

蒽与马来酸酐Diels-Alder反应的量化计算研究 ——介绍一个计算化学实验

樊玲, 庞美丽*, 张业云, 王彦美, 尚贞锋*

南开大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心, 天津 300071

摘要: 蒽与马来酸酐的Diels-Alder反应是基础有机化学实验课程中普遍开展的一个经典实验。本文推荐蒽与马来酸酐Diels-Alder反应的计算化学实验, 该实验采用Gaussian 16程序中的密度泛函方法对蒽和马来酸酐Diels-Alder反应的反应机理进行了研究。旨在通过本实验激发学生对有机化学和计算化学的兴趣, 加深学生对化学学科的理解, 提升学生在科研工作中学以致用能力。

关键词: 计算化学实验; 有机实验; Gaussian软件; 反应机理

中图分类号: G64; O6

Quantum Chemistry Calculation Research on the Diels-Alder Reaction of Anthracene and Maleic Anhydride: Introduction to a Computational Chemistry Experiment

Ling Fan, Meili Pang*, Yeyun Zhang, Yanmei Wang, Zhenfeng Shang*

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

Abstract: The Diels-Alder reaction between anthracene and maleic anhydride is a classic experiment commonly performed in introductory organic chemistry courses. This article recommends a computational chemistry experiment for the Diels-Alder reaction between anthracene and maleic anhydride, utilizing density functional methods in the Gaussian 16 program to investigate the reaction mechanism. The aim of this experiment is to stimulate students' interest in organic chemistry and computational chemistry, deepen their understanding of the chemical discipline, and enhance their ability to apply knowledge in scientific research.

Key Words: Computational chemistry experiment; Organic experiment; Gaussian software; Reaction mechanism

计算化学是当代化学领域的一门重要学科。随着计算化学的发展、计算软件的普及和计算机硬件水平的提高, 计算化学已不再是理论计算化学科学工作者的专用工具, 计算化学的研究对象已经覆盖了化学学科各个领域^[1], 因此掌握一定的计算化学理论知识和计算化学实验技能对新一代化学专业的学生十分必要。借助于计算结果可以解释实验中观察到的现象, 更深入地理解物质间的相互作用和反应机理。化学反应的研究是化学研究领域最核心的内容。1928年德国化学家奥托·迪尔斯和他的学生库尔特·阿尔德首次发现和报道了Diels-Alder反应^[2], 并因此获得1950年的诺贝尔化学奖。

收稿: 2023-09-05; 录用: 2023-11-14; 网络发表: 2023-11-28

*通讯作者, Emails: pangmeili@nankai.edu.cn (庞美丽); zfshang@nankai.edu.cn (尚贞锋)

蒽与马来酸酐的Diels-Alder反应是在国内外高校基础有机化学实验课程中普遍开展的一个经典实验^[3], 以该实验体系为基础开展计算化学实验, 学生们会更有兴趣, 更能深刻体会计算化学与实验的有机结合, 效果会更好。本文推荐蒽与马来酸酐Diels-Alder反应的计算化学实验。该实验采用Gaussian 16^[4]程序中的密度泛函方法对蒽和马来酸酐Diels-Alder反应的反应机理进行了研究, 实验过程包括初始构型构建、输入文件编制、几何构型优化、频率计算、过渡态搜寻、能量计算、IRC (intrinsic reaction coordinate)计算等计算化学主要步骤, 实用性高, 可以作为专题实验开设。学生以此反应为例, 可以选择自己感兴趣的反应进行研究或者解决一些科研中的实际反应问题。

1 实验目的

- (1) Linux系统Gaussian计算和GaussView软件的基本使用方法。
- (2) 掌握构型优化、过渡态搜索、频率分析、反应路径IRC计算的基本操作, 并能够对计算结果进行提取分析。
- (3) 采用Gaussian 16中的密度泛函方法研究蒽和马来酸酐Diels-Alder反应的反应机理。

2 实验原理

Gaussian软件是量子化学领域应用最广泛的软件之一, 目前最新版本是Gaussian 16。Gaussian一般有两种版本, 一种应用于windows操作系统, 一种应用于Linux操作系统^[5,6]。随着计算机集群技术的发展, 人们可以在Linux系统下, 通过普通的微机组成集群计算机, 进行并行运算, 因此现在Gaussian越来越多地运行在Linux操作系统下。Gaussian软件包含了从头算方法、密度泛函方法、半经验方法、分子力学方法等多种计算方法, 可以计算物质的结构、频率、能量、光谱特征等多种参数, 具有操作简单、功能强大的特点^[6]。本实验在Linux系统下, 采用密度泛函理论的B3LYP^[7]方法, 在6-31G(d,p)^[8,9]基组水平上进行。B3LYP属于传统的交换-相关泛函方法, 由于相关势的长程行为不合理, 导致其完全不能描述色散作用。解决这一问题的有效方法是引入经验的色散校正项。目前最常用的就是普适性强、精度好的DFT-D3方案, 故加入了DFT-D3校正^[10]; 同时考虑二甲苯的溶剂效应, 我们又加入了关键词“scrf=(smd,solvent=Xylene-mixture) (考虑溶剂效应) em=gd3bj (考虑色散)”。我们对反应物蒽(R1)和马来酸酐(R2)、过渡态(TS)和产物(P)分别优化, 从输出文件得到各自的能量相关参数, 从而计算出该反应的反应焓和活化吉布斯自由能。根据计算结果对该反应的反应历程进行研究并从热力学和动力学角度对该反应进行了分析。蒽和马来酸酐进行Diels-Alder反应的原理如图1所示。

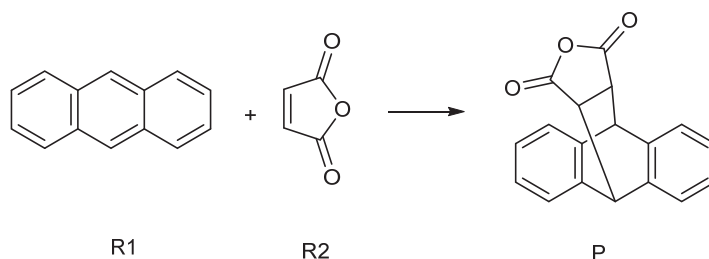


图1 蒽和马来酸酐的Diels-Alder反应方程式

3 实验设备

电脑(已安装GaussView 6.0、Editplus、Putty软件), 服务器(安装Gaussian16软件)。

4 实验步骤

4.1 确定反应物、产物的稳定结构

4.1.1 构建分子初始构型

通过GaussView软件绘制反应物葱(R1)、马来酸酐(R2)和产物(P)，将文件分别保存为*.gjf格式的高斯输入文件。用GaussView软件构建的反应物和产物的初始构型如图2所示。

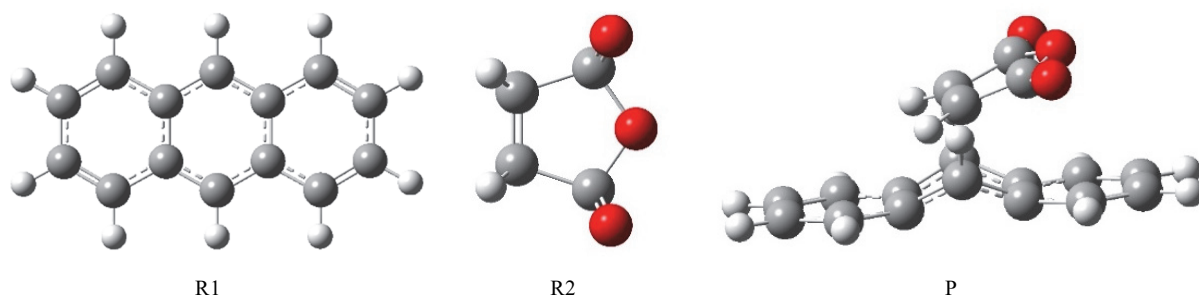


图2 用GaussView软件构建的反应物和产物的初始构型

4.1.2 几何构型优化和振动频率计算

打开Editplus文本编辑器，将上述输入文件进行编辑修改，采用“B3LYP/6-31G(d,p) opt freq”命令，编辑好进行几何优化和振动频率计算的输入文件。通过“文件(File)”→“FTP”→“远程保存(Save as Remote)”命令将文件上传到服务器，用putty登录服务器，在服务器上键入“sub 文件名”，提交作业进行计算，待作业完成后使用editplus的open remote命令下载并保存log文件到本地硬盘。用GaussView检查频率分析结果，若频率分析结果无虚频出现，则确认其为分子的稳定构型；若频率分析有一个虚频，说明不是极小点，需要我们观察其虚频的简正振动模式，在此基础上调整输入文件，重新优化，用频率分析验证其是否是极小值。我们发现反应物和产物都没有虚频，确认其为稳定结构(图3)。

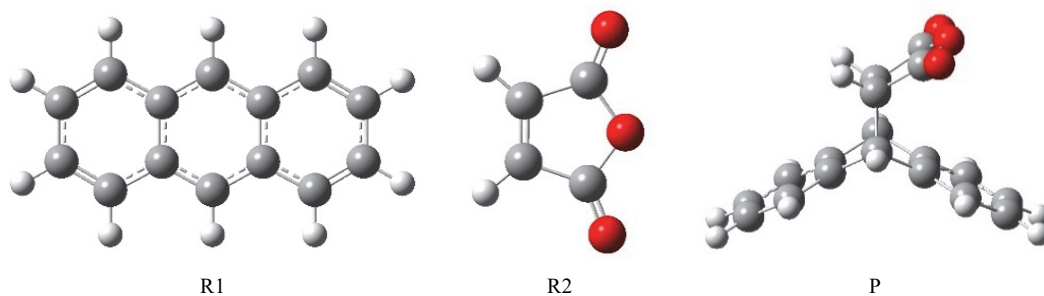


图3 用B3LYP/6-31G(d,p)优化后的反应物和产物的结构

4.2 确定过渡态结构

Gaussian程序提供了三种搜寻过渡态的方法，对应关键词分别为TS (输入初始猜想的过渡态结构)，QST2 (输入反应物和产物结构)，QST3 (输入反应物、产物结构和初始猜想的过渡态结构)。想要成功搜索到过渡态必须猜想一个合理的初始构型。在本实验中，我们通过关键词TS来寻找的过渡态。

4.2.1 过渡态结构的猜想

为了获得一个合理的初始结构，我们可以优化后的反应物或产物构型为基础，猜想的初始过渡态构型是把优化后的产物构型中C1—C3、C2—C4键长都由原来的1.570 Å (1 Å = 0.1 nm)改变成1.900 Å

(图4)。将文件分别保存为ents.gif格式的高斯输入文件。

4.2.2 过渡态搜索

在构建出猜想的过渡态结构后,我们用Editplus文本编辑器打开并修改就可以得到过渡态搜索输入文件(表1)。将文件保存到计算服务器,提交作业,待作业完成后下载到本地计算机。计算出结果后,我们需要确认该结构是否是过渡态,可以在输入文件中加入关键词“freq”做频率分析,利用GaussView查看振动分析的结构,振动频率中有且只有一个虚频(-414),振动模式也是C1-C3, C2-C4朝着产物方向振动,这证明我们得到的确实是过渡态结构(图5)。

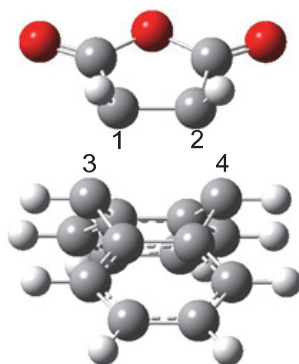


图4 猜想的过渡态的初始构型

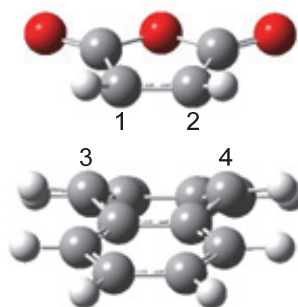


图5 优化后的过渡态的构型

表1 蒎与马来酸酐反应的过渡态Gaussian输入文件的格式和含义

输入文件	说明
# opt=(calcf,ts,noeigen) freq b3lyp/6-31g(d,p) geom=connectivity scrf=(smd,solvent=Xylene-mixture) em=gd3bj	采用的计算方法、基组、过渡态优化,溶剂效应,色散校正
en ts	标题行
0 1	电荷与多重度
C 1.83062100 -2.99230300 -0.69538000	分子中原子的笛卡尔坐标
C 1.13496900 -2.00658700 -1.40369900	
C 0.43291600 -1.03078000 -0.70230300	
C 0.43300300 -1.02957400 0.70378300	
.....	
1 2 1.5 6 1.5 17 1.0	原子的连接关系
2 3 1.5 18 1.0	
3 4 1.5 7 1.0	
.....	

4.2.3 IRC计算

在4.2.2中我们得到了一个过渡态结构,但这并不意味着这个过渡态结构就是我们想要的过渡态结构,我们希望得到的过渡态结构是反应物生成产物需要经历的过渡状态。为了确认这一点,就需要进行IRC的计算。保存上一步得到的过渡态结构并作为IRC计算的初始结构,我们用关键词“#

b3lyp/6-31g(d,p) IRC(maxpoints=100,calcall, LQA) scrf=(smd,solvent=Xylene-mixture) em=gd3bj”让程序进行IRC计算, 计算完成后用GaussView打开输出文件, IRC计算出的“能量vs.反应坐标”图可以用Results-IRC/Path来查看, 把能量的单位换算成 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 得到如图6所示的IRC曲线。图中可以看出从过渡态TS可以分别回到反应物(R1、R2)和产物(P), 确定得到的过渡态就是该反应经历的过渡态结构。

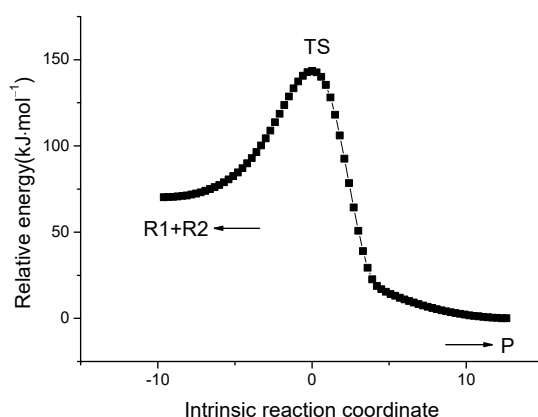


图6 B3LYP/6-31G(d,p)方法得到的IRC曲线

5 数据处理及分析

5.1 反应物、产物、过渡态的结构参数变化

反应物、过渡态、产物通过B3LYP/6-31G(d,p)方法优化后, 用GaussView打开, 可以得到其立体结构。我们从表2中关键原子键长的变化可以发现反应物→过渡态→产物, C1—C2键长逐渐拉长, 从反应物中的双键逐渐变成产物中的单键; C3—C4键长逐渐缩短; C1和C3、C2和C4的距离逐渐缩短, 过渡态时C1和C3, C2和C4的距离都是 2.185 \AA , 到产物两个新键C1—C3、C2—C4逐渐形成, 键长都是 1.570 \AA 。新键的形成基本是同步的, 该反应的反应机理是协同反应。

5.2 反应热和反应活化能垒

由计算输出文件, 找出相应的热力学数据。用editplus打开输出文件, 查找“Sum”, 找到分子对应的焓和吉布斯自由能。表2列出了反应物(蒽和马来酸酐)、过渡态和产物的焓 H 和吉布斯自由能 G 。根据表2中的数据, 计算出反应焓 $\Delta H_r = H_{\text{pro}} - H_{\text{r1+r2}} = -918.701633 - (-539.410428 - 379.253023) = -0.038182 \text{ hartree} \approx -100.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 反应活化吉布斯自由能为 $\Delta G^\ddagger = G_{\text{ts}} - G_{\text{r1+r2}} = -918.708413 - (-539.455551 - 379.288225) = 0.035363 \text{ hartree} \approx 92.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表2 反应物、过渡态和产物的关键原子间键长、焓 H 和吉布斯自由能 G 的计算结果

Species	C1—C2 (Å)	C3—C4 (Å)	C1—C3 (Å)	C2—C4 (Å)	H (hartree)	G (hartree)
R1		2.808			-539.410428	-539.455551
R2	1.336				-379.253023	-379.288225
TS	1.417	2.707	2.185	2.185	-918.651023	-918.708413
P	1.540	2.607	1.570	1.570	-918.701633	-918.758150

5.3 构建反应路径

为了直观地显示反应机理, 通常会给出该反应的势能剖面图。我们将反应物的能量取为零点, 得到反应路径的相对自由能面(图7)。该图用Chemdraw绘制。从图7可以直观地看出, 反应物蒽和马来酸酐生成产物所需活化吉布斯自由能为 $92.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这也表明该转化很容易发生。

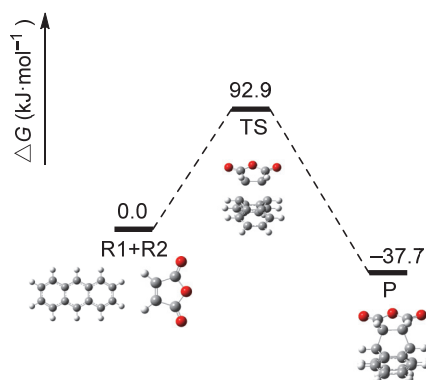


图7 葱和马来酸酐的Diels-Alder反应的势能剖面图

从以上结果我们可以发现,通过B3LYP/6-31G(*d,p*)方法研究,葱与马来酸酐的Diels-Alder反应是协同机理,热力学和动力学研究结果一致。本例中计算出的反应焓 $\Delta H_r \approx -100.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与文献中的实验值 $-95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [11]和 $-93.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [12]基本吻合。反应是放热的,反应活化能较小,反应容易进行。

需要说明的是,在本例中,未引入色散校正项和溶剂效应时,得到的计算结果 $\Delta H_r \approx -56.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与文献中实验结果偏差较大,因此引入色散校正项和溶剂效应对计算结果的准确性有着显著的影响。

6 思考题

- (1) 通过计算结果从反应物分子的前线轨道相互作用来分析该反应。
- (2) 选取有机课程中你感兴趣的有机反应,自己设计反应路径,并根据以上计算实验步骤进行理论验证。

7 实验学时安排

本实验面向化学学院本科生,要求学生具备有机化学的基本知识以及一定的计算机操作技能(学生不需要具备计算化学专业知识)。课时安排为:1课时简要介绍和本实验有关的量子化学计算知识,1课时介绍软件的基本使用方法和实验原理,3课时上机计算、整理数据,总共5课时。课后完成并提交实验报告。

8 结语

计算化学在化学反应研究中有重要作用,科研人员已经可以利用理论计算来对化学反应的结果进行合理解释甚至辅助设计新型催化剂和新反应。随着计算机能力的不断改进和理论计算方法的不断完善,计算化学将会成为有机化学实验室中不可缺少的手段之一。本文采用Gaussian 16程序中的密度泛函方法研究了葱和马来酸酐Diels-Alder反应的机理。此实验侧重于使用计算化学方法引导学生设计反应路径,探究反应机理,不过分追求学生对量子化学原理的深入理解。学生在探究过程中能够获得满足感,促使学生加深对化学学科的理解,提高研究和创新能力。

参 考 文 献

- [1] 王溢磊,李隽. *大学化学*, 2018, 33 (10), 25.
- [2] Diels, O.; Alder, K. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1928, 460, 98.

- [3] 赵华绒, 秦敏锐, 邵东贝, 蔡黄菊, 余利明. 实验技术与管理, **2016**, *33* (10), 204.
- [4] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; *et al.* *Gaussian 16*, Revision A. 03; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
- [5] 许秀芳. 大学化学, **2021**, *36* (2), 1912058.
- [6] 许秀芳. 大学化学, **2016**, *31* (12), 53.
- [7] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623.
- [8] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [9] Francel, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [10] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [11] Kiselev, V. D.; Mavrin, G. V.; Kononov, A. I. *Zh. Org. Khim.* **1982**, *18*, 2505.
- [12] Lenz, T. G.; Hegedus, L. S.; Vaughan, J. D. *Int. J. Energy Res.* **1982**, *6*, 357.