

水合肼在高岭石层间插层行为的量子化学研究

张超^a 王幸^a 宋西亮^b 宋开慧^a 钱萍^{*,a} 尹洪宗^{*,a}

(^a 山东农业大学化学与材料科学学院 泰安 271018)

(^b 山东省临沂市益民实验中学 临沂 276025)

摘要 水合肼以其碱性及吸附性受到越来越多的关注,同时它在粘土中的污染问题也越来越受到重视.本工作构建了高岭石团簇模型为 $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{42}\text{H}_{42}$ 并在 B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p)/B3LYP/6-31G(d,p) 和 MP2/6-31++G(d,p)/B3LYP/6-31G(d,p) 水平下对一水合肼以及二水合肼在高岭石层间的插层性质(如:优化构型、结构参数、结合能、电荷分布、振动光谱、静电势等)进行探究.计算表明,当一水合肼进入层间后,水分子和肼分子之间的相互作用发生了改变.即水与肼分子分别以氢键的形式插层于高岭石层间,且肼与高岭石之间的相互作用要强于肼与水之间的相互作用,同时插层位点多位于高岭石四面体层和八面体层的重叠区域内,这些都是水合肼易进入高岭石层间而难以脱去的重要因素.当二水合肼进入层间后,随着层间距的不断扩大,肼分子与高岭石铝氧层之间的相互作用仍强于肼分子与水分子间的作用.但当层间距超过 1.05 nm 时,水分子与肼分子之间的作用则强于肼分子与高岭石的作用,这也印证了若要将其脱附,需将层间距增大以减弱肼分子与高岭石的作用,再用溶剂将其脱附的可行性.

关键词 水合肼; 高岭石; 插层; 氢键

Quantum Chemical Study of Intercalation of Hydrazine Hydrate in Kaolinite

Zhang, Chao^a Wang, Xing^a Song, Xiliang^b Song, Kaihui^a
Qian, Ping^{*,a} Yin, Hongzong^{*,a}

(^a Chemistry and Material Science Faculty, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong Province, China)

(^b Linyi Yimin Experimental Middle School, Linyi 276025, Shandong Province, China)

Abstract Hydrazine hydrate is now drawn more attention with its alkalinity, adsorption and pollution in clay. In this paper, the cluster model of kaolinite $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{42}\text{H}_{42}$ was constructed, and the B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p)/B3LYP/6-31G(d,p) and MP2/6-31++G(d,p)/B3LYP/6-31G(d,p) levels were used to explore the intercalation properties (such as optimal structures, structural parameters, binding energies, charge distributions, vibration spectrum, electrostatic potential, and so on) of hydrazine monohydrate and hydrazine dihydrate in kaolinite. During the optimization, geometries of hydrazine and water molecules and only the innermost part representative of the interaction sites of kaolinite cluster model, including the oxygen atoms on the tetrahedral layer and the hydroxyls on the octahedral layer, have been fully optimized, and the “dangling” valences of the border oxygen atoms were saturated with hydrogen atoms. Results show that the interaction between hydrazine and water molecules after intercalation is different from that before intercalation, when hydrazine monohydrate is intercalated into kaolinite. That is to say, water and hydrazine interact respectively with kaolinite by forming hydrogen bonds, and the interaction between hydrazine molecule and kaolinite is stronger than that between hydrazine and water molecules, and the intercalation points are almost in the active parts of kaolinite. These are the important factors that hydrazine hydrate is easily into the kaolinite layers and difficult to take off. When hydrazine dihydrate is intercalated into kaolinite, the cluster model with different layer spacing was optimized. And the interaction between hydrazine molecule and kaolinite is stronger than that between hydrazine and water molecules with the increase of the layer spacing. When the layer spacing is greater than 1.05 nm, the interaction between hydrazine and water molecules is stronger than that between hydrazine and kaolinite, which also further confirms the feasibility of hydrazine desorption. Specifically, the layer spacing could be increased to weaken the interaction of hydrazine and kaolinite, then the solvent is used to achieve hydrazine desorption.

Keywords hydrazine hydrate; kaolinite; intercalation; hydrogen bond

* E-mail: qianp@sdaa.edu.cn; Tel.: 0086-0538-8247790; hzyin@sdaa.edu.cn; Tel: 0086-0538-8242174

Received June 17, 2013; published July 24, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20903063) and the Postdoctoral Foundation of Shandong Agricultural University in China (No. 76335).

项目受国家自然科学基金(No. 20903063)和山东农业大学博士后基金(No. 76335)资助.

1 引言

水合肼, 又名水合联氨. 基于分子构型特点, 水合肼中的结合水一般为 1 个, 最多是 4 个. 水合肼作为一种重要的精细化工中间体, 广泛应用于合成农药、医药、工业助剂等领域^[1~6]. 此外, 水合肼可配合氨水, 将氧化石墨烯还原生成带正电荷的石墨烯^[7], 还可还原八硝基苯硅倍半氧烷^[8]. 因此, 水合肼也是一种重要的还原剂. 在实际生产中, 由于降解或处理不完全, 导致水合肼流向自然界, 特别是经空气传播或吸附于土壤粘土中难以降解, 以其强碱性及有毒的腐蚀性, 会对农作物根部造成灼伤, 严重的会致其死亡. 长此以往, 会污染大面积土地甚至地下水, 这都对人体健康形成危害. 因此, 如何有效地降解土壤中肼的危害已迫在眉睫, 这也成为环境保护的重要课题.

迄今为止, 针对水合肼在高岭石层间的研究基本上源自实验手段^[1,4,9~11], 如 Horvath 等^[12]对水合肼在粘土插层反应的热分析中, 证明了水合肼是通过与高岭石表面的羟基形成了氢键从而插层于高岭石层间. 陈祖熊等^[9]运用实验方法探讨了不同因素对肼在高岭石层间插层反应的影响, 发现高岭石开放程度越大、晶型越完整, 那么肼越易插层, 并且肼的最佳插层浓度不受高岭石类型影响, 均为 $17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 此外, 在肼与表面吸附方面多见于肼在石墨烯表面吸附的相关实验研究^[11,13,14], 这些研究主要集中于探究无水^[15]、水合肼^[16~19]对石墨烯表面的氧化及性质. 然而, 由于石墨烯与高岭石表面的

差异性, 不能完全解释其在粘土中的行为, 但这些研究为我们构建模型及预测位点提供了重要指导^[20].

虽然这些方法对了解水合肼在高岭石层间的插层行为有一定的帮助, 但这无法探查水合肼在进入高岭石层间后微观结构和作用位点的变化. 本文拟利用 B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) 和 MP2/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) 方法对水合肼在高岭石插层后的静态性质进行深入全面的研究, 力求在分子水平上对水合肼在高岭石层间的相互作用及其难以脱附的主因给予准确地描述, 探究高岭石活性位置是否会因为插层反应而改变, 其中活性区域为图 1 中的阴影区域, 即硅氧层和铝氧层活性部位的重叠区域. 由于该位置在插层反应前铝氧层与硅氧层间存在氢键, 因此此处电荷密度最高, 当发生插层反应后, 层间距增大, 活性区域是否会转移或活性是否会发生改变, 进而追踪水合肼在进入高岭石层间后的成键及构型特点, 为高岭石层间的其它计算提供帮助, 为净化土壤及完善高岭石层间性质等工作提供理论依据.

2 计算结果和讨论

2.1 计算方法与模型

本研究中, 首先构建高岭石团簇模型^[21,22]为 $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{42}\text{H}_{42}$ (图 1). 然后利用 Gaussian03 程序^[23], 在 B3LYP/6-31G(d,p) 方法下对一水合肼以及二水合肼在高

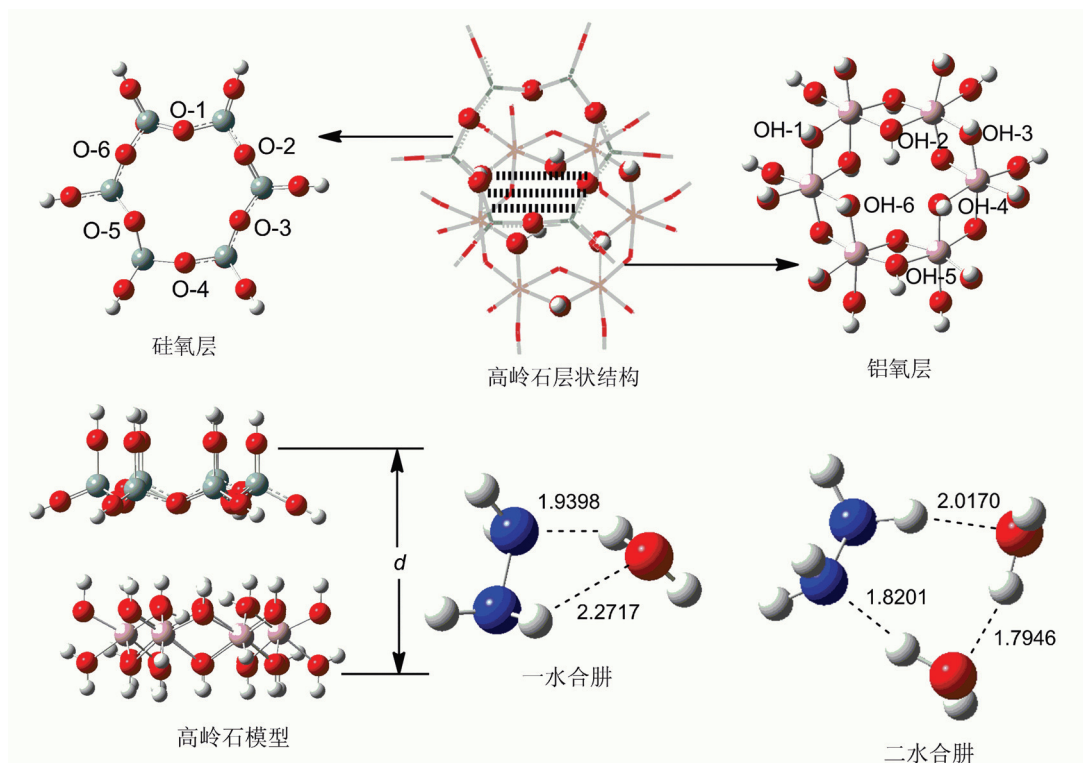


图 1 高岭石的团簇模型及水合肼的优化几何构型

Figure 1 Kaolinite cluster model and the optimal structures of hydrazine hydrate

岭石层间所组成的团簇进行结构优化和频率计算. 其中对于一水合肼插层于高岭石层间的团簇体系, 层间距为 0.94 nm. 对于二水合肼插层体系, 层间距分别设置在 0.94, 0.97, 1.00, 1.03, 1.04, 1.05, 1.06, 1.09 nm. 优化过程中, 将层间距进行固定, 并将肼分子、水分子以及团簇模型中发生相互作用的位点的几何构型放开, 对于边缘的氧原子采用氢原子进行饱和. 具体地说, 就是将图 1 高岭石硅氧表面中的原子全部固定, 图 1 高岭石铝氧表面中仅放开羟基 OH1-6, 其余原子全部固定. 然后, 采用 B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p) 和 MP2/6-31++G(d,p) 方法进行单点能计算, 并进行相应的 BSSE(基组叠加误差)校正.

水合肼-高岭石团簇的结合能(BE)定义为:

$$BE = E(K-WH) - E(K) - E(W) - E(H)$$

其中 $E(K-WH)$, $E(K)$, $E(W)$ 和 $E(H)$ 分别表示水合肼在高岭石层间所组成的团簇、插层前层间高岭石团簇、水单体和肼单体相应的能量.

此外, 我们还运用了 Molekel 程序^[24]描述体系的静电势等性质.

2.2 模型的验证

为了进一步验证我们所构建的模型的准确性, 表 1 给出了高岭石团簇模型内的键长平均值与其他方法的比较. 可见, 我们模型的计算结果与文献报道的结果基本一致, 同时与实验值相符. 此外, 表 2 列出了我们先前对水分子插层的研究^[25], 发现其结合能也接近其他通过密度泛函计算得到的数值. 如 Hu 等^[26]通过 DFT 方法得到的结合能为 $-43.44 \sim -63.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{H}_2\text{O}^{-1}$, 而我们计算水分子插层于高岭石层间时的结合能为 $-36.69 \sim -64.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{H}_2\text{O}^{-1}$. 其中, 当插层水分子数为 2 个和 3 个时, 结合能分别为 -61.78 和 $-64.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{H}_2\text{O}^{-1}$, 与其它计算方法得到的数值更为接近, 这也验证了我们所选模型的准确性.

表 3 一水合肼插层于高岭石层间各种优化结构的结构参数

Table 3 Structural parameters of various low energy structures for kaolinite-hydrazine monohydrate calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) level

Structure code	Number of hydrogen bonds (<i>n</i>)			Average length of hydrogen bonds H...Y/nm			Average angle of hydrogen bonds $\angle X-H\cdots Y(^{\circ})$		
	H-K(o) ^a	H-K(t) ^b	H-Water ^c	H-K(o)	H-K(t)	H-Water	H-K(o)	H-K(t)	H-Water
KHW1 ^d	2	3	0	0.1887	0.2229	—	155.96	139.45	—
KHW2	2	3	1	0.2105	0.2392	0.1922	151.49	163.27	173.43
KHW3	3	1	0	0.1949	0.2125	—	156.99	155.89	—
KHW4	3	1	0	0.2014	0.2617	—	146.83	113.58	—
KHW5	2	3	0	0.2094	0.2229	—	154.92	137.61	—
KHW6	2	2	1	0.1720	0.2140	0.2379	162.07	114.34	174.25
KHW7	2	2	1	0.1782	0.2125	0.1852	166.37	133.36	157.40
KHW8	2	1	1	0.1755	0.1952	0.2022	162.22	131.10	163.91
KHW9	3	2	0	0.1832	0.2077	—	158.72	155.00	—
KHW10	2	1	0	0.2399	0.2522	—	162.72	147.53	—

^a 肼与高岭石铝氧层; ^b 肼与高岭石硅氧层; ^c 肼分子与水分子; ^d KHW1 中, K 表示高岭石(Kaolinite), H 表示肼分子(Hydrazine), W 表示水分子(Water), KHW 表示水合肼插层于高岭石层间的结构, 数字表示结构序号.

表 1 高岭石模型基本参数

Table 1 The bond distance of Kaolinite

Bond	Bond distance/nm			
	This work	Other's work ^a	Exp. ^b	Exp. ^c
Si—O	0.1635	0.1627	0.1610	0.1615
Al—O	0.1937	0.1917	0.1905	0.1907
O—H	0.0963	0.0970	0.0790	0.0977

^a [26]; ^b X-ray single crystal diffraction experiments^[27]; ^c low temperature (1.5 K) neutron powder diffraction experiments^[28].

表 2 插层水分子体系的能量数据($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{H}_2\text{O}^{-1}$)

Table 2 The binding energies of kaolinite interacted with water, n ($n=1\sim3$) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{H}_2\text{O}^{-1}$)

		K-W	K-2W	K-3W
Our work ^a		-36.69	-61.78	-64.68
Other's work ^b				
DFT (castep code)		-43.44		-63.70
Exchange-	PBE	—		-62.74
correlation	PW91	—		-64.68
functionals	PBE-WC	—		-70.47

^a [25]; ^b [26].

2.3 一水合肼在高岭石层间的插层

2.3.1 优化构型及能量、电荷

值得一提的是, 在构建复合物初始结构时, 我们将水合肼作为一个整体插入高岭石层间. 因模型取自实验数据, 铝氧八面体表面的每个羟基和硅氧四面体表面的每个氧原子都不尽相同, 所以我们将水合肼与高岭石层间所有作用位点的相互作用均做了尝试. 现将水合肼插层于高岭石层间的各种优化几何构型示于图 2 中, 其结合能、结构参数和 NBO 电荷分布分别列于表 3~6 中. 可见, 得到了两大类结构, 一类是在插层后肼与水之间不存在氢键的复合物体系(如: KHW1, KHW3, KHW4, KHW5, KHW9, KHW10), 另一类则是插层后肼与水分子间仍然存在氢键的复合物体系(如: KHW2, KHW6, KHW7, KHW8).

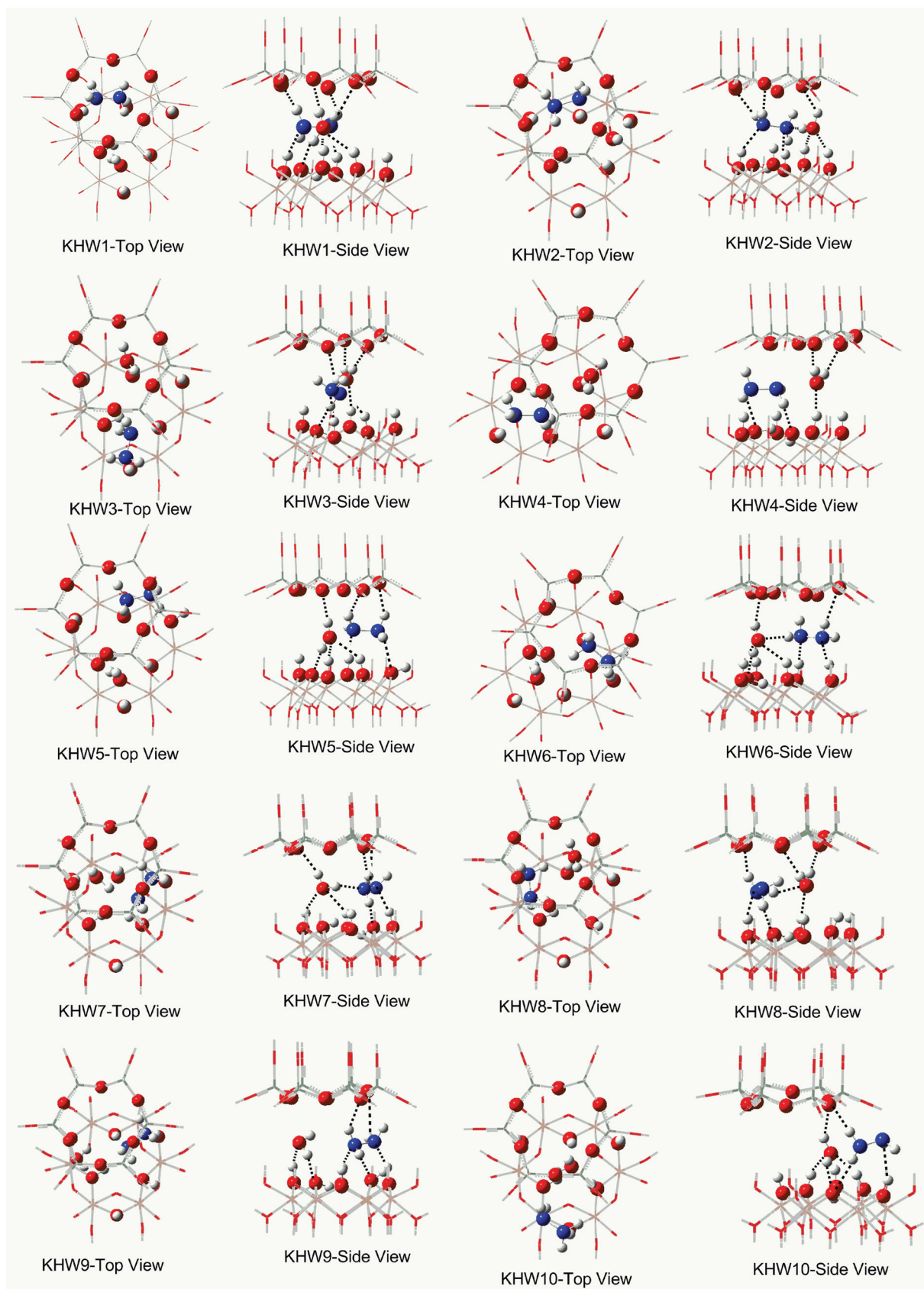


图2 水合肼插层于高岭石层间的各种结构的优化几何构型

Figure 2 The whole optimized structures of kaolinite-hydrazine monohydrate

表4 一水合肼插层于高岭石层间各种优化结构的结合能 $BE(kJ\cdot mol^{-1})$ 和 BSSE 校正后的结合能 $BE_{BSSE}(kJ\cdot mol^{-1})$ Table 4 Binding energies (BE, $kJ\cdot mol^{-1}$) of various low energy structures for kaolinite-hydrazine monohydrate calculated at the B3LYP/6-31G (d,p), MP2/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) and MP2/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) levels

Structure code	$BE_{BSSE}/(kJ\cdot mol^{-1})$ MP2/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)	$BE_{BSSE}/(kJ\cdot mol^{-1})$ B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)	$BE_{BSSE}/(kJ\cdot mol^{-1})$ MP2/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)
KHW1	-110.01	-96.49	-113.48
KHW2	-109.05	-92.05	-112.02
KHW3	-99.96	-88.20	—
KHW4	-82.13	-65.89	—
KHW5	-80.54	-71.50	—
KHW6	-69.03	-59.06	—
KHW7	-66.18	-51.91	—
KHW8	-63.38	-49.86	—
KHW9	-57.81	-50.15	—
KHW10	-56.13	-47.13	—

对于第一类复合物体系, 最低能量结构 KHW1 中, 肼共参与形成 5 条氢键, 其中 2 条是肼与铝氧层形成的, 3 条是肼与硅氧层形成的. 肼与铝氧层和硅氧层形成的氢键键长分别为 0.1887 nm 和 0.2229 nm. 水分子中的氧与肼中的氮所在的平面与层几乎平行, 且该插层分子更靠近铝氧层. 通过键长的比较, 不难发现肼分子与铝氧层的相互作用要强于硅氧层. KHW5 的结构与 KHW1 的构型相似, 但就总能量而言, KHW1 比 KHW5 的能量低了近 $30 kJ\cdot mol^{-1}$. 对于 KHW4 与 KHW3 来说, 肼与高岭石的相互作用类似, 但两个结构的能量却相差 $17.83 kJ/mol$, 这主要是由于水分子与高岭石形成的氢键个数相差一个的原因. KHW10 虽然在氢键个数上与 KHW3 一样, 但水合肼与层发生相互作用的位点偏离了活性区域, 因此在能量上远高于上述结构. 从 NBO 电荷(表 5)来看, 当体系发生插层反应时, 各部分都会因为氢键的形成而发生电荷的转移. 如硅氧层上的氧原子(Ot), 在 Monomer→KHW1→KHW5 的过程中, 其电荷从 $-1.3530 \rightarrow -1.3584 \rightarrow -1.3566$. 同时, 铝氧层羟基上的氧原子的电荷从 $-1.2485 \rightarrow -1.2729 \rightarrow -1.2667$, 氢原

子的电荷从 $0.5266 \rightarrow 0.5436 \rightarrow 0.5394$; 水分子中的氧原子电荷从 $-0.9706 \rightarrow -1.0636 \rightarrow -1.0610$, 水分子中氢原子的电荷从 $0.4853 \rightarrow 0.5255 \rightarrow 0.5247$; 肼中氮原子的电荷从 $-0.7390 \rightarrow -0.7773 \rightarrow -0.7677$, 氢的电荷从 $0.3695 \rightarrow 0.3991 \rightarrow 0.3955$. 此外, 表 6 给出了水合肼插层于高岭石层间后的电荷转移. 在第一类复合物中, 肼的电荷只在其与高岭石之间进行转移, 而不在其与水分子之间进行转移. 例如在 KHW1 中, 肼分子上的电荷由单体的 0 变为 0.0418, 水由 0 变为 -0.0124 , 即肼与高岭石之间的电荷转移大于水分子与高岭石之间的电荷转移, 第一类复合物中基本都符合这一点. 这表明, 水合肼在进入层间后, 肼与高岭石之间的相互作用增强, 强于肼与水之间的相互作用. 综上, 在第一类复合物体系中, 水与肼分子间的氢键消失了, 取而代之的是其与高岭石表面的氢键. 虽然水分子和肼分子作为相对独立的两个分子分布于层间, 但其作用位置多位于两种表面的重叠区域内, 即高岭石的活性区域未随肼-水之间相互作用的消失而变化.

表5 在 MP2/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)水平下肼-水单体及各构型相互作用位点的 NBO 电荷分布

Table 5 The Natural Bond Orbital average Charges of the interaction sites before and after the adsorption of hydrazine monohydrate in all structures calculated at the MP2/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) level

	$O_{K(t)}^a$	$O_{K(o)}^b$	$H_{K(o)}^c$	O_w^d	H_w^e	N_H^f	H_H^g
Monomer	-1.3530	-1.2485	0.5266	-0.9706	0.4853	-0.7390	0.3695
KHW1	-1.3584	-1.2729	0.5436	-1.0636	0.5255	-0.7773	0.3991
KHW2	-1.3584	-1.2648	0.5368	-1.0636	0.5284	-0.7929	0.4061
KHW3	-1.3577	-1.2683	0.5431	-1.0426	0.5252	-0.7729	0.3895
KHW4	-1.3574	-1.2649	0.5382	-1.0547	0.5330	-0.7775	0.3897
KHW5	-1.3566	-1.2667	0.5394	-1.0610	0.5247	-0.7677	0.3955
KHW6	-1.3575	-1.2747	0.5420	-1.0652	0.5251	-0.7619	0.4014
KHW7	-1.3554	-1.2697	0.5392	-1.0711	0.5322	-0.7843	0.4054
KHW8	-1.3603	-1.2663	0.5340	-1.0392	0.5301	-0.7793	0.3990
KHW9	-1.3552	-1.2751	0.5398	-1.0397	0.5210	-0.7739	0.4056
KHW10	-1.3559	-1.2640	0.5365	-1.0410	0.5305	-0.7599	0.3800

^a 硅氧层中的氧原子; ^b 铝氧层表面羟基中的氧原子; ^c 铝氧层表面羟基中的氢原子; ^d 水分子中的氧原子; ^e 水分子中的氢原子; ^f 肼分子中的氮原子; ^g 肼分子中的氢原子.

表6 在 MP2/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)水平下一水合肼插层于高岭石层间后的电荷转移

Table 6 The charge transfer of each part after hydrazine monohydrate is intercalated into the kaolinite at the MP2/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) level

		H-K ^a	H-W ^b	W-K ^c	K(t) ^d	K(o) ^e
Monomer		0	—	0	−0.0002	0.0002
第一类复合物	KHW1	0.0417	0	−0.0126	0.0304	−0.0594
	KHW3	0.0123	0	0.0079	0.0252	−0.0454
	KHW4	0.0040	0	0.0114	0.0169	−0.0323
	KHW5	0.0467	0	−0.0117	0.0247	−0.0597
	KHW9	0.0748	0	0.0023	0.0190	−0.0961
	KHW10	0.0002	0	0.0201	−0.0289	0.0086
		H-K and W ^f	W-K and H ^g	K(t)	K(o)	
水合肼		0.0160	−0.0160	—	—	
第二类复合物	KHW2	0.0386	−0.0068	0.0314	−0.0632	
	KHW6	0.0816	−0.0150	0.0229	−0.0896	
	KHW7	0.0531	−0.0068	0.0281	−0.0744	
	KHW8	0.0375	0.0210	0.0270	−0.0855	

^a 肼与高岭石之间的电荷转移; ^b 肼与水之间的电荷转移; ^c 水与高岭石之间的电荷转移; ^d 高岭石硅氧层的电荷转移; ^e 高岭石铝氧层的电荷转移; ^f 肼与高岭石-水之间的电荷转移; ^g 水与高岭石-肼之间的电荷转移。

对于第二类复合物体系, 虽然水与肼之间依然存在氢键, 但在 KHW2 和 KHW7 中, 只有 O—H···N 型氢键, 其键长分别为 0.1922 nm 和 0.1852 nm; 而在 KHW6 和 KHW8 中则只有 N—H···O 型的氢键, 其键长分别为 0.2379 nm 和 0.2022 nm, 由此判断 O—H···N 型氢键更强. KHW2 的能量略高于 KHW1, 为 −109.05 kJ·mol^{−1}, 且有 8 条氢键(其中四条是与铝氧层形成的, 三条是与硅氧层形成的, 还有一条存在于水分子和肼之间). 水-肼之间形成的氢键键长为 0.1922 nm, 比其它类型的氢键都短, 且键角也更接近于 180°, 因此水-肼之间的氢键强于其它氢键, 但其它类型的氢键略弱于 KHW1, 这也是 KHW2 比 KHW1 少一条氢键却只差 1 kJ·mol^{−1} 能量的原因. 从结构上看, 层间的水合肼体系由于氢键的存在而变得更加稳定, 且肼中氮和水中氧所在的平面与高岭石层的平行度比 KHW1 还要好. KHW6 中虽然 肼-水间形成一条氢键, 且键长为 0.2398 nm. 但水分子中一个氢原子与铝氧层形成氢键而另一个氢与硅氧层形成了氢键, 使得水分子中的氧在与铝氧层羟基中的氢形成氢键时受矢量方向相反的作用, 影响了氢键的强度, 进一步体现在能量的差别上. KHW7 与 KHW6 的能量相近, 均形成了 8 条氢键, 只在形成位点上有所区别, 且 KHW7 中水合肼之间的氢键键长是最短的. KHW8 中只有 6 条氢键, 较 KHW6 和 KHW7 而言, 能量有明显的升高. 在第二类复合物中, 肼分子的电荷转移值也大于水分子的电荷转移值, 这同样证明了水合肼在进入层间后, 肼与高岭石的相互作用明显大于肼与水的相互作用. 综上, 在第二类复合物体系中, 水与肼分子间的氢键依然存在. 虽然氢键类型发生了变化, 但水合肼依旧作为一个整体插层于高岭石层间, 且其作用位点依然多存在于活性区域内.

表 4 详细列出了在 B3LYP/6-31G(d,p)优化基础上, 运用不同的方法基组得到的能量性质. 结果表明,

B3LYP/6-31G(d,p)和 MP2/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)方法相比, 构象顺序基本上是一致的. 所以, 在后面计算二水合肼在高岭石层间的插层性质时, 为了节省机时, 我们主要采用 B3LYP/6-31G(d,p)方法进行性质的讨论.

2.3.2 相互作用位点频率及光谱

图 3 给出了一水合肼在高岭石层间插层前后振动光谱的比较. 在图 3 中的单体和 KHW1 及 KHW2, 3750~4100 cm^{−1} 范围内的高岭石特征峰依然存在. 当水合肼(Water-Hydrazine)插层到高岭石层间(KHW2)后, 虽然肼分子与水分子之间均存在氢键, 但肼分子中的 N—H 对称伸缩频率较插层前是升高的, 这表明水合肼插入高岭石层间后, 水分子与肼分子之间的相互作用是减弱的. 而在 KHW1 中, 虽然肼分子与水分子之间不存在氢键, 但 N—H 的对称伸缩振动频率较插层前是减小的, 这表明水合肼在进入高岭石层间后, 肼分子与高岭石的作用是增强的. 这也验证了由电荷所得到的结论. 此外, 高岭石表面羟基频率的变化也表明了氢键的形成位点, 如 OH-1, OH-3 及 OH-5, 较之在插层前的振动频率, 对于参与形成氢键的羟基, 其频率有明显的减小.

2.3.3 最低能量结构的静电势分析

图 4, 5 给出了层间高岭石团簇模型、肼单体及一水合肼插层于高岭石层间的复合物的静电势图, 红色表示“负”的静电势值、蓝色表示“正”的值. 红色, 表明此处电子数量较大、易给出电子.

静电势与分子的物理化学性质有密切的关系. 硅氧四面体层表面的氧原子带有较强的负静电势, 尤其是突出于表面的氧, 其静电势更负. 在进行插层的过程中, 插层部位的亲电区域(水分子及肼分子中的氢)更易于靠近这类氧从而形成氢键. 铝氧八面体层表面的 6 个羟基中氢的静电势尽管均为正值, 但由于 O—H 键的指向各有不同, 因此表现出的亲电强弱也有不同. 其中, 垂直

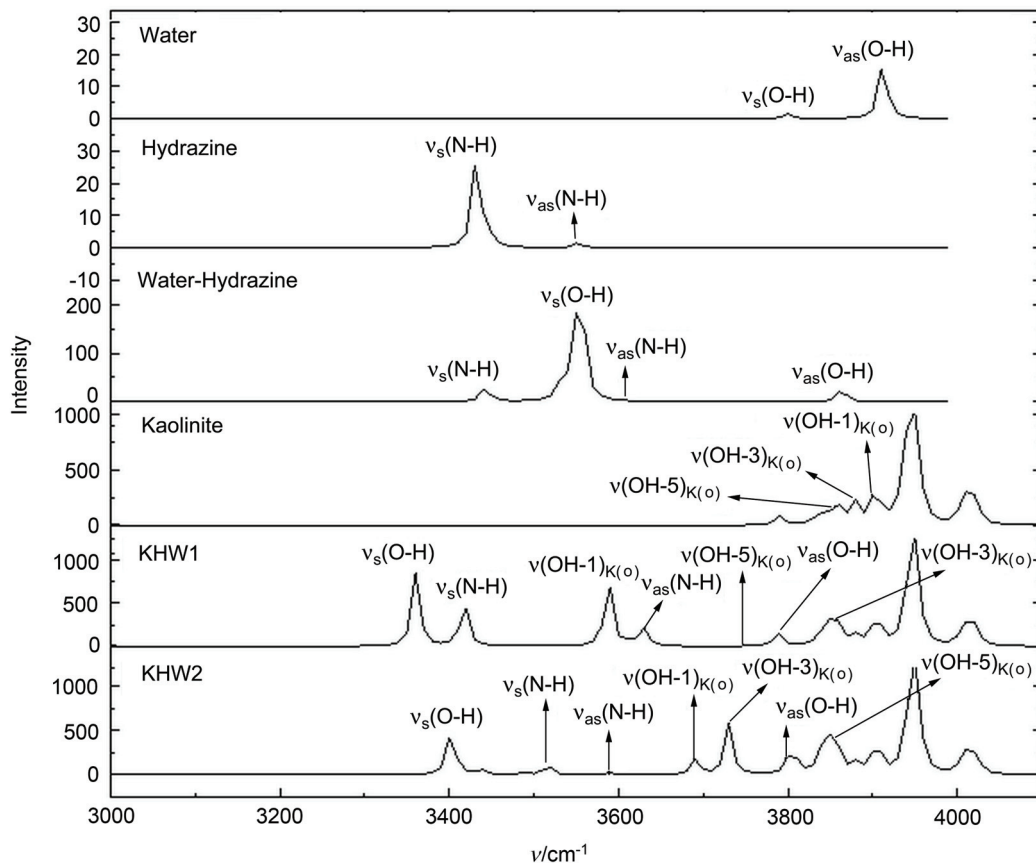


图3 水合肼在高岭石层间插层前后的振动光谱的比较

Figure 3 Comparison of vibrational spectrum among monomers, KHW1 and KHW2

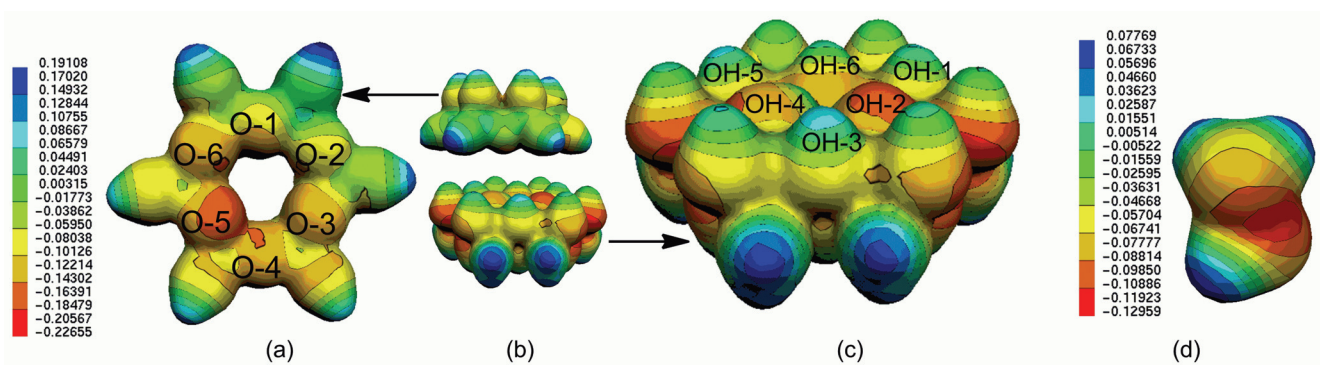


图4 (a)高岭石硅氧层, (b)高岭石, (c)高岭石铝氧层及(d)肼分子单体的静电势图

Figure 4 Maps of electrostatic potential of the tetrahedral layer (a), kaolinite (b), the octahedral layer (c) and hydrazine monomer (d)

于表面的羟基更易与水分子中的氧及肼中的氮形成氢键, 如 OH-4 和 OH-6 等; 而平行于表面的羟基的氧原子不再受氢的阻挡, 更易与水及肼中氢原子形成氢键, 如 OH-2. 当发生插层反应时, 肼-水与两层靠近并形成氢键, 在形成氢键的位点, 氢原子的静电势减小, 氧原子的静电势增大, 最终在成键区域达到平衡, 在图上即表现为静电势连接在一起了, 这也充分证明了该处氢键的存在. KHW2 中, 水中氢原子与肼中氮原子的静电势相连接, 证明一水合肼之间的氢键依然存在.

综上, 无论第一类复合物还是第二类复合物, 在插

层前后铝氧层的电荷变化明显大于硅氧层(表 6), 这表明一水合肼体系与铝氧层的作用更强. 再通过对肼参与形成的各种类型氢键进行比较, 肼与铝氧层形成的氢键是最强的. 纵观 10 种结构, 只有不到半数的结构中形成了肼-水氢键, 且在能量最低的五种结构中, 只有一条肼-水氢键. 这说明当一水合肼进入粘土层后, 作用更强的肼-高岭石的相互作用取代了肼-水间的相互作用. 肼与高岭石形成了更为稳定的氢键而插层于高岭石层间, 因此如果仅仅用水淋洗的方法来使肼脱附的效果肯定不理想. 这也是在天然条件下, 肼污染难以被消除的

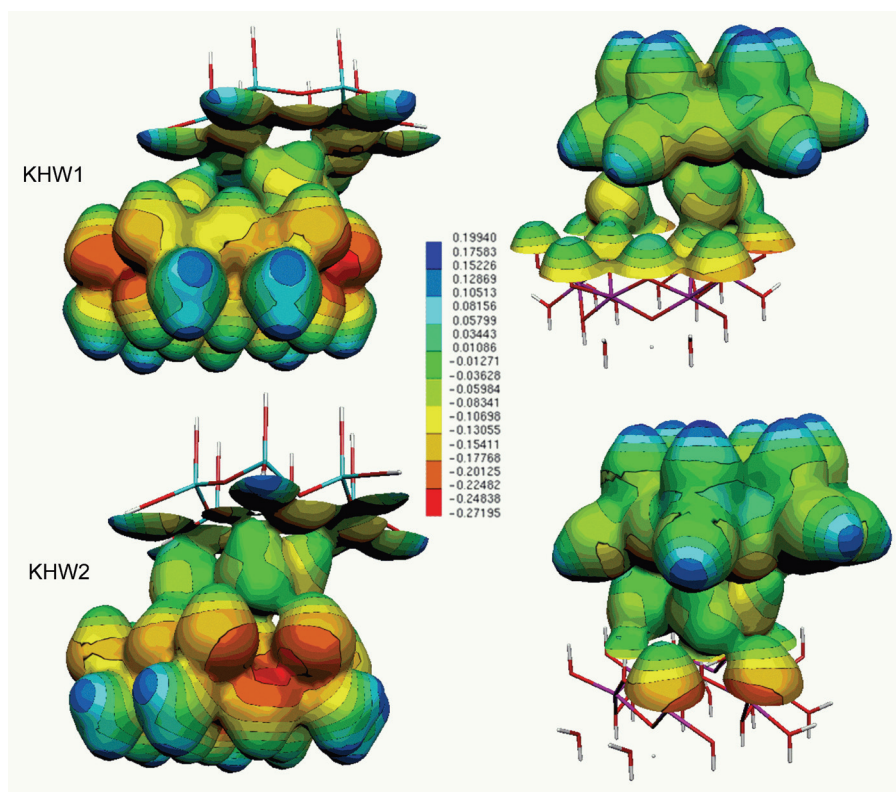


图5 KHW1 和 KHW2 的静电势图

Figure 5 Maps of electrostatic potential of KHW1 and KHW2

原因之一. 优化构型中, 胍和水分子与高岭石发生相互作用的位置基本都是原活性区域内的原子, 活性区域并没有随着层间距的增大而改变. 硅氧和铝氧层间的氢键虽然因层间距的增大而不存在了, 但两个层与胍和水之间的氢键取而代之, 成为连接两个层的关键. 第一类复合物体系中, 氢键桥纵向, 即垂直于高岭石表面连接高岭石的四面体及八面体层, 而在第二类复合物中, 由于水与胍之间的氢键, 使高岭石层间构建了横向, 即平行于高岭石表面的方向构建了相互作用. 然而, 由于各种类型氢键的矢量方向有所区别, 其对体系能量的作用亦有不同. 基于高岭石与一水合胍的各项性质, 如何能在不造成新污染的情况下降解土壤中的胍, 现在共有两种方法. 一是将易溶于水的较大分子插入层间, 使层间距增大, 这样可以减弱胍-高岭石的相互作用, 特别是活性区域内的相互作用, 使其易于洗脱, 再在自然条件下用水将大分子脱附, 这种方法虽然已经用于高岭石的插层与洗脱^[29-31], 但尚未应用于水合胍-高岭石体系; 二是用离子, 如 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 等金属离子催化胍被土壤中的溶解氧氧化, 生成 N_2 和 H_2O ^[32,33]. 为了进一步验证第一种方法在水合胍-高岭石体系中的应用, 我们又对二水合胍在高岭石层间的插层性质进行了探讨.

2.4 二水合胍在高岭石层间的插层

我们构建了层间距不同的高岭石模型进行优化, 即

层间距 d 分别为 0.94 nm, 0.97 nm, 1.00 nm, 1.03 nm, 1.04 nm, 1.05 nm, 1.06 nm, 1.09 nm. 图 6 给出了二水合胍插层于不同层间距的高岭石层间的各种优化几何构型, 其结合能列于表 7 中. 由表 7 可得, 当层间距在 0.94 nm 至 1.05 nm 变化时, 体系的结合能逐渐降低, 其值由 -112.98 降低至 -179.08 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 当层间距再增大时, 体系的结合能开始升高, 因此, 当二水合胍进入层间时, 高岭石的层间距将增大, 最稳定的是 1.05 nm 层间距的结构. 对 1.03~1.06 nm 等四种构型的结合能, 我们采用 MP2/6-31G(d,p) 方法进一步验证, 得出的结合能变化规律与前者是一致的. 图 6 给出了二水合胍在高岭石层间插层的构型, 通过各俯视图, 可以看出, 胍分子及两个水分子基本都处于活化区域内.

表 8 给出了二水合胍在高岭石层间插层的结构参数. 当层间距小于 1.05 nm 时, 胍分子与铝氧层的氢键键长始终小于胍分子与水分子间的氢键键长, 如 K0.94-H2W. 这证明了在插层过程中, 随着层间距的不断扩大, 直到最稳定构型时, 胍分子与高岭石铝氧层之间的相互作用均比胍分子与水分子间的作用强, 因此胍分子难以用水分子脱附. 这与一水合胍进入层间后, 胍难以脱附的结论是一致的. 当层间距超过 1.05 nm 时, 水分子与胍分子的作用则强于胍分子与高岭石的作用, 这也印证了, 若要将胍脱附, 需将层间距增大以减弱胍分子与高岭石的作用, 再用溶剂将其脱附的可行性.

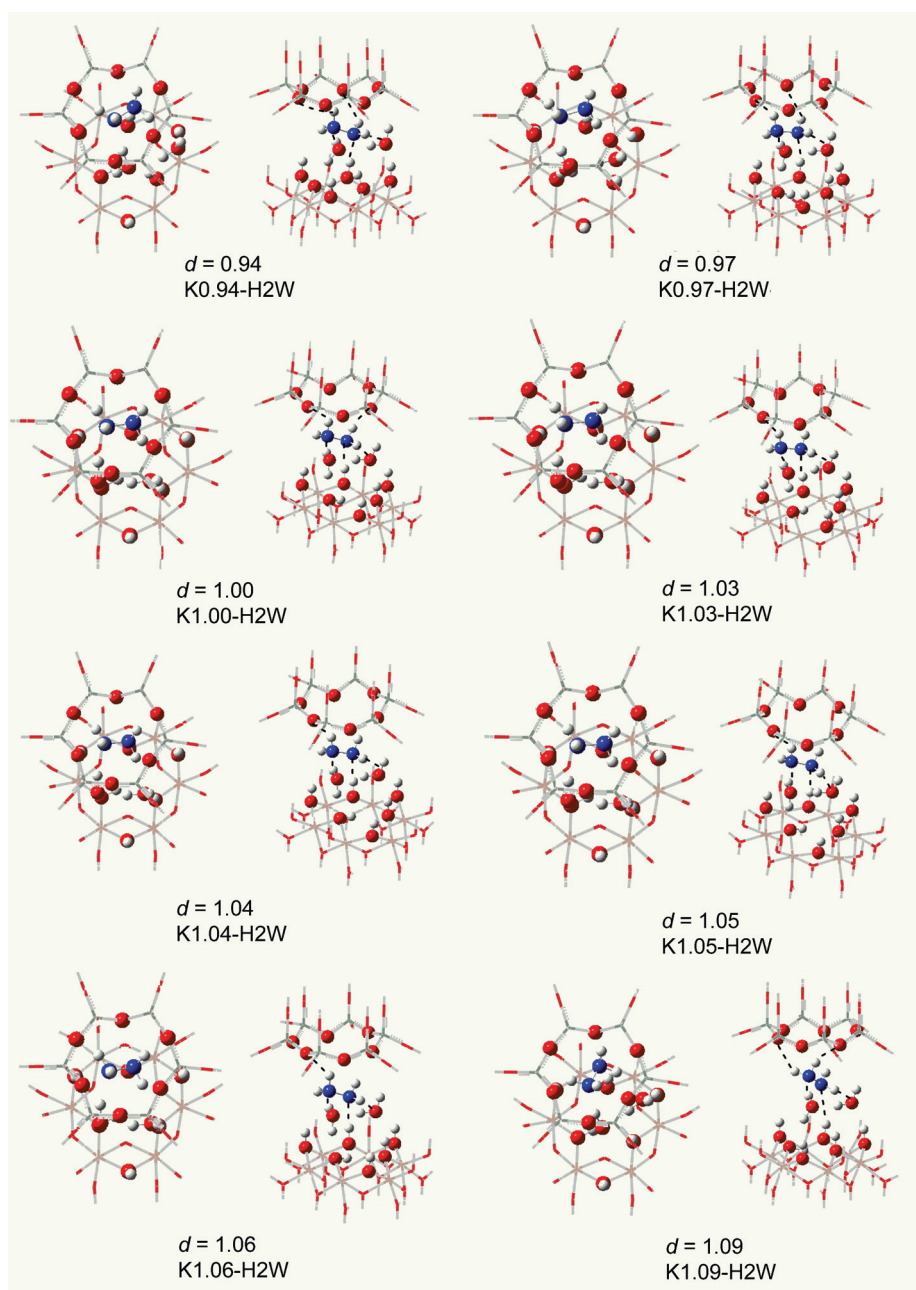


图6 二水合肼插层于不同层间距的高岭石层间的各种结构的优化几何构型

Figure 6 The whole optimized structures of kaolinite-hydrazine dihydrate with different layer distance

表7 二水合肼插层于高岭石层间后各种优化结构的 BSSE 校正后的结合能 BE_{BSSE} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 7 Binding energies with BSSE correction (BE_{BSSE} , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of various low energy structures for the hydrazine dihydrate-kaolinite system

Structure code ^a	$BE_{BSSE}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ B3LYP/6-31G(d,p)	$BE_{BSSE}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ MP2/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)
K0.94-H2W	-112.98	—
K0.97-H2W	-146.86	—
K1.00-H2W	-165.41	—
K1.03-H2W	-177.20	-187.07
K1.04-H2W	-178.49	-187.37
K1.05-H2W	-179.08	-188.20
K1.06-H2W	-178.95	-187.62
K1.09-H2W	-164.05	—

^a 参见图 6.

表8 二水合肼插层于高岭石层间各种优化结构的结构参数

Table 8 Structural parameters of various low energy structures for kaolinite-hydrazine dihydrate calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) level

Structure code ^a	Number of hydrogen bonds (<i>n</i>)			Average length of hydrogen bonds H...Y/nm			Average angle of hydrogen bonds ∠X—H...Y/(°)		
	H-K(o) ^b	H-K(t) ^c	H-Water ^d	H-K(o)	H-K(t)	H-Water	H-K(o)	H-K(t)	H-Water
K0.94-H2W	1	2	2	0.1774	0.2398	0.2125	165.49	123.01	167.42
K0.97-H2W	1	2	2	0.1892	0.2392	0.2087	162.47	137.61	158.68
K1.00-H2W	1	2	2	0.1896	0.2538	0.2032	161.40	142.99	163.84
K1.03-H2W	1	1	2	0.1967	0.2301	0.2047	162.45	143.98	165.94
K1.04-H2W	1	1	2	0.1995	0.2359	0.2041	162.56	142.31	165.74
K1.05-H2W	1	1	2	0.2020	0.2403	0.2036	162.48	142.15	165.94
K1.06-H2W	1	1	2	0.2036	0.2487	0.2022	162.89	135.49	165.51
K1.09-H2W	1	2	2	0.2571	0.2530	0.1988	161.57	148.34	158.80

^a 参见图 6; ^b 肼与高岭石铝氧层; ^c 肼与高岭石硅氧层; ^d 肼分子与水分子。

3 结论

本文在 B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) 和 MP2/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) 水平下, 对一水合肼以及二水合肼在高岭石层间的插层行为的各种性质(优化构型、结构参数、结合能、电荷分布、振动光谱、静电势等)进行分析。结果表明, 一水合肼体系进入高岭石层间后, 能够以形成氢键的方式稳定地插层其间, 且肼与高岭石之间的相互作用要强于肼与水之间的相互作用, 从而使得肼难以脱附。在自然条件下, 尤其是在高岭石层间存在离子的情况下, 阴阳离子的协同效应使肼更难脱附。并且高岭石层间的活性区域并没有随层间距的增大而改变, 两个层活性位点的重叠区域依旧是结构中活性最强的区域。对于二水合肼插层体系, 当层间距在 0.94~1.05 nm 时, 体系的结合能逐渐降低, 且肼与高岭石之间的相互作用依然强于肼与水之间的相互作用。但当层间距超过 1.05 nm 时, 水分子与肼分子之间的作用则强于肼分子与高岭石的作用, 这也印证了若要将肼脱附, 需将层间距增大以减弱肼分子与高岭石的作用, 再用溶剂将其脱附的可行性。

References

- [1] Zhang, J.; Li, D. *Chemical Intermediates* **2006**, (3), 8. (张杰, 李丹, 化工中间体, **2006**, (3), 8).
- [2] Poso, A.; von Wright, A.; Gynther, J. *Mutation Research-Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* **1995**, 332, 63.
- [3] Pan, X. B.; Li, Y. F.; Liu, G.; Men, X. H. *Chemistry* **2004**, 67, 630. (潘晓兵, 李彦峰, 刘刚, 门学虎, 化学通报, **2004**, 67, 630.)
- [4] Ge, Q.; Zhao, M.; Guo, F.; Niu, D. L.; Wu, F. H. *Agrochemicals* **2009**, 48, 157. (葛青, 赵敏, 郭飞, 牛德良, 吴范宏, 农药, **2009**, 48, 157.)
- [5] Zhang, X.; Fan, D.; Xu, Z. *J. Tongji Univ.* **2005**, 33, 1646.
- [6] Franco, F.; Cecila, J.; Pérez-Maqueda, L.; Pérez-Rodríguez, J.; Gomes, C. *Appl. Clay Sci.* **2007**, 35, 119.
- [7] Yan, L.; Kong, H.; Li, Z. *J. Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 822. (严琳, 孔惠, 李在均, 化学学报, **2013**, 71, 822.)
- [8] Fan, H. B.; Yang, R. J.; Li, D. H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 429. (范海波, 杨荣杰, 李定华, 化学学报, **2012**, 70, 429.)
- [9] Chen, Z. X.; Yan, W.; Wang, J.; Ji, C. Y. *J. Building Materials* **2000**, 3(3), 240. (陈祖熊, 颜卫, 王坚, 季春勇, 建筑材料学报, **2000**, 3(3), 240.)
- [10] Tao, J. J. *Zhongguo Lvjian* **2007**, 11, 30. (陶建军, 中国氯碱, **2007**, 11, 30.)
- [11] Zhu, P.; Shen, M.; Xiao, S.; Zhang, D. *Physica B: Condensed Matter* **2011**, 406, 498.
- [12] Horvath, E.; Kristof, J.; Frost, R. L.; Redey, A.; Vágvölgyi, V.; Cseh, T. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, 71, 707.
- [13] Gao, X.; Jang, J.; Nagase, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 114, 832.
- [14] Mattevi, C.; Eda, G.; Agnoli, S.; Miller, S.; Mkhoyan, K. A.; Celik, O.; Mastrogianni, D.; Granozzi, G.; Garfunkel, E.; Chhowalla, M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2577.
- [15] Park, S.; An, J.; Potts, J. R.; Velamakanni, A.; Murali, S.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2011**, 49, 3019.
- [16] Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. B. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, 442, 282.
- [17] Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. *ACS Nano* **2008**, 2, 463.
- [18] Robinson, J. T.; Zhalutdinov, M.; Baldwin, J. W.; Snow, E. S.; Wei, Z.; Sheehan, P.; Houston, B. H. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3441.
- [19] Tung, V. C.; Chen, L. M.; Allen, M. J.; Wassei, J. K.; Nelson, K.; Kaner, R. B.; Yang, Y. *Nano Lett.* **2009**, 9, 1949.
- [20] Ren, P. G.; Yan, D. X.; Ji, X.; Chen, T.; Li, Z. M. *Nanotechnology* **2011**, 22, 055705.
- [21] Costanzo, P.; Giese, R. *Clays Clay Miner.* **1990**, 38, 160.
- [22] Tunega, D.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M. H.; Lischka, H. *Langmuir* **2002**, 18, 139.
- [23] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr. J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision A.01, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [24] Flükiger, P.; Lüthi, H.; Portmann, S.; Weber, J. *Molekel 4.0*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, **2000**.
- [25] Zhang, C.; Song, K. H.; Wang, X.; Yin, H. Z.; Qian, P. *J. Mol. Sci.* **2013**, (2), 134. (张超, 宋开慧, 王幸, 尹洪宗, 钱萍, 分子科学学报, **2013**, (2), 134.)
- [26] Hu, X. L.; Michaelides, A. *Surf. Sci.* **2008**, 602, 960.
- [27] Neder, R. B.; Burghammer, M.; Grasl, T.; Schulz, H.; Bram, A.; Fiedler, S. *Clays Clay Miner.* **1999**, 47, 487.
- [28] Bish, D. L. *Clays Clay Miner.* **1993**, 41, 738.
- [29] Zhao, S. P.; Wang, T.; Xu, H.; Guo, Y. *Non-Metallic Mines* **2009**, (4), 37. (赵顺平, 王涛, 许衡, 郭玉, 非金属矿, **2009**, (4), 37.)
- [30] Anakli, D.; Cetinkaya, S. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, 10, 401.
- [31] Gardolinski, J.; Lagaly, G. *Clay Miner.* **2005**, 40, 537.
- [32] Hayes, M.; Isaacson, P.; Chia, K.; Lees, A.; Yormah, T. *Interactions of Hydrazine and of Hydrazine Derivatives with Soil Constituents and with Soils*, DTIC Document, **1984**.
- [33] Ren, X. H. *Agro-Environmental Protection* **2001**, 20, 31. (任向红, 农业环境保护, **2001**, 20, 31.)

(Cheng, B.; Lu, Z.)