

兰州大学

毕 业 论 文

(本 科 生)

论文题目 (中文) 不饱和醛与自由基反应的微观机理及动力学性质的理论研究

论文题目 (外文) THEORETICAL STUDY OF THE
MICROSCOPIC MECHANISM AND KINETIC
PROPERTIES THAT UNSATURATED
ALDEHYDES REACT WITH RADICALS

学 生 姓 名 杜鹏理

导师姓名、职称 高红 副教授

学生所属学院 化学化工学院

专 业 化学基础理论班

年 级 2010 级

兰州大学教务处

诚信责任书

本人郑重声明：本人所呈交的毕业论文（设计），是在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。毕业论文（设计）中凡引用他人已经发表或未发表的成果、数据、观点等，均已明确注明出处。除文中已经注明引用的内容外，不包含任何其他个人或集体已经发表或在网上发表的论文。

本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：_____

日期：_____

关于毕业论文（设计）使用授权的声明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品，知识产权归属兰州大学。本人完全了解兰州大学有关保存、使用毕业论文的规定，同意学校保存或向国家有关部门或机构送交论文的纸质版和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权兰州大学可以将本毕业论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用任何复制手段保存和汇编本毕业论文。本人离校后发表、使用毕业论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，第一署名单位仍然为兰州大学。

本毕业论文研究内容：

可以公开

不宜公开，已在学位办公室办理保密申请，解密后适用本授权书。

（请在以上选项内选择其中一项打“√”）

论文作者签名：_____

导师签名：_____

日期：_____

日期：_____

不饱和醛的微观反应机理和动力学性质的理论研究

摘 要

二烯烃是大气中最重要非烷烃污染物之一，而不饱和醛是二烯烃氧化的初级产物。不饱和醛在对流层的高浓度和高反应活性，使其在大气环境科学中扮演着重要的角色。

不同类型的饱和醛与羟基的反应机理差异较大，本论文运用密度泛函理论研究共轭和非共轭饱和醛与羟基反应的微观机理以及动力学性质，主要包括结构优化、能垒以及反应焓等势能面信息和反应的速率常数和阿伦尼乌斯表达式等动力学信息。所有电子结构的计算均使用 Gaussian 09 程序，所有稳定点（包括反应物、络合物、过渡态、中间体和产物）的几何结构优化都采用密度泛函理论 (DFT) 在 bhandhlyp/cc-pVDZ 水平上计算完成，同时在相同的水平下对其构型进行频率分析来确认所得到的几何构型。

希望通过本论文的研究为饱和醛在大气中的降解提供理论依据和指导。

关键词：饱和醛，密度泛函理论，过渡态，反应机理

THEORETICAL STUDY OF THE MICROSCOPIC MECHANISM AND KINETIC PROPERTIES THAT UNSATURATED ALDEHYDES REACT WITH RADICALS

Abstract

The unsaturated aldehydes play an important role in the context of atmospheric and environmental sciences due to their large concentrations and high reactivity at the tropospheric level. They are emitted to the atmosphere from anthropogenic sources.¹ Moreover, they are products of the primary oxidations of dienes, which are among the largest non-alkane contaminants in the atmosphere.

There are large differences in the reaction mechanism of different types of unsaturated aldehyde with hydroxyl groups. In this paper, we want to study the microscopic mechanism and kinetic properties of the reaction of conjugated and non conjugated unsaturated aldehydes with hydroxyl radicals by using density functional theory. All calculations were carried out by using GAUSSIAN-09 program suite. The optimized geometries and harmonic frequencies of all the reactants, products, intermediates, transition states, and complexes are obtained by The BHandHLYP method with the cc-pVDZ basis set.

Hope that by studying this paper provides a theoretical basis and guidance for the degradation of unsaturated aldehydes in the atmosphere.

Keywords: unsaturated aldehydes, density functional theory, transition state, reaction mechanism

目 录

| | |
|---|----|
| 第一章 引言 | 1 |
| 1.1 醛污染与不饱和醛 | 1 |
| 1.2 (Z)-2-pentenal 介绍 | 2 |
| 1.3 绿叶挥发物与 (Z)-3-hexenal | 2 |
| 1.4 不饱和醛与 OH 的反应概况 | 2 |
| 第二章 理论基础和计算方法 | 4 |
| 2.1 量子化学的背景和发展 | 4 |
| 2.2 量子化学理论方法 | 6 |
| 2.3 密度泛函理论 | 7 |
| 2.4 量子化学应用软件 | 7 |
| 2.5 计算方法 | 8 |
| 第三章 (Z)-2-pentenal, (Z)-3-hexenal+OH 自由基反应的理论研 究 | 9 |
| 3.1 (Z)-2-pentenal+OH 反应 | 9 |
| 3.2 (Z)-3-hexenal+OH 反应 | 16 |
| 参考文献 | 19 |
| 致 谢 | 20 |

第一章 引言

在自由基化学中受到广泛关注的课题主要是与大气化学和燃烧化学有关的自由基-分子反应。众所周知,在大气环境和燃烧条件下,与 OH 的反应是不饱和醛在对流层中的主要降解过程。为了评估不饱和醛化合物对环境的影响和它的大气寿命,与 OH 的降解过程引起了科学家的广泛关注。对这类反应过程的详细机理研究可望实现有目的的控制有害反应、促进有利反应,这对环境保护以及资源利用等领域均有重要意义。本论文的研究对象为 OH-不饱和醛的自由基反应。

1.1 醛污染与不饱和醛

“大气有机污染”是影响城市空气质量的重要因素之一,“挥发性有机物”包括羰基化合物是城市大气中的主要有机污染物,也是室内空气中的主要污染物;羰基化合物既为大气光化学反应的产物,也是通过光化学反应生成臭氧、羧酸和过氧乙酰硝酸酯等的前驱物,在大气光化学中的作用十分关键;大多羰基化合物尤其醛类,是有毒物质,其中甲醛和丙烯醛还是潜在的致癌物^[1]。

“城市空气污染”一般分为“煤烟型”和“光化学烟雾型”两类:“煤烟型污染”由燃烧排放引起,主要污染物为二氧化硫和颗粒物等;“光化学烟雾型污染”主要因氮氧化物和“挥发性有机物”等引起。“光化学烟雾”具有极强的氧化能力,可使橡胶皴裂,对人的眼睛和呼吸道都有强烈的刺激性,能损害人体肺功能,还会伤害到农作物,并使大气的能见度降低。作为大气中自由基的来源和有机气溶胶前体,羰基化合物是导致城市光化学烟雾的主要因素。

醛类的毒性主要是对皮肤和粘膜有刺激作用。低级醛特别是含有不饱和键或卤素的醛刺激性强。低级醛的水溶性大,吸入时能刺激上呼吸道,一般不易到达肺深部。醛还有催眠作用,当分子内含有双键时,此种作用增大,催眠作用会随着碳键的增长而加强。有的醛还有麻醉和致敏作用。醛污染除对人体健康发生影响外,大气受醛污染能对植物和金属有腐蚀损害作用,对国民经济有重要影响。此外,水体的醛污染可妨碍水中有机物的自净作用,影响正常生态平衡。由此可见,醛类尤其是不饱和醛的危害较大。

不饱和醛在对流层的高浓度和高反应活性,使其在大气环境科学中扮演着重要的角色。羰基化合物的大气氧化主要是通过白天与 OH 自由基反应,夜晚与 NO₃ 自由基的反应程度较小。因此,研究不饱和醛与 OH 自由基的反应机理显得极为重要。本论文运用量子化学理论对不饱和醛与羟基的反应行为进行了理论

研究,旨在观察不同类型不饱和醛的反应活性及与羟基反应的机理。本论文所选共轭和非共轭不饱和醛的代表分别为(Z)-2-pentenal 和(Z)-3-hexenal。

1.2 (Z)-2-pentenal 介绍

(Z)-2-pentenal 是一种共轭不饱和醛类化合物。由于 π 电子的离域即大 π 键的形成,使得单双键平均化,并且共轭单元中的碳碳单键不能自由旋转,从而该命名对应两种旋转异构体。由于这种异构现象属于几何构型异构,因此两异构体具有不同的理化性质,必须分别加以研究。

1.3 绿叶挥发物与 (Z)-3-hexenal

(Z)-3-hexenal 是一种非共轭的不饱和醛类化合物。其结构和性质与(Z)-2-pentenal 相差较大,因而这两种物质与羟基的反应行为有明显差异,分别讨论两种物质的自由基反应机理,对充分认识不饱和醛在大气中的降解过程有很大帮助。另外,(Z)-3-hexenal 是一种“绿叶挥发物”,由 α -亚麻酸通过酶催化反应产生,它被认为是“绿叶挥发物”中己烯醛家族的母体化合物。而释放“绿叶挥发物”是植物的防御性反应之一,所以,(Z)-3-hexenal 作为启动植物防御机制的信号分子,研究其生化途径,对改善植物防御能力起着至关重要的作用,且对园艺植物甚至农林生态系统中作物病虫害的综合治理具有重要的指导意义。

1.4 不饱和醛与 OH 的反应概况

不饱和醛与 OH 自由基的反应情况比较复杂,主要有四大类:①OH 对碳碳双键的加成;②OH 对碳氧双键的加成(主要为对醛基碳的加成,由于电负性导致对醛基氧的加成难以发生);③OH 对醛基氢的提取;④OH 对非醛基碳上氢的提取。相关实验和计算结果表明,①和③为主要发生的反应,故本论文重点讨论了 OH 对碳碳双键的加成和对醛基氢的提取。

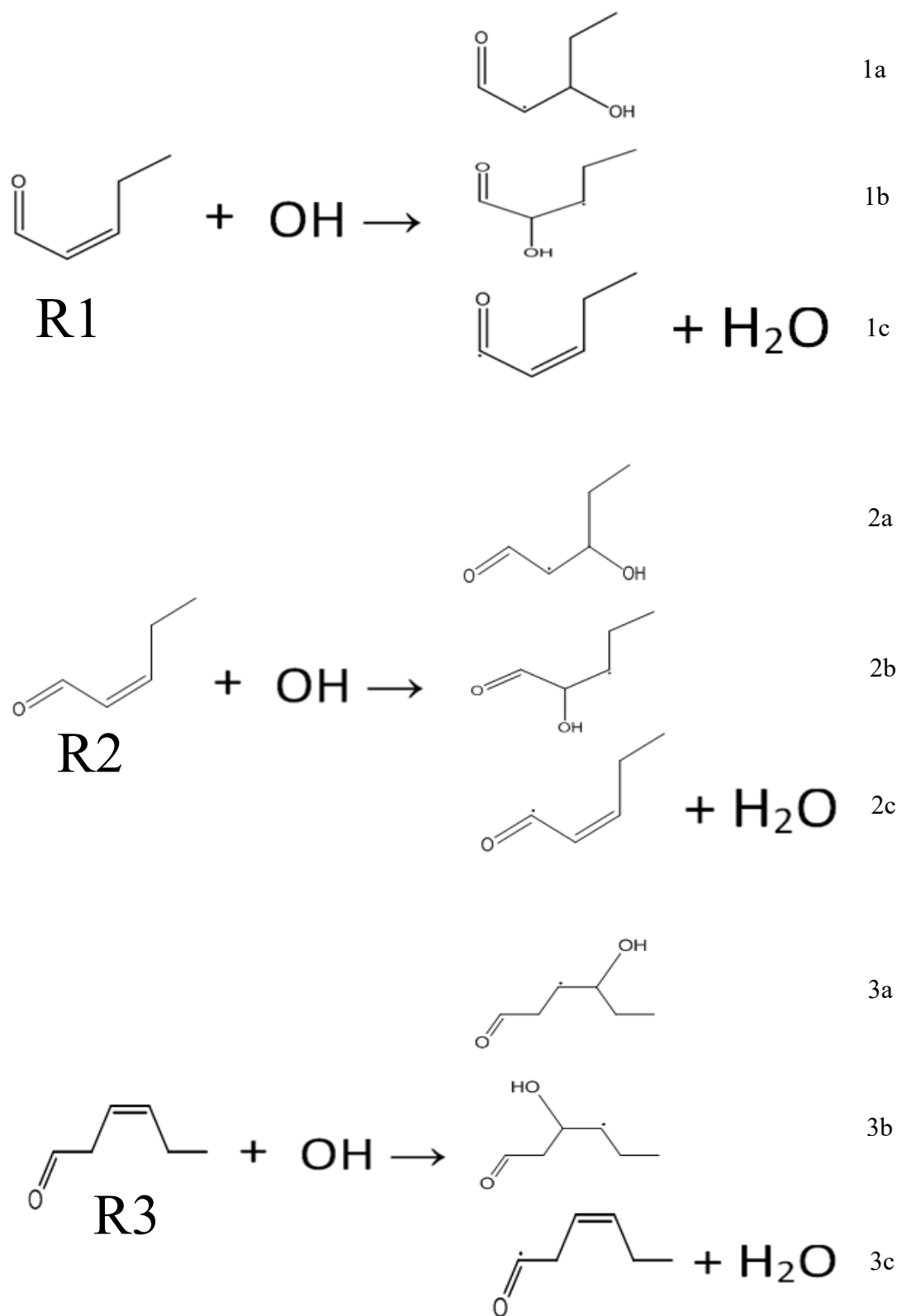


图 1.1 羟基 OH 引发不饱和醛反应

第二章 理论基础和计算方法

量子化学是理论化学的一个分支,是应用量子力学的原理和方法研究化学问题的一门科学。研究内容主要包括分子结构、分子性质、结构与性质之间的关系、化学反应等问题。例如,通过计算不同结构分子体系的能量,可以得到势能面上的能量最低点,该点所对应的结构即为分子在此电子态的稳定结构,该点所对应的能量即为这一稳定结构的能量;通过量子化学计算可以获得分子体系的电子波函数,利用电子波函数可以计算偶极矩、极化率等分子性质;通过量子化学的计算,可以找到所有可能的反应体系势能面中能垒最低的反应途径,该途径即为最可几的反应途径。

2.1 量子化学的背景和发展

海森伯和薛定谔各自建立了矩阵力学和波动力学,标志着量子力学的诞生,同时也为认识物质的化学结构提供了新理论工具;海特勒和伦敦将量子力学处理原子结构的方法应用于氢分子,成功地定量阐释了两个中性原子形成化学键的过程,标志着量子力学与化学的交叉学科—量子化学的诞生。

在对氢分子研究的基础上,建立了三套阐释分子结构的理论:①鲍林在最早的氢分子模型基础上发展了价键理论;②马利肯提出了最早的分子轨道理论,休克尔发展了马利肯的分子轨道理论,并将其应用于对苯分子等共轭体系的处理;③贝特提出了晶体场理论,并将其应用于过渡金属元素在晶体场中能级裂分状况的理论研究^[2]。后来,晶体场理论与分子轨道理论相结合发展出了现代配位场理论;价键理论、分子轨道理论以及晶体场理论是量子化学描述分子结构的三大基础理论^[3]。

哈特里给出了哈特里方程,方程将每一个电子都看作是在其余的电子所提供的平均势场中运动,从而通过迭代法可得到每一个电子的运动方程;福克对哈特里方程补充了泡利不相容原理,给出哈特里-福克方程,进一步完善了电子的运动方程;为了求解哈特里-福克方程,罗特汉进一步指出将方程中的分子轨道用组成分子的原子轨道线性展开,发展出了著名的 RHF 方程,该方程以及在此基础上进一步发展的方法是现代量子化学处理问题的主要方法^[4]。

帕里瑟、帕尔和波普尔使用手摇计算器各自独立地实现了对氮分子的 RHF 自洽场计算,虽然整个计算过程整整耗时两年,但成功地证明了量子化学理论确实可以准确地描述分子的结构和性质,并为量子化学敲开了计算机时代的大门,因此这一计算结果具有划时代的意义。波普尔的量子化学计算和模型方法以及后

来把量子理论成功的用于研究化学反应机理、计算分子的电子密度与静电势等，这些理论与应用的研究将量子化学引入了一个新时代，使人们可以通过实验和理论两种手段共同认识分子体系的性质，并且在现代科学研究中发挥了非常重要的作用。

福井谦一发表了前线轨道理论，伍德沃德和霍夫曼共同发表了有机反应中的分子轨道对称守恒原理。这两个理论使用易懂的模型，以简单分子轨道理论为基础，回避了高深的数学运算而以直观的形式将量子理论应用到对化学反应的定性处理，通过这两个理论，可以具象地窥视分子轨道及波函数等抽象的概念。

量子力学为微观上揭示化学的本质奠定了坚实的理论基础，在经历了几代科学家的不懈努力，并得益于计算机硬件和软件技术的飞速发展之后，现在已经有大量的商用计算化学软件出现，量子化学计算变得更加迅速和快捷。可以预言，量子化学在不久的将来会渗入更多相关学科，在更多领域发挥其无可取代的理论指导作用。

2.2 量子化学理论方法

表 2.1 量子化学的理论与方法

| | | |
|-------------|---|---|
| 分子轨道理论 | 分子中的电子用满足泡利不相容原理的单电子波函数直积（如斯莱特行列式）来描述，其中的每个单电子波函数通常是原子轨道的线性组合，叫做分子轨道，分子轨道理论是目前应用最广泛的量子化学理论。 | |
| | HF 方法 | 哈特里—福克方法。用斯莱特行列式构造近似的波函数，通过对此行列式形式的波函数变分极小来确定具体的波函数形式，是其他高级分子轨道理论方法的基础。 |
| | CI 方法 | 组态相互作用方法。用 HF 自洽场方法计算获得的波函数和各级激发的波函数为基展开体系波函数。完全的组态相互作用是指定基组下最精确的方法，但其计算量约以基函数的阶乘规模增加，目前仅限于对小分子作为基准以检测其他方法的可靠性，在实际应用中常采用截断 CI 方法，如 DCI、SDCI 等等。由于截断 CI 不满足体积加合性，虽然有一些经验方法校正（如戴维森校正），仍然限制了其应用。 |
| | MP 方法 | 多体微扰方法，将多电子体系的总哈密顿算符与福克算符的差作为体系的微扰项，应用瑞利—薛定谔微扰方法计算。一级微扰等价于 HF，二级微扰可以达到甚至超过 DCI 方法的精度水平，但计算量小于 DCI。一般不适用于能级接近简并的体系。任意阶的 MP 都是满足体积加合性的。 |
| | 多组态自洽场方法 | 同时对组态和展开系数进行优化，恰当地应用可以克服截断 CI 不满足体积加合性的缺点，并比较地准确处理能级近简并的体系。 |
| | 半经验计算方法 | 推广的休克尔分子轨道法，AM1，PM3 等方法。在计算过程中根据实验数据，将一些波函数积分用经验常数替代，可以上千倍地减少计算量，采用的经验常数不同，半经验算法的应用范围也不同，应用时需要根据研究体系的具体情况进行选择。 |
| 价键理论 | | |
| 密度泛函理论 | 当分子体系各原子核空间位置确定后，电子密度在空间中的分布也确定，可以将体系的能量表示为电子密度的泛函，密度泛函分析变分法求出能量最低时的电子密度分布和体系能量。 | |

2.3 密度泛函理论

随着托马斯-费米尔-迪拉克模型的建立, 以及斯莱特在量子化学方面的工作和霍亨伯格—孔恩理论的基础上, 形成了现代密度泛函理论(DFT)。DFT 方法通过直接计算电子密度来确定体系的基态能量, 并不需要通过多电子波函数的中间步骤。电子密度仅是三个变量的函数, 所以 DFT 理论大大简化了电子结构计算。

霍亨伯格和孔恩给出了 DFT 理论的两个基本定理, 肯定了分子基态泛函的存在并为寻求密度泛函提供了一个变分原理。DFT 方法中分子总能量可分解为:

$$E(\rho) = E^T(\rho) + E^V(\rho) + E^J(\rho) + E^{XC}(\rho) \quad (2.1)$$

其中 E^T 是电子动能, E^V 为电子与原子核吸引势能, 简称外场能, E^J 为库仑作用能, E^{XC} 为交换—相关能(包括交换能和相关能量)。 E^V 和 E^J 是直接的, 因为它们代表经典的库仑相互作用; 而 E^T 和 E^{XC} 不是直接的, 它们是 DFT 方法中设计泛函的基本问题^[5]。孔恩和沈吕九在构造 E^T 和 E^{XC} 泛函方面取得突破, 建立了孔恩—沈吕九方程, 该方程的求解与哈特里—福克方程相同, 都应用了自洽计算方法。

在泛函中引入密度梯度之后可得到更精确的交换—相关能

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.2)$$

其中 ρ_α, ρ_β 分别为 α, β 自旋密度。目前, 一般将 E^{XC} 分成交换和相关两部分

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.3)$$

DFT理论的关键就在于如何选取交换泛函 $EX[P]$ 和相关泛函 $EC[P]$, 并对二者进行准确的计算。

2.4 量子化学应用软件

Gaussian: 量子化学计算领域最著名和应用最广泛的软件之一, 由量子化学家约翰·波普的实验室开发, 可以应用从头算、半经验计算等方法进行分子结构和能量、过渡态结构和能量、化学键及反应能量、热力学性质、反应路径、分子轨道波函数、偶极矩、极化率、红外及拉曼光谱、核磁共振等分子相关计算。可以在 Windows、Unix、Linux 操作系统中运行。

CASTEP: 以量子力学为基础的周期性固态材料计算的套装软件, 由卡文迪许实验室的凝态物理理论组共同开发。CASTEP 是由密度泛函理论为基础的计算程式所构成, 同时采用平面波为基底处理波函数, 可针对具有周期性的固态材料表面进行模拟计算, 此软件更具有高精度度以及高效能的计算能力。

MOLPRO: 应用广泛的量子化学计算软件, 长于高精度计算, 用多参考 CI、

耦合簇等方法处理电子相关问题，能够对较大的分子体系进行准确的从头计算。

MOPAC: 应用最广泛的半经验量子化学计算软件，能够以 AM1、PM3、MNDO 等半经验方法计算分子体系的活化能、反应路径、自由能、偶极矩、红外光谱以及非线性光学特性等性质。由于采用半经验计算，比从头算的软件有更高的运算效率，但准确性较差。

MOLCAS: 一套包含各种量子化学计算方法的软件，可以进行分子结构、键能、化学反应的能垒、激发能（包括自旋-轨道耦合）、振动光谱等分子特性的计算，并且可以产生分子间的作用力，用于分子动力学的计算。

其他: 目前，除了上述几种重要计算软件之外，还有大量商业和免费的量子化学计算软件，其中绝大部分是从事相关研究的实验室自行开发的。一些著名的大型化学软件如 Sybyl、HyperChem、Chem3D 等，也包含有量子化学计算包。

2.5 计算方法

本论文运用密度泛函理论(DFT)研究不饱和醛与羟基反应的微观机理以及动力学性质，所有电子结构的计算均使用Gaussian 09程序，在Linux系统中运行完成。所有稳定点（包括反应物、络合物、过渡态、中间体和产物）的几何结构优化都采用DFT在b3lyp/cc-pVDZ水平上计算完成，同时在相同的水平下对其构型进行频率分析来确认所得到的几何构型。稳定点的所有振动频率为正值，而过渡态的振动频率中有且只有一个负值。然后从过渡态构型出发，在b3lyp/cc-pVDZ水平上利用内禀反应坐标(IRC)理论计算了最小能量途径(MEP)，进而确定过渡态是否真正连接相应的反应物和产物。

为了获得更精确的能量信息，本论文运用多体微扰理论(MP2)、组态相互作用[QCISD(T)]两种高水平的计算对稳定点和路径上所选点的能量进行了单点能校正。qcisd(t)/6-31g(d)和mp2/gen高水平的计算都较好地考虑了电子相关效应，因此有很好的可靠性。

应当指出，在下面的讨论中，所有的能量值都是经过零点振动能校正的单点能量。另外，为了方便讨论，我们将反应物的总能量设为能量零点。如图1.1所示，(Z)-2-pentenal 的两种旋转异构体分别标记为 R1、R2，(Z)-3-hexenal 标记为 R3。

第三章 (Z)-2-pentenal, (Z)-3-hexenal+OH

自由基反应的理论研究

3.1 (Z)-2-pentenal+OH 反应

不饱和醛与羟基的反应具有较高的活性，并且为多通道反应。如图1.1，对于反应R1 + OH，本论文研究了OH对碳碳双键的 β -加成（1a）、 α -加成（1b）和OH对醛基氢的提取（1c）三个反应通道。

由图 3.3 可看出，Opt 优化后的 R1 中，碳碳双键所在平面两侧的化学环境是不对称的，因此 β -加成和 α -加成都两种反应途径。 β -加成过渡态分别标记为 $ts1\beta$ 、 $Ts1\beta$ ， α -加成过渡态分别标记为 $ts1\alpha$ 、 $Ts1\alpha$ ，氢提取过渡态标记为 $TS1$ ；对应的产物分别标记为 $p1\beta$ 、 $P1\beta$ 、 $p1\alpha$ 、 $P1\alpha$ 、 $P1$ ；对应的入口络合物分别标记为 $c1\beta$ 、 $C1\beta$ 、 $c1\alpha$ 、 $C1\alpha$ 。

对于反应通道 1a，即 OH 对 R1 的 β -加成反应，C3 的杂化方式由 sp^2 向 sp^3 转化，而 C2 仍为 sp^2 杂化，有一个未参与杂化的 p 轨道，可以和羰基的 π 键“肩并肩”重叠形成大 Π 键，故 β -加成过渡态比 α -加成过渡态更稳定，总能量更低。为了找到 R1 的最稳定构象，先对其输入结构（图 3.1）进行 Scan 计算扫描势能面（图 3.2），然后选择能量最小点作为新的输入结构，进行 Opt 优化计算得到最优构象（图 3.3）。观察键长数据可发现：① 反应体系中 C1-C2 键长明显小于正常 C-C 单键，这是由于大 Π 键的形成使得单双键平均化，单键也有了部分双键的性质（键长变短、不能绕 σ 键轴自由旋转）；② 过渡态中 C \cdots O 键长为 2.181 和 2.207，而对应产物中 C—O 键长为 1.399 和 1.409，要形成的 C—O 键比平衡键长伸长大约 55.9%和 56.6%；③ 入口络合物中 O-H \cdots O 实线键长为 0.976、虚线键长约为 1.89，显然后者为氢键键长，故入口络合物为氢键络合物。而 opt 优化后 OH 中氧氢键长为 0.96，显然，由于氢键的作用，使得实线表示的共价键长比游离的羟基中氧氢键长更长。其实，氢键也导致羰基 C=O 键略微变长，只是由于双键力常数较大，键增长的不是太明显而已。

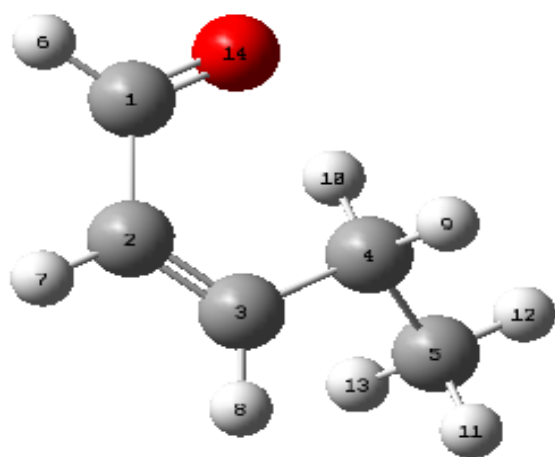


图 3.1 R1 输入文件结构

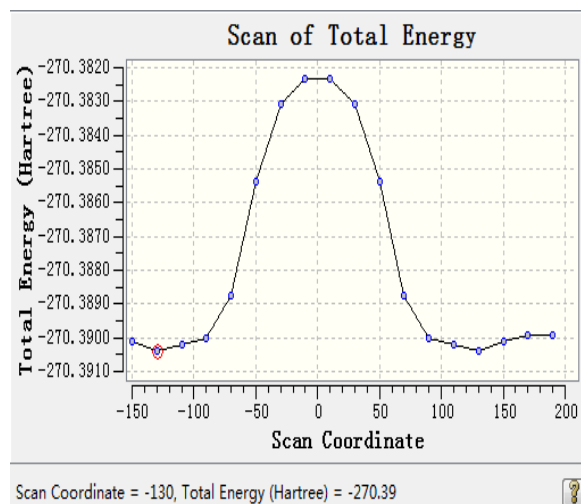


图 3.2 对 R1 的 Scan 扫描结果

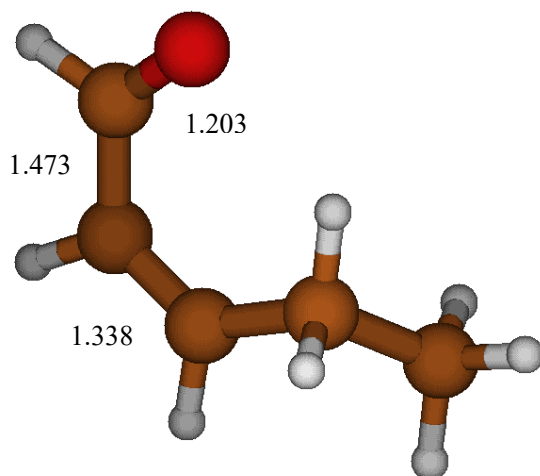


图3.3 opt 优化后 R1结构

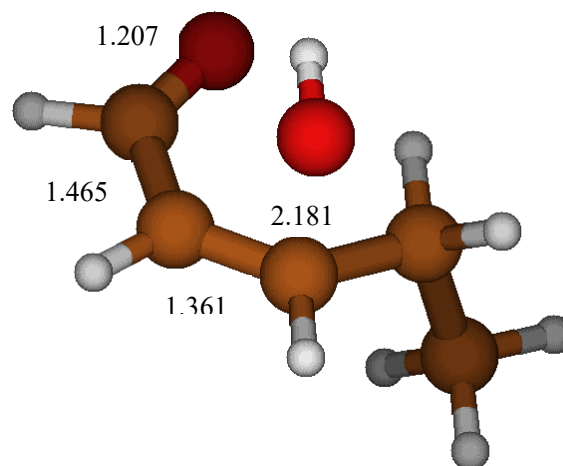


图3.4 β -加成 ts1 β

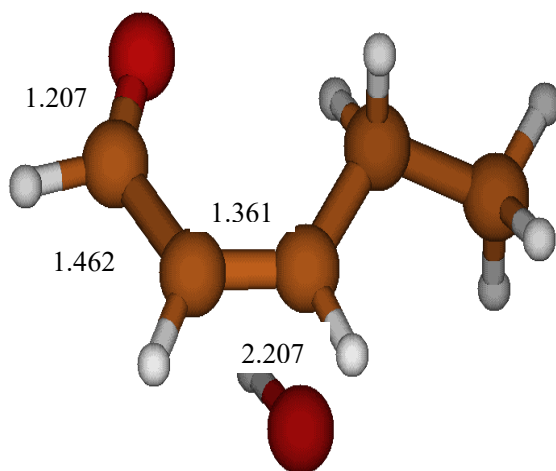


图3.5 β -加成 Ts1 β

| | |
|-----|------|
| C-C | 1.54 |
| C=C | 1.34 |
| C-O | 1.43 |
| C=O | 1.20 |

表3.1 部分键长/Å

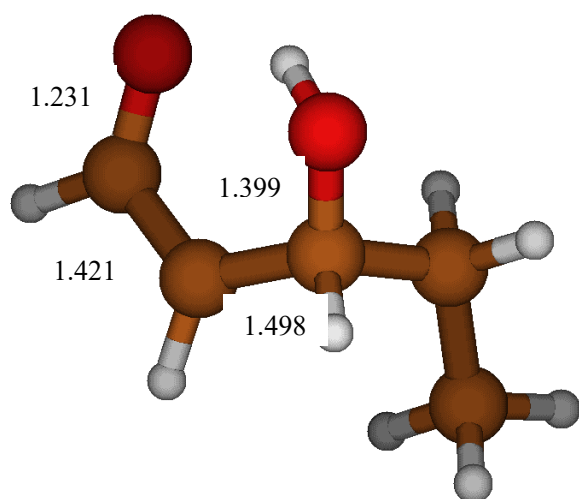


图3.6 β -加成 p1 β

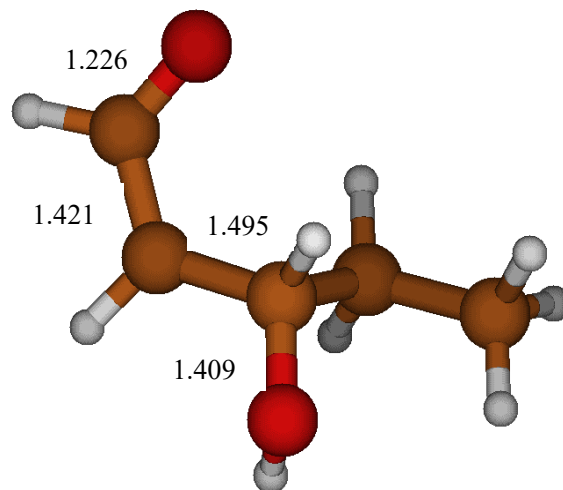


图3.7 β -加成 P1 β

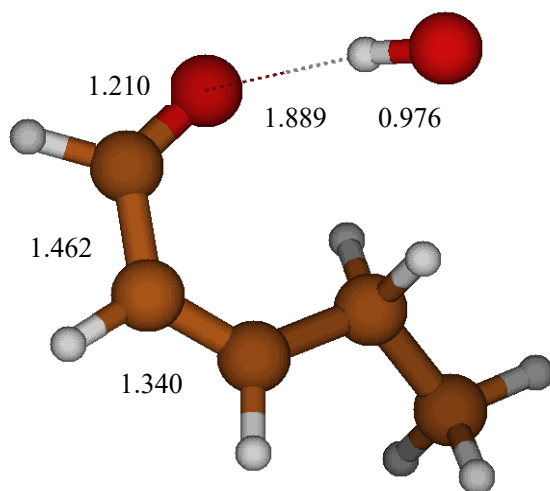


图3.8 β -加成 c1 β

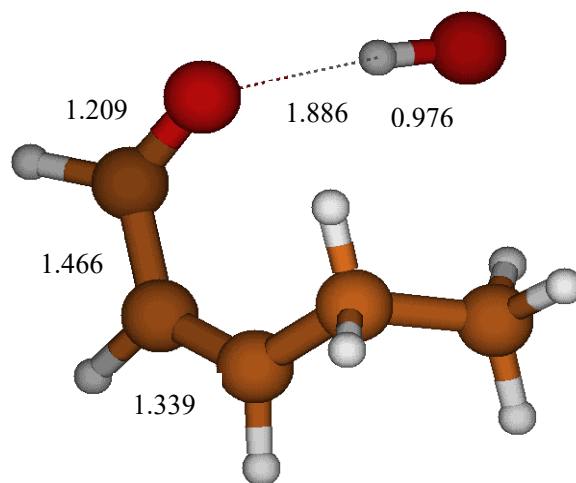


图3.9 β -加成 C1 β

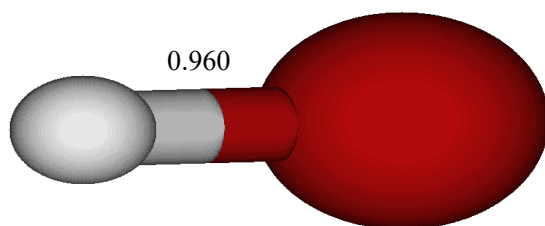


图3.10 opt 优化后 OH 结构

对于反应通道 1b, 即 OH 对 R1 的 α -加成反应, C2 的杂化方式由 sp^2 向 sp^3 转化, 导致 C2 与羰基的 p- π 共轭作用解除, 从而反应过程中 C1-C2 键长逐渐伸长趋于恢复正常的 C-C 键长, 另外, 其过渡态也因损失了共振杂化能而变得不稳定, 反应能垒相对 β -加成较高, 不是最可几的反应通道。

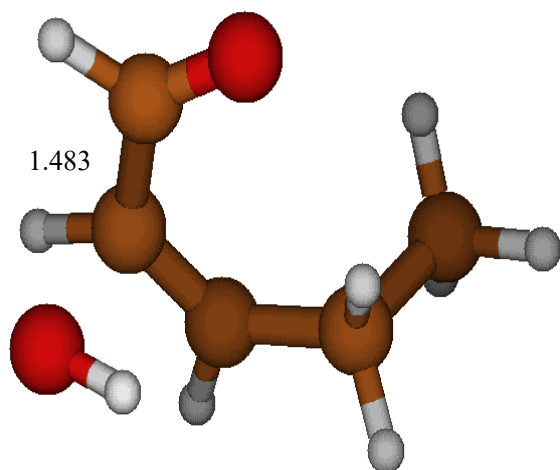


图 3.11 α -加成 $ts1 \alpha$

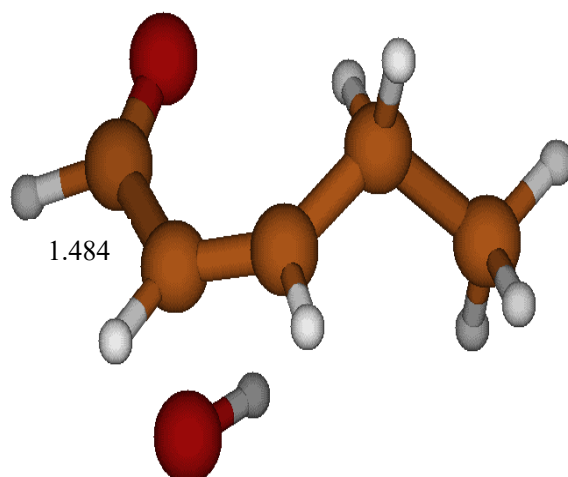


图 3.12 α -加成 $Ts1 \alpha$

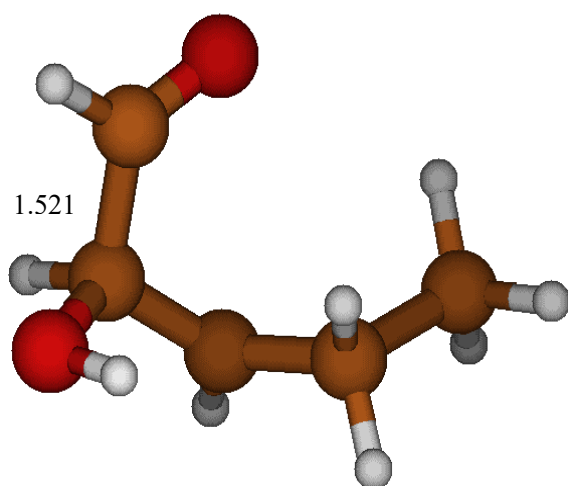


图 3.13 α -加成 $p1 \alpha$

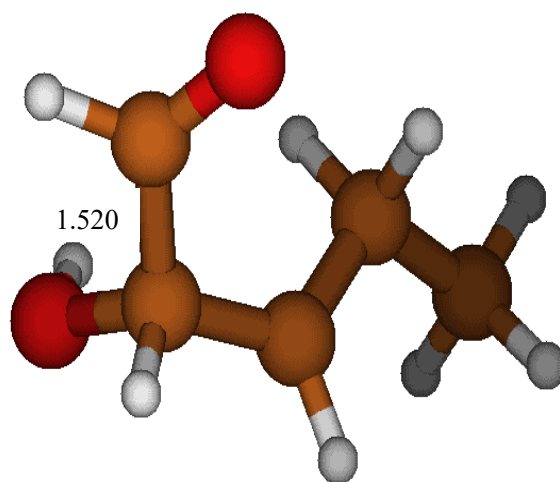


图 3.14 α -加成 $P1 \alpha$

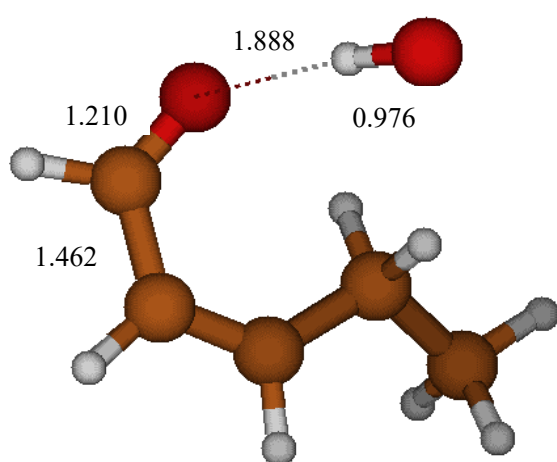


图 3.15 α -加成 $c1 \alpha$

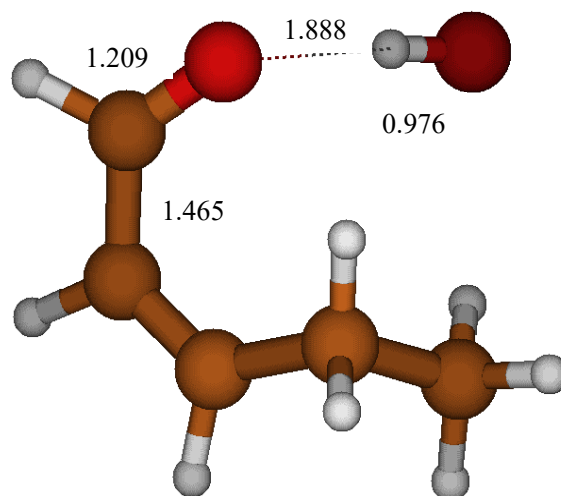


图 3.16 α -加成 $C1 \alpha$

当然，不论 β -加成还是 α -加成，反应中键长变化最明显的还是原来的不饱和和 $C=C$ 键，即 $C2=C3$ 键，从原来的 1.34 增长为 1.49。但是最终也没增至 1.54，这是由于加成所得产物中为 sp^2C-sp^3C 键， sp^2 中 s 轨道成分较多，使得共价键比 sp^3C-sp^3C 键长 (1.54Å) 更短，键能更大。

| 驻点 | 能量 | 相对能量 ΔE | |
|--------------|------------|-----------------|-----------------|
| | | Hartree | kcal/mol |
| R1 | -270.26817 | — | — |
| OH | -75.69484 | — | — |
| R1 + OH | -345.96301 | 0 | 0 |
| c1 β | -345.97378 | -0.01077 | -6.75847 |
| C1 β | -345.97290 | -0.00989 | -6.20683 |
| ts1 β | -345.96421 | -0.00120 | -0.75257 |
| Ts1 β | -345.96547 | -0.00246 | -1.54549 |
| p1 β | -346.01962 | -0.05661 | -35.52428 |
| P1 β | -346.01786 | -0.05485 | -34.41629 |
| c1 α | -345.97378 | -0.01077 | -6.75665 |
| C1 α | -345.97291 | -0.00990 | -6.21097 |
| ts1 α | -345.96182 | 0.00119 | 0.74385 |
| Ts1 α | -345.96206 | 0.00095 | 0.59526 |
| p1 α | -345.99845 | -0.03544 | -22.23695 |
| P1 α | -345.99870 | -0.03569 | -22.39370 |

表 3.2 R1+OH 加成反应所有驻点能量

由表 3.2 可看出，① c1 β 和 c1 α 、C1 β 和 C1 α 的能量几乎相等，从键长数据及振动频率也可发现这两组化合物结构极其相似，据此可推测，c1 β 和 c1 α 为同一氢键络合物，统一记为 c1，同样 C1 β 和 C1 α 也为同一氢键络合物，统一记为 C1。② β -加成过渡态能量低于反应物总能量，即 β -加成反应活化能为负值，存在负温度效应； α -加成过渡态能量高于反应物总能量，即 α -加成反应活化能为正值，存在正温度效应。③ β -加成反应过程中一直存在大 Π 键，而 α -加成反应中大 Π 键逐渐被摧毁，因而， β -加成的过渡态及产物能量都比 α -加成的低；显然，产物能量的差别大于过渡态能量的差别，这是由于 α -加成过渡态中还存在部分的离域作用，而 α -加成产物中的电子基本上是定域的。

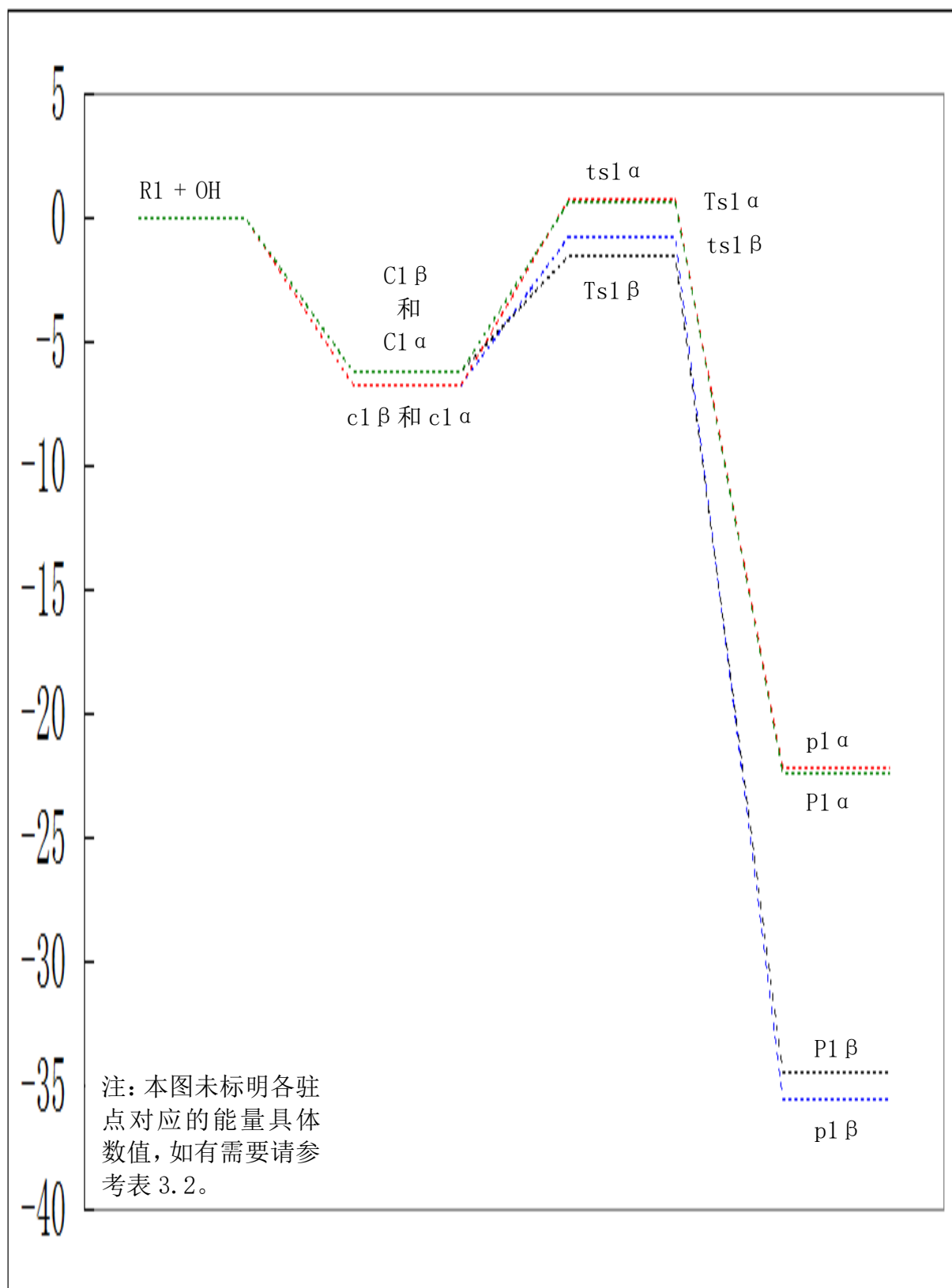
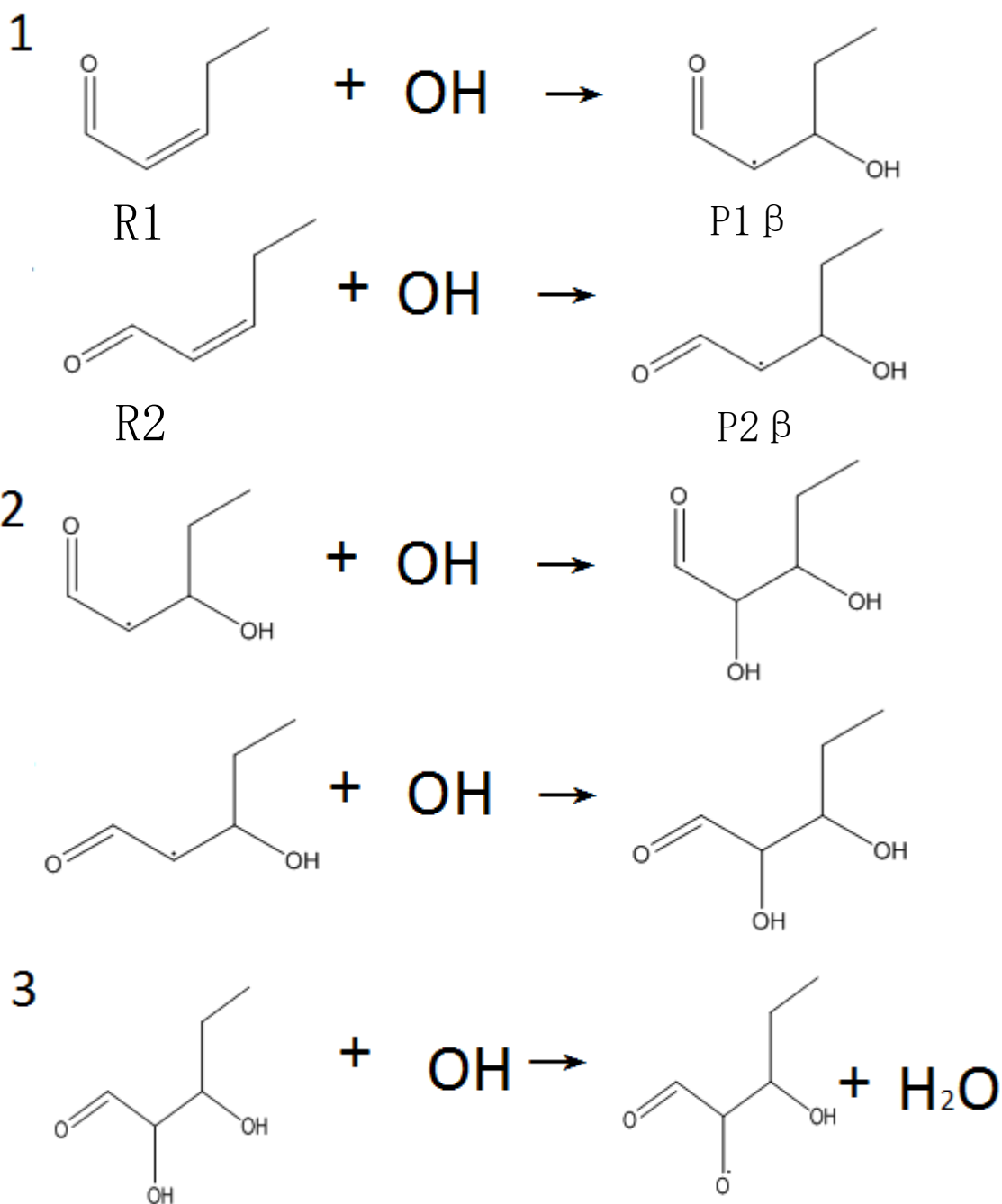
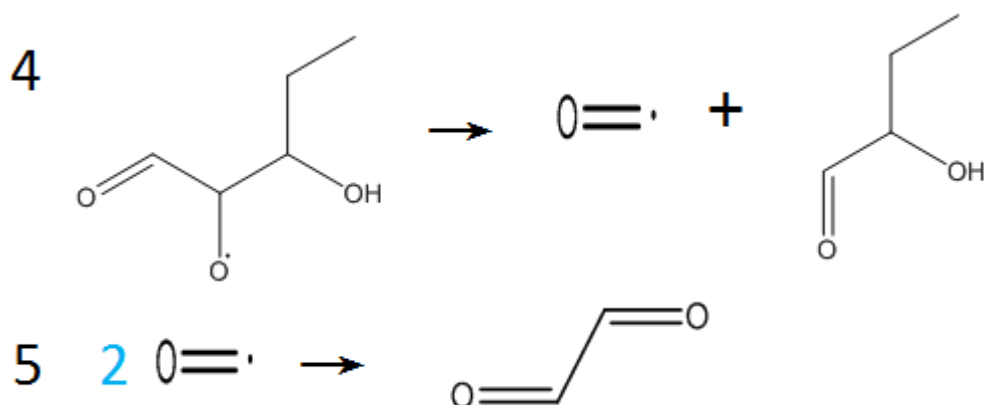


图 3.17 R1+OH 加成反应的势能曲线

由图 3.17 可看出，加成反应中最优反应途径为： $R1+OH \rightarrow$ 氢键络合物 $C1 \rightarrow \beta$ -加成过渡态 $Ts1 \beta \rightarrow \beta$ -加成产物 $P1 \beta$ 。当然，这里只讨论了动力学因素，没考虑热力学对反应途径的影响。

$R2+OH$ 加成反应过程与上述 $R1$ 的情况极为相似，不再重复。然而，加成反应的产物为活性的碳自由基，是高反应性的中间体，势必会发生进一步的反应。本文预测了 $R1+OH \rightarrow \beta$ -加成产物 $P1 \beta \rightarrow$ 稳定产物的反应机理，由于时间关系还没得到验证：





如上所示的机理中，基元反应 1 为之前讨论的 β -加成反应，由于 R1 和 R2 中存在 π - π 共轭作用，导致 C1-C2 键不能自由旋转，R1 和 R2 为不同的反应物。类似的， β -加成产生的自由基中间体 P1 β 和 P2 β 中，存在 p- π 共轭作用，导致 C1-C2 键不能自由旋转，P1 β 和 P2 β 为不同中间体，所以基元反应 2 为两者分别与 OH 的自由基偶合反应。自由基偶合一般不需要活化能，也没有过渡态，只要 OH 有足够的浓度（不至于使中间体自身偶合），是极易发生的。偶合反应的产物打破了原来的共轭结构，使得 C1-C2 键恢复为单纯的 σ 键，可以自由旋转，因而基元反应 2 的两个反应最终生成同一种物质。该物质中由于羰基的吸电子诱导作用，使得 α -OH 的氧氢键电子云密度降低（ β -OH 离羰基较远，受到影响可忽略），键能变小，容易发生断裂。因而，基元反应 3 为在羟基进攻下偶合产物中 α -OH 氧氢键均裂的反应。均裂产生的氧自由基再分解为醛基和 α -OH 丁醛，最后醛基自身偶合形成乙二醛。

3.2 (Z)-3-hexenal+OH 反应

R3 为非共轭不饱和醛，结构和性质与 R1、R2 相比有较大差异，因而反应行为也明显不同。由于 R3 中不存在大 Π 键，OH 对其碳碳双键加成过程中一直不存在共轭稳定作用，所以加成反应符合马氏规则。然而活性位点 C3 和 C4 的取代数相同，故 OH 对 C3 的加成和对 C4 的加成倾向差不多，即反应通道 3a 和 3b 应该有相近的活化能，量子化学计算的结果也证实了这一点。

和 R1 类似，由图 3.21 可看出，Opt 优化后的 R3 中，碳碳双键所在平面两侧的化学环境是不对称的，因此 3a 通道和 3b 通道都有两种反应途径。3a 通道过渡态分别标记为 ts3a、Ts3a，3b 通道过渡态分别标记为 ts3b、Ts3b，氢提取过渡态标记为 TS3；对应的产物分别标记为 p3a、P3a、p3b、P3b、P3；对应的入口络合物分别标记为 c3a、C3a、c3b、C3b。

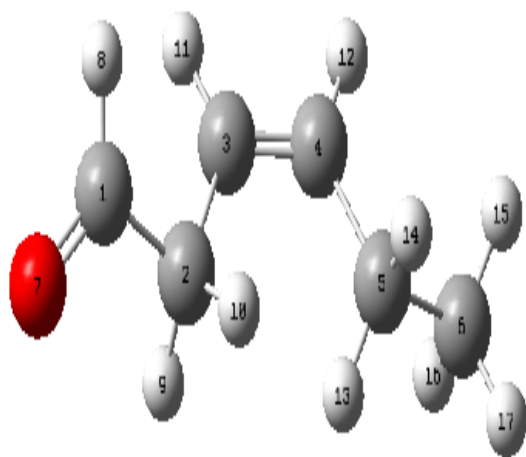


图 3.18 R3 输入文件结构

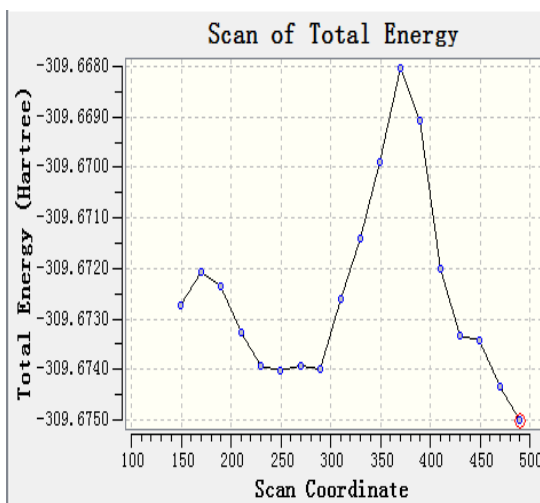


图 3.19 Scan of -CHO

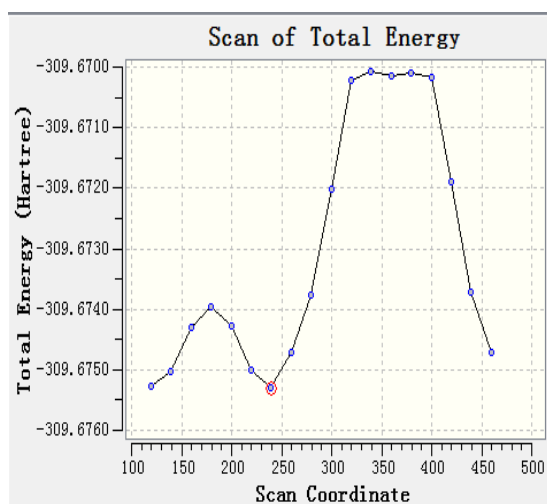


图 3.20 Scan of -CH3

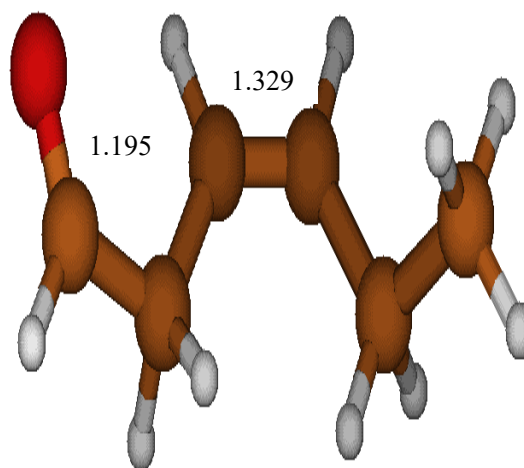


图 3.21 opt 优化后 R3 结构

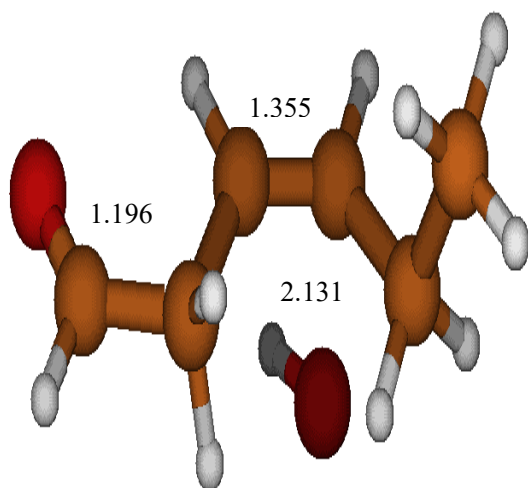


图 3.22 3a 通道 ts3a

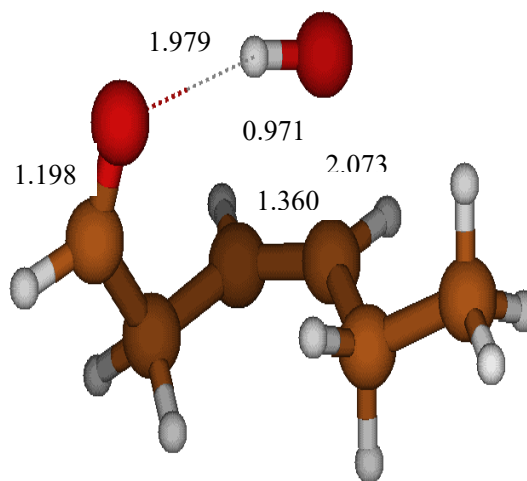


图 3.23 3a 通道 Ts3a

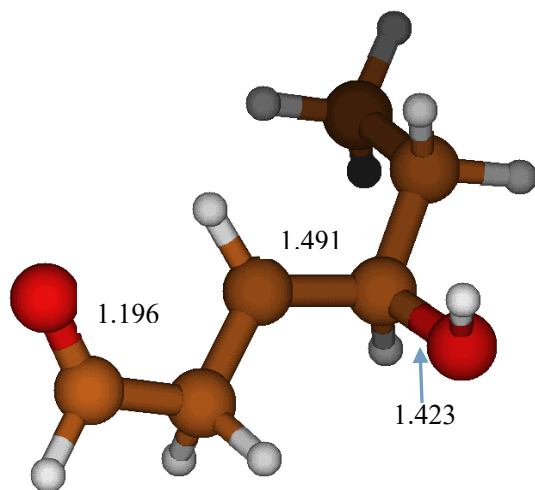


图 3.24 3a 通道 p3a

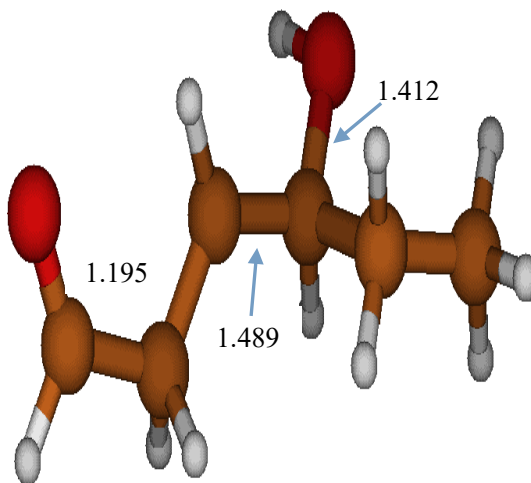
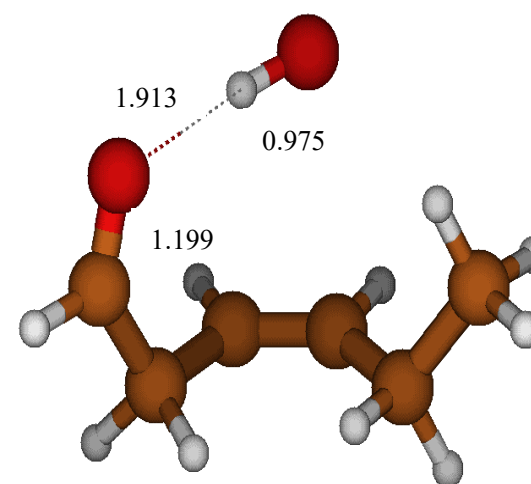
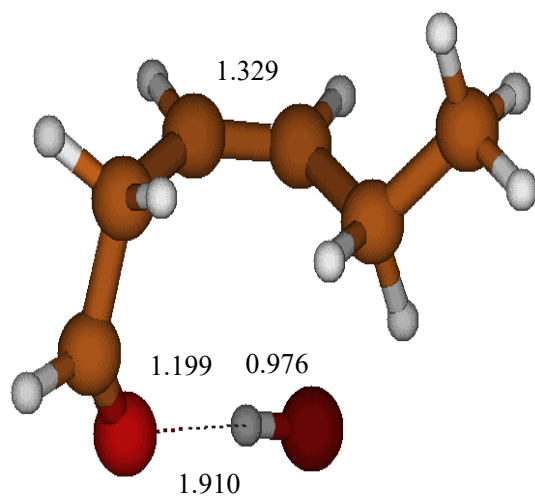


图 3.25 3a 通道 P3a



参考文献

- [1]唐建辉. 广州市大气环境中醛类等挥发性有机污染物的初步研究 [D][D]. 中国科学院研究生院 (广州地球化学研究所), 2002.
- [2]刘春辉. 硼碳团簇的理论研究[D]. 郑州大学, 2007.
- [3]孙晓磊. 杂多钒酸盐电子性质及六钨酸盐 NLO 性质的理论研究[D]. 东北师范大学, 2010.
- [4]仇萌. 水分子和锌离子在针铁矿 (010) 晶面上吸附及咪唑啉衍生物的结构与缓蚀性能关系的理论研究[D]. 中国海洋大学, 2009.
- [5]马金广. 3, 4-二氢嘧啶-2 (1H)-酮的合成与理论研究[D]. 山东轻工业学院, 2008.

致 谢

本论文是在我的导师高红副教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。高老师多次询问研究进程，并为我指点迷津，帮助我开拓研究思路，从课题的选择到项目的最终完成，高老师都始终给予我细心的指导和不懈的支持。在论文的写作过程中遇到了很多的困难，高老师不厌其烦的帮助我进行论文的修改。除了教会我科研工作的方法外，高老师做人做事认真的态度更是使我受益匪浅，对高老师的感激之情是无法用言语表达的。

师兄师姐为我详细阐述了实验原理，解决了很多理论难题，给予我不少的帮助，在此请接受我诚挚的谢意。特别感谢王苗苗师姐，在她的指导下我熟练了linux基本命令，初步学习了量子化学计算的原理和方法，了解了量子化学研究反应动力学的基本思路，掌握了理论计算中的基本技能和特殊技巧，我的具体研究和论文写作也是在她的悉心帮助下完成的。

感谢所有组会成员，我的很多思想都是大家深入交流时形成的，在组会中讨论问题总能得到很多启发，总能及时发现并改正自己的错误。

在毕业论文即将完成之际，我的心情无法平静，从开始进入课题到顺利完成，有多少可敬的师长、舍友、同学、朋友给了我无言的帮助，在这里请接受我诚挚的谢意。

最后我还要感谢培养我长大含辛茹苦的父母，谢谢你们！

论文（设计）成绩

导师评语

建议成绩 _____ 指导教师（签字） _____

答辩小组意见

答辩委员会负责人（签字） _____

成绩 _____ 学院（盖章） _____

年 月 日