

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520130153879

UDC_____

廈門大學

博 士 学 位 论 文

分子内相互作用的理论研究

Theoretical Study of Intramolecular Interactions

张怀玉

指导教师姓名: 吴 玮 教授

莫亦荣 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2017 年 3 月

论文答辩时间: 2017 年 3 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2017年3月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

| | |
|---|-----|
| 摘要 | VII |
| Abstract..... | IX |
| 第一章 绪论 | 1 |
| 1.1 研究背景..... | 1 |
| 1.1.1 分子内排斥作用 | 1 |
| 1.1.2 乙烯激发态计算 | 4 |
| 1.2 理论和计算方法..... | 5 |
| 1.2.1 价键自洽场 (VBSCF) 方法..... | 5 |
| 1.2.2 呼吸轨道价键(BOVB)方法..... | 7 |
| 1.2.3 块定域化波函数(BLW)方法..... | 8 |
| 1.2.4 厦门价键(XMVB)程序..... | 9 |
| 参考文献 | 11 |
| 第二章 多重键张力 | 18 |
| 2.1 前言..... | 18 |
| 2.2 计算方法与细节..... | 20 |
| 2.3 结果与讨论..... | 21 |
| 2.3.1 多重键张力的尺寸 | 21 |
| 2.3.2 π - π 排斥的指标 | 22 |
| 2.3.3 丁二烯 (1), 丁二炔 (2), 丁二酮 (3), 乙二腈 (4) 中的共振和排斥..... | 23 |
| 2.4 结论..... | 26 |
| 参考文献 | 28 |
| 第三章 单取代苯中的电子共轭和 π - π 排斥 | 32 |
| 3.1 引言..... | 32 |
| 3.2 计算方法与细节..... | 34 |

| | |
|-------------------------------|-----------|
| 3.3 结果和讨论 | 34 |
| 3.3.1 DFT计算..... | 34 |
| 3.3.2 BLW计算..... | 35 |
| 3.3.3 苯胺和硝基苯中C-N键长差异的原因..... | 38 |
| 3.4 结论 | 41 |
| 参考文献..... | 42 |
| 第四章 质子化咪唑分子的互变异构 | 48 |
| 4.1 前言 | 48 |
| 4.2 计算方法与细节 | 50 |
| 4.3 结果与讨论 | 51 |
| 4.3.1 取代基效应..... | 51 |
| 4.3.2 溶剂效应及反应机理..... | 57 |
| 4.3.3 质子效应..... | 60 |
| 4.4 结论 | 60 |
| 参考文献..... | 62 |
| 第五章 邻位孤对效应的理论研究 | 66 |
| 5.1 前言 | 66 |
| 5.2 计算方法与细节 | 68 |
| 5.3 结果和讨论 | 70 |
| 5.3.1 电子离域的影响..... | 70 |
| 5.3.2 孤电子对排斥作用..... | 72 |
| 5.3.3 空间效应..... | 74 |
| 5.4 结论 | 75 |
| 参考文献..... | 76 |
| 第六章 乙烯的V激发态 | 81 |
| 6.1 前言 | 81 |

| | |
|----------------------------|------------|
| 6.2 计算方法与细节 | 84 |
| 6.2.1 价键波函数 | 84 |
| 6.2.2 从头算价键计算方法 | 85 |
| 6.2.3 价键结构 | 85 |
| 6.3 结果和讨论 | 88 |
| 6.3.1 (2,2) 活性空间的VB计算..... | 88 |
| 6.3.2 (4,4) 活性空间的VB计算..... | 93 |
| 6.4 结论 | 96 |
| 参考文献 | 98 |
| 总结与展望 | 101 |
| 参考文献 | 102 |
| 博士在读期间发表论文 | 103 |
| 致谢 | 104 |

CONTENTS

| | |
|--|-----------|
| Abstract | IX |
| Chapter 1 Introduction | 1 |
| 1.1 Research Background | 1 |
| 1.1.1 Intramolecular Repulsion..... | 1 |
| 1.1.2 The Excited State of Ethylene..... | 4 |
| 1.2 Theory and Computational Methodologies | 5 |
| 1.2.1 Valence Bond Self-Consistent Field (VBSCF) Method..... | 5 |
| 1.2.2 Breathing-Orbital VB (BOVB) Method..... | 7 |
| 1.2.3 Block-Localized Wavefunction (BLW) Method..... | 8 |
| 1.2.4 XMVB Program..... | 9 |
| References..... | 11 |
| Chapter 2 Intramolecular Multi-Bond Strain | 18 |
| 2.1 Introduction | 18 |
| 2.2 Computational Methodologies | 20 |
| 2.3 Results and Discussion | 21 |
| 2.3.1 Estimation of the Repulsive interaction..... | 21 |
| 2.3.2 Indicators of the π - π repulsion..... | 22 |
| 2.3.3 Conjugation and Repulsion in Butadiene, Butadiyne, Cyanogen and α -dicarbonyl | 23 |
| 2.4 Conclusion | 26 |
| References..... | 28 |
| Chapter 3 Electron conjugation versus π-π repulsion in substituted benzenes | 32 |
| 3.1 Introduction | 32 |
| 3.2 Computational Methodologies | 34 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3 Results and Discussion | 34 |
| 3.3.1 DFT Computations..... | 34 |
| 3.3.2 BLW Computations..... | 35 |
| 3.3.3 Cause of the Difference of C–N Bonds in Aniline and Nitrobenzene..... | 38 |
| 3.4 Conclusion | 41 |
| References..... | 42 |
| Chapter 4 Tautomerism of Protonated Imidazoles | 48 |
| 4.1 Introduction | 48 |
| 4.2 Computational Methodologies | 50 |
| 4.3 Results and Discussion | 51 |
| 4.3.1 The Substituent Effect..... | 51 |
| 4.3.2 The Mechanisms and Solvent effect..... | 57 |
| 4.3.3 H ⁺ Effect..... | 60 |
| 4.4 Conclusion | 60 |
| References..... | 62 |
| Chapter 5 Adjacent Lone Pair (ALP) Effect | 66 |
| 5.1 Introduction | 66 |
| 5.2 Computational Methodologies | 68 |
| 5.3 Results and Discussion | 70 |
| 5.3.1 The Impact of Electron Delocalization..... | 70 |
| 5.3.2 Lone pair- Lone pair Repulsion | 72 |
| 5.3.3 The Steric Effect..... | 74 |
| 5.4 Conclusion | 75 |
| References..... | 76 |
| Chapter 6 The V State of Ethylene | 81 |
| 6.1 Introduction | 81 |

| | |
|--|------------|
| 6.2 Computational Methodologies | 84 |
| 6.2.1 The VB Wave Function..... | 84 |
| 6.2.2 The VB Methods..... | 85 |
| 6.2.3 The VB Structures Set..... | 85 |
| 6.3 Results and Discussion | 88 |
| 6.3.1 VB Calculations in the (2, 2) Space..... | 88 |
| 6.3.2 VB Calculations in the (4, 4) Space..... | 93 |
| 6.4 Conclusion | 96 |
| References..... | 98 |
| Summary and Prospect | 101 |
| References..... | 102 |
| Publications | 103 |
| Acknowledgments | 104 |

摘要

分子张力或者分子内排斥对于解释分子构象、分子的弯曲振动、分子的化学反应等很多实验现象有着非常重要作用。但是,相比对分子间相互作用的研究,目前对于分子内排斥作用的研究还较少。分子内的轨道排斥作用如 σ - σ 轨道排斥和孤对-孤对排斥为大家所普遍认知,但其他的轨道排斥,如 π - π 轨道排斥、孤对- π 排斥并未被大家所意识到。价键方法作为重要的多组态量子化学计算方法,凭借其清晰的物理图像以及与经典化学概念相吻合的特征,在揭示化学键的本质方面有着无可比拟的优越性。在本论文的研究中,我们主要应用价键方法最简单的变体,块定域化波函数(BLW)方法,对一些涉及分子内排斥和共振的化学问题进行详细的研究。另外,近几年Hiberty等提出的BOVB方法在确保价键波函数紧凑同时提高计算精度。本论文最后一章将采用BOVB方法对乙烯激发态的本质问题进行研究。以下是各章工作简介:

第一章简要介绍本论文所包含的两个研究方向(分子内排斥作用和激发态计算)的研究背景以及本论文将应用的理论计算方法。

第二章,为解释Rogers等提出的1,3-丁二炔中不存在共轭稳定化效应甚至共轭作用在2,3-丁二酮和氰中起到的去稳定化作用,我们提出了多重键张力

(multi-bond strain)的概念。多重键张力首次强调了共轭体系中,除了电子共轭效应以外的另一个重要电子效应: π - π 排斥。在这一章中,我们通过计算 B_4H_2 的不同电子态发现, B_4H_2 中的 π - π 排斥甚至比 B_2H_4 中的 σ - σ 排斥更显著。

第三章进一步阐述多重键张力的存在。本章我们利用BLW和DFT方法进一步阐明 π - π 排斥在硝基苯中的重要作用,并采用基于电子密度以及其约化梯度的非共价相互作用方法(Noncovalent Interactions, NCI)来图形化这一非共价相互作用。在这一章中,我们成功阐明了, π - π 排斥是硝基苯中C-N键长比苯胺中C-N键长更长、 N_2O_4 中存在长而弱的N-N键的原因。

第四章我们利用BLW方法和DFT方法来研究取代基上的孤对电子或者 π 电子与咪唑环上 π 电子之间的排斥、共振作用对1H-咪唑离子-4H-咪唑离子互变异构的影响。共振能和HOMA(Harmonic Oscillator Model of Aromaticity)的计算结果表明,供电子取代基一方面与4H-咪唑环有较大的共振作用,另一方面其孤对

电子与1H-咪唑环存在排斥作用。这使得供电子取代的非芳香性4H咪唑离子具有较高的稳定性。另外，本章还研究了溶剂效应对于这一互变异构的影响。

第五章我们应用BLW方法来研究吡唑，咪唑和1,2,4-1氢三唑中的邻位孤对效应（ALP效应）。这种效应可以被视为分子内的 σ - σ 排斥。迄今为止，ALP效应普遍被认为是由于邻位孤对电子间的排斥作用引起的。本章我们将利用广义BLW方法得到的定域轨道间的 V_{ee} 和 S^2 清楚明确地分析孤对间的静电和Pauli效应。同时，我们利用基于BLW级别的空间能（DFT steric energy, E_s ）定量了解空间效应在ALP中的贡献。BLW计算、分子静电势分析和分子内能量分解分析得出：实验上观测到的ALP效应是由于异构体中 π 共轭作用以及孤对电子周围静电效应的差异引起的。

第六章我们尝试利用VB理论方法来计算乙烯V态。MO理论框架下，乙烯V态的计算难度主要体现在：必须精心地考虑 $\sigma\pi$ 电子相关才能得到合理的 $\langle x^2 \rangle$ 值和 $N \rightarrow V$ 激发能。而这往往需要求助于特别多的组态函数，进而使得计算相当复杂。本章我们在BOVB级别下利用（2,2）空间的4个价键结构就给出了很好的激发能和 $\langle x^2 \rangle$ 值。另外，本章另一个重要的结论是：乙烯的V态并不是大家经常所说的纯粹的离子态激发态，不对称 π 的共价键对于合理正确地描述乙烯的V态非常必要。

关键词：分子内排斥作用，乙烯激发态，价键理论

Abstract

“Intramolecular strain” or “Intramolecular repulsion” can provide help in our understanding of molecular structures and properties. Most chemists have intuitive feelings about the concept of them: what it is or how certain reactions will behave under its influence. There have been numerous approaches in the probe and decomposition of intermolecular interactions. But in general these approaches are inapplicable to intramolecular interactions. Moreover, although the σ - σ and lone pair-lone pair repulsion are general knowledge, π - π repulsion has not been well recognized. As an important multi-configurational method, ab initio Valence bond (VB) theory is well-known for its deep chemical insight and its ability to capture the nature of chemical bonding. In this dissertation, we applied the simplest variant of VB theory, the block-localized wave function (BLW) method, to intramolecular repulsion and resonance. In addition, the BOVB method has been devised by Hiberty *et al.* with the aim of keeping the compactness of wave functions and the accuracy of the calculated energies. And we used it to study the V state of ethylene at the end of this paper.

In Chapter 1, the research backgrounds of intramolecular repulsion and the V state of ethylene and the valence bond methods were briefly reviewed.

In Chapter 2, to explain Rogers' claim about the zero (or destabilizing) conjugation in 1,3-butadiyne (or in 2,3-butanedione and cyanogen), we proposed and validated a new concept, intramolecular multi-bond strain, which refers to the repulsion among π bonds. The π - π repulsion is quantified with B_4H_2 . And the results revealed that it is even larger than the σ - σ repulsion in B_2H_4 .

In Chapter 3, to further illuminate the intramolecular multi-bond strain, we used the BLW and DFT methods to examine the π - π repulsion in substituted benzenes. And the NCI (Noncovalent Interactions) approach developed by Yang and co-workers has been employed to demonstrate it. In this work, we demonstrated and proved the

significant repulsion in nitrobenzene. The concept of π - π repulsion can explain why the carbon–nitrogen bond in nitrobenzene is longer than in aniline.

In Chapter 4, the BLW and DFT methods were employed to examine how the repulsion and resonance between the lone pair or π electrons on the substituents and the π electrons on protonated imidazole rings affect the tautomerism of it. The calculated resonance energies and the HOMA values suggested: (1) The larger conjugation between the substituents and the rings in 4H- imidazolium when the electron releasing substituents are attached (2) The decrease of conjugation in the rings of 1H-imidazolium caused by the repulsion between the lone pairs of the electron releasing substituents and the rings stabilize the nonaromatic 4H- imidazolium. In addition, the solvent effect has also been studied in this work.

In Chapter 5, the adjacent lone pair (ALP) effect in pyrazole, imidazole, 1,2,4-1H-triazole was studied. Here, the ALP effect can be viewed as σ - σ repulsion. The general consensus so far for the cause of the ALP effect is the repulsion between the adjacent lone pairs. In this work, we used the BLW method to derive the strictly localized orbitals to check the lone pair–lone pair repulsion. Our results revealed that the π conjugation and the electrostatic attraction are two major factors for the ALP effect. And further electrostatic potential analysis and intramolecular energy decomposition have also been employed to support this conclusion.

In Chapter 6, the ground state and first singlet excited state of ethylene, so-called N and V states, respectively, were studied by means of modern VB methods. In the MO framework, the $\sigma\pi$ dynamic correlations should be included by elaborate strategies. These methods are generally successful, but lead to long configuration expansions that are treated by multi-reference variational or perturbative methods. In this work, four VB structures in the (2, 2) space are already capable of taking care of $\sigma\pi$ dynamic correlations by means of the breathing orbital effect. Another outcome of this work is the evidence for the importance of VB structures displaying an asymmetric π covalent bond as an essential component of the V state of ethylene.

Keywords: Intramolecular repulsion, V state of ethylene, VB theory

第一章 绪论

1.1 研究背景

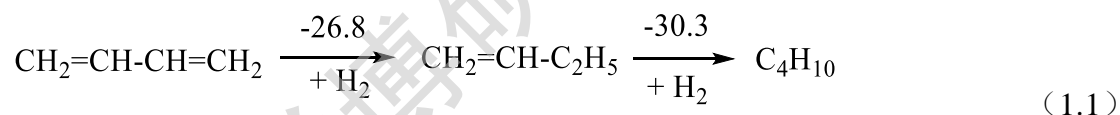
1.1.1 分子内排斥作用

分子的稳定构型是分子中的稳定化作用和去稳定化作用相互平衡的结果。分子张力即为分子内的去稳定化因素，其最早由Baeyer于1885年提出。¹自从张力学说被提出以后，分子张力的概念已经被广泛接受并成为解释分子构象和化学反应的关键之一。²⁻¹⁰通常分子张力被分为三类：环张力，比如，环丙烷内的环张力；^{5,11-15}键压缩或拉长张力；空间张力，比如，重叠式乙烷内的张力¹⁶⁻²¹。除了对于这些经典问题的讨论，分子张力还经常被用来解释很多实验现象：比如，张力的消除可以被视为小环分子开环反应、碳正离子重排反应、酶催化反应中酶底物过渡态构型形成的驱动力。事实上，对于分子张力并没有明确的定义，除了空间位阻以外的分子内所有的排斥作用都可以被包括在分子张力的范畴。²²轨道-轨道之间的排斥作用作为一种电子效应常被用来解释一些化学问题比如：邻位孤对效应（Adjacent Lone Pair effect, ALP effect）通常被认为是由于邻位的一对孤对电子之间的静电排斥引起的；^{23,24}相比邻位-卤代酚，不同的2,6-二-卤代酚中的氢键强度顺序的变化也与轨道-轨道排斥有关。在一些情况下，分子中的这种非键相互作用对键角、键长、异构化能、分子的弯曲振动等性质的影响甚至比共轭、超共轭还重要。

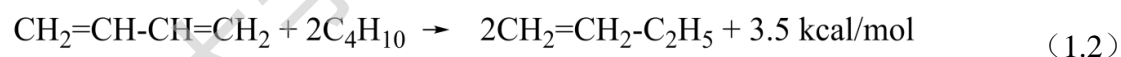
区别于去稳定作用的分子张力（或者分子内排斥作用），电子离域效应（包括共轭效应和超共轭效应）能够使得分子更加稳定。它描述的是电子从分子的一部分向另一部分转移。共轭体系中的这种电子效应已经被广泛认知。电子离域效应在石墨烯、导电聚合物以及染色敏化电池中的有机染料中起着很重要的作用。本文主要关注对分子内张力（或者说分子内排斥作用）的理论研究。与分子间的相互作用的研究不同，对于分子内排斥作用的研究相对困难。Badenhoop 和 Weinhold 基于自然键轨道（Natural Bond Orbitals, NBOs）²⁵⁻²⁷提出了自然空间分析方法计算分子内的空间排斥能（或者Pauli 排斥）。^{28,29}其中的一个关键假设就是，将轨道正交化的尾巴视为空间排斥能。所有NBOs 轨道和预正交的轨道

(PNBOs)的能量差即近似为空间排斥能。^{28,29}基于分子电子密度 $\rho(r)$, Bader 发展了QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules)。³⁰QTAIM用电子密度梯度场的零通量面将整个分子划分为各个原子的区域。基于QTAIM, Blanco等将分子能量拆分成原子内、原子间能量分项,但其不考虑原子间的多体问题。^{25,31}Yang等发展了基于电子密度以及其约化梯度的非共价相互作用方法 (Noncovalent Interactions, NCI) 来图形化非共价相互作用。^{32,33}根据第二个Hessian本征值的符号, NCI可以判断非共价相互作用的类型,其中包括van der Waals作用、氢键、空间排斥。^{32,33}基于Weisskopf 提出的分子或者原子中的动能压力可以用来描述空间排斥作用³⁴, Liu 等提出了新的DFT级别的能量分解方法来定量空间效应。²⁰在他的方法中,总能量被分解为空间、静电和量子效应三项。其中, Weizsäcker动能用来描述空间项的贡献。³⁵这些方法大多关注的是整个分子中的排斥作用,除NSA方法外,不区分轨道对整个排斥作用的贡献。

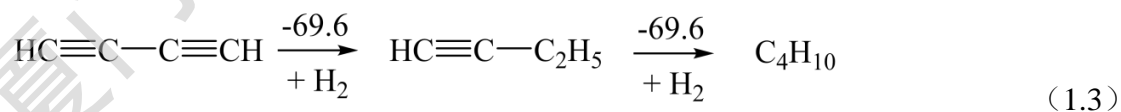
实验上, Kistiakowsky等人首先观察到C-C双键与共轭体系中氢化热的差别。^{36,37}他们将丁二烯的两个C-C双键连续氢化的氢化热之差定义为双键共振引起的额外的稳定化能。^{36,37}如(1.1)所示,



或者按照等键反应表述为:



根据Kistiakowsky的定义, Rogers等分步计算1,3-丁二炔的氢化:



得出了在丁二炔分子中不存在共轭稳定化作用的结论。^{38,39}即便,我们用乙炔分子做参考分子,共振能也只有10.0 kcal/mol。这个数值非常接近丁二烯分子中的8.5kcal/mol而不是它的二倍。基于共振理论,一般我们定性地认为1,3-丁二炔中两个四电子四中心 π 键提供的共轭稳定化能大约是1,3-丁二烯中一个四电子四中心 π 键的两倍。Rogers等关于1,3-丁二炔中共轭能为零的结论引发了很多化学家的质疑。⁴⁰⁻⁴²Rogers推测聚炔中这种的去稳定化作用可能是由于每个三键中6个电子的排斥作用。⁴³但是这种三键中的6电子排斥作用在乙炔中同样存在。因此,我

们推测这里可能存在共轭 π 键之间排斥作用。尽管， σ - σ 排斥被大家广泛认知，但对于共轭 π 键之间排斥作用几乎并没有被人们认识到。另外，还有如下两个实验事实值得我们去思考和探究 π 键之间排斥作用对分子键长和异构化的影响：

1. 气相电子衍射实验显示苯胺和硝基苯中的C-N键长存在很大的差异：苯胺中C-N键长为1.407 Å，⁴⁴硝基苯中C-N键长1.486 Å⁴⁵。后者接近于甲胺中的1.472 Å⁴⁶和硝基甲烷中的1.488 Å。苯胺中，由于苯环和N原子上孤对电子的共轭相互作用，使得氨基稍微锥形、N原子采取介于 sp^3 和 sp^2 之间的杂化方式。而硝基苯中的N原子采取平面的 sp^2 杂化方式。一般，杂化轨道中的s成分较多会使得键长较短。因此，苯胺中的C-N键比硝基苯中的C-N键键长短是令人惊讶的。为了探究苯胺和硝基苯中C-N键长差异的根源，我们认为有必要对其分子内 π 的电子离域效应和排斥作用进行研究。

2. 杂环化合物的互变异构对于生物化学有着重要意义。一般我们认为芳香性决定并能帮助理解简单分子的异构问题。⁴⁷⁻⁴⁹但是，对于复杂体系，取代基的电子效应以及由取代基引起的分子内相互作用会使得分子发生特殊的互变异构。⁵⁰⁻⁵²Cyrancki等发现核酸碱基中互变异构体的稳定性与 π 电子没有关系。⁵³Simmonds等和 Elguero等成功合成了非芳香性的2H-咪唑-1氧化物。⁵⁴⁻⁵⁶最近，Draghici 等和Lederer等通过实验和理论发现：虽然非取代的咪唑离子更倾向于形成具有芳香性的构型，但是当甲氨基取代其2和5位时，非芳香性的CH异构体将占主导地位，其互变异构体如图 1.1。⁵⁷⁻⁵⁹

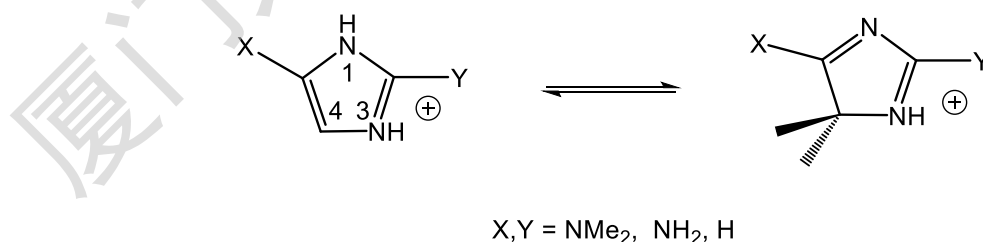


Figure1.1. The tautomerism of protonated imidazoles.

$4n+2$ 体系具有完美的芳香性，任何取代基的引入都会破坏其芳香性。但是，一般而言，取代基只是稍微地影响 π 电子的离域。⁶⁰因此，胺基的孤对电子对1H咪唑离子中 π 电子的离域及其异构化的影响值得我们去探究。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库