

2-氨基-5 巯基-1,3,4-噻二唑 异构化反应机理的量子化学研究

徐建华*, 胡武洪

(涪陵师范学院化学系, 重庆 408003)

摘要: 用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法, 采取 6-31 + G** 基组对 2-氨基-5 巯基-1,3,4-噻二唑(简称 AMT)的异构化反应机理进行了量子化学研究, 全参数优化了异构化过程中反应物、产物的几何构型, 找出了异构化途径中的过渡态, 并通过振动分析加以确认, 同时进行零点能校正. 研究结果表明, 异构化过程存在六种不同的异构化通道, 有六个过渡态. 相对而言, A→C 之间的异构化反应最易发生, C 是最稳定的异构化产物.

关键词: 密度泛函; 2-氨基-5 巯基-1,3,4-噻二唑(AMT); 反应机理; 过渡态

中图分类号: O641.12⁺¹ 文献标识码: A

A Quantum Chemistry Study on the Isomerization Reaction Mechanism of ATM

Xu Jianhua*, Hu Wuhong

(Department of Chemistry Fuling Normal College, Chongqing 408003)

Abstract The mechanism of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole(AMT) isomerization reactions have been studied by B3LYP/6-31 + G** and the geometric parameters of reactants, products and transition states have been located at the same calculation level. The stationary points have been conformed by vibration analysis and zero-point energy corrections have been considered. The energy of the Qcis(T) has been counted single point by single point and the way of IRC of the reactionary course has also been counted so that the possible channel of isomerization is determined. The obtained results show that there are six transition states occurring in the course of isomerization reactions for different isomers, among which the isomerization from A to C is the easiest one and C is the most stable one.

Key words 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole(AMT), Density functional theory, Reaction mechanism, Transition state

1 引言

噻二唑类化合物具有较好的生物活性, 除在医学、农药、照相等方面有广泛的应用外, 还能作为金属络合剂、缓蚀剂. 2-氨基-5 巯基-1,3,4-噻二唑(简称 AMT)是一种新型的铜及铜合金的缓蚀剂^[1,2], 其

复合缓蚀剂对青铜文物的保护技术已成功应用于我国青铜文物的保护^[3]. AMT 存在四种同分异构体(A→D)(其构型见图 1), 其中氨基硫铜占有很大的优势^[4,5], X 射线衍射(XRD)研究表明, 该分子几乎是平面的, 其环具有芳香性^[6]. 本工作采用量子化学方法重点研究 AMT 异构体(A→D)之间的异构途

径,力求从理论角度阐述它们之间的微观反应过程.

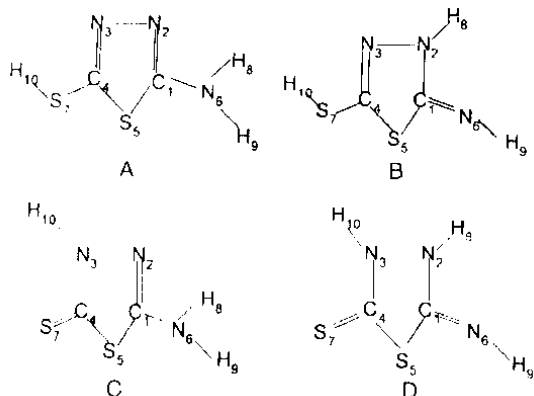


图1 化合物的分子构型

Fig. 1 The molecular structure of compounds

2 计算方法

本工作用密度泛函理论^[7](DFT),在 B3LYP/6-31+G** 水平上,用 Berny 能量梯度法^[8]对标题化合物异构化途径中的反应物、过渡态和产物的几何构型进行了全参数优化,并对它们进行了振动分析,过渡态有且仅有一个虚频,确证了过渡态的真实性.全部计算采用 Gaussian94^[9]程序在 P III 计算机上完成.

3 结果与讨论

3.1 反应机理及构型分析

我们用 B3LYP 方法,在 6-31+G** 水平上优化了各反应通道上反应物、过渡态、产物的构型,优化结果见表 1.我们对所有过渡态进行振动分析,结果表明 TS1、TS2、TS3、TS4、TS5、TS6 都仅有一个虚频,分别是 1920.2i、1921.1i、1912.2i、1679.0i、1709.2i、1920.5i,说明它们是真实的,同时,我们还对内禀反应坐标(IRC)进行了计算(图 2 给出了最易进行的异构化过程 A→C 的能量变化图),确定了所有过渡态均为该反应的真实过渡态.

分析表 1 中的 A、B、C、D 构型的键长、键角及二面角可以看出,各化合物中杂环上各原子共平面,说明 AMT 具有芳香性.比较各异构体与过渡态的构型可知,由 A→TS1→B 的过程中,N(2)C(1)的键长明显增长(0.1305→0.1344→0.1386 nm),N(6)C(1)的键长明显缩短(0.1361→0.1323→0.1273 nm),表明 C(1)N(2)双键逐渐转化为单键,C(1)N(6)单键逐渐转化为双键;H(8)N(2)逐渐缩短(0.2566→0.1314→0.1009 nm),表明 H(8)

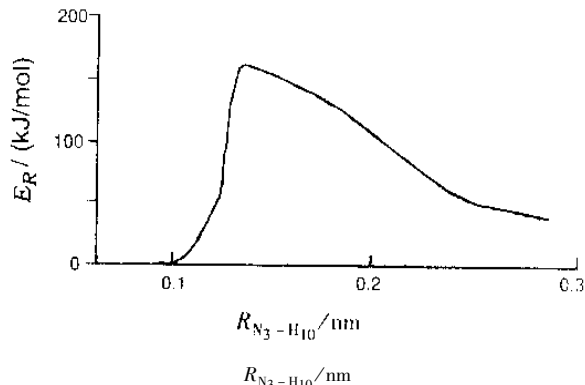


图2 A→C 反应的能量曲线

Fig. 2 The energy curve of A→C reaction

逐渐向 N(2)转移.由 B→TS2→C 过程中,C(1)N(6)、C(3)N(4)的键长逐渐增长(0.1273→0.1323→0.1360 nm、0.1288→0.1293→0.1352 nm),C(1)N(2)、C(4)S(7)的键长逐渐地缩短(0.1386→0.1380→0.1299 nm、0.1767→0.1769→0.1655 nm),说明 C(1)N(6)、C(3)N(4)双键逐渐转化为;C(1)N(2)、C(4)S(7)单键逐渐转化为双键;H(8)N(6)、H(10)N(3)的键长逐渐缩短(0.2797→0.1430→0.1005 nm、0.2589→0.2630→0.1011 nm),表明 H(8)N(6)、H(10)N(3)单键的逐渐形成.由 C→TS3→D 的过程中,C(1)N(2)的键长逐渐增长(0.1299→0.1343→0.1382 nm),C(1)N(6)的键长逐渐地缩短(0.1360→0.1321→0.1272 nm),表明 C(1)N(2)逐渐由双键转为单键,C(1)N(6)逐渐地由单键转为双键.由 A→TS4→C 的过程中,N(3)C(4)的键长逐渐增长(0.1295→0.1324→0.1352 nm),C(4)S(7)的键长逐渐地缩短(0.1768→0.1721→0.1655 nm),表明 N(3)C(4)逐渐由双键转为单键,C(4)S(7)逐渐地由单键转为双键.H(10)N(3)的键长(0.2600→0.1368→0.1011 nm)的变化表明 H(10)N(3)单键的形成.由 B→TS5→D 的过程中,N(3)C(4)的键长逐渐增长(0.1288→0.1314→0.1349 nm),C(4)S(7)的键长逐渐缩短(0.1767→0.1720→0.1654 nm),表明 N(3)C(4)逐渐由双键转为单键,C(4)S(7)逐渐地由单键转为双键.H(10)N(3)的键长(0.2589→0.1330→0.1010 nm)的变化表明 H(10)N(3)单键的逐渐形成.由 A→TS6→D 的过程中,C(1)N(2)、N(3)C(4)的键长逐渐增长(0.1305→0.1344→0.1382 nm)、(0.1295→0.1294→0.1349 nm),

表1 反应物、过渡态、产物的键长(nm)、键角和二面角(°)

Table 1 The parameter of geometry structure (bond length : nm , bond angles : (°)) of reactants , transition states and products

	A	TS1(A→B)	B	TS2(B→C)	C	TS3(C→D)	D	TS4(A→C)	TS5(B→D)	TS6(A→D)
R2 - 1	0.1305	0.1344	0.1386	0.1343	0.1299	0.1343	0.1382	0.1301	0.1397	0.1344
R3 - 2	0.1374	0.1362	0.1374	0.1362	0.1376	0.1394	0.1395	0.1369	0.1396	0.1361
R4 - 3	0.1295	0.1293	0.1288	0.1293	0.1352	0.1359	0.1349	0.1324	0.1314	0.1294
R5 - 4	0.1770	0.1808	0.1773	0.1807	0.1791	0.1820	0.1782	0.1738	0.1746	0.1807
R6 - 1	0.1361	0.1323	0.1273	0.1323	0.1360	0.1321	0.1272	0.1376	0.1267	0.1323
R7 - 4	0.1768	0.1769	0.1767	0.1769	0.1655	0.1647	0.1654	0.1721	0.1720	0.1769
R8 - 2	/	0.1314	0.1009	/	/	0.1305	0.1008	/	0.1013	/
R8 - 6	0.1008	0.1430	/	0.1430	0.1005	0.1433	/	0.1013	/	0.1314
R9 - 6	0.1004	0.1014	0.1020	0.1014	0.1008	0.1016	0.1021	0.1011	0.1016	0.1013
R10 - 7	0.1348	0.1348	0.1349	/	/	/	/	0.1721	/	/
R10 - 3	/	/	/	0.2630	0.1011	0.1012	0.1010	0.1368	0.1330	/
∠3 - 2 - 1	112.78	116.88	120.20	116.92	109.07	111.05	115.25	110.04	113.98	116.87
∠4 - 3 - 2	113.68	110.49	110.11	110.45	121.42	116.87	117.11	117.30	114.33	110.51
∠5 - 4 - 3	114.19	114.80	115.79	114.86	105.20	107.16	107.65	111.35	113.50	114.79
∠6 - 1 - 2	123.68	106.01	131.97	106.04	123.16	106.19	130.84	124.36	123.05	105.98
∠7 - 4 - 3	125.18	125.60	124.31	125.56	127.90	127.59	125.66	108.72	108.58	125.58
∠8 - 2 - 1		77.74	121.64	/	/	77.57	125.64	/	116.98	77.75
∠8 - 6 - 1	118.06	74.46	/	74.49	121.82	73.96	/	113.15	/	/
∠9 - 6 - 1	122.50	122.10	112.91	122.08	118.92	121.46	113.44	116.78	114.25	122.15
∠10 - 7 - 4	92.99	93.77	93.76	/	/	/	/	62.12	/	/
∠4 - 3 - 2 - 1	0.00	8.64	0.00	8.26	0.00	-18.00	0.00	1.51	-13.65	-8.85
∠5 - 4 - 3 - 2	0.00	-3.25	0.00	-3.08	0.00	9.97	0.00	-1.89	7.31	3.22
∠6 - 1 - 2 - 3	179.99	163.25	180.00	163.70	180.00	-152.07	180.00	174.69	-167.71	-163.45
∠7 - 4 - 3 - 2	179.99	175.67	180.00	175.99	180.00	-169.93	180.00	177.46	-168.16	175.73
∠8 - 2 - 1 - 6	0.02	-0.76	0.00	0.80	180.00	-3.69	0.00	9.48	-28.48	0.82
∠9 - 6 - 1 - 2	179.96	149.22	0.00	149.15	0.00	-149.34	/	143.89	-178.87	-149.54
∠10 - 7 - 4 - 3	0.00	-15.13	0.00	51.32	0.00	/	0.00	-0.20	68.97	169.90

表明 $\alpha(1)\alpha(2)$ 、 $\alpha(3)\alpha(4)$ 逐渐由双键转为单键, $\alpha(4)\alpha(7)$ (0.1768→0.1769→0.1654 nm)、 $\alpha(1)\alpha(6)$ (0.1361→0.1323→0.1272 nm) 的键长逐渐缩短, 表明 $\alpha(4)\alpha(7)$ 、 $\alpha(1)\alpha(6)$ 逐渐由单键转为逐渐双键. 从上面各反应过程分子构型变化分析, 可以说我们研究的反应机理是合理的.

3.2 异构化过程中能量变化

我们在 B3LYP/6-31 + G** 上计算了反应物、过渡态、产物的能量(E), 并进行了零点能(ZPE)校正. 经校正后的能量(E_{tot})以反应物能量为参比, 对各驻点进行相对能量(E_R)计算, 计算结果列于表2,

反应路径上的能级示意图见图3.

由表2的计算可知, 由A→B的活化能为210.68 kJ/mol, B→C的活化能为191.27 kJ/mol, C→D的活化能为236.54 kJ/mol, A→C的活化能为122.60 kJ/mol, B→D的为149.37 kJ/mol, A→D的为210.67 kJ/mol. 其中A→C的活化能最低, 说明A→C是最易进行的异构化反应. 比较A、B、C、D的相对能量可知C的能量最低, 故C是最稳定的异构化产物, 与文献[4]的研究结果一致. D的能量最高, 也最不稳定.

表2 异构化过程中反应物、过渡态、产物的能量和相对能量 E_R Table 2 The total energies and relation energies E_R of reactants, transition states and products

	$E/a. u.$	$ZPE/a. u.$	$E_{tot}/a. u.$	$E_R/(kJ/mol)$
A	-1038.6341258	0.058875	-1038.5752508	0.00
TS1(A→B)	-1038.5480596	0.053091	-1038.4950046	210.68
B	-1038.6264525	0.058580	-1038.5678725	19.38
TS2(B→C)	-1038.5480825	0.053063	-1038.4950195	210.65
C	-1038.6528414	0.062970	-1038.5898714	-38.39
TS3(C→D)	-1038.5568825	0.057123	-1038.4997795	198.15
D	-1038.6265338	0.062799	-1038.5637348	30.23
TS4(A→C)	-1038.5848743	0.056320	-1038.5285543	122.60
TS5(B→D)	-1038.5670672	0.056089	-1038.5109782	168.75
TS6(A→D)	-1038.5480972	0.053085	-1038.4950122	210.67

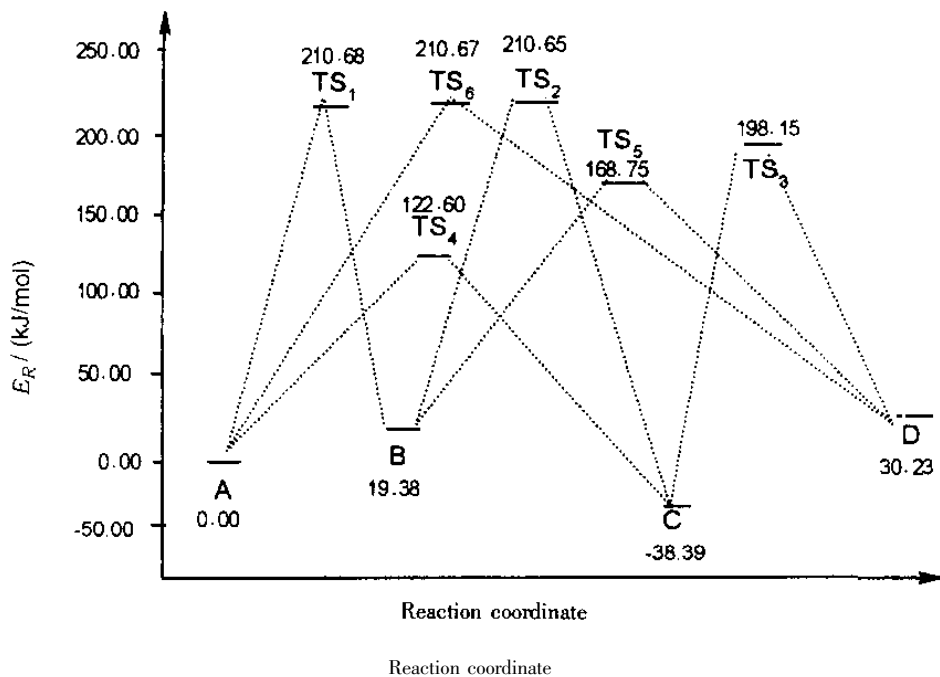


图3 反应途径能级示意图

Fig. 3 The potential energy surface of reaction process

参 考 文 献

- [1] Otero E, Bastidas J M. *Materials and Corrosion*, 1996, **47**:133
- [2] Bastidas J M, Otero E. *Materials and Corrosion*, 1996, **47**:333
- [3] Fu Haitao (傅海涛), Li Ying (李瑛), Wei Wuji (魏无际), Zhu Yifan (朱一帆). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17**:604
- [4] Yu Jun (俞珺), Ye Tinggao (叶挺镐). *Huaxue Tongbao* (化学通报), 1985, **11**:14
- [5] Yu Jun (俞珺), Ye Tinggao (叶挺镐). *Chin. J. Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1987, **45**:1020
- [6] Downie T C, Harrison W. *Acta Cryst.*, 1972, **B28**:1584
- [7] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**:5648
- [8] Schlegel H B. *J. Compute. Chem.*, 1982, **3**:214
- [9] Revision E I, Frish M J, Trucks G W. Schlegel H B, et al. *Gaussian 94*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.