

叠氮乙烷二聚体分子间相互作用的理论研究*

夏其英, 肖鹤鸣**, 居学海, 贡雪东

(南京理工大学化学系, 南京 210094)

摘要: 用 *ab initio* HF/6-311 ++ G** 计算求得叠氮乙烷二聚体势能面上三种优化构型和电子结构. 经 MP2 电子相关校正和基组叠加误差 (BSSE) 以及零点能 (ZPE) 校正, 求得分子间最大相互作用能为 -10.45 kJ/mol. 二子体系间的电荷转移很少. 由自然键轨道 (NBO) 分析揭示了相互作用的本质. 基于统计热力学求得温度为 200.00 ~ 800.00 K 从单体形成二聚体的热力学性质变化.

关键词: 叠氮乙烷二聚体; 分子间相互作用; 从头计算; 自然键轨道 (NBO); 热力学性质

中图分类号: O641.121 文献标识码: A

Theoretical Study on Intermolecular Interactions of Ethyl Azide Dimers*

Xia Qiyang, Xiao Heming**, Ju Xuehai, Gong Xuedong

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

Abstract Energetic materials are aggregative and mixed systems. The intermolecular interactions play significant roles in the physical, chemical and explosive property. The study on intermolecular interactions of energetic materials has attracted wide attention. The organic azides are an important category of energetic materials and widely used in many fields. Ethyl azide is the simple model having the explosive property for the organic azides energetic compound. Ethyl azide monomer (I) and all its possible stable clusters (II, III and IV) are fully optimized by *ab initio* method at the HF/6-311 ++ G** level. Vibrational frequencies calculated to ascertain each structure are characterized to be the stable structure (no imaginary frequencies). The proportions of correlated interaction energies to their total interaction energies ΔE (MP2) are 65.14%, 63.76% and 65.62% for II, III and IV respectively. In addition, the basis set superposition error (BSSE) correction energies are 7.82, 7.61 and 4.40 kJ/mol for II, III and IV respectively. The zero point energy (ZPE) corrections for the interaction energies are much less than those of MP2 electron correlation and BSSE correction energies. After MP2 electron correlation correction, BSSE and ZPE correction, the greatest corrected intermolecular interaction of the dimers is -10.45 kJ/mol. The charge redistribution mainly occurs on the adjacent N...H atoms between submolecules. The charge transfer between two subsystems is very small. Natural bond orbital (NBO) analysis is performed to reveal the origin of the interaction. Based on the statistical thermodynamic method, the standard thermodynamic functions, heat capacities (C_p^0), entropies (S_m^0) and enthalpies (H_m^0) and the changes of thermodynamic properties from the monomer to dimer with the temperatures ranging from 200.00 K to 800.00 K have been obtained.

Keywords Ethyl azide dimer, Intermolecular interaction, *ab initio*, Natural bond orbital, Thermodynamic properties

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20173028) and the Commission of Science, Technology and Industry for National Defense.

** Corresponding author, E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn Received 21 January 2003; in final form 8 May 2003.

1 引 言

有机叠氮化物在材料中占有重要地位,它们具有较高生成热,应用前景广阔。叠氮乙烷是其中简单典型的具有爆炸性的化合物。过去的研究仅限于叠氮乙烷单体的几何构型和构象、电子结构、光谱以及热分解等性质^[1-6]。由于高能体系的物理、化学和爆炸性质等均与分子的聚集态有关,所以研究其多聚体和混合体系的分子间相互作用具有重要理论和实际意义。我们已率先用量子化学方法进行了这方面的研究^[7-14]。但至今仅有一篇关于无机叠氮化物 $(\text{HN}_3)_2$ 的 HF/6-31G* 水平的报道^[9],至于有机叠氮化物多聚体的理论研究则未见报道。本工作通过高级 *ab initio* 计算叠氮乙烷二聚体的全优化几何构型、电子结构、结合能以及由单体形成二聚体的热力学性质变化,为分子间相互作用提供了基础数据。

2 计算方法

在 *ab initio* HF/6-311++G** 水平上,对于单体 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3$ 和以 Chem3D 软件组建的二聚体 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3)_2$ 分别以 Berny 方法^[15]进行全优化,求

得势能面上的极小点,经振动分析均无虚频。电子相关能用 Møller-Plesset (MP) 微扰法^[16]进行校正,基组叠加误差 (BSSE) 用 Boys 和 Bernardi 提出的均衡校正法 (CP)^[17]进行校正。通过自然键轨道分析^[18]揭示电荷转移状况和分子间相互作用的本质。基于统计热力学方法求得热力学函数。全部计算均采用 Gaussian 98 程序^[19]在 Pentium IV 微机上完成,收敛精度取程序内定值。

3 结果和讨论

3.1 几何构型

叠氮乙烷及其二聚体的 HF/6-311++G** 全优化几何构型和其中分子间较短距离如图 1 所示,部分几何参数列于表 1。图 1 中 I、II、III 和 IV 分别近似地属于 C_s 、 C_1 、 C_1 和 C_1 点群。由图 1 可见,在叠氮乙烷的三种优化二聚体中,II 有两个接触点,且其中一个分子间距离较小 (0.2951 nm); IV 虽有两个接触点,但分子间距离较大 (0.3081 nm); III 只有一个接触点,但分子间距离较短 (0.2950 nm)。所以仅从分子间距离无法判断它们的稳定性大小。

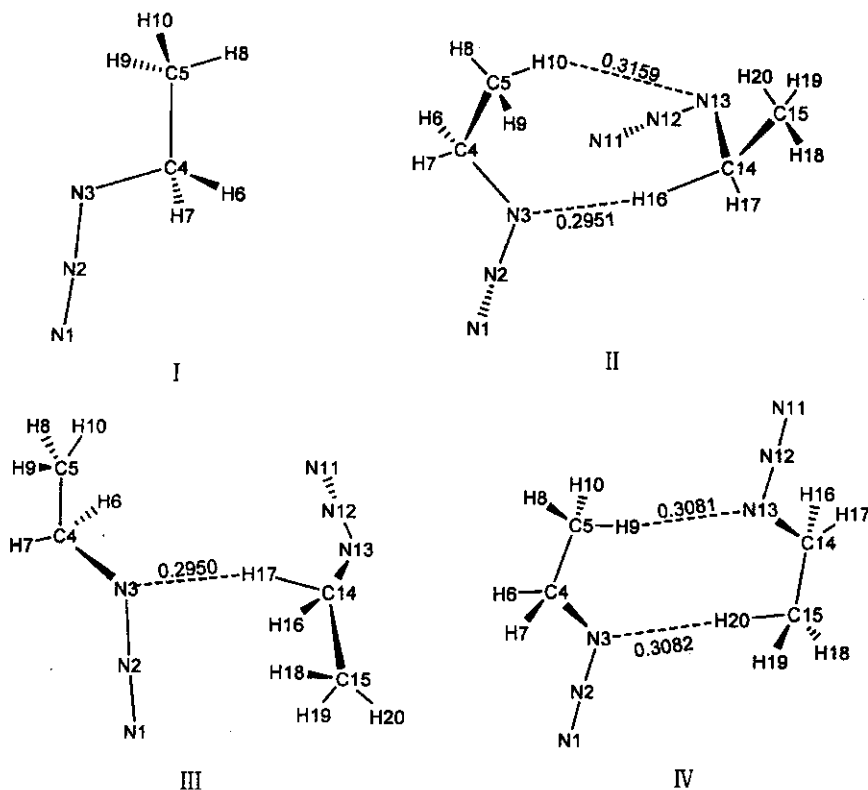


图 1 叠氮乙烷单体及其二聚体的全优化几何构型和分子间距离 (nm)

Fig. 1 Optimized geometries of monomer and dimer of ethyl azides and intermolecular distance (nm)

表 1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3)_2$ 的 HF/6-311 ++ G** 优化键长 (nm)

Table 1 The optimized bond lengths (nm) of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3$ and $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3)_2$ at HF/6-311 ++ G** level

	I	II	III	IV
N1 - N2	0.1096	0.1095	0.1095	0.1096
N2 - N3	0.1223	0.1225	0.1225	0.1223
N3 - C4	0.1474	0.1476	0.1475	0.1476
C4 - C5	0.1517	0.1517	0.1516	0.1516
C4 - H6	0.1088	0.1088	0.1088	0.1088
C4 - H7	0.1088	0.1088	0.1088	0.1088
C5 - H8	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086
C5 - H9	0.1084	0.1085	0.1085	0.1084
C5 - H10	0.1084	0.1084	0.1084	0.1085
N11 - N12	(0.1096) ^a	0.1096	0.1096	0.1096
N12 - N13	(0.1223)	0.1222	0.1222	0.1223
N13 - C14	(0.1474)	0.1476	0.1475	0.1476
C14 - C15	(0.1517)	0.1516	0.1517	0.1516
C14 - H16	(0.1088)	0.1086	0.1089	0.1088
C14 - H17	(0.1088)	0.1089	0.1086	0.1088
C15 - H18	(0.1086)	0.1086	0.1086	0.1086
C15 - H19	(0.1084)	0.1085	0.1085	0.1085
C15 - H20	(0.1084)	0.1085	0.1085	0.1084

a. Data in parentheses are also the bond lengths of isolated ethyl azide molecule.

表 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3)_2$ 的 HF/6-311 ++ G** 自然原子电荷 (e)

Table 2 The calculated natural atomic charges (e) of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3$ and $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3)_2$ at the HF/6-311 ++ G** level

	I	II	III	IV
N1	-0.0577	-0.0492	-0.0444	-0.0604
N2	0.3236	0.3243	0.3237	0.3242
N3	-0.4941	-0.5074	-0.5101	-0.4951
C4	-0.1118	-0.1111	-0.1108	-0.1105
C5	-0.5007	-0.5055	-0.5020	-0.5075
H6	0.1509	0.1543	0.1534	0.1499
H7	0.1509	0.1510	0.1510	0.1523
H8	0.1755	0.1768	0.1769	0.1749
H9	0.1817	0.1786	0.1791	0.1941
H10	0.1817	0.1887	0.1839	0.1781
N11	(-0.0577) ^a	-0.0681	-0.0687	-0.0604
N12	(0.3236)	0.3285	0.3308	0.3242
N13	(-0.4941)	-0.4940	-0.4938	-0.4951
C14	(-0.1118)	-0.1189	-0.1177	-0.1105
C15	(-0.5007)	-0.4995	-0.4997	-0.5075
H16	(0.1509)	0.1698	0.1473	0.1523
H17	(0.1509)	0.1477	0.1669	0.1499
H18	(0.1755)	0.1752	0.1745	0.1749
H19	(0.1817)	0.1795	0.1798	0.1781
H20	(0.1817)	0.1793	0.1799	0.1941

a. Data in parentheses are also the charges of isolated ethyl azide molecule.

由表 1 可见, IV 中两子体系的相应键长几乎相等,它具有 C_i 对称性. 与单体 I 相比,仅接触点附近的键长有较大变化,例如:II 的 N2 - N3 和 N3 - C4 键长均增加 0.2 pm,而 C14 - H16 键长减小 0.2 pm; III 的 N2 - N3 键长增加了 0.2 pm,而 C14 - H17 键长减小 0.2 pm;对于 IV, N3 - C4 和 N13 - C14 键长均增加 0.2 pm. 与单体 I 相比,三种二聚体的键角变化均小于 0.50° ,二面角变化均小于 4.00° ,说明聚合和分子间作用未造成各单体较大的扭曲,对内旋转的影响也很小.

3.2 电荷分布和转移

表 2 给出经自然集居分析所得各原子上净电荷. 结合表 2 和图 1 可见,原子电荷变化较大的也多是两子体系的邻近原子. 与单体 I 相比,II 的 N3 电荷增加 0.0133 e,与之相连接的 H16 电荷增加 0.0189 e. 通过子体系内化学键的作用或超共轭作用,使 N1 的电荷减少 0.0085 e,而 N11 的电荷增加

0.0104 e,同时 C5 和 C14 的电荷分别增加 0.0048 和 0.0071 e. 两子体系间有 0.0005 e 净电荷转移. III 的 N3 和 H17 的电荷均增加 0.0160 e,两子体系间的净电荷转移数为 0.0007 e. 对于 IV, H9 和 H20 的电荷均增加 0.0124 e. 由于 N3 - H20 和 N13 - H9 间距几乎相等,结构匀称,致使两子体系间无净电荷传递. 求得 I、II、III 和 IV 的偶极矩分别为 2.05、1.78、2.62 和 0.01 Debye. 因存在对称中心,故 IV 的偶极矩接近为 0.

3.3 相互作用能

表 3 列出在 MP2/6-311 ++ G** // HF/6-311 ++ G** 水平下求得的二聚体中分子间相互作用能,其中包括 HF 计算结果 $\Delta E(\text{HF})$ 、经 MP2 校正结果 $\Delta E(\text{MP2})$ 、经 BSSE 校正和 ZPE 校正的结果 $\Delta E(\text{HF})_C$ 、 $\Delta E(\text{MP2})_C$ 和 $\Delta E(\text{MP2})_{C,ZPE}$.

表 3 总能量、零点能和相互作用能(kJ/mol)
Table 3 Total energies , zero point energy (ZPE) and interaction energies (kJ/mol)

	I	II	III	IV
$E(\text{HF})$	-635293.20	-1270593.40	-1270593.09	-1270590.57
$E(\text{MP2})$	-637468.39	-1274956.87	-1274955.25	-1274948.92
ZPE	219.80	441.63	441.51	440.97
$\Delta E(\text{HF})$		-7.00	-6.69	-4.17
$\Delta E(\text{MP2})$		-20.08	-18.46	-12.13
$\Delta E(\text{HF})_{\text{C}}$		-4.07	-3.68	-2.30
$\Delta E(\text{MP2})_{\text{C}}$		-12.26	-10.85	-7.73
$\Delta E(\text{MP2})_{\text{C ZPEC}}$		-10.45	-9.15	-6.51

由表 3 可见,未校正相互作用能 $\Delta E(\text{HF})$ 、 $\Delta E(\text{MP2})$ 及校正相互作用能 $\Delta E(\text{HF})_{\text{C}}$ 、 $\Delta E(\text{MP2})_{\text{C}}$ 、 $\Delta E(\text{MP2})_{\text{C ZPEC}}$ 的大小排序均为: II > III > IV. 三种二聚体的相关相互作用能分别占 $\Delta E(\text{MP2})$ 的 65.14%、63.76% 和 65.62%,可见电子相关效应较强,这是由于叠氨基 π 电子具有较强的离域性和孤对电子较多所引起,因而进行电子相关相互作用能校正是非常重要的.此外,三种二聚体在 MP2/6-311 ++ G** 水平下的 BSSE 校正能量分别为 7.82、7.61 和 4.40 kJ/mol,表明进行 BSSE 校正也是必要的.相比之下,ZPE 校正则较为次要.经电子相关、BSSE 和 ZPE 校正后叠氮乙烷二聚体的最大相互作用能为 -10.45 kJ/mol,属于构型 II.

3.4 自然键轨道分析

在 HF/6-311 ++ G** 水平下对 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3)_2$ 进行自然键轨道(NBO)分析.表 4 给出电子供体(Donor)轨道 i 与电子受体(Acceptor)轨道 j 之间的相互作用稳定化能 ΔE . 稳定化能 ΔE 越大表示 i 和 j 的相互作用越强,即 i 提供电子给 j 的倾向越大.

由表 4 可见,II、III 和 IV 的最大稳定化能分别为 2.43、1.97 和 1.09 kJ/mol,说明三种二聚体的稳定化能减小次序为 II > III > IV,进一步说明了 II、III 和 IV 的分子间相互作用依次递减,这和前面的结合能变化规律相一致.在结合能最大的构型 II 中,N3 的孤对电子(1)对 C14-H16 的 σ 反键轨道的稳定化能为 2.43 kJ/mol,N13 的孤对电子(1)和(2)对 C5-H10 的 σ 反键轨道之间的稳定化能分别为 0.29 和 0.75 kJ/mol,从而表明,在二聚体 II 的子体系之间,相互作用主要发生在 N3 的孤对电子与 C14

-H16 的反键轨道之间.类似分析表明,III 和 IV 中子体系间的相互作用主要发生在叠氨基的两个端 N 的孤对电子(1)和最邻近的 C-H 反键轨道之间.

表 4 二聚体 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3)_2$ 的 HF/6-311 ++ G** 自然键轨道分析部分结果^a

Table 4 Part of calculated results of $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3)_2$ at the HF/6-311 ++ G** level by NBO analysis^a

Dimer	Donor NBO (i)	Acceptor NBO (j)	ΔE (kJ/mol)
II	LP(1)N3	BD*(1)C14-H16	2.43
	LP(1)N13	BD*(1)C5-H10	0.29
	LP(2)N13	BD*(1)C5-H10	0.75
III	LP(1)N3	BD*(2)N11-N12	0.21
	LP(1)N3	BD*(1)C14-H17	1.97
IV	LP(1)N3	BD*(1)C15-H20	1.09
	LP(2)N3	BD*(1)C15-H20	0.75
	LP(1)N13	BD*(1)C5-H9	1.09
	LP(2)N13	BD*(1)C5-H9	0.75

a. ΔE denotes the stabilization energy, BD denotes bonding orbital, BD* denotes antibonding orbital, LP denotes lone-pair.

For BD and BD* : (1) and (2) denote σ orbital and π orbital respectively.

For LP : (1) and (2) denote the first and the second lone pair electron respectively.

3.5 热力学性质

基于统计热力学方法,在振动分析基础上,用 HF 频率(校正因子为 0.89^[20])计算了叠氮乙烷及其二聚体在不同温度下的恒压热容(C_p)、标准熵(S_r^0)和标准焓(H_r^0)列于表 5.不难发现,同一温度下,二聚体的 C_p 值对应地很接近;同时,分子间相

表 5 不同温度下 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3)_2$ 的热力学性质^aTable 5 The thermodynamic properties of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3$ and $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3)_2$ at different temperatures^a

Structures	T/K	$C_p/(J/molK)$	$S_T^0/(J/molK)$	$H_T^0/(kJ/mol)$	$\Delta S_T/(J/molK)$	$\Delta H_T/(kJ/mol)$	$\Delta G_T/(kJ/mol)$
I	200.00	67.30	284.62	10.07			
	298.15	85.25	314.77	17.54			
	400.00	104.47	342.52	27.21			
	500.00	121.54	367.71	38.53			
	600.00	136.21	391.20	51.44			
	700.00	148.67	413.16	65.70			
	800.00	159.29	433.72	81.11			
	II	200.00	150.49	475.40	22.19	-93.84	-3.14
298.15		186.63	542.10	38.70	-87.44	-1.57	24.50
400.00		225.19	602.37	59.69	-82.67	0.08	33.15
500.00		259.41	656.39	83.96	-79.03	1.71	41.23
600.00		288.79	706.35	111.41	-76.05	3.34	48.97
700.00		313.75	752.79	141.57	-73.53	4.98	56.45
800.00		335.00	796.11	174.04	-71.33	6.63	63.69
III		200.00	150.47	477.83	22.22	-91.41	-2.91
	298.15	186.62	544.51	38.73	-85.03	-1.34	24.01
	400.00	225.21	604.79	59.72	-80.25	0.31	32.41
	500.00	259.44	658.81	83.99	-76.61	1.94	40.25
	600.00	288.82	708.78	111.44	-73.62	3.57	47.74
	700.00	313.78	755.22	141.61	-71.10	5.22	54.99
	800.00	335.03	798.55	174.08	-68.89	6.87	61.98
	IV	200.00	150.83	495.38	22.53	-73.86	-0.56
298.15		186.88	562.19	39.08	-67.35	1.05	21.13
400.00		225.36	622.53	60.09	-62.51	2.72	27.72
500.00		259.53	676.57	84.37	-58.85	4.36	33.79
600.00		288.88	726.56	111.83	-55.84	6.00	39.50
700.00		313.83	773.01	142.00	-53.31	7.65	44.97
800.00		335.07	816.34	174.47	-51.10	9.30	50.18

a. $\Delta S_T = (S_T^0)_{\text{ii}} - 2(S_T^0)_{\text{i}}$, $\Delta H_T = (H_T^0 + E(\text{HF}) + ZPE)_{\text{ii}} - 2(H_T^0 + E(\text{HF}) + ZPE)_{\text{i}}$, $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ (i = I, ii = II, III, IV).

相互作用使二聚体的 C_p 值均比单体的 $2C_p$ 值大 15.87 ~ 16.49 J/molK. 由单体形成二聚体时,体系的有序度增加,故熵值减小($\Delta S_T < 0$),但减小值随温度升高而下降. 低温下,分子间相互作用使聚合过程焓值变小($\Delta H_T < 0$)是放热过程. 温度较高时,由单体变为二聚体是吸热过程,表明分子间的相互作用随温度的升高而减弱. 在同一温度下 $(\Delta H_T)_{\text{IV}} > (\Delta H_T)_{\text{III}} > (\Delta H_T)_{\text{II}}$,进一步说明IV、III和II的分子间相互作用依次增强. 由 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ 求得不

同温度下的 ΔG_T 值,发现同一温度下 $(\Delta G_T)_{\text{II}} > (\Delta G_T)_{\text{III}} > (\Delta G_T)_{\text{IV}}$,即在 0 K 下结合能较大的构型 II 在各温度下的 ΔG_T 值反而较大. 这是由于单体形成二聚体时,熵值减小顺序为 $(\Delta S_T)_{\text{II}} > (\Delta S_T)_{\text{III}} > (\Delta S_T)_{\text{IV}}$, II 的熵值减小最大,其聚合过程主要由熵变控制. 室温下由 I \rightarrow II 的 ΔG 为 24.50 kJ/mol,其相应平衡常数为 5.10×10^{-5} ,说明此温度下叠氮乙烷主要以单体形式存在. 随着温度的增加,二聚体所占比例进一步变小.

参 考 文 献

- [1] Sklenák Š , Gatial A , Biskupiš S. *J. Mol. Struct. (Theochem)* , 1997 , **397** : 249
- [2] Cabral B J C , Costa M L , Ferreira M A A. *J. Mol. Struct. (Theochem)* , 1993 , **281** : 185
- [3] Nielsen C J , Kosa K , Priebe H , Sjogren C E. *Spectrochim. Acta part A* , 1988 , **44** : 409
- [4] Nielsen C J , Sjogren C E. *J. Mol. Struct. (Theochem)* , 1987 , **150** : 361
- [5] Sjogren C E , Nielsen C J. *J. Mol. Struct.* , 1986 , **142** : 285
- [6] Anderson D W W , Rankin D W H , Robertson A. *J. Mol. Struct.* , 1972 , **14** : 385
- [7] Xiao Heming (肖鹤鸣) , Li Jinshan (李金山) , Dong Haishan (董海山). *Acta Chimica Sinica (化学学报)* , 2000 , **58** : 297
- [8] Li Jinshan , Xiao Heming , Dong Haishan. *Int. J. Quant. Chem.* , 2000 , **78** : 94
- [9] Li Jinshan (李金山) , Xiao Heming (肖鹤鸣). *Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)* , 2000 , **16** : 36
- [10] Li Jinshan , Xiao Heming. *Propellants , Explos. Pyrotech.* , 2000 , **25** : 26
- [11] Xiao Heming , Li Jinshan , Dong Haishan. *J. Phys. Org. Chem.* , 2001 , **14** : 644
- [12] Ju Xuehai (居学海) , Xiao Heming (肖鹤鸣) , Gong Xuedong (贡雪东). *Chem. J. Chin. Univ. (高等学校化学学报)* , 2002 , **23** : 440
- [13] Ju Xuehai , Xiao Heming. *J. Mol. Struct. (Theochem)* , 2002 , **588** : 79
- [14] Ji Guangfu (姬广富) , Xiao Heming (肖鹤鸣) , Dong Haishan (董海山). *Acta Chimica Sinica (化学学报)* , 2002 , **60** : 194
- [15] Baker J. *J. Comput. Chem.* , 1987 , **8** : 563
- [16] Møller C , Plesset M S. *Phys. Rev.* , 1934 , **46** : 618
- [17] Boys S F , Bernardi F. *Mol. Phys.* , 1970 , **19** : 533
- [18] Reed A E , Weinstock R B , Weinhold F. *J. Chem. Phys.* , 1985 , **83** : 735
- [19] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , *et al.* Gaussian 98 (Revision A. 7) , Gaussian Inc. , Pittsburgh PA , 1998.
- [20] Pople J A , Schlegel H B , Krishnan R , *et al.* *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* , 1981 , **15** : 269