

1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的量子化学

彭永利¹,陈柏光¹,罗 灿¹,黄志雄²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 武汉理工大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430070)

摘 要:以季戊四醇和苯磺酰氯、溴化钠为原料通过两步法合成1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷,并对产物结构进行红外光谱(FI-IR)与核磁共振(¹H NMR)表征.利用 Gaussian03 软件在量子化学层面上对1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷进行分析.采用密度泛函理论,在 B3LYP/6-31G 水平上对1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷进行几何构型优化,再进行 FI-IR 与 ¹H NMR 的理论计算.研究表明1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子在优化状态下是空间四取向的且趋向于中心对称结构,分子中 C—Br 的键级较低,活性较大. FI-IR 与 ¹H NMR 理论图谱的结果与实验值基本一致.

关键词:1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷;量子化学;分子结构优化

中图分类号:O641

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.04.006

0 引 言

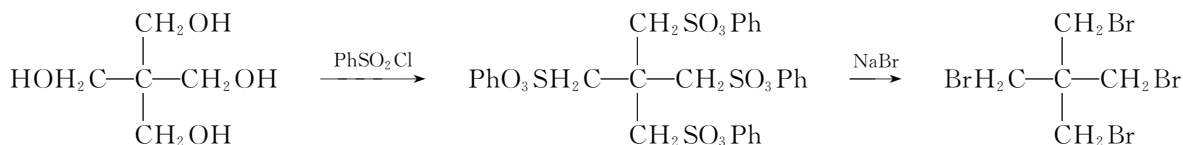
1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷又称季戊四溴(Pentaerythryl Tetrabromide)、四(溴甲基)甲烷,具有良好的自身阻燃性,能溶于大多数有机溶剂,与树脂的相容性很好.1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷是合成水性胶粘剂的交联剂及树枝状化合物的中间体,常被用于合成固化剂、涂料、胶粘剂、药物载体等^[1-2].1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的合成方法很多,最典型的是一步法,即三溴化磷和季戊四醇的溴化反应,但是该种反应方法反应时间长,条件苛刻,反应副产物较多.为了提高合成1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的反应效率,采用两步法,即季戊四醇先与苯磺酰氯反应生成季戊四醇

四苯磺酸酯;季戊四醇四苯磺酸酯再与溴化钠反应生成1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷^[3].笔者曾利用 Gaussian03 软件进行了 N-苯基马来酰亚胺的量子化学理论研究^[4].本实验对1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷进行了量子化学理论研究,采用量子化学中密度泛函理论(DFT)方法,在 B3LYP/6-31G 水平上优化了1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的几何构型,研究了1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子的 IR 和 ¹H NMR 理论计算图谱.

1 实验部分

1.1 实验与测试

1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷按照文献^[3]合成.其合成路线如下:



红外光谱(FT-IR)表征.采用 KBr 压片法,在 Nicolet6700 傅立叶红外光谱仪(美国)上进行分析,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹.

核磁共振氢谱(¹H NMR)表征.采用 CDCl₃ 作溶剂,TMS 作内标,在 Agilent 400MR 核磁共振波谱仪上进行测试分析.

1.2 计算方法

利用 GAUSSIAN03 程序的密度泛函理论 B3LYP/6-31G 基组优化了1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的几何构型参数,计算了1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子的 IR 与 ¹H NMR 理论图谱,并与实验得到的结果进行对比^[3].

收稿日期:2014-02-18

基金项目:国家自然科学基金项目资助(项目批准号 21376182)

作者简介:彭永利(1968-),男,黑龙江宝清人,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:热固性树脂及其复合材料.

2 结果与讨论

2.1 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的几何构型

1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷按照文献[3]合成. 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的量子化学计算利用密度泛函理论(DFT), 在 B3LYP/6-31G

水平上进行分子结构优化. 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的优化几何构型如图 1(几何构型图和 Mulliken 电荷图)所示. 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子具有空间四取向结构, 在其优化状态下空间结构是四取向且趋向于中心对称的结构.

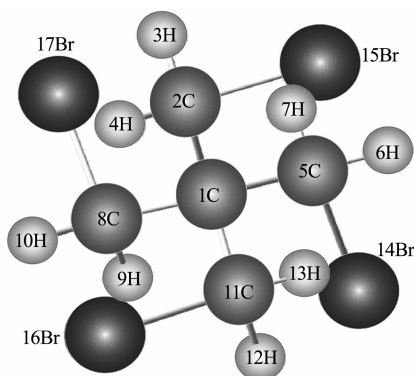


图 1 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子的优化几何构型

Fig. 1 The optimum geometry structure of pentaerythritol bromide

1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷中每个原子的 Mulliken 电荷布居数见表 1. 分子稳定性(从键的角度)主要取决于键能和键长, 键长越短, 键能越高, 分子越稳定, 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子中 C—Br 键长约为 0.202 37 nm(C—C 键长 0.154 162 nm), 该键长较长, 活性较大. 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子中碳(除 C1 外)原子的 Mulliken 电荷布居数为 -0.466 0, 而溴原子的电荷布居数仅为 0.006, 由此可知 C—Br 的键级较低, 其活性较大. C2、C5、C8、C11 原子上的 2 个 H 原子的 Mulliken 电荷布居数并不完全相同, 分别为 0.022 4 和 0.022 3, 并在 ^1H NMR 中得到印证.

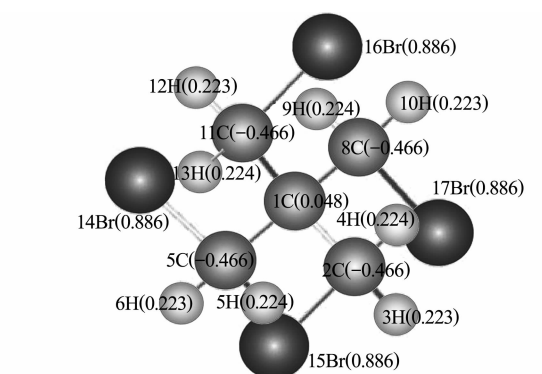
表 1 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子的 Mulliken 电荷分析

Table 1 The Mulliken charges of pentaerythritol bromide

1,3-二溴-2,2-二(溴甲基) 丙烷的原子	Mulliken 布居数
C1	0.048
C2、C5、C8、C11	-0.466
H3、H6、H11、H12	0.224
H4、H7、H9、H13	0.223
Br14、Br15、Br16、Br17	0.006

2.2 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的红外光谱计算

利用 Gaussian03 中的密度泛函理论(DFT), 在 B3LYP/6-31G 水平上对 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子进行红外谱图计算(图 2), 并与实



验的红外光谱图(图 3)对比, 两者结果基本相符. $661\sim 688\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰源于 C—Br 键的振动, 这是辨别生成产物最重要的吸收峰频率.

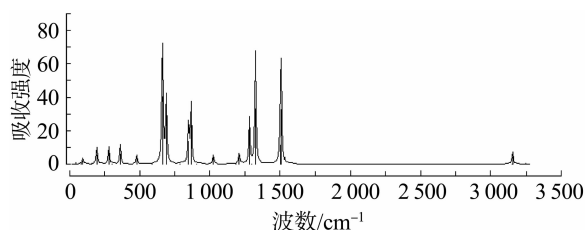


图 2 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的红外计算图

Fig. 2 The Gaussian FT-IR of pentaerythritol bromide

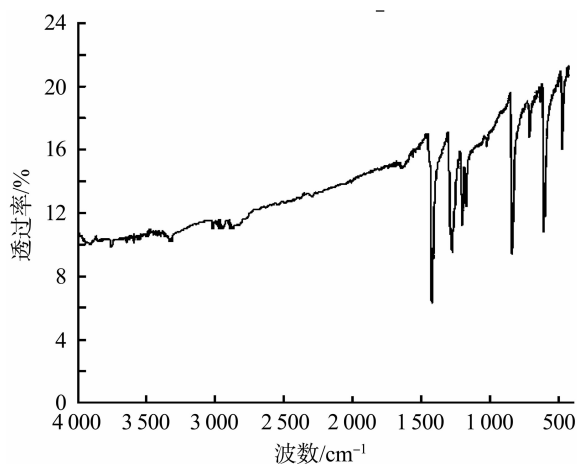


图 3 合成样品的红外光谱图

Fig. 3 The FT-IR of pentaerythritol bromide sample

其他振动峰分别为: 192.65 cm^{-1} 吸收峰源于 C1、C5、C8 的面内摇摆振动; 192.77 cm^{-1} 吸收峰源于 C1、C2、C11 的面内摇摆振动; 661.43 、 661.53 、 688.84 cm^{-1} 吸收峰源于 C1—C2、C1—C5、C1—C8、

C1—C11 的弯曲振动; 848.33 cm^{-1} 吸收峰源于 C2、C11 2 个亚甲基的面内摇摆振动; 848.49 cm^{-1} 吸收峰源于 C5、C8 2 个亚甲基的面内摇摆振动; 866.30 cm^{-1} 吸收峰源于 4 个亚甲基的面内摇摆振动; $1\,025.67\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰源于所有亚甲基的扭曲变形振动; $1\,209.87\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰源于 C2—H4、C5—H6、C11—H13 的弯曲振动; $1\,209.99\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰源于 C2—H3、C5—H7、C11—H12 的弯曲振动; $1\,283.95\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰源于所有亚甲基的面外摇摆振动; $1\,326.60\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰源于 C5、C8 亚甲基的面外摇摆振动; $1\,326.64\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰源于 C2、C11 亚甲基的面外摇摆振动; $1\,502.64\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,508.60\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰源于所有亚甲基的剪式振动; $3\,153.34\text{ cm}^{-1}$ 源于碳氢键伸缩振动。

2.3 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的核磁共振计算

1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子中 C1 原子的 Mulliken 电荷布居数约为 0.048 1, 溴原子的 Mulliken 电荷布居数为 0.006 3, 两者电荷布居数较小(见图 4)。碳(除 C1 外)原子类似为乙炔中碳原子的 SP 杂化结构。相对于 SP²、SP³ 杂化, 其 C—H 键电子更靠近碳, 质子共振吸收向低频移动, 所以实验值化学位移 δ 约为 3.588(见图 5)。Gaussian03 软件中计算出的几何构型和电荷布居

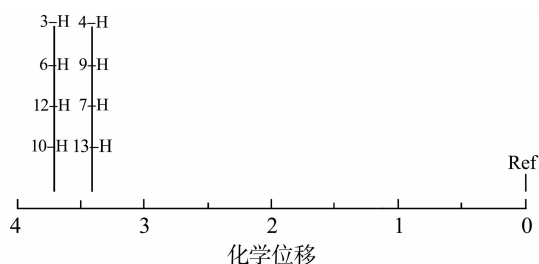


图 4 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的 ¹H NMR 计算图

Fig. 4 The Gaussian ¹H NMR of pentaerythritol bromide

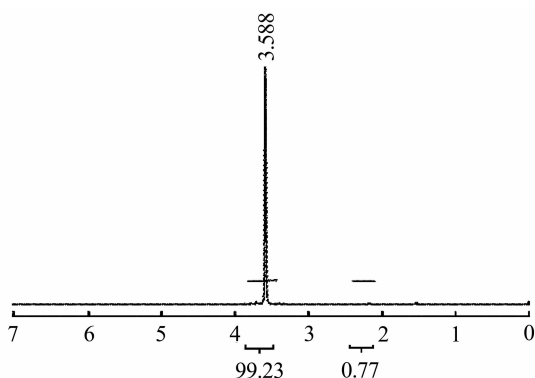


图 5 合成样品的 ¹H NMR 图

Fig. 5 The Gaussian ¹H NMR of pentaerythritol bromide sample

数中, 同一碳上的两个碳氢键键长以及两个氢原子上的电荷布居数是不相同的, 所以在预测图上求得两个 δ , 分别为 3.412、3.711。在数值上, 理论与实验值基本相符。量子化学计算利用的是分子几何构型最优化情况下的数据, 研究的是分子特殊瞬间的状态; 而核磁共振仪所测量的结果是一段时间内质子化学位移的统计平均值。

3 结 语

a. 量子化学研究表明 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子在优化状态下是空间四取向的且趋向于中心对称结构。C 原子上的 2 个 H 原子的 Mulliken 电荷布居数并不完全相同, 分别为 0.022 4 和 0.022 3。

b. 分子中 C—Br 键长约为 0.202 37 nm(C—C 键长 0.154 162 nm), 溴原子的电荷布居数仅为 0.006, 说明 C—Br 键级较低, 活性较大。

c. 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷分子的 FT-IR 和 ¹H NMR 谱图的理论计算值与实验值基本相符。

致 谢

感谢国家自然科学基金委员会的项目资助; 感谢武汉理工大学提供的 Gaussian03 软件支持。

参考文献:

- [1] 孙颖, 肖涵, 刘显圣, 等. 2,2-二卤代甲基-1,3-二卤代丙烷的改良合成及表征[J]. 精细石油化工进展, 2011, 12(1): 43-45.
SUN Ying, XIAO Han, LIU Xian-sheng, et al. Improved synthesis and characterization 2,2-Dihalogenated methel-1, 3-Dihalogenated propane[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2011, 12(1): 43-45. (in Chinese)
- [2] LIU Hai-yan, GU Da-ming, LIU Guo-yu, et al. The syntjesis of pentaerythrityl tetraimidazole[J]. Procedia Engineering, 2011, 18: 324-328.
- [3] 彭永利, 罗灿, 陈柏光. 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的合成及结构表征[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(7): 37-41.
PENG Yong-li, LUO Can, CHEN Bai-guang. Synthesis and structure characterization of 1,3-dibromo-2,2-Bis(bromomethyl) propane[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(7): 37-41. (in Chinese)
- [4] 彭永利, 黄志雄. N-苯基马来酰亚胺的量子化学研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(10): 11-14.

PENG Yong-li, Huang Zhi-xiong. Quantum-Chemical
Studies on N-phenyl maleimide[J]. Journal of Wuhan

University of Technology, 2008, 30(10): 11-14. (in
Chinese)

Quantum chemistry of pentaerythrityl tetrabromide

PENG Yong-li¹, CHEN Bai-guang¹, LUO Can¹, HUANG Zhi-xiong²

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Pentaerythritol and benzenesulfonyl chloride, sodium bromide were used as raw materials to prepare 1,3-dibromo-2,2-bis(bromomethyl)propane through a method of two steps. The structure of the product was characterized by infrared spectra (FT-IR) and ¹H-nuclear magnetic resonance (¹H NMR). 1,3-dibromo-2,2-bis(bromomethyl)propane molecular structure was studied by Gaussian 03 software at quantum chemistry level. The geometric configuration of 1,3-dibromo-2,2-bis(bromomethyl)propane molecular was optimized by density functional theory at B3LYP/6-31G level, and the FT-IR spectrum and ¹H NMR spectrum of the molecular were theoretically calculated. The results show that the optimal molecular structure is four spatial orientation and central symmetry, in which C—Br has a lower bond order and higher activity. The theoretical values of FT-IR spectrum and ¹H NMR spectrum are consistent with experimental values.

Key words: 1,3-dibromo-2,2-bis(bromomethyl)propane; quantum-chemistry; molecular structure optimization

本文编辑:张 瑞