自由基-分子加成反应活性的密度泛函理论研究

王贵昌 尚贞锋 杨作银 潘荫明 蔡遵生 赵学庄*

(南开大学化学系, 天津 300071. *联系人, Email: zhaoxzh@nankai.edu.cn)

摘要 采用密度泛函理论和 Hartree-Fock 理论分别对一系列烯烃分子的电子结构性质进行了理论计算, 并利用烯烃最高占据轨道能量与加成反应速率常数进行了关联. 研究表明, 由密度泛函理论计算得到的结果较由 Hartree-Fock 理论计算得到的结果更能准确地反映该类反应的本质, 其原因可归结于密度泛函理论中前线轨道能量的概念描述的是反应过程中过渡态的电子结构性质, 而 Hartree-Fock 理论中前线轨道能量的概念描述的则是反应物和产物自身的电子结构性质.

关键词 加成反应 速率常数 密度泛函 Hartree-Fock 理论

自由基-分子加成反应(如 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ 的反应)是一类非常重要的有机反应, 尤其是随着激光技术及分子束在化学领域的发展和应用, 使得人们对其动力学行为有了更加深刻的认识. 然而, 由于该类反应产物为一极其活泼的自由基, 它的极端不稳定性导致了对其动力学参数测定远较其他反应类型困难, 于是, 人们不得不借助于半经验方法或纯经验方法对自由基-分子加成类型反应的动力学数据进行估算^[1-3]. 文献[1]曾利用不饱和分子(如烯烃)的第一电离势与反应速率常数的对数进行关联, 取得了比较满意的估算结果. 按照自洽场理论的 Koopmans 定理^[4], 电离势近似等于分子占据轨道能量的负值, 则烯烃分子的最高占据轨道能量(E_{HOMO})与速率常数(取对数形式)之间也应有明显的线性关系. 为此, 本文根据密度泛函理论(DFT)及 Hartree-Fock 理论(HFT), 采用相应的量化计算程序对一系列烯烃分子进行了量子化学计算. 计算结果表明, E_{HOMO} 与速率常数($\log k$)之间确实存在着显著的线性关系; 同时发现, 由密度泛函理论计算所得的关联结果远较由 Hartree-Fock 理论计算所得的关联结果准确, 并对产生这种现象的原因进行了分析.

1 密度泛函理论的基本原理

密度泛函理论(density function theory, 简称 DFT)是近些年发展起来的一种计算分子体系电子性质的十分有效的理论方法^[5]. 该理论指出^[6], 对于分子或固体体系, 当考虑电子运动时, 体系的单电子密度 $\mathbf{r}(r)$ 决定着体系所受的外势场(即原子核组成的势场)和总电子数, 而体系的能量为单电子密度的泛函 $E[\mathbf{r}(r)]$, 从而电子密度决定了体系的一切性质. 这也就是说, 在密度泛函理论中, 用三维的单电子密度 $\mathbf{r}(r)$ 代替了 $3N$ 维的电子波函数 $\mathbf{y}(r_1, r_2, \dots, r_n)$, 用求解比较简单的泛函方程代替了求解复杂的 Schrödinger 方程, 使得其应用较 Hartree-Fock 理论更方便些. 另外, 更重要的是, DFT 方法不仅拓展了 HFT 方法的应用范围, 并且由 DFT 计算得到的体系的电子性质往往与实验值更接近, 尤其是对过渡金属^[7].

在 DFT 中, 体系(原子、分子或固体)的基态能量表示为电子密度的泛函, 最高占据轨道的能量用体系总能量随最高占据轨道电子数目的变化来表示^[8], 即

$$\frac{\partial E}{\partial n_{\text{HOMO}}} = E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}}. \quad (1)$$

对于(1)式, 文献[8]认为在过渡态中有部分电荷转移(对于自由基-烯烃分子加成反应类型, 电

子由烯烃分子向自由基转移), 因此(1)式将更好地反映反应的过渡态的有关信息, 而 HFT 中的前线轨道能量的计算依据的是电离势与电子亲和能的有关概念, 它更多地描述了孤立的反应物或产物的性质.

对于自由基与不饱和烃分子之间的加成反应, 可看作是不饱和烃的活泼 π 电子转移给易接受电子的自由基, 为一亲电加成过程. 很显然, 不饱和烃分子的给电子能力越强, 或亲电试剂(自由基)接受电子的能力越强, 反应的活性就越高.

根据前线轨道理论, 两反应物之间的作用强弱主要取决于前线轨道(即最高占有轨道和最低空轨道)间的能量之差. 不饱和烯烃最高占据轨道能量(E_{HOMO})越高, 其越易供给电子(当与同一自由基进行反应时), 反应速度就越快(如 C_2H_4 和 C_3H_6 与 OH 自由基的反应), C_2H_4 和 C_3H_6 的最高占据轨道能量分别为 $-704\ 185$ 和 $-658\ 082\ \text{J/mol}$ (DFT 计算结果, 见表 1), 则 C_3H_6 较 C_2H_4 易给出电子, 因此 OH 自由基与 C_3H_6 的反应活性就大于 C_2H_4 , 事实也正如此(见表 2); 反之, 自由基基团最低空轨道能量(E_{LUMO})越低, 越易接受电子(当与同一烯烃分子反应时), 反应速度也越快. 据此我们认为, 当固定自由基基团(如 OH)时, 反应的速率常数(取对数形式)应与烯烃的最高占据轨道能量之间有一定的紧密关系, 并假定有下面关系式存在:

$$\log k = a + bE_{\text{HOMO}}. \quad (2)$$

在求解 E_{HOMO} 时, DFT 理论计算所用程序为 Gaussian94 中的 B3LYP/6-31G 方法, HFT 计算所用方法为 Gaussian94 中的 MNDO 半经验方法、从头算 RHF/6-31G 及二级微扰 MP2/6-31G 方法.

2 计算结果与讨论

分子初始构型由分子力学 MM2 软件产生, 再依 MNDO, RHF/6-31G, MP2/6-31G 及 B3LYP/6-31G 方法对各分子进行构型全优化(稳定构型判据以 Gaussian94 程序提供的默认值为准), 计算的一些烯烃分子的最高占据轨道能量列于表 1 中. 利用该值同表 2 中的有关动力学数据(速率常数)进行关联, 关联结果见表 3.

表 1 一些烯烃分子最高占据轨道能量的 DFT 和 HFT 计算结果^{a)} 单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

化合物	DFT	HFT		
	B3LYP/6-31G	MNDO	RHF/6-31G	MP2/6-31G
ethene	704 185	981 701	983 486	967 418
propene	658 082	961 458	934 731	921 340
1-butene	658 580	959 410	927 090	913 858
1-penten	656 296	961 484	930 635	917 140
1-hexene	655 194	961 563	929 322	915 984
1-heptene	654 747	961 589	928 744	915 459
Iso-butene	629 096	947 884	900 914	888 679
cis-2-butene	616 336	943 132	890 176	878 282
trans-2-butene	617 360	942 843	890 307	879 122
cis-2-pentene	618 620	943 395	889 834	878 072
2-m-1-butene	628 597	946 598	898 814	886 290
3, 3-2m-1-butene	657 556	961 484	938 150	917 376
2, 3-2m-2-butene	568 893	915 407	830 078	818 053
1, 2-butadiene	644 711	949 197	928 403	920 632
1, 3-butadiene	599 533	885 712	841 368	826 219
2-m-2-butene	583 150	930 031	852 999	841 525
cyclopentene	610 114	937 671	881 590	870 511
cyclohexene	613 999	940 900	886 185	874 633
3-m-1-butene	658 738	962 482	932 866	918 899

a) m 代表甲基, 轨道能量取其绝对值

表 2 一些烯烃与 O 及 OH 自由基反应的速率常数实验值^{a)} 单位: $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

化合物	$\log k[\text{O}]$	$\log k[\text{OH}]$
ethene	8.66	9.64
propene	9.35	10.12
1-butene	9.40	10.21
1-penten	9.44	10.34
1-hexene	9.49	10.27
1-heptene		10.32
iso-butene	9.98	10.51
cis-2-butene	10.03	10.53
trans-2-butene	10.14	10.62
cis-2-pentene	10.03	10.57
2-m-1-butene		10.65
3, 3-2m-1-butene		10.21
2, 3-2m-2-butene	10.68	10.89
1, 2-butadiene	9.58	
1, 3-butadiene	10.06	10.62
2-m-2-butene	10.51	10.70
cyclopentene	10.14	
cyclohexene	10.12	10.61
3-m-1-butene	9.41	10.27

a) 表中 m 代表甲基, $k[\text{O}]$, $k[\text{OH}]$ 分别表示烯烃分子与 O 及 OH 自由基反应的速率常数, 实验数据取自文献[1]表 3 两种不同方法与反应速率常数关联结果的比较^{a)}

	DFT		HFT					
	B3LYP/6-31G		MNDO		RHF/6-31G		MP2/6-31G	
	$\log k[\text{O}]$	$\log k[\text{OH}]$	$\log k[\text{O}]$	$\log k[\text{OH}]$	$\log k[\text{O}]$	$\log k[\text{OH}]$	$\log k[\text{O}]$	$\log k[\text{OH}]$
<i>a</i>	-1.5×10^{-5}	-8.2×10^{-6}	-1.8×10^{-5}	-1×10^{-5}	-1.2×10^{-5}	-6.9×10^{-6}	-1.2×10^{-5}	-7×10^{-6}
<i>b</i>	19	16	27	20	21	17	21	17
<i>r</i>	0.99	0.95	0.76	0.77	0.95	0.93	0.94	0.92
<i>s</i>	0.08	0.09	0.33	0.18	0.17	0.11	0.17	0.11

a) 回归系数(*a*, *b*)对应于回归方程 $\log k = a + b E_{\text{HOMO}}$, *r* 为线性相关系数, *s* 为标准偏差

从表 3 中的回归结果可知, 无论是相关系数(*r*), 还是标准偏差(*s*), 都充分反映出由 DFT 理论计算得到的前线轨道能量数值更能准确地反映该类加成反应的反应实质. 分析产生这种现象的原因, 可认为是密度泛函理论中前线轨道能量的定义与 HFT 理论中前线轨道能量的定义不同. 前者最高占据轨道能量不是电离势, 而是总能量随最高占据轨道电子数目的变化率, 电子数目不同, 则 E_{HOMO} 值不同. 对于自由基-烯烃分子加成反应, 电子由烯烃分子转移向自由基, 为一亲电加成过程, 其过渡态涉及到电荷转移, 而 DFT 定义的 E_{HOMO} 也涉及到电荷转移, 因此与过渡态的概念比较吻合, 具有一定的动态性质; 而 HFT 理论中前线轨道能量的定义仅考虑孤立烯烃分子或自由基基团基态的性质, 未涉及反应过渡态的有关信息, 为一静态性质, 因此便不能很好地反映相应反应的活性结果.

参 考 文 献

- Gaffaney J S, Levine S Z. Predicting gas phase organic molecular reaction rates using inear-free-energy correlation $\text{O}(^3\text{P})$ and OH addition and abstraction. Int J Chem Kinet, 1979, 11(11): 1197~1209

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-17-1834>

- 2 王贵昌, 潘荫明, 赵学庄. 自由基-分子加成反应活性的量子化学研究. 化学学报, 1998, 56(1): 9~12
- 3 王贵昌, 潘荫明, 蔡遵生, 等. 自由基-氟代烯烃加成反应活性的理论研究. 物理化学学报, 1998, 14(2): 127~130
- 4 杨 频, 高孝恢. 性能-结构-化学键. 北京: 高等教育出版社, 1987. 35
- 5 Parr P G, Yang W. Density function theory of atoms and molecules. New York: Oxford Univ Press, 1989. 7~104
- 6 沈尔忠, 杨忠志. 密度泛函理论下的分子电负性. 中国科学, B 辑, 1995, 25(2): 126~131
- 7 Ziegler T. Approximate density function theory as a practical tool in molecular energies and dynamics. Chem Rev, 1991, 91(5): 651~667
- 8 Bartolotti L J, Edney E O. Investigation of the correlation between the energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the logarithm of the OH rate constants of hydrofluorocarbons and hydrofluoroethers. Int J Chem Kinet, 1994, 26(9): 913~920

(2000-01-30 收稿, 2000-07-04 收修改稿)