

文章编号: 1006-9941(2009)03-0255-05

碳酰肼异构体及其晶体的密度泛函理论研究

黄辉胜, 张建国, 张同来, 王丽琼

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要:对碳酰肼(CHZ)异构体及其晶体进行了 DFT-B3LYP/6-31G^{**} 理论水平的计算研究。讨论了各种异构体的优化几何构型、振动频率、NBO 电荷、前线轨道能级以及晶体的能带结构和态密度分布。研究表明,异构体 II 的总能量最低,前线轨道能级差最大,故其稳定性最好。同时该异构体的优化几何构型与碳酰肼的实测分子几何构型一致,这表明碳酰肼在晶体生长过程中优先选择稳定性最好的几何构型。由电荷分布得知碳酰肼的羰基氧原子和肼基的端位氮原子易于配位,这与实验事实相符。此外,晶体中存在较强的分子间相互作用,各类原子对其前线轨道的组成均有贡献,并且部分前沿能带曲线起伏较大,表明相应的分子轨道能态受晶体场的影响较大。

关键词:物理化学; 碳酰肼; 电子结构; 能带结构; 态密度; 密度泛函理论

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.002

1 引言

碳酰肼(CHZ)是肼的衍生物,具有很强的还原性,可用作含能材料的可燃剂组分,其晶体中存在大量的氢键^[1]。CHZ 还是一种重要的化工原料,可作为精细化工和医药中间体^[2-3]、弹性纤维的交联剂^[4]、锅炉水处理剂的除氧剂^[5-6]以及炼油厂设备的防腐剂^[7]等。此外,CHZ 中的四个氮原子和羰基氧原子均含有孤对电子,故其可作为多齿配体,并且它的配位能力很强,能与多种金属离子或原子形成稳定的配合物,广泛应用于医药、石油和国防工业中^[8-14]。其中,硝酸根类配合物可用作安全气囊产气剂和推进剂的燃速调节剂;高氯酸根类配合物可用作敏感的猛炸药和钝感的起爆药。

比较 CHZ 类配合物的晶体结构发现一个有趣的现象,就是在大多数过渡金属配合物中,CHZ 表现为双齿配体,即其中一个端位氮原子和羰基氧原子同时参与配位,并且 CHZ 的分子几何构型与其异构体 II 相似^[8-10]。然而,在大多数碱土金属配合物中,CHZ 表现为三齿配体,即两个端位氮原子和羰基氧原子同时参与配位,并且 CHZ 的分子几何构型与其异构体 I 相似^[11-12]。正是由于 CHZ 配位性质的多样性以及 CHZ 类配合物良好的性能,使得该研究领域一直倍受含能材料科技工作者的广泛关注。本文对 CHZ 的三种异

构体及其晶体的几何构型、稳定性和电子结构进行了 B3LYP/6-31G^{**} 理论水平的计算研究。

2 计算方法

用 Crystal 06 程序包^[15]完成 CHZ 晶体的周期性计算,该程序基于从头算方法处理无限周期体系。气态 CHZ 分子的优化几何构型由 Gaussian 03 程序^[16]求得,并对三种异构体分子的优化几何进行了振动频率计算和自然键轨道(NBO)分析。CHZ 晶体的晶胞结构参数取自 X 射线衍射数据,其晶胞结构如图 1 所示,该晶胞属 $P2_1/n$ 空间群,晶胞参数为 $a = 3.725 \text{ \AA}$, $b = 8.834 \text{ \AA}$, $c = 11.96 \text{ \AA}$, $\beta = 91.97^\circ$ ^[11]。所有计算均采用密度泛函理论 Becke 三参数杂化方法^[17]结合 Lee-Yang-Parr 非定域相关函数^[18],即 DFT-B3LYP 方法,取 6-31G^{**} 基组。周期计算中的 Monkhorst 格点收缩因子^[19]取 10,周期性和非周期性计算的收敛精度均取 10^{-8} (a. u.)。

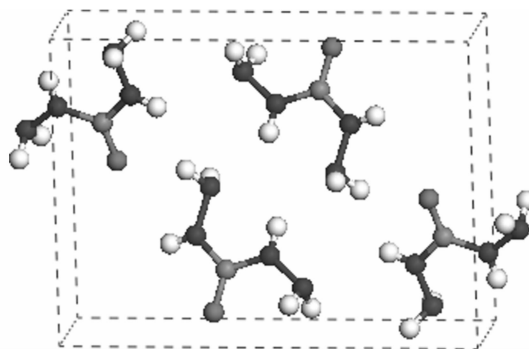


图 1 CHZ 的晶体结构

Fig. 1 The crystal structure of CHZ

收稿日期: 2008-09-10; 修回日期: 2009-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20471008); 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室开放基金(No. KFJ08-06)

作者简介: 黄辉胜(1982-), 男, 博士, 研究方向为含能化合物理论研究。e-mail: ztlbit@bit.edu.cn

3 结果和讨论

3.1 CHZ 异构体

3.1.1 优化几何

CHZ 异构体的优化几何构型如图 2 所示。从图 2 可以看出,异构体 I、II 和 III 均不是平面分子,其中异构体 I 和 II 属于 C_1 点群,异构体 III 属于 C_2 点群。表 1 列出了标题物几何参数的部分计算值与实验值。从表 1 中数据可知,异构体 II 与其实验构型的几何参数基本一致,但二面角相差较大,其中 $N(4)-N(3)-C(2)-N(5)$ 的计算值比实验值大 9.9° ,这主要是由于 CHZ 晶体中存在大量的氢键,分子间相互作用较强。从表 1 还可知,三种异构体的键长和键角都很接近,其中 $C-N$ 键长为 $1.370 \sim 1.393 \text{ \AA}$,介于通常 $C-N$ 单双键之间(分别约 1.47 \AA 和 1.28 \AA),这表明三种异构体均存在 $N-C-N$ 共轭 π 键。从二面角数据可知,异构体 I 和 II 中非氢原子的共面性较异构体 III 好,这归因于异构体 III 中的端位氨基相距较近,二者之间的排斥作用较大。

3.1.2 红外光谱

表 2 列出了 CHZ 异构体的红外振动频率和强度。从表 2 可知,三种异构体的红外光谱非常相似,且可将其振动频率分成三个主要吸收区域。低频区 ($< 700 \text{ cm}^{-1}$) 是 $N-H$ 键的摇摆振动吸收;中频区 ($900 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$) 分别是 $N(4)-H$ 、 $N(6)-H$ 键的面外对称摇摆振动(约 900 cm^{-1}), $N(5)-H$ 键的摇摆振动(约 1500 cm^{-1}), $N(4)-H$ 、 $N(6)-H$ 键的剪式振动(约 1700 cm^{-1}) 以及 $C=O$ 双键的伸缩振动(约 1800 cm^{-1});高频区 ($3450 \sim 3650 \text{ cm}^{-1}$) 是 $N-H$ 键的伸缩振动吸收区。通过比较后发现,上述红外振动频率的理论计算值与实验^[1]测定结果相符良好。

3.1.3 NBO 电荷

CHZ 异构体中各原子的 NBO 电荷列于表 3。从表 3 中数据可以看出,三种异构体的电荷分布规律相同,即碳、氢原子带正电荷,氮、氧原子带负电荷。这主要是由于氮、氧原子的电负性相对较大,吸电子能力强。从表 3 还可知, $O(1)$ 、 $N(4)$ 和 $N(6)$ 原子所带的负电荷较 $N(3)$ 和 $N(5)$ 多,因此 $O(1)$ 、 $N(4)$ 和 $N(6)$ 原子更易与金属离子配位,形成稳定的配位化合物。该结论已被诸多实验事实所证实。例如,在 $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[8]、 $[\text{Mn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ ^[9] 和 $[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ ^[10] 等配合物中,配位原子均为 $O(1)$ 和 $N(6)$;而在 $\{[\text{Ca}(\text{CHZ})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{NTO})_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[11] 和

$\{[\text{Sr}(\text{CHZ})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{NTO})_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[12] 配合物中,配位原子均为 $O(1)$ 、 $N(4)$ 和 $N(6)$ 。此外,异构体 II 中的 $N(4)$ 和 $H(10)$ 原子分别带较多的负电荷与正电荷,这将更有利于其相应分子几何构型的形成。

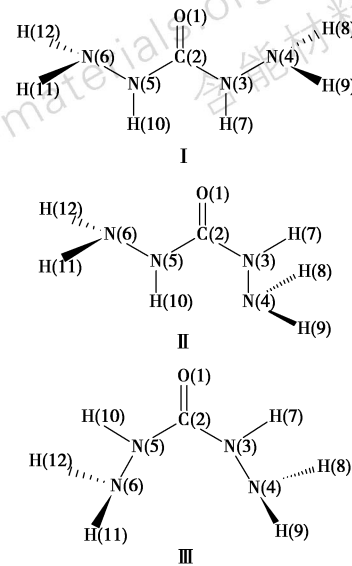


图 2 CHZ 异构体的优化几何构型

Fig. 2 Optimized structures of CHZ isomers

表 1 CHZ 异构体的键长、键角以及二面角的部分计算值与实验值¹⁾

Table 1 The selected calculated and experimental (in parentheses) bond lengths, bond angles and dihedral angles for CHZ isomers

bond	I	II	III
bond length/ \AA			
$O(1)-C(2)$	1.227	1.226(1.242) ¹⁾	1.227
$N(3)-C(2)$	1.384	1.393(1.343)	1.385
$N(3)-N(4)$	1.413	1.407(1.412)	1.413
$N(5)-C(2)$	1.384	1.370(1.348)	1.385
$N(5)-N(6)$	1.413	1.410(1.411)	1.413
bond angle/ $^\circ$			
$C(2)-N(3)-N(4)$	119.1	119.7(121.6)	120.8
$C(2)-N(5)-N(6)$	119.1	119.9(121.6)	120.8
$O(1)-C(2)-N(3)$	122.6	121.1(121.2)	121.5
$O(1)-C(2)-N(5)$	122.6	123.8(122.3)	121.5
$N(3)-C(2)-N(5)$	114.8	115.1(116.5)	117.0
dihedral angle/ $^\circ$			
$N(4)-N(3)-C(2)-O(1)$	11.9	-168.4(-176.9)	147.5
$N(4)-N(3)-C(2)-N(5)$	-170.2	12.8(2.9)	-32.5
$N(6)-N(5)-C(2)-O(1)$	-11.9	-12.4(-7.5)	147.5
$N(6)-N(5)-C(2)-N(3)$	170.2	166.4(172.6)	-32.5

Note: 1) The experimental values (in parentheses) are from Reference[1].

表 2 CHZ 异构体的红外振动频率和强度

Table 2 The IR frequencies and intensities for CHZ isomers

V	I		II		III	
	energy	intensity /km · mol ⁻¹	energy	intensity /km · mol ⁻¹	energy	intensity /km · mol ⁻¹
1	81	12.4	126	10.0	143	13.2
2	133	0.7	163	18.6	171	14.9
3	189	7.0	205	10.7	216	3.3
4	199	33.5	230	30.0	230	96.8
5	241	16.2	303	17.7	343	5.2
6	327	78.3	362	49.3	365	1.6
7	417	6.0	529	213.4	523	18.1
8	488	17.6	563	7.6	554	11.3
9	544	301.1	620	43.5	600	100.9
10	770	2.7	686	16.4	688	18.3
11	771	4.0	768	9.1	783	69.2
12	957	18.6	913	185.3	855	8.8
13	958	149.1	932	10.6	906	270.4
14	1081	11.3	1037	53.3	977	24.9
15	1159	5.0	1163	11.3	1148	38.9
16	1270	5.9	1246	25.1	1212	20.5
17	1294	169.0	1306	11.4	1322	2.1
18	1358	15.4	1326	39.2	1330	10.7
19	1367	1.1	1364	3.9	1457	83.4
20	1477	16.3	1454	12.0	1470	130.7
21	1523	297.9	1529	277.4	1473	22.1
22	1719	6.2	1696	34.6	1685	2.1
23	1723	73.6	1718	28.3	1695	67.5
24	1787	190.0	1802	283.9	1803	324.0
25	3453	6.5	3451	4.6	3472	6.3
26	3453	0.9	3463	5.3	3472	6.1
27	3527	0.4	3521	0.3	3555	20.3
28	3528	1.6	3557	11.2	3557	0.0
29	3606	17.2	3568	1.6	3572	0.0
30	3616	23.1	3640	43.2	3573	2.0

表 3 CHZ 异构体的 NBO 电荷分布

Table 3 NBO charges of CHZ isomers a. u.

atom	I	II	III
O(1)	-0.671	-0.672	-0.660
C(2)	0.780	0.792	0.815
N(3)	-0.524	-0.530	-0.527
N(4)	-0.709	-0.735	-0.712
N(5)	-0.524	-0.524	-0.527
N(6)	-0.709	-0.709	-0.712
H(7)	0.408	0.406	0.402
H(8)	0.386	0.381	0.386
H(9)	0.384	0.393	0.374
H(10)	0.408	0.433	0.402
H(11)	0.384	0.382	0.386
H(12)	0.386	0.384	0.374

3.1.4 分子总能量和前线轨道能级差

表 4 列出了 CHZ 异构体的总能量、前线轨道能级

及其差值。从表 4 可见,三种异构体的分子总能量大小排序为 II < I < III,亦即它们的热力学稳定性次序为 II > I > III。从表 4 还可见,三种构型的前线轨道能隙(ΔE)为 II > I > III,从而表明 II 构型的化学稳定性最好。根据“电子最易跃迁原理”^[20-21]可推断,II 构型的感度相对较小,稳定性最高,并且该构型与 CHZ 晶体的实测分子几何构型是一致的,这表明 CHZ 在晶体生长过程中优先选择能量最低、稳定性最好的几何构型。总之,这些研究结果与至今只有 II 构型已经合成出来的实验事实相符。

表 4 CHZ 异构体的总能量、前线轨道能级及其差值

Table 4 Total energies, frontier orbital energies

and their differences of CHZ isomers eV

energy	I	II	III
E_{total}	-9140.640	-9140.690	-9140.286
E_{LUMO}	0.045	0.054	0.054
E_{HOMO}	-0.245	-0.242	-0.222
ΔE	0.290	0.296	0.276

3.2 CHZ 晶体

3.2.1 重叠布居和电荷分布

CHZ 异构体 II 和晶体的 Mulliken 重叠布居列于表 5。显然,异构体 II 中 C—O 键的重叠布居大于其在晶体中的重叠布居。然而,气相分子中所有 C—N 键以及大多数 N—N 和 N—H 键的重叠布居均比晶体中相应化学键的重叠布居小。对于 CHZ 晶体而言,除氢键之外,N—N 键的重叠布居数最小,表明该键相对较弱。从表 5 还可知,该晶体含有四种类型的氢键,这与实验结果相吻合^[1],其中 N(4)⋯H(10)键的重叠布居数最大为 0.044。

表 5 CHZ 异构体 (II) 及其晶体的重叠布居

Table 5 Overlap population of CHZ isomer (II) and its crystal

bond	overlap population	
	molecule(II)	crystal
C—O	0.633	0.542
C—N	0.246 - 0.256	0.297 - 0.322
N—N	0.189 - 0.250	0.243 - 0.266
N—H	0.331 - 0.353	0.341 - 0.382
O(1)⋯H(8)		0.036
O(1)⋯H(12)		0.039
N(4)⋯H(10)		0.044
N(6)⋯H(7)		0.028

电荷密度在包含两个 CHZ 分子骨架晶面上的投影如图 3 所示,其中等密度线的电荷密度差值为

$0.01 e \cdot \text{Bohr}^{-3}$ 。由图3可见,分子间等电荷密度线部分重叠,表明该晶体中存在较强的分子间相互作用,并且这些相互作用主要是由分子间氢键所引起的,这与先前报道的实验结果相一致^[1]。参见表5可知,图中等电荷密度线的重叠部分分别表示N(4)⋯H(10)和N(6)⋯H(7)。然而,O(1)⋯H(8)和O(1)⋯H(12)的重叠等电荷密度线并没有显示出来,这是因为H(8)和H(12)不在该投影晶面上。

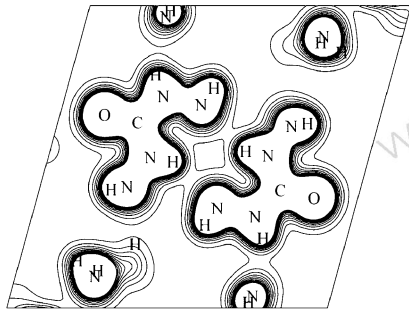


图3 电荷密度在包含两个CHZ分子骨架晶面上的投影
Fig.3 Charge density of CHZ crystal in a plane containing the skeletons of two CHZ molecules

3.2.2 能带和态密度

图4和图5分别给出了CHZ晶体的前沿能带结构和态密度(DOS)分布,虚线表示费米能级。从图4可知,在Brillouin区的8个倒格矢方向上,随着 k 值的改变,价带曲线较为平坦,表明最高占有分子轨道能态受分子晶体场的影响较小。相反地,导带曲线起伏较大,表明最低未占有分子轨道能态受分子晶体场的影响较大。从带隙为0.289 a. u. (7.86 eV)可推知CHZ为绝缘体。由图5可知,除氮原子对最高占有晶体轨道做出主要贡献外,氧原子也有部分贡献,碳、氢原子几乎没有贡献;对最低未占有晶体轨道而言,各类原子对其均有贡献,但碳原子的贡献略大一些。

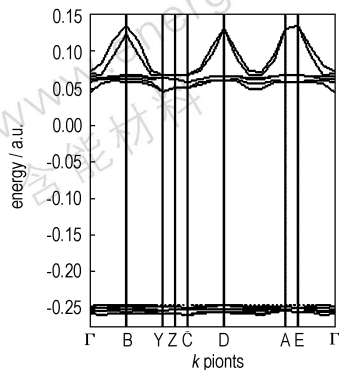


图4 CHZ晶体的前沿能带结构
Fig.4 Frontier band structures of CHZ crystal

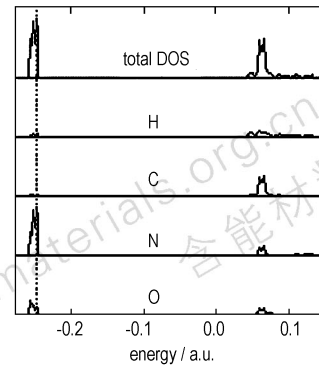


图5 CHZ晶体的态密度
Fig.5 Density of states (DOS) of CHZ crystal

4 结论

CHZ存在三种稳定气相异构体,构型II是最稳定的,并且该异构体与CHZ的实测分子几何构型是一致的,这说明CHZ在晶体生长过程中优先选择能量最低、稳定性最好的几何构型。晶体周期性计算结果表明,CHZ晶体中存在大量氢键,从而导致分子间相互作用较强。导带曲线起伏较大,故最低未占有分子轨道能态受晶体场的影响较大。此外,各种原子对其前沿能带的组成均有贡献。

参考文献:

- [1] ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, YU Kai-bei. The preparation, molecular structure, and theoretical study of carbohydrazide (CHZ) [J]. *Struc Chem*, 2006, 17: 249 - 254.
- [2] Kurzer F, Wilkinson M. The chemistry of carbohydrazide and thiocarbohydrazide [J]. *Chem Rev*, 1970, 70: 111 - 149.
- [3] Terzioglu N, Gürsoy A. Synthesis and anticancer evaluation of some new hydrazone derivatives of 2,6-dimethylimidazo [2,1-b]-[1,3,4]thiadiazole-5-carbohydrazide [J]. *Eur J Med Chem*, 2003, 38: 781 - 786.
- [4] Ibrahim D M, Mostafa A A, Khalil T. Preparation of tialite (aluminium titanate) via the urea formaldehyde polymeric route [J]. *Ceram Int*, 1999, 25: 697 - 704.
- [5] Cospser D R, Kowalski D J. Copper-catalyzed autoxidation of carbohydrazide: Kinetics and mechanism [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1990, 29 (7): 1130 - 1136.
- [6] Slovinsky M. Boiler additives for oxygen scavenging: USP 4269717 [P], 1981.
- [7] Strong R C, Majestic V K. Carbohydrazide to prevent hydrogen blistering and corrosion of metal surface in contact with refinery overhead condensates: USP 5078966 [P], 1992.
- [8] ZHANG Jin, ZHANG Tong-lai, YANG Li, et al. Preparation, crystal structure and thermal decomposition character of $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008, 24(5): 760 - 766.

- [9] 张建国,张同来,魏昭荣,等. $[\text{Mn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的制备、晶体结构和应用研究[J]. 高等学校化学学报,2001,22(6): 895-897.
ZHANG Jian-guo,ZHANG Tong-lai,WEI Zhao-rong,et al. Studies on preparation, crystal structure and application of $[\text{Mn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Chem J Chin Univ*,2001,22(6): 895-897.
- [10] 魏昭荣,张同来,吕春华,等. $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{NHCONHNH}_2)_3](\text{ClO}_4)_2$ 的制备和分子结构研究[J]. 无机化学学报,1999,15(4): 482-486.
WEI Zhao-rong,ZHANG Tong-lai,LU Chun-hua,et al. A study of preparation and molecular structure of $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{NHCONHNH}_2)_3](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Chin J Inorg Chem*,1999,15(4): 482-486.
- [11] ZHANG Tong-lai,LU Chun-hua,ZHANG Jian-guo,et al. Preparation and molecular structure of $\{[\text{Ca}(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NTO})_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ [J]. *Propellants Explos Pyrotech*,2003,28(5): 271-276.
- [12] 杨永明,张同来,张建国,等. $\{[\text{Sr}(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NTO})_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的制备和晶体结构[J]. 结构化学,2002,21(3): 321-324.
YANG Yong-ming,ZHANG Tong-lai,ZHANG Jian-guo,et al. Preparation and crystal structure of $\{[\text{Sr}(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NTO})_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ [J]. *Chin J Struct Chem*,2002,21(3): 321-324.
- [13] Akiyoshi M,Nakamura H,Hara Y. The strontium complex nitrates of carbonylhydrazide as a non-azide gas generator for safer driving-the thermal behavior of the Sr complex with various oxidizing agents[J]. *Propellants Explos Pyrotech*,2000,25(5): 224-229.
- [14] Talawar M B,Agrawal A P,Chhabra J S,et al. Studies on lead-free initiators: Synthesis,characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbonylhydrazide[J]. *J Hazard Mater*,2004,113: 57-65.
- [15] Dovesi R,Saudners V R,Roetti C,et al. CRYSTAL06, University of Torino,Torino,Italy,2006.
- [16] Frisch M J,Trucks G W,Schlegel H B,et al. Gaussian 03. Revision A.1. Pittsburgh,PA: Gaussian,Inc.,2003.
- [17] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*,1993,98(7): 5648-5652.
- [18] 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(2): 785-789.
- [19] Monkhorst H J,Pack J D. Special points for brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*,1976,13(12): 5188-5192.
- [20] 肖鹤鸣,李永富,钱建军. 碱金属和重金属叠氮化物感度和导电性研究[J]. 物理化学学报,1994,10(3): 235-240.
XIAO He-ming,LI Yong-fu,QIAN Jian-jun. A study on sensitivity and conductivity of alkali and heavy metal azides[J]. *Acta Phys-Chim Sin*,1994,10(3): 235-240.
- [21] XIAO He-ming,LI Yong-fu. Banding and electronic structures of metal azides-sensitivity and conductivity[J]. *Sci China Ser B*,1995,38(5): 538-545.

Study on the Isomers and Crystal of Carbonylhydrazide by Density Functional Theory

HUANG Hui-sheng, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, WANG Li-qiong

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The gaseous isomers and crystalline state of carbonylhydrazide (CHZ) were studied at the DFT-B3LYP/6-31G** level. Three stable isomers were located. The structure II, which is in agreement with the structure in the crystal, is the most stable. The vibrational frequencies were analyzed and they agree well with the experimental results. The terminal nitrogen atom of the hydrazine group and oxygen atom of the carbonyl group are preferable coordination sites for CHZ molecule and this was demonstrated by the experimental results. The intermolecular interaction is strong in the crystal. Furthermore, all of the atoms have contributions to the frontier bands. Some bands are very oscillatory, which show that the corresponding molecular orbitals are strongly perturbed by the crystalline environment.

Key words: physical chemistry; carbonylhydrazide (CHZ); electronic structure; band structure; density of state; density functional theory (DFT)