

轨道去除方法及其应用*

莫亦荣 林梦海 吴 玮 张乾二

(厦门大学化学系物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

P. v. R. Schleyer

(Computer Chemie Centrum, Institut für Organische Chemie, Universität Erlanger-Nürnberg,
Henkstrasse 42, D-91054 Erlangen, Germany)

摘要 介绍了能对正碳离子及硼烷化合物中的电子离域现象作定量研究和分析的轨道去除方法. 一般的分子轨道方法能得到电子离域体系的波函数, 而轨道去除方法则能得到电子离域效应被湮灭之后的假想定域体系的波函数. 通过对两者的对比分析, 可定量而又清晰地了解分子内的电子离域是如何影响分子结构、能量及其他分子性质的. 具体讨论了正碳离子中烷基的超共轭现象和三卤化硼的 Lewis 酸性. 结果表明, 轨道去除方法可非常有效地解释一些传统的化学问题.

关键词 电子离域 轨道去除方法 碳正离子 三卤化硼

分子内的电子离域(如共轭、超共轭)效应对分子的结构、性质和反应性能均有重要影响. 事实上, 早期的化学理论如共振论、Hückel 理论和 PPP 理论等都是建立在电子离域最显著的 π 共轭体系之上的. 虽然这些理论是定性或半定量的, 但它们对分子结构和性能的描述非常直观, 且物理意义非常清晰. 在分子轨道从头算方法已成为量子化学主流的今天, 如何对传统的化学概念进行定量的检验和阐述是一个颇具挑战性的课题. 由于一方面实验数据缺乏, 另一方面理论上分子轨道一般是对所有基函数展开, 即分子轨道是离域的, 因此, 迄今与分子内电子离域现象有关的研究工作虽然很多, 但直接对电子离域与分子能量和结构之间的关系进行从头算研究的工作还很少. Reed 等人^[1]曾提出过一个一般性的自然键轨道(NBO)方法, 并已植入 Gaussian 及 GAMESS 等系列程序. 但这一方法由于无法对参考态(即 Lewis 结构)进行电子松弛, 所以会大大高估电子离域能. 最近 Reindl 等人^[2]亦试图在分子力学方法中引入共轭或超共轭作用项, 但由于这些作用项需事先选定, 因此选择的标准就成了一个问题. 显然, 价键理论是最适合研究电子离域现象的. 近年来, 我们采用价键理论中的键表酉群方法^[3]对此问题进行了一系列研究^[4~6], 取得了很好的结果. 但是, 由于从头算价键理论在计算上的困难, 目前尚只能用于很小的体系. 本文引入了轨道去除方法(orbital deletion procedure, 简称 ODP)^[7~9], 该方法能在分子轨道理论框架内, 定量研究正碳离子及硼烷化

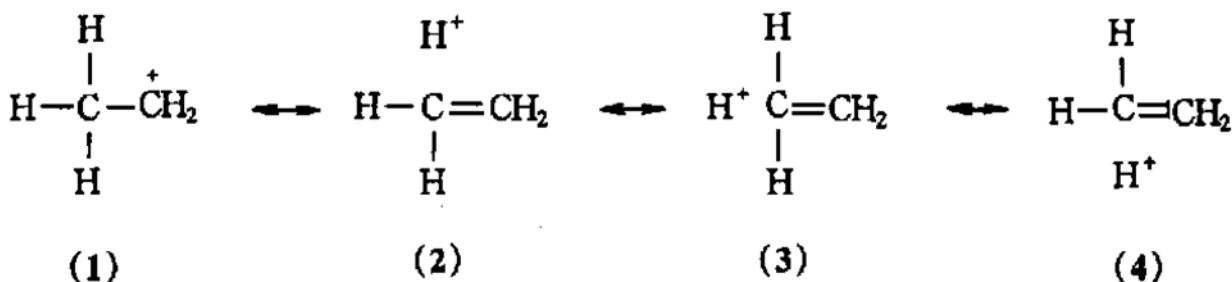
1998-04-08 收稿, 1998-07-28 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 29803006, 29892166)、福建省自然科学基金(批准号: B9810003)及高等学校博士点专项科研基金资助项目

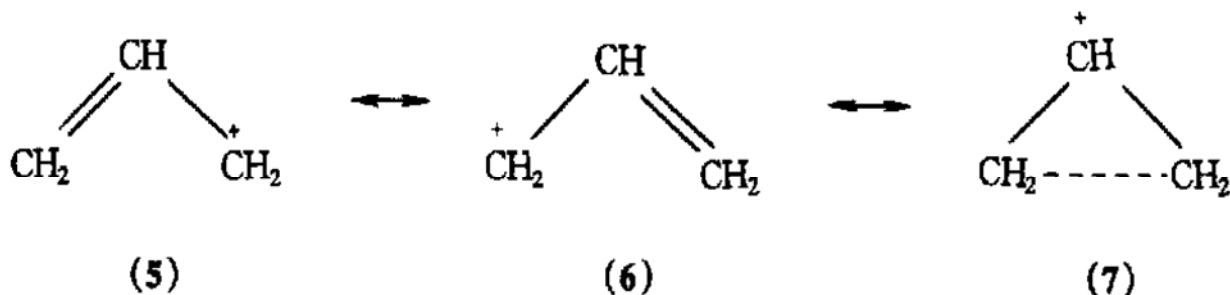
合物中电子共轭或超共轭效应. 我们将采用此方法对碳正离子的稳定性次序及三卤化硼的 Lewis 酸性次序给予一个定量的说明.

1 轨道去除方法

在碳正离子及硼烷化合物中, 均存在着一个缺电子中心. 邻近原子上的电子向这一缺电子中心的部分转移便形成了分子中的共轭或超共轭现象. 如以乙烷基正离子为例, 按 Pauling 共振论, 这一分子可用下面 4 个共振结构来描述:



其中共振结构(1)的正电中心碳原子上的 π 原子轨道是全空的, 而分子中的超共轭效应可理解为 3 个无键共振结构(2)~(4)对共振结构(1)的微扰. 又如丙烯基正离子可用下面 3 个共振结构来描述:



其中(5)和(6)是等价的. 一般地, 电子离域能(对乙烷基正离子而言是超共轭能, 而对丙烯基正离子而言则是共轭能)定义为离域分子(其波函数由所有可能的共振结构相互作用得到)与最稳定的共振结构(对乙烷基正离子和丙烯基正离子分别是结构(1)和(5)或(6))能量之差^[4~6]. 由于分子轨道理论中每个分子轨道均是离域的, 所以 Hartree-Fock (HF) 波函数实际上对应于一个离域分子. 现在的问题是如何得到其参考态即最稳定的共振结构波函数. 我们注意到在碳正离子及硼烷化合物中, 最稳定的共振结构如(1)和(5)或(6)中正电中心碳原子或硼原子上有一个 π 原子轨道是全空的. 因此至少在 HF 级别上可通过将这个空的 π 原子轨道先行去除, 再对剩余的原子轨道进行自洽场计算. 如此, 即可得到参考的定域结构及其波函数. ODP 方法可简单地并入 Gaussian-94 程序^[10]中. 具体操作是将所要去除的原子轨道赋以一个极高的能量(如 10^5 a. u.) 及限定这些原子轨道与其他所有的原子轨道正交. 这样, 由于这几个所要去除的原子轨道能量太高, 最终在占据分子轨道中它们的贡献将为零. ODP 方法在理论上与限制空间轨道变分(constrained space orbital variation, 简称 CSOV)方法^[11~13]类似, 但 CSOV 方法一般应用于对全部 d 轨道或 f 轨道分量的去除, 而在我们所研究的对象中, 全部去除某一亚层的分量将导致错误的结果. 同时, 由于将 ODP 方法直接并入了 Gaussian-94 程序, 甚至可对定域结构进行优化.

2 轨道去除方法的应用

2.1 碳正离子的稳定性比较

由 Olah 等人^[14]发展起来的碳正离子化学已成为有机化学的一个重要分支,而实验上也早已证实碳正离子可稳定存在于强酸介质中.碳正离子的稳定性可大致估计为:

叔碳正离子 > 烯丙基正离子 > 仲碳正离子 > 伯碳正离子 > 甲基正离子

这一顺序表明,连接在缺电碳原子上的烷基数目愈多,则体系愈稳定.由于在带电体系中电荷分布越平均,体系越稳定,故对上述稳定性次序的一个合理解释是烷基是一个给电子基团.在伯、仲、叔碳正离子中缺电子碳原子上的空 π 原子轨道与邻近的烷基之间通过超共轭效应使碳正离子稳定,而在甲基正离子中不存在类似的电子离域作用,所以最不稳定.在烯丙基正离子中,则存在共轭效应,其作用可用一个三中心双电子大 π 键来描述.为定量检验碳正离子中的电子离域效应,我们采用 6-311G^{**} (6D) 基组对乙基正离子(C_2H_5^+)、异丙基正离子(C_3H_7^+)、叔丁基正离子(C_4H_9^+)及丙烯基正离子(C_3H_5^+)分别进行了 HF 和 ODP 计算.在 ODP 计算中,去除了正电中心 C1(见图 1)上的 π 对称性的基函数.优化计算得到的离域(定域)结构参数见图 1,表 1 则列出了这些结构的总能量和离域能.图 1 和表 1 中亦给出了甲基正离子的结果以作对比.很显然,甲基正离子的 HF 计算和 ODP 计算结果是等同的.

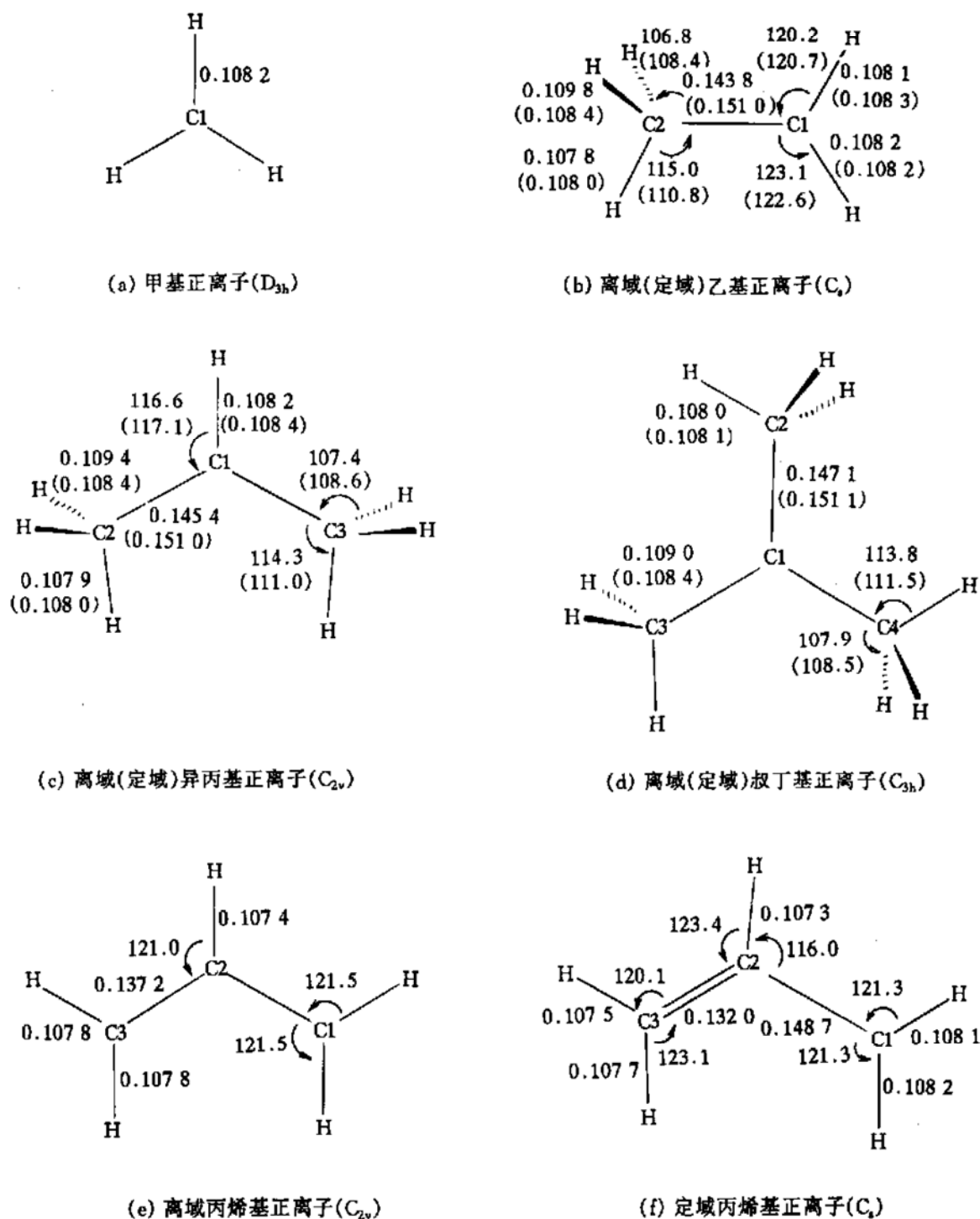
表 1 碳正离子的能量及其电子离域能

体系	$E(\text{HF})^{\text{a)}} (\text{a. u.})$	$E(\text{ODP})^{\text{a)}} (\text{a. u.})$	离域能 ^{b)} / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CH_3^+	- 39. 243 69 (0. 033 06)	- 39. 243 69 (0. 033 06)	- 00. 0 (- 00. 0)
C_2H_5^+	- 78. 332 56 (0. 063 23)	- 78. 311 99 (0. 067 76)	- 54. 0 (- 64. 4)
C_3H_7^+	- 117. 412 81 (0. 093 17)	- 117. 378 04 (0. 096 70)	- 91. 2 (- 99. 6)
C_4H_9^+	- 156. 484 04 (0. 123 16)	- 156. 442 58 (0. 126 21)	- 108. 8 (- 115. 9)
C_3H_5^+	- 116. 221 21 (0. 072 34)	- 116. 162 60 (0. 073 63)	- 154. 0 (- 156. 9)

a) 括号内为零点能

b) 括号内数据已经零点能校正,其中零点能折合系数为 0. 89,参见文献[15]

我们先来看超共轭效应对碳正离子结构的影响.从图 1 所示的优化结构(b)~(d)可明显发现,在碳正离子中,与正电中心相连的甲基结构将发生畸变,参与超共轭作用的 C—H 键长在伸长的同时亦向正电中心倾斜,以便更有效地与空 π 原子轨道重叠而减少体系能量.在纸面上的 C—H 键虽因对称性关系不可能参与超共轭作用,但因另两个 C—H 靠向正电中心而被迫远离正电中心.甲基的畸变随着与正电中心相连的甲基数目的增加而变小,表明超共轭效应并不与甲基数目成简单的正比关系.这一点可进一步从甲基与正电中心碳原子之间的 $\text{Csp}^3\text{—Csp}^2$ 键长更显著地体现出.事实上,受超共轭作用影响最大的结构参数即是这个 $\text{Csp}^3\text{—Csp}^2$ 键长.由于超共轭作用是一种吸引作用, $\text{Csp}^3\text{—Csp}^2$ 键将会明显缩短.如在 C_2H_5^+ , C_3H_7^+ 和 C_4H_9^+ 中将分别缩短 0. 007 2, 0. 005 6 和 0. 004 0 nm. 特别值得指出的是,在这 3 个体系中,若无超共轭效应, $\text{Csp}^3\text{—Csp}^2$ 键长将是相同的,均为 0. 151 0 nm,这个值即为 $\text{Csp}^3\text{—Csp}^2$ 单键键长. ODP 方法对上述 3 个体系计算的一致性证明了该方法的有效性和可靠性.在烯丙基正离子中, π 电子的共轭将使 2 个 C—C 键均等.但当 C1 上的 π 原子轨道被去除时,2 个 π 电子将被严格地局限在 C2 与 C3 原子之间,形成一个纯的双键,其键长(0. 132 0 nm)将几乎等同于乙烯分子中的 C—C 键长(0. 131 6 nm). 另一方面, C1—C2 键长(0. 148 7

图1 $6-311G^{**}$ (6D) 优化得到的离域(或定域)分子的几何结构键长单位为 nm, 键角单位为($^{\circ}$)

nm) 则是纯 Csp^2-Csp^2 单键键长, 这个数值比我们原先在定域 1,3-丁二烯中采用价键方法优化得到的 Csp^2-Csp^2 单键键长(0.1508 nm) 短得多^[6]. 其原因应是正电荷与邻近的 π 电子的静电吸引作用.

从能量的角度分析, 由甲基正离子到叔丁烷基正离子, 每连接一个甲基到正电碳原子上, 电子离域能将增加 -64.4, -35.2 和 -16.3 kJ/mol, 再次证明超共轭效应并不与烷基数目成正比. 但是, 我们的计算确实证明了烷基的给电子能力, 而碳正离子的稳定性亦以甲基正离子、伯碳正离子、仲碳正离子和叔碳正离子次序依此增加. 由表 1 可见, 烯丙基正离子中的电子离

域能最大, 理应最稳定. 然而, 需要指出的是, 电子离域能反映的是电子结构对体系稳定性的影响而未涉及体系的立体效应. 我们认为, 实验上所发现的叔碳正离子较烯丙基正离子稳定的原因就在于立体效应. 3 个烷基与正电碳原子相连将使亲核分子如吡啶等难以接近正电中心, 换言之, 将稳定叔碳正离子.

目前实验上^[16]人们认为振动光谱的频率和强度能给出超共轭现象存在的直接而清晰的证据. 为此, 我们以乙烷基正离子为例比较分析了其对应的离域和定域结构的振动光谱. 表 2 列出了甲基上的 3 个 C—H 键拉伸振动的频率和强度.

表 2 离域(定域) CH_3CH_2^+ 中甲基的 C—H 键拉伸振动频率(ν)和强度(I)^{a)}

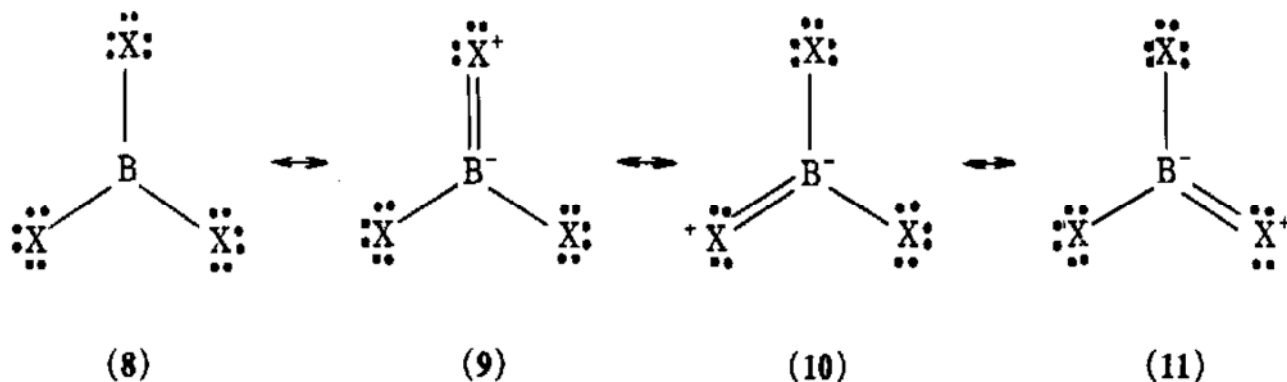
	Symm	ν/cm^{-1}	$I/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	振动模式
ν_1	a'	3 085 (3 200)	84.1 (2.0)	甲基上 3 个 C—H 键对称拉伸
ν_2	a''	3 116 (3 285)	29.9 (1.4)	纸面外 2 个 C—H 键反对称拉伸
ν_3	a'	3 325 (3 314)	4.4 (1.0)	主要为纸面上的 C—H 键拉伸

a) 采用 6-311G** (6D) 基组, 括号内数据对应于 ODP 计算结果

从表 2 可容易看出, 由于纸面外 2 个 C—H 键与正电碳原子上的空 π 原子轨道发生超共轭作用, 导致这 2 个 C—H 键上 σ 电子的部分转移和键强度的削弱, 并使 ν_1 和 ν_2 的振动频率降低, 而 ν_1 和 ν_2 所对应的振动强度大大提高. 另一方面, 由于纸面上的 C—H 键不参与超共轭作用, ν_3 在离域结构或定域结构中的振动频率和振动强度相近.

2.2 三卤化硼的 Lewis 酸性比较

由于硼原子的缺电子性, 三卤化硼 BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 是典型的 Lewis 酸, 其结构可用下面 4 个共振结构来描述:



如果单从电负性角度看, 由于原子电负性按 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ 次序递减, 我们似乎预计三卤化硼的 Lewis 酸性应是 $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$. 但实验却得出了一个相反的结论. 如 BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 与吡啶在硝基苯溶液中的生成热 (25°C) 分别为 -104.6 , -128.9 , -133.9 kJ/mol ^[17]. 采用 6-311G** (6D) 基组对三卤化硼分别进行了 HF 和 ODP 计算, 后者计算对应于最稳定的共振结构 (8). 结果列于表 3.

计算表明 BF_3 分子内的电子共振能最大, BCl_3 次之, BBr_3 再次之. 这一结果与实验数据完全符合. ODP 优化也得到了 B—X 的单键键长. 由于 π 电子的共振, B—X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 键长将分别缩短 0.0024 , 0.0043 和 0.0045 nm . 虽然 F 的电负性最大, 但其 π 原子轨道与硼上的 π 原子轨道之间的有效重叠最大, 能量差最小, 按微扰理论可判断从氟原子至硼原子的电子传递程度将最强, 从而使 BF_3 的 Lewis 酸性最小.

表 3 离域(定域)三卤化硼的结构、总能量及共振能

	离域分子		定域分子		共振能 ^{b)} / kJ•mol ⁻¹
	R_{BX}	$E(\text{HF})^{\text{a)}} (\text{a. u.})$	R_{BX}	$E(\text{HF})^{\text{a)}} (\text{a. u.})$	
BF ₃	1.297	- 323.280 21 (0.013 191)	1.321	- 323.204 45 (0.012 28)	- 198.7 (- 196.6)
BCl ₃	1.748	- 1 403.336 14 (0.007 99)	1.791	- 1 403.277 25 (0.012 28)	- 154.8 (- 154.0)
BBr ₃	1.914	- 7 741.911 46 (0.006 21)	1.959	- 7 741.863 36 (0.005 95)	- 126.4 (- 125.9)

a) 与 b) 说明同表 1

3 讨论

ODP 方法能在从头算水平上定量研究电子离域效应对正碳离子及硼烷化合物的结构和性能的影响, 从而对一些传统的化学概念进行定量的分析和考证. 我们对碳正离子的稳定性次序及三卤化硼 Lewis 酸性次序的计算分析表明, ODP 方法是一个研究电子离域效应的简单而有效的方法. 值得一提的是, ODP 方法的应用范围仍很局限, 如无法对烯丙基负离子进行分析, 因为此时 C1 上 π 原子轨道有 2 个电子占据着. 同理, ODP 方法也无法讨论化学中很重要的负超共轭现象.

致谢 作者感谢吉林大学计算化学国家重点实验室对本工作的支持.

参 考 文 献

- 1 Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F. Intermolecular interaction from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem Rev*, 1988, 88(6): 899~ 926
- 2 Reindl B, Clark T, Schleyer P v R. A new method for empirical force field calculations on localized and delocalized carbocations. *J Comput Chem*, 1996, 17(12): 1 406~ 1 430
- 3 Zhang Q, Li X. Bonded tableau method for many-electron systems. *J Mol Struct*, 1989, 198: 413~ 425
- 4 Mo Y, Wu W, Zhang Q. Theoretical resonance energies of benzene, cyclobutadiene and butadiene. *J Phys Chem*, 1994, 98(40): 10 048~ 10 053
- 5 Mo Y, Lin Z, Wu W, et al. Delocalization in the allyl cation, radical and anion. *J Phys Chem*, 1996, 100(16): 6 469~ 6 474
- 6 Mo Y, Lin Z, Wu W, et al. Bond-distorted orbitals and effects of hybridization and resonance on C—C bond lengths. *J Phys Chem*, 1996, 100(28): 11 569~ 11 572
- 7 Mo Y, Lin Z. Theoretical study of conjugation, hyperconjugation, and steric effect in B₂D₄ (D= H, F, OH, NH₂, and CH₃). *J Chem Phys*, 1996, 105(3): 1 046~ 1 051
- 8 Jiao H, Schleyer P v R, Mo Y, et al. Magnetic evidence for the aromaticity and antiaromaticity of charged fluorenyl, indenyl and cyclopentadienyl systems. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(30): 7 075~ 7 083
- 9 Mo Y, Schleyer P v R, Jiao H, et al. Quantitative evaluation of hyperconjugation in the cyclopropylcarbinyl cation and in cyclopropylborane. *Chem Phys Lett*, 1997, 280: 439~ 443
- 10 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 94 Revision B. 3. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1995
- 11 Bagus P S, Hermann K, Bauschlier C W. A new analysis of charge transfer and polarization for ligand-metal bonding: Model studies of Al₄CO and Al₄NH₃. *J Chem Phys*, 1984, 80(9): 4 378~ 4 386
- 12 Blyholder G, Lawless M. An energy criterion for determining d orbital contribution to adsorbate bonding to a transition metal: CO/Fe₁₂. *Theor Chim Acta*, 1990, 77(1): 17~ 28

- 13 黎乐民. $[\text{Nd}(\text{SSCNH}_2)_4]^-$ 的电子结构: 一种有机硫配位镧系络合物的模型阴离子. 物理化学学报, 1992, 8(1): 10~ 17
- 14 Olah G A, Schleyer P v R, eds. Carbonium Ions. New York: Plenum Press, 1968
- 15 Hehre W, Radom L, Schleyer P v R, et al. *Ab Initio* Molecular Orbital Theory. New York: Wiley, 1986
- 16 Hernandez V, Castiglioni C, Zerbi G. Hyperconjugation from infrared intensities: The case of methyl acetate and of its selectively deuterated derivatives. J Mol Struct, 1994, 324: 189~ 198
- 17 Brown H C, Holmes R R. The heats of reaction of pyridine and nitrobenzene with boron trifluoride, trichloride and tribromide: The relative acceptor properties of the boron halides. J Am Chem Soc, 1956, 78(10): 2 173~ 2 176