

取代基效应对褐煤模型化合物离解焓影响的理论研究

王新华^a 冯莉^{*,a} 曹泽星^b 刘祥春^a 汤海燕^a 张曼^a

(^a中国矿业大学化工学院 徐州 221116)

(^b厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

摘要 为了探究褐煤热解过程中氧桥键 C—O 均裂这一重要反应, 选取 α -O-4 和 β -O-4 类结构单元作为褐煤模型化合物, 运用不同密度泛函计算了部分模型化合物中 C—O 的离解焓, 并以 CBS-QB3 作为理论基准值进行比较, 最后选取 M05-2X 进行离解焓计算. 结果显示, 对于选定的 α -O-4 和 β -O-4 类模型化合物, 其平均离解焓分别为 51.0 kcal/mol 和 66.1 kcal/mol. 周围取代环境能显著影响 C—O 离解焓, 芳环上存在给电子基团(OH, OCH₃ 和 CH₃)能降低 C—O 离解焓, 而吸电子基团 COOH 则能增加其离解焓. 然后深层次分析了取代基效应对 C—O 离解焓的影响. 此外, 分子内氢键的形成对离解焓也有很大的影响. C—O 的离解焓与其键长没有特定的相关性, 不能简单的通过 C—O 键长来预测其离解焓.

关键词 密度泛函理论; 离解焓; 褐煤模型化合物; 取代基效应; 分子内氢键

Theoretical Study of Substituent Effects on Bond Dissociation Enthalpies in Lignite Model Compounds

Wang, Xinhua^a Feng, Li^{*,a} Cao, Zexing^b
Liu, Xiangchun^a Tang, Haiyan^a Zhang, Man^a

(^a School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116)

(^b College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Lignite is an abundant natural resource that is a potential source of clean fuel and value-added chemicals. The mechanisms by which thermal and catalytic treatments deconstruct lignite remain elusive, which is where quantum mechanical calculations can offer fundamental insights. In order to investigate the cleavage of C—O bridge bond, which is the critical step in the thermal decomposition of lignite, the α -O-4 and β -O-4 types of structural units are selected as lignite model compounds to calculate the C—O bond dissociation enthalpies using several kinds of density functional theory methods (B3PW91, B3P86, PBE1PBE, BMK, M06-2X and M05-2X) at 6-31+G(d,p) level. By the comparison between the results and the theoretical benchmark values provided by CBS-QB3 method, M05-2X functional was applied for the calculations on C—O bond dissociation enthalpies. The present results indicate that the C—O average bond dissociation enthalpies are 51.0 kcal/mol and 66.1 kcal/mol for the α -O-4 and β -O-4 types of model compounds, respectively. Local substituents have a great effect on the C—O bond dissociation enthalpies, the C—O bond dissociation enthalpies will decrease when the adjacent arene rings are substituted by electron donating groups (OH, OCH₃ and CH₃), while the results are opposite for the electron withdrawing groups such as carboxyl group. Then the substituent effects are deeply analyzed on the basis of the ground-state effect and radical effect. An electron donating group can stabilize the phenoxy radicals (radical effect), however, an electron withdrawing group has the opposite effect. In most cases, the radical effect is more important than the ground-state effect. Furthermore, there is a negligible correlation between the C—O bond distances and strengths, and the C—O bond dissociation enthalpies cannot be predicted so easily. Interestingly, the C—O bond dissociation enthalpies can be significantly influenced by the intramolecular hydrogen bond, if the intramolecular hydrogen bond still exists after the cleavage of the C—O bond, the bond dissociation enthalpies will be lower.

Keywords density functional theory; bond dissociation enthalpy; lignite model compounds; substituent effect; intramolecular hydrogen bond

1 引言

据估测, 世界范围内褐煤储量超过 1 万亿吨^[1]. 然而, 褐煤属于低阶变质煤种. 低热值、高挥发分以及高

含水量影响了其利用, 因此有必要对褐煤进行提质转化使用, 如转化为清洁燃料以及高附加值化学品等. 在褐煤的热解转化过程中, 其大分子发生了一系列反应. 其中连接苯环及其衍生物的桥键断裂是起始也是重要的

* E-mail: cumthgf@163.com

Received March 21, 2013; published April 23, 2013.

Project supported by the National Basic Research Program of China (No. 2012CB214901) and the National Natural Science Foundation of China (No. 51274197).

项目受国家重点基础研究发展计划(No. 2012CB214901)和国家自然科学基金(No. 51274197)资助.

一步, 研究这些桥键的断裂可以为褐煤分子结构提供信息, 同时有利于褐煤高效转化^[2,3]. 褐煤中桥键主要为 C—C, C—O, 热解时, 这些桥键首先断裂成自由基, 继而发生一系列化学反应. 许多学者^[4-7]曾利用褐煤高分子中大量存在的 α -O-4 和 β -O-4 类物质作为模型化合物来研究相关反应, 并得到了很好的结果.

Britt 等^[8-10]研究了 β -O-4 类物质苯乙氧基苯 (PhCH₂CH₂OPh) 及其一系列苯环取代(如: OCH₃ 和 OH) 衍生物的热解. 他们利用高温真空快速热解(500~600 °C, 反应时间小于 0.3 s)和低温慢速热解(345~400 °C, 反应时间为几分钟)两种条件, 发现不同取代基能显著影响热解速率及产物分布. 类似地, 对于最简单的 α -O-4 类物质苯氧基苯 (PhCH₂OPh) 的热解, Pratt 等^[11]通过实验发现苯环上 OCH₃ 和 NH₂ 取代能显著影响 C—O 的热解温度和反应速率常数. 可见, 从根本上理解取代基效应是极其重要的. 但是, 由于反应容易生成副产物等原因, 实验上很难准确、全面地研究单个取代基的影响, 对多取代基协同效应研究则更难. 理论模拟具有实验所无法比拟的优势来研究热解过程中自由基产生、自由基重排等反应历程. 且对于预测键均裂难易程度的离解焓^[9], 理论计算尤其是密度泛函理论有着广泛的应用, 许多理论计算结果与实验值有很好的一致性^[12-23].

针对褐煤热解过程中 C—O 断裂这一问题, 选取 α -O-4 和 β -O-4 类分子及其衍生物作为模型化合物. 运用密度泛函方法来研究化合物中 C—O 离解焓及周围取代环境对离解焓的影响. 为了得到精确的结果, 本工作在计算前先选取了几种描述热力学性质较好的密度泛函进行测试, 以选择最优方法进行 C—O 离解焓计算.

2 计算方法

本工作所有选定的 α -O-4 和 β -O-4 类褐煤模型化合物(图 1)计算均在 Gaussian 09 程序上完成^[24]. 由于 B3LYP/6-31 + G(d,p) 方法能给出相对合理的几何构型^[15,25], 因此所有 α -O-4 和 β -O-4 类模型化合物均采用该方法进行构型优化和频率计算, 并保证所得结构是势能面上的极小点. 然后在 6-311 + G(3df,2p) 基组^[15,26,27]下采用不同的泛函进行单点能计算, 选用的泛函有 BMK, B3P86, PBE1PBE, B3PW91, M05-2X 以及 M06-2X. 对于一些类似的化合物, 高精度能量算法 CBS-QB3 得出的离解焓与实验值有很好的一致性^[28], 因此采用 CBS-QB3 作为 C—O 离解焓的理论参照基准. 另外, 所有的热力学矫正均采用 B3LYP/6-31+G(d,p) 频率下的矫正因子.

对于自由基反应 $X-Y=X\cdot+Y\cdot$, 其离解焓(BDE) 的定义如下:

$$BDE=(H_{X\cdot}+H_{Y\cdot})-H_{X-Y}$$

其中 H_{X-Y} 为分子 X-Y 的标准摩尔生成焓, $H_{X\cdot}$ 和 $H_{Y\cdot}$ 分别为自由基 X·和 Y·的标准摩尔生成焓.

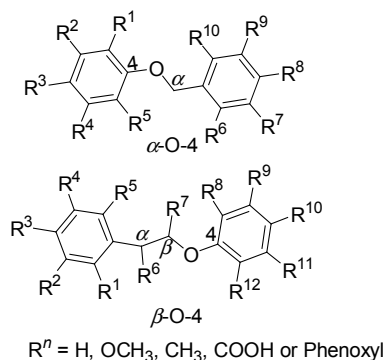


图 1 α -O-4 和 β -O-4 类褐煤模型化合物

Figure 1 The α -O-4 and β -O-4 types of lignite model compounds

3 结果与讨论

3.1 不同泛函计算结果比较

分别选用了 6 种 α -O-4 和 β -O-4 类模型化合物作为测试对象, 以高精度能量算法 CBS-QB3 作为能量的理论基准, 不同泛函下得到的 C—O 离解焓如图 2 所示. 在 B3LYP/6-31 + G(d,p) 优化好的基础上, B3PW91, B3P86, PBE1PBE, BMK 几种泛函对不同模型化合物的 C—O 离解焓给出相似的变化趋势, 但与基准值 CBS-QB3 相比, 均低估了 C—O 的离解焓, 其中 B3PW91 偏差最大. 文献已报道^[15], 对于多芳环体系中 C—H 的离解, B3P86 和 BMK 能给出与实验较为一致的离解焓. 郭等^[21]用 B3P86/lanl2dz + p 方法来计算铬族金属氢化物 M—H 键能, 得到的值与实验较为吻合, 计算精度为 1.6 kcal/mol. Qi 等^[29]发现对于 C—N 的离解, PBE1PBE 能得到相对合理的离解焓. 而 M06-2X 则高估了 C—N 的离解焓, 同样的对于我们体系中的 C—O, M06-2X 也略微高估了其离解焓. 可见, 不同的泛函适用于不同类型的键离解焓计算, 因此在计算键离解焓时, 泛函的选择需谨慎. 值得注意的是对于苯氧基苯(PhCH₂OPh), 我们在 M05-2X/6-311 + G(3df,2p)//B3LYP/6-31 + G(d,p) 水平下得到的离解焓为 55.2 kcal/mol, 非常接近 CBS-QB3 得出的离解焓 55.4 kcal/mol, 与实验值 55.8 kcal/mol^[7]也较一致. 同样对于其它模型化合物, M05-2X 得到的结果均与 CBS-QB3 结果接近. 因此使用 M05-2X/6-311 + G(3df,2p)//B3LYP/6-31 + G(d,p) 方法预测该类模型化合物的 C—O 均裂是非常合理的, 后面的离解焓计算均采用这样的组合方式.

3.2 不同取代环境下 α -O-4 和 β -O-4 类褐煤模型化合物中 C—O 的离解焓

为了考察不同取代环境对 C—O 离解焓的影响, 我们选用了褐煤模型中几种常见的取代基团, 如 CH₃, OCH₃, OH 以及 COOH 等. 52 种典型的 α -O-4 和 β -O-4 类褐煤模型化合物中 C—O 的离解焓如表 1 和表 2 所示.

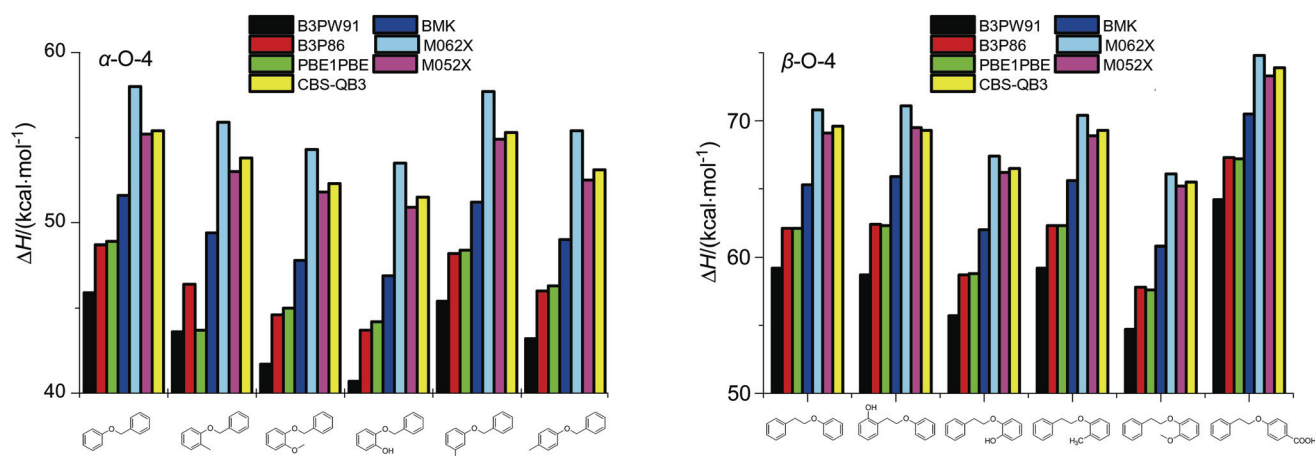


图2 以 CBS-QB3 方法作为基准, 12 种 α -O-4 和 β -O-4 类模型化合物在不同泛函下的离解焓

Figure 2 Bond dissociation enthalpies for several functionals on the α -O-4 and β -O-4 types of 12 model compounds benchmarked against the CBS-QB3 method

表1 不同取代环境下 α -O-4 类褐煤模型化合物的 C—O 离解焓^a

Table 1 Bond dissociation enthalpies of the carbon-oxygen bond in the α -O-4 type of the various substituted lignite model compounds

α -O-4	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	R ⁸	R ¹⁰	Ether bond	
								Bond distance/Å	BDE-ZPE corrected/(kcal·mol ⁻¹)
L1	H	H	H	H	H	H	H	1.435	55.2
L2	CH ₃	H	H	H	H	H	H	1.435	53.0
L3	H	CH ₃	H	H	H	H	H	1.435	54.9
L4	H	H	CH ₃	H	H	H	H	1.434	52.5
L5	OH	H	H	H	H	H	H	1.421	51.8
L6	OH ^b	H	H	H	H	H	H	1.438	46.8
L7	H	OH	H	H	H	H	H	1.436	56.5
L8	H	H	OH	H	H	H	H	1.433	50.0
L9	OCH ₃	H	H	H	H	H	H	1.420	50.9
L10	H	OCH ₃	H	H	H	H	H	1.435	56.6
L11	H	H	OCH ₃	H	H	H	H	1.433	49.6
L12	COOH ^b	H	H	H	H	H	H	1.447	52.8
L13	COOH	H	H	H	H	H	H	1.439	56.5
L14	H	COOH	H	H	H	H	H	1.437	56.3
L15	H	H	COOH	H	H	H	H	1.441	58.1
L16	OCH ₃	H	OH	H	H	H	H	1.419	46.9
L17	OCH ₃	H	OH	CH ₃	H	H	H	1.441	44.9
L18	OCH ₃	H	OH	CH ₃	H	COOH	H	1.432	44.4
L19	OCH ₃	H	H	H	OCH ₃	OH	H	1.423	51.2
L20	OCH ₃	H	COOH	H	OCH ₃	OH	H	1.428	53.5
L21	H	H	OH	H	OH	OCH ₃	H	1.437	49.8
L22	H	H	OH	H	OH	COOH	H	1.432	47.8
L23	H	H	OH	H	OH	COOH	OH	1.434	46.9
L24	H	H	OH	H	OH	COOH	CH ₃	1.435	47.6
L25	OH	H	OCH ₃	H	H	H	H	1.419	47.9
L26	OH	H	OCH ₃	H	COOH	H	H	1.421	49.4
L27	OH	H	OCH ₃	H	COOH	OH	H	1.422	48.9
L28	COOH	H	OH	H	H	H	H	1.436	50.2
L29	COOH	H	OH	H	CH ₃	H	H	1.437	51.6
L30	COOH	H	OH	H	CH ₃	COOH	H	1.433	50.3
L31	COOH	H	OH	H	CH ₃	COOH	OH	1.437	49.0

^a R⁴, R⁷, R¹⁰=H; ^b represent that the L6 and L12 model compounds including intramolecular hydrogen bonds.

表2 不同取代环境下 β -O-4 类褐煤模型化合物的 C—O 离解焓^aTable 2 Bond dissociation enthalpies of the carbon-oxygen bond in the β -O-4 type of the various substituted lignite model compounds

β -O-4	R ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	Ether bond	
								Bond distance/Å	BDE-ZPE corrected/(kcal·mol ⁻¹)
L32	H	H	H	H	H	H	H	1.424	69.1
L33	OH	H	OCH ₃	OH	CH ₃	H	OH	1.419	66.8
L34	OH	OH	OCH ₃	OH	CH ₃	H	OH	1.420	67.3
L35	OH	OH	OCH ₃	OH	COOH	H	OH	1.424	69.9
L36	OH	OH	OCH ₃	CH ₂ OH	COOH	H	OH	1.432	66.4
L37	OH	OH	COOH	CH ₂ OH	COOH	H	OH	1.437	67.1
L38	OH	CH ₃	COOH	CH ₂ OH	COOH	H	OH	1.437	66.3
L39	OCH ₃	OCH ₃	COOH	H	OH	H	OCH ₃	1.426	60.9
L40	OCH ₃	CH ₃	COOH	H	OH	H	OCH ₃	1.425	60.7
L41	OCH ₃	CH ₃	OH	OCH ₃	OH	H	OCH ₃	1.405	63.9
L42	OCH ₃	COOH	OH	H	OH	H	OCH ₃	1.433	64.3
L43	COOH	COOH	OH	OCH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	1.426	66.7
L44	H	OCH ₃	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	COOH	1.429	72.2
L45	H	OCH ₃	Phenoxy	OCH ₃	OCH ₃	H	COOH	1.412	67.7
L46	CH ₃	H	Phenoxy	OCH ₃	OCH ₃	H	COOH	1.417	66.7
L47	CH ₃	H	Phenoxy	OCH ₃	OCH ₃	COOH	H	1.410	68.0
L48	CH ₃	H	Phenoxy	H	OCH ₃	H	COOH	1.421	64.8
L49	OH	H	Phenoxy	H	OCH ₃	H	COOH	1.421	64.8
L50	OH	OH	Phenoxy	H	OCH ₃	H	COOH	1.422	64.8
L51	OH	OCH ₃	Phenoxy	H	OCH ₃	H	COOH	1.423	64.8
L52	OCH ₃	OH	Phenoxy	H	OCH ₃	H	COOH	1.422	64.8

^a R¹, R², R⁴, R⁸, R⁹=H.

对于选定的 31 种 α -O-4 类模型化合物, 不同取代环境下 C—O 的离解焓存在明显差异. 其变化范围为 44.4~58.1 kcal/mol, 平均值为 51.0 kcal/mol. 我们发现给电子基团 CH₃, OH, OCH₃ 在苯环邻位和对位取代时能显著降低 C—O 的离解焓, 这与文献[4]得出的结论一致; 在间位时对 C—O 离解焓的影响非常小, 甚至能增大离解焓(L7, L10). 此外, 苯氧基苯(L1: PhCH₂OPh)在苯环对位被 OCH₃ 取代后(L11), 其离解焓降低了 5.6 kcal/mol, 非常接近于基于阿伦尼乌斯活化能差异得出的离解焓^[1]降低值 5.5 kcal/mol. 而吸电子基团 COOH 在苯环的不同位置均能提高 C—O 的离解焓, 尤其在对位(L15)时, 其离解焓增加了 2.9 kcal/mol(相对于 L1 而言). 当有多种取代基取代苯环(L16~L31)后, C—O 的离解焓进一步降低. 其中 L18 拥有最低的离解焓(BDE=44.4 kcal/mol), 这主要是由于靠近氧原子一侧的苯环上存在三个给电子取代基. 对于 L16 (BDE=46.9 kcal/mol)和 L25 (BDE=47.9 kcal/mol), 我们发现 OCH₃ 和 OH 在苯环的邻对位互换位置后, 它们的离解焓相差 1.0 kcal/mol, 这可能是两种基团给电子能力差异导致的. 此外, L16 和 L25 中 C—O 的键长相同, 均为 1.419 Å, 在所有 α -O-4 类模型化合物中键长最短.

对于选定的 21 种 β -O-4 类褐煤模型化合物, 其平均

离解焓值为 66.1 kcal/mol. 其中 L33 的离解焓为 69.1 kcal/mol, 非常接近文献值^[4]69.5 kcal/mol. 对比 L1 (BDE=55.2 kcal/mol)和 L33 (BDE=69.1 kcal/mol), 其 BDE 值相差 13.9 kcal/mol, 这可能主要是由于苯基自由基与苯乙基自由基相比, 所有的碳原子共平面, 能形成 p - π 共轭体系, 从而使自由基更加稳定^[30], 使得其离解焓得到大幅度降低. 我们发现在 β -O-4 类化合物的脂肪碳(R6 和 R7)上存在取代基时, 均能在一定程度上降低 C—O 的离解焓. 对比 L35, L36 及 L37, 当 CH₂OH (L35) 替代 OH (L36)后, 其 BDE 值降低 3.5 kcal/mol; 当 COOH (L37)替代 OCH₃ (L36)后, 其 BDE 值增加了 0.7 kcal/mol. 对于 L48~L52, 有着相同的 BDE, 可见, 在 R6 位置上存在苯氧基的情况下, 芳环上 OH, OCH₃ 以及 CH₃ 取代对 C—O 离解焓的影响可以忽略不计, 这也从侧面说明苯氧基对 C—O 离解焓影响巨大.

通常情况下, 键长与对应键的强弱程度存在一定的关联性. 对于研究的 52 种褐煤模型化合物, α -O-4 类化合物中 C—O 的平均键长为 1.432 Å, 略高于 β -O-4 类化合物的平均键长 1.423 Å. 其离解焓与键长的关系如图 3 所示. 我们发现不同取代环境下 α -O-4 和 β -O-4 两类化合物中 C—O 的离解焓与键长是没有特定的关系的. 这说明不同取代基对 C—O 离解焓的影响是复杂的, 不能

简单通过 C—O 键长来预测其离解焓。

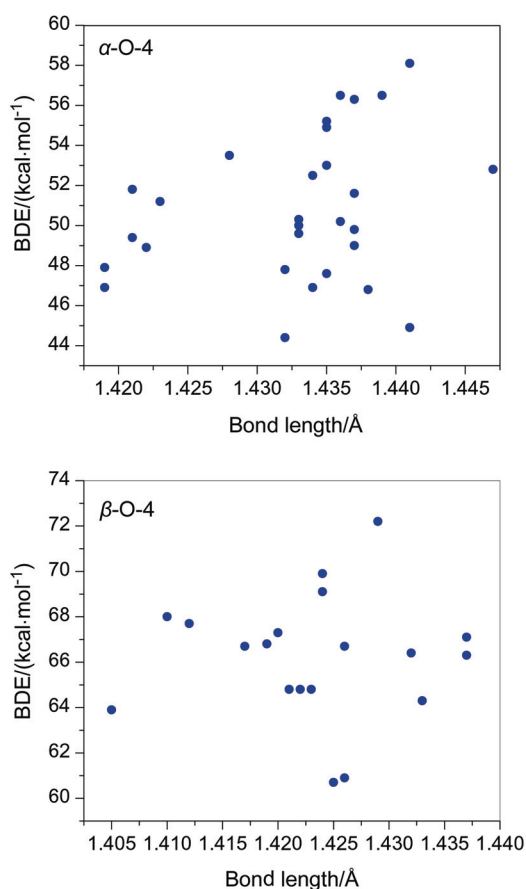
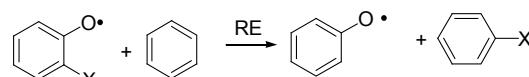


图3 α -O-4 和 β -O-4 类褐煤模型化合物离解焓与键长的关系
Figure 3 Correlation plots of the BDEs versus the corresponding computed bond lengths for the α -O-4 and β -O-4 types of different lignite model compounds

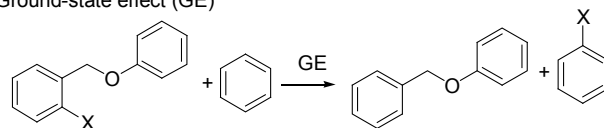
3.3 取代基效应的深层次分析

为了深层次研究取代基效应对离解焓的影响, 我们借用 Wu 和 Lai^[31]的方法将取代基效应分割为自由基效应和基态效应的贡献。导致这种取代基效应的本质是取代基之间的电子相关效应, 这些相关效应包括电子的场效应、诱导效应以及共轭效应^[32]。C—O 离解时自由基效应(RE)、基态效应(GE)以及总取代基效应(TE)的计算方法如图 4 所示。表 3 列出了部分 α -O-4 类模型化合物(L1~L15)的 RE, GE 和 TE 值(RE 为正, 稳定自由基; GE 为正, 稳定基态, 反之亦然), 同时结合表 1 可以看出: 芳环上存在给电子基团 CH₃, OH 以及 OCH₃ 时均能不同程度地稳定苯氧自由基。其中取代基在苯氧自由基的邻位(L2, L5 和 L9)或对位(L4, L8 和 L11)时具有更大的 RE 值, 稳定效果更加明显; 而三种基团在间位(L3, L7 和 L10)时对自由基稳定的贡献很微小, 这与 Wu 和 Lai 得到的结论一致^[31]。然而这三种取代基基态效应的表现各不相同。对于 CH₃, 在邻间位取代时能稳定基态, L2 和 L3 的 GE 值分别为 0.52 和 0.10 kcal/mol, 但 CH₃ 在对位时表现则相反(L4: GE = -0.57 kcal/mol)。综合自

Radical effect (RE)



Ground-state effect (GE)



Total effect (TE): TE = RE - GE

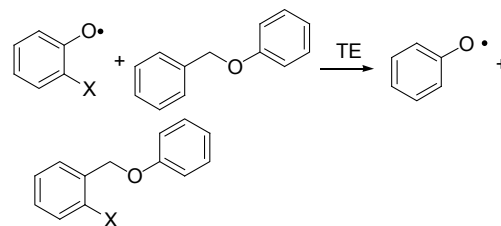


图 4 C—O 离解时自由基效应(RE)和基态效应(GE)的计算方法示意图

Figure 4 Calculation method illustration of radical effect (RE) and ground-state effect (GE) for carbon-oxygen bond dissociation

表 3 单官能团取代的 α -O-4 类模型化合物 L1~L15 C—O 均裂对应的自由基效应(RE)、基态效应(GE)以及总取代基效应(TE)(能量单位: kcal/mol)

Table 3 Radical, ground-state and total substituent effects for the cleavage of C—O bond in the α -O-4 type of single substituted lignite model compounds L1~L15 (energy unit: kcal/mol)

α -O-4	RE	GE	TE
L1	0.00	0.00	0.00
L2	2.70	0.52	2.18
L3	0.41	0.10	0.31
L4	2.09	-0.57	2.66
L5	2.97	-0.44	3.41
L6	9.52	1.16	8.36
L7	1.39	2.74	-1.34
L8	5.76	0.58	5.18
L9	3.61	-0.71	4.32
L10	0.82	2.27	-1.45
L11	5.79	0.24	5.55
L12	6.34	3.94	2.40
L13	-6.19	-4.87	-1.31
L14	-1.59	-0.51	-1.08
L15	-1.59	1.27	-2.86

由基效应和基态效应, CH₃ 在对位(TE = 2.66 kcal/mol)或邻位(TE = 2.18 kcal/mol)取代时能降低 C—O 离解焓, 而在间位(TE = 0.31 kcal/mol)时对 C—O 离解焓影响很微小。值得注意的是我们得出的 CH₃ 在对位的取代基效应(TE = 2.66 kcal/mol)非常接近于实验值^[33]TE = 2.20 kcal/mol。对于 OH 和 OCH₃, 两种基团对基态稳定性的影响规律相同, 均是在邻位时削弱基态的稳定性, 而在

间位和对位时增强基态的稳定性. 但总的表现是 OH 和 OCH₃ 在间位增加 C—O 离解焓, L7 和 L10 的 TE 值分别为 -1.34 和 -1.45 kcal/mol; 在对位或邻位取代时能较大程度地降低 C—O 离解焓. 吸电子基团 COOH (L13~L15) 却能破坏苯氧自由基的稳定性, 尤其是在苯氧自由基的邻位 (RE = -6.19 kcal/mol), 这可能是由于苯氧自由基的氧原子是强 π 电子受体, 而 COOH 是吸电子基团, 其本质上是吸电子基团的极化效应破坏了苯氧自由基的稳定性^[31].

一个有意思的现象是模型化合物 L6 和 L12 有分子内氢键形成(图 5), 且分子内氢键都是在 C—O 的 O 原子一侧, 也就是说, C—O 断裂后, 分子内氢键未被破坏. 分子内氢键的形成使电子更离域, 形成共轭体系^[34], 从而最大限度地稳定生成的自由基. 因此 L6 与 L5 相比, 其 RE 值增加了 5.55 kcal/mol, 有利于 C—O 的断裂. 但是在 L44 化合物中(图 5), 存在两个分子内氢键, 随着 C—O 的断裂, 分子内氢键被破坏, 生产的两个自由基片段均没有分子内氢键的存在, 在断裂 C—O 的同时需要破坏分子内氢键, 从而使得 L44 的离解焓(BDE = 72.2 kcal/mol)明显升高, 如表 2. 对于 L44 的另一个构象 L44*, 该构象能量比 L44 高 1.7 kcal/mol, 其苯氧基团上邻位的 COOH 与 O 形成氢键. 该氢键在 C—O 断裂后的分子碎片中仍存在, 离解焓则降为 65.2 kcal/mol, 与 L6 和 L12 的情况类似.

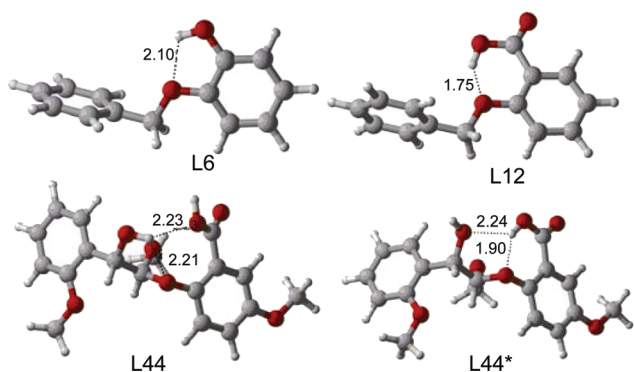


图 5 存在分子内氢键的模型化合物(L6, L12, L44 和 L44*)的稳定几何构型(键长单位: Å)

Figure 5 Equilibrium geometries of model compounds (L6, L11, L44 and L44*) including intramolecular hydrogen bonds (bond lengths are given in Å)

4 结论

选取了 52 种典型的 α -O-4 和 β -O-4 类褐煤模型化合物, 在密度泛函理论基础上, 利用 QB3-CBS 方法作为理论基准, 筛选出计算结果与之接近的方法 M05-2X 计算了这些化合物中 C—O 的离解焓. 结果发现: C—O 周围的取代环境能显著影响其离解焓, 苯环的邻对位存在给电子基团时, 能显著降低 C—O 的离解焓, 而吸电子基团则增加其离解焓. 然后将取代基效应分割为自由基效应和基态效应, 利用它们提供的信息来深层次分析取

代基效应. 分子内氢键的形成能显著影响 C—O 的离解焓, 另外, C—O 离解焓与其键长没有特定的相关性, 不能简单地通过 C—O 键长来预测其离解焓. 期许我们的结果能为褐煤的化学解聚以及高附加值产品的转化提供一些有价值的参考信息.

References

- [1] Thielemann, T.; Schmidt, S.; Peter Gerling, J. *Int. J. Coal. Geol.* **2007**, *72*, 1.
- [2] Dong, L.-H.; Yuan, Q.; Yuan, H.-L. *Fuel* **2006**, *85*, 2402.
- [3] Markic, M.; Sachsenhofer, R. F. *Int. J. Coal. Geol.* **1997**, *33*, 229.
- [4] Beste, A.; Buchanan, A. C. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2837.
- [5] Chakar, F. S.; Ragauskas, A. J. *Ind. Crop. Prod.* **2004**, *20*, 131.
- [6] Chen, B.; Wei, X.-Y.; Yang, Z.-S.; Liu, C.; Fan, X.; Qing, Y.; Zong, Z.-M. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 984.
- [7] Dorrestijn, E.; Laarhoven, L. J. J.; Arends, I. W. C. E.; Mulder, P. J. *Anal. Appl. Pyrol.* **2000**, *54*, 153.
- [8] Britt, P. F.; Buchanan, A. C.; Malcolm, E. A. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6523.
- [9] Britt, P. F.; Buchanan, A. C.; Cooney, M. J.; Martineau, D. R. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1376.
- [10] Britt, P. F.; Kidder, M. K.; Buchanan, A. C. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 3102.
- [11] Pratt, D. A.; Deheer, M. I.; Mulder, P.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5518.
- [12] Feng, Y.; Liu, L.; Wang, J.-T.; Huang, H.; Guo, Q.-X. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 2005.
- [13] Izgorodina, E. I.; Brittain, D. R. B.; Hodgson, J. L.; Krenske, E. H.; Lin, C. Y.; Namazian, M.; Coote, M. L. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10754.
- [14] Menon, A. S.; Wood, G. P. F.; Moran, D.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13638.
- [15] Hemelsoet, K.; Speybroeck, V. V.; Waroquier, M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13566.
- [16] Fu, Y.; Liu, L.; Lin, B.-L.; Mou, Y.; Cheng, Y.-H.; Guo, Q.-X. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4657.
- [17] Cheng, Y.-H.; Zhao, X.; Song, K.-S.; Liu, L.; Guo, Q.-X. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6638.
- [18] Izgorodina, E. I.; Coote, M. L.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7558.
- [19] Blanksby, S. J.; Ellison, G. B. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255.
- [20] Wu, W.-M.; Zhang, W.; Chen, M.-B.; Qiang, H.-F.; Shi, L.-W. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1145. (武文明, 张炜, 陈敏伯, 强洪夫, 史良伟, 化学学报, **2012**, *70*, 1145.)
- [21] Tang, S.-Y.; Fu, Y.; Guo, Q.-X. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1923. (唐诗雅, 傅尧, 郭庆祥, 化学学报, **2012**, *70*, 1923.)
- [22] Li, H.-Z.; Tao, W.; Gao, T.; Li, H.; Lü, Y.-H.; Su, Z.-M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2012**, *33*, 346. (李鸿志, 陶委, 高婷, 李辉, 吕英华, 苏忠民, 高等学校化学学报, **2012**, *33*, 346.)
- [23] Cao, C.-T.; Tan, Y.; Zhu, X.-Q. *Sci. China, Chem.* **2012**, *42*, 1491. (曹朝政, 谭跃, 朱晓晴, 中国科学: 化学, **2012**, *42*, 1491.)
- [24] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. *GAUSSIAN 09*, revision A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [25] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [26] Boese, A. D.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405.
- [27] Hemelsoet, K.; Moran, D.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8942.
- [28] Jarvis, M. W.; Daily, J. W.; Carstensen, H. H.; Dean, A. M.; Sharma, S.; Dayton, D. C.; Robichaud, D. J.; Nimlos, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 428.
- [29] Qi, C.; Lin, Q.-H.; Li, Y.-Y.; Pang, S.-P.; Zhang, R.-B. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2010**, *961*, 97.
- [30] Hu, W.; Zhang, C.; Wu, R.; Sun, Y.; Levine, A.; Feng, Z. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **2010**, *107*, 7455.
- [31] Wu, Y.-D.; Lai, D. K. W. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7904.
- [32] Liu, L.; Fu, Y.; Liu, R.; Li, R. Q.; Guo, Q.-X. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 652.
- [33] Parker, V. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7458.
- [34] Grabowski, S. J. *J. Mol. Struct.* **2001**, *562*, 137.

(Zhao, C.)