

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.05.028

3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑合成 及性质理论研究

沈美琦¹, 何伟平², 王德堂^{2,3}

(1. 徐州工业职业技术学院食品检测 161 班, 徐州 221140;

2. 徐州工业职业技术学院化学工程技术学院, 徐州 221140;

3. 徐州工业职业技术学院江苏省化工新材料工程技术研发开发中心, 徐州 221140)

摘要: 以 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑为研究对象, 借助文献报道的合成路线, 采用密度泛函理论的 M06L/6-311g(d,p) 方法, 进行了反应机理分析. 在 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑分子结构全优化的基础上, 对其红外光谱(IR)、核磁共振谱(NMR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)进行了量子力学计算. 根据反应机理的计算结果, 讨论了各反应步骤的特点; 根据红外光谱(IR)、核磁共振谱(NMR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)的计算结果, 对谱图数据进行了简要分析及讨论.

关键词: 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑; 密度泛函(DFT); 反应机理; 红外光谱(IR); 核磁共振谱(NMR); 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)05-1055-07

Theoretical study on the synthesis and properties of 2,6-dimethyl-4-(2H-pentazol-2-yl)phenol

SHEN Mei-Qi¹, HE Wei-Ping², WANG De-Tang^{2,3}

(1. Class 161 of Food Nutrition and Detection, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China;

2. School of Chemical Engineering, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China;

3. Jiangsu Province Engineering Technology Research and Development Center of New Chemical Materials, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: The molecule of 2,6-dimethyl-4-(2H-pentazol-2-yl)phenol was investigated with the density functional theory (DFT). Through the synthesis route referred in the literature, the reaction mechanism was analyzed by the density functional theory M06L at the level of 6-311g(d,p). Based on the optimized geometry of 2,6-dimethyl-4-(2H-pentazol-2-yl)phenol, the infrared absorption spectrum (IR), the nuclear magnetic resonance (NMR), and the ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) have been obtained with the density functional theory (DFT). According to the calculation results of the reaction mechanism, the character of each step was mainly discussed. The simulated results of the infrared absorption spectrum (IR), the nuclear magnetic resonance (NMR), and the ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) were obtained, and the spectral data were concisely analyzed and discussed.

Keywords: 2,6-dimethyl-4-(2H-pentazol-2-yl)phenol; Density functional theory (DFT); Reaction mech-

收稿日期: 2017-03-21

基金项目: 徐州工业职业技术学院科技基金(XGY201607)

作者简介: 沈美琦(1998-), 女, 大专, 主要从事计算化学、食品检测研究.

通讯作者: 何伟平. E-mail: 252927740@qq.com

anism; Infrared absorption spectrum (IR); Nuclear magnetic resonance (NMR); Ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis)

1 引言

全氮化合物分子结构中含有 N-N 和 N=N 键, 具有高密度、高生成焓、爆轰产物清洁无污染的特点, 是新一代超高能含能材料的典型代表. 自 1956 年 Huisgen 和 Ugi 报道苯基五唑以来^[1], 国内外学者进行了大量的研究工作^[2,3], 但进展缓慢. 2017 年南京理工大学胡炳成教授团队报道合成了世界首个全氮阴离子盐^[4], 从而在该领域取得了突破性的进展. 其中, 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑是合成全氮阴离子盐的重要化合物, 它被证实是最可能用来去芳基化得到 N₅⁻ 及其离子盐的芳基五唑类化合物^[4,5].

芳基五唑类化合物的合成表征已有实验研究的文献报道^[5-8], 但有关 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的理论研究报道则较为少见. 由于 3,5-二甲基-4-羟

基苯基五唑的重要用途, 本文利用密度泛函理论^[9-11]对其进行了计算研究, 以期望更好地理解该化合物的合成机理及相关性质. 本文使用密度泛函 M06L 在 6-311G(d,p) 基组水平上对相关物种进行几何结构全优化, 通过频率分析得到了分子结构的稳定构型; 通过计算分子前线轨道及原子电荷分布, 得到了可能的反应位点. 借助频率分析获得了 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的红外吸收光谱相关数据; 采用 NMR=giao 方法计算得到了 ¹H-NMR、¹³C-NMR 的化学位移数据; 采用含时密度泛函 (TD-DFT) 获得了紫外-可见光谱有关数据.

2 合成机理

文献[5]报道了如图 1 所示 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的合成路线, 该合成路线包括重氮化反应和与叠氮化钠的 [3+2] 成环反应两部分.

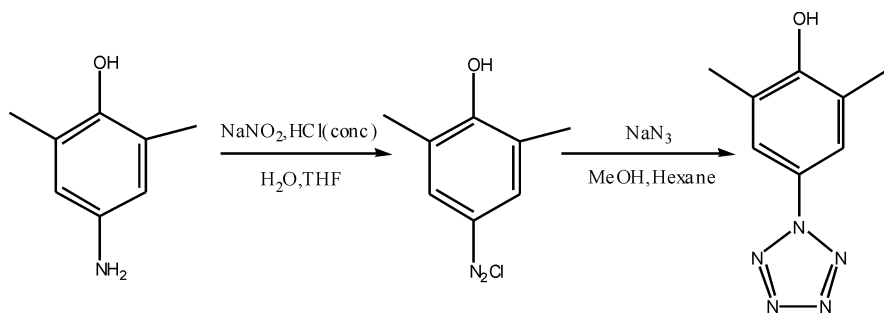
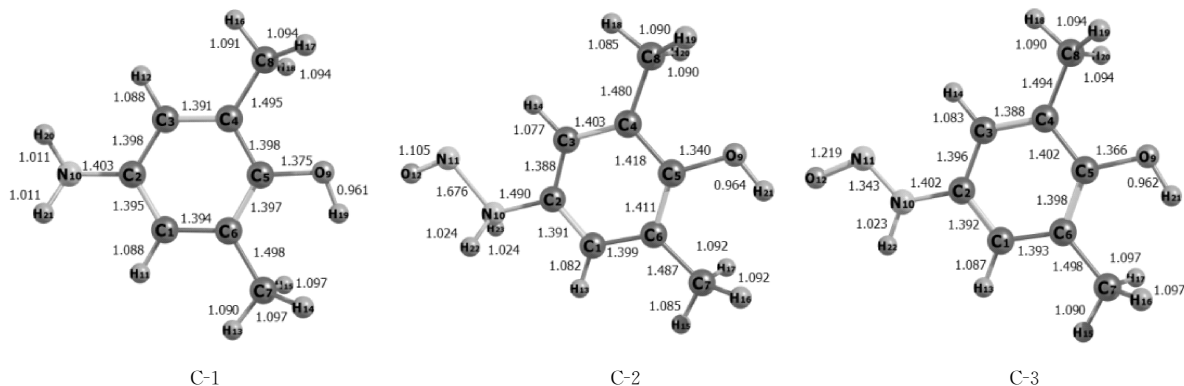


图 1 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的合成路线

Fig. 1 The synthesis route of 2,6-dimethyl-4-(2H-pentazol-2-yl)phenol

2.1 重氮化反应机理

采用 M06L/6-311G(d,p) 方法优化并经过频率分析验证, 得到该重氮化反应涉及的各分子(离子)稳定构型如图 2 所示.



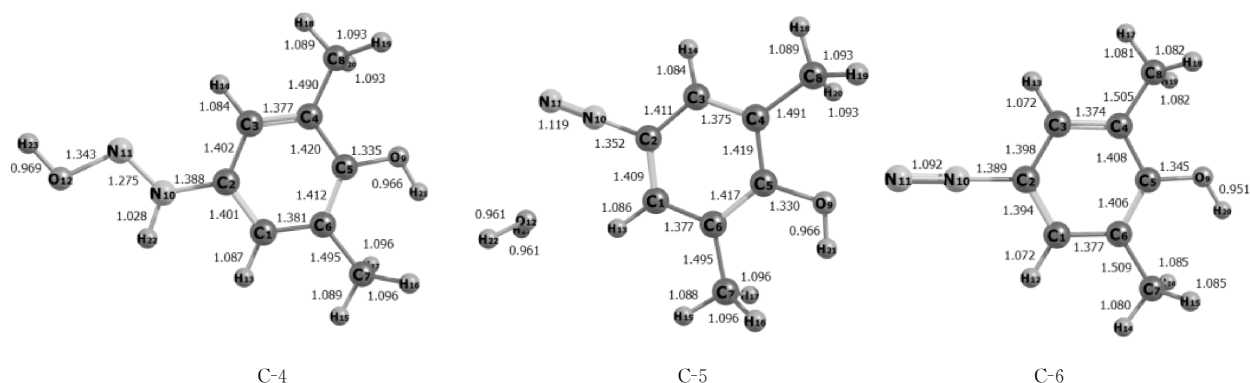


图 2 重氮化反应涉及的各分子几何构型 (键长: Å)

Fig. 2 The geometrical structures of molecules in diazotization (bond length: Å)

2.1.1 步骤 1: C-1→C-2→C-3 3,5-二甲基-4-氨基苯酚(C-1)的前线轨道如图 3 所示, 其中最高占据轨道(HOMO)能级为-4.372 eV, 最低空轨道

(LUMO)能级为-0.449 eV. 各原子对前线轨道的电子云密度贡献^[12]见表 1(仅列出贡献率>1%部分).

表 1 C-1 的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的组成

Tab. 1 Compositions of HOMO and LUMO of C-1

Atom	C1	C2	C3	C4	C5	C6
HOMO composition (%)	9.955	13.851	7.754	6.313	18.120	6.323
LUMO composition (%)	22.155	1.089	22.524	22.556	1.176	22.671
Atom	O9	N10	H14	H15	H17	H18
HOMO composition (%)	12.316	22.278	—	—	—	—
LUMO composition (%)	—	—	1.453	1.506	1.175	1.221

福井谦一提出的前线轨道理论^[13]指出, 大多数化学反应容易在不同的反应物分子的 HOMO 和 LUMO 最大重叠的位置和方向上发生; 对于给出电子的反应物, 在重叠相互作用中, 要优先考虑 HOMO. 由表 1 可见, N10 对分子的 HOMO 贡献率最大, 故应是 C-1 亲核反应的活性位点; 观察 C-1 的电荷分布情况, 可以发现 N10 是带负电荷最多(-0.477)的原子, 即容易与亲电试剂结合, 亦证实了前述分析结论.

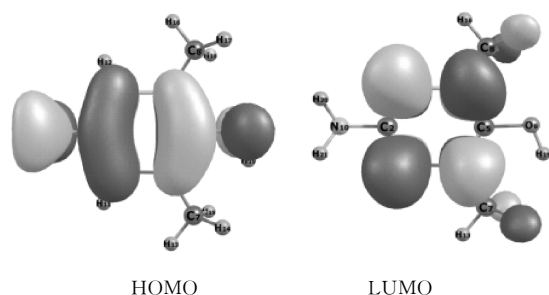


图 3 C-1 的前线轨道电子云分布图

Fig. 3 Molecular frontier orbital densities of C-1

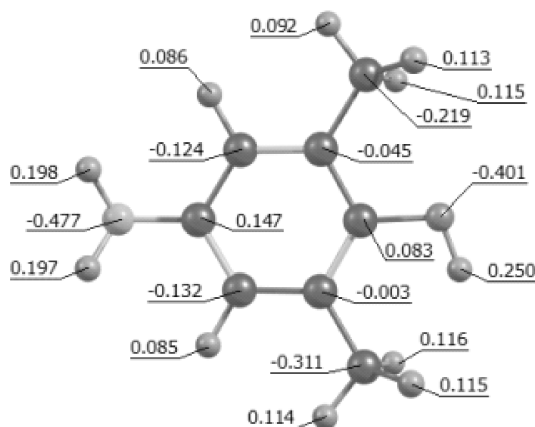
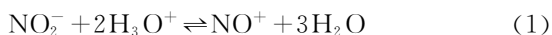


图 4 C-1 的电荷分布

Fig. 4 Total atomic charges of C-1

考虑到 HCl 溶剂中 H_3O^+ 的离子作用, 亚硝酸在该酸性环境下, 可促进离解产生亚硝酰离子^[14]:



前线轨道理论指出: 发生化学反应时, 电子从亲核试剂的 HOMO 流向亲电试剂的 LUMO,

相互起作用的 HOMO 和 LUMO 能级必须接近, 若常温下即发生反应, 其能级差在 6 eV 以内^[15]. 故 C-1 分子与 NO⁺ 离子作用时, 电子由它的 HOMO 流向 NO⁺ 离子的 LUMO; 经计算得 NO⁺ 离子的 LUMO 能级为 -12.642 eV, 两者的 HOMO-LUMO 能级差达 8.270 eV, 故化学反应步骤(C-1 → C-2) 较难进行, 即为重氮化反应中的慢步骤.

此外, 溶剂中 H₃O⁺ 离子的 LUMO 能级为 -7.332 eV (其 HOMO 能级为 -19.077 eV), 与 C-1 的 HOMO-LUMO 能级差仅为 2.960 eV, 故 C-1 分子与 H₃O⁺ 离子在常温下即可发生反应. 但是, 由于该取代反应的产物仍为 H₃O⁺ 离子, 故宏观上并无新的产物生成.

2.1.2 步骤 2: C-3 → C-4 经计算得 C-3 的最高占据轨道(HOMO)能级为 -5.224 eV, 最低空轨道(LUMO)能级为 -2.202 eV (前线轨道见图 5), 故 C-3 可继续与 H₃O⁺ 发生反应.

由图 6 可见, C-3 分子中带负电荷最多的原子为 O9 (-0.385), 其次为 O12 (-0.321). 但是, 若 O9 为反应位点, C-3 与 H₃O⁺ 发生反应并置换出羟基氢 H21, 宏观上并无新产物生成.

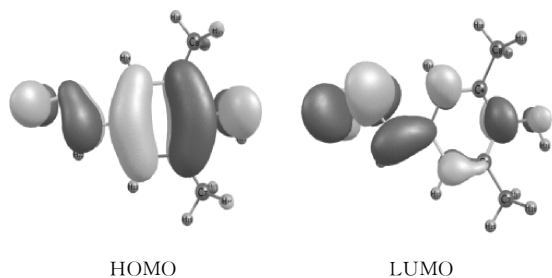


图 5 C-3 的前线轨道电子云分布图

Fig. 5 Molecular frontier orbital densities of C-3

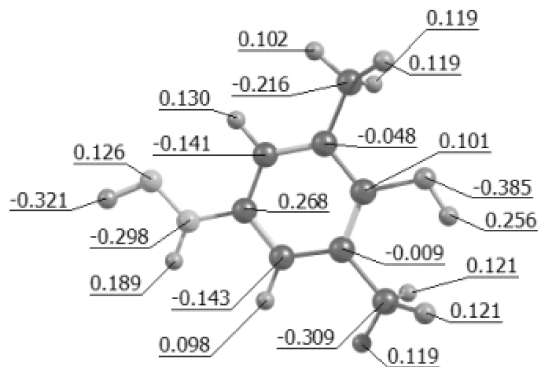


图 6 C-3 的原子电荷分布

Fig. 6 Total atomic charges of C-3

若 O12 为反应位点, 则 H₃O⁺ 于该点与 C-3 结合得到产物 C-4.

2.1.3 步骤 3: C-4 → C-5 → C-6 C-4 的前线轨道如图 7 所示, 其中最高占据轨道(HOMO)能级为 -9.762 eV, 最低空轨道(LUMO)能级为 -7.854 eV, 故仍应是 C-4 的 HOMO 与 H₃O⁺ 的 LUMO 发生重迭.

比较图 6 和 8, 可见由 C-3 → C-4, N10 的所带负电荷变小、H22 的所带净正电荷增加, 说明 N10-H22 化学键在逐渐减弱. 若 H₃O⁺ 继续进攻可能的反应位点 O12, 则会通过化学键 O-N=N 传递电荷进一步降低 N10 上的电荷密度, 从而削弱 N10-H22 化学键. 优化 H₃O⁺ 进攻 O12 的反应产物可得 C-5 分子构型, 说明此时已形成了新的物质 H₂O 及重氮化合物 C-6.

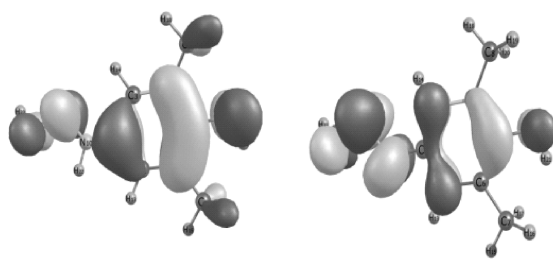


图 7 C-4 的前线轨道电子云分布图

Fig. 7 Molecular frontier orbital densities of C-4

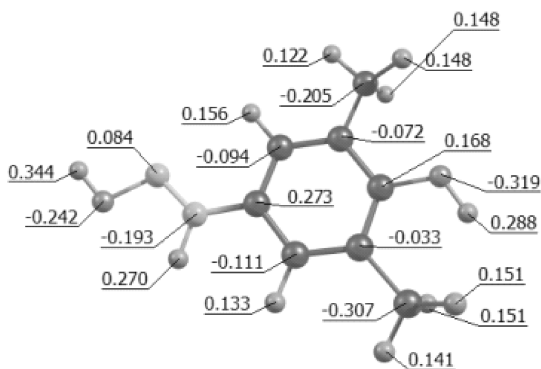


图 8 C-4 的原子电荷分布

Fig. 8 Total atomic charges of C-4

由于溶液中存在大量阴离子 Cl⁻, 故离子 C-6 与之结合以 C-7 的形式存在.

2.2 成环反应机理

观察 C-4、N₃⁻ 的分子结构, 可知 C-4 是具有 2π 电子的偶极亲合物, N₃⁻ 是具有 4π 电子的三原子结构单元的 1,3-偶极化合物, 符合 1,3-偶极环/[3+2] 加成反应规律^[16], 其成环反应产物为目标产物 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑分子(D).

采用 M06L/6-311G(d,p) 方法优化并经过频

率分析验证, 得到 D 的稳定构型如图 11 所示。

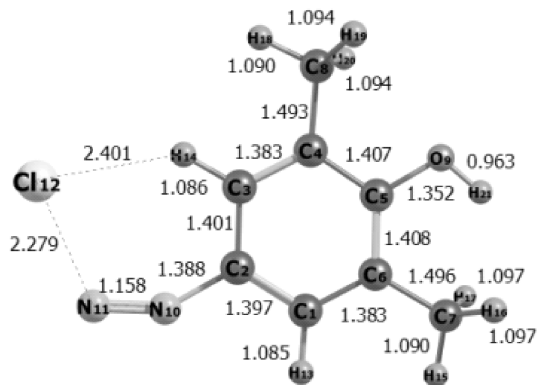


图 9 C-7 分子几何构型 (键长: Å)
Fig. 9 The geometrical structures of C-7 (bond length: Å)

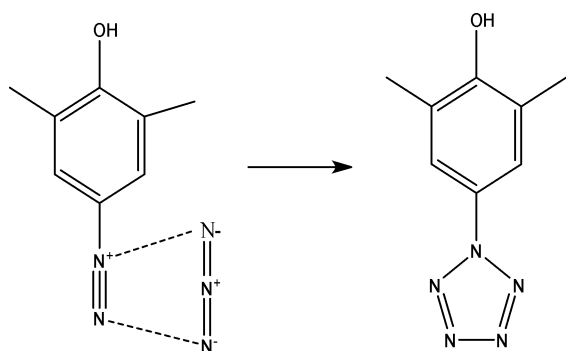


图 10 成环反应机理
Fig. 10 The mechanism of cyclization

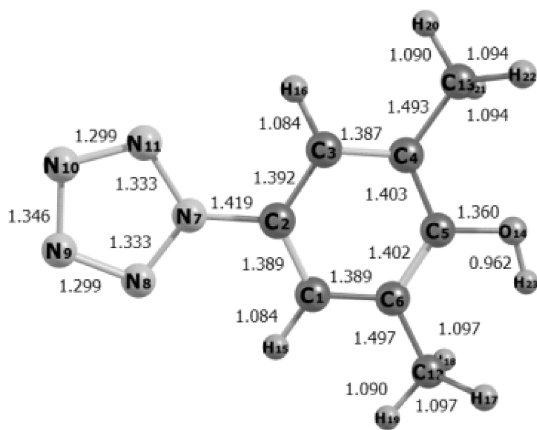


图 11 D 分子的稳定构型 (键长: Å)
Fig. 11 The geometrical structures of D (bond length: Å)

研究分子的结构和化学键^[17], 而且由于用量子场论可以正确地描述和解释红外射线与物质的相互作用, 故可用于表征和鉴别各种化学物种. 参考文献[18], 本文红外光谱(IR)的频率校正因子采用 0.978, 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑(D)红外光谱(IR)的预测结果见图 12.

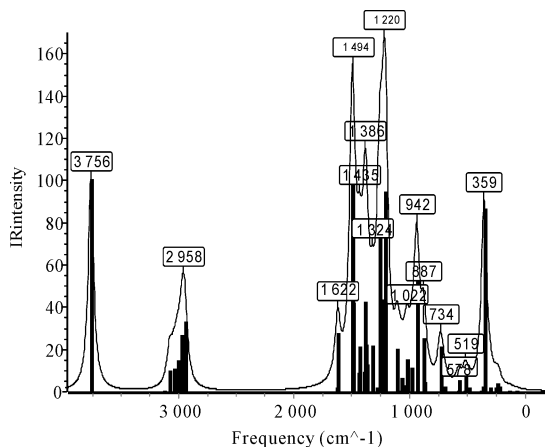


图 12 D 分子的红外吸收光谱
Fig. 12 Infrared absorption spectra of D

根据计算结果数据, 经振动模式分析可知 1215~1324 cm^{-1} 处为 N_5 环的呼吸振动, 1499 ~ 1635 cm^{-1} 处为苯环的呼吸振动, 2943 ~ 3076 cm^{-1} 处为甲基变形振动, 3126 cm^{-1} 处为苯环 H 伸缩振动, 3756 cm^{-1} 处为酚羟基伸缩振动。

3.2 核磁共振

在分子结构全优化的基础上, 采用规范不变原子轨道 NMR=giao 方法计算了 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑(D)、四甲基硅烷(TMS)的化学位移, 所得结果如图 13 所示。

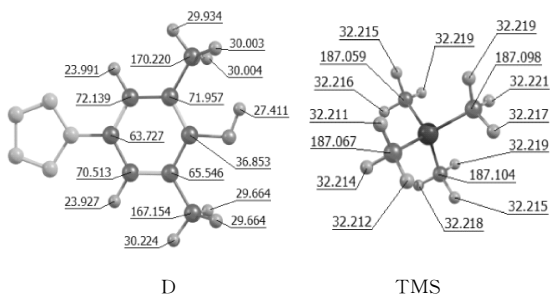


图 13 D 和 TMS 的化学位移计算结果
Fig. 13 Chemical shifts of D and TMS

3 相关性质

3.1 红外光谱

红外光谱具有高度的特征性, 不但可以用来

3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑(D)的¹H-NMR 和¹³C-NMR 化学位移数据(以四甲基硅烷 TMS 为内标物), 计算结果见表 2 和 3。

表 2 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的¹H-NMRTab. 2 ¹H-NMR of 2,6-dimethyl-4-(2H-pentazol-2-yl)phenol

Atom	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23
δ(ppm)	8.22	8.29	2.21	2.21	2.28	1.99	2.55	2.55	4.81

表 3 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的¹³C-NMRTab. 3 ¹³C-NMR of 2,6-dimethyl-4-(2H-pentazol-2-yl)phenol

Atom	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C12	C13
δ(ppm)	114.94	123.36	116.57	121.54	150.23	115.13	16.86	19.93

由表 2、3 可见,不同化学环境的 C、H 原子的化学位移存在明显的差异.总体来说,受到屏蔽作用由弱到强的顺序为:苯环上的 H<羟基 H<甲基 H;苯环 C<甲基 C.此外与 C-1 对比可知,将-NH₂ 替换为-N₅ 后,苯环上的电子云密度增大,苯环上的 C、H 原子受到的屏蔽作用增强.

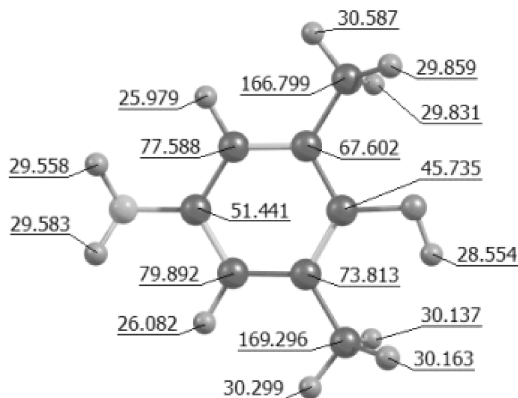


图 14 C-1 的化学位移计算结果

Fig. 14 Chemical shifts of C-1

3.3 紫外-可见光谱

3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑(D)的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)计算结果如图 15 所示.得到基态到各激发态的垂直跃迁能和振子强度,即电子光谱^[19-20],其相关数据列于表 4.

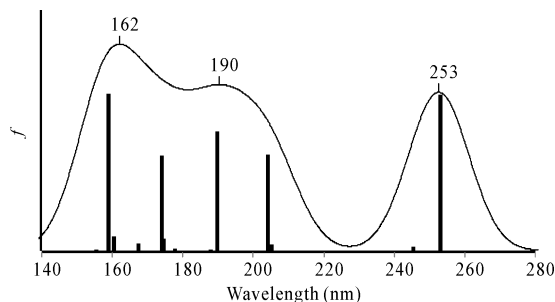


图 15 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)

Fig. 15 Ultraviolet-visible spectra of 2,6-dimethyl-4-(2H-pentazol-2-yl)phenol

表 4 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑(D)的电子光谱

Tab. 4 Electronic spectra of 2,6-dimethyl-4-(2H-pentazol-2-yl)phenol

No.	Excit. energy (eV)	Wavelength (nm)	Wave number (1000 cm ⁻¹)	Oscil. str.
1	4.906	252.9	39.57	0.3882
2	5.060	245.2	40.81	0.0101
3	6.053	205.0	48.82	0.0155
4	6.084	203.9	49.07	0.2394
5	6.087	203.8	49.10	0.0001
6	6.420	193.3	51.78	0
7	6.541	189.7	52.76	0.2965
8	6.611	187.7	53.32	0.0025
9	6.982	177.7	56.31	0.006
10	7.110	174.5	57.34	0.0299
11	7.112	174.4	57.36	0.0002
12	7.129	174.0	57.50	0.2364
13	7.416	167.3	59.81	0.0186
14	7.741	160.3	62.44	0.0357
15	7.784	159.4	62.78	0
16	7.815	158.8	63.03	0.0002
17	7.816	158.7	63.04	0.3912
18	7.906	156.9	63.76	0.0004
19	7.990	155.3	64.44	0.0013
20	8.237	150.6	66.43	0.0011

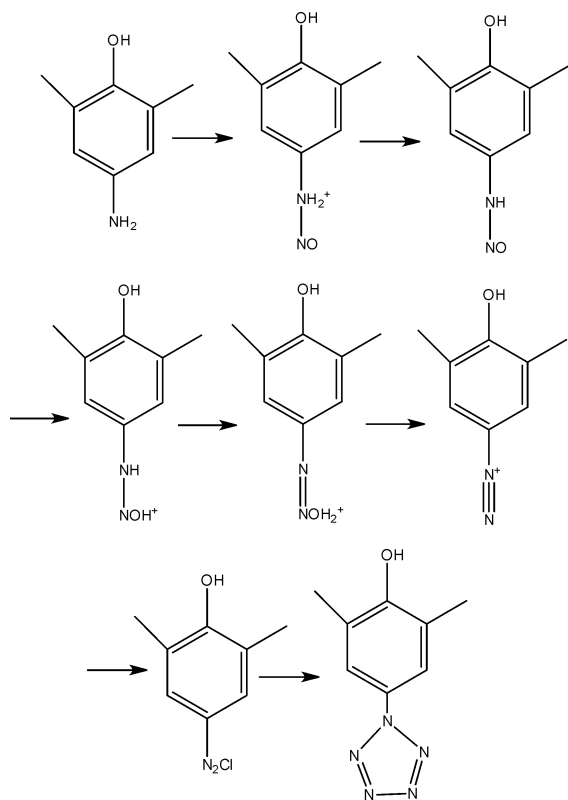
电子跃迁过程中的能量变化提供了分子结构的信息,并决定了许多分子性质(如颜色),而电子吸收光谱可以反映出分子电子跃迁的难易程度和几率大小.由图 15 和表 4 可见, S₀→S₁、S₀→S₁₇ 跃迁强度最大,分别为 0.3882 和 0.3912,其对应波长分别为 252.9、158.7 nm (均属于紫外光波长区),激发能量分别为 4.906、7.816 eV.

4 结论

利用密度泛函 M06L/6-311G(d,p)方法对 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的合成及性质进行了理论计算,得出了反应机理、3,5-二甲基-4-羟基苯基

五唑的红外光谱、核磁共振谱、紫外-可见光谱数据。研究结果表明:

(1) 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的合成机理路线如下:



(2) 利用量子场论解释 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的红外吸收光谱,可以方便地指认分子的振动模式。

(3) 分析 NMR 计算结果,得出屏蔽作用由弱到强的顺序为:苯环上的 H<羟基 H<甲基 H;苯环 C<甲基 C。此外,将-NH₂ 替换为-N₅ 后,苯环上的电子云密度增大,苯环上的 C、H 原子受到的屏蔽作用增强。

(4) 电子吸收光谱计算表明,S₀→S₁、S₀→S₁₇ 跃迁强度最大,对应波长分别为 252.9、158.7 nm,均属于紫外光波长区。

参考文献:

[1] Huisgen R, Ugi I. Zur Loesung eines klassischen problems der organischen stickstoff-chemie [J]. Angew Chem Int Ed, 1956, 68: 705.

[2] 卢艳华,何金选,雷晴,等.全氮化合物研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2013,2:28.

[3] 张佳利,庞思平,李玉川,等.1-(对二甲氨基苯基)五唑的合成研究[J].含能材料,2006,14:355.

[4] Zhang C, Sun C, Hu B, et al. Synthesis and char-

acterization of the pentazole anion cyclo-N₅⁻ in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl [J]. Science, 2017, 355: 374.

- [5] 章冲,胡炳成,刘成,等.对羟基苯基五唑及其衍生物的合成与稳定性[J].含能材料,2016,24:769.
- [6] 沈梦楠,申程,王鹏程,等.多供电子基苯胺类化合物的合成及其芳基五唑衍生物稳定性[J].精细化工,2014,31:1531.
- [7] 许诚,毕福强,葛忠学,等.全氮阴离子 N₅⁻ 的研究进展[J].化工进展,2012,31:2019.
- [8] 沈梦楠.芳胺及五唑衍生物的合成研究[D].南京:南京理工大学,2015.
- [9] 何伟平,黄菊,王德堂,等.苯乙烯的密度泛函研究[J].四川大学学报:自然科学版,2016,53:1322.
- [10] 马登学,夏其英,高志梅.理论研究不对称团簇(HFBN₅)_n(n=1-6)的结构和稳定性[J].四川大学学报:自然科学版,2016,53:1299.
- [11] 何伟平,黄菊,王德堂,等.正构烷基酚热力学性质的构效关系[J].化工学报,2015,66:67.
- [12] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. J Comp Chem, 2012, 33: 580.
- [13] 刘衍贞.前线轨道理论在化学中的应用[J].潍坊学院学报,2002,2:42.
- [14] 陆明,李同标.苯酚亚硝化的研究[J].精细化工,1993,10:51.
- [15] 梁瑞玲,刘天伟,屈凌波,等.基于过氧键裂解的青蒿素抗疟机制量子化学研究[J].药学学报,2006,41:544.
- [16] 扈艳红,刘世领,全钦宇,等.1,3-偶极环加成反应合成1-(取代苯基)-1,2,3-三唑类化合物[J].有机化学,2004,24:1228.
- [17] 漆文胜,王海峰,李权.双异戊烯基黄酮分子的光谱和热力学性质研究[J].四川大学学报:自然科学版,2016,53:389.
- [18] Alecu I M, Zheng J, Zhao Y, et al. Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries [J]. J Chem Theor Comput, 2010, 6: 2872.
- [19] 陈自然,徐友辉,何展荣.磷杂石墨烯的结构、光谱及电学性质[J].四川大学学报:自然科学版,2016,53:587.
- [20] 呼和满都拉.不对称双席夫碱过渡金属配合物的电子光谱和非线性光学性质的理论研究[J].原子与分子物理学报,2015,32:7.