

烃自由基结构、稳定性和烷烃氯代反应选择性的理论研究

卫柏同, 郭今心, 刘希功, 朱荣秀*, 刘磊*

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 碳自由基是有机化学反应中的一类重要活性中间体, 研究不同类型碳自由基的结构及稳定性对阐明有机反应机理及反应选择性具有重要意义。本文运用密度泛函理论, 探讨了碳自由基的结构及稳定性, 旨在帮助学生理解其结构特征及稳定性规律, 并为理解相关反应提供坚实的理论基础。此外, 我们还深入探讨了烷烃氯代反应的选择性, 加强了学生对烷烃自由基取代反应的认识, 使他们更全面地掌握这一主题。

关键词: 自由基; 氯代; 反应选择性; 计算化学

中图分类号: G64; O6

Theoretical Study on the Structure, Stability of Hydrocarbon Free Radicals and Selectivity of Alkane Chlorination Reaction

Baitong Wei, Jinxin Guo, Xigong Liu, Rongxiu Zhu*, Lei Liu*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: Carbon radicals are crucial reactive intermediates in organic chemistry. Investigating the structures and stabilities of various carbon radicals is essential for elucidating organic reaction mechanisms and understanding reaction selectivity. In this study, we utilize density functional theory (DFT) to examine the structural characteristics and stability of different alkyl radicals, providing a strong theoretical basis for comprehending related reactions. This research aims to facilitate students' understanding of the structural features and stability trends of carbon radicals. Furthermore, we delve into the selectivity of alkane chlorination reactions, enhancing students' comprehension of radical substitution reactions in alkanes and offering a more comprehensive understanding of this topic.

Key Words: Free radicals; Chlorination; Reaction selectivity; Computation chemistry

反应机理是有机化学教学中的一项重要内容, 因为它不仅帮助我们理解化学反应的本质, 还指导着合成路径的设计和优化。在这一领域中, 碳自由基、碳正离子、碳负离子和碳卡宾等活性中间体扮演着重要角色。自由基(free radical)是化合物的分子在光热等外界条件下, 共价键发生均裂而形成的具有不成对电子的原子或基团。在书写时, 一般在原子符号或者原子团符号旁边加上一个“·”表示没有成对的电子^[1]。大部分自由基寿命短暂, 不能单独存在, 但它的结构和稳定性对于解释实验现象、揭示反应活性及选择性的来源至关重要。然而, 目前有机化学教材中对碳自由基的结构及稳定性的描述通常较为简略和抽象, 这给学生理解和掌握相关有机化学反应带来了困难。

尽管碳自由基在研究反应机理方面发挥着重要作用, 但其研究也面临着诸多挑战。由于其高度活性以及实验条件的限制, 传统的物理化学方法难以准确捕捉其结构信息, 这使得对其深入理解变

收稿: 2024-06-03; 录用: 2024-08-13; 网络发表: 2024-09-24

*通讯作者, Emails: rxzhu@sdu.edu.cn (朱荣秀); leiliu@sdu.edu.cn (刘磊)

基金资助: 山东省自然科学基金(ZR2023MB072); 山东大学教育教学改革研究项目(2023Y061 和 2024Y123)

得更加复杂。因此，需要借助计算化学方法、时间分辨技术以及其他先进的实验手段来探究自由基的结构和反应性质。

对自由基的深入研究不仅对于理论化学有着重要意义，而且对于指导有机合成的设计和优化、推动新合成方法的发展都具有重要价值^[2-5]。本文采用密度泛函理论结合Gaussian 09计算软件^[6]，选取甲基自由基、乙基自由基、异丙基自由基、叔丁基自由基、烯丙基自由基和苄基自由基为不同类型碳自由基的模型，深入探讨了不同碳自由基的杂化方式、结构特点、稳定性以及烷烃取代反应的选择性。这为我们更好地理解自由基反应提供了重要线索，为有机合成领域的发展提供了新的思路和方法。

1 计算方法

计算使用Gaussian 09程序包^[6]，结构优化和频率分析采用B3LYP^[7]泛函和6-311+G(*d,p*)基组，并结合SMD溶剂化模型^[8]，研究了上述六种烃自由基结构和稳定性以及伯、仲、叔氢被氯代的活性规律。自旋密度和自旋布局分析由Multiwfn (version 3.7)程序^[9]实现，自旋密度等值面由VMD程序^[10]生成。

2 结果与讨论

2.1 自由基的结构

图1给出了甲基自由基(I)、烯丙基自由基(II)、苄基自由基(III)、乙基自由基(IV)、异丙基自由基(V)和叔丁基自由基(VI)等六个自由基的稳定结构及杂化方式。由图1可以看出，甲基自由基、烯丙基自由基和苄基自由基均为平面型，其二面角均为180°，其余三个为扁平的角锥形，它们对应的二面角分别为172.0°，167.7°和156.7°，表明随着中心碳原子上连的烃基增多，自由基偏离平面的程度越大。碳自由基是中心碳原子具有7个电子的缺电子体系，自由基的结构显示了中心碳原子有两种杂化方式：一种是 sp^2 杂化，形成平面型结构(I-III)，单电子占据未杂化的 p 轨道，一种是 sp^3 杂化，呈扁平的角锥型结构(IV-VI)，单电子占据的杂化轨道位于锥顶。

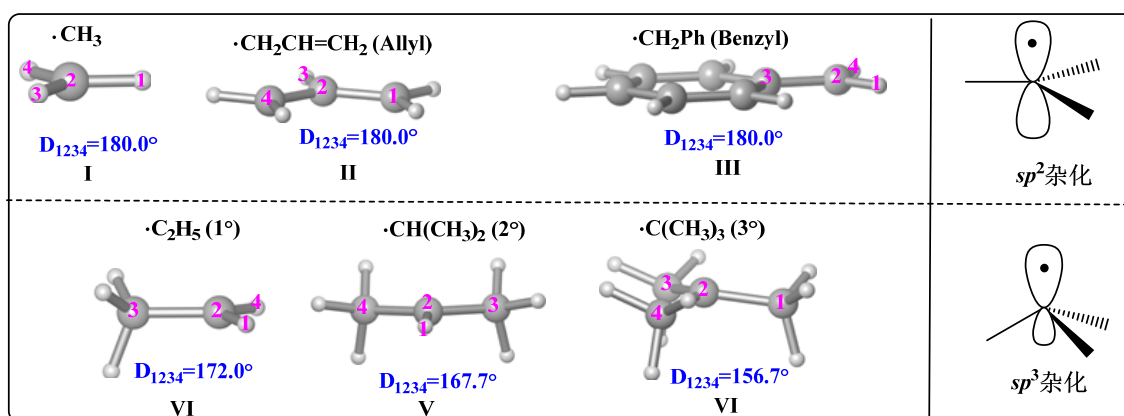


图1 自由基的结构及其杂化方式

玫瑰红色数字代表二面角的原子编号；蓝色字体为二面角

电子版为彩图，下同

2.2 自由基的稳定性分析

教科书^[11-13]中关于烃基自由基的稳定性顺序主要有两种观点：



或



自由基的稳定性可以从两个方面考虑：一是共价键均裂的相对难易程度，通常情况下共价键的解离能越高，自由基越不稳定；二是自由基的结构因素，这些因素包括电子效应、空间效应等。其中，烷基自由基中的超共轭效应对自由基具有一定的稳定作用，且参与超共轭的C-H越多，自由基越稳定；而苄基自由基和烯丙基自由基因存在 $p-\pi$ 共轭效应，二者比烷基自由基更稳定。

烃基自由基的稳定性规律可由相应烃的C-H键解离能(BDE)判断。以乙烷为例，C-H键的第一解离能BDE(C-H)由反应(1)的焓变给出：



$$\text{BDE}(\text{C}-\text{H}) = \Delta_f H_{298}(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3) + \Delta_f H_{298}(\text{H}) - \Delta_f H_{298}(\text{CH}_3\text{CH}_3) \quad (2)$$

表1列出了六种C-H键解离能的计算值与文献值。可以看出理论计算的各C-H键解离能与文献值之间的绝对误差小于3 kcal·mol⁻¹ (1 kcal·mol⁻¹ ≈ 4.184 kJ·mol⁻¹)，并且发现各类C-H键解离能的大小顺序为：



对应的烃自由基的稳定性顺序为：

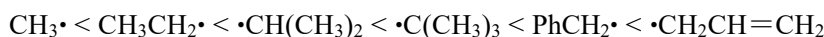


表1 各烃第一解离能(BDE, kcal·mol⁻¹)及对应的自由基分子的稳定化能(RSE, kcal·mol⁻¹)

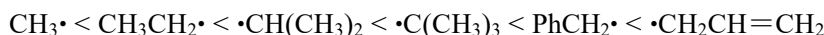
烃分子 ^a	BDE(C-H) ^b	BDE(C-H) ^{c,d}	烃自由基	RSE
H₃C-H	103.4	105.0	·CH ₃	0.0
H-CH₂CH₃	98.9	100.5 ± 0.3	·C ₂ H ₅	-4.4
H-CH(CH₃)₂	95.5	97.4 ± 1	·CH(CH ₃) ₂	-7.9
H-C(CH₃)₃	93.1	95.7 ± 0.7	·C(CH ₃) ₃	-10.3
H-CH₂CH=CH₂	84.5	87 ± 1.1	·CH ₂ CH=CH ₂	-18.9
PhH₂C-H	87.2	89.7 ± 1.2	·CH ₂ Ph	-16.2

^a第一解离能对应的C-H键以红色标出；^b理论计算值；^c来源于键能数据库(iBond 2.0)；^d选取iBond 2.0数据库中最新文献报道的结果

另外，自由基稳定化能(Radical stabilization energy, RSE)也常被用来评价中性碳自由基的热力学稳定性。RSE可以用反应式(3)中298.15 K时的等键反应(isodesmic reactio)的焓变来计算^[12]，其中，R = CH₃CH₂、(CH₃)₂CH、(CH₃)₃C、CH₂=CHCH₂、PhCH₂。它表征烃自由基相对于甲基自由基的相对稳定性，RSE值越负，自由基的热力学稳定程度越高。



计算结果见表1。表中数据进一步验证烃基自由基的稳定性顺序为：



运用自由基的自旋密度和自旋布局我们分析了自由基的稳定性规律。计算的自由基的自旋密度和自旋布局如图2所示。

自由基总的自旋电子数为1.00000；电子自旋密度等值面代表着自由基分子单电子分布情况。从图2可以看出，除了烯丙基自由基的单电子(自旋密度等值面)平均分配在两个末端碳上之外，其他五个自由基的单电子主要集中在中心碳原子上，且自由基中心碳原子上都有一个高的正自旋密度值。对烷基自由基，随着甲基取代基的增多，C中心的自旋密度依次降低，表明单电子占据的轨道和 $\sigma_{\text{C-H}}$ 键之间的超共轭效应使得单电子部分离域， $\sigma_{\text{C-H}}$ 键越多，电子离域程度越大，自由基越稳定。因而有如下的自由基稳定性顺序：



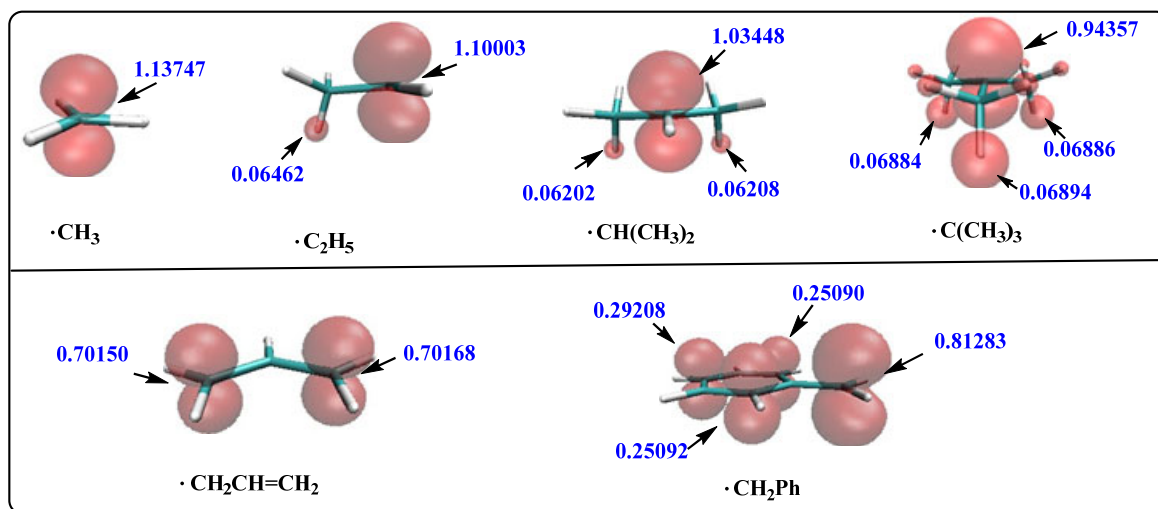


图2 自旋密度分布及自旋布局(图中蓝色数字)

对于烯丙基和苄基自由基，由于 p - π 共轭效应，单电子的离域性更好，因而二者的稳定性更高。烯丙基自由基中心碳原子上的自旋布局比苄基自由基更低(0.70168/0.70150 vs. 0.81283)，因而烯丙基自由基更稳定。

3 烷烃氯代反应选择性

自由基链反应一般分为三个阶段：链引发、链增长和链终止。基础有机化学教材^[10]以甲烷氯代为例详细阐述了甲烷氯代反应的机理，给出了氯自由基与甲烷反应的势能变化图，见图3。

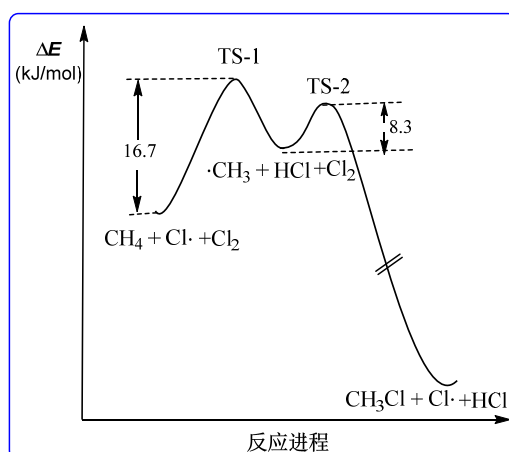
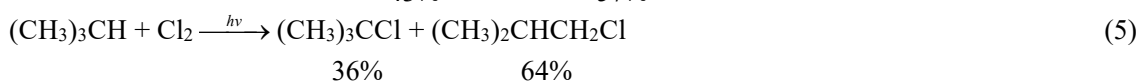
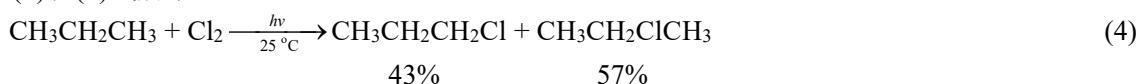


图3 氯自由基与甲烷反应的势能变化图

可以看出，氯自由基攫取氢的过程是链增长阶段的决速步，也是决定反应选择性的关键步骤。有机化学教材往往以丙烷和叔丁烷氯代反应的选择性来阐述不同类型的氢原子与氯原子反应的活性顺序，如(4)和(5)式所示。



我们选择(4)和(5)式所示的两个反应中氯自由基攫取氢的过程为模型反应,运用量子化学的计算方法对氯自由基攫取丙烷和叔丁烷中不同类型氢的难易进行研究,计算结果示于图4。将烷烃与氯自由基形成的初始络合物设置为参考点,红色、黑色和蓝色路径分别描述伯氢、仲氢和叔氢被攫取的过程。

显然,氯自由基攫取叔氢最容易,几乎没有势垒,攫取仲氢也很容易,仅需要3.2 kJ·mol⁻¹的活化能,攫取伯氢相对较难,其中攫取丙烷上伯氢需要的活化能为24.7 kJ·mol⁻¹,攫取叔丁烷上的伯氢需要的活化能为36.0 kJ·mol⁻¹,在室温下是容易达到的。从图中还可以看出氯自由基攫取氢的过渡态为后过渡态,其结构及能量与其对应的后中间体相近。

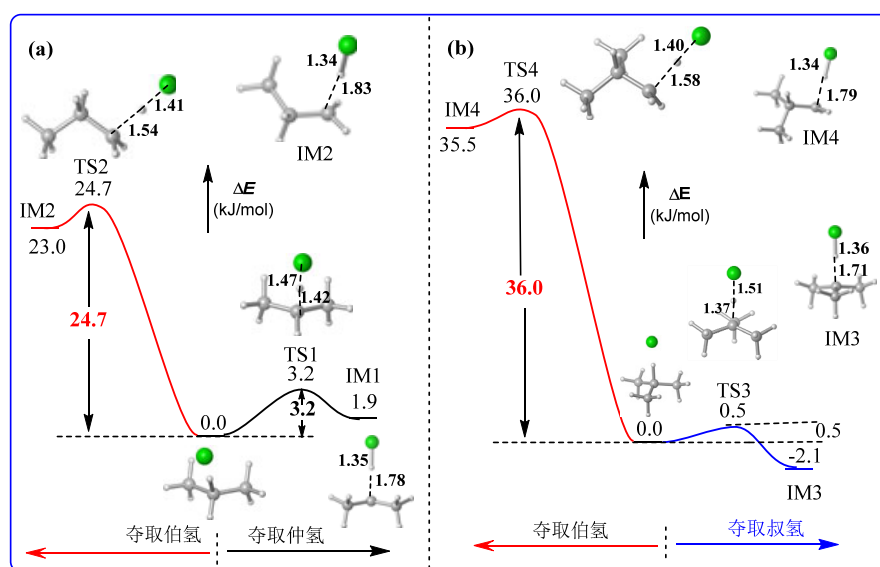


图4 烷烃与氯气反应的势能剖面图(键长: Å)

(a) 丙烷; (b) 叔丁烷

图5以TS1为例给出了自旋密度沿IRC的变化曲线。从图中可以看出,体系的总自旋密度为1;在过渡态之前Cl原子总自旋密度在0.5–0.6之间,表明Cl原子与丙烷形成络合物时发生了电子的转移;H原子总自旋密度趋近0;在过渡态附近由于Cl–H键长逐渐缩短,Cl原子总自旋密度逐渐变小,C原

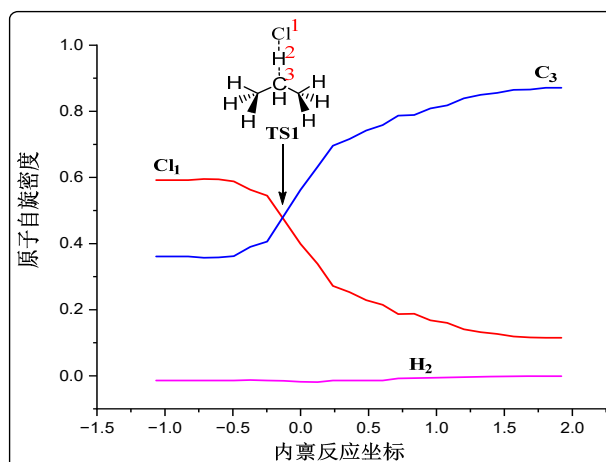
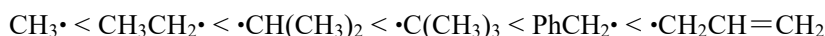


图5 攫取氢的过程中原子自旋密度随内禀反应坐标(IRC)的变化

予总自旋密度逐渐增大；在过渡态之后，Cl与H的电子自旋配对，Cl原子总自旋密度趋于0，C原子总自旋密度趋于1。

4 结语

本文运用计算化学方法，深入探讨了不同类型碳自由基的结构、稳定性，以及烷烃氯代反应的选择性。我们详细描述了不同类型烷基自由基的结构特征和中心碳原子的杂化方式，并提供了理解烷烃氯代反应选择性的量化信息。另外通过计算C—H键离解能、自由基稳定化能以及分析自由基的自旋密度和自旋布局，我们得出气相条件下六种烃自由基的稳定性顺序为：



我们的计算结果不仅有助于学生理解自由基的结构和稳定性规律，还能够预测烷烃自由基取代反应的活性和选择性。这项研究为学生提供了重要的有机化学教育资源，对加强学生对关键有机化学概念的理解、提高学习效果具有一定意义。

参 考 文 献

- [1] 高松, 王剑波. 化学大辞典. 第1版. 北京: 科学出版社, 2017: 192.
- [2] 陈帅, 顾成奕涵, 朱成建, 谢劲. 大学化学, **2022**, *37* (7), 2110063.
- [3] 孙翠红, 许保恩, 刘迎, 杨静, 吕立强. 大学化学, **2024**, *39* (1), 320.
- [4] 洪冉, 徐绘, 张庆云, 陈张浩, 吕占傲, 张宗瑞, 宋珍霞, 杨晓凡, 唐海, 徐大勇, 等. 大学化学, **2022**, *37* (4), 2110037.
- [5] 邵振忠, 陈焕萍. 大学化学, **1997**, *12* (4), 19.
- [6] 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.; Nakatsujii, H.; *et al.* *Gaussian 09*, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2010.
- [7] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [8] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.
- [9] Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.
- [10] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33.
- [11] 王彦广, 吕萍, 傅春玲, 马成. 有机化学. 第4版. 北京: 化学工业出版社, 2022: 129.
- [12] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 122–123.
- [13] 潘祖仁. 高分子化学. 第5版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 72.