

四唑及其衍生物的理论研究 II. 一氯代四唑负离子的从头算

陈兆旭 肖鹤鸣* 贡雪东

(南京理工大学化学系 南京 210094)

摘要 用从头计算法,取 6-31G* 基组,在 MP2 水平上,计算研究了 1H- 和 2H- 四唑一氯取代物三种负离子的全优化几何构型和电子结构,比较讨论了它们的芳香性和稳定性.发现三者均取平面构型,其芳香性和稳定性次序为:5-氯四唑负离子>2-氯四唑负离子>1-氯四唑负离子.预示了形成金属配合物时 5-氯四唑作为配体的重要性和配位方式.

关键词 *ab initio*, 一氯代四唑负离子, 分子几何构型, 芳香性, 稳定性

四唑卤代物的金属盐或配合物具有爆炸性,从中寻求高能安全钝感起爆药剂成为研究热点;但欲深入探讨其爆炸性与分子和电子结构的关系,必须首先细致地研究它们的母体结构. Ostrovsky^[1]等曾用半经验的 CNDO 法对 5-氯四唑阴离子作过计算;但文献中至今未见严格的 *ab initio* 研究或实测结构的报道.我们首先对氯代四唑中性化合物进行过 *ab initio* (MP2/6-311G**) 研究^[2].本文则进一步对它们的三种负离子进行全优化从头计算,比较其几何构型和电子结构,发现 5-氯四唑负离子的芳香性和稳定性最高,揭示了四唑 5 位取代物特别重要的根由.

1 计算方法和结果

对图 1 所示三个标题物,先用 AM1^[3] 方法优化获得它们的初始构型,再用 GAUSSIAN92

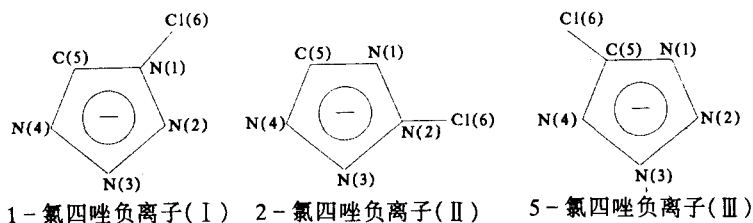


图 1 标题物的原子编号

程序^[4]中 *ab initio* 方法,取 6-31G*^[5] 基组,经 MP2^[6] 校正,完成全优化计算.计算所得各标

* 男,56岁,教授,博士生导师

收稿日期:1997-01-15,本文为国防科工委兵器科学技术预先研究基金资助项目,(1)报见科学通报,1997,42

(23)2487.

题物的几何参数列于表 1 和表 2. 为利于比较, 表 1 同时列出四唑负离子及 5-氯-1H 和 5-氯-2H-四唑在 MP2/6-31G* 水平下的从头算结果. 在优化构型下各原子上净电荷列于表 3. 表 4 示出各标题物的总能量(E)和前沿分子轨道能级及其差值(ΔE).

2 讨论

2.1 分子几何构型

从表 1(参照图 1)可见, 三个负离子(I, II 和 III)环骨架原子的二面角 $d4321$ 和 $d5432$ 均接近零度, 最大偏差 0.04° ; 含氯原子的二面角(见表 2 的 $d6123$, $d6234$ 和 $d6512$)也接近 180.00° (或 -180.00°), 最大偏差 0.02° . 表明标题物均取平面构型.

表 1 MP2/6-31G* 水平下的优化几何构型

几何参数 ¹⁾	I	II	III	IV ²⁾	V	VI
r_{21}	0.1361	0.1340	0.1359	0.1359	0.1347	0.1327
r_{32}	0.1325	0.1359	0.1350	0.1347	0.1325	0.1340
r_{43}	0.1385	0.1344	0.1360	0.1359	0.1363	0.1333
r_{54}	0.1363	0.1409	0.1340	0.1345	0.1324	0.1349
r_{51}	0.1390	0.1384	0.1339	0.1345	0.1349	0.1347
a_{154}	98.80	106.94	115.58	113.75		
a_{215}	117.07	103.03	102.53	103.67		
a_{321}	102.24	116.99	109.68	109.46		
a_{432}	110.11	101.74	109.68	109.46		
a_{543}	111.78	111.30	102.53	103.67		
$d4321$	-0.01	0.04	0.04			
$d5432$	-0.02	0.01	-0.04			

1) r_{ij} , a_{ijk} , d_{ijkp} 分别指原子间键长(nm), 键角和二面角($^\circ$), 各数字所代表原子见图 1,

2) IV 为四唑负离子, 几何参数(MP2/6-31G* 水平)取自文献[7], V 和 VI 为 5-Cl-1H 和 5-Cl-2H 四唑中性分子.

人们常利用键长值判别体系是否具有芳香性^[7,8]. 文献[7]根据 1H-, 2H-四唑母体的计算环骨架键长介于孤立单、双键长之间的事实, 推断二者均具芳香性. 从表 1 全优化结果可见, 标题物(I, II 和 III)的 N—N 键距 r_{21} , r_{32} 和 r_{43} 最短为 0.1325nm, 最长为 0.1385nm; C—N 键距 r_{54} 和 r_{51} 则介于 0.1339nm 和 0.1409nm 之间. 而通常孤立的 C—N 单键(在 $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ 中)和双键(在 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 中)分别为 0.1471nm 和 0.1273nm; N—N 单键(在 $\text{H}_2\text{N—NH}_2$ 中)和双键(在 HN=NH 中)则分别为 0.1449nm 及 0.1252nm^[9]. 因此, 标题物的 C—N, N—N 之间的距离均处于孤立的单、双键长之间, 从而表明它们都是具芳香性的分子. 若以各离子环骨架的每个键长与环上五个键的平均键长的绝对偏差之和来衡量芳香性的大小, 则三者分别为 0.0091nm(I), 0.0117nm(II) 和 0.0040nm(III), 表明键长平均化程度排序为 (III) > (I) > (II), 预示 5-氯四唑负离子的芳香性最强, 其次为 1-氯四唑负离子, 而以 2-氯四唑负离子的芳香性最弱.

表 2 含氯原子的几何参数¹⁾

几何参数	I	II	III
r_{61}	0.1718		
r_{62}		0.1733	
r_{65}			0.1740
a_{612}	116.84		
a_{623}		119.32	
a_{651}			122.21
d_{6123}	-179.98		
d_{6234}		180.02	
d_{6512}			180.00

1) 同表 1 的注 1.

2.2 原子上净电荷

从表 3 各原子上净电荷可见,三个标题物负离子 C 上均具正电荷,所有 N 上均具负电荷,邻接 C 的 N(1)和 N(4)荷负电较多,超过 $-0.4e$,N(2)和 N(3)荷负电较少.仅化合物(III)的 Cl 原子上荷 $-0.090e$, (I)和(II)的 Cl 均荷正电.强电负性 Cl 荷正电显然不利于体系的稳定,故从电荷分布看,三者的稳定次序应为(III)>(I)>(II).

与金属形成配合物或成盐时,作为电子授体的四唑环,应以荷负电多的 N(1)或 N(4)作为配体(活性中心).由于 N(1)和 N(4)上电荷相近[最大相差仅 0.037(I)],金属离子与四唑环共面单独与 N(1)或 N(4)配位显然不利于体系的稳定,而在环的上方(或下方)让金属离子同时与 N(1)和 N(4)(即整个环作为配体)配位在能量和几何上更有利.文献[10]用 Mössbauer 和 IR 谱研究 5-取代(Cl, CF_3 和 NO_2 等)四唑时,发现金属离子确实不与五元环共面而处于环的上(下)方;文献[11]以 X-衍射法测定四唑钠盐水合物的晶体结构,发现 Na 距 N(1)和 N(4)的距离确实更近.这些实验事实与本文的理论分析完全一致.

2.3 分子总能量和前沿轨道能级

由表 4 可见, HF 水平计算能量结果比 MP2 水平的结果高得多,三个标题物离子的计算差值分别为 0.9323982, 0.9462314 和 0.9347837 Hartree,表明进行电子相关校正对获得四唑化合物较精确的总能量是必要的.此外发现: 5-氯四唑负离子(III)能量最低,其次为 1-氯四唑负离子(I),最高的为 2-氯四唑负离子(II).同分异构体总能量愈低愈稳定,故三者的稳定性排序为(III)>(I)>(II).

LUMO 和 HOMO 能级差 ΔE 可度量体系得失电子的倾向.通常 ΔE 越小,体系愈不稳定.从表 4 标题物的 ΔE 值大小亦可见,负离子(III)最稳定,其次为(I),最不稳定的是(II).

由此可见,标题物中以 5-氯四唑负离子稳定性最好.人们在研究各取代四唑盐企图代替

比较表 1 中(III)和四唑负离子(IV)的从头算结果,发现氯取代 5 位氢之后键角 a_{154} 增大 1.83° ,键长 r_{51} 和 r_{54} 分别缩短 0.0005 和 0.0006 nm.

比较表 1 中(III)和中性分子 5-Cl-1H 四唑(V), 5-Cl-2H-四唑(VI)的从头算结果,发现(III)的 r_{21} , r_{32} 和 r_{43} 均比(V)和(VI)的相应值大[仅(V)的 r_{43} 例外],而(III)的 r_{54} 和 r_{51} 却比(V)和(VI)的短[仅(V)的 r_{54} 例外],这说明氢电离使环中的长键变短、短键变长,即使得键长平均化程度增加.这从三者的 5 条键长与其平均键长的绝对偏差之和[分别为 0.0040(III), 0.0075(V)和 0.0044 nm(VI)]亦可看出.

表 3 *ab initio* 计算原子上净电荷

原子	I	II	III
N(1)	-0.453	-0.390	-0.416
N(2)	-0.140	-0.218	-0.184
N(3)	-0.135	-0.094	-0.184
N(4)	-0.490	-0.427	-0.416
C	0.129	0.017	0.291
Cl	0.089	0.112	-0.090

叠氮化铅作起爆药时,关注焦点往往正是 5-取代四唑盐^[12],这可能与 1-和 2-位取代物的稳定性较 5-取代物差有关.

表 4 标题物的 *ab initio* 分子总能量和前沿轨道能级及其差值(Hartree)

	I	II	III
$E(\text{HF}/6-31\text{G}^*)$	-714.9869048	-714.9507968	-715.1017336
$E(\text{MP2}/6-31\text{G}^*)$	-715.9193030	-715.8970182	-716.0365173
$E(\text{HOMO})$	-0.17804	-0.13914	-0.17259
$E(\text{LUMO})$	0.30158	0.27438	0.36592
ΔE	0.47962	0.41352	0.53851

3 结论

通过本文的从头算研究,发现 1-氯四唑负离子、2-氯四唑负离子和 5-氯四唑负离子均取平面几何构型,环骨架上各键长趋于平均化.从几何构型、电荷分布和能量性质上分析,5-氯四唑负离子的芳香性和稳定性最强,形成配合物时金属离子当处于四唑环的上(或下)方.

致谢 对于范康年教授和陈凯先研究员在计算上的帮助深表谢意.

References

- 1 V. A. Ostrovsky, N. S. Panina, G. I. Koldobsky, B. V. Giobaspov, I. Yu. Shirobokov, *Zh. Org. Khim.*, **1979**, *15*, 844.
- 2 Xiao Heming, Chen Zhaoxu, Gong Xuedong, *Science Bulletin*, **1997**, *42* (23), 2487 (in Chinese).
- 3 M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3092.
- 4 Gaussian 92/DFT, Revision F. 2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, **1993**.
- 5 W. J. Hahre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, "Ab Initio Molecular Orbital Theory", Wiley, New York, **1986**.
- 6 (a) C. Miller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **1934**, *46*, 618.
(b) J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **1976**, *10*, 1.
- 7 M. W. Wong, R. L. Leung-Toung, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2465.
- 8 A. Julg, "Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity", ed. by E. D. Bergmann, B. Pullman, Academic (Press), New York, **1971**, p. 383.
- 9 M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuczkowski, R. H. Schwendeman, D. A. Ramsay, F. L. Lovas, W. J. L. Afferty, A. G. Maki, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1979**, *8*, 619.
- 10 A. D. Harris, R. H. Herber, H. B. Jonassen, G. K. Wertheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2927.
- 11 G. J. Palenink, *Acta Crystallogr.*, **1963**, *16*, 596.
- 12 L. R. Bates, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.*, **1988**, 13th, Vol(3), 1.

Theoretical Study on Tetrazole and Its Derivatives

II. *Ab initio* Calculation of Anions of Monochlorotetrazole

CHEN Zhao-Xu XIAO He-Ming* GONG Xue-Dong

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094)

Abstract *Ab initio* molecular orbital method has been used to study the anions of 1-chlorotetrazole(I), 2-chlorotetrazole(II) and 5-chlorotetrazole(III) at the MP2/6-31G* level. Fully optimized geometries and electronic structures are obtained. All the title compounds are planar. Their aromaticity and stability are compared. The order of the aromaticity and stability is as follows: (III) > (I) > (II), which predicts the importance and coordination mode of 5-chlorotetrazole as a ligand when forming metallic complexes.

Keywords *ab initio*, monochlorotetrazole anions, molecular geometry, aromaticity, stability