

α 、 β 硝基胍的异构化反应机理及其相对稳定性的密度泛函研究

徐建华

(涪陵师范学院 化学系, 重庆 涪陵 408003)

摘要:用密度泛函(DFT)中的 B3LYP 方法在 6-311 + + G * * 水平上优化了 α 和 β 型硝基胍的分子结构,找到反应的过渡态,通过振动分析对异构体及过渡态进行了确认,并通过内禀反应坐标(IRC)计算确定了所得过渡态的真实性.对单点用 QCISD(T)/6-311 + + G * * 计算了能量,同时进行了零点能校正.研究结果表明该反应是一个放热反应,放出热量为 35.68 kJ/mol,反应的活化能为 125.68 kJ/mol; β 型硝基胍由于分子中存在共轭效应使键长趋于平均,体系能量降低,比 α 型硝基胍分子更趋于稳定;该反应的正、逆反应的速率常数都较小,分别为 $1.6 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ 和 $4.71 \times 10^{-12} \text{s}^{-1}$,在常温下较难发生异构化,正反应较逆反应易于发生.

关键词:硝基胍; 稳定性; 密度泛函; 异构化

中图分类号: O61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8395(2005)04-0463-03

0 引言

硝基胍是一种白色针状晶体,熔点为 232 °C,爆炸点为 275 °C/5s,威力为 104%(TNT 当量)^[1].它是一种重要的工业原料,用硝基胍作为原料经过不同的路径可以制备多种多样的烷基和芳基衍生物^[2,3],通常被作为推进剂和炸药装药组分^[4],作为产气剂组分被广泛用于机动车辆或飞行器的气袋系统^[5,6]和医药行业中^[7].硝基胍存在两种不同的异构体,如图 1 所示,人们习惯上都采用 α 型,文[8]曾用实验方法测定了硝基胍的晶体结构,得出了硝基胍具有很好的稳定性、共面性和存在大量的分子内氢键等结论,丁等^[9]也曾用量子化学半经验 AM1 方法研究了硝基胍的结构,但对其异构化反应机理的研究还未见报道.本文采用密度泛函方法对其异构化反应机理进行研究,以进一步揭示硝基胍的结构特征及其异构化反应的微观机理.

1 计算方法

采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法在 6-311 + + G * * 水平上全参数优化了 α 型和 β 型硝基胍的构型,找到了其异构化反应的过渡态,并通过振动

分析加以确认,全部工作用 Gaussian98 程序在 PIV 计算机上完成.

2 结果与讨论

2.1 反应机理和构型分析 计算得到的反应物、产物和过渡态的构型见图 1.由计算结果可知,在异构化过程中 α 型硝基胍分子中的 H1 逐渐向 N5 靠近,并形成了由 N2、C3、N5 和 H1 构成的四员环过渡态,最终 H1 脱离 N2 并与 N5 成键,完成 α 型向 β 型的异构化过程.在反应物、产物和过渡态中, N2、C3、N4、N5 四个原子几乎都位于同一平面,其不同点主要在于键长的差异,表 1 中列出了其分子中主要原子间的键长、键角.在 α 型硝基胍分子中 3 个 C—N 键键长相差较大,其中最长的 C—N 键 R2-3 为 0.143 0 nm,几乎与甲胺分子中 C—N 键键长(0.147 0 nm)相当,说明 α 型硝基胍分子中并不存在共轭效应,而 β 型硝基胍分子中 3 个 C—N 键键长较接近,说明分子中存在大 π 键,这一点可以作为判断 β 型比 α 型稳定的一个依据,这与 A. H. Lambertson“硝基胍分子中没有哪一个键是绝对的单键和双键”^[10]的结论是一致的.从表 1 中可以看出 β 型硝基胍的结构与文[8]的实验结果基本相符.

收稿日期:2004-04-28

基金项目:重庆市教委自然科学基金资助项目

作者简介:徐建华(1964-),男,副教授

表 1 反应物、过渡态及异构体的几何构型(键长/nm,键角/°)

Table 1 The geometry of reactants, transition states and isomers (bond length unit: nm, angle unit: degree)

键长	α	TS	β	Exper ^[8]	键角	α	TS	β	Exper ^[8]
R2-3	0.143 0	0.138 9	0.132 6	0.136 8	4-3-2	116.3	126.5	114.0	112.7
R3-4	0.136 6	0.133 5	0.136 7	0.132 1	5-3-2	113.1	100.8	129.0	128.2
R3-5	0.127 5	0.131 3	0.134 6	0.131 9	5-3-4	130.3	132.6	117.0	119.1
R2-9	0.138 6	0.137 0	0.138 1	0.139 3	9-2-3	126.7	123.7	119.3	119.0
R9-10	0.122 6	0.124 3	0.121 6	0.123 3	10-9-2	118.6	118.2	115.1	115.4
R9-11	0.121 8	0.121 7	0.124 9	0.124 7	11-9-2	115.3	116.7	121.9	124.3
R2-1	0.101 4	0.131 1	0.262 7		11-9-10	126.0	125.0	123.0	120.4
R5-1	0.234 4	0.136 1	0.101 4						

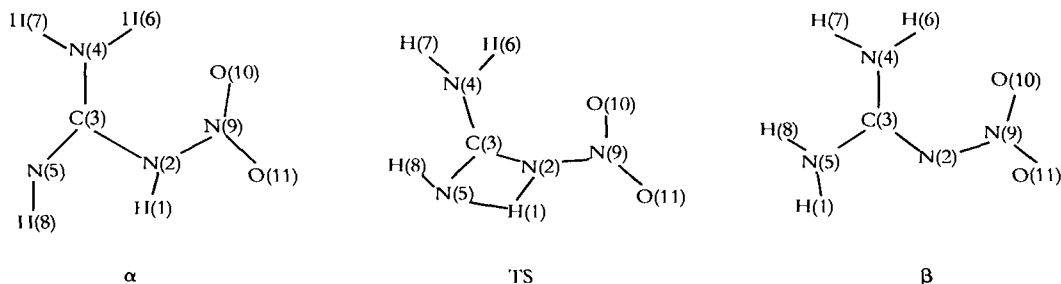


图 1 反应物、产物及过渡态的构型

Fig.1 The geometry structure of reactant, product and transition state

在 α 型到 β 型硝基胍的异构化过程中 H1 与 N2、C3、N5 形成了一个四员环的过渡态, 环中各成键原子间距几乎相等, 分别为 0.138 9、0.131 3、0.131 1 和 0.136 1 nm, 振动分析结果显示, 该过渡态有且仅有一个虚频 $1\ 181.52\ i \cdot \text{cm}^{-1}$, 根据过渡态判据, 说明该过渡是真实的。

2.2 反应能级分布 表2中列出了各种形态的总能量($E/\text{a.u.}$)、零点能($ZPE/\text{a.u.}$)和相对能量($E_{\text{rel}}/\text{kJ/mol}$), 比较 α 和 β 型硝基胍的相对能量可知, β 型的能量低于 α 型的能量, 说明 β 型比 α 型稳定。从反应的活化能来看, 从 α 型异构化为 β 型只需经 125.68 kJ/mol 的能垒, 而由 β 型异构化为 α 型需经 161.36 kJ/mol 的能垒, 说明 α 型较易异构化为 β 型, 同样说明 β 型较 α 型稳定。由 α 型异构为 β 型的反应是一个放热反应, 反应放热 35.68 kJ/mol。

2.3 电荷分布 表3列出了两种硝基胍分子中各主要原子的净电荷, 分析表3可知在 H1 的迁移过程中, C3 原子上的净电荷减少, N2、N4、N5、N9 原子上的净电荷增多, 使 β 型中 N2-N9 间的电子云密度增强, 化学键更加牢固。

表 2 反应各驻点的总能量(a.u.)和相对能量(kJ/mol)

Table 2 The total energies(a.u.) and relation energies (kJ/mol)

	$E/(\text{a.u.})$	$ZPE/(\text{a.u.})$	$E + ZPE/(\text{a.u.})$	$E_{\text{rel}}/(\text{kJ/mol})$
α	-409.983 098 3	0.078 260	-409.904 838 3	0.00
β	-409.996 268 7	0.077 840	-409.918 428 7	-35.68
TS	-409.929 570 2	0.072 601	-409.856 969 2	125.68

表 3 α 、 β 型硝基胍分子中主要原子的净电荷

Table 3 The atomic net charges of nitroguanidine

	N2	C3	N4	N5	N9
α	0.008 4	-0.060 1	-0.354 2	-0.343 8	-0.161 0
TS	-0.096 4	0.115 1	-0.332 6	-0.434 6	-0.233 5
β	-0.080 5	0.107 9	-0.312 0	-0.388 2	-0.276 8

2.4 反应的速率常数 本文利用传统过渡态理论, 用 Gaussian98 输出结果中的配分函数及反应的活化能计算了 298.15K 下异构化反应的速率常数

$$K = (K_B T/h) (Q_{\text{TS}}/Q_{\text{Reactant}}) e^{-\Delta E/RT},$$

式中 Q 为 Gaussian98 输出结果中的配分函数。

计算结果是正、逆反应的速率常数分别为 1.6

$\times 10^{-9}$ 和 $4.71 \times 10^{-12} \text{s}^{-1}$, 此计算结果表明, 由于反应速率常数都在 10^{-7} 以下, 该反应在常温下较难发生, 在较高的温度下反应可能易于发生; 由于正反应速率大于逆反应速率, 可以认为 α 型硝基胍能异构化为 β 型硝基胍。

3 结论

用 B3LYP/6-311 + + G * * 研究了 α 型硝基胍

异构为 β 型硝基胍的反应机理, 得到以下结论:

(1) 反应是一个放热反应, 放出热量为 35.68 kJ/mol, 反应的活化能为 125.68 kJ/mol;

(2) β 型硝基胍由于分子中存在共轭效应使键长趋于平均, 体系能量降低, 比 α 型硝基胍分子更趋于稳定;

(3) 该反应的正、逆反应的速率常数都较小, 在常温下较难发生异构化。

参考文献

- [1] Melvin C. Eengineering Design Handbook[M]. New York: ARMY Press, 1972. 180 ~ 706.
- [2] Davis T L, Luce S B. Alkyl-nitroguanidines[J]. J Amer Chem Soc, 1927, 49: 2303 ~ 2305.
- [3] Mckay A F. The preparation of N-substituted-N-nitroguanidines by the reaction of primary amines with N-alkyl-N-nitroso-N-nitroguanidines [J]. J Amer Chem Soc, 1949, 71: 1968 ~ 1970.
- [4] 魏学涛, 赵颖, 李乃勤, 等. 新型硝基胍发射药研究[J]. 火炸药学报, 2001, 4: 34 ~ 35.
- [5] Gray K L, Ogden U. Non-azide gas gengrant formulation, method, and apparatus[P]. US5197758, 1993.
- [6] 大和洋. 气体发生剂组合物[P]. CN1201445, 1998.
- [7] 谭新国, 董忠珍. 富含多种微量元素的灵芝菌丝体[P]. CN1170758, 1998.
- [8] 杨利, 张同来, 张建国, 等. 硝基胍的分子结构研究[J]. 火工品, 2001, 1: 11 ~ 13.
- [9] 丁建刚, 张振江. 硝基胍的量子化学研究[J]. 苏州大学学报, 2003, 1: 80 ~ 82.
- [10] Lamberton A H. Some aspects of the chemistry of nitramines[J]. Quart Revs, 1951, 5: 75 ~ 98.

Density Functional Theory Study on the Reaction Mechanism and the Relatively Stability of α - and β -nitro-guanidine Isomers

XU Jian-hua

(Department of Chemistry, Fuling Normal College, Chongqing 408003)

Abstract: B3LYP/6-311 + + G * * method was performed to optimize the geometric configurations of α - and β -nitro-guanidine. The isomers and the transition state were confirmed by vibrational analysis, and the transition state was also confirmed by IRC calculation. The single point energy has been calculated at the QCISD(T)/6-311 + + G * * level, and zero point energy correction has been considered. The results show that this is an exothermic reaction, and the heat effect is 35.68 kJ/mol and the activation energy is 125.68 kJ/mol. The conjugative effect in β -nitro-guanidine averages the bond length and reduces the energy, so β -nitro-guanidine is more stable than α -nitro-guanidine. The rate constants of the forward reaction and the reverse reaction are small, and they are $1.6 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ and $4.71 \times 10^{-12} \text{s}^{-1}$, respectively. At room temperatures, it is more difficult for an isomerization and the forward reaction is easy to take place.

Key words: Nitro-guanidine; Stability; Density functional theory(DFT); Isomerization

(编辑 李德华)