

• 研究论文 •

1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)_n 复合物氢键相互作用的密度泛函理论研究

李 权

(四川师范大学化学学院 成都 610066)

摘要 用密度泛函理论方法在 B3LYP/6-31++G**水平上对 1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)_n ($n=1, 2, 3$) 氢键复合物的基态进行了结构优化和能量计算, 结果表明复合物之间存在较强的氢键作用, 所有稳定复合物结构中形成一个 N \cdots H—O 氢键并终止于弱 O \cdots H—C 氢键的氢键水链的构型最稳定. 同时, 用含时密度泛函理论方法(TD-DFT)在 TD-B3LYP/6-31++G**水平上计算了 1,2,4-三氮杂苯单体及其氢键复合物的单重态第一 $^1(n, \pi^*)$ 垂直激发能.

关键词 1,2,4-三氮杂苯; 氢键; 密度泛函理论

Density Functional Theory Study on Hydrogen Bonding Interaction of 1,2,4-Triazine-(H₂O)_n

LI, Quan

(College of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

Abstract Direct density functional theory B3LYP was employed to obtain the optimized geometries of the ground state for 1,2,4-triazine-(H₂O)_n ($n=1, 2, 3$) complexes. All calculations indicate that the 1,2,4-triazine-water complexes on the ground state have strong hydrogen bonding interaction, and the structure having an N \cdots H—O hydrogen bond and a chain of water molecules, which is terminated by an O \cdots H—C hydrogen bond, is most stable. The first singlet (n, π^*) vertical excitation energy of the monomer 1,2,4-triazine and the hydrogen bonding complexes between 1,2,4-triazine and water has been investigated by time-dependent density functional theory.

Keywords 1,2,4-triazine; hydrogen bond; density functional theory

氢键是最基本的化学相互作用之一, 在分子科学及生物学体系的结构与功能中起着重要作用, 包含氢键的氮杂苯类化合物及其衍生物尤其重要^[1~4]. 氮杂苯化合物是构造蛋白质和核苷酸的关键成分, 与水形成的复合体系, 基态与激发态结构比较复杂, 研究内容十分丰富, 是研究热点之一, 深入研究氮杂苯-水复合物氢键结构与性质有助于理解生物酶作用机理及 DNA 重组等系列问题. 氮杂苯类化合物和水之间氢键结构的基态电子结构已有研究报道^[1,5~15], 这些研究涉及嘧啶-水、二氮杂苯-水氢键复合物. 三氮杂苯存在 1,2,3-三氮杂苯(C_{2v}), 1,2,4-三氮杂苯(C_s)和 1,3,5-三氮杂苯(D_{3h})三种不

同对称性的分子, 其中 1,2,4-三氮杂苯具有最低对称性, 与水形成的氢键复合物结构最多, 目前未有这方面的研究报道. 本文将用密度泛函 B3LYP 方法和 6-31++G**基函数对 1,2,4-三氮杂苯-水(1:1, 1:2, 1:3)复合物的基态结构和相互作用能进行理论计算, 在优化的基态构型上用含时密度泛函 TD-B3LYP 方法和 6-31++G**基函数计算第一 $^1(n, \pi^*)$ 垂直激发能.

1 计算方法

本文所有的计算是运用 Gaussian 98 程序完成的.

* E-mail: liquan6688@163.com

Received September 13, 2004; revised November 15, 2004; accepted February 5, 2005.

四川省青年基金预研项目和科技厅应用基础(No. 03JY029-016-1)资助项目.

对单体和氢键复合物的基态用 B3LYP 方法进行结构优化和频率计算, 用 TD-B3LYP 方法进行第一垂直激发能的计算.

在计算基态复合物的相互作用能时, 考虑了基组重叠误差 BSSE (用 6-311++G**基函数计算), 并进行了能量校正. 校正后相互作用能的计算公式如下:

$$\Delta E(\text{BSSE}) = E_{\text{AB}} - E_{\text{A(B)}} - E_{\text{B(A)}}$$

其中 E_{AB} 是复合物 AB 的能量, $E_{\text{A(B)}}$ 是复合物中 B 所有原子核设为携带虚轨道的傀儡原子时计算获得的单体 A 的能量, $E_{\text{B(A)}}$ 是复合物中 A 所有原子核设为携带虚轨道的傀儡原子时计算得到的单体 B 的能量. 计算相互作用能时还用谐函数近似进行零点振动能(ZPE)的校正.

2 结果和讨论

2.1 1,2,4-三氮杂苯基态平衡结构与性质

优化计算得到的 1,2,4-三氮杂苯基态平衡结构参数见表 1, 转动常数和偶极矩见表 2. 由表 1 明显看出, 两种方法计算的平衡结构参数基本一致, 且不受基函数的影响. 由表 2 知, 两种方法获得的偶极矩比较一致, 但 B3LYP 计算转动常数值比 MP2 更接近实验值.

2.2 1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)_n 基态平衡结构与性质

B3LYP/6-31++G**水平上对 1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)_n 氢键复合物所有可能结构进行几何优化和频率计算, 得到 1,2,4-三氮杂苯-H₂O 稳定构型 3 个, 1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)₂ 稳定构型 6 个, 1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)₃ 稳定构型 8 个, 几何构型与主要结构参数如图 1 所示.

由图 1 所示, 1,2,4-三氮杂苯-H₂O 氢键复合物的 3 个异构体 A, B 和 C 是 1,2,4-三氮杂苯分子中的氮原子(N¹, N², N⁴)作为质子接受体, 水中的氢原子是质子提供者, 在两个分子之间形成 N¹⋯H—O 氢键, 形成复合物时, 水中 H¹—O 键长增长 0.001 nm 左右(B3LYP/6-31++G**水平上计算的 H₂O 分子中 H¹—O 键长为 0.0963 nm). 异构体 A, B, C 的氢键键长和键角基本一致, 都是

弯曲氢键结构的平面 C_s 构型. 由表 3 看出, 计算的总能量和相互作用能, 异构体 A, B, C 依次增大, 由此可以推断 3 个异构体中 A 构型最稳定, 经基组重叠误差 BSSE 和零点振动能 ZPE 校正后, 相互作用能为 -17.590 kJ/mol, 表明 1,2,4-三氮杂苯-H₂O 复合物存在较强的氢键相互作用. 用 B3LYP 方法和 MP2 方法优化得到的氢键结构基本一致, 经基组重叠误差 BSSE 校正和零点振动能 ZPE 校正后的氢键相互作用能, B3LYP 和 MP2 方法计算结果一致, 说明用密度泛函 B3LYP 方法计算研

表 1 1,2,4-三氮杂苯基态平衡结构的键长(nm)和键角(°)

Table 1 Bond lengths (nm) and bond angles (°) of equilibrium structure for 1,2,4-triazine (¹A', C_s)

	B3LYP		MP2		
	6-31++G**	6-31G**	6-31++G**	6-31G**	TZVP ^[17]
N ¹ —N ²	0.1334	0.1336	0.1347	0.1347	0.1341
N ¹ —C ⁶	0.1334	0.1334	0.1343	0.1342	0.1336
N ² —C ³	0.1337	0.1336	0.1344	0.1342	0.1336
C ³ —H ⁷	0.1086	0.1087	0.1082	0.1082	0.1079
C ³ —N ⁴	0.1342	0.1342	0.1348	0.1347	0.1342
N ⁴ —C ⁵	0.1330	0.1329	0.1338	0.1336	0.1332
C ⁵ —H ⁸	0.1088	0.1088	0.1083	0.1083	0.1081
C ⁵ —C ⁶	0.1401	0.1399	0.1398	0.1396	0.1394
C ⁶ —H ⁹	0.1086	0.1086	0.1082	0.1082	0.1080
N ¹ -N ² -C ³	118.3	118.0	118.0	118.0	118.1
N ¹ -C ⁶ -C ⁵	121.5	121.7	122.2	122.3	122.3
N ² -N ¹ -C ⁶	118.3	118.2	117.6	117.5	117.5
N ² -C ³ -N ⁴	126.9	127.2	127.3	127.5	127.5
C ³ -N ⁴ -C ⁵	114.4	114.2	114.1	114.0	113.9
N ⁴ -C ⁵ -C ⁶	120.6	120.7	120.7	120.7	120.7
N ¹ -C ⁶ -H ⁹	116.2	116.2	115.6	115.7	115.7
N ² -C ³ -H ⁷	115.6	115.5	115.4	115.4	115.3
N ⁴ -C ³ -H ⁷	117.4	117.2	117.2	117.2	117.2
N ⁴ -C ⁵ -H ⁸	117.8	117.8	117.5	117.5	117.6
C ⁵ -C ⁶ -H ⁹	122.2	122.1	122.1	122.0	122.1
C ⁶ -C ⁵ -H ⁸	121.6	121.5	121.8	121.7	121.7

表 2 1,2,4-三氮杂苯单体分子偶极矩、转动常数、总能量和零点能计算值

Table 2 Calculated dipole moment (10⁻³⁰ C•m), rotational constants (MHz), total energy (a.u.) and zero-point vibrational energy (ZPE, kJ/mol) for the monomer

	dipole moment	rotational constants (A, B, C)			total energy	ZPE
Reference [16]		6578.212	6135.898	3174.098		
B3LYP/6-31G**	8.543	6575.34	6136.69	3174.22	-280.3262852	168.761
B3LYP/6-31++G**	9.133	6565.32	6139.63	3172.67	-280.3381598	168.575
MP2/6-31G**	9.485	6541.05	6076.11	3150.01	-279.5201748	170.670
MP2/6-31++G**	9.714	6526.94	6067.39	3144.39	-279.5378569	169.099

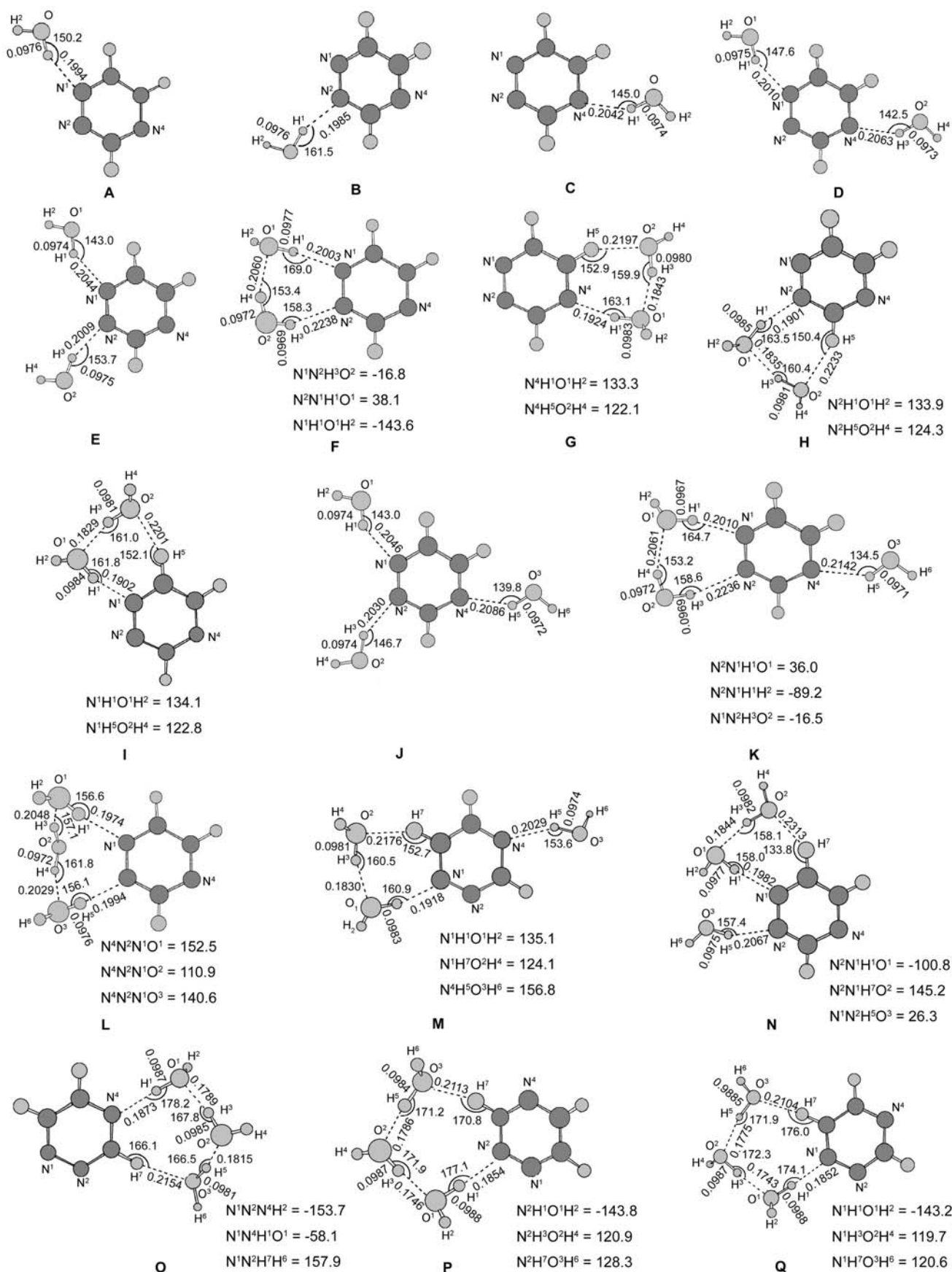
图 1 1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)_n 基态分子的氢键结构Figure 1 Hydrogen bonding structures for the ground state of 1,2,4-triazine-(H₂O)_n

表 3 1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)_n 基态分子的总能量、零点能、相互作用能和偶极矩计算值

Table 3 Calculated total energies ($E/\text{a.u.}$), zero-point energies (ZPE), interaction energy ΔE , $\Delta E'$, $\Delta E''$ (kJ/mol) and dipole moment ($10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$) for the ground state of 1,2,4-triazine-(H₂O)_n, $\Delta E' = \Delta E + \text{BSSE}$, $\Delta E'' = \Delta E + \text{BSSE} + \Delta \text{ZPE}$

Species	E	ZPE	ΔE	$\Delta E'$	$\Delta E''$	Dipole moment
C ₃ H ₃ N ₃ -H ₂ O (A)	-356.7823057	231.596	-26.314	-24.760	-17.590	6.216
C ₃ H ₃ N ₃ -H ₂ O(A) ^a	-355.7834155	233.241	-31.986	-25.378	-18.031	4.851
C ₃ H ₃ N ₃ -H ₂ O (B)	-356.7819865	231.453	-25.476	-23.734	-16.707	15.081
C ₃ H ₃ N ₃ -H ₂ O(B) ^a	-355.7824288	232.857	-29.395	-22.895	-15.932	12.601
C ₃ H ₃ N ₃ -H ₂ O (C)	-356.7808061	231.391	-22.377	-20.676	-13.711	4.969
C ₃ H ₃ N ₃ -H ₂ O(C) ^a	-355.7815486	232.892	-27.084	-20.195	-13.197	7.412
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₂ (D)	-433.2245816	294.387	-47.718	-44.315	-30.205	8.396
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₂ (E)	-433.2251459	294.148	-49.200	-45.760	-31.889	6.803
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₂ (F)	-433.2269650	298.199	-53.976	-48.342	-29.880	24.729
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₂ (G)	-433.2314889	298.781	-65.854	-59.919	-41.415	6.860
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₂ (H)	-433.2324800	298.778	-68.456	-62.846	-44.345	10.202
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₂ (I)	-43.2337283	299.146	-71.733	-65.811	-46.942	3.286
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₃ (J)	-509.6674944	356.890	-70.795	-65.503	-44.741	1.229
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₃ (K)	-509.6692351	360.738	-75.365	-67.835	-43.225	21.623
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₃ (L)	-509.6725859	362.744	-84.163	-74.749	-48.133	20.842
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₃ (M)	-509.6753714	361.294	-91.476	-83.824	-58.658	8.782
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₃ (N)	-509.6782843	363.400	-99.124	-90.232	-62.960	10.238
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₃ (O)	-509.6784981	363.963	-99.685	-89.684	-31.849	12.105
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₃ (P)	-509.6832194	364.833	-112.081	-102.021	-73.316	11.155
C ₃ H ₃ N ₃ -(H ₂ O) ₃ (Q)	-509.6849827	365.264	-116.711	-106.324	-76.378	3.668

^a MP2 计算值.

究 1,2,4-三氮杂苯-水复合物氢键结构与相互作用是可行的.

优化得到的 6 个 1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)₂ 稳定结构描述在图 1 中的 **D**, **E**, **F**, **G**, **H** 和 **I**. 6 个异构体中, **D**, **E** 接近平面. **D**, **E** 和 **F** 异构体是单体分子中两个 N 原子分别与水分子形成两个 N \cdots H—O 氢键, 其中 **D**, **E** 异构体的两个氢键键长基本相等, 约为 0.2 nm, 键角也基本一致, **F** 结构中因两个水分子之间形成 O \cdots H—O 氢键, 使两个 N \cdots H—O 氢键键角增大, N² \cdots H 键长比 N¹ \cdots H 键长增长 0.0235 nm. 异构体 **G**, **H** 和 **I** 是形成 N \cdots H—O 氢键的同时形成氢键水链, 水链终止于弱 O \cdots H—C 氢键(键长 0.22 nm 左右). 由表 3 明显看出, **F** 异构体偶极矩最大, 分子极性最强, 异构体 **I** 的总能量和相互作用能最低, 是最稳定的氢键复合物.

计算得到 8 个 1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)₃ 全实频, 能量较低、相互作用能较小的稳定构型, 见图 1 中的 **J**, **K**, **L**, **M**, **N**, **O**, **P** 和 **Q**. 异构体 **J** 和 **K** 形成 3 个 N \cdots H—O 氢键, 其中 **J** 接近平面, 3 个氢键键长约为 0.2 nm, 键角也基本一致. **L**, **M** 和 **N** 异构体形成两个 N \cdots H—O 氢键和氢键水链. 异构体 **O**, **P** 和 **Q** 形成一个 N \cdots H—O 氢键和

强的氢键水链, 水链中 O \cdots H—O 键长为 0.18 nm 左右, 水链终止于弱 O \cdots H—C 氢键(键长 0.22 nm 左右). 8 个异构体中, **K** 的偶极矩最大, 分子极性最强, 相互作用能最大, 氢键复合物最不稳定, **Q** 的总能量和相互作用能最低, 分子最稳定.

1,2,4-三氮杂苯-水氢键复合物基态最稳定结构是形成一个 N \cdots H—O 氢键和终止于弱 O \cdots H—C 氢键的氢键水链构型. 经基组重叠误差 BSSE 和零点振动能 ZPE 校正后, 1:2 和 1:3 复合物基态氢键相互作用能分别为 -46.942 和 -76.378 kJ/mol, 是 1:1 复合物氢键相互作用能的 2.5 倍和 4.3 倍, 说明水分子的增加, 形成氢键复合物的能力增强. 由 1:1, 1:2 和 1:3 复合物基态氢键最稳定结构(**A**, **I**, **Q**)可以看出, 1,2,4-三氮杂苯分子三个 N 原子中 N¹ 原子接受质子能力最强.

2.3 水对 1,2,4-三氮杂苯分子第一(n, π^*)激发态垂直激发能的影响

在 B3LYP/6-31++G**水平优化的基态几何结构基础上使用 TDB3LYP/6-31++G**对 1,2,4-三氮杂苯单体分子及其氢键复合物分子进行第一 $^1(n, \pi^*)$ 激发态垂直激发能的计算, 结果见表 4. 文献[17]报道 MRD-CI/DZP

表 4 1,2,4-三氮杂苯单体与 1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)_n 复合物分子第一 ¹(n, π^{*}) 垂直激发能计算值
Table 4 Calculated vertical excitation energy (*E_v*/eV) for the first singlet (n, π^{*}) state of 1,2,4-triazine-(H₂O)_n

Species	C ₃ H ₃ N ₃ (¹ A'')	A	B	C	Average	D	E	F	G	H	
Caculation <i>E_v</i>	3.076 (3.1 ^a)	3.169	3.181	3.096	3.149	3.197	3.257	3.226	3.099	3.198	
Species	I	Average	J	K	L	M	N	O	P	Q	Average
Caculation <i>E_v</i>	3.207	3.197	3.295	3.265	3.294	3.202	3.285	3.011	3.215	3.228	3.224

^a Observed value [17].

和 MRD-CI/DZPR 水平的理论计算值分别是 3.56 和 3.48 eV, 本次理论计算值是 3.076 eV, 非常接近实验值 3.1 eV, 说明用 TDB3LYP/6-31++G** 预测水对 1,2,4-三氮杂苯分子第一 ¹(n, π^{*}) 激发态垂直激发能的影响是可信的。

由表 4 看出, 水分子对 1,2,4-三氮杂苯分子第一单重(n, π^{*})垂直激发能有影响, 就平均值而言, 一个、两个和三个水分子使垂直激发能分别增加 0.073, 0.121 和 0.148 eV. 因此, 增加水分子, 氢键相互作用增强, 1,2,4-三氮杂苯分子第一 ¹(n, π^{*})垂直激发能将增大。

3 结论

在 B3LYP/6-31++G** 水平上对 1,2,4-三氮杂苯-(H₂O)_n 复合物氢键结构进行的研究表明, 该复合物存在较强的氢键相互作用. 复合物结构中形成一个 N···H—O 氢键和终止于弱 O···H—C 氢键的氢键水链构型最稳定. TDB3LYP/6-31++G** 的计算表明, 水分子对 1,2,4-三氮杂苯分子第一 ¹(n, π^{*})垂直激发能有影响, 增加水分子, 氢键相互作用增强, 1,2,4-三氮杂苯分子第一 ¹(n, π^{*})垂直激发能将增大。

References

- Alavi, S.; Thompson, D. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4274.
- Cai, Z. L.; Reimers, J. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8769.
- Rablen, P. R.; Lockman, J. W.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3782.
- Yi, M.; Scheiner, M. Y. S. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 567.
- Destexhe, A.; Smets, J.; Adamowicz, L.; Maes, G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1506.
- Buyl, F.; Smets, J.; Maes, G.; Adamowicz, L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14967.
- Szczepaniak, K.; Chabrier, P.; Person, W. B.; Del Bene, J. E. *J. Mol. Struct.* **1997**, *436*, 367.
- Zeng, J.; Woywod, C.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8618.
- Zeng, J.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9561.
- Zeng, J.; Craw, J. S.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1482.
- Zeng, J.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1495.
- Zeng, J.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1508.
- Smets, J.; McCarthy, W.; Maes, G.; Adamowicz, L. *J. Mol. Struct.* **1999**, *476*, 27.
- Papai, I.; Jancso, G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2132.
- Zeng, J.; Craw, J. S.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *206*, 323.
- Palmer, M. H.; Christen, D. *J. Mol. Struct.* **2002**, *612*, 401.
- Palmer, M. H.; Walker, I. C.; Guest, M. F.; Siggel, M. R. F. *Chem. Phys.* **1995**, *201*, 381.

(A0409134 ZHAO, C. H.)