

1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺分子结构的量化计算

李正莉 张有智 王焯军 樊瑞君
(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

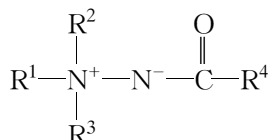
摘要: 采用量子化学中的 DFT/B3LYP 和 MP2 方法研究了 1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺 $\text{HC}(\text{=O})\text{N}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 的分子结构, 在计算得到的平衡几何构型基础上进行了分子轨道(MO)和自然键轨道(NBO)计算。通过几何构型全优化, 发现该分子存在 Z 型(顺式)和 E 型(反式)2 种异构体, 2 种异构体中都存在一个对称平面, 胺基酰亚胺官能团 $\text{C}(\text{=O})\text{N}^-\text{N}^+$ 位于这个对称平面上。分子的几何结构参数及 MO 和 NBO 分析都表明在这 2 种异构体中, N^- 的 p 轨道孤对电子都与羰基 π 键存在很强的共轭效应, Z 型异构体中存在 2 个强度较弱的分子内氢键 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ 。由分子总能量、离域 π 键的强度和 H 键可以表明 Z 型异构体比 E 型异构体更稳定。

关键词: 量子化学; 1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺; 分子结构

中图分类号: O641; O561.1

引言

胺基酰亚胺(aminimide 或 aminemide)是分子中含有 $\text{C}(\text{=O})\text{N}^-\text{N}^+$ 官能团的化合物^[1-2], 为两性离子结构。分子通式可表示为



该化合物首先报道于 1959 年, 随后的 20 年里国外曾对其进行大量研究^[3], 后因合成原料不足等原因, 研究报道逐渐减少。由于制备该化合物的原料之一多为液体推进剂偏二甲肼(UDMH), 其合成和使用是回收报废 UDMH 的一条重要途径, 随着近年来火箭发动机转型, 大量的液体推进剂急需处理, 所以关于将胺基酰亚胺用于药物设计^[4]、固化剂^[5-6]、表面活性剂^[7]等领域的研究在国外重新得到关注。

目前关于胺基酰亚胺化合物的研究大多集中在应用领域, 对其结构的研究很少, 文献[8-9]分别采用半经验量子化学方法中的 PM3 和 AM1 方法计算了一些胺基酰亚胺化合物的部分键长和原子电荷, 但未对该类化合物的分子结构作全面研究。为从分

子水平上认识该类化合物的结构, 以期应用研究提供参考, 并促进国内关于废弃 UDMH 再利用的深入研究, 本文采用量子化学计算方法研究了 1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺 $\text{HC}(\text{=O})\text{N}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 的分子结构和基本性质。

1 计算模型及方法

全部计算都采用 Gaussian 03^[10]程序包进行, 在 DFT(density functional theory)和 MP2(二阶 Møller-Plesset)两个理论水平上对标题化合物进行了几何构型全优化, 在优化后的平衡几何构型基础上计算分子性质。其中, 进行 NBO 分析的程序版本为 NBO 3.0。全部计算均采用 6-311++G(d,p)基组, 未指明方法时均为 B3LYP, 其他参数均取程序默认值。频率计算表明所有优化构型均无虚频。全部计算均在方正 Pentium IV 微机上进行。

2 结果与讨论

2.1 键参数

DFT/B3LYP 和 MP2 方法的计算结果都表明 1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺分子存在两种平衡几何构型, 即构象异构体(conformational isomer), 分别记为 Z 型(顺式)和 E 型(反式)异构体, 见图 1。计算所得的主要几何结构参数分别见表 1~3。

已知一般的酰胺分子中, 存在 N 原子与羰基之间的共轭效应^[11-12], 在键长上表现为 C—N 键长介

收稿日期: 2008-09-17

第一作者: 女, 1971 年生, 副教授, 博士

E-mail: rainvvv@163.com

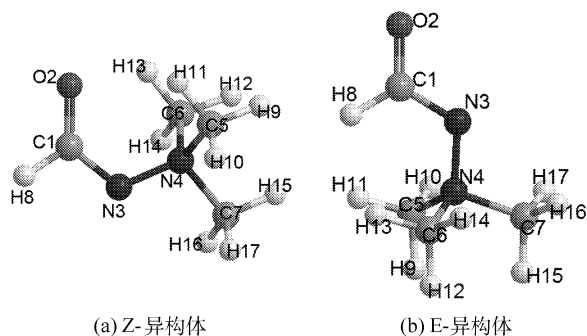


图 1 1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺的几何结构

Fig. 1 Geometrical structure of 1,1,1-trimethylamine-methanimide

表 1 1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺的主要键长计算结果

Table 1 Calculated values of key bond lengths of 1,1,1-trimethylamine-methanimide

键型	键长/ 10^{-1} nm			
	Z-异构体		E-异构体	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
C1=O2	1.2430	1.2485	1.2258	1.2326
C1-N3	1.3381	1.3458	1.3548	1.3544
C1-H8	1.1060	1.1050	1.1198	1.1179
N3-N4	1.4861	1.4671	1.4875	1.4661
N4-C5	1.5048	1.4975	1.5016	1.4960
N4-C6	1.5048	1.4975	1.5016	1.4960
N4-C7	1.4919	1.4866	1.4945	1.4894

表 2 1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺的主要键角计算结果

Table 2 Calculated values of key of bond angles of 1,1,1-trimethylamine-methanimide

键型	键角/ $^{\circ}$			
	Z-异构体		E-异构体	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
O2-C1-N3	130.8326	130.6050	124.1899	124.0944
O2-C1-H8	120.7459	120.7069	118.2375	118.2551
C1-N3-N4	113.0820	112.6734	113.1466	112.7507
N3-N4-C5	112.1380	112.2150	112.9696	112.9819
N3-N4-C6	112.1392	112.2144	112.9701	112.9744
N3-N4-C7	103.7521	103.7499	102.7771	102.9958
C5-N4-C6	110.3912	110.7294	110.6439	110.8549
C5-N4-C7	109.0755	108.8040	108.5107	108.2684
C6-N4-C7	109.0753	108.8043	108.5104	108.2710

于 C-N 单键与 C=N 双键之间。由表 1 可见,标

题化合物的 2 种异构体中, C1-N3 的键长小于 N4 与 3 个甲基 C 原子之间的键长值,且大于 C=N 键长(0.1273 nm)^[11]。同时 C1=O2 的键长也大于一般羰基的键长(0.122 nm)^[12]。而 N-N 键长大于 PM3 方法计算的脂肪族胺基酰亚胺的 N-N 键长(0.1442~0.1455 nm)^[8],也大于 UDMH 中的 N-N 键长(0.1432 nm)^[13]。由这些键长数据可以推测标题化合物中负电性的 N3 向相邻的羰基转移了部分电荷,由于电子离域而在 O2=C1-N3 之间形成了共轭,使 C1-N3 间的作用力增强而 N-N 的作用力相应减弱。这一推测与文献中指出的胺基酰亚胺存在两种共振结构的结果是一致的^[1,14],即

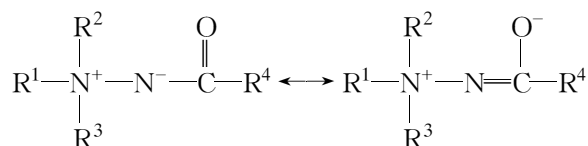


表 3 1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺的主要二面角计算结果

Table 3 Calculated values of key dihedral angles of 1,1,1-trimethylamine-methanimide

键型	二面角/ $^{\circ}$			
	Z-异构体		E-异构体	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
O2-C1-N3-N4	0.0071	0.0038	179.9997	179.9941
H8-C1-N3-N4	180.0057	180.0018	-0.0001	0.0040
C1-N3-N4-C5	62.4304	62.7069	63.2784	63.4151
C1-N3-N4-C6	-62.4329	-62.7276	-63.2735	-63.3441
C1-N3-N4-C7	179.9986	179.9896	179.9975	179.9873

由表 3 还可看出,由于 N3 与羰基间的共轭效应,使 2 种异构体中组成官能团的 4 个原子 O2、C1、N3 和 N4 都位于同一个平面上,且 2 种异构体都关于该平面对称。

由表 1 可知,Z 型异构体中的 C1-N3 键长略小于 E 型异构体,同时 C1=O2 键长略大于 E 型异构体,这表明 Z 型异构体中酰亚胺基团的共轭效应比 E 型异构体更强。

2.2 前沿分子轨道(MO)分析

分子轨道理论认为,最高占据轨道(HOMO)、最低空轨道(LUMO)及其附近的分子轨道对分子的活性影响最大。1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺 2 种异构体的总能量及前沿分子轨道能量见表 4,Z 型异构体前沿轨道中主要成分的百分比值见表 5。

由表 4 可知,Z 型异构体的分子总能量和前沿

占据轨道能量均低于 E 型异构体,而 Z 型异构体的前沿空轨道能量和前沿轨道能隙 ΔE 则高于 E 型异构体,可以表明 Z 型异构体比 E 型异构体具有更高的热力学稳定性。

表 4 1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺分子总能量和前沿轨道能量

Table 4 Total energy and frontier molecular orbital energies of 1,1,1-trimethylamine-methanimide

MO	E/Hartree			
	Z-异构体		E-异构体	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
E_{total}	-343.21321	-341.05584	-343.18068	-341.03359
E_{HOMO-1}	-0.22742	-0.38465	-0.21621	-0.37037
E_{HOMO}	-0.22769	-0.34954	-0.21619	-0.33690
E_{LUMO}	-0.02306	0.02991	-0.03235	0.02082
E_{LUMO+1}	0.00542	0.04990	-0.00318	0.04175
ΔE	0.20463	0.37945	0.18384	0.35772

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

表 5 Z 型异构体前沿分子轨道主要成分所占的分数

Table 5 Percentage compositions of frontier molecular orbitals of the Z-isomer

原子	$\varphi/\%$			
	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
C1	4.3	10.7	2.5	16.5
O2	22.3	29.7	3.5	10.3
N3	27.2	19.2	2.0	9.5
N4	3.3	3.8	9.4	6.9
C5	12.3	7.4	15.8	15.8
C6	12.3	7.4	15.8	15.8
C7	2.1	3.8	16.2	3.1

由表 5 可知,1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺 Z 型异构体的 HOMO-1 和 HOMO 主要都位于酰亚胺基 O2=C1-N3 上,这 3 个原子的占据数之和分别占了这两个占据轨道占据数的 53.8% 和 59.6%,是该分子中主要的电子供体部分。

Z 型异构体的 LUMO 主要被三甲胺基-N(CH₃)₃ 占据。LUMO+1 的占据情况则在该分子的骨架结构中较平均,羰基 C1=O2 和与羰基同侧的 2 个甲基所占的比例相对更大一些。但是三甲胺基-N(CH₃)₃ 仍是 LUMO 和 LUMO+1 的主要成分,N4、C5、C6、C7 这 4 个原子的总占据数分别占了这 2 个前沿空轨道占据数的 56.2% 和 41.6%,是该

分子中主要的电子受体部分。

2.3 自然键轨道(NBO)分析

2.3.1 自然原子电荷

1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺部分原子的自然原子电荷数见表 6。从表中可以看到,2 种方法的计算结果基本一致,除了羰基 C1 原子带正电荷之外,O2、2 个 N 原子和 3 个甲基 C 原子均带负电荷,尤其是 O2 和 N3 带的负电荷最多,是分子中主要的供电子部分。其中 C1 尽管带有较多的正电荷,但由于受到 O2 和 N3 上孤对电子(lone pair, LP)离域的影响,它在 HOMO 中仍占了较大比例。NBO 分析表明 N3 原子上有 2 对孤对电子,而 N4 不含 LP,N4 上的负电荷主要是由于受到与它相连的 3 个甲基的斥电子作用。

表 6 自然原子电荷计算结果

Table 6 Calculated values of natural atomic charges

原子	电荷			
	Z 型		E 型	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
C1	0.45461	0.63147	0.45514	0.63159
O2	-0.72833	-0.83061	-0.63776	-0.74510
N3	-0.53642	-0.61146	-0.53374	-0.61281
N4	-0.20582	-0.25228	-0.21027	-0.25497
C5	-0.36040	-0.27302	-0.35378	-0.26323
C6	-0.36039	-0.27301	-0.35378	-0.26322
C7	-0.33066	-0.24196	-0.33024	-0.24111

2.3.2 自然键轨道占据数

计算得到的 1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺 2 种异构体的主要 NBO 占据数见表 7。其中 C1=O2 为双键,其占据数包括 σ 键和 π 键之和。N4-C5、N4-C6 和 N4-C7 的 NBO 占据数基本相同,且这 3 个 NBO 的占据数略大于 N3-N4 的占据数而小于 C1-N3 的占据数,表明在这 5 个键中 C1-N3 键的强度较强,与 2.1 节中所得该键的键长略短相符合。C1-N3 键长和 N3-N4 键长与一般 C-N、N-N 的区别,是由于 N3 向羰基转移了部分电荷,这样也从另一个侧面表明 O2=C1-N3 间存在共轭。

由表 7 可知,O2 和 N3 原子上各有 2 对孤对电子,但这 2 对 LP 并不等价。由它们的轨道组成(见表 8)可以看出,2 个原子的 LP(1)含有较多的 s 成分,所以能量较低,受到核的束缚较强。而 2 个 LP(2)都位于 p 轨道,且 LP(2)O2 与 LP(2)N3 轨道正

交取向。由这 2 个 LP(2) 的 NBO 占据数较小可以说明,原子核对这 2 个能级较高的 p 轨道的束缚相对较弱,这 2 个轨道上的电子发生了离域,且 LP(2)N3 的离域程度比 LP(2)O2 更强。同理,LP(2)N3 在 Z 型异构体中的离域程度比 E 型异构体更强,即 Z 型异构体酰亚胺基团的共轭效应比 E 型更强。

表 7 自然键轨道占据数

Table 7 Occupancy of NBOs

NBO	占据数	
	Z-异构体	E-异构体
BD(1)C1—O2	1.99583	1.99697
BD(2)C1—O2	1.99404	1.99325
BD(1)C1—N3	1.98887	1.98779
BD(1)C1—H8	1.96634	1.98530
BD(1)N3—N4	1.97848	1.97861
BD(1)N4—C5	1.98692	1.98769
BD(1)N4—C6	1.98692	1.98769
BD(1)N4—C7	1.98659	1.98496
LP(1)O2	1.98067	1.98263
LP(2)O2	1.87055	1.84933
LP(1)N3	1.94085	1.93524
LP(2)N3	1.57605	1.60483

表 8 LP 的 NBO 组成

Table 8 NBO compositions of LP

异构体	NBO	杂化轨道	组成
Z	LP(1)O2	sp ^{0.62}	0.7858(2s) - 0.2511(2px) - 0.5648(2py)
	LP(2)O2	p	0.9239(2px) - 0.3809(2py)
	LP(1)N3	sp ^{1.12}	0.6863(2s) - 0.3269(2px) + 0.6488(2py)
	LP(2)N3	p	0.9993(2pz)
E	LP(1)O2	sp ^{0.64}	0.7798(2s) + 0.5988(2px) - 0.1808(2py)
	LP(2)O2	p	-0.2808(2px) - 0.9592(2py)
	LP(1)N3	sp ^{1.01}	0.7050(2s) - 0.0840(2px) + 0.7031(2py)
	LP(2)N3	p	0.9993(2pz)

2.3.3 NBO 的相互作用

由二阶微扰理论(second order perturbation theory)分析结果,可表明分子中轨道的离域程度,而离域的结果是使分子更稳定。标题化合物中相互作用较强的部分 NBO 及其相互作用稳定化能 E 见表 9。 E 越大表明供体 NBO 与受体 NBO 之间相互作用越强,即供体 NBO 向受体 NBO 提供电子的倾向越

大,电子的离域化程度越大。

表 9 相互作用的 NBO 及其稳定化能

Table 9 Stabilization energies of donor-acceptor interactions

供体 NBO	受体 NBO	$E^{\oplus}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
		Z-异构体	E-异构体
BD(1)C1—H8	BD*(1)N3—N4	39.65	3.86
LP(1)O2	RY*(1)C1	47.59	62.50
LP(2)O2	BD*(1)C1—N3	73.67	83.71
LP(2)O2	BD*(1)C1—H8	87.28	97.02
LP(1)N3	BD*(1)C1—O2 ^②	35.70	4.66
LP(2)N3	BD*(2)C1—O2 ^③	421.30	356.92

^①阈值取为 35.7 kJ/mol, E 型异构体中 2 个较小的值仅作为对照;^②E 型异构体中受体 NBO 为 BD*(2)C1—O2;^③E 型异构体中受体 NBO 为 BD*(1)C1—O2。

由表 9 可见,O2 和 N3 上的 LP 都与相邻键有较强的相互作用,其中 LP(2)N3 与 Z 型异构体中 BD*(2)C1—O2 和 E 型异构体中 BD*(1)C1—O2 的相互作用最强,远大于其他 NBO 之间的相互作用。与上文分析分子中 O2=C1—N3 存在共轭及分子存在 2 种共振结构的结论完全一致。Z 型异构体中,BD*(2)C1—O2 为 π_{CO}^* 轨道,由 C1 和 O 的 2pz 轨道组合而成,不含 s 成分,与 LP(2)N3 轨道匹配,所以相互作用很强。而在 E 型异构体中,BD*(2)C1—O2 由 C1 和 O 的 s、2px 和 2py 轨道组合而成($\pi_{\text{CO}}^* = 0.8002(\text{sp}^{1.87})_{\text{C}} - 0.5998(\text{sp}^{1.54})_{\text{O}}$),它与 LP(2)N3 轨道不匹配。由 C1 和 O 的 2pz 轨道组合而成的 π_{CO}^* 轨道为 BD*(1)C1—O2,因此该反键轨道与 LP(2)N3 轨道存在很强的相互作用。总之,离域的 LP(2)N3 与羰基的 π 键共轭,形成了 3 中心 4 电子的离域 π 键。

2.4 分子内 H 键

在理想的 Lewis 结构中反键轨道是空的,如果 σ^* 键和 π^* 等轨道被占据,则表明有“离域效应”,代表偏离理想 Lewis 结构。标题化合物中占据数 > 0.01 的 NBO 反键轨道见表 10。

表 10 中前 5 个反键轨道的占据数与表 9 中的轨道间相互作用稳定化能的数据完全符合。Z 型异构体中的 BD*(2)C1—O2 和 E 型异构体中的 BD*(1)C1—O2 轨道的占据数较大,可以表明由于 LP(2)N3 与这 2 个轨道共轭而使这 2 个轨道得到了较多的电子。这也与表 9 中 Z 型异构体 LP(2)N3 与羰基的相互作用强度比 E 型更大的结论一致。3 个

BD*(1)N—C 轨道的占据数主要是由于 σ_{NN} 和 3 个 σ_{NC} 的电子离域引起了电子转移, 只是离域强度不大。

表 10 占据数 >0.01 的反键轨道

Table 10 Antibonding orbitals with occupancy >0.01

NBO	占据数	
	Z-异构体	E-异构体
BD*(1)C1—O2	0.01936	0.34429
BD*(2)C1—O2	0.38428	0.00992 ^①
BD*(1)C1—N3	0.05074	0.05098
BD*(1)C1—H8	0.06587	0.09372
BD*(1)N3—N4	0.05525	0.04509
BD*(1)N4—C5	0.03441	0.03850
BD*(1)N4—C6	0.03441	0.03850
BD*(1)N4—C7	0.01797	0.01732
BD*(1)C5—H11	0.01070	0.00681 ^①
BD*(1)C6—H13	0.01069	0.00681 ^①

^①仅作为对照。

由表 10 可以看出, 在 Z 型异构体 3 个甲基的 9 个 σ_{CH}^* 反键轨道中, 只有 BD*(1)C5—H11 和 BD*(1)C6—H13 的占据数 >0.01, 而其他 7 个轨道和 E 型异构体的 9 个 σ_{CH}^* 轨道的占据数均 <0.008。Z 型异构体中, O2 与 H11 和 H13 间距离为 224 pm, O2 与 C5 和 C6 间距离为 287 pm, O2...H11—C5 和 O2...H13—C6 的键角为 119.1°, O2—C1—N3—N4—C5(C6)—H11(H13) 分别构成 2 个六元环(见图 1(a)), 这些都符合一般弱氢键的结构特点^[15]。另外, NBO 分析结果中明确指出 LP(2)O2 与 BD*(1)C5—H11 和 BD*(1)C6—H13 之间存在远程相互作用(remote interaction), LP(2)O2 与这 2 个反键轨道的相互作用稳定化能都为 4.58 kJ/mol。这些结果都可以表明, 标题化合物 Z 型异构体中存在分子内氢键 O2...H11—C5 和 O2...H13—C6, 只是这 2 个氢键的强度很弱。而 E 型异构体中不存在分子内氢键。

由于 Z 型异构体存在分子内氢键, 而且酰亚胺基团的共轭效应在 Z 型异构体中更强, 以及 2.2 节的 MO 能量分析结果, 可以表明 Z 型异构体比 E 型异构体更稳定。

3 结论

(1) 1,1,1-三甲胺基甲酰亚胺分子存在 Z 型(顺式)和 E 型(反式)2 种异构体。2 种异构体中, N3 的 p 轨道 LP 都与羰基 π 键存在很强的共轭效

应, 一方面导致该分子出现 2 种共振结构, 另一方面使分子中存在一个对称平面, 胺基酰亚胺官能团 C(=O)N⁻N⁺ 位于这个对称平面上。

(2) Z 型异构体中存在 2 个强度较弱的分子内氢键 O2...H11—C5 和 O2...H13—C6。

(3) Z 型异构体比 E 型异构体具有更高的稳定性。

参考文献:

- [1] Matsuzawa Y, Yokokawa S, Ishimura K. Molecular organization of aminimides with long-alkyl chains on water surface[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 198/199/200: 165–172.
- [2] Hogan J C. Aminimide-containing molecules and materials as molecular recognition agents: US, 6271195B1[P]. 2001-08-07.
- [3] Wawzonek S. Chemistry of aminimides[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1980, 19: 338–349.
- [4] Hogan J C, Casebier D, Purth P S, et al. Hydroxyethyl aminimides: US, 5892113[P]. 1999-04-06.
- [5] Katogi S, Yusa M. Structural effects of nitro-substituted amineimide derivatives on the photobase generation in an epoxide/thiol curing system[J]. Journal of photopolymer science and technology, 2002, 15(1): 35–40.
- [6] Katogi S, Yusa M. Photobase generation from amineimide derivatives and their use for curing an epoxide/thiol system[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(22): 4045–4052.
- [7] Oba G, Coleman B E, Hart D J, et al. Synthesis of aminimides derived from oleic acid: A new family of drag-reducing surfactants[J]. Tetrahedron, 2006, 62: 10193–10201.
- [8] Kirino M, Sanda F, Endo T. Structure-initiator activity dependence of aminimides as thermally latent initiators in the polymerization of glycidyl phenyl ether[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38: 3428–3433.
- [9] Lutsyk A, Suikov S, Bondarenko A, et al. The octanol/water partition coefficients of aminimides[J]. Monatshefte für Chemie, 2003, 134: 1333–1339.
- [10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03[CP]. Rev. B. 02. Gaussian Inc. Pittsburgh PA, 2003.
- [11] 宋纪蓉, 任莹辉, 黄洁, 等. 4-(1,2,4-三唑-5-酮-4-基)-3-硫代脲酸乙酯的合成、晶体结构及理论计算[J]. 化学学报, 2006, 64(13): 1334–1340.
- [12] 牛丽颖, 李晓艳, 孟令鹏, 等. 3,4-次甲二氧桂皮酰胺化

- 合物定量构效关系的量子化学研究[J]. 计算机与应用化学, 2004, 21(4): 587-590.
- [13] 李正莉, 王焯军, 张有智. UDMH 分子结构的计算研究[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 363-366.
- [14] Hogan J C. Method of identifying chemical compounds having selected properties for a particular application: US, 7034110B2[P]. 2006-04-25.
- [15] 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 3 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 225.

Calculation of the molecular structure of 1, 1, 1-trimethylamine-methanimide

LI ZhengLi ZHANG YouZhi WANG XuanJun FAN RuiJun
(Second Artillery Engineering University, Xi'an Shaanxi 710025, China)

Abstract: The molecular structure of 1, 1, 1-trimethylamine-methanimide, $\text{HC}(=\text{O})\text{N}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, has been investigated by DFT/B3LYP and MP2 quantum mechanical methods. MO and NBO calculations have been carried out on the optimal equilibrium geometrical conformations. Through full geometrical optimization, two conformational isomers, namely the Z(cis)-isomer and the E(trans)-isomer, are found. A mirror plane is present in both isomers and the functional group $\text{C}(=\text{O})\text{N}^-\text{N}^+$ is situated in the plane. All of the calculations of geometrical structure parameters, MOs and NBOs show that the LP_{N^-} p orbital is conjugated with the $\text{O}=\text{C}$ π bond. There are two intramolecular hydrogen bonds $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ in the Z-isomer. On the basis of comparisons of total molecular energy, and delocalized π bond and hydrogen bond strength, the Z-isomer is found to be more stable than the E-isomer.

Key words: quantum chemistry; 1, 1, 1-trimethylamine-methanimide; molecular structure