

## 密度泛函方法研究甘油和 3 - 羟基丙醛的结构和性质

杜利敏<sup>1,4</sup>, 曾宏<sup>1,3</sup>, 卢思满<sup>3</sup>, 方柏山<sup>2</sup>

(1. 华侨大学化工学院, 福建 厦门 361021; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005;  
3. 泉州师范学院化学与生命科学学院, 福建 泉州 362000; 4. 福州大学化学化工学院, 福建 福州 350108)

**摘要:** 采用密度泛函理论(DFT)广义梯度近似(GGA)-VWNBP水平和DND基组研究了甘油和3-羟基丙醛的全优化几何构型、电子结构、福井前线轨道和热力学性质,为研究该类化合物的结构与性质关系提供理论依据,为甘油脱水酶结构改造和分子设计提供配体数据。

**关键词:** 密度泛函理论; 甘油; 3-羟基丙醛; 几何构型; 热力学性质

**中图分类号:** R971.2; O641; TQ015.9; O6-39 **文献标识码:** A

### Studies on structures and properties of glycerol and 3 - hydroxypropionaldehyde by density function theory method

DU Li - min<sup>1,4</sup>, ZENG Hong<sup>1,3</sup>, LU Si - man<sup>3</sup>, FANG Bai - shan<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361021, China;  
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China;  
3. College of Chemistry and Life Sciences, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China;  
4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China)

**Abstract:** In this paper, the glycerol and 3 - hydroxypropionaldehyde structures is modeled by using density function theory (DFT) method at the level of (GGA) - VWNBP and the DND basis set. Then their geometrical structures, electronic structures, Fukui frontier orbital and thermodynamics properties have been computed providing theoretical basis for the study of the structure and activity relationship of these compounds.

**Keywords:** density function theory; glycerol; 3 - hydroxypropionaldehyde; geometry configuration; thermodynamics properties

## 0 引言

1,3-丙二醇(1,3-PDO)是一种重要的有机化工原料,广泛应用于增塑剂、洗涤剂、防腐剂、乳化剂、聚酯和聚氨酯的合成,也可用作防冻剂、溶剂、保护剂等,其中最重要的应用是制备聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)聚酯纤维<sup>[1-2]</sup>。由于原料1,3-PDO成本高,对其发展造成了制约,从20世纪90年代起,低成本1,3-PDO合成工艺的研究开发成为热点课题之一。

1,3-PDO作为有机合成原料,其应用领域越来越广泛。目前,工业上生产1,3-PDO的方法主要为化学合成法,但其成本高,设备投资大,产品不易分离纯化,尤其是催化剂的制备较为困难。因此,以甘油为底物的微生物发酵法越来越受重视。能发酵甘油产生1,3-PDO的微生物主要有克氏肺炎杆菌属(*Klebsiella pneumoniae*)、梭状芽孢杆菌属(*Citrobacter freundii*)、柠檬菌属(*Clostridium pasteurianum*),其中克氏肺炎杆菌具有较高的1,3-PDO转化率及生产强度和甘油耐受力<sup>[3]</sup>。

收稿日期: 2010 - 12 - 28

通讯作者: 方柏山(1957 -), 教授, E-mail: fbs@xmu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21076172); 福建省高校产学研合作科技重大项目(2010H6023); 福建省大学生创新基金资助项目(2008cxsy01); 泉州市技术与开发基金资助项目(2010G6)

甘油和3-羟基丙醛是反应途径中的关键底物,又分别是生物法生产中脱水反应的底物和产物,且该反应路径可逆. 鉴于其在整个反应过程中的重要地位<sup>[4]</sup>,本文运用量子化学方法研究此二底物的空间结构、电子结构性质,可以从理论上帮助确定其与受体反应的活性部位,提供分子对接设计必要的理化性质参数. 密度泛函理论<sup>[5]</sup>方法既考虑了电子相关,又较其他 CI(组态相互作用)或  $MP_n$ ( $n$ 级微扰)方法节省机时,其计算结果较好,被广泛应用于研究各类化合物结构性质,故采用密度泛函理论 GGA-vwnbp 方法,在 DND 基组水平下,计算甘油和3-羟基丙醛分子的全优化几何构型、电子结构、福井前线轨道、自然键轨道和热力学性质.

## 1 计算方法

计算采用广义梯度泛函<sup>[6]</sup>GGA 方法,泛函形式为 VWN-BP,采用中等精度收敛(所有收敛精度均取程序内定值),全电子积分,基组采用 DND(double-numerical + d-DNP basis except that no p functions are user on Hydrogen)基组,其价轨道劈裂等级、附加极化函数和基组规模等特性相当于从头计算的 6-31G(d)基组,而基组重叠误差(BSSE)小于相应的线性独立 Gaussian 函数. 采用 GGA/BLYP 对所有初始结构进行了全优化和频率分析;优化收敛参数 Medium 组合;密度多极展开采用 Octupole;SCF 收敛控制采用 Medium. 所有计算工作均在 P4(2.5G DDR II 内存)的微机上完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子的几何构型和电荷分布

图1和表1示意了甘油(a)和3-羟基丙醛(b)的电荷分布. 优化结果表明,甘油和3-羟基丙醛分子都属 C1 点群.

甘油分子 O(4) 原子所带负电荷最高 0.648 e, O(5)、O(6) 所带的负电荷分别为 0.642 e、0.626 e, 原子有强的亲核活性,相互作用时,可以作为氢键受体,是关键的活性部位. H(12)、H(13)、H(14) 所带正电荷分别为 0.413 e、0.421 e、0.403 e, 原子具有强的亲电性,易离去.

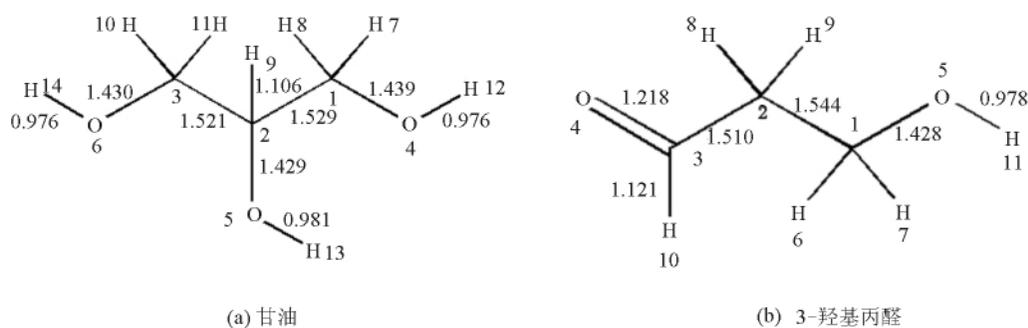


图1 几何构型及部分键长

Fig. 1 Geometric configuration and part of the bond length of Glycerol

表1 原子净电荷

Tab. 1 Natural charge

原子	净电荷		原子	净电荷	
	甘油	3-羟基丙醛		甘油	3-羟基丙醛
C1	-0.078 e	-0.046 e	H8	0.143 e	0.173 e
C2	0.098 e	-0.376 e	H9	0.154 e	0.184 e
C3	-0.061 e	0.190 e	H10	0.149 e	0.110 e
O4	-0.648 e	-0.328 e	H11	0.131 e	0.405 e
O5	-0.642 e	-0.627 e	H12	0.413 e	
O6	-0.626 e	0.154 e	H13	0.421 e	
H7	0.143 e	0.161 e	H14	0.403 e	

3-羟基丙醛 H(11) 带较高的正电荷  $0.405 e$ , 有强的亲电性; O(5) 原子所带负电荷最高, 为  $0.627 e$ , O(4)、C(2) 所带的负电荷分别为  $0.328 e$ 、 $0.376 e$ , 都具有强的亲核活性, 是关键活性部位.

## 2.2 前线轨道理论

福井谦一提出的前线轨道理论<sup>[7]</sup>认为: 分子中有类似于单个原子的“价电子”的电子存在, 分子的价电子就是前线电子. 因此, 在分子之间的化学反应过程中, 最先作用的分子轨道是前线轨道, 起关键作用的电子是前线电子.

由于分子的最高已占轨道(HOMO)对其电子的束缚较为松弛, 具有电子给予体的性质, 而最低未占轨道(LUMO)则对电子的亲合力较强, 具有电子接受体的性质, 这两种轨道最易互相作用, 在化学反应过程中起着极其重要作用<sup>[8]</sup>.

根据甘油和 3-羟基丙醛的 Mulliken 布居分析和 Hirshfeld 函数分析结果如图 2 所示.

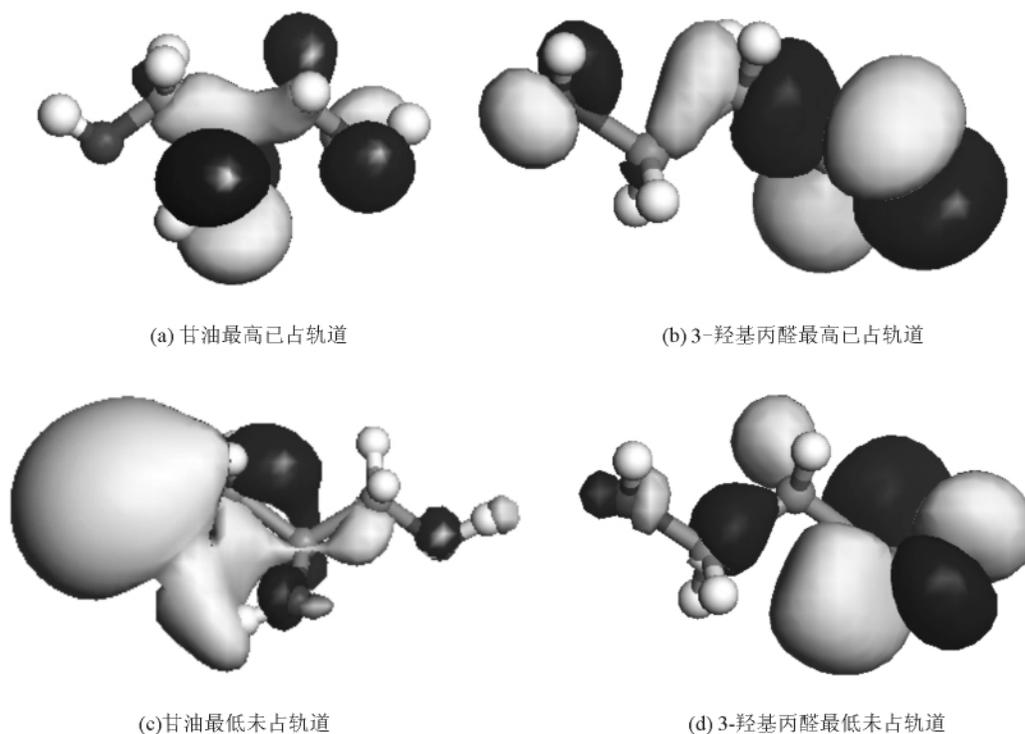


图 2 前线轨道示意图

Fig. 2 Diagram of frontier molecular orbital

甘油最高已占轨道(HOMO)在 O(5) 和 O(6) 上的电子云最密集, C(2) - O(5) 键上密度最高, 表现较强的成键性, 有强的给电子能力. 最低未占轨道(LUMO)在 O(4) 的电子云最密集, C(1) - O(4) 键上密度最高, 表现较强的成键性, 有强的电子亲核力. 表明 3 个氧原子区是该分子参与化学反应时的活性部位.

3-羟基丙醛最高已占轨道(HOMO)在 C(2)、C(3)、O(4) 和 O(5) 上的电子云最密集, C(3) - O(4) 键上密度最高, 表现较强的成键性, 有强的给电子能力. 最低未占轨道(LUMO)在 C(2)、C(3) 和 O(4) 的电子云最密集, C(3) - O(4) 键上密度最高, 表现较强的成键性, 有强的电子亲核力. 表明 C(3) - O(4) 区是该分子参与化学反应时的活性部位.

## 2.3 Mayer 键级分析

Mayer 键级分析把 Mulliken 的 PS 矩阵变成(PS)的矩阵平方, 由此得到的数值与我们的经验键级基本上一致, Mayer 键级可靠性高, 和经验相符性好<sup>[9]</sup>.

表 2 列出了甘油和 3-羟基丙醛分子中原子间的 Mayer 键级. 甘油分子中 O(4) - H(12), O(5) - H(13), O(6) - (14) 的键级小, 分别为  $0.8006$ 、 $0.8090$ 、 $0.8063$ , 键能较弱, 原子受温度升高振动幅度大, 原子间的化学键容易断裂.

3-羟基丙醛中 O(5) - H(11) 的键级最弱, 为  $0.7842$ , 故该化学键容易发生断裂, 有强的亲核活性,

是很强的活性部位, 而 C(3) - O(4) 的键级最高, 为 1.994 5, 表现出较强的电子亲核力, 与上述的电荷分析结果一致.

表 2 甘油的 Mayer 键级  
Tab. 2 Mayer bond order of glycerol

甘油	键级
C(1) - C(2)	0.980 0
C(2) - C(3)	0.990 0
C(1) - O(4)	0.965 1
C(2) - O(5)	0.984 9
C(3) - O(6)	0.995 0
C(1) - H(7)	0.920 4
C(1) - H(8)	0.929 3
C(2) - H(9)	0.915 2
C(3) - H(10)	0.922 2
C(3) - H(11)	0.925 3
O(4) - H(12)	0.782 5
O(5) - H(13)	0.755 2
O(6) - H(14)	0.788 0

表 3 3-羟基丙醛的 Mayer 键级  
Tab. 3 Mayer bond order of 3-hydroxy-propionaldehyde

3-羟基丙醛	键级
C(1) - C(2)	0.971 7
C(2) - C(3)	0.968 2
C(3) - O(4)	1.994 5
C(1) - O(5)	0.979 9
C(1) - H(6)	0.932 2
C(1) - H(7)	0.937 3
C(2) - H(8)	0.930 6
C(2) - H(9)	0.910 4
C(3) - H(10)	0.897 6
O(5) - H(11)	0.784 2

2.4 热力学分析

甘油和 3-羟基丙醛分子在 GGA - VWNBP - DND 下几何优化和计算后求得的 0 - 1 000 K 的标准热力学函数值见图 3. 从图 3 看出, 甘油和 3-羟基丙醛的熵、热容、焓热力学函数值在 0 - 1 000 K 范围内均随温度的升高而增加, 自由能均随温度的升高而降低.

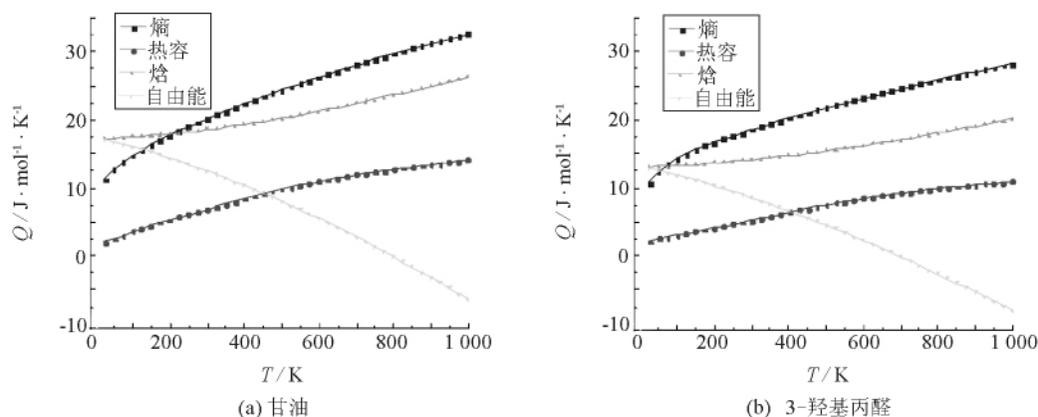


图 3 热力学性质

Fig. 3 Thermodynamic properties

根据图 3 对甘油和 3-羟基丙醛分子不同温度下的热力学性质与温度进行关联, 可以得到 0 - 1 000 K 温度范围内的熵 ( $S_{p,m}^\theta$ )、热容 ( $C_{p,m}^\theta$ )、焓 ( $H_{p,m}^\theta$ )、自由能 ( $G_{p,m}^\theta$ ) 与温度函数的关系为温度对各热力学性质的一元二次函数.

甘油:

$$S_{p,m}^\theta = 11.625 + 0.0307T - 0.00001002T^2$$

$$C_{p,m}^\theta = 1.505 + 0.0204T - 0.00000789T^2$$

$$H_{p,m}^\theta = 17.103 + 0.0032T + 0.00000618T^2$$

$$G_{p,m}^\theta = 17.544 - 0.0140T - 0.00000999T^2$$

3-羟基丙醛:

$$S_{p,m}^{\theta} = 11.641 + 0.0250T - 0.00000874T^2$$

$$C_{p,m}^{\theta} = 1.639 + 0.0138T - 0.00000442T^2$$

$$H_{p,m}^{\theta} = 13.000 + 0.0025T - 0.00000473T^2$$

$$G_{p,m}^{\theta} = 13.348 - 0.0138T - 0.00000772T^2$$

显然,在 0~1000 K 范围,  $C_{p,m}^{\theta}$  随温度的升高而增大.

## 2.5 热解机理

甘油和 3-羟基丙醛是 1,3-PDO 生物制备过程中脱水步骤的底物和产物,该步骤可逆,考察甘油和 3-羟基丙醛的热解机理有助过程理解和优化. 根据两种分子的键级计算结果,甘油分子中的 O(5)-H(13) 和 3-羟基丙醛分子中的 O(5)-H(11) 键级较小,键能较弱,原子受温度升高振动振幅大,原子间的化学键容易断裂. 通过对甘油和 3-羟基丙醛分子的分析,对甘油 C(2)-O(5)、O(4)-H(12)、C(1)-H(7) 间的化学键进行断裂处理,生成 4 个自由基,并对反应势能面上各驻点的几何构型进行了全优化计算,作为反应后的物质,进行过渡态搜寻,在此热裂解过程中,寻找不到势能面的鞍点(即过渡态),生成 4 个自由基,得到键的断裂总能为 314.857 kJ·mol<sup>-1</sup>.

## 3 结语

在 GGA-VWNBP-DND 水平下,对甘油和 3-羟基丙醛分子进行理论计算. 结果表明:甘油, O(5) 原子有强的亲核活性, H(12) 原子有强的亲电活性,表明与受体相互作用时,均是关键的活性部位;前线轨道分析佐证了 C(2)-O(5), O(4)-H(12) 键是化学反应的活性部位. 3-羟基丙醛, O(5)、O(4) 原子有强的亲核活性, H(11) 原子有强的亲电活性,前线轨道分析佐证了 O(4)-C(3) 键是化学反应的活性部位. 求得 0~1000 K 范围内甘油和 3-羟基丙醛分子的热力学性质与温度的函数关系,发现热能、热容和熵均随温度的升高而增加,自由能相反;热解甘油分子 C(2)-O(5)、O(4)-H(12)、C(1)-H(7) 键的断裂总能为 314.857 kJ·mol<sup>-1</sup>.

## 参考文献:

- [1] 向小丽. 1,3-丙二醇的制备[J]. 化工时刊, 2003, 17(7): 22-24.
- [2] Zeng Anping, Biebl H. Bulk chemicals from biotechnology: the case of 1,3-propanediol production and the new trends[J]. Advances in Biochemical Engineering Biotechnology, 2002, 74: 239-259.
- [3] Chen Hongwen, Fang Baishan, Hu Zongding. Optimization of process parameters for key enzymes accumulation of 1,3-propanediol production from Klebsiella pneumoniae[J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, 25(1): 47-53.
- [4] Homann T, TAG C, Biebl H. Fermentation of glycerol to 1,3-propanediol by Klebsiella and Citrobacter strains[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1990(33): 121-126.
- [5] Parr R G, Yang W. Density-functional theory of atoms and molecular [M]. Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [6] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. Phys Rev B, 1981, 23(10): 5048-5079.
- [7] 刘中立, 李笃, 王玉琨. 前线轨道理论在有机化学中的应用[J]. 化学通报, 1983(10): 1-7.
- [8] Scheer A M, Gallup G A, Burrow P D. Unoccupied orbital energies of 1,4-benzenedithiol and the HOMO-LUMO gap[J]. Chemical Physics Letters, 2008, 466(4/5/6): 131-135.
- [9] Lendvay G, On the correlation of bond order and bond length[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2000(501/502): 389-393.

(责任编辑: 林晓)