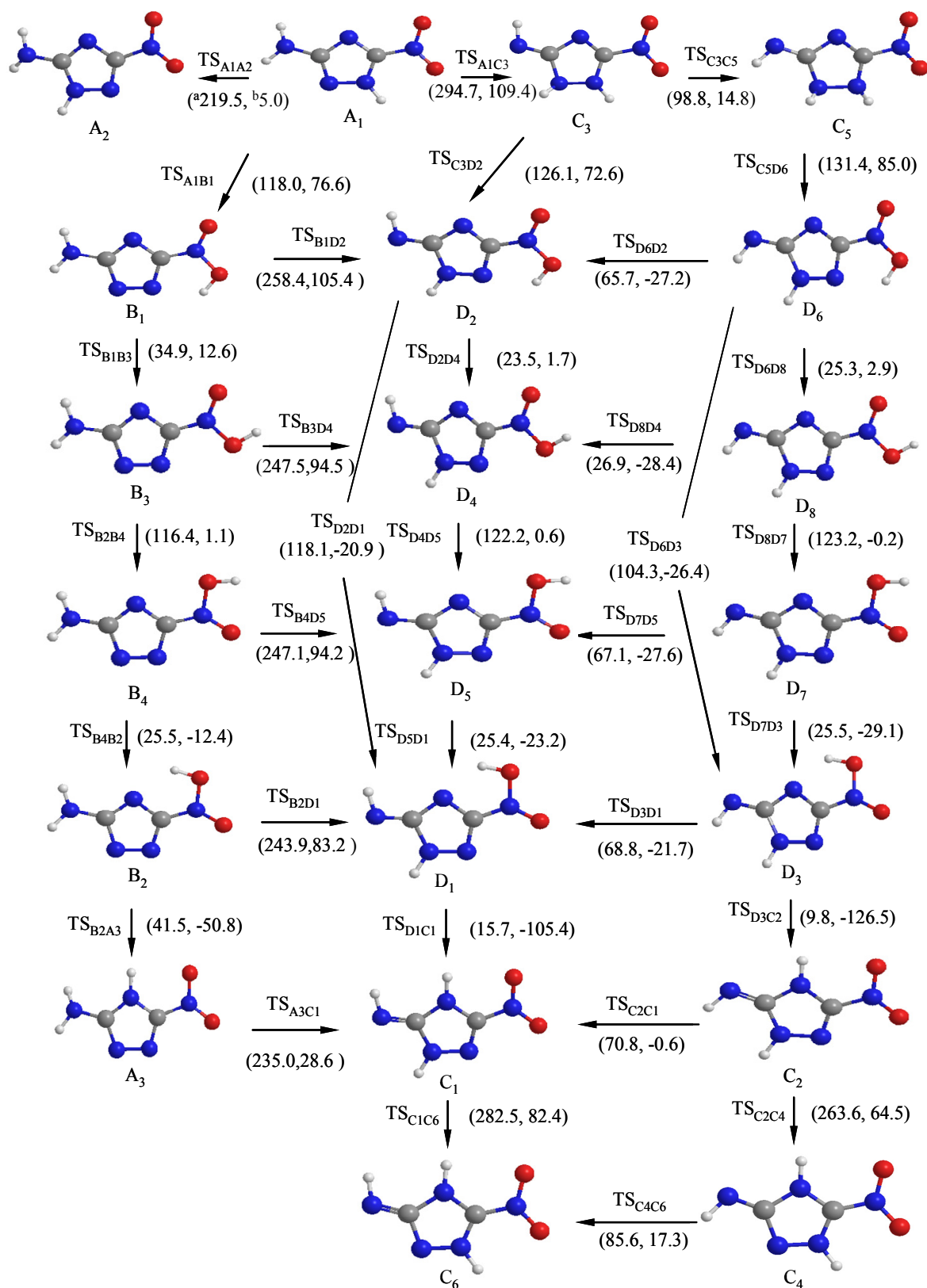


圖3. ANTA 構形的轉變及能障 (in kJ/mol). (a 能障, b 能差)

表 5. ANTA 過渡態的相對能量(kJ/mol)

Type	Form	ΔE_{SCF}	$\Delta U(0K)^a$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
Proton transfer	TS _{A1B1}	118.0	104.8	103.6	106.5
	TS _{D1C1}	176.9	163.0	161.3	164.9
	TS _{D3C2}	192.6	178.0	176.3	179.8
	TS _{B3B4}	205.6	188.2	189.0	186.2
	TS _{B2A3}	208.2	105.3	104.2	106.8
	TS _{A1A2}	219.5	203.0	203.1	201.6
	TS _{C5D6}	234.5	238.8	237.6	240.0
	TS _{C3D2}	255.5	219.6	218.5	220.7
	TS _{A3C1}	262.1	244.5	244.5	244.3
	TS _{A1C3}	294.7	278.6	277.7	279.0
	TS _{D4D5}	305.9	289.5	288.5	290.3
	TS _{C2C4}	320.0	302.1	301.7	302.1
	TS _{B2D1}	321.8	303.3	302.5	304.6
	TS _{B1D2}	335.0	315.6	315.1	316.5
	TS _{B3D4}	336.6	316.6	316.7	316.9
	TS _{B4D5}	337.2	317.8	317.5	318.4
Internal rotation	TS _{D8D7}	335.3	317.0	316.4	317.6
	TS _{C1C6}	338.1	319.4	319.1	319.4
	TS _{B1B3}	111.5	103.4	103.7	103.6
	TS _{B4B2}	115.8	107.6	107.7	107.9
	TS _{D6D2}	118.0	261.1	261.3	261.3
	TS _{C2C1}	127.1	119.7	119.3	119.8
	TS _{D2D4}	205.5	197.4	196.6	198.1
	TS _{C4C6}	206.5	196.9	196.6	197.0
	TS _{D5D1}	209.7	201.7	200.8	202.4
	TS _{C3C5}	235.5	198.7	199.3	197.5
	TS _{D7D3}	237.4	227.6	226.9	228.1
	TS _{D3D1}	251.3	239.3	238.8	240.2
	TS _{D6D8}	274.9	224.6	224.1	225.1
	TS _{D7D5}	279.0	264.1	265.3	263.0
	TS _{D2D1}	300.1	290.4	289.6	291.8
	TS _{D6D3}	313.5	303.1	302.5	304.0

Relative energies with respect to A₁ in kJ/mol. For A₁ the energies in au are given. B3LYP/6-31G(d,p) SCF results. ^aat 0K H(0K)=G(0K), 1au=2625.5 kJ/mol.

(1)對 ANTA 火藥計算結果獲得 21 個穩定態結構異構物，乃因 ANTA 分子五環上的 H 原子易於轉移，即顯示結構很容易產生互變，致使 ANTA 有許多的結構異構物而非非常穩定。由熱分佈分析探討得知，雖然 ANTA 有 21 個穩定態結構異構物，但是隨溫度增高仍然以 A₁ 所佔比例最多，其次為 A₂ 及 A₃，顯示 A₁ 的 ANTA 最為穩定。因此本研究對研發 ANTA 火藥最大貢獻，在於提供化學家進行 ANTA 相關合成研究時，就鈍感性及安全性之考量，可選擇以分子結構型態之產物為合成標的。

(2)選用密度函數理論之 B3LYP/6-31G(d,p)的方法進行目標分子的幾何優選，能獲得與實驗值相當接近的數值。

(3)ANTA 中的 A₁ 結構最為穩定，乃因 A₁ 的結構具有相當高的對稱性，並且有分子內的弱氫鍵存在；A₃ 的弱氫鍵(d_{O...H}=2.44 Å)雖然比 A₁(d_{O...H}=2.49 Å)還要大(圖 1)，但因氫原子的互相排斥，造成能量大於 A₁ 約 27.1 kJ/mol。而 A₂ 結構雖然無分子內氫鍵存在，卻是 A₁ 的互變異構體，所以能量僅高 A₁ 約 5.0 kJ/mol。

(4)分子內氫的轉移能障，一般都高於分子內轉動能障，但是以-NO₂H 上的氫轉移到五環上的 N 能障為 9.8~45.1 kJ/mol 能障比內轉動更低。而 ANTA 的分子內轉動又可分為三種形式，一種是-NO₂H 基-OH 鍵的內轉動，一種是-NO₂H 基 C-N 鍵的內轉動，另一種是 H-N=C-的內轉動三者能障介於 23.5~70.8 kJ/mol。

致 謝

感謝國科會經費支持(NSC 96-2113-M-606-MY2)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。

表 6. ANTA 構形異構物在不同溫度下的熱分佈

Form	T(K)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$S(\text{J/mol.K})$	$fi(\%)$
A ₁	298	-502.021453	-502.061912	85.15	80.3
	500	-502.010195	-502.092251	102.98	93.3
	1000	-501.971283	-502.188451	136.28	87.0
	1500	-501.925312	-502.306804	159.59	77.9
	2000	-501.876234	-502.441306	177.29	66.7
A ₂	298	5.2	3.4	86.59	19.7
	500	3.9	11.1	99.55	6.5
	1000	-0.6	20.0	131.34	7.9
	1500	-5.1	31.3	153.79	6.3
	2000	-9.5	44.1	170.89	4.7
A ₃	298	25.6	25.3	85.37	0
	500	25.8	25.1	103.32	0.2
	1000	26.2	24.2	136.73	4.7
	1500	26.4	23.2	160.09	12.1
	2000	26.5	22.2	177.81	17.6
B ₁	298	73.1	73.6	84.71	0
	500	73.7	73.8	102.91	0
	1000	74.6	73.5	136.53	0
	1500	75.1	72.9	159.95	0.2
	2000	75.4	72.1	177.69	0.9
B ₂	298	74.2	74.5	84.92	0
	500	74.9	74.5	103.15	0
	1000	75.9	73.7	136.78	0
	1500	76.4	72.5	160.20	0.2
	2000	76.7	71.2	177.95	0.9
B ₃	298	85.0	83.6	86.32	0
	500	86.2	82.2	104.88	0
	1000	87.7	77.6	138.70	0
	1500	88.3	72.3	162.13	0.2
	2000	88.5	67.0	179.87	1.2

Relative energies with respect to A₁ in kJ/mol. For A₁ the energies in au are given. 1au=2625.5 kJ/mol. B3LYP/6-31G(d,p) SCF results.

表 6. ANTA 構形異構物在不同溫度下的熱分佈(續)

Form	T(K)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$S(\text{J/mol.K})$	$fi(\%)$
B ₄	298	83.5	84.6	84.28	0
	500	83.1	85.5	101.85	0
	1000	80.5	88.7	134.32	0
	1500	77.0	93.5	156.95	0
	2000	73.1	99.6	174.12	0.2
C ₁	298	53.7	53.2	85.57	0
	500	54.0	52.7	103.56	0
	1000	54.5	51.3	137.05	0.2
	1500	54.8	49.6	160.43	1.5
	2000	55.0	47.8	178.16	3.8
C ₂	298	54.3	53.6	85.77	0
	500	54.6	53.0	103.78	0
	1000	55.2	51.0	137.27	0.2
	1500	55.5	48.9	160.65	1.6
	2000	55.7	46.7	178.37	4.0
C ₃	298	108.0	108.1	85.08	0
	500	107.6	108.3	102.67	0
	1000	107.6	109.0	135.94	0
	1500	107.8	109.6	159.30	0
	2000	108.1	110.2	177.04	0
C ₄	298	118.4	118.9	84.757	0
	500	118.4	119.2	102.60	0
	1000	118.9	119.8	136.07	0
	1500	119.3	120.1	159.47	0
	2000	119.6	120.4	177.21	0
C ₅	298	122.1	122.3	85.04	0
	500	121.8	122.5	102.64	0
	1000	121.8	123.3	135.93	0
	1500	122.1	123.9	159.31	0
	2000	122.4	124.4	177.05	0

Relative energies with respect to A₁ in kJ/mol. For A₁ the energies in au are given. 1au=2625.5 kJ/mol. B3LYP/6-31G(d,p) SCF results.

表 6. ANTA 構形異構物在不同溫度下的熱分佈(續)

Form	T(K)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$S(\text{J/mol.K})$	$fi(\%)$
C ₆	298	135.0	135.2	84.988	0
	500	135.1	135.3	102.91	0
	1000	135.8	135.1	136.44	0
	1500	136.3	134.7	159.86	0
	2000	136.7	134.1	177.60	0
D ₁	298	156.5	158.6	83.52	0
	500	156.5	160.0	101.28	0
	1000	157.1	163.4	134.76	0
	1500	157.7	166.4	158.22	0
	2000	158.3	169.2	176.00	0
D ₂	298	176.9	177.9	84.33	0
	500	177.3	178.5	102.42	0
	1000	178.5	179.1	136.13	0
	1500	179.3	179.3	159.60	0
	2000	179.8	179.2	177.37	0
D ₃	298	176.8	178.6	83.74	0
	500	176.9	179.8	101.61	0
	1000	177.8	182.3	135.18	0
	1500	178.6	184.4	158.67	0
	2000	179.3	186.2	176.47	0
D ₄	298	178.5	178.2	85.40	0
	500	179.2	177.8	103.62	0
	1000	180.6	175.9	137.40	0
	1500	181.4	173.3	160.87	0
	2000	181.9	170.6	178.64	0
D ₅	298	179.5	180.2	84.62	0
	500	180.0	180.6	102.71	0
	1000	181.2	180.6	136.43	0
	1500	182.0	180.1	159.89	0
	2000	182.5	179.4	177.66	0

Relative energies with respect to A₁ in kJ/mol. For A₁ the energies in au are given. 1au=2625.5 kJ/mol. B3LYP/6-31G(d,p) SCF results.

表 6. ANTA 構形異構物在不同溫度下的熱分佈(續)

Form	T(K)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$S(\text{J/mol.K})$	$fi(\%)$
D ₆	298	202.7	203.3	84.66	0
	500	203.4	203.5	102.92	0
	1000	205.0	203.0	136.76	0
	1500	205.9	201.7	160.27	0
	2000	206.6	200.2	178.05	0
D ₇	298	205.7	205.9	84.99	0
	500	206.5	205.9	103.27	0
	1000	208.1	204.5	137.13	0
	1500	209.1	202.5	160.64	0
	2000	209.7	200.2	178.42	0
D ₈	298	205.4	204.6	85.80	0
	500	206.4	203.8	104.22	0
	1000	208.3	200.4	138.14	0
	1500	209.2	196.3	161.66	0
	2000	209.8	191.9	179.44	0

Relative energies with respect to A₁ in kJ/mol. For A₁ the energies in au are given. 1au=2625.5 kJ/mol. B3LYP/6-31G(d,p) SCF results.

參考文獻

- [1] Lu, Y. L., Xiao, H. M., Gong, X. D., and Ju, X. H., "Density Functional Theory Study on Intermolecular Interactions of 1H-ANTA Dimer," Acta Chimica Sinica., Vol.64, No.19, pp.1954-1960, 2006.
- [2] Ji, G. F., Xiao, H. M., Dong, H. S., and Gong, X., "Theoretical Study on Intermolecular Interactions of 3-amino-5-nitro-1,2,4-2H-triazole," Acta Chim. Sinica., Vol.59, pp.895-905, 2001.
- [3] Xiao, H. M., and Ju, X. H., "Structure and Properties in Energetic Compounds, National Defense Industry Press," Beijing in

- Chinese, 2004.
- [4] Ciezak, A. J., and Trevino, S. F., "The inelastic neutron scattering spectra of α -3-amino-5-1,2,4-2H-triazole: Experiment and DFT calculations," Chemical Physics Letters, Vol.403, pp.329-333, 2005.
- [5] Sorescu, D. C., Bennet, C. M., and Thompson, D. L., " Theoretical Studies of the Structure, Tautomerism, and Vibrational Spectra of 3-Amino-5-nitro-1,2,4-triazole," J. Phys. Chem. A., Vol.102, pp.10348-10357, 1998.
- [6] Frisch, M. J., Trucks, G. W., and Pople, J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [7] Becke, A. D., "Density Functional Thermochemistry III . The role of exact Exchang," J. Chem. Phys., Vol.98, pp.5648-5660, 1993.
- [8] Frisch, M. A., Pople, John. A., and Binkley, J., "Self-consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets," J. Chem. Phys., Vol.80, pp.3265-3279, 1984.
- [9] Rauhut, G., and Pulay, P., "Transferable Scaling Factors for Density Functional Derived Vibrational Force Fields," J. Phys. Chem., Vol.99, pp.3093-3100, 1995.
- [10] Deng, L., Ziegler, T., "Combined Density Functional Theory and Intrinsic Reaction Coordinate Study on the Conrotatory Ring-Opening of Cyclobutene," J. Phys. Chem., Vol.99, pp.612-618, 1995.
- [11] Pai, S. V., Chabalowski, C. F.; and Rice, B. M., "Comparative Study of Nonlocal Density Functional Theory and *ab Initio* Methods: The Potential Energy Surface of *sym*-Triazine Reactions," J. Phys. Chem., Vol.100, pp.15368-15382. 1996.
- [12] Scott, A. P., and Radom, L., "Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors," J. Phys. Chem., Vol.100, pp.16502-16513, 1996.
- [13] Hehre, W., Radom, L., Schleyer, P. V. R., and Pople, J. A., "Ab Initio Molecular Orbital Theory," Wiley-Interscience: New York, 1986.
- [14] Garcia, E., Lee, K. Y., Acta Crystallogr., C48, "Structure of 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole, " pp.1682-1683, 1992.
- [15] Lee, K.Y., Gilardi, R., Hiskey, M. A., and Stine, J. R., "Crystal and molecular structure of 3-amino-5-nitro-1,2,4-2H-triazole," Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.418, pp.43-48, 1996.
- [16] Alberty, R. A., and Silbey, R. J., Physical Chemistry Second Edition Chapter 5, John Wiley Sons, Inc. New York, p.144, 1996.

劉敏憲等

ANTA 火藥分子異構物及其構形轉變過渡態之模擬研究