

S_N2 反应 $X_I^- + CH_3X_r \longrightarrow X_I CH_3 + X_r^-$ ($X_I = X_r = F, Cl, Br, I$) 的价键方法研究

陈衍芬, 宋凌春, 吴 玮, 张乾二

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

摘要 应用最近发展的价键组态相互作用(VBCI)方法计算了 S_N2 反应 $X_I^- + CH_3X_r \longrightarrow X_I CH_3 + X_r^-$ ($X_I = X_r = F, Cl, Br, I$) 的反应能垒和价键相关参数. 计算结果表明, VBCI 能垒与采用分子轨道理论的 CCSD(T) 方法计算的能垒相一致. 讨论了 S_N2 反应的反应参数.

关键词 S_N2 反应; 从头算; 价键理论; 价键态相关图

中图分类号 O641.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2003)12-2227-04

S_N2 反应是重要的有机化学反应之一, 长期以来深受理论和实验化学家的关注^[1]. 理论化学家常应用 S_N2 反应考察新理论计算方法的有效性和可靠性. 在价键(VB)理论方法中, S_N2 反应是价键态相关图(VBSCD)的最典型应用之一^[2]. 价键自洽场(VBSCF)^[3]是最常用的价键计算方法, 然而该方法存在局限性, 不能有效地计算动态相关能. 在很多情况下, 用VBSCF方法计算得到的数值结果与其它高等级的从头算方法的结果或实验值相差较大, 因此基于VBSCF方法的 S_N2 反应的机理研究无法令人信服. 我们提出的价键组态相互作用方法(VBCI)^[4,5]不仅仍然保持价键理论波函数的紧凑、物理意义明确等优点, 而且数值计算结果相当好. 本文应用VBCI方法计算了气相 S_N2 反应 $X_I^- + CH_3X_r \longrightarrow X_I CH_3 + X_r^-$ ($X_I = X_r = F, Cl, Br, I$) 的反应能垒 ΔE^e 及垂直激发能 G^e 和过渡态共振能 B 等一系列反应参数, 讨论了它们之间的关系, 以期有助于人们对结构与反应之间关系的理解.

1 理论方法

在价键理论方法中, 体系的多电子波函数通常写为价键结构的线性组合

$$\Psi_{VB} = \sum_K C_K \Phi_K \quad (1)$$

式中 Φ_K 为对应于价键结构的价键波函数, 可以取为键表^[6]. 体系的 Hamiltonian 和重叠矩阵元为

$$H_{KL} = \langle \Phi_K | H | \Phi_L \rangle, \quad M_{KL} = \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle \quad (2)$$

通过求解广义本征值方程 $HC = EMC$, 可以得到体系总能量 E 和组合系数 C_K .

在VBSCF方法中, 将组合系数 C_K 和构成价键函数的价键轨道同时优化, 使体系的总能量最低, 类似于分子轨道理论中的多组态自洽场(MCSCF)方法.

在VBCI方法中, 通过VBSCF方法优化得到占据价键轨道, 根据价键轨道的定域性质将其划分为几个子空间, 在各个子空间中分别用占据轨道的投影算符 P_{occ} 构造出相应的空轨道

$$P_{occ} = VM^{-1}V^+S \quad (3)$$

式中 V 是占据轨道的系数矩阵, M 和 S 分别是占据轨道和基函数的重叠矩阵. 将VBSCF计算中使用的价键结构作为基本价键结构, 通过用空轨道取代基本价键波函数中的占据轨道构造激发态价键组态函数. 为了使激发态价键波函数的物理意义明确, 要求占据轨道上的电子只能激发到同一子空间内的空轨道上, 这样激发态价键结构才保持了和基本价键结构相同的成键方式. 组态相互作用波函数可表

收稿日期: 2003-05-06.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20225311, 90206038)、教育部重点课题(批准号: 02124)和高校青年教师奖励基金资助.

联系人简介: 吴 玮(1962年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事量子化学研究. E-mail: weiwu@xmu.edu.cn

示为

$$\Psi_{\text{VBCI}} = \sum_{K,i} C_{Ki} \Phi_K \quad (4)$$

由于基本价键结构和它产生的所有激发态价键结构可以归为一类, 因此, 式(4)的CI波函数虽然复杂, 但它可以约化为类似于VBSCF波函数的形式, 从而保持了价键波函数的特点. VBCI的能量可以通过变分法求得:

$$E_{\text{VBCI}} = \left(\sum_{K,L,i,j} C_{Ki} C_{Lj} \Phi_K H \Phi_L \right) / \left(\sum_{K,L,i,j} C_{Ki} C_{Lj} \Phi_K \Phi_L \right) \quad (5)$$

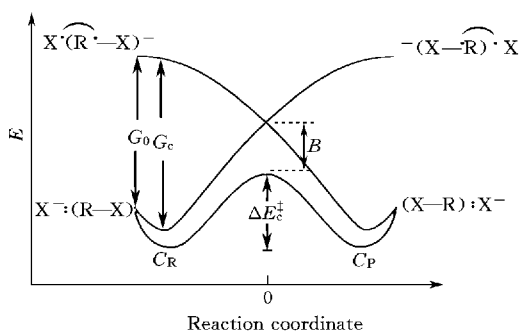
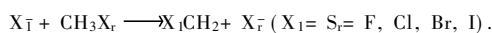


Fig. 1 A qualitative curve crossing diagram for the identical S_N2 process



为了避免在能垒或交叉点的能级高度上使用负数, 通常将能垒和交叉点的能级高度的参考点取在 Ion-dipole cluster 处. 这样, 交叉点的能级高度则为 fG_c , 相应的能垒称作中心能垒 ΔE_c , 定义为:

$$\Delta E_c = fG_c - B \quad (7)$$

2 计算结果与讨论

在本文的计算中, 对原子序数较小的原子 C, H, F 和 Cl 采用 6-31G* 基组; 对原子序数较大的 Br 和 I 采用 Los Alamos 有效核势相应的基组 LANL2DZ, 并加上扩展的 d 极化基组 (ECP/31G*). 几何构型采用 MP2 方法优化得到. 分子轨道方法的计算采用 Gaussian 98 程序, VBSCF 和 VBCI 的计算则应用 Xiamen 99 程序^[7]. 对该体系进行了芯-价分离的处理: 内层电子和价层的 π 电子用 HF 方法计算, 与反应相关的价层的 10 个 σ 电子用 VB 方法计算. VBSCF 和 VBCI 方法均采用定域轨道的价键结构. VBCI 计算截断至二重激发态, 即 VBCISD.

在 S_N2 反应中, 直接与化学键的形成/断裂相关的电子有 4 个, 依据它们之间不同的配对方式, 可以写出 6 个正则共振结构, 如图 2 所示.

图 2 中结构 1~3 表示 CH_3 和右边的 X 成键, 对应于反应物的 Lewis 结构. 结构 3~5 对应于产物的 Lewis 结构, 其中结构 3 是反应物和产物共有的共振结构. 结构 6 则是在反应过程中才出现的外来激发态.

表 1 列出了用不同方法计算的 S_N2 反应的能垒 ΔE_c . 从表 1 可以看到, 用 VBSCF 方法计算所得结果非常不理想, 而用 VBCISD 方法计算所得结果比用 VBSCF 方法所得结果有很大的改善, 与 MP2 和 CCSD(T) 等分子轨道理论方法及实验值均符合较好. 说明 VBCISD 方法是一种比较理想的价键从头算方法.

价键结构的权重是讨论化学键的一个重要指标, 是价键理论的优点之一. 表 2 列出了在过渡态的 6 个价键结构的权重. 可以看到, 用 VBCISD 方法得到的 VB 结构权重与 VBSCF 的计算结果符合得很好. 这说明虽然 VBCISD 的波函数比较复杂, 但是分类求和后的权重是合理可信的. 由于卤素的高电

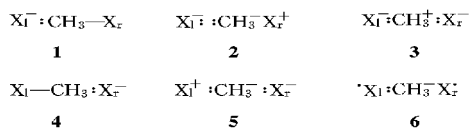
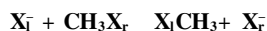


Fig. 2 VB structures for the identity S_N2 reaction



负性, 过渡态体系主要由结构 1, 3, 4 组成, 而且由于 F 原子具有最高的电负性, 在整个系列中结构 3 具有最大的贡献. 相反, 含 I 原子的结构 3 的权重最小.

Table 1 Barriers for S_N2 reactions calculated by using various methods(kJ/mol)

ΔE_c	F	Cl	Br	I	ΔE_c	F	Cl	Br	I
MP2	48.28	63.97	48.95	43.39	VBSCF	105.65	88.91	72.68	67.15
CCSD(T)	47.03	56.99	43.47	38.58	VBCI	55.86	59.58	51.25	48.74
G2(+) ^a	48.53	55.23	45.19	40.17	Expt.		55.23 ± 8.37 ^b	46.86 ^c	

a. [Ref. 1]; b. [ref. 8]; c. [ref. 9].

Table 2 Weights of VB structures for the transition state

Molecule	Method	VB structure					
		1	2	3	4	5	6
FCH ₃ F	VBSCF	0.193	0.003	0.577	0.193	0.003	0.030
	VBCI	0.215	-0.002	0.545	0.215	-0.002	0.029
ClCH ₃ Cl	VBSCF	0.232	0.007	0.482	0.232	0.007	0.039
	VBCI	0.256	-0.004	0.466	0.255	-0.004	0.030
BrCH ₃ Br	VBSCF	0.258	0.000	0.455	0.258	0.000	0.029
	VBCI	0.283	-0.008	0.404	0.283	-0.008	0.045
ICH ₃ I	VBSCF	0.294	0.002	0.372	0.294	0.002	0.037
	VBCI	0.311	-0.006	0.333	0.311	-0.006	0.058

价键结构 1~6(图 2)描述 X⁻ 和 C—X 键上 4 个电子的各种可能分布. 在反应物的基态, 由结构 1~3 构成, 它对应 Lewis 结构 X⁻ (H₃C—X_r). 随着 X⁻ 不断地接近 CH₃—X_r, 将首先生成更稳定的 Ion-dipole 簇化合物 X⁻ CH₃—X_r. 为了完成构造 VBSCD 图, 还必须考虑结构 6. 结构 4 和 6 相混合将生成具有三电子 C—X 键的电荷转移态(Charge-transfer state)^[10] X⁻ (CH₃⁺X)⁻, 其中两个电子占据在 σ (C—X_r) 上, 第三个电子占据在 σ^* (C—X_r) 上. 对产物的情形也可类似地讨论. 根据价键结构的混合规则^[2, 11], 对体系的反应势能曲线、反应物的 Lewis 曲线和产物的 Lewis 曲线进行计算, 计算结果如表 3.

Table 3 VB quantities for S_N2 reactions with calculated by using various methods(kJ/mol)

Method	F	Cl	Br	I	Method	F	Cl	Br	I		
										G _c	VBSCF
	VBCI	1080.89	898.35	765.34	608.69		VBCI	123.64	89.79	89.33	83.05
ACS	VBSCF	183.68	162.34	152.72	146.02	f	VBSCF	0.168	0.174	0.188	0.224
	VBCI	179.49	149.37	140.58	131.80		VBCI	0.166	0.166	0.184	0.217

曲率因子 f (Curvature factor) 决定 G_c 在两个 Lewis 结构交叉点所占的比例, 是系列反应内在能垒 (Intrinsic barrier) 的反映. 根据 Shaik 等^[2] 的总结: f 值越大, 反应所需克服的内在能垒越大, 化学反应活性越低. f 值的大小可从反应物的一些性质估计出来. (1) 反应物的电荷转移态的电子离域性越大, 相应的 f 值也越大, 反应所需克服的内在能垒也越大. 由于电负性 F(4.0) > Cl(3.0) > Br(2.8) > I(2.5)^[12], 体系电子离域性大小应当是 I⁻ (CH₃⁺I)⁻ > Br⁻ (CH₃⁺Br)⁻ > Cl⁻ (CH₃⁺Cl)⁻ > F⁻ (CH₃⁺F)⁻, 但是考虑电子亲和能(kJ/mol)则有: Cl(364.1) > F(348.2) > Br(341.9) > I(313.9)^[10], 电子离域性大小又应该是: I⁻ (CH₃⁺I)⁻ > Br⁻ (CH₃⁺Br)⁻ > F⁻ (CH₃⁺F)⁻ > Cl⁻ (CH₃⁺Cl)⁻, 综合考虑电负性和电子亲和能两方面因素则有: $f_I > f_{Br} > f_{Cl} > f_F$. (2) 在反应物的基态, 组态 X⁻ CH₃⁺ X⁻ 的离子性越强, f 值越小, 反应所需克服的内在能垒越小, 化学反应活性越大. 卤素电负性大小为 F > Cl > Br > I, 对应的离子性强度为 F⁻ CH₃⁺ F⁻ > Cl⁻ CH₃⁺ Cl⁻ > Br⁻ CH₃⁺ Br⁻ > I⁻ CH₃⁺ I⁻, 根据这一点同样可以得到 $f_I > f_{Br} > f_{Cl} > f_F$. 我们的计算结果(表 3)很好地验证了这一趋势.

根据半经验价键理论, 回避交叉作用能 B(Avoided crossing interaction), 即过渡态的量子力学共振能(QMRE)的大小是与过渡态(X...CH₃...X)⁻ 的 C—X 键强度成正比^[13]. 实验测得的 C—X 键能(kJ/mol)为: D_{C-F}(488.2) > D_{C-Cl}(338.2) > D_{C-Br}(275.9) > D_{C-I}(237.8)^[12], 因此, 定性上有 B_F > B_{Cl} > B_{Br} > B_I. 从表 3 可以看出, VBSCF 计算结果不太理想, 没有反映这一趋势. 而 VBCISD 计算所得结果

基本上与定性分析一致, 这再一次证明高等级的 VB 计算方法对于研究该体系的重要性.

3 结 论

S_N2 反应是价键理论应用的一个典型的领域. 然而限于计算条件, 以往只能用价键理论定性地或半定量地研究这个反应. 本文中应用价键组态相互作用方法对这一反应进行了初步的定量的研究, 计算结果和实验值及其它一些计算方法符合得很好. 同时用 VBCISD 方法计算得到的一些反应参数也很好地支持一些半经验价键方法的预测, 今后将更详细地用 VBCISD 方法计算分析 S_N2 反应, 研究反应参数之间的定量关系式, 从而定量地解释这一类反应的机理.

参 考 文 献

- [1] Glukhovtsev M. N., Pross A., Radom L. J. Am. Chem. Soc. [J], 1995, **117**: 2 024—2 032
- [2] Shaik S. S., Shurki A. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1999, **38**: 586—625
- [3] Van Lenthe J. H., Balint-Kurti G. G. Chem. Phys. Lett. [J], 1980, **76**: 138—142
- [4] SONG Ling-Chun(宋凌春), WU Wei(吴 玮), CAO Ze-Xing(曹泽星) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(11): 1 896—1 897
- [5] Wu W., Song L. C., Cao Z. X. *et al.* J. Phys. Chem. A [J], 2002, **106**: 2 721—2 726
- [6] Li X. Z., Zhang Q. E. Int. J. Quantum Chem. [J], 1989, **36**: 599—632
- [7] Wu W., Song L., Mo Y. *et al.* XIAMEN99-An *Ab Initio* Spin-free Valence Bond Program [M], Xiamen: Xiamen University, 1999
- [8] Barlow S. E., Van Doren J. M., Bierbaum V. M. J. Am. Chem. Soc. [J], 1988, **110**: 7 240—7 242
- [9] Pellerite M. J., Brauman J. I. J. Am. Chem. Soc. [J], 1983, **105**: 2 672—2 680
- [10] Sini G., Shaik S. S., Hiberty P. C. J. Chem. Soc. Perkin Trans. [J], 1992, (2): 1 019—1 025
- [11] Kabbaj O. K., Lepetit M. B., Malrieu J. P. J. Am. Chem. Soc. [J], 1991, **113**: 5 619—5 627
- [12] Stark J. G., Wallace H. G.; Translated by YANG Hou-Chang(杨厚昌). Chemistry Data Book(化学数据手册) [M], Beijing: Chemical Industry Press, 1975
- [13] Shaik S. S., Hiberty P. C. Adv. Quantum Chem. [J], 1995, **26**: 99—163

A Valence Bond Method Study for S_N2 Reaction

$$X_I^- + CH_3X_r \rightarrow X_I-CH_3 + X_r^- \quad (X_I = X_r = F, Cl, Br, I)$$

CHEN Yan-Fen, SONG Ling-Chun, WU Wei*, ZHANG Qian-Er

(Department of Chemistry, Center of Theoretical Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Barriers and VB quantities for S_N2 reaction $X_I^- + CH_3X_r \rightarrow X_I-CH_3 + X_r^-$ ($X_I = X_r = F, Cl, Br, I$) are calculated by valence bond configuration interaction (VBCI) method. The computational results show that the VB results obtained by using CI method are in good agreement with those obtained by using the molecular orbital based coupled cluster CCSD method. The reaction parameters for the S_N2 identity reaction, including promotion gap G , height of crossing point, resonance energy B , and curvature factor f , are discussed. They show the same trend as that predicted by semiempirical VB theory, and provide quantitative data for understanding the reaction mechanism.

Keywords S_N2 reaction; *Ab initio*; Valence bond theory; Valence bond state correlation diagram (VBSCD)

(Ed.: I, X)