

文章编号: 1006-9941(2000)02-0063-04

二叠氮季戊二醇二硝酸酯的构象和 IR 谱的 密度泛函理论研究

王遵尧¹, 肖鹤鸣², 贡雪东²

(1. 盐城工学院化工系, 江苏 盐城 224003;

2. 南京理工大学化学系, 江苏 南京 210094)

摘要: 用 DFT-B3LYP 方法计算了二叠氮季戊二醇二硝酸酯 (PDADN) 处于四种构象下的分子几何构型、电子结构和红外光谱, 发现其中以—一个硝基取反式, 另一个硝基和二个叠氮基取顺式时最稳定。在红外光谱中, 硝基和叠氮基的理论计算吸收频率与实验数值具有良好的—一致性。

关键词: 二叠氮季戊二醇二硝酸酯 (PDADN); DFT 方法; 分子构型; 红外光谱

中图分类号: O613.61

文献标识码: A

1 引言

二叠氮季戊二醇二硝酸酯 (PDADN) 是一种低熔点新型含能化合物, 可用作塑料粘结炸药的增塑剂。Frankel^[1] 和王平^[2] 等对它进行了合成研究, 王晓川^[3] 等对其做了结构分析。我们曾用半经验分子轨道 AM1^[4] 方法对其四种构象进行了 SCF 计算, 得到它们的全优化几何构型以及各构型下的电子结构^[5]。

为了将理论计算建立在更为严格精确的基础上, 特别是要考虑电子相关效应对计算的影响, 本文运用密度泛函理论 (DFT)^[6,7] 中的杂化 B3LYP^[8,9] 方法对 PDADN 的构象和稳定性进行了再研究, 同时报道了经振动分析求得的红外光谱频率和强度。

2 计算方法和初始构型

运用 Hyper-Chem4.5 程序, 参照前文^[5] 结果, 首先输入 PDADN 分子的如下四种初始构象 (图 1): (I) 两个硝酸酯基和两个叠氮基都取反式; (II) 一个硝酸酯基和两个叠氮基取反式, 另一个硝酸酯基取顺式; (III) 一个硝酸酯基取反式, 另一个硝酸酯基和两个叠氮基取顺式; (IV) 两个硝酸酯基和一个叠氮基取反式, 另一个叠氮基取顺式。然后用分子力学 MM+ 方法初

步优化构型; 再用 Gaussian94^[10] 程序包中 DFT-B3LYP 方法, 在 3-21G* 基组^[11] 下对这些构型进行全优化, 经 SCF 计算求得各优化构型下的电子结构参数; 进行振动分析确认优化结果, 并求得红外光谱数据。

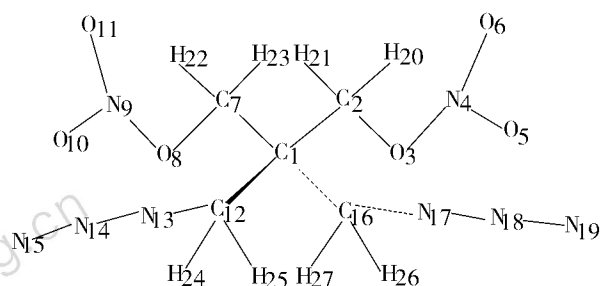


图 1 PDADN 的原子编号

Fig. 1 Atom numbering of PDADN

3 结果和讨论

3.1 几何构型和各原子上的净电荷

B3LYP 方法计算所得的 PDADN 的四种构象和电子结构等参数列于表 1 和表 2。从表 1 可见, B3LYP 优化得到的四种构象中, 各相应位置上的键长差异很小。在相应键角中, $\angle C1C2O3$ 、 $\angle C1C7O8$ 、 $\angle C1C12N13$ 和 $\angle C1C16N17$ 差异较大, 如构象 I 和 IV 的键角 $\angle C1C2O3$ 为 106° 左右, 而构象 II 和 III 的键角 $\angle C1C2O3$ 为 110° , 这是由于硝酸酯基分别取反式和顺式引起不同的排斥作用, 使之分别偏离正四面体构型的键角 ($109^\circ 28'$)。

收稿日期: 2000-01-24; 修回日期: 2000-04-10

作者简介: 王遵尧 (1963 -), 男, 副教授, 江苏盐城人, 从事材料学研究。

表1 B3LYP 计算所得 PDADN 在四种构象下的优化参数和各原子上的净电荷

Table 1 Optimized parameters and the net charges of each atom of four PDADN conformations by B3LYP method

键长/nm	I	II	III	IV	键角/(°)	I	II	III	IV
C2 - C1	0.1573	0.1574	0.1576	0.1573	∠C1C2O3	105.8	110.0	110.0	106.0
O3 - C2	0.1486	0.1481	0.1481	0.1486	∠C2O3N4	107.3	107.4	107.5	107.4
N4 - O3	0.1538	0.1551	0.1550	0.1540	∠O3N4O5	111.7	111.2	118.6	111.6
O5 - N4	0.1304	0.1302	0.1310	0.1304	∠O3N4O6	117.5	118.5	111.2	117.5
O6 - N4	0.1307	0.1309	0.1303	0.1307	∠C2C1C7	108.0	108.2	108.1	108.0
C7 - C1	0.1573	0.1574	0.1572	0.1573	∠C1C7O8	105.8	110.0	105.9	105.8
O8 - C7	0.1486	0.1481	0.1487	0.1486	∠C7O8N9	107.3	107.4	107.4	107.3
N9 - O8	0.1538	0.1551	0.1537	0.1538	∠O8N9O10	111.7	111.2	111.7	111.7
O10 - N9	0.1304	0.1302	0.1304	0.1304	∠O8N9O11	117.5	118.5	117.5	117.5
O11 - N9	0.1307	0.1309	0.1307	0.1307	∠C2C1C12	110.0	110.9	110.4	111.3
C12 - C1	0.1572	0.1581	0.1570	0.1581	∠C1C12N13	106.9	112.9	107.1	112.4
N13 - C12	0.1551	0.1547	0.1551	0.1547	∠C12N13N14	108.1	109.3	108.1	109.1
N14 - N13	0.1335	0.1338	0.1335	0.1338	∠N13N14N15	165.9	164.7	165.9	164.8
N15 - N14	0.1219	0.1220	0.1219	0.1220	∠C2C1C16	110.0	109.0	109.7	109.5
C16 - C1	0.1572	0.1581	0.1572	0.1572	∠C1C16N17	106.9	112.9	106.9	107.0
N17 - C16	0.1551	0.1547	0.1552	0.1552	∠C16N17N18	108.1	109.3	108.2	108.1
N18 - N17	0.1335	0.1338	0.1335	0.1335	∠N17N18N19	165.9	164.7	166.0	166.0
N19 - N18	0.1219	0.1220	0.1219	0.1219	∠C1C2H20	109.8	111.0	109.5	109.5
H20 - C2	0.1111	0.1115	0.1110	0.1111	∠C1C2H21	109.8	110.4	111.3	110.5
H21 - C2	0.1111	0.1115	0.1114	0.1111	∠C1C7H22	109.8	111.0	109.8	109.8
H22 - C7	0.1111	0.1917	0.1111	0.1111	∠C1C7H23	109.8	110.4	109.9	110.0
H23 - C7	0.1111	0.1110	0.1111	0.1111	∠C1C12H24	109.5	108.6	109.6	108.3
H24 - C12	0.1109	0.1107	0.1108	0.1107	∠C1C12H25	109.5	109.7	109.4	109.0
H25 - C12	0.1109	0.1107	0.1109	0.1107	∠C1C16H26	109.5	108.6	109.5	109.5
H26 - C16	0.1109	0.1107	0.1109	0.1109	∠C1C16H27	109.5	109.7	109.8	109.6
H27 - C16	0.1109	0.1107	0.1109	0.1108					
二面角/(°)	I	II	III	IV	净电荷	I	II	III	IV
∠C1C2O3N4	179.8	-122.7	121.4	188.0	1 C	0.0363	0.0241	0.0339	0.0325
∠H20C2O3N4	-60.9	-2.3	-118.6	-53.0	2 C	-0.0570	-0.0742	-0.0703	-0.0610
∠H21C2O3N4	60.6	116.0	0.6	67.9	3 O	-0.1008	-0.0998	-0.0973	-0.1032
∠C2O3N4O5	-179.9	-181.9	2.7	-180.4	4 N	0.1455	0.1470	0.1448	0.1459
∠C2O3N4O6	0.0	-2.5	-177.8	-0.4	5 O	-0.0939	-0.0848	-0.0973	-0.0908
∠C12C1C2O3	-59.8	-55.3	-58.5	-54.2	6 O	-0.1055	-0.0950	-0.0872	-0.1038
∠C16C1C2O3	59.8	62.6	60.7	65.2	7 C	-0.0570	-0.0742	-0.0575	-0.0568
∠C1C7O8N9	-180.0	-122.7	179.3	-178.3	8 O	-0.1008	-0.0998	-0.1009	-0.0998
∠H22C7O8N9	-60.9	-2.3	-61.4	-59.2	9 N	0.1455	0.1470	0.1451	0.1461
∠H23C7O8N9	60.7	116.0	60.1	62.2	10 O	-0.0939	-0.0848	-0.0948	-0.0930
∠C7O8N9O11	0.0	-2.5	-0.0	0.0	11 O	-0.1055	-0.0950	-0.1063	-0.1057
∠C2C1C12H25	60.4	59.3	59.9	62.4	12 C	-0.0714	-0.0748	-0.0726	-0.0734
∠C7C1C12H25	-180.5	-181.0	-180.6	-177.9	13 N	-0.1446	-0.1398	-0.1443	-0.1385
∠H25C12C1C16	-60.0	-60.5	-60.2	-57.8	14 N	0.0326	0.0295	0.0322	0.0302
∠N14N13C12C1	-179.9	91.1	182.7	92.9	15 N	-0.0227	-0.0237	-0.0227	-0.0233
∠N14N13C12H24	-60.6	-150.8	-57.7	210.3	16 C	-0.0714	-0.0748	-0.0716	-0.0715
∠N14N13C12H25	60.7	-33.1	63.5	-31.3	17 N	-0.1446	-0.1398	-0.1447	-0.1453
∠N15N14N13C12	179.9	174.4	179.7	174.4	18 N	0.0326	0.0295	0.0323	0.0327
∠N17C16C1C2	59.4	53.6	59.4	58.9	19 N	-0.0227	-0.0237	-0.0239	-0.0221
∠N17C16C1C7	-59.5	-66.0	-59.4	-59.7	20 H	0.1017	0.1162	0.0987	0.1070
∠H26C16C1C2	-60.5	-61.9	-60.4	-60.9	21 H	0.1018	0.0886	0.1168	0.0915
∠H26C16C1C12	60.0	58.5	60.1	60.4	22 H	0.1018	0.1162	0.1015	0.1001
∠H27C16C1C7	60.4	59.3	60.5	60.2	23 H	0.1018	0.0886	0.1010	0.1008
∠H27C16C1C12	-60.0	-60.4	-59.9	-59.5	24 H	0.0980	0.1007	0.0979	0.1064
∠N18N17C16C1	180.0	91.2	-180.1	-180.7	25 H	0.0980	0.0980	0.0940	0.0991
∠N18N17C16H26	-60.6	-150.8	-60.8	-61.4	26 H	0.0980	0.1007	0.0957	0.0970
∠N18N17C16H27	60.7	-33.1	60.3	59.8	27 H	0.0980	0.0980	0.0973	0.0992

比较四个构象中二面角的数值可见,差异最大的是 $\angle C1C2O3N4$ 、 $\angle C1C7O8N9$ 、 $\angle N14N13C12C1$ 和 $\angle N18N17C16C1$,这也是由于四种构象中取代基的取向不同所致。

从表 1 可见,PDADN 分子的四种构象中各相应位置上的原子净电荷很相近,其中中心碳原子(C1)带正电(0.036 3),其它四个碳原子带负电(-0.071 4),氢原子都带正电。二个硝酸酯基均带负电,其中三个氧原子带负电,氮原子带正电;整个叠氮基也带负电,其中与碳原子相连的氮原子和末端氮原子带负电,中间的氮原子带正电。

与文献[5]计算结果比较可见,B3LYP 和 AM1 的计算键长基本接近,键角和二面角存在一些差异。

3.2 分子总能量和稳定性

B3LYP 计算得到的 PDADN 的四种构象的总能量、核核排斥能和偶极矩见表 2。分子总能量从小到大的顺序为 III < II < I < IV,稳定次序为 III > II > I > IV,即 III 最稳定,IV 相对不稳定。文献[5]AM1 给出的稳定性次序为 III > IV > I > II,虽然也是 III 最稳定,但其它构象的稳定性排序与 DFT 结果不一致。可见作为半经验方法,AM1 有较大近似性,而 B3LYP 计算考虑了电子相关效应,其精确可靠程度很高。构象 I 的核核排斥能最小,说明各基团都取反式时能相互远离,排斥作用就小。构象 II 的偶极矩最小,说明构象 II 的对称性较高,其基团取向使分子的极性最小。

表 2 B3LYP 计算所得四种构象下的总能量、核核排斥能和偶极矩

Table 2 Total energies, nuclear repulsion energies and dipole moments of four PDADN conformations calculated by B3LYP

构型	总能量 / $10^6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	核核排斥能 /keV	偶极矩 / $10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
I	-2.8084545	38.833	1.1312
II	-2.8084571	40.310	0.5805
III	-2.8084580	39.252	1.1221
IV	-2.8084520	39.361	1.1517

3.3 振动分析

对 B3LYP 方法计算所得 PDADN 四种构象进行振动分析,均未发现负振动频率,证明它们均为位能面上的极小点,是相对较稳定的构象。从每个振动频率对应的振动方向和折合质量对所得红外光谱的有关参数振动频率、力常数、红外强度和折合质量等进行分析后,得到各个振动频率的归属。表 3 列出了四个构象在 $300 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 区间内的主要吸收峰及振动强度和振动方式。从表 3 可见,取代基的空间取向不同使其振动频率略有差异,比如 $-\text{ONO}_2$ 的面外弯曲,构象 I、IV 与 II、III 相差 50 cm^{-1} ,构象 II 中硝基的不对称剪切与其它构象相差 5 cm^{-1} 左右,对称剪切与其它构象相差 13 cm^{-1} 左右。

表 3 PDADN 四种构象的 IR 数据

Table 3 IR data of four PDADN conformations

基团(或键)	I		II		III		IV		振动方式
	频率 / cm^{-1}	强度 / $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	频率 / cm^{-1}	强度 / $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	频率 / cm^{-1}	强度 / $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	频率 / cm^{-1}	强度 / $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	
$-\text{N}_3$	402	5.35	399	4.71	402	4.61	389	2.86	弯曲
$-\text{NO}_2$	539	5.88	532	2.85	539	3.00	538	0.13	对称摆动
$-\text{ONO}_2$	898	158.06	842	213.91	841	63.94	897	135.92	面外弯曲
C-O	1111	44.12	1086	114.01	1101	67.75	1112	49.81	伸缩
C-H	1163	6.23	1196	33.75	11.60	15.23	12.56	17.65	摆动
$-\text{NO}_2$	1264	127.28	1250	193.22	1263	144.95	1263	293.35	对称伸缩
C-H	1332	4.78	1323	60.67	1320	41.62	1310	39.22	摆动
C-C	1458	41.09	1452	4.52	1440	18.93	1450	24.00	扭曲
C-H	1613	17.54	1606	21.30	1610	11.35	1610	9.65	摆动
$-\text{NO}_2$	1665	47.87	1669	34.96	1663	29.56	1664	16.05	剪切
N-N	2079	107.10	2066	136.42	2078	98.64	2067	70.17	伸缩
C-H	3284	4.78	3251	52.06	3257	23.28	3282	4.82	伸缩
C-H	3297	0.78	3373	2.18	3381	8.22	3390	0.42	伸缩

实验测定的 PDADN 的红外光谱中^[3], 叠氮基的不对称伸缩振动为 $2\ 111\ \text{cm}^{-1}$, 硝基的不对称伸缩振动为 $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$, 对称伸缩振动为 $1\ 278\ \text{cm}^{-1}$ 。从表 3 可见, B3LYP 计算得到的四个构象的叠氮基的不对称伸缩振动为 $2\ 066 \sim 2\ 079\ \text{cm}^{-1}$, 强度为 $70.17 \sim 136.42\ \text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。硝基的不对称伸缩振动为 $1\ 663 \sim 1\ 669\ \text{cm}^{-1}$, 强度为 $16.05 \sim 47.87\ \text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$, 对称伸缩振动为 $1\ 250 \sim 1\ 264\ \text{cm}^{-1}$, 强度为 $127.28 \sim 293.35\ \text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可见, 在未经校正的情况下, 计算值与实验值也具有良好的一致性。

4 结 论

通过 DFT-B3LYP 全优化计算 PDADN 的四个构象, 发现构象 III (一个硝酸酯基取反式, 另一个硝酸酯基和两个叠氮基取顺式) 较为稳定, 构象 IV (两个硝酸酯基和一个叠氮基取反式, 另一个叠氮基取顺式) 较不稳定。构象 I (两个硝酸酯基和两个叠氮基都取反式) 的核核排斥能最小。各构象中对应原子所带电荷很接近, 其中中心碳原子都带正电, 其它碳原子带负电, 氢原子带正电, 硝酸酯基和叠氮基都带负电。振动分析表明, 优化得到的四个构象都较稳定, 硝基和叠氮基的红外特征吸收峰与实验值具有良好的一致性。

参考文献:

[1] Frankel M B. Azido derivatives of pentaerythritol [P].

USP 4683086, 1987.

- [2] 王平, 李顺秀, 黄悦, 李常青. 二叠氮季戊二醇二硝酸酯的研究[J]. 含能材料, 1994, 2(3): 29-35.
- [3] 王晓川, 王照明, 黄悦, 李常青. 二叠氮季戊二醇二硝酸酯的结构分析[J]. 含能材料, 1995, 3(1): 39-43.
- [4] Dewar Michael J S. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model [J]. J. Amer. Chem. Soc., 1985, 107: 3902.
- [5] 王遵尧, 贡雪东, 肖鹤鸣. 二叠氮季戊二醇二硝酸酯的 AM1 分子轨道研究[J]. 含能材料, 1996, 4(4): 157-162.
- [6] Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Phys. Rev. B., 1964, 136: 864.
- [7] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Phys. Rev. A., 1965, 140: 1133.
- [8] Becke A D. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction[J]. J. Chem. Phys., 1992, 97: 9173.
- [9] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Phys. Rev. B, 1988, 37: 785.
- [10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 94, Revision E. 1, Pittsburgh PA, Gaussian, Inc., 1995.
- [11] Hahre W J, Radom L, Schleyer P V R, et al. Ab Initio Molecular Orbital Theory [M]. New York: Wiley, 1986.

A Study on the Conformations and IR Spectra of Pentaerythritol Diazido Dinitrate by Density Functional Theory

WANG Zun-yao¹, XIAO He-ming², GONG Xue-dong²

(1. Department of Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003, China;

2. Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The molecular geometries, electronic structures and IR spectra at the four conformations of pentaerythritol diazido dinitrate have been calculated by means of DFT-B3LYP method. Among the four conformations, the one with structure of one $-\text{NO}_2$ group at *cis*-position and other $-\text{NO}_2$ group and two $-\text{N}_3$ groups at *trans*-position is the most stable. The calculated absorbed frequencies of $-\text{NO}_2$ groups and $-\text{N}_3$ groups in IR spectra are good consonant with the corresponding experimental.

Key words: pentaerythritol diazido dinitrate (PDADN); DFT method; molecular geometry; IR spectrum