

# 三聚氰胺和环三酮氢键复合物的理论研究

朱亮亮, 滕启文, 吴 师  
(浙江大学化学系, 杭州 310027)

**摘要** 用 AM1 和 PM3 方法对三聚氰胺和环三酮衍生物的超分子复合物进行理论研究, 得到稳定化能和相对生成焓; 在 AM1 优化构型的基础上, 分别用 INDO/SCI 和 AM1 方法计算复合物的电子光谱和红外光谱. 结果表明, 两个单体通过氢键形成多聚体, 导致体系能量降低, 单体的电性和位阻差异能改变体系的稳定化能. LUMO-HOMO 能隙的减小使电子光谱吸收峰发生红移, 氢键的形成削弱了单体原来的 N—H 键, 使红外振动频率变小.

**关键词** 三聚氰胺; 环三酮; 氢键; 半经验计算

**中图分类号** O641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2006)04-0680-04

基于氢键的自组装超分子体系, 在材料科学、生命科学、通信工程等领域具有广泛应用<sup>[1-8]</sup>. Wang 等<sup>[1]</sup>用 *ab initio* 方法对三种对称性的三聚氰胺进行能量和红外光谱计算, 认为  $C_3$  对称性的异构体比  $D_{3h}$  对称性的稳定. Jürgens 等<sup>[2]</sup>用三聚氰胺合成蜜勒胺, 并进行了 XRD、NMR 测试和理论计算. Goodgame 等<sup>[3]</sup>合成了三聚氰胺铜(II)配合物, 并测定了其结构. Würthner 等<sup>[4]</sup>研究了含酰亚胺官能团的部花青染料与三聚氰胺的氢键作用. Arduini 等<sup>[5]</sup>通过 NMR 和质谱研究了三聚氰胺衍生物和三聚氰酸3:1复合物的能量变化和稳定性规律. Zerkowski 等<sup>[6,7]</sup>对三聚氰酸和三聚氰胺复合体系进行了实验研究, 考察了三聚氰酸种类和大小对氢键复合体系结构和形状的影响, 认为基团的空间位阻将导致带状结构由线形向波状甚至环状结构发展. 迄今, 对三聚氰胺和环三酮氢键复合物的理论研究报道很少, 本文用半经验方法研究此体系的结构和谱学性质, 探讨单体中的取代基对体系能量及光谱的影响.

## 1 研究方法

氢键复合物的稳定化能  $\Delta E$  和相对生成焓变  $\Delta\Delta H_f$  分别等于复合物的总能量和相对生成焓与各单体能量和相对生成焓之差<sup>[8-15]</sup>. 以三聚氰胺 A(质子给体)和环三酮 B(质子受体)形成的线形氢键二聚体(Compound I)为初始输入(图1), 用密度泛函和从头算方法进行结构优化和 BSSE 校正. 再用 AM1 和 PM3<sup>[8-11]</sup>方法对各复合物进行几何构型全优化, 得到稳定构型. 在 AM1 优化构型的基础上, 用 INDO/SCI<sup>[16-20]</sup>方法对 14 个高占据轨道和 14 个低空轨道进行组态相互作用计算, 由波长  $\lambda$  及振子

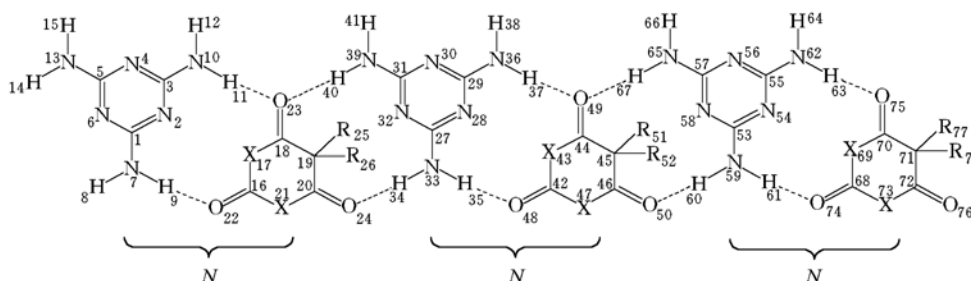


Fig. 1 The optimized geometries of hydrogen bonding complexes

Compound I: X = O, R = H, N = 1; Compound II: X = O, R = H, N = 2; Compound III: X = O, R = H, N = 3; Compound IV: X = CH<sub>2</sub>, R = H, N = 3; Compound V: X = S, R = H, N = 3; Compound VI: X = O, R = CH<sub>3</sub>, N = 2; Compound VII: X = O, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, N = 2.

收稿日期: 2005-04-28.

联系人简介: 滕启文(1963年出生), 女, 博士, 教授, 主要从事应用量子化学研究. E-mail: wushi@zju.edu.cn

强度  $f$  得到电子光谱. 用 AM1 方法计算红外光谱, 根据频率和相对强度绘出谱图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 构型与稳定性

用两种方法优化的复合物的稳定化能  $\Delta E$  和相对生成焓  $\Delta\Delta H_f$  (表 1) 的结果基本一致. 复合物中氢键键长随单体和环境不同而异. 复合物 I 中 H(9)⋯O(22) 和 H(11)⋯O(23) 的距离为 0.217 和 0.274 nm, 与 Goodgame 等<sup>[3]</sup> 经 XRD 测得三聚氰胺铜(II)配合物中氢键键长(0.21 nm)及 Zhou 等<sup>[14]</sup> 计算氢键异体二聚体中氢键键长(0.26~0.34 nm)基本一致. 可见复合物 I 是由单体 A 和 B 通过氢键相互作用形成的. 复合物 I 经 B3LYP/STO-3G, 3-21G 及 RHF/3-21G 对  $\Delta E$  进行校正后的基组超位误差(BSSE)分别为 0.018 46, 0.001 18 及 0.000 03 eV, 比文献<sup>[12]</sup> 值(0.103 7 eV)小. 复合物 II 比 I 稳定, 其 AM1 计算的双氢键稳定化能为 0.16 eV, 与龚珍等<sup>[13]</sup> 对甲醇-水团簇的 B3LYP/6-31G\* 计算值(0.30 eV, 经 BSSE 校正)基本吻合. 复合物 I, II 和 III 的  $\Delta E$  和  $\Delta\Delta H_f$  的绝对值依次增大, 说明随着体系单元数增加, 氢键数目也增加, 体系趋于稳定. 复合物 IV 的  $\Delta E$  和  $\Delta\Delta H_f$  绝对值比 III 的大, 表明随着受体环上原子由 O 换成供电性更强的 C, 使形成氢键的 O 电荷密度增加, 从而导致氢键强度增大和体系稳定性提高. 复合物 V 与 III 相比, 虽然 S 的吸电能力比 O 弱, 但由于其原子半径和变形能较大, 导致单体间的氢键相互作用能减小. 复合物 II, VI 和 VII 的  $\Delta E$  和  $\Delta\Delta H_f$  绝对值逐渐减小, 表明随着 R 基团变大, 空间位阻对形成氢键不利, 因而稳定性变差. 上述规律与文献[8, 14, 15] 的理论研究结果一致.

Table 1 Stabilizing energy  $\Delta E$  and relative formation enthalpy  $\Delta\Delta H_f$  (eV) of complexes I—VII

Complex	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\Delta E$ (AM1)	-0.099 64	-0.406 49	-0.767 24	-0.900 88	-0.629 42	-0.293 88	-0.260 73
$\Delta E$ (PM3)	-0.019 62	-0.167 84	-0.274 11	-0.384 91	-0.214 15	-0.105 57	-0.070 11
$\Delta\Delta H_f$ (AM1)	-0.102 20	-0.411 62	-0.774 94	-2.733 27	-0.729 89	-0.294 08	-0.260 74
$\Delta\Delta H_f$ (PM3)	-0.019 62	-0.167 86	-0.274 13	-3.242 96	-0.700 28	-0.105 58	-0.070 10

### 2.2 电子结构

两种方法优化的单体 A, B 与复合物 I ~ VII (图 2) 的 LUMO-HOMO 能隙基本一致. AM1 优化的单体 A 的 HOMO(24) 和 LUMO(25) 的能量为 -9.531 和 0.503 eV, 能隙为 10.034 eV; 单体 B 的 HOMO(24) 和 LUMO(25) 的能量为 -12.494 和 -0.759 eV, 能隙为 11.758 eV. 复合物 I 与单体 A 和 B 相比, HOMO 和 LUMO 的能量为 -9.286 和 -0.836 eV, 能隙为 8.450 eV. 复合物 II 和 III 的能隙与单体相比也有减小, 说明给体与受体通过氢键相互作用在一定程度上改变了体系的电子性质, 使 HOMO 能量升高, LUMO 能量降低, 因而能隙变小.

复合物 III, IV 和 V 的能隙相差较大, 说明电子分布和分子变形性也是引起 LUMO-HOMO 能隙变化的重要原因. 而复合物 II, VI 和 VII 的能隙相近, 说明空间位阻对体系能隙的影响不大. 复合物 I 的偶极矩是  $14.096 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ , 比单体 A 和 B 的偶极矩 ( $2.348 \times 10^{-30}$  和  $12.705 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ) 大, 表明单体形成复合物时, 正负电荷中心更分散. 复合物 I 中, 单体 A 和 B 的净电荷为 -0.004 7 和 0.004 7, 表明单体形成二聚体时电子从环三酮流向三聚氰胺. 复合物 II, VI 和 VII 中形成氢键的原子 H(11) 的电荷分别是 0.235 2, 0.239 2 和 0.242 8, O(23) 的电荷分别为 -0.258 7, -0.266 3 和 -0.270 4. 这些电荷绝对值的逐渐增大是受体 B 上的 R 取代基(-H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 供电子能力逐渐增强的结果.

### 2.3 电子吸收光谱

单体 A 的第一吸收峰出现在 264.3 nm (图 3), 最强吸收峰为 216.4 nm, 在 300 nm 以上无吸收峰, 与实验<sup>[4]</sup> 一致. 单体 B 的第一吸收峰出现在 178.3 nm, 而复合物 I 第一吸收峰出现在 328.2 nm, 与单体 A 和 B 相比, 发生明显红移, 原因是复合物 I 的能隙比单体 A 和 B 的小. 表 2 列出了复合物振子强

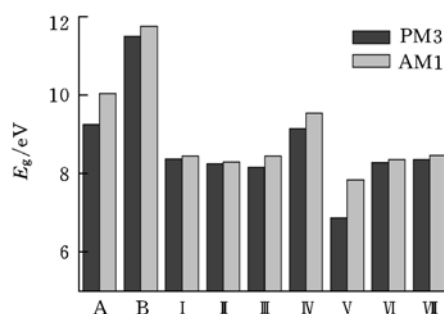


Fig. 2 Energy gap of monomers and complexes

度大于 0.001 0 的前几个吸收峰, 复合物 II 和 III 的电子光谱与 I 相比, 整体上发生一定程度的蓝移, 复合物 IV 的蓝移程度更大. 复合物 II 的第一吸收峰出现在 324.5 nm 处, 与单体 A 和 B 相比发生红移; 复合物 VI 和 VII 除第一吸收峰外, 与复合物 II 相比, 各吸收波长变化不大. 这些规律基本上与图 2 相符, 因为 LUMO-HOMO 能隙的大小是影响电子跃迁吸收波长的重要因素之一.

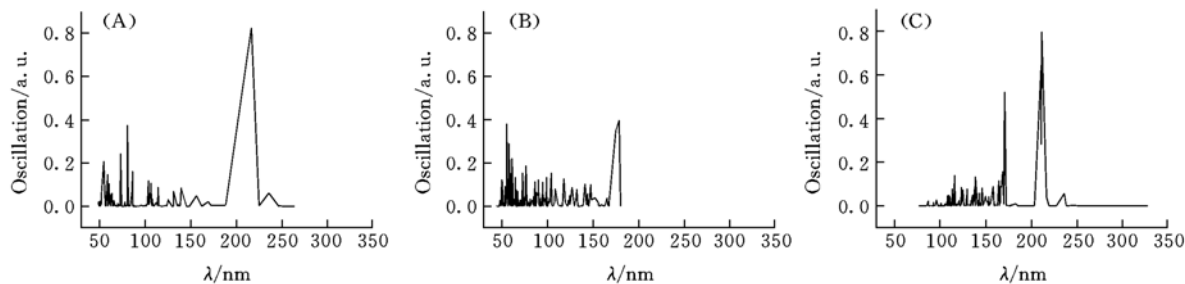


Fig. 3 Electronic spectra of monomers A(A), B(B) and complex I (C)

Table 2 Electronic spectra of complexes II, III, IV, V, VI and VII

Complex	$\lambda/\text{nm}$	$f$	Transition nature	Coeff.	Complex	$\lambda/\text{nm}$	$f$	Transition nature	Coeff.
II	324.5	0.001 5	$a''(86) \rightarrow a''(100)$	-0.593 5	V	239.6	0.001 1	$a'(136) \rightarrow a'(158)$	0.838 1
	285.2	0.008 7	$a''(83) \rightarrow a''(99)$	0.599 7		230.4	0.013 1	$a'(136) \rightarrow a''(157)$	0.807 0
	257.7	0.002 4	$a'(94) \rightarrow a'(103)$	-0.734 6		223.9	0.101 4	$a'(132) \rightarrow a''(157)$	0.841 1
	246.6	0.002 8	$a'(88) \rightarrow a'(103)$	0.812 0		221.6	0.007 7	$a''(141) \rightarrow a'(146)$	0.694 6
	246.4	0.002 0	$a''(83) \rightarrow a'(103)$	-0.597 1		219.6	0.259 6	$a'(132) \rightarrow a'(158)$	-0.836 0
	227.8	0.041 0	$a'(91) \rightarrow a'(107)$	0.514 4		215.9	0.001 9	$a'(142) \rightarrow a'(148)$	-0.597 7
III	257.4	0.002 0	$a'(140) \rightarrow a''(154)$	0.728 4	VI	292.8	0.001 4	$a''(95) \rightarrow a'(110)$	-0.573 5
	245.9	0.002 7	$a''(135) \rightarrow a'(157)$	-0.564 3		292.1	0.001 1	$a'(96) \rightarrow a''(112)$	-0.549 9
	233.8	0.001 7	$a''(135) \rightarrow a'(156)$	-0.725 6		289.1	0.002 0	$a''(97) \rightarrow a'(110)$	-0.566 6
	232.6	0.011 8	$a'(132) \rightarrow a'(155)$	-0.965 4		283.6	0.001 3	$a'(96) \rightarrow a''(112)$	-0.461 0
	226.7	0.047 9	$a'(134) \rightarrow a'(157)$	0.513 2		246.8	0.003 6	$a'(104) \rightarrow a'(118)$	0.747 4
IV	215.8	0.277 7	$a'(139) \rightarrow a''(154)$	-0.739 4	VII	245.9	0.003 1	$a'(100) \rightarrow a''(115)$	-0.647 4
	245.6	0.003 6	$a'(137) \rightarrow a''(156)$	0.689 3		285.3	0.001 1	$a'(109) \rightarrow a'(122)$	0.529 5
	240.3	0.002 8	$a'(131) \rightarrow a'(158)$	-0.708 5		283.8	0.001 1	$a''(110) \rightarrow a''(124)$	0.556 9
	232.4	0.095 5	$a'(138) \rightarrow a'(158)$	-0.824 1		246.6	0.002 3	$a'(116) \rightarrow a'(131)$	-0.757 9
	230.3	0.017 3	$a'(136) \rightarrow a''(155)$	-0.679 9		246.1	0.002 5	$a'(112) \rightarrow a''(127)$	-0.623 0
	227.7	0.320 5	$a''(144) \rightarrow a'(158)$	-0.845 1		228.0	0.046 6	$a'(115) \rightarrow a'(131)$	0.712 7
226.6	0.046 7	$a'(137) \rightarrow a'(157)$	-0.598 2	227.5	0.045 0	$a'(112) \rightarrow a''(128)$	-0.582 7		

## 2.4 红外光谱

单体 A 的红外光谱与 Jürgens 等<sup>[2]</sup> 的实验及 Wang 等<sup>[1]</sup> 用高精度方法计算得到的谱图基本吻合. 图 4 是复合物 I, II 和 III 的红外光谱图. 我们发现复合物的谱线基本上是 2 个单体谱线的叠加. 1 000 ~ 1 700  $\text{cm}^{-1}$  范围内的几个强峰是单体的特征峰, 形成复合物时, 这些特征峰几乎不发生移动. 单体 A 中的 N—H 伸缩振动在 3 490 ~ 3 515  $\text{cm}^{-1}$ , 复合物 I 中的 N—H 伸缩振动变为 3 430 ~ 3 500  $\text{cm}^{-1}$ , 复合物 II 和 III 中的 N—H 伸缩振动频率更小, 复合物 III 中甚至降到 3 020 ~ 3 240  $\text{cm}^{-1}$ , 说明氢键对 N—H 伸缩振动产生了影响. 此外, 复合物 IV ~ VII 中对应的这些振动与单体 A 相比, 也减小到 3 400 ~ 3 500  $\text{cm}^{-1}$  范围内. 这些结果都说明氢键的形成使单体原来的 N—H 键受到一定程度的削弱,

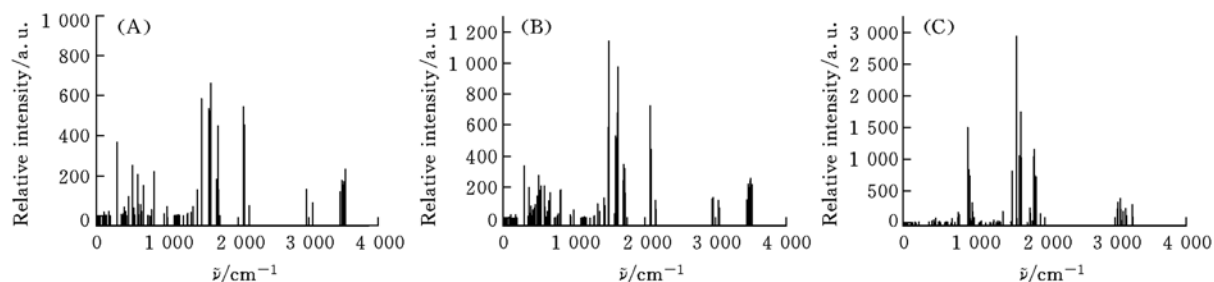


Fig. 4 IR spectra of complexes I (A), II (B), III (C)

键长增加. 在谱图上表现出 N—H 键振动频率变小, 谱线发生红移同时谱峰发生细致分裂导致谱带变宽.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Wang Y. L., Mebel A. M., Wu C. J. *et al.*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. [J], 1997, **93**: 3445—3451
- [ 2 ] Jürgens B., Irran E., Senker J. *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 10288—10300
- [ 3 ] Goodgame D. M. L., Hussain I., White A. J. P. *et al.*. J. Chem. Soc., Dalton Trans. [J], 1999: 2899—2900
- [ 4 ] Würthner F., Yao S. J. Org. Chem. [J], 2003, **68**: 8943—8949
- [ 5 ] Arduini M., Mercedes C. C., Timmerman P. *et al.*. J. Org. Chem. [J], 2003, **68**: 1097—1106
- [ 6 ] Zerkowski J. A., Seto C. T., Wierda D. A. *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 1990, **112**: 9025—9026
- [ 7 ] Zerkowski J. A., Seto C. T., Whitesides G. M. J. Am. Chem. Soc. [J], 1992, **114**: 5473—5475
- [ 8 ] WU Shi(吴 师), TENG Qi-Wen(滕启文). Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)[J], 2006, **9**: to be published
- [ 9 ] TENG Qi-Wen(滕启文), WU Shi(吴 师), CHEN Su-Qing(陈素清) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(7): 1331—1334
- [ 10 ] WU Shi(吴 师), TENG Qi-Wen(滕启文), CHEN Xiao-Fei(陈肖飞) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(7): 1271—1273
- [ 11 ] QI Li-Ya(戚丽雅), TENG Qi-Wen(滕启文), WU Shi(吴 师) *et al.*. Chinese J. Struct. Chem. (结构化学)[J], 2005, **24**: 537—540
- [ 12 ] Zhou Xin-Ming, Zhou Zheng-Yu, Fu Hui *et al.*. J. Mol. Struct., Theochem. [J], 2005, **714**: 7—12
- [ 13 ] GONG Zhen(龚 珍), LI Xiang-Yuan(李象远), LI Ze-Rong(李泽荣). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(3): 539—542
- [ 14 ] ZHOU Yan-Xia(周艳霞), ZHAO Xin(赵 新), LI Zhan-Ting(黎占亭) *et al.*. Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2003, **61**: 963—969
- [ 15 ] WANG Chang-Sheng(王长生), QI Xue-Jie(齐学洁), MA Ying-Ge(马英格) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(6): 1111—1114
- [ 16 ] Teng Qi-Wen, Wu Shi, Zhu Zhe-Ying. Int. J. Quantum Chem. [J], 2003, **91**: 39—45
- [ 17 ] Teng Qi-Wen, Wu Shi. J. Mol. Struct., Theochem. [J], 2005, **719**: 47—51
- [ 18 ] TENG Qi-Wen(滕启文), WU Shi(吴 师). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(12): 2345—2348
- [ 19 ] TENG Qi-Wen(滕启文), WU Shi(吴 师). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(6): 1019—1021
- [ 20 ] WU Shi(吴 师), TENG Qi-Wen(滕启文). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(1): 132—134

## Theoretical Studies on Hydrogen-bonding Complexes of Melamine and Cyclotrione

ZHU Liang-Liang, TENG Qi-Wen\*, WU Shi

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract** Supermolecular complexes of melamine and cyclotrione derivatives were studied with AM1 and PM3 methods and the stabilization energy and relative enthalpy of formation were obtained. Electronic spectra and IR spectra of complexes were calculated by using INDO/SCI and AM1 methods based on AM1 geometries. It is indicated that the monomers form the dimmer *via* hydrogen bonds, leading to the decrease of total energy in the system, and electronegativity and steric effects of the substituents affect stabilization energy. UV absorptions of the complexes are red-shifted compared with those of the monomers owing to the less LUMO-HOMO energy gap. IR frequencies of N—H bonds in the complexes are lessened due to the formation of hydrogen bonds.

**Keywords** Melamine; Cyclotrione; Hydrogen bonding; Semi-empirical calculation

(Ed.: I, X)