

文章编号: 1006-9941(2007)04-0363-04

UDMH 分子结构的计算研究

李正莉, 王焯军, 张有智

(第二炮兵工程学院 503 室, 陕西 西安 710025)

摘要: 为了从分子水平上了解 1,1-二甲基肼(UDMH)的结构,分别采用 RHF、DFT/B3LYP 和 MP2 等量子化学方法对 1,1-二甲基肼进行了几何结构全优化,获得了各种基组水平上的平衡几何构型。与实验测定的几何参数进行对比表明,理论计算的几何结构参数中,除 C—N—N—H 二面角和 C—H 键长明显低于实验值外,其他参数都与实验值非常吻合。计算结果表明,UDMH 分子为交叉式结构,N—N 键长约 0.143 nm,C—N 键长约 0.147 nm,沿 C—N—N—H 的二面角约为 86°。在 6-31G 基组水平上即可达到足够的计算精度。

关键词: 结构化学;1,1-二甲基肼;分子结构;基组

中图分类号: TJ55 ;O626

文献标识码: A

1 引言

1,1-二甲基肼也叫偏二甲基肼(unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH),是一种性能优良的液体火箭燃料,广泛用于航天领域。它同时也是一种高毒性化合物,UDMH 的一系列氧化产物甚至比它本身的毒性更强^[1,2]。因此关于 UDMH 废气、废液的处理及其环境影响被高度关注^[3-5]。但目前相关领域的研究内容都是基于用化学方法分析 UDMH 分解产物的组成^[6-8],从分子水平上研究反应机理的文献鲜有报道。本研究采用量子化学方法计算 1,1-二甲基肼的几何结构,并研究了各种基组水平对优化结果的影响,为从微观结构了解 UDMH 的性质提供参考。

2 计算模型及方法

采用 Gaussian 03^[9] 程序包,分别采用 RHF(restricted Hartree-Fock)、DFT(density functional theory)和 MP2(Møller-Plesset)方法,在不同的基组水平上对 UDMH 进行几何构型全优化和量子力学计算,其他参数使用程序默认值。其中,DFT 计算采用应用广泛的杂化函数 B3LYP 方法。频率计算表明所有优化构型均无虚频。全部计算均在方正 Pentium IV 微机上进行。

3 结果与讨论

3.1 UDMH 的几何结构

分别采用 RHF、DFT 和 MP2 方法对 UDMH 分子

进行几何构型优化,所得的平衡几何构型非常一致,均为如图 1 所示的交叉式构型。而 3 种方法所得构型的主要几何参数略有差别,结果见表 1。

3.1.1 键长

由表 1 可以看出,在 6-31G 和 6-311G 基组水平上,采用密度泛函方法中的 B3LYP 杂化方法所得的计算结果与实验值吻合得最好,二级微扰方法 MP2 的计算结果也与实验值很接近,而 RHF 的计算结果与实验值的偏差最大。这主要是由于 HF 方法采用了单电子近似模型,即假设一个电子在原子核与其他电子形成的平均势场中独立运动,该假设未考虑电子间的瞬时相关性,从而引起几何结构的计算结果与实验值相差较大。

根据表 1 将 RHF、DFT/B3LYP 和 MP2 这 3 种方法在 6-311G 基组上计算的 4 种键长分别取平均值后,与实验值的误差见表 2。

由表 2 可以看出,对于 UDMH 分子中 4 种键长的计算,RHF 的相对误差均大于其他两种方法。由于 MP2 和 B3LYP 方法考虑了相关能效应,可以明显减小键长计算结果的相对误差,但是这两种方法对 C—H

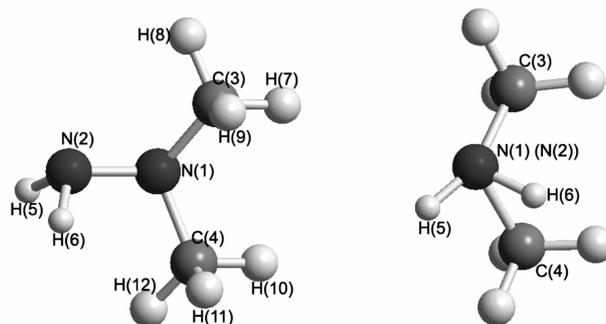


图 1 UDMH 的分子结构

Fig. 1 Molecule structure of UDMH and number of atoms

收稿日期: 2007-02-08; 修回日期: 2007-05-11

作者简介: 李正莉(1971-),女,博士研究生,主要研究方向特种燃料检测与防护。e-mail: rainvvv@163.com

表1 UDMH分子的几何构型优化结果

Table 1 Calculated structure parameters of 1,1-dimethylhydrazine

	6-31G			6-311G			experimental values ^[10]
	RHF	MP2	B3LYP	RHF	MP2	B3LYP	
bond length /10 ⁻¹ nm	N1—N2	1.4068	1.4523	1.4271	1.4106	1.4482	1.436
	N1—C3	1.4539	1.4826	1.4685	1.4551	1.479	1.469
	N1—C4	1.4525	1.4793	1.4665	1.4538	1.4762	1.469
	N2—H5	0.9942	1.0165	1.0127	0.9934	1.0127	1.023
	N2—H6	1.0008	1.0270	1.0236	1.0006	1.0239	1.023
	C3—H7	1.0816	1.0965	1.0942	1.0795	1.0923	1.118
	C3—H8	1.0816	1.0968	1.0945	1.0798	1.0934	1.118
	C3—H9	1.0937	1.1111	1.1097	1.0925	1.1085	1.118
	C4—H10	1.078	1.0927	1.0905	1.0759	1.0888	1.118
	C4—H11	1.0922	1.1091	1.1079	1.091	1.1063	1.118
	C4—H12	1.0825	1.0974	1.0951	1.0808	1.0939	1.118
	bond angle /(°)	N2—N1—C3	114.38	112.81	113.68	113.84	112.57
N2—N1—C4		111.77	109.42	110.83	111.21	109.36	108.2
C3—N1—C4		115.18	113.00	113.89	114.48	112.80	111.2
N1—C3—H7		109.49	108.86	109.41	109.51	108.69	110.2
N1—C3—H8		109.65	109.06	109.65	109.75	109.07	110.2
N1—C3—H9		112.66	112.54	112.83	112.51	112.18	110.2
N1—C4—H10		108.74	107.99	108.53	108.85	107.93	110.2
N1—C4—H11		112.69	112.73	113.01	112.56	112.39	110.2
N1—C4—H12		109.41	108.58	109.21	109.43	108.53	110.2
N1—N2—H5		112.65	109.72	111.65	111.79	109.73	111.2
dihedral angle/(°)	N1—N2—H6	115.33	112.99	114.59	114.46	112.63	111.2
	N5—N2—H6	114.28	112.01	113.11	113.19	112.21	116.6
	C3—N1—N2—H6	88.84	85.41	86.14	87.50	86.50	97.3
	C4—N1—N2—H5	88.32	86.35	85.69	88.24	86.95	97.3

Note: The experimental values was obtained by gas electron diffraction (GED) method.

表2 6-311G基组上键长与实验值的误差

Table 2 Bond length errors of calculated values

	from 6-311G basis set		
	RHF	MP2	B3LYP
$r(\text{N—N})$	-0.0264	0.0112	-0.0054
$r(\text{C—N})$	-0.0146	0.0086	-0.0007
$r(\text{N—H})$	-0.026	-0.0059	-0.0072
$r(\text{C—H})$	-0.0348	-0.0208	-0.0237

键长的计算并不如其他3类键理想。原因可能在于UDMH分子中两个N原子上各有一对孤对电子(lone pairs, LP),由于未成键而使它们与N原子的距离较小,即N原子周围电子密度较大,在计算与N原子相邻的键长时,是否考虑电子相关效应对结果的影响较大,因此MP2和B3LYP方法在计算N—N、C—N和N—H的键长时误差较小,而对C—H键长的改善不明显。另外,其他实验测得C—H键长中^[11]C₂H₆为0.1096 nm, CH₂NH₂中为0.1103 nm和1.081 nm, CH₃OH中为0.1094 nm。因此推测文献[10]测得的键长有可能偏大。

3.1.2 键角

由表1可见,以N原子和C原子为顶点的化学键之间的键角都接近等性sp³杂化时的键角(109°28′)。这表明UDMH分子中的2个N原子和2个C原子都形成sp³杂化轨道,并分别与相邻的原子形成σ键。

观察键角的计算结果发现,RHF、MP2和B3LYP这3种方法的结果无明显差别,均与实验值非常接近,即是否考虑电子相关效应对计算结果无明显影响。

3.1.3 二面角

UDMH分子中的两个N原子上各有一对LP,由于未成键而使它们本身体积较大且与N原子的距离较小,造成相邻的2个LP之间产生较强的排斥作用,进而引起N—N键发生偏转并产生如图1所示的旁式结构。但是在二面角的计算结果上,RHF、MP2和B3LYP这3种方法的误差(-9.1°~ -11.5°)均较大,而且RHF方法的计算结果与实验值最接近。

3.2 基组大小的影响

采用密度泛函方法中B3LYP杂化方法,在不同大小的基组水平上对UDMH进行构型全优化,并将所得平衡构型中的同类型几何参数取平均值,结果见表3。

表3 B3LYP方法在不同基组上的计算结果

	STO-3G	3-21G	6-31G	6-311G	experimental values ^[10]
number of basis functions	28	52	52	76	-
$r(\text{N-N}) / 10^{-1} \text{nm}$	1.5204	1.4696	1.4271	1.4316	1.436
$r(\text{C-N}) / 10^{-1} \text{nm}$	1.5257	1.4795	1.4675	1.4683	1.469
$r(\text{N-H}) / 10^{-1} \text{nm}$	1.0725	1.0317	1.0182	1.0158	1.023
$r(\text{C-H}) / 10^{-1} \text{nm}$	1.1057	1.0980	1.0987	1.0944	1.118
$\angle \text{NNC} / (^\circ)$	107.02	104.52	112.26	111.99	108.2
$\angle \text{CNC} / (^\circ)$	108.05	112.17	113.89	113.67	111.2
$\angle \text{NCH} / (^\circ)$	109.98	110.07	110.44	110.39	110.2
$\angle \text{NNH} / (^\circ)$	103.63	108.88	113.12	112.58	111.2
$\angle \text{HNH} / (^\circ)$	101.26	109.40	113.11	112.66	116.6
$D \text{CNNH} / (^\circ)$	76.01	82.27	85.92	86.00	97.3

3.2.1 键长

从理论上讲,更大基组时由于对电子的空间限制减小,所得的几何构型应更加精确。由表3可见,对于N—N、C—N和N—H的键长,计算值随着基组增大而更加接近实验值,在6-31G基组水平上,计算值已经与实验值非常吻合。

但是对于C—H的键长计算,情况正好相反,在最小基STO-3G水平上的计算结果与实验值非常吻合,而随着基组增大计算值反而更加小于实验值。分析原因可能有:(1)文献[10]所测得的键长偏大;(2)对于UDMH分子中的C—H键长,增大基组不能改善计算结果。而第(2)种原因一般情况下不成立。结合3.1.1节的结果,可以推测第(1)种原因的可能性更大。

3.2.2 键角

$\angle \text{NNC}$ 键角在最小基STO-3G水平上的计算值与实验值最接近,在其余3个更大的基组水平上的误差都约为 4° 。 $\angle \text{CNC}$ 键角在3-21G水平上的计算值与实验值最接近,增大或减小基组都使计算值更偏离实

验值,误差约 2.7° 。对于6个 $\angle \text{NCH}$ 键角,基组大小对结果几乎无影响,在4种基组水平上的计算值都与实验值非常接近。其余的2个 $\angle \text{NNH}$ 键角和1个 $\angle \text{HNH}$ 键角,计算值都随着基组增大而逐渐接近实验值。到6-31G基组后,改善的趋势已明显减小。

3.2.3 二面角

沿着N—N的2个二面角的计算值随着基组增大而逐渐接近实验值,且这一趋势在6-31G基组后明显减小。但是所有计算的二面角值都与实验值偏离较大,在6-311G基组上误差约为 11.3° 。

3.3 极化基组和弥散函数的影响

在B3LYP/6-31G基础上,增加极化基组或弥散函数后对UDMH进行构型全优化,并将所得平衡构型中的同类型几何参数取平均值,主要结果见表4。

3.3.1 键长

由表4可见,在各种基组水平上N—N和C—H键长的优化结果基本一致,是否使用极化基组或弥散函数几乎无影响。而对于N—C和N—H键长,使用弥散函数对优化结果有所改善,使用极化基组时却对优化结果有负面影响。由此可见UDMH分子中的C、N原子均较小,极化基组在其上增加 d 轨道成分对优化结果不利。而分子中的两个N原子上各有一对孤对电子,其轨道占据的空间较大,所以适合应用弥散函数来提高计算精度。

另外,在各种基组水平上,C—H键长的优化结果均与实验值存在较大的负偏差。从总体上看,使用各种基组引起的误差都很小。

3.3.2 键角和二面角

对于C—N—C和2个N—N—C键角,极化基组对键角优化的改善效果比弥散函数更明显(见表4),这与3.3.1节中键长的计算结果相反。而H—N—H和2个N—N—H键角的结果与3.3.1节中键长的计

表4 B3LYP方法在极化基组或弥散函数上的计算结果

	6-31G	6-31+G	6-31++G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	experimental values ^[10]
number of basis functions	52	68	76	76	100	124	-
$r(\text{N-N}) / 10^{-1} \text{nm}$	1.4271	1.4287	1.4291	1.4304	1.4304	1.4281	1.436
$r(\text{C-N}) / 10^{-1} \text{nm}$	1.4675	1.4704	1.4703	1.4564	1.4568	1.4592	1.469
$r(\text{N-H}) / 10^{-1} \text{nm}$	1.0182	1.0177	1.0180	1.0251	1.0235	1.0221	1.023
$r(\text{C-H}) / 10^{-1} \text{nm}$	1.0987	1.0986	1.0985	1.0995	1.0986	1.0985	1.118
$\angle \text{NNC} / (^\circ)$	112.26	112.23	112.17	110.48	110.50	110.78	108.2
$\angle \text{CNC} / (^\circ)$	113.89	113.68	113.66	112.10	112.10	112.15	111.2
$\angle \text{NCH} / (^\circ)$	110.44	110.22	110.21	110.56	110.62	110.42	110.2
$\angle \text{NNH} / (^\circ)$	113.12	113.70	113.59	108.44	108.61	109.63	111.2
$\angle \text{HNH} / (^\circ)$	113.11	114.01	113.87	106.50	106.63	108.13	116.6
$D \text{CNNH} / (^\circ)$	85.92	86.79	86.52	78.51	78.57	80.33	97.3

算结果一致,弥散函数比极化基组更能改善优化结果。对于其余的 6 个 N—C—H 键角,弥散函数和极化基组对结果的影响程度都很微小。

对于沿 N—N 的 2 个二面角,弥散函数几乎无影响,极化基组则表现出负面影响,且各种基组上的计算值均与实验值存在较大的负偏差。结合 3.1.3 节和 3.2.3 节的结果,推测文献[10]测得的二面角值有可能偏大。

4 结 论

(1) UDMH 分子为交叉式结构,N—N 键长约 0.143 nm,C—N 键长约 0.147 nm,沿 C—N—N—H 的二面角约为 86°(实验值为 97.3°)。理论计算的几何结构参数中,除二面角和 C—H 键长明显低于实验值外,其他参数都与实验值非常吻合。

(2) 在 UDMH 分子构型优化时,DFT/B3LYP 和 MP2 方法在键长计算上略优于 RHF 方法。而对于键角和二面角,这 3 种方法无明显优劣。

(3) 增大基组可改善几何构型的优化结果,在 6-31G 基组水平上既可达到足够的精度又可节约计算时间。且在 6-31G 基组后,继续增大基组对优化结果无明显影响。

(4) 采用弥散函数可进一步提高计算精度。

参考文献:

- [1] Zelnick S D, Mattie D R, Stepaniak P C. Occupational exposure to hydrazines; treatment of acute central nervous system toxicity[J]. *Aviation space and environmental medicine*, 2003, 74(12): 1285 - 1291.
- [2] Choi J, Valentine R L. A kinetic model of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water chlorination /chloramination [J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46(3): 65 - 71.
- [3] Ismagilov I Z, Kuznetsov V V, Nemudryi A P, et al. A comparative study

of the activity of oxide catalysts in the oxidation of methane and 1,1-dimethylhydrazine[J]. *Kinetics and catalysis*, 2004,45(5): 722 - 729.

- [4] Ismagilov Z R, Kerzhentsev M A, Ismagilov I Z, et al. Oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine over heterogeneous catalysts solution of environmental problems of productions, storage and disposal of highly toxic rocket fuels[J]. *Catalysis Today*, 2002, 75(1/4): 277 - 285.
- [5] Sendelsky Ken, DeFeo Brent S, Johnson Russell W, et al. System and method for disposal of hydrazine propellants and other energetic materials [P]. US Patent,5929282, 1999 - 06 - 27.
- [6] Oxana P Pesrunov, Galina L Elizarova, Zinfer R Ismagilov. Detoxication of water containing 1,1-dimegthyhydrazine by catalytic oxidation with dioxygen and hydroden peroxide over Cu-and Fe-containing catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2002, 75: 219 - 225.
- [7] Cathum S, Ananieva L, Ladanowski C, et al. Gas chromatography mass spectrometric determination of unsymdimethylhydrazine in soil and water by derivatization with aromatic aldehydes[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1998, 76(3): 680 - 685.
- [8] 刘祥莹,郭和军,王焯军,等. 气相色谱/质谱联用分析液体推进剂偏二甲胍组分[J]. *化学推进剂与高分子材料*,2004, 2(1):41 - 43.
LIU Xiang-xuan, GUO He-jun, WANG Xuan-jun, et al. Analysis of components of the unsymmetrical dimethylhydrazine in liquid propellants by gas chromatography mass spectrometry [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2004, 2(1):41 - 43.
- [9] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03 (Revision A.1) [CP]. Gaussian Inc. Pittsburgh PA, 2003.
- [10] Litvinov O A, Ermolaeva L V, Zverev V V, et al. Molecular structure of 1,1-dimethylhydrazine[J]. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 1989, 30(2): 64 - 68.
- [11] 林梦海. 量子化学计算方法与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2004:52.
LIN Meng-hai. Calculation methods of quantum chemistry and its applications [M]. Beijing: Science Press, 2004: 52

Calculation of the Molecular Structure of UDMH

LI Zheng-li, WANG Xuan-jun, ZHANG You-zhi

(Section 503, Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: Full geometrical optimizations of 1,1-dimethylhydrazine, $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$, have been carried out by quantum-mechanical methods RHF, DFT/B3LYP and MP2 respectively. The optimal geometric structure parameters have been obtained. The effects of basis set are investigated. The predicted structure parameters are compared to the experimental ones also. Except two predicted parameters, C—N—N—H dihedral angle and C—H bond length, show smaller values, the others agree well with the experimental ones. All of these calculations indicate a gauche conformation. The predicted N—N bond length is about 0.143 nm and C—N bond length is about 0.147 nm. The bond angles of N—N—C and C—N—C are about 112° and 113.8° respectively. The C—N—N—H dihedral angle is about 86°. The calculations at 6-31G basis set can get enough precisions.

Key words: structural chemistry; 1,1-dimethylhydrazine (unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH); molecular structure; basis set