

摘 要

作为一种新型的内给电子体,二芳酸-2,4-戊二醇酯是 Ziegler-Natta 催化剂的重要组分。实验采用 NaBH_4 还原 2,4-戊二酮,制得的 2,4-戊二醇再与芳酰氯经醇解反应生成二芳酸-2,4-戊二醇酯,这种方法得到的二芳酸-2,4-戊二醇酯氢核磁谱图中化学位移在 2 附近出现了 3 组峰,难以理解。

本文通过设置适当的键长、键角等结构参数构建二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯,二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯,二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯,二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯,二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯,二苯甲酸-2,4-戊二醇酯,二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯,二对叔丁基苯甲酸-2,4-戊二醇酯的立体化学模型。应用 Gaussian03 量化软件中的密度泛函(DFT) B3LYP 方法在不同基组水平下优化得到其稳定结构,在 GIAO/3-21g、6-31g、6-31g(d)基组水平下对优化好的构型进行 ^1H NMR 计算,通过理论分析和理论计算得出:

(1) 应用密度泛函 B3LYP 方法在 3-21g、6-31g、6-31g(d)不同基组水平下优化二芳酸-2,4-戊二醇酯的结构, GIAO 方法计算二芳酸-2,4-戊二醇酯的 ^1H -NMR 化学位移,在化学位移计算时采用的基组精度越高,得到的结果越接近实验值;计算与实验值误差小于 0.4ppm。

(2) 借助理论计算合理地解析了二芳酸-2,4-戊二醇酯化合物的实验 ^1H -NMR 谱图。所测化合物为外消旋体和内消旋体的混合物,外消旋体中二芳酸-2,4-戊二醇酯亚甲基上两个氢等价,内消旋体中二芳酸-2,4-戊二醇酯亚甲基上两个氢不等价。实验谱图中化学位移在 2.0 附近的三组峰中的中间一组为外消旋体亚甲基上两个等价氢的化学位移,另外两组分别为内消旋体亚甲基上两个不等价氢的化学位移。

运用密度泛函(DFT)的 B3LYP 方法在 6-31+G(d)基组水平下对过氧化苯甲酰以及过氧化苯甲酰和两个溴化氢通过氢键形成配合物的几何构型和过氧键断裂的过渡态进行了优化,在同机组水平下对所优化的构型进行频率计算,来确定所优化的结构是过渡态还是平衡几何结构。比较了过渡态所要越过的能垒,证明了在未考虑溶剂效应的情况下,过氧化苯甲酰和溴化氢形成配合物后,温度由 40—100℃降低到-30℃不能够导致过氧键断裂生成自由基。

关键词: 二芳酸-2,4-戊二醇酯; ^1H NMR 光谱; 密度泛函(DFT); 理论计算; 过渡态

Calculation of ^1H NMR of pentanediol aromatic diester and the mechanism research of propene bromination

Abstract

2,4-Pentanediol diaromatic acid ester, as a new kind of internal electron donor, is the most important components of Ziegler-Natta catalyst. 2,4-pentanediol was prepared by the reduction of 2,4-pentanedione with NaBH_4 , and 2,4-pentanediol aromatic diester were synthesized by means of alcoholysis reaction using 2,4-Pentanediol and Aroly chloride as raw materials, and ^1H NMR spectrum was characterized. There are 3 groups of peak nearby chemical shift of 2 and it can not be explained.

Stereochemistry model of 2,4-Pentanediol diaromatic acid ester have been established by means of parameter setting in this dissertation. The ^1H NMR spectra of 2,4-Pentanediol diaromatic acid ester based on the model have been calculated using GIAO method.

(1) Configurations of 2,4-pentanediol diaromatic acid ester are calculated using B3LYP method 3-21g, 6-31g, 6-31g(d) basis sets and ^1H NMR spectra are calculated using GIAO method 3-21g, 6-31g, 6-31g(d) basis sets. As the size of the basis set increased, the calculated values become closer to those of experimental. the discrimination of experiment and theory calculation is less than 0.4ppm.

(2) Theory calculation can assigned 2,4-pentanediol diaromatic acid ester compounds reasonably. The compound which is characterized is the mixture of racemate and mesomer. In the racemate 2,4-pentanediol diaromatic acid ester, the two hydrogen atoms of methylene are equivalent and in the mesomer 2,4-pentanediol diaromatic acid ester, the two hydrogen atoms of methylene are not equivalent. In the experimental spectrogram, the middle peak of the three which chemical shift nearby 2 is the chemical shift of two equivalent hydrogen atoms of methylene in the racemate 2,4-pentanediol diaromatic acid ester and the two other peaks are the chemical shifts of two nonequivalent hydrogen atoms of methylene in the mesomer 2,4-pentanediol diaromatic acid ester.

Configurations of benzoyl peroxide and complexes of benzoyl peroxide and hydrobromide and transition state of peroxy bond fracturation are calculated using B3LYP method 6-31g(d) basis set. Frequency of them is calculated to determine the optimized configuration is transition state or stable structure. Energy barrier of transition state is compared, and it is proved that when the complexes of benzoyl peroxide and hydrobromide formed, it can not cause the temperature of peroxy bond fracturation from 40 – 100°C decreased to 30°C without thinking solvent effect.

Key Words: 2,4-pentanediol aromatic diester; ^1H NMR spectra; Density Functional Methods(DFT); theoretical calculation; transtion state

独创性说明

作者郑重声明：本硕士学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得大连理工大学或者其他单位的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

作者签名： 邵建勇 日期： 2007.6.23

大连理工大学学位论文版权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解“大连理工大学硕士、博士学位文版权使用规定”，同意大连理工大学保留并向国家有关部门或机构送学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权大连理工大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，也采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。

作者签名： 邵建勇

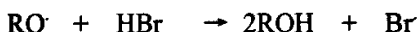
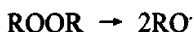
导师签名： 高屹

2007 年 6 月 23 日

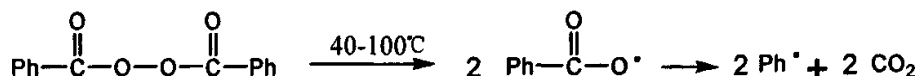
引 言

作为一种新型的内给电子体，二芳酸-2,4-戊二醇酯是 Ziegler-Natta 催化剂的重要组分。实验采用 NaBH_4 还原 2,4-戊二酮，制得的 2,4-戊二醇再与芳酰氯经醇解反应生成二芳酸-2,4-戊二醇酯，本课题组用这种方法合成了二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯，二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯，二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯，二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯，二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯，二苯甲酸-2,4-戊二醇酯，二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯，测定这些二芳酸-2,4-戊二醇酯氢核磁谱图，发现化学位移在 2 附近出现了 3 组峰，该化学位移处应为二芳酸-2,4-戊二醇酯中亚甲基的化学位移，但是为什么亚甲基上两个氢产生了 3 组峰，难以解释。

丙烯与溴化氢在过氧化苯甲酰(BPO)存在下，反应生成 1-溴丙烷，Hey 和 Waters 归纳出此反应是自由基机理。在国内外的《有机化学》教科书中，凡是提到在过氧化物存在下溴化氢和烯烃反马氏加成的机理时，大多数都写成过氧的过氧键热分解成烃氧自由基，后者与溴化氢反应生成溴原子引发自由基链反应：



过氧化苯甲酰中过氧键--O—O--的离解能约为 30 千卡/摩尔，需要在 40-100℃才能生成自由基^[72]：



曲良体，赵士魁等人在-30℃时做该实验，反应能迅速进行，丙烯和溴化氢转化率都接近 100%；1-溴丙烷的选择性高，用教科书中的机理是很难解释的，曲良体，赵士魁等人提出了可能的机理。

本文在此研究背景下，采用量子化学软件 Gaussian03 程序包中的密度泛函理论 (Density-Functional Theory) 和从头算方法 (Hartree-Fock) 在不同精度基组水平下对二芳酸-2,4-戊二醇酯进行结构优化，在 GIAO/3-21g、6-31g、6-31g(d)基组水平下对优化好的构型进行 ^1H NMR 计算，通过理论计算和理论分析解释实验的 ^1H -NMR 谱图。运用密度泛函(DFT)的 B3LYP 方法在 6-31+G(d)基组水平下对过氧化苯甲酰(BPO)以及过氧化苯甲酰和两个溴化氢通过氢键形成配合物的几何构型和过氧键断裂的过渡态进行了优化，并进行了频率计算。

1 文献综述

1.1 NMR 理论计算研究方法概述

核磁共振(NMR)^[1,2]谱的研究可以获得分子几何结构,分子中原子间的成键情况以及相互作用等重要结构信息。因此,它被广泛应用在物理、化学以及生命科学的研究领域中。核磁屏蔽常数以及核自旋偶合常数是完全解析核磁共振谱时所需要的两个重要参数。早在四十年前,Ramsey^[3,4]就根据微扰理论定义和分析了两个参数。量子化学从头算方法正在逐渐发展成为一种现代常规的理论手段,并被成功地运用到许多有关物理、化学以及生命科学的研究领域中,一个重要方面是关于在诸如外部电磁场等的微扰下分子、电子系统的电磁、光学性质变化的理论计算。但是,由于实际应用上的问题,早期的从头算并没有取得满意的结果。最近这些障碍逐渐得以克服,部分归因于从头算技术和计算机技术的总体发展,部分归因于核磁共振 4 参数计算的专门理论方法和程序的发展。因此,在最近的五十年内,核磁共振谱参数的从头算已经顺利发展成为一种有用的、流行的量子化学的计算工具^[5-16]。

1.1.1 化学位移概述

核磁共振谱是用频率为兆赫数量级的、波长很长(约106-109 μm)、能量很低的电磁波照射分子,这种电磁波能与暴露在强磁场中的磁性核相互作用,引起磁性核在外磁场中发生核磁能级的共振跃迁而产生吸收信号。这种核射频区电磁波的吸收称为核磁共振谱(nuclear magnetic resonance spectroscopy,简称(NMR))。可见,核磁共振谱和紫外光谱、红外光谱一样,都是微观粒子吸收不同能量的电磁波后在不同能级上的跃迁。根据核磁共振谱上吸收峰的位置、强度和精细结构可以研究分子结构^[17]。

1946 年美国 Stanford 大学的布洛赫(Bloch)和 Harvard 大学的珀塞尔(Purcell)两位物理学家分别同时观察到一般状态下物质的核磁共振(NMR)现象^[18],以后化学家们发现分子的环境会影响磁场中核的吸收,而此效应与分子结构有密切关系。从此,核磁共振谱的发展极迅速,1966 年出现高分辨率核磁共振仪,70 年代出现脉冲傅立叶变换核磁共振仪,进一步提高了灵敏度。近年来又出现了新的双共振技术,改善和扩大了核磁共振谱的应用,使之成为研究物质结构,有机化学,分析化学和生物化学的重要手段^[17]。

化学位移是由于核外电子的屏蔽效应引起的。屏蔽效应的大小与质子周围的电子云密度有关。屏蔽效应分为局部屏蔽效应和远程屏蔽效应。局部屏蔽效应是由原子核的核外成键电子的电子云密度而产生的屏蔽效应。由两部分组成,一是核外成键电子在外磁场作用下产生电子的诱导环流,由此产生与外磁场方向相反的次级磁场,这种屏蔽称为

局部逆屏蔽。另一是由于化学键限制了核外成键电子在外磁场作用下的运动,这种效应称为局部顺磁效应。为使核在固定的照射频率下产生共振,必须增加外磁场以克服磁屏蔽。磁屏蔽的大小与核外电子云密度关系密切,当绕核电子云密度增加时,屏蔽作用也增大。而影响电子云密度的因素主要是:诱导效应、共扼效应和杂化影响。远程屏蔽效应又称邻近的磁屏蔽或磁各向异性效应。当分子中某一原子核外的电子云分布不是球形对称时,即磁各向异性时,它对邻接核就附加一个各向异性的磁场,使在某些位置上的核受屏蔽(受正屏蔽),而另一些位置上的核去屏蔽(受负屏蔽),因而改变了一些核的化学位移值,称为磁各向异性效应。

1.1.2 理论研究方法概述

1.1.2.1 化学位移

过去的几十年,核磁共振谱(NMR)已经在化学、生物和医药领域成为一种十分有用的工具^[19-25]。但是,NMR 远远没有得到充分的应用。然而随着量子化学的发展,它的简单性使物理学家和化学家通过研究核来研究物质世界变成一种迫切要求。

任何有非零自旋量子数 I 的核,都有一与之相关的磁矩,磁矩和外加磁场相互作用,这种关系可表示如下:

$$H = -\gamma I \cdot B_0 = -\gamma I_z B_0 \quad (1)$$

式中 B_0 是 z 轴上的磁场强度, γ 是磁旋比,磁旋比是与核磁矩和核本身的角动量有关的特征常数。依据方程(1),系统的能量可表示如下:

$$E = -m_I \hbar \gamma B_0 / 2\pi \quad (2)$$

式中 $\hbar$ 是普朗克常数, m_I 是和下式有关的磁自旋量子数

$$m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I+2, -I+1, -I \quad (3)$$

上式表示核磁矩在 Z 轴的分量。例:当 $I=1/2$, m_I 可以是 $1/2$ 或 $-1/2$ 。这两个态的能量差异由方程(2)得下式:

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0 / 2\pi \quad (4)$$

通过外加一垂直于磁场 B_0 的磁场 B_1 可实现在两种能量水平上的跃迁,与这一跃迁相关的可观察到的振动频率为:

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi \quad (5)$$

由于每个核有固定的磁旋比, 每种类型的核在给定磁场 B_0 下有固有的频率。例如: 在场强强度为 4.7T 时, 质子的振动频率为 200MHz, ^{13}C 的振动频率大约为 50MHz。幸运的是, NMR 这种分辨能力并没有止于此。大约 50 年前, Proctor 和 Yu 有一个巨大的发现^[26], 他们发现在 NH_4NO_3 中的两个 ^{14}N 的共振频率有微小的差异。另一个较传统的例子是乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)中的质子, 实验中观察到乙醇分子中的 3 种类型的质子出现三个不同的共振频率, 而并非只有一种共振频率, 这些观察结果显示自然界中的核并非处于真空中、孤立的和不受其他粒子影响。通常核处于分子或原子的不断运动着的电子中, 外加磁场会干扰电子的波函数和原子或分子的能量; 外加磁场还会影响给定核周围的由电流所产生的二级磁场。因此, 分子中的核实际上受到的场可能小于(屏蔽)或大于(去屏蔽)外加磁场, 取决于电子在所处介质中的行为和贡献大小。核所受的实际磁场可表示如下:

$$B^{\text{loc}} = (1 - \sigma) B^{\text{ext}} \quad (6)$$

式中 σ 是指化学屏蔽, 是分子中核特有的电子性质。严格地说, 屏蔽实际上包含了二维张量, 方程(7)表示出了这细微差异:

$$B_{\alpha}^{\text{loc}} = (1 - \sigma)_{\alpha\beta} B_{\beta}^{\text{ext}} \quad (7)$$

上式中 B_{α}^{loc} 是在沿着 β 方向有外加磁场沿着 α 方向有电流产生的磁场时核所受的实际磁场。位移张量通常由 9 个独立元组成, 但由于对称性独立元数也有可能少于 9 个, Ramsey^[5]提出核磁屏蔽可分为两部分:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{\text{d}} + \sigma_{\alpha\beta}^{\text{p}} \quad (8)$$

逆磁部分为 $\sigma_{\alpha\beta}^{\text{d}}$, 仅仅由分子中电子处于基态而得到, 如:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{d}} = \left(\frac{e^2}{2m_e c^2} \right) \langle 0 | \sum_i \left[\frac{(y_i^2 + z_i^2)}{r_i^3} \right] | 0 \rangle \quad (9)$$

式中 e 和 m_e 分别指电荷和电子的质量, c 是光速, y, z 和 r 是以核为原点的电子的空间坐标, 这一项概括了所有电子 i , 并用电子的基态波函数 $|0\rangle$ 来进行计算。

方程(8)中的第二项为顺磁部分, 可表示如下:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{p}} = - \left(\frac{e^2}{2m_e c^2} \right) \sum_{q \neq 0} (E_q - E_0)^{-1} \times (\langle 0 | \sum_i L_{\alpha} / r_i^3 | q \rangle \langle q | \sum_i L_{\beta} / r_i^3 | 0 \rangle) \quad (10)$$

式中微扰波函数是按未受微扰的虚态 $|q\rangle$ 来展开, q 是所有激发态的总和, E_q 是电子态 q 未受干扰时的能量, L 是所研究核位于原点时的角动量算符。从电磁学的基本原理出发来理解屏蔽表达式的得来。正如所定义的一样, 核磁屏蔽概括了在外磁场存在

下电子与核之间在除去电子自旋时力矩的相互作用。哈密顿算符中其中的一项如果应用到核所受的外加磁场和实际磁场，会发现它们之间是互相矛盾的。

$$H = \mu_v(1 - \sigma)B_0 \quad (11)$$

由于核周围的电子产生了化学屏蔽，因此需要解决分子中的电子相关项，核力矩和屏蔽场之间的相互作用能量和电子的轨道能量相比相差很小，因此，可以把屏蔽的这一性质叫做微扰。

在磁场存在下，电子的动量可转化成：

$$P = (-i\hbar)(\nabla) - (e/c)A \quad (12)$$

式中 ∇ 是指梯度，A是和磁场B相关的磁向量势，B和A的关系如下：

$$B = \nabla \times A \quad (13)$$

对所有电子均配对的逆磁分子，由于核本身磁场和外磁场的相互作用哈密顿算符变成：

$$H - V = (1/2m_e)[-i\hbar\nabla - (e/c)A]^2 \quad (14)$$

由于核力矩的存在，A变成两个向量势之和，一个和外磁场 A_0 有关，另一个则和核本身产生的磁场 A_n 有关。A表示为这两部分之和：

$$A = A_0 + A_n \quad (15)$$

为简单起见，令 $\Pi = -i\hbar\nabla - (e/c)A_n$

(14)式可简化为

$$H - V = (\Pi^2/2m_e) - (e/2m_e c)(\Pi A_n + A_n \Pi) + (e^2/2m_e c^2)A_n^2 \quad (16)$$

值得一提的是在这之前只介绍了单电子操作元。为系统研究多电子体系，也就是所有电子的性质都需包含在表达式中，(16)式的第一项 $\Pi^2/2m_e$ 包含了电子的 Knetic 能量

$$KE = [(-i\hbar/2m_e)\nabla]^2 \quad (17)$$

反磁能量

$$DE = (e^2/2m_e c^2)(A_n)^2 \quad (18)$$

和电子的轨道 Zeeman 能量

$$OZE = (i\hbar)(e/2m_e c)(\nabla A_n + A_n \nabla) \quad (19)$$

上述项未包括核磁子 μ_n , 使用一级微扰理论处理时方能包括此项, (11)式显示这些项并不与屏蔽相关, 然 (19) 式则显示核向量势和外磁场线性相关, 这种关系在用二级微扰处理时很明显。

综上所述, 用二级微扰处理时, 微扰哈密顿算符可表示如下:

$$H^{(1)} = (e^2/2m_e c^2)(A_0 A_n + A_n A_0) + (e^2/2m_e c^2)A_n^2 \quad (20),$$

方程中第二项, 与外磁场无关和核磁成二次方, 对屏蔽无贡献。因此, 能量的一级校正为:

$$E^{(1)} = (e^2/2m_e c^2)\langle 0 | A_0 A_n + A_n A_0 | 0 \rangle \quad (21)$$

上式中 Hartree-Fock 基态波函数用 $\langle 0 |$, 和核磁偶极矩 μ_n 相联系的磁向量势可定义为:

$$A_n(r) = (\mu_n \times r_n)/r_n^3 \quad (22)$$

在这一表达式中, r_n 是以核作为原点。另一方面, 外磁场和磁向量势在任意位置 r_0 的关系可表示如下:

$$A_0 = (1/2)(B_0 \times r_0) \quad (23)$$

把(22)和(23)代入(21), 得下式:

$$E^{(1)} = (e^2/2m_e c^2)\mu_n \langle 0 | (r_0 r_n)/r_n^3 | 0 \rangle B_0 \quad (24)$$

再比较((11)和(24)发现它们有相似之处, 事实上屏蔽性质的逆磁项可由(9)式得来。

$$\sigma'_i = (-e^2/2m_e c^2) \left\{ \sum_{j,q} [(\langle 0 | i | q | L_n / r_n^3 | 0 \rangle \times \langle 0 | L_n | q \rangle j) / (E_i - E_q)] \right\} \quad (25)$$

式中 i 和 j 是单元向量。这概括了一级微扰的结果。

用二级微扰理论处理来获得同时与 B_0 和核磁子 μ_n 线性相关的项是可能的。这就必须有一项包括 B_0 , 而另一项包括 μ_n 。两者都需要有一项在基态和激发态均存在的元。再回到(16)式, 令

$$M = (e/m_e c)(i\hbar)(\nabla A_n)$$

$$N = (e/m_e c)(i\hbar)(\nabla A_0) \quad (26)$$

二级能量项可表达如下:

$$E^{(2)} = \sum_{q \neq 0} [(\langle 0|M|q\rangle\langle q|N|0\rangle)/(E_q - E_0)] \quad (27)$$

把(22)和(23)代入(27)式, 并令 $L_0 = (-i\hbar)(r_0 \times \nabla)$,

$L_n = (-i\hbar)(r_n \times \nabla)$, 可得下式:

$$E^{(2)} = (e^2/2m_e^2c^2)\mu_n \sum_{q \neq 0} [(\langle q|L_n/r_n|0\rangle \times \langle 0|L_0|q\rangle)/(E_q - E_0)] B_0 \quad (28)$$

因此, 屏蔽的顺磁项为:

$$\sigma'_s = (-e^2/2m_e^2c^2) \sum_{q \neq 0} [(\langle 0|i(q|L_n/r_n|0) \times \langle 0|L_0|q\rangle j)/(E_q - E_0)] \quad (29)$$

NMR 在液体, 气相或溶液中时, 由于分子的不断运动使得外磁场下实验上只能观察到分子在各个方向上的屏蔽张量的平均值, 这个平均值是各向同性的, 观察值也就是各向同性值在主元上的平均值。

$$\sigma_{\text{av}} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3 \quad (30)$$

最后, 从(6)式屏蔽的定义出发, 很显然这个性质是对裸核而言。结果, 这种定量关系即绝对位移在 NMR 实验中并不能观察到。因此, 化学家们选择了某种固定的标准参照物(如四甲基硅 (TMS), $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)对 ^1H 和 ^{13}C , 测 ^{31}P 时用 80% 的 H_3PO_4 溶液, 测 ^{19}F 时用 CF_3COOH 。通常使用化学位移来报道实验结果, 化学位移和屏蔽的关系如下:

$$\delta = (\nu - \nu_{\text{ref}})/(\nu_{\text{ref}}) = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma)/(1 - \sigma_{\text{ref}}) \quad (31)$$

式中 ν 是在 NMR 实验中可直接测定的共振频率, 显然化学位移比屏蔽常数能更直接的表示。正的化学位移显示此化合物比标准化合物有更多的去屏蔽环境。在测定 ^1H 和 ^{13}C 时所选择的标准化合物 TMS 具有较高的屏蔽环境, 由于研究的大多数有机化合物和 TMS 相比处于去屏蔽的环境, 因此, 通常情况下不必写出化学位移的负号。

1.1.2.2 屏蔽性质的从头计算

屏蔽性质的 Ramsey 方程需要有电子的基态和激发态和它们的相应能量的相关知识。由于对一个向量势施加外磁场的方法, 取决于向量势坐标原点的选择。因此, 逆磁和顺磁项与原点的选择有关, 而观察到的总的屏蔽与原点的选择无关。改变探测源则需在逆磁和顺磁部分各加上大小上是相等的一项, 因此, 相应的核的总的屏蔽值不变。但是, 由于固有的困难在计算顺磁项时实际上并不能与理论完全符合。

在无外加磁场存在下, 可通过自洽场(SCF)计算获得电子的基态和激发态。原子轨道线性组合而形成的分子轨道(LCAO)能用来描述电子的状态。高斯函数(作为基组)容易微分和积分, 被用来代表原子轨道。这些无外场的态能用微扰方法来计算屏蔽。也有很多困难, 计算时间按照 N^4 或 $(N\log N)^2$ 显著增加, N 是高斯函数的数目。因此, 计算机资源限制了使用高斯函数的数目, 也就是限制了分子和原子轨道的数目。因此, 只能获得近似的基态和激发态。而且, 由于这些态的大多数是未知的, 要估计顺磁项连续态的积分是不可能的。由于这些近似逆磁和顺磁元有不同的敏感性, 误差在所难免。

这些限制导致了一系列的问题。其一是关于选择外磁向量势的探测源, 顺磁项包含的激发态需由大量的高斯函数或基组才能进行描述。描述激发态必须有足够的未占据轨道或虚轨道。而且, 在 SCF 计算中对于在原点区域内的轨道, 计算已经给出了原子轨道在形成分子轨道时的系数。为此, 须为分子中的所有轨道设计一个不依赖于分子轨道和远离原点的探测源。结果, 总的屏蔽依赖于探测源的选择, 计算时的人为设计。

面对这些挑战, 引进了一些特别的技术和进行了一些简化。第一个简化, Ramsey 提出的使用平均值 $(E_q - E_0)^{[27]}$ 。然而, 由于只有在激发态的能量已知的情况下, 才能得到好的平均值, 因此, 需要改进程序。例如, 计算起来很困难的顺磁项与原点的选择有关, 如能选择一个原点在这点使屏蔽的顺磁项的值最小。Chan 和 Das^[28]认为把探测源放在电荷的质心可以减小激发态的贡献。这种方法特别适用于大量化合物中的氢质子。同样, Kern 和 Lipscomb^[29]使用探测转移去掉了 $(E_q - E_0)$ 项, 这是在电子电荷的中心选择探测源。一些变化性的方案^[30]已经被提出, 但是和前面提到的一样仅仅适用于质子的屏蔽。Stevens 等^[31]首先用 SCF 波函数来计算屏蔽。屏蔽被看作是分子能量对外磁场和核磁矩的二阶导数,

$$\sigma_{\mu\nu} = \partial^2 E / \partial \mu_{\nu} \partial B_{\mu\nu} \quad (32)$$

在 SCF 计算中, 每个分子轨道(MO), Ψ , 被写成原子轨道的线性组合,

$$\psi_i = \sum_r c_{ri} \phi_r \quad (33)$$

从占据的分子轨道很容易获得电荷密度

$$\rho = 2 \sum_i \psi_i^2 = 2 \sum_i \sum_r P_{rr} \phi_r \phi_r \quad (34)$$

密度矩阵由下式给出:

$$P_{rr} = 2 \sum_i c_{ri} c_{ri} \quad (35)$$

LCAO 的系数, 可由 Roothaan 方程叠代而得:

$$\sum_{\nu} (F_{i\nu} - e_j S_{i\nu}) c_{\nu} = 0 \quad (36)$$

式中 $S_{\nu\mu}$ 是重叠矩阵, ϵ_j 是 Ψ_j 的单电子的能量, $F_{\nu\mu}$ 是 Fock 矩阵, 它的元素包含了单电子操作元(即 Kinetic 能量和核的静电吸引)和考虑了交换和电子之间排斥项的双电子操作元。在 Fock 矩阵中包含双电子的计算是最耗费时间的。

使用二级微扰理论获得的屏蔽, 在外磁场存在下分子轨道须校正为一级。分子轨道的改变可看作原子轨道线性组合时系数的改变。有这些表达式, 在 Ramsey 方程中有一个独立的探测源被使用, 屏蔽就能很容易的被计算出来。

$$\sigma_{\alpha\beta} = (P^0 h_{\alpha\beta}^1 + P^1 h_{\alpha\beta}^0) \quad (37)$$

式中 $h_{\alpha\beta}^1$ 是在 Ramsey 逆磁项的单电子操作元, $h_{\alpha\beta}^0$ 是与核磁矩所产生的场相关的顺磁项的操作元之一; P^0 是未受干扰的密度矩阵, P^1 是一级密度矩阵, 在外磁场存在下, 一级密度矩阵是占据轨道和非占据轨道的结合。这个矩阵可由外磁场存在下用 Hartree-Fock 计算求出。

一般的原点的计算严格遵循(9)和(10)也就是说, 分子中所有轨道的贡献的大小与在目标核周围选取的探测源有关, 包括外磁场的项也与探测源的选择有关。为了更好的表达外磁场存在下的一级密度矩阵, 使用大的基组是必须的。能量的一级和二级校正很小, 因此, 有外加磁场时为了获得分子轨道之间准确的混合图像, 必须有足够好的适应性。而且, 这种适应性只有用大的基组才可能。一级波函数的准确描述才能对二级微扰能量和顺磁屏蔽进行较准确的计算。只有用完备基函数, 顺磁项才能被准确确定。由于屏蔽性质与固有的探测源无关, 故在极大的基组下, 计算屏蔽值与探测源的选择无关。显然大的基组需要更大的计算机资源, 也能获得更可靠的屏蔽值, 但正是这种需要使屏蔽计算受到阻碍。在过去二十多年里, 理论工作者做了大量的努力力图冲破这种限制。

1.1.2.3 屏蔽的应用—屏蔽作为一个敏感的探测器

由于屏蔽是由分子中的电子引起的, 一些因素使分子中电子的贡献受到影响, 这样一来也就影响了实验中的观测值。例如, 在 NMR 实验中, 由于分子本身的运动, 因此只能测定运动中的几何结构标品屏蔽值的平均值。同时, 分子之间的相互作用也能影响屏蔽性质。由于它的这些特征, 屏蔽能提供一些其他分子的电子性质如偶极矩、极化率, 屏蔽也能提供分子所处的周围环境的信息。

NMR 仪器和技术经过 50 年的发展, 积累了大量的各种化合物的屏蔽值。当然, 通常报道的不是绝对屏蔽值, 而是屏蔽值之差或相对于标准物的化学位移。测化学位移并不困难, 事实上可以获得高精度的 NMR 谱, 化学位移的测量也能精确到 0.005ppm。但是当有人试图把世界各地各个实验室在不同环境下对目标化合物的核的屏蔽值进行收集, 试图建立一个屏蔽值数据库时出现了问题。样品处于自然状态, 如果在溶液中测量, 则化合物的浓度、磁化系数、温度和压力等这些重要因素均会极大的影响化学位移的测定, 这些性质如何影响屏蔽值是非常值得研究。不过, 在大多数情况下, 作为鉴定物质, 只需要知道化学位移的大致位置, 另外, 其他分析方法也被用来确认 NMR 数据。基于此, 如此一个精度已能满足要求。

从本世纪的八十年代起, 仪器的互相组合和计算机容量发生了巨大变化, 以前, 从头计算获得的位移值误差大致为 100ppm; 目前, 计算结果已经非常接近实验值, 在大多数情况下, 误差在零点几到 1 ppm。而且, 实验上分子束技术能提供孤立分子的屏蔽值^[32]。计算机和实验技术的发展使屏蔽值更可靠、更精确。

由分子束实验和气相 NMR 测量获得的绝对屏蔽值能用来检测屏蔽计算方法的准确性。有几个因素会影响屏蔽的计算: 首先, 在一些计算中理论水平是重要的, 在描述基态时 Hartree-Fock 使用了单一的波函数, 在低的激发态, 电子的相互作用变得很重要, 这就需要准确地描述基态。第二, 由于顺磁项与探测源有关, 基组的大小起重要作用。第三, 实验时并不知道平衡几何结构, 或如果知道, 也不一定是从头计算所需要的结构, 基于此, 就需要在特定的理论水平和基组上对几何结构进行优化。另外, 对于重原子相对论效应将起重要作用。

1.1.2.4 GIAO 方法—规范不变原子轨道方法

传统的 HF 对屏蔽的计算严格遵从 Ramsey 方程, 也就是说分子中所有轨道的贡献放在核中的单个探测源来加以评估。探测源选择的改变导致顺磁和反磁部分的附加项, 这些附加项数值相等但符号相反。不幸的是, 实际上由于在计算顺磁项时的困难, 这两项小能互相抵消。避免这一误差的一个方法是通过选择合适的探测源来减少顺磁项的贡献。然而, 这个方法需要探测源选择在电子电荷的中心。为了避免选择探测源, Ditchfield^[33]建议使用独立场原子轨道作为基组。在这一设置中, 原始的原子基函数乘上依赖于向量势的复合元。这样每个原子轨道在其中心都有一自身的探测源。独立探测源 (GIAO) 的使用可追溯到早期 London^[34]的工作。从早期的微扰处理可见, GIAO 实际上类似于在外磁场存在下的一级波函数。随着 GIAO 方法的使用, 人为设置探测源的任务

减少了。把探测源放在每个原子轨道的中心使得对顺磁项的计算更加精确。因此，用 GIAO 在中等基组^[35]上计算屏蔽值与实验值符合较好。

1.2 二芳酸-2, 4-戊二醇酯的结构研究

核磁共振现象最早是在 1946 年观察到的，大约从 1960 年开始被应用于有机化学中，核磁共振光谱、质谱、红外光谱、紫外光谱成为有机化合物结构确定的主要也是十分有效的方法。从二十世纪七十年代开始，在世界范围内核磁共振的量化计算成为一个吸引人的领域。特别是二十世纪九十年代后期，随着计算机技术和理论不断发展，核磁共振的理论计算取得了很大的进步^[36-43]。Martin J. Packer 等人的研究表明质子化学位移变化很大程度上取决于分子之间的相互位置，分子的磁各向异性或者基团的磁各向异性都对化学位移的变化有重要贡献，比如含有芳香性的环和不饱和键的化合物^[44]。核的化学位移与该核所处化学环境所决定的屏蔽常数有关，核的屏蔽常数 σ_i ，是由抗磁屏蔽常数 σ_i^{dia} 、顺磁屏蔽常数 σ_i^{para} 、邻近基团的各向异性屏蔽 σ^{N} 以及介质的屏蔽 σ^{med} 四项的加和：

$$\sigma_i = \sigma_i^{\text{dia}} + \sigma_i^{\text{para}} + \sigma^{\text{N}} + \sigma^{\text{med}}$$

因此影响核化学位移的因素很多也很复杂，要想准确的计算化合物中核的化学位移，首先应该分析化合物的结构，准确地建立分子模型；其次要采用合适的理论方法以提高理论计算的精度和准确性。本文采用 Gaussian 03 量化计算软件对 Ziegler-Natta 催化剂给电子体的核磁共振进行理论研究。

Gaussian 03 是一款强大的量化计算软件，它在化学、化工、生物化学、物理化学等化学相关领域方面有广泛的应用。Gaussian 03 可以研究的化学问题有：

1. 研究大分子的反应和光谱

Gaussian 03 对 ONIOM 做了重大修改，能够处理更大的分子（例如酶），可以研究有机体系的反应机制，表面和表面反应的团簇模型，有机物光化学过程，有机和有机金属化合物的取代影响和反应，以及均相催化作用等。

2. 通过自旋-自旋耦合常数确定构像

当没有 X-射线结构可以利用时，研究新化合物的构像是相当困难的。NMR 光谱的磁屏蔽数据提供了分子中各原子之间的连接信息。自旋-自旋耦合常数可用来帮助识别分子的特定构像，因为它们依赖于分子结构的扭转角。通过对不同构像计算这些常数，并对预测的和观测的光谱做比较，可以识别观测到的特定构像。另外，归属观测的峰值到特定的原子也比较容易。

3. 研究周期性体系

Gaussian 03 扩展了化学体系的研究范围, 它可以用周期性边界条件的方法(PBC)模拟周期性体系, 例如聚合物和晶体。PBC 技术把体系作为重复的单元进行模拟, 以确定化合物的结构和整体性质。例如, Gaussian 03 可以预测聚合物的平衡结构和过渡结构。通过计算异构能量, 反应能量等, 它还可以研究聚合物的反应, 包括分解, 降解, 燃烧等。Gaussian 03 还可以模拟化合物的能带隙。

PBC 的其它功能还有: (1) 二维 PBC 方法可以模拟表面化学, 例如在表面和晶体上的反应。用同样的基组, Hartree-Fock 或 DFT 理论方法还可以用表面模型或团簇模型研究相同的问题。Gaussian 03 使得对研究的问题可以选择合适的近似方法, 而不是使问题满足于模块的能力极限。(2) 三维 PBC: 预测晶体以及其它三维周期体系的结构和整体性质。

4. 预测光谱

Gaussian 03 可以计算各种光谱和光谱特性。包括: IR 和 Raman; 预共振 Raman; 紫外-可见; NMR; 振动圆二色性(VCD); 电子圆二色性(ECD); 旋光色散(ORD); 谐性振-转耦合; 非谐性振动及振-转耦合; g 张量以及其它的超精细光谱张量。

5. 模拟溶剂对反应和分子特性的影响

在气相和在溶液之间, 分子特性和化学反应经常变化很大。例如, 构像和气相和在(不同溶剂的)溶液中, 具有完全不同的能量, 构像的平衡结构也不同, 化学反应具有不同的路径。Gaussian 03 提供极化连续介质模型(PCM), 用于模拟溶液体系。这个方法把溶剂描述为极化的连续介质, 并把溶质放入溶剂间的空穴中。

Gaussian 03 的 PCM 功能包含了许多重大的改进, 扩展了研究问题的范围: 可以计算溶剂中的激发能, 以及激发态的有关特性; NMR 以及其它的磁性能; 用能量的解析二级导数计算振动频率, IR 和 Raman 光谱, 以及其它特性; 极化率和超极化率; 执行性能上的改善。

Gaussian 03 对有机化合物性质的理论计算有着强大的功能, 但是在具体计算时还应当选择适当的方法, 以便能够很好的解决实际问题。虽然现代高场、多脉冲 NMR 光谱是解决化学与生物化学中各种问题地一种有效手段, 但是信号峰的准确归属以及分子结构与化学位移之间的相互联系还很难弄清楚。从头计算现在是一种从花费上可以接受并且有着足够精确度的方法来解决一些问题, 通过实验光谱与理论计算光谱的比较可以比较准确的归属谱峰并清楚化学位移与分子结构之间的相互关系。现在可以在多种多样的理论水平下对核磁屏蔽张量进行理论计算, 其中半经验虽然能够给出定性的结果但是计算精度却不够高。目前几乎所有的从头算都是采用 CHF (耦合的 Hartree-Fock 微扰理论), 在计算核磁性质时遇到的最普遍的问题是普通的波函数不能够保证计算结果的不变性。

通常有两种基本的方法来解决测量的问题,一种方法是采用大基组,这样就可以得到几乎是不变化的计算结果,这是因为随着基组的不断增大测量结果是不受约束的,很多已经发表的文章中的小体系分子都是采用这种方法测定的;第二种方法引入了局部起始测量来确定外部磁场的矢量位方向,Ditchfield首先在GIAO方法中引入并进入磁屏蔽的计算。在Ditchfield的方法中每个原子在它的中心都有一个局部起始测量位置。在Ditchfield之后,GIAO方法被广泛地应用,成功地解决了小体系和中等体系的计算问题。Krzysztof Wolinski等人运用GIAO方法在第一理论自洽场SCF不同基组水平下计算了甲烷、环丙烷、苯等有机化合物的核磁共振化学位移,并对GIAO方法与IGLO、LORG方法在计算有机化合物化学位移方面的优劣进行了比较,从结果可以看出GIAO方法比局域固定轨道方法收敛的要快,并且计算精度也更好^[45]。其它一些研究也表明在B3LYP方法和GIAO方法下,采用较高基组对有机化合物的核磁化学位移计算结果与实验值符合的很好^[46-49]。Heike Lampert等人用HF, MP2, B3LYP, BLYP优化分子的几何结构,基组依次从6-31G(d,p)到6-311++G (2df,2dp)对2-甲基苯甲酰等化合物的¹H、¹³C化学位移进行计算,结果表明GIAO-HF方法得到的结果没有GIAO-BLYP方法得到的结果好,GIAO-BLYP方法的计算结果与实验比较差别较小^[50]。

在进行分子中质子的化学位移计算时,SCF自洽场方法是几何结构优化最常采用的方法,SCF方法是一种暗箱操作方法,除了分子结构和对基组进行选择外,使用者不需要其它的输入,SCF自洽场方法对于大分子和小分子的高基组屏蔽计算并不比分子能量计算耗费太多的机时,而且计算精度也很高。分子中氢核的化学位移受分子结构的影响主要有:

(1) 电子效应

分子中某一个氢核的化学位移与其外围电子对这个核的屏蔽作用有关。不同卤素取代的甲烷,甲基的化学位移 δ 值随着卤素电负性的增加而增大,这是由于卤素的吸电子诱导效应的去屏蔽作用引起的;在共轭体系中,还应考虑因共轭效应引起的电子云密度分布的变化,从而引起氢核化学位移的变化;此外,一些与氢核不直接相连的原子或基团在适当的距离时也可以通过空间传递其电子效应,称为场效应。

(2) 邻近基团的磁各向异性

键或基团表现各向异性的屏蔽作用是通过空间传递的,为一种远程屏蔽作用。在化合物中含有苯环、羰基、碳-碳双键、三键等对氢的化学位移都有影响。苯环上下方由于感生磁场与外加磁场方向相反而产生的抗磁屏蔽,使环的上下方成为屏蔽区,环平面周围则是去屏蔽区,所以处于苯环上下方或者具有 $4n+2\pi$ 电子的体系中氢核的化学位移

出现在高场；羰基的屏蔽作用与苯环相似，其平面上下是屏蔽区，其它地方为去屏蔽区；双键的情况也与苯环相似，双键上下方为屏蔽区，其它地方为去屏蔽区。

(3) van der Waals 效应

当化合物中存在两个氢原子在空间相距很近时，由于原子外电子的相互排斥，使这些氢核周围的电子云密度相对降低，其化学位移向低场方向移动，这种现象成为 van der Waals 效应

除了以上几种情况外，还有分子间氢键，溶剂效应等因素影响氢核的化学位移，因此在构建分子模型时要充分考虑各种可能因素的影响。利用有机化合物 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{29}Si 等核磁化学位移的理论计算与实验值的比较，不但可以找到核磁理论计算的最佳方法，而且对化合物实验上的一些无法解释的性质作出合理的解释。化合物可以采用半经验、HF、DFT 等不同的方法和基组对分子结构进行优化，在 IGLO 或者 GIAO 方法下，对优化得到的结构进行分子核磁数据的计算，可以采用半经验方法，如 AM1, MINDO/3 and PM3 等。其特点是用根据实验数据所确定的参数简化薛定谔方程的求解计算。由于参数的设定是由实验数据决定的，所以不同的方法适用于不同的体系。主要的应用对象是有机体系。可以计算很大的体系，计算时间快，对其适用的体系，可以达到较好的精度。但是与 Hartree-Fock 和 DFT 方法相比，计算结果还不够精确。一般的方法是采用 Hartree-Fock 或 DFT 方法，在较高的基组水平下对分子结构进行优化，必要时可以增加极化函数和弥散函数来增加计算结果的可靠性。目前对化合物的核磁计算中，DFT (B3LYP) 方法优化分子结构，GIAO 方法计算化学位移是普遍使用的，被认为是最准确的方法^[51-54]，同样的方法使用的基组越高得到的计算结果越精确^[55,56]。

戊二醇双酯类化合物是 Ziegler-Natta 催化剂体系中重要的内给电子体，对提高催化剂的催化活性和立体选择性有着重要的作用，但是对于给电子体在催化剂体系中的真实作用机理到现在也没有弄清楚^[57]。早期羰基的核磁各向异性研究是从醛和酮开始的，随后醛、酮和氨基化合物也被用来确定羰基的各向异性。在最近的一些研究中，用半经验方法来确定参数来分析一些大体系如蛋白质分子各向异性，甚至在一些小分子体系中应用从头算方法。随着对小分子中化学位移本质的理解，对复杂的生物体系的研究将仅仅是模型的精确性。在酯类化合物中存在着共轭体系，这将影响这羰基的各向异性。在对酯类化合物的研究时，NMR 化学位移是通过 GIAO 方法来计算的，pulay 等人在讨论 GIAO 时指出因为氢原子是酯类化合物中化学位移范围最小的原子，因此它对理论方法如几何结构和基组等的变化会有很大的敏感性。同样的由于氢原子在分子的外围，它们的化学位移也会受到分子之间的相互作用^[58]。Lampert^[59]等人计算了一系列芳香性醛和苯酚的 ^1H 化学位移，Colombo^[60]等人使用 GIAO 方法计算了合成的 3-羟基类固醇代谢物的

^1H 化学位移以此来确定其结构。 ^1H 化学位移计算的最大问题是基组的选择, 不同的基组计算得到的结果有一定的差异, 因此 Raymond J. Abraham^[61]等人仅采 Gaussian03 中的 B3LYP/6-31G** 和 Charge 模型来计算酯类化合物的 ^1H 化学位移, Charge 模型计算的结果较好, 与观测值误差小于 0.1ppm, GIAO 方法计算的结果与观测值的误差小于 0.2ppm, 计算结果与实验值吻合的较好。Trygve Helgaker^[62]等人对用从头算法计算 NMR 屏蔽和间接偶合常数进行了总结, 量子化学从头算法是最常规的并能够成功解决化学问题的方法。40 多年前 Ramsey 根据振动理论对分子的核磁屏蔽常数和偶合常数进行了定义和分析得到了分子可靠的 NMR 光谱, 但是从头算对分子性质的计算并没有很大的改进。近年来随着计算机技术的发展, 通过采用多种多样的近似这些问题已经得到很大程度的改善, 并且得到了较高的精确度和可信的结果。理论计算可以独立的在理想的环境下计算 NMR 参数, 用从头算来预测, 分析和解释实验数据已经变得比较普遍。

戊二醇酯类化合物 ^1H NMR 化学位移的理论计算通常采用 Hartree-Fock 和 DFT/B3LYP 方法对分子进行研究, 如分子构象的稳定性^[63]。由于酯类分子含有电负性较大的氧原子, 并且氧原子对氢原子化学位移的影响在五十年前就已经知道了, 但是理论计算中很多因素都能够影响氢原子的化学位移。Raymond J. Abraham^[64]等采用包含分子中官能团的电场、磁各向异性和空间效应的 Charge 模型对醇、二醇等化合物中的氢化学位移进行计算, 通过比较计算和实验测定的核磁数据来确定化合物的构型。Horst Weiss^[65]等人对异丁酸盐锂酯烯醇化合物的结构和 NMR 化学位移的理论计算表明, 从头算法能够得到令人满意的几何结构, 估计极性溶剂对聚合体的相对稳定性的影响采用半径验算法很有效, 这些结构的计算化学位移与实验值吻合的很好。戊二醇酯类化合物的化学位移计算采用 GIAO 方法得到的结果与实验值吻合的比较。由于方法可靠、简单、方便, 通过采用合适的辅助试剂比较 R 和 S 酯类对映体的 NMR 光谱, 能够归属仲醇和二醇的绝对构型。这种方法最早是 Mosher 和 Trost 在六十年代采用 α -甲氧基- α -三氟甲基- α -苯乙酸酯 (MTPA) 作为辅助试剂, 确定二醇和正胺 α 位不对称碳的方法^[66]。Felix Freire 等人通过对半径验 AM1, 从头算 HF、DFT (B3LYP) 等理论方法和实验数据的研究, 发现在他们所研究的这些 MPA 二酯中, 实验的 $\Delta\delta_{\text{RS}}$ 是生成二酯的二醇原来立体结构中引入 MPA 基团后所产生的屏蔽和去屏蔽效应的结果。通过采用合适的辅助试剂与二醇反应生成二酯, 计算二酯的 NMR 光谱。通过研究酯分子中影响化学位移的屏蔽和去屏蔽效应就可以确定含有两个手性碳原子的化合物的绝对构型^[67]。

二芳酸-2,4-戊二醇酯可以采用半径验、HF、DFT 等不同的方法和基组对其分子结构进行优化, Freq 方法计算化合物的 IR 光谱, 在 IGLO 或者 GIAO 方法下, 对优化得到的结构进行分子核磁数据的计算。半径验方法的特点是用根据实验数据所确定的参数简化薛

定谔方程的求解计算。由于参数的设定是由实验数据决定的,所以不同的方法适用于不同的体系,主要的应用对象是有机体系。可以计算很大的体系,计算时间快,对其适用的体系可以达到较好的精度。但是与 DFT 方法相比,其计算结果还不够精确。在对优化结构进行核磁数据计算时,可以采用 GIAO、IGLO、LORG 等方法,但是比较 GIAO 方法与 IGLO、LORG 方法,可以看出在相同的基组精度下, GIAO 方法收敛的最快,现在已经普遍应用于小体系和中等体系的核磁性质计算。

1.3 过渡态理论^[68-70]

1.3.1 化学反应过渡态和活化能

过渡态(transition state theory)又称活化络合物理论,这个理论是 1935 年后由 Eyring 和 Polanyi 等人在统计力学和量子力学发展的基础上提出来的,在理论形成的过程中曾引入了一些模型和假设,它的大意是化学反应不是只通过简单碰撞就能变成产物,而是要经过一个由反应物以一定的构型存在的过渡态,形成这个过渡态需要一定的活化能,故过渡态又称活化络合物,活化络合物与反应分子之间建立化学平衡,总反应的速率与活化络合物转化成产物的速率决定。这个理论还认为反应物分子之间相互作用势能是分子间相对位置的函数,由反应物转变成产物的过程中,体系的势能不断变化。过渡态理论原则上提供了一种计算反应速率的方法,只要知道分子的某些物性,如振动频率,质量,核间距,等等,就可以计算反应速率常数了,所以这个理论也称之为绝对反应速率理论(absolute rate theory, ART)。在反应坐标方向上发生反应时,反应物形成活化络合物所必须克服的最低能量为势垒 E_b , $E_b = E_T - E_R$, 绝对零度(0K)时的势垒 E_0 , 即 0K 时活化络合物与反应物分子的能量之差,在过渡态理论中称为活化能。

1.3.2 过渡态理论(transition state theory)基本假设

- (1)相互碰撞的分子间势能是分子相对位置的函数
- (2)在由反应物生成产物的过程中,分子要经历一个价键重排的过渡阶段。处于这一过渡阶段的分子称为活化络合物(activated complex)或过渡态(transition state)。
- (3)活化络合物的势能高于反应物或产物的势能,此势能是反应进行时必须克服的势垒,但它又较其它任何可能的中间态的势能低。
- (4)活化络合物与反应物分子处于某种平衡状态,总反应速率取决于活化络合物的分解速率。

1.3.3 过渡态的意义

化学反应过程是复杂的而且往往是连续多步的。为了准确地了解化学反应过程,分子过渡态及附近势能面形状对了解分子反应通道及产物的种类和性状有着决定性的意义。通过对分子激发态和自由基的光谱和激发态反应动力学研究,对分子的基态和激发态势能面进行“测绘”,以图了解包括反应通道及其分支比、反应产物及其能态布居、反应的中间物和过度态等信息,是当前大多数反应通道控制方案的基本根据。研究内容包括:1.分子光解动力学和激发态势能面研究;2.分子和自由基的高里德堡态特征和光电离动力学;3.分子激发态和自由基光谱和反应动力学;4.反应中间产物的探测和反应通道的控制研究。

1.3.4 过渡态的发展历程

30年代,Eyring等提出了一个开创性的理论—化学反应过渡态理论,成功地应用于阐释化学反应的机理及结构与反应性的关系。他们认为任何绝热的化学反应过程,均要经过一能量高于反应物和产物的过渡态,并且这一过渡态处于化学键生成和断裂的中间状态,其结构极不稳定,可以生成产物,也可能回到生成物。因此,如果能充分了解反应过渡态的分子结构和电子结构性质,对于了解反应的机理及影响化学反应速率的因素极有帮助。但是反应过程中过渡态的存在时间极短,很难从实验上得到大量有关的结构和物理性质等数据。虽然通过研究反应的活化能、活化熵以及动力学同位素效应能给出相应的过渡态实验信息,但远远不能满足化学家、生物学家对化学反应机理的探索。为了从理论上对过渡态进行探索,理论化学家们做了大量的工作,现在可以利用分子力学、量子化学等方法从理论上找到过渡态的分子结构。

1.3.5 过渡态计算方法总结与展望

过渡态的计算方法主要有:(1)准 Newton Raphson(NR)类算法,(2)梯度极值曲线(gradientextramal)法,(3)TRIM(trust-region image minimization)算法,(4)IPIRC(image potential intrinsic reaction coordinate)算法,(5)CONOPT(constrainedoptimization)方法,(6)LTP(line-then-plane)方法。以上几种过渡态计算方法中,除LTP方法,其余均应用能量导数进行优化。它们可以将接近极小值点的任一点作为起始点,主要目的都是通过不向的步长选取方法充分接近过渡态,然后应用 Nowton-Raphson 过程得到最终的精确过渡态。准 Newton-Raphson 方法目前得到广泛的应用,它沿着选定的模式进行过渡态优化时,具有比较稳定的优化特征,不易出现交叉点,而GE方法和CONOPT方法在优化过程中会出现双交叉点问题,有时不能得到满意的结果。TRIM和IPIRC方法都是应用了虚函数的概念,TRIM方法将寻找一级极大值点(过渡态)的问题变成了寻找虚函数极

小值点问题，可以将势能面上任一点作为起始点。IPIRC 则是应用了虚函数的虚梯度曲线将势能面上极小值点作为起始点，其缺点是不能保证在任一起始点和过渡态之间存在虚梯度曲线。LTP 方法具有不计算 Hessian 矩阵的优点，因此可以计算比较大的体系节省机时。量子化学是目前计算分子几何结构和能量的最精确的理论方法，所以计算的过渡态比较可信，但计算的体系大小要受到一定的限制。分子力学则可以计算比较大的体系，但分子力学的精确度不如量子化学。目前已经出现一种将量子化学和分子力学结合起来的方法，即 QM/MM(quantum mechanics/molecular mechanics)，将体系的核心结构用量子化学方法计算，周围的基团用分子力学来计算，这样既保留了量子化学的精确性，又可以计算比较大的分子体系。

2 二芳酸-2,4-戊二醇酯化合物理论研究

2.1 计算方法

实验采用 NaBH_4 还原2,4-戊二酮,制得的2,4-戊二醇再与芳酰氯经醇解反应生成二芳酸-2,4-戊二醇酯,这种方法得到的产物氢核磁谱图中化学位移在2附近出现了3组峰,无法解释。用 NaBH_4 还原2,4-戊二酮时 BH_4^- 可以从各个方向进攻碳原子,生成的2,4-戊二醇可以有(R,R)、(R,S)、(S,S)三种构型,因此在构建二芳酸戊二醇酯类分子结构时,应考虑(R,R)、(R,S)、(S,S)三种构型,分别考察其化学位移。

在上面分析结果的基础上,采用Gaussian03量化计算程序,由于DFT理论方法计算结果要比HF计算结果好,因此我们应用Becke's三参数杂泛函关联Lee, Yang和Parr(B3LYP)相关泛函的计算方法,采用标准的3-21G, 6-31G以及6-31G(d)基组。在不同基组下对二芳酸戊二醇酯类化合物的几何构型进行优化,并在优化结构的基础上计算化合物的 ^1H NMR化学位移。构建二芳酸戊二醇酯类化合物结构模型的参数列示在表2.1中。

表2.1 酯类化合物中的结构参数(键长单位: Å)

Table 2.1 Structure parameter of ester compounds(bond length: Å)

C-C	C-O	C=O	C-H	C-S
1.5255	1.3575	1.2137	1.0958	1.7276

2.2 结果讨论

2.2.1 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯核磁共振光谱

图 2.2.1.1 是二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图,谱图中在 $\delta=2$ 附近出现了2.270, 2.040, 1.876三组峰,其峰高比为1.0:1.6:1.0(1.00:1.59:0.98),即第一与第三组峰面积之和与第二组比为1:0.8,很难解析。测定二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的液相,发现有两种化合物,一种占51.5518%,另外一种为42.5560%,相当于1:0.8。为了便于解析谱图,这里给出了二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的构造式(图 2.2.1.2)和二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯核磁谱图的局部放大图(图 2.2.1.3)。理论上图 2.2.1.2 中 C_3 和 C_5 碳上的氢应该是双重峰, C_4 碳上的氢为四重峰。但是在图 2.2.1.3 中可以发现,在 $\delta=7.76(\text{C}_3)$ 附近出现了两组峰,在 $\delta=7.50(\text{C}_5)$ 附近出现了四组峰,在 $\delta=7.05(\text{C}_4)$ 附近出现了五组峰,每组峰又都有裂分。 C_3 、 C_5 、 C_4 上H的峰面积比为1:1:1(1:0.96:0.98),与图 2.2.1.2 的结构一致。 $\delta=7.8\sim 7.0$, $\delta=5.3$ 左右, $\delta=2$ 左右和 $\delta=1.4$ 左右的峰面积比为3:1:1:3,与二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的结构一致,说明 $\delta=2$ 左右的峰可能是亚甲基氢的

化学位移。但这些峰中每组峰又都有裂分，与 C_3 为二重峰、 C_5 为二重峰、 C_4 为四重峰相矛盾。在 $\delta=7.76(\text{C}_3)$ 附近出现的两组峰双重峰，面积比为 1:0.8 (1.00:0.82)，与化学位移值在 $\delta=2$ 附近的三组峰中第一与第三组峰面积之和与第二组比为 1:0.8 相对应。显然，图 2.2.1.1 不是单一化合物的谱图，可能是二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的非对映体混合物的谱图。这一推测也与二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的高效液相色谱图有两种组分一致。据二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯合成过程分析，这两种组分可能是外消旋体 ($\text{R,R-}/\text{S,S-}$ 结构的混合物) 和内消旋体 (R,S- 结构)。

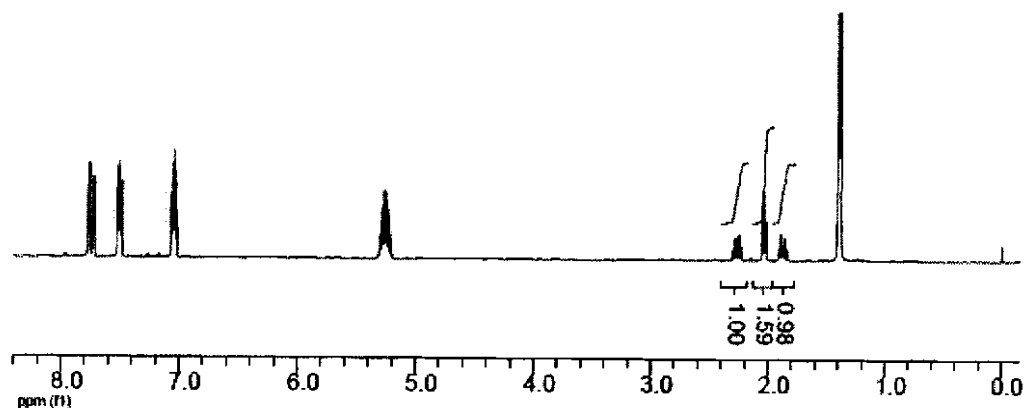


图 2.2.1.1 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图

Figure 2.2.1.1 Experimental ^1H NMR spectrum of 2,4-pentanediol dithiophene ester

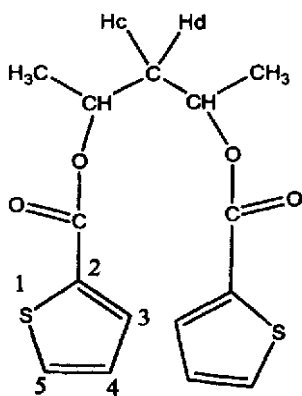


图 2.2.1.2 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的构造式

Figure 2.2.1.2 Structural formula of 2,4-pentanediol dithiophene ester



图 2.2.1.3 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图 (局部)

Figure 2.2.1.3 Experimental ^1H NMR spectrum of 2,4-pentanediol dithiophene ester (partial)

为了确证上述分析, 进行 ^1H -NMR 的化学位移计算。分别对二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯(R,R-), (R,S-), (S,S-)三种构型用密度泛函 B3LYP/6-31g(d)进行结构优化得到其稳定结构如图 2.2.1.4 所示, 并对所优化的结构做了频率分析, 虚频数是 0, 说明所优化的化合物处于该构型下全局能量的最低点, 从左至右依次为(R,R), (R,S), (S,S)的构型。

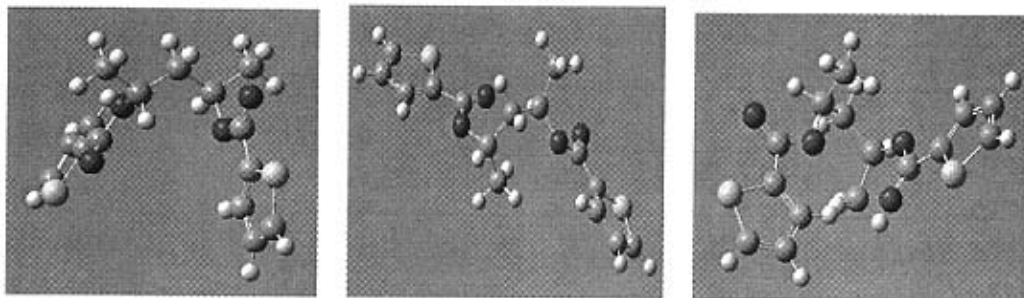


图 2.2.1.4 (R,R), (R,S), (S,S)- 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的构型

Figure 2.2.1.4 (R,R), (R,S), (S,S) configuration of 2,4-pentanediol dithiophene ester

在 GIAO/6-31g(d)基组水平下对优化好的(R,R), (R,S), (S,S)三种构型进行 ^1H NMR 计算, 所得核磁数据位于表 2.2.1.1 中。为了便于解析谱图, 这里给出了二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的构造式 (图 2.2.1.2) 以及(R,S)构型原子的标号图, 如图 2.2.1.5。

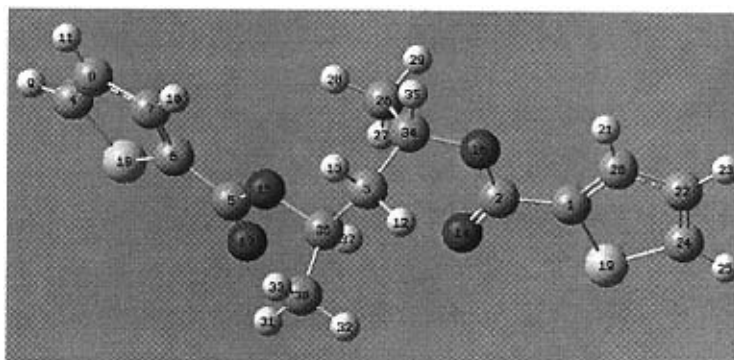
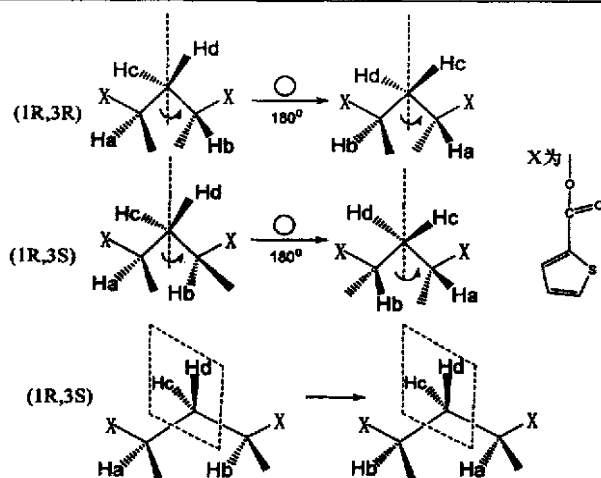


图 2.2.1.5 (R,S)构型原子的标号图

Figure 2.2.1.5 Labeled graph of (R, S) configuration

表2.2.1.1 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算(6-31g(d))与实验¹H NMR化学位移数据Table 2.2.1.1 Theoretical calculation (6-31g(d)) and experimental ¹H NMR chemical shifts of 2,4-pentanediol dithiophene ester

氢原子	计算化学位移 δ			氢原子归属	实验化学位移 δ
	R, R	R, S	S, S		
10H	7.9073	7.373	7.8569	3 位碳上的氢	7.764
21H	6.9962	7.3641	8.0447		
9H	7.0118	7.1403	7.0762	5 位碳上的氢	7.505
25H	6.9195	7.1146	7.1221		
11H	6.617	6.7829	6.8744	4 位碳上的氢	7.048
23H	6.5902	6.7729	6.9186		
35H	5.0745	4.4899	5.0987	戊二醇次甲基氢	5.253
37H	5.424	6.3916	6.1324		
12H	2.3031	2.0945	2.1059	戊二醇亚甲基氢	2.270
13H	2.0335	1.8412	1.8505		
27H	1.0721	1.1301	1.1813	戊二醇甲基氢	1.402
28H	1.6038	1.2073	1.4207		
29H	1.6783	1.7671	1.2789		
31H	1.8869	2.3318	1.3776		
32H	0.9726	0.9915	1.9635		
33H	0.9053	0.9829	0.851		

图 2.2.1.6 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的两个异构体
Figure 2.2.1.6 Isomers of 2,4-pentanediol dithiophene ester

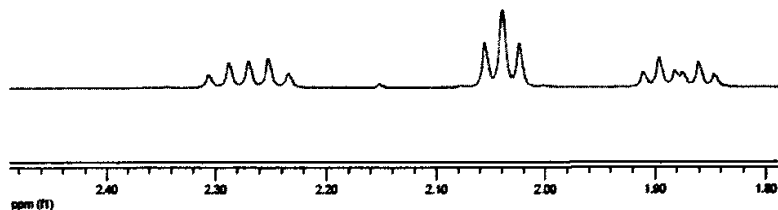


图 2.2.1.7 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图 (局部)

Figure 2.2.1.7 Experimental ^1H NMR spectrum of 2,4-pentanediol dithiophene ester (partial)

对 $\delta=2$ 附近的三重峰进行分析和归属：二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯上的亚甲基位于两个相同的手性碳中心之间(图 2.2.1.6)，在 1R,3R 分子中(外消旋体中的一个)，由于 C_2 对称轴的存在，Ha 和 Hb、Hc 和 Hd 是化学等价的。在 1S,3R 分子中(内消旋化合物)，绕着 C_2 轴旋转分子，却得到了另一个不同的化合物。但是 Ha 和 Hb 可以通过垂直于纸面的对称面互为镜像，因此它们是对映异位。而 Hc 和 Hd 由于同处在对称面上，因此不能互换，它们是非对映位的。

在 1R,3R 分子中，Ha 和 Hb 是磁不等价的；同理，Hc 和 Hd 也是磁不等价的。但是由于自由旋转，J 值趋向平均值，所以这个体系可以当作 A_2X_2 体系处理，谱图上应显示是两个三重峰。图 2.2.1.7 为二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图 1.8-2.4 之间的局部放大图。从图中可以看出，中间一组峰确实为一组三重峰。在 1S,3R 分子中，Ha 和 Hb 是磁等价的，而 Hc 和 Hd 不能被同理推及，这个自旋属于 ABX_2 型。从图 2.2.1.7 中也可以看出，两边的峰都为多重峰。综上所述，在 (1R, 3R) 一异构体中，Ha 和 Hb 化学位移相等，Hc 和 Hd 也是如此；在 (1R, 3S) 一构体中，Ha 和 Hb 化学位移相等，Hc 和 Hd 化学位移不相等，这与文献一致^[71]。

这里详细的解释上面所提到的“自由旋转”以及为什么在内消旋体中亚甲基上两个氢不等价：在外消旋体中，九种可能的折式构象图如图 2.2.1.8 所示。在 (1) (2) (3) 三种构象中，很明显， $-\text{CH}_2-$ (b) 上的两个氢处于相同环境，是等价的。而在 (4) (5) (6) 三种构象中， $-\text{CH}_2-$ (b) 上的两个氢处于相同环境，也是等价的就不太明显，但它们分别和 (4') (5') (6') 三种构象处在一个平衡的互换体系中，于是， $-\text{CH}_2-$ (b) 上的两个氢的环境即可互换。因此，即使后六中构象对化合物有有效贡献，也能确保 $-\text{CH}_2-$ (b) 上的两个氢环境相同。实际上一 $-\text{CH}_2-$ (b) 上的两个氢是等位的，所以化学位移相等。同样，在内消旋体中，如图 2.2.1.9 所示，在 (1) (2) (3) 三种构象中，很明显， $-\text{CH}_2-$ (b) 上的两个氢处于不同环境。在 (4a) (5a) (6a)

三种构象中, $-\text{CH}_2-$ (b) 上的两个氢也处于不同环境中, 虽然它们可以分别和 (4b) (5b) (6b) 三种构象互换, 但 $-\text{CH}_2-$ (b) 上的两个氢的环境并没有互换。因此, 内消旋异构体上的两个氢是非对映异位的, 也即化学位移不相等, 它和两个相邻的 $-\text{CH}-$ 构成 ABX_2 系统, 在核磁谱图中, $-\text{CH}_2-$ (b) 上的两个氢表现为复杂的多重峰。

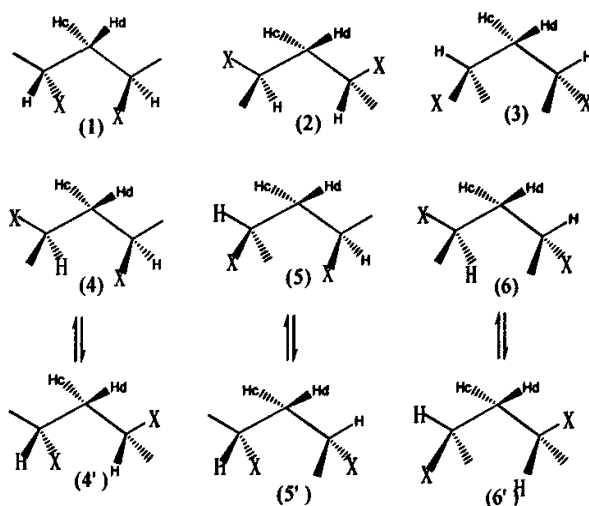


图 2.2.1.8 (RR) 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的折射构象

Figure 2.2.1.8 Refraction conformation of (RR) 2,4-pentanediol dithiophene ester

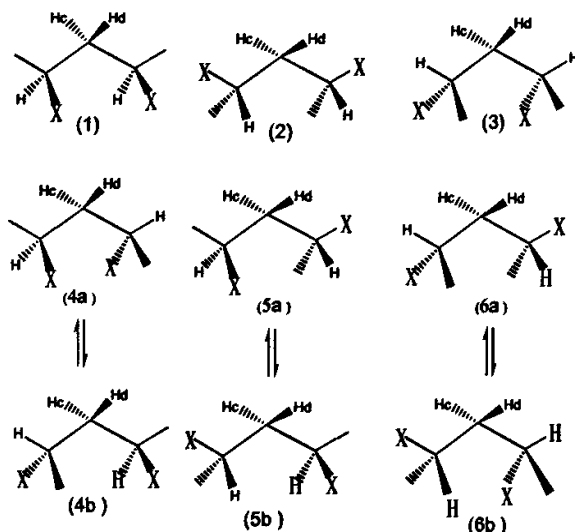


图 2.2.1.9 (SR) 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的折射构象

Figure 2.2.1.9 Refraction conformation of (SR) 2,4-pentanediol dithiophene ester

由于(1R, 3R) - 异构体和(1S, 3S) - 异构体是关于镜面对称的, 所以这两种异构体上氢的化学位移是相同的, 通过以上的分析, 化学位移为 2.270, 1.876 的是(R,S) 异构体中亚甲基上两个不等价氢的化学位移, 化学位移为 2.040 的是(R,R)和 (S,S) 异构体中亚甲基上两个氢的化学位移。

图 2.2.1.10 是实验 ^1H -NMR 谱图和 6-31g (d) 基组理论计算的 ^1H -NMR 谱图, a, b 分别为二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯实验和理论计算谱图, 线 1,2,3 分别为(R,R), (R,S), (S,S) 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算的核磁化学位移加权平均处理后得到的化学位移, 根据上面的分析, 在外消旋体中, 亚甲基上的两个氢是等价的, 因此在处理计算数据时, 将亚甲基上两个氢化学位移的计算值加权平均, 而在内消旋体中, 亚甲基上两个氢是不等价的, 亚甲基上两个氢化学位移的计算值不加权平均。

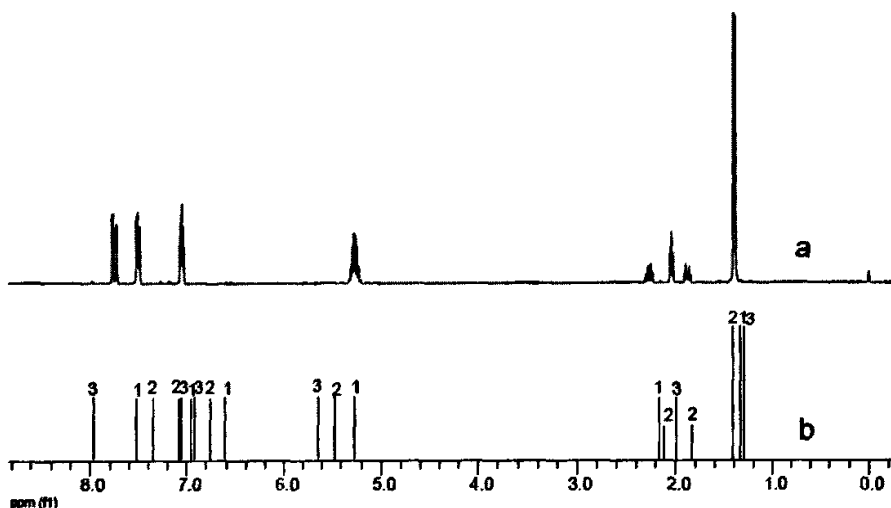


图 2.2.1.10 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯实验与理论计算核磁谱图

Figure 2.2.1.10 Experimental and theory calculated ^1H NMR spectrum of
2,4-pentanediol dithiophene ester

对(R,S)构型谱图进行归属: 10H, 21H 两个氢原子是噻吩环上 3 位碳上的氢, 与实验值为 7.764 的氢对应, 9H, 25H 两个氢原子是噻吩环上 5 位碳上的氢, 与实验值为 7.505 的氢对应, 11H, 23H 两个氢原子是噻吩环上 4 位碳上的氢, 与实验值为 7.048 的氢对应; 35H, 37H 两个氢是戊二醇次甲基氢, 与实验值为 5.253 的氢对应, 12H, 13H 两个氢是亚甲基氢, 与实验值为 2.270 和 1.876 的氢对应, 27H, 28H, 29H, 31H, 32H, 33H 六个氢是戊二醇中甲基氢, 与实验值为 1.402 的氢对应。

3 位碳上的氢在 3 位碳与羰基形成的共轭体系中, 受羰基的影响化学位移向低场移动; 而 5 位碳与硫原子相连, 硫原子的电负性不是很大, 因此 5 位碳上的氢化学位移比

3 位碳上的氢稍小; 4 位碳上的氢化学位移更小; 次甲基直接与氧原子相连, 因此次甲基化学位移在整个戊二醇中是最大的; 亚甲基氢的化学位移次之; 甲基氢化学位移最小。理论计算与实验吻合很好, 理论计算结果与实验值误差小于 0.4ppm。

$\delta=2.270, 2.040, 1.876$ 三组峰, 其峰高比为 1.0:1.6:1.0, 即第一与第三组峰面积之和与第二组比为 1:0.8, 表明(R,S)构型与外消旋体摩尔比为 1:0.8, 即 R,R-构型, R,S-构型和 S,S-构型异构体的摩尔比为 0.4:1:0.4。

2.2.2 二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯核磁共振光谱

图 2.2.2.1 是二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图, 谱图中在 $\delta=2$ 附近出现了 2.317, 2.030, 1.878 三组峰, 其峰高比为 1.0:1.6:1.0, 即第一与第三组峰面积之和与第二组比为 1:0.8。所测化合物并非为单一构型化合物, 而是外消旋体和内消旋体的混合物(分析见 2.2.1)

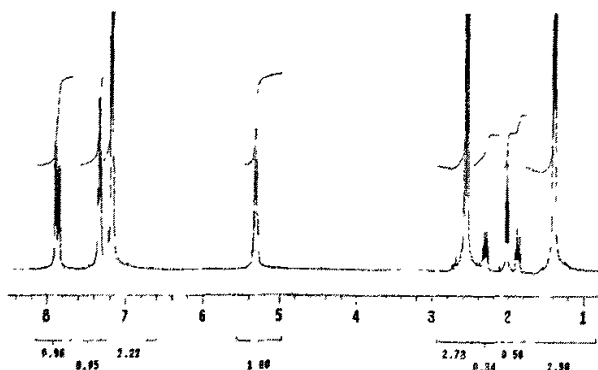


图 2.2.2.1 二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图

Figure 2.2.2.1 Experimental ^1H NMR spectrum of di(2-methyl benzoic acid) ester

分别对二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯(R,R), (R,S), (S,S)三种构型用密度泛函 B3LYP/6-31g(d)进行结构优化得到其稳定结构如图 2.2.2.2 所示, 并对所优化的结构做了频率分析, 虚频数是 0, 说明所优化的化合物处于该构型下全局能量的最低点, 从左至右依次为(R,R), (R,S), (S,S)的构型。

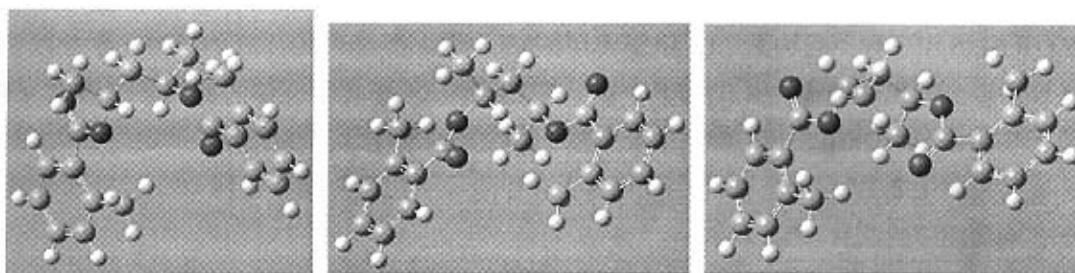


图 2.2.2.2 (R,R), (R,S), (S,S)- 二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯的构型

Figure 2.2.2.2 (R,R), (R,S), (S,S) configuration of 2,4-pentandiol di(2-methyl benzoic acid) ester

在 GIAO/6-31g(d) 基组水平下对优化好的 (R,R), (R,S), (S,S) 三种构型进行 ^1H NMR 计算, 所得核磁数据位于表 2.2.2.1 中。为了便于解析谱图, 这里给出了二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯的构造式 (图 2.2.2.3) 以及 (R,S) 构型原子的标号图 (图 2.2.2.4)

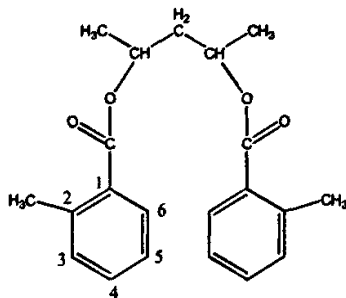


图 2.2.2.3 二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯的结构式

Figure 2.2.2.3 Structural formula of 2,4-pentandiol di(2-methyl benzoic acid) ester

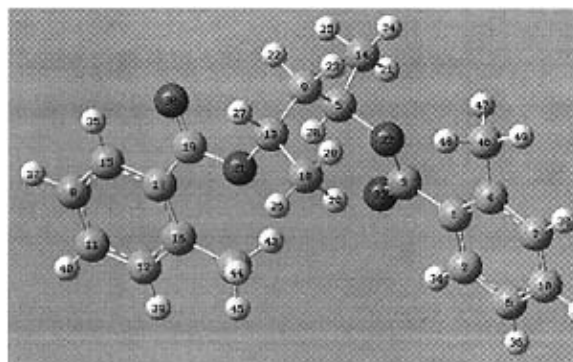


图 2.2.2.4 (R,S) 构型原子的标号图

Figure 2.2.2.4 Labeled graph of (R,S) configuration

图 2.2.2.5 是实验 ^1H -NMR 谱图和 6-31g(d) 基组理论计算的 ^1H -NMR 谱图, a, b 分别为二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁和理论计算谱图, 线 1, 2, 3 分别为

(R,R),(R,S),(S,S)三种不同构型二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算的核磁化学加权平均处理后得到的化学位移, (R,R)构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.364 对应于实验谱图中 2.030, (S,S)构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.163 对应于实验谱图中 2.030, (R,S) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移 2.7218 和 1.8252 分别对应于实验谱图中的 2.317 和 1.878。

表2.2.2.1 二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算(6-31g(d))与实验¹H NMR化学数据
Table2.2.2.1 Theoretical calculation (6-31g(d)) and experimental ¹H NMR chemical shifts of
2,4-pentandiol di(2-methyl benzoic acid) ester

氢原子	计算化学位移 δ			氢原子归属	实验化学位移 δ
	R, R	R, S	S, S		
34H	8.373	8.344	8.3472	6 位碳上氢	7.864
35H	8.4668	8.3166	8.2614		
41H	7.1952	7.2607	7.2545	4 位碳上氢	7.321
40H	7.1374	7.2569	7.2481		
36H	6.9663	7.1843	7.1705	3, 5 位碳上氢	7.179
37H	7.0169	7.1475	7.1483		
39H	7.0806	7.1107	7.1205		
38H	7.1283	7.067	7.0528		
20H	5.8454	5.8264	5.372	戊二醇次甲基氢	5.320
27H	4.74	5.3104	4.6545		
43H	2.858	3.1332	3.688	2 位碳上甲基氢	2.683
48H	2.8026	2.954	2.8372		
47H	1.8302	2.7826	2.7798		
44H	2.9057	2.754	2.6855		
49H	2.7639	1.8751	1.9357		
45H	1.7774	1.8208	1.829		
22H	2.6184	2.7218	2.4319	戊二醇亚甲基氢	2.317
23H	2.1096	1.8252	1.8936		2.030
26H	2.4365	1.8077	2.6415	戊二醇甲基氢	1.878
21H	0.8893	1.5516	2.2583		1.401
29H	1.5342	1.2416	1.3103		
24H	2.1646	1.1859	1.2862		
25H	1.4015	1.0265	0.8679		
28H	1.0981	0.8929	0.8376		

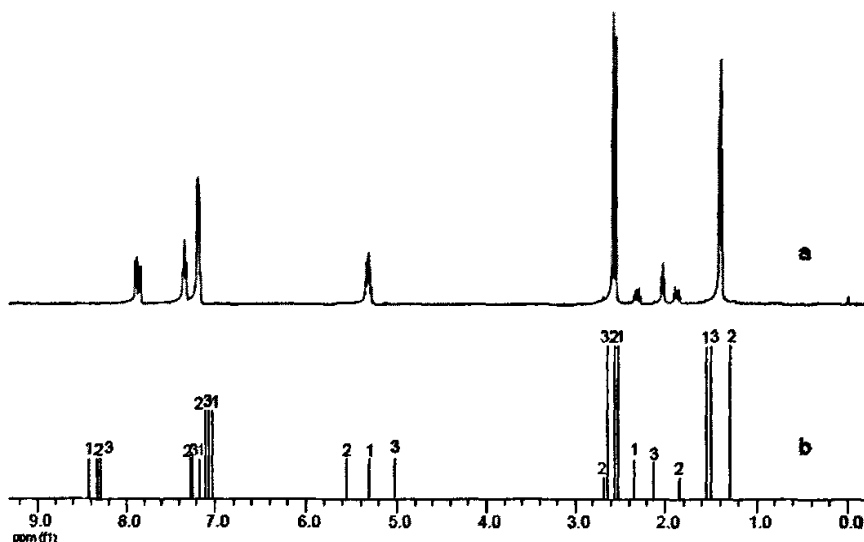


图 2.2.2.5 二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验与理论计算核磁谱图

Figure 2.2.2.5 Experimental and theory calculated ^1H NMR spectrum of di(2-methyl benzoic acid) ester

对(R,S)构型谱图进行归属: 34H, 35H 两个氢原子是 6 位碳上的氢, 与实验值为 7.864 的氢对应; 40H, 41H 两个氢原子是 4 位碳上的氢, 与实验值为 7.321 的氢对应; 36H, 37H, 38H, 39H 两个氢原子是 3,5 位碳上的氢, 与实验值为 7.179 的氢对应; 20H, 27H 两个氢是戊二醇次甲基氢, 与实验值为 5.320 的氢对应; 43H, 44H, 45H, 47H, 48H, 49H 六个氢是 2 位碳上的甲基氢, 与实验值为 2.683 的氢对应; 22H, 23H 两个氢是戊二醇中的亚甲基氢, 与实验值为 2.317 和 1.878 的氢对应; 21H, 24H, 25H, 26H, 28H, 29H 六个氢是戊二醇中的甲基氢, 与实验值为 1.401 的氢对应。

取代基对苯环芳氢化学位移的影响是邻位>对位>间位, 因此在二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯中化学位移最大的是苯环上邻位的氢, 其次是对位氢和间位氢; 2 位碳上的甲基和苯环相连, 化学位移向低场移动, 但比次甲基氢要小。理论计算与实验吻合很好, 理论计算值与实验值误差小于 0.4ppm。

$\delta=2.317$ 、 2.030 、 1.878 三组峰, 其峰高比为 $1.0:1.6:1.0$, 表明(R,S)构型与外消旋体摩尔比为 $1:0.8$, 即 R,R-构型, R,S-构型和 S,S-构型异构体的摩尔比为 $0.4:1:0.4$ 。

2.2.3 二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯核磁共振光谱

图 2.2.3.1 是二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图, 谱图中在 2 附近亚甲基氢的峰看似只有两组。



图 2.2.3.1 二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图

Figure 2.2.3.1 Experimental ¹H NMR spectrum of di(3-methyl benzoic acid) ester

图 2.2.3.2 是二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图化学位移在 1.5-2.5 之间的放大图,从图中可见苯环上甲基氢出现了两组峰,说明所测化合物为不同构型二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯的混合物。图中还可以看出在甲基峰处,有一组峰和其发生了重合,它是二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯中亚甲基的一组峰,可见在核磁谱图中依然是三组峰。

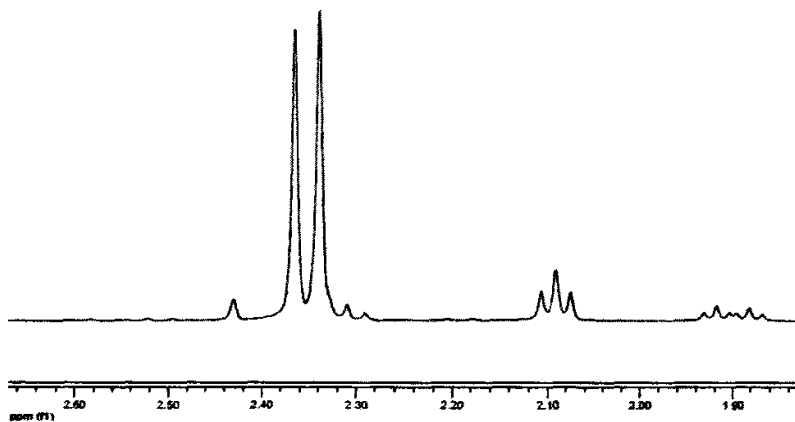


图 2.2.3.2 二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图(局部)

Figure 2.2.3.2 Experimental ¹H NMR spectrum of di(3-methyl benzoic acid) ester (partial)

分别对二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯(R,R), (R,S), (S,S)三种构型用密度泛函 B3LYP/6-31g(d)进行结构优化得到其稳定结构如图 2.2.3.3 所示,并对所优化的结构做了频率分析,虚频数是 0,说明所优化的化合物处于该构型下全局能量的最低点,从左至右依次为(R,R), (R,S), (S,S)的构型。

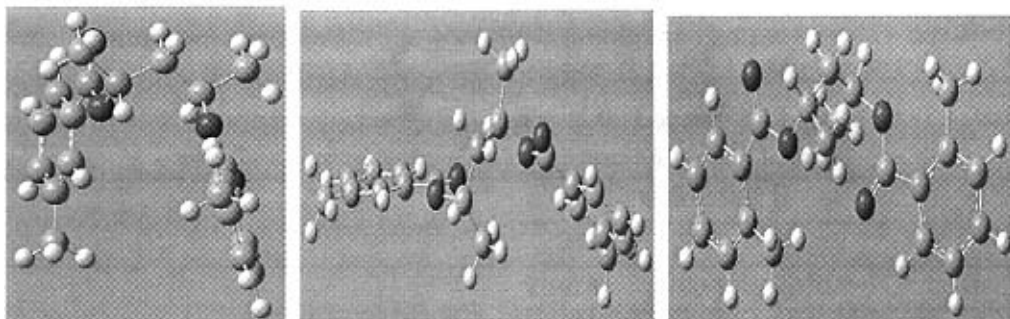


图 2.2.3.3 (R,R), (R,S), (S,S)- 二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯的构型

Figure 2.2.3.3 (R,R), (R,S), (S,S) configuration of
2,4-pentanediol di(3-methyl benzoic acid) ester

在 GIAO/6-31g(d) 基组水平下对优化好的 (R,R), (R,S), (S,S) 三种构型进行 ^1H NMR 计算, 所得核磁数据位于表 2.2.3.1 中。为了便于解析谱图, 这里给出了二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯的构造式 (图 2.2.3.4) 以及 (R,S) 构型原子的标号图 (图 2.2.3.5)

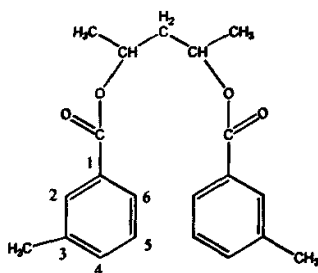


图 2.2.3.4 二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯的结构式

Figure 2.2.3.4 Structural formula of 2,4-pentanediol di(3-methyl benzoic acid) ester

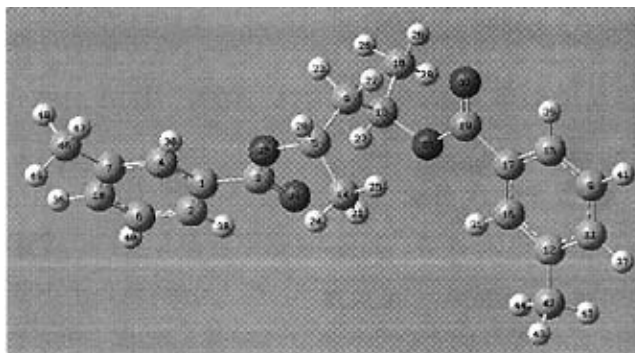


图 2.2.3.5 (R,S) 构型原子的标号图

Figure 2.2.3.5 Labeled graph of (R,S) configuration

表2.2.3.1 二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算(6-31g(d))与
实验¹H NMR化学位移数据

Table2.2.3.1 Theoretical calculation (6-31g(d)) and experimental ¹H NMR
chemical shifts of 2,4-pentanediol di(3-methyl benzoic acid) ester

氢原子	计算化学位移 δ			氢原子归属	实验化学位移 δ
	R, R	R, S	S, S		
38H	8.0166	8.0013	8.0305	2, 6 位碳上氢	7.834
39H	7.9432	7.9454	7.9696		
30H	7.7597	7.8535	7.9376		
31H	7.6731	7.6551	7.6337		
40H	7.2965	7.2756	7.2887	4, 5 位碳上氢	7.326
36H	7.2958	7.2706	7.2678		
41H	7.216	7.2353	7.2643		
37H	7.2006	7.2291	7.2561		
20H	5.3638	5.8273	5.3023	戊二醇次甲基氢	5.340
27H	4.5735	4.4764	4.6306		
48H	2.5102	2.4834	2.4825	3 位碳上甲基氢	2.382
3H	2.4959	2.4739	2.4726		
49H	2.4266	2.4445	2.4589		
45H	2.1625	2.3336	2.4383		
44H	1.9866	1.9942	1.9801		
47H	1.8798	1.8132	1.8126		
22H	2.5614	2.4381	2.547	戊二醇亚甲基氢	2.382
23H	1.6825	1.8808	1.987		2.091
26H	2.5719	3.0298	3.3358	戊二醇甲基氢	1.896
21H	1.7129	2.4721	2.3815		1.415
29H	1.3829	1.295	1.5766		
24H	1.016	1.2246	1.2027		
25H	0.9232	0.9172	0.8348		
28H	0.9188	0.8439	0.8278		

图 2.2.3.6 是实验 ¹H-NMR 谱图和 6-31g (d) 基组理论计算的 ¹H-NMR 谱图, a, b 分别为二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁和理论计算谱图, 线 1,2,3 分别为 (R,R),(R,S),(S,S)三种不同构型二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算的核磁化学加权平

均处理后得到的化学位移, (R,R)构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.122 对应于实验谱图中 2.091, (S,S)构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.267 对应于实验谱图中 2.091, (R,S) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移 2.438 和 1.881 分别对应于实验谱图中的 2.382 和 1.896。3 位碳上的甲基氢化学位移与(R,S) 构型的一个亚甲基氢化学位移很接近因此少了一组峰。

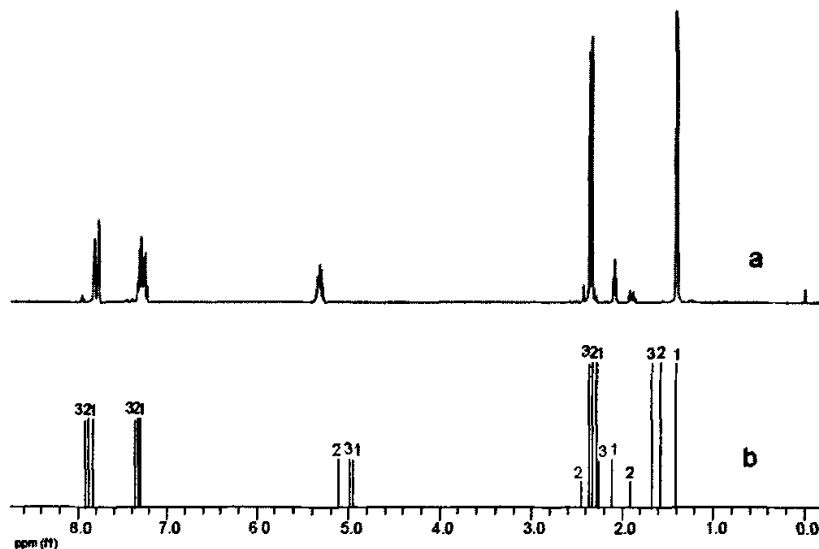


图 2.2.3.6 二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验与理论计算核磁谱图

Figure 2.2.3.6 Experimental and theory calculated ^1H NMR spectrum of di(3-methyl benzoic acid) ester

对(R,S)构型谱图进行归属: 30H, 31H, 38H, 39H 四个氢原子是苯环 2, 6 位碳上的氢, 与实验值为 7.834 的氢对应; 36H, 37H, 40H, 41H 四个氢原子是苯环 4 位碳上的氢, 与实验值为 7.326 的氢对应; 20H, 27H 两个氢原子是戊二醇次甲基氢, 与实验值为 5.340 的氢对应; 43H, 44H, 45H, 47H, 48H, 49H 六个氢是苯环 3 位碳上甲基氢, 与实验值为 2.382 的氢对应; 22H, 23H 两个氢是戊二醇亚甲基氢, 与实验值为 2.382 和 1.896 的氢对应; 21H, 24H, 25H, 26H, 28H, 29H 六个氢是戊二醇中的甲基氢, 与实验值为 1.415 的氢对应。二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算与实验吻合很好, 理论计算值与实验值误差小于 0.4ppm。

$\delta=2.382$ 、2.091、1.896 三组峰, 其峰高比为 1.0:1.6:1.0, 表明(R,S)构型与外消旋体摩尔比为 1:0.8, 即 R,R-构型, R,S-构型和 S,S-构型异构体的摩尔比为 0.4:1:0.4。

2.2.4 二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯核磁共振光谱

图 2.2.4.1 是二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图, 谱图中在 2 附近亚甲基氢的峰看似只有两组。

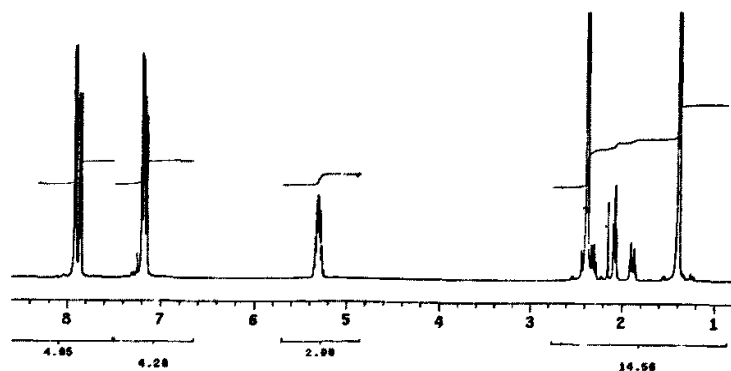


图 2.2.4.1 二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图

Figure 2.2.4.1 Experimental ¹H NMR spectrum of di(4-methyl benzoic acid) ester

图 2.2.4.2 是二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图化学位移在 1.5-2.5 之间的放大图, 从图中可见苯环上甲基氢出现了两组峰, 说明所测化合物为不同构型二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯的混合物。图中还可以看出在甲基峰处, 有一组峰和其发生了重合, 它是二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯中亚甲基的一组峰, 可见在核磁谱图中依然是三组峰。

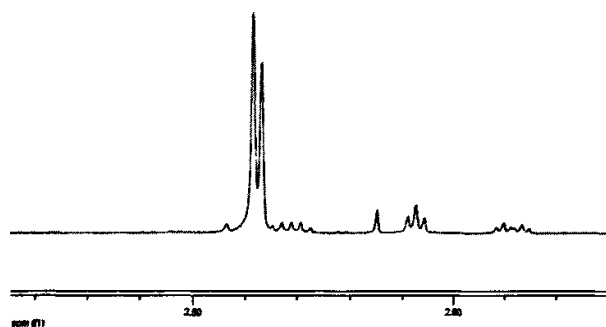


图 2.2.4.2 二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁谱图 (局部)

Figure 2.2.4.2 Experimental ¹H NMR spectrum of di(4-methyl benzoic acid) ester (partial)

分别对二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯(R,R), (R,S), (S,S)三种构型用密度泛函 B3LYP/6-31g(d)进行结构优化得到其稳定结构如图 2.2.4.3 所示,并对所优化的结构做了频率分析,虚频数是 0,说明所优化的化合物处于该构型下全局能量的最低点,从左至右依次为(R,R), (R,S), (S,S)的构型。

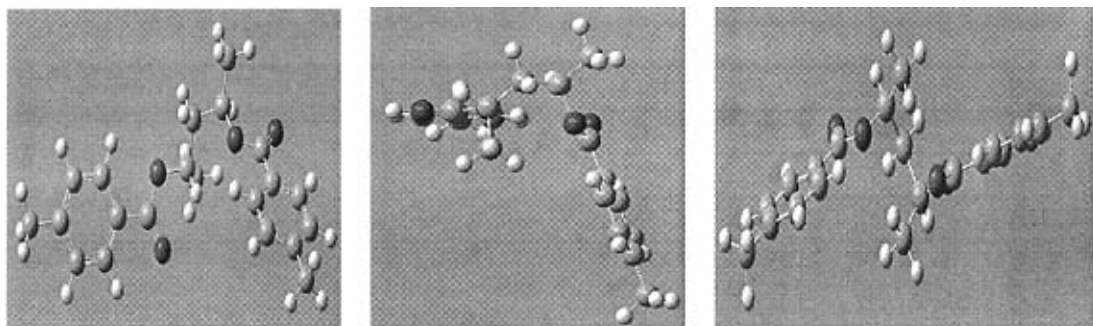


图 2.2.4.3 (R,R), (R,S), (S,S)- 二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯的构型

Figure 2.2.4.3 (R,R), (R,S), (S,S) configuration of 2,4-pentanediol di(4-methyl benzoic acid) ester

在 GIAO/6-31g(d)基组水平下对优化好的(R,R), (R,S), (S,S)三种构型进行 ^1H NMR 计算,所得核磁数据位于表 2.2.4.1 中。为了便于解析谱图,这里给出了二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯的构造式(2.2.4.4)以及 (R,S)构型原子的标号图(图 2.2.4.5)

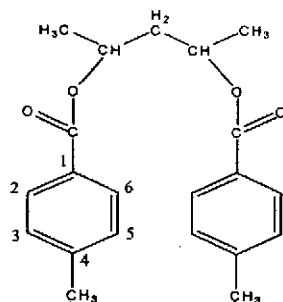


图 2.2.4.4 二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯的结构式

Figure 2.2.4.4 Structural formula of 2,4-pentanediol di(4-methyl benzoic acid) ester

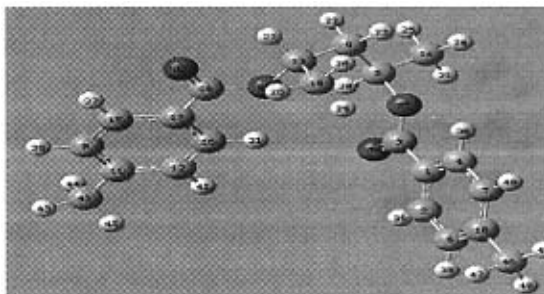


图 2.2.4.5 (R,S)构型原子的标号图

Figure 2.2.4.5 Labeled graph of (R,S) configuration

表2.2.4.1 二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算(6-31g(d))
与实验 ^1H NMR化学位移数据

Table2.2.4.1 Theoretical calculation (6-31g(d)) and experimental ^1H NMR
chemical shifts of 2,4-pentanediol di(4-methyl benzoic acid) ester

氢原子	计算化学位移 δ			氢原子归属	实验化学位移 δ
	R, R	R, S	S, S		
36H	8.1076	8.2189	8.1213	2, 6 位碳上氢	7. 9082
37H	8.0485	8.2064	8.0699		
30H	7.8797	8.0139	8.0674		
31H	7.767	7.9032	7.7688		
38H	7.1533	7.1875	7.1403	3, 5 位碳上氢	7. 1835
39H	7.1078	7.1730	7.1357		
40H	7.067	7.0643	7.1214		
41H	7.0316	7.0539	7.0287		
20H	5.3304	5.6025	5.2989	戊二醇次甲基氢	5. 3146
27H	4.5637	5.3394	4.6267		
47H	2.497	2.4853	2.4881	4 位碳上甲基氢	2. 3920
44H	2.4899	2.4628	2.4773		
48H	2.1606	2.321	2.1739		
43H	2.1441	2.1289	2.1701		
49H	2.142	2.1264	2.116		
45H	2.0706	2.0339	2.0756		
22H	2.6621	2.3412	2.2313	戊二醇亚甲基氢	2. 392
23H	1.6605	1.8657	1.9806		2. 073 1. 880
26H	2.5714	1.6689	3.3227	戊二醇甲基氢	1. 4037
21H	1.7274	1.4993	2.3572		
29H	1.3827	1.3702	1.6245		
24H	0.9908	1.2305	1.1927		
28H	0.9147	0.9974	0.8392		
25H	0.9099	0.883	0.8317		

图 2.2.4.6 是实验 ^1H -NMR 谱图和 6—31g (d) 基组理论计算的 ^1H -NMR 谱图, a, b 分别为二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁和理论计算谱图, 线 1,2,3 分别为 (R,R),(R,S),(S,S)三种不同构型二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算的核磁化学加权平

均处理后得到的化学位移, (R,R)构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.161 对应于实验谱图中 2.073, (S,S)构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.101 对应于实验谱图中 2.073, (R,S) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移 2.3412 和 1.8657 分别对应于实验谱图中的 2.392 和 1.880.3 位碳上的甲基氢化学位移与(R,S) 构型的一个亚甲基氢化学位移很接近因此少了一组峰。另外, 在谱图中 2 附近出现的一组单峰为丙酮峰, 是用丙酮洗核磁管后, 未彻底烘干核磁管, 核磁管中仍然残留少量丙酮所致。

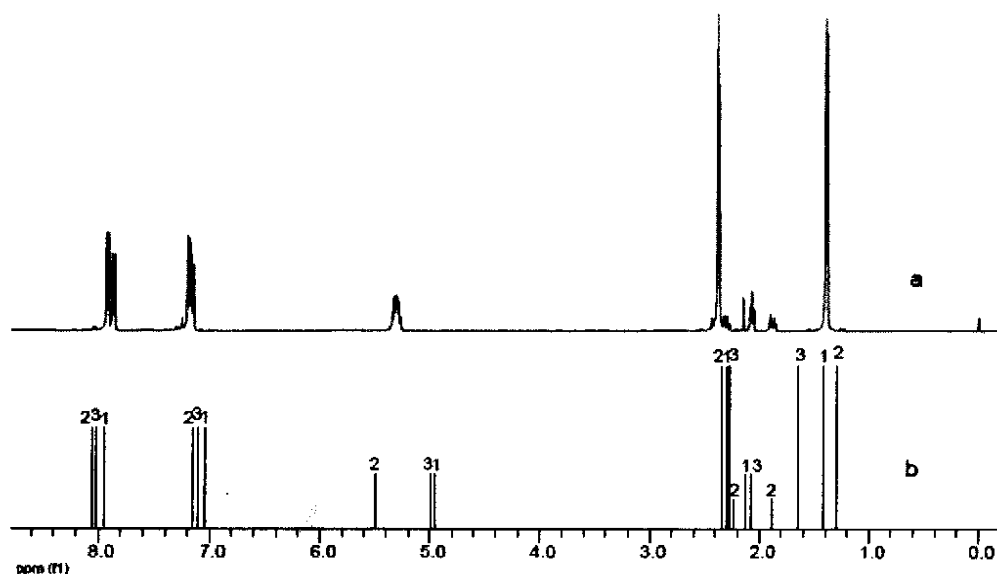


图 2.2.4.6 二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验与理论计算核磁谱图

Figure 2.2.4.6 Experimental and theory calculated ^1H NMR spectrum of di(4-methyl benzoic acid) ester

对(R,S)构型谱图进行归属: 30H, 31H, 36H, 37H 四个氢原子是苯环 2, 6 位碳上的氢, 与实验值为 7.9082 的氢对应; 38H, 39H, 40H, 41H 四个氢原子是苯环 3, 5 位碳上的氢, 与实验值为 7.1835 的氢对应; 20H, 27H 两个氢原子是戊二醇次甲基氢, 与实验值为 5.3146 的氢对应; 43H, 44H, 45H, 47H, 48H, 49H 六个氢是苯环 4 位碳上甲基氢, 与实验值为 2.3920 的氢对应; 22H, 23H 两个氢是戊二醇亚甲基氢, 与实验值为 2.392 和 1.880 的氢对应; 21H, 24H, 25H, 26H, 28H, 29H 六个氢是戊二醇中的甲基氢, 与实验值为 1.4037 的氢对应。二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算与实验吻合很好, 理论计算值与实验值误差小于 0.4ppm。

$\delta=2.392$ 、2.073、1.880 三组峰, 其峰高比为 1.0 : 1.6 : 1.0, 表明(R,S)构型与外消旋体摩尔比为 1: 0.8, 即 R,R-构型, R,S-构型和 S,S-构型异构体的摩尔比为 0.4: 1: 0.4。

2.2.5 二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯核磁共振光谱

所测化合物二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯为外消旋体和内消旋体的混合物(分析见2.2.1),分别对二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯(R,R), (R,S), (S,S)三种构型进行结构优化得到其稳定结构如图2.2.5.1所示,并对所优化的结构做了频率分析,虚频数是0,说明所优化的化合物处于该构型下全局能量的最低点,从左至右依次为(R,R), (R,S), (S,S)的构型。

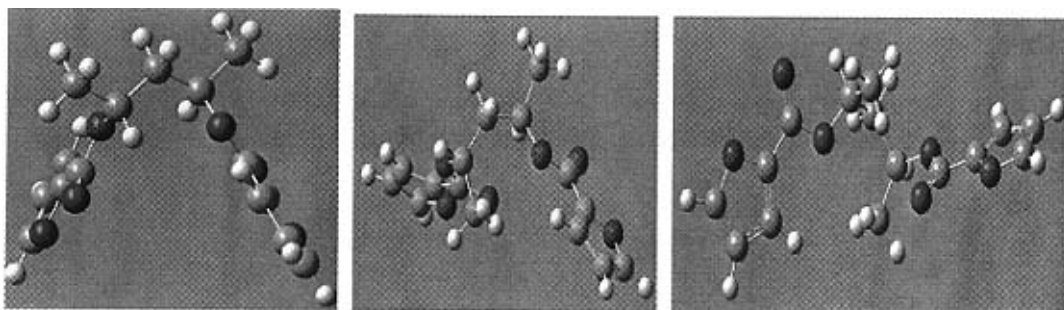


图 2.2.5.1 (R,R), (R,S), (S,S)- 二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯的构型
Figure 2.2.5.1 (R,R), (R,S), (S,S) configuration of 2,4-pentanediol difuran ester

在 GIAO/6-31g(d) 基组水平下对优化好的(R,R), (R,S), (S,S)三种构型进行 ^1H NMR 计算,所得核磁数据位于表 2.2.5.1 中。为了便于解析谱图,这里给出了二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯的构造式(图 2.2.5.2)以及 (R,S)构型原子的标号图(图 2.2.5.3)

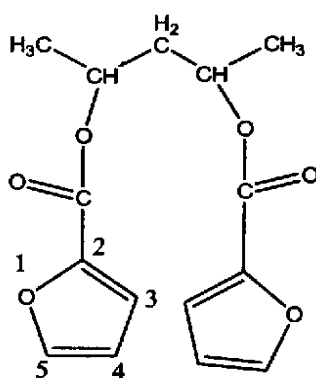


图2.2.5.2 二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯的结构式
Figure 2.2.5.2 Structural formula of 2,4-pentanediol difuran ester

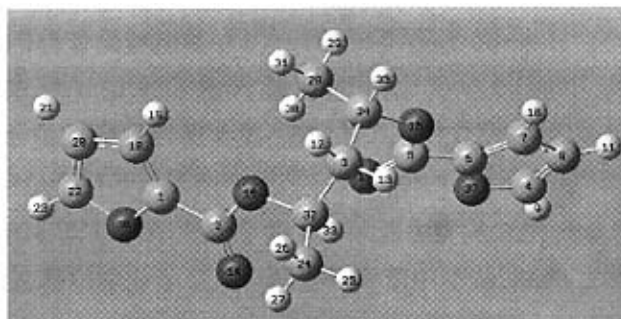


图 2.2.5.3 (R,S)构型原子的标号图

Figure 2.2.5.3 Labeled graph of (R,S) configuration

表2.2.5.1 二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算(6-31g(d))与
实验¹H NMR化学位移数据Table 2.2.5.1 Theoretical calculation (6-31g(d)) and experimental ¹H NMR
chemical shifts of 2,4-pentanediol difuran ester

氢原子	计算化学位移 δ			氢原子归属	实验化学位移 δ
	R, R	R, S	S, S		
23H	7.2984	7.3359	7.2337	5位碳上氢	7.543
9H	7.2893	7.3491	7.3038		
10H	6.8437	6.7524	7.1323	3位碳上氢	7.126
19H	6.8458	6.7478	7.1513		
21H	6.1337	6.1128	6.2149	4位碳上氢	6.475
11H	6.1406	6.1596	6.2004		
33H	5.262	5.7946	5.3564	戊二醇次甲基氢	5.273
35H	5.2614	4.4427	4.6469		
12H	2.1409	2.179	2.0276	戊二醇亚甲基氢	2.250
13H	1.8993	1.8513	1.84		2.048
29H	1.8423	2.7833	1.3047	戊二醇甲基氢	1.887
27H	1.8452	2.142	1.2437		1.389
26H	0.9811	1.2539	1.4584		
31H	0.9805	1.1146	1.1481		
25H	0.8989	0.8274	1.911		
30H	0.8976	0.8328	0.829		

图 2.2.5.4 是实验 ^1H -NMR 谱图和 6-31g (d) 基组理论计算的 ^1H -NMR 谱图, a, b 分别为二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁和理论计算谱图, 线 1,2,3 分别为 (R,R),(R,S),(S,S) 三种不同构型二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算的核磁化学加权平均处理后得到的化学位移, (R,R) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.020 对应于实验谱图中 2.048, (S,S) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 1.9338 对应于实验谱图中 2.048, (R,S) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移 2.179 和 1.853 分别对应于实验谱图中的 2.250 和 1.887。

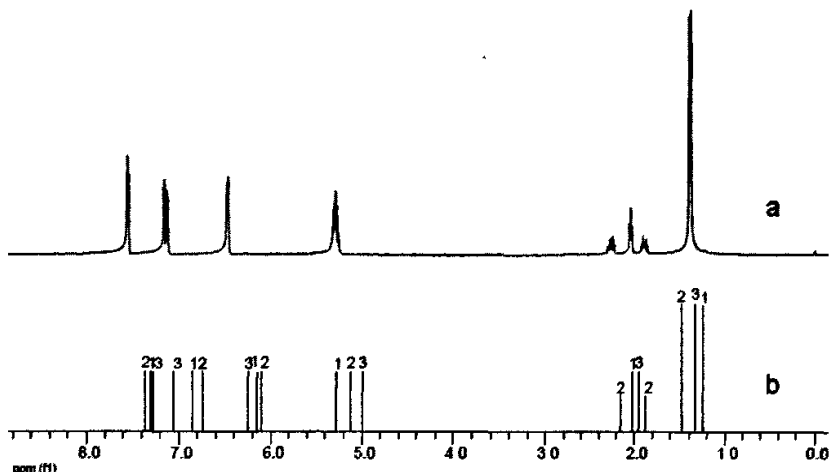


图 2.2.5.4 二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯实验与理论计算核磁谱图

Figure 2.2.5.4 Experimental and theory calculated ^1H NMR spectrum of 2,4-pentanediol difuran ester

对 (R,S) 构型谱图进行归属: 9H, 23H 两个氢原子是呋喃环上 5 位碳上的氢, 与实验值为 7.543 的氢对应, 10H, 19H 两个氢原子是呋喃环上 3 位碳上的氢, 与实验值为 7.126 的氢对应, 11H, 21H 两个氢原子是呋喃环上 4 位碳上的氢, 与实验值为 6.475 的氢对应, 33H, 35H 两个氢是戊二醇次甲基氢, 与实验值为 5.273 的氢对应, 12H, 13H 两个氢是亚甲基氢, 与实验值为 2.250 和 1.887 的氢对应, 25H, 26H, 27H, 29H, 30H, 31H 六个氢是戊二醇中甲基氢, 与实验值为 1.389 的氢对应。

由于 5 位碳与氧原子相连, 氧原子的电负性很大, 诱导效应使 5 位碳上的氢化学位移最大; 而 3 位碳上的氢处在 3 位碳与羰基形成的共轭体系中, 受羰基的影响化学位移向低场移动, 4 位碳上的氢不受共轭效应的影响, 所以化学位移稍小; 次甲基碳直接与氧原子相连, 因此次甲基氢化学位移在整个戊二醇中是最大的; 亚甲基氢的化学位移次之; 甲基氢化学位移最小。理论计算与实验吻合很好, 理论计算结果与实验值误差小于 0.4ppm。

$\delta=2.250$ 、 2.048 、 1.887 三组峰，其峰高比为 $1.0:1.6:1.0$ ，表明(R,S)构型与外消旋体摩尔比为 $1:0.8$ ，即R,R-构型，R,S-构型和S,S-构型异构体的摩尔比为 $0.4:1:0.4$ 。

2.2.6 二苯甲酸-2,4-戊二醇酯核磁共振光谱

所测化合物二苯甲酸-2,4-戊二醇酯为外消旋体和内消旋体的混合物(分析见2.2.1)，分别对二苯甲酸-2,4-戊二醇酯(R,R)，(R,S)，(S,S)三种构型进行结构优化得到其稳定结构如图2.2.6.1所示，并对所优化的结构做了频率分析，虚频数是0，说明所优化的化合物处于该构型下全局能量的最低点，从左至右依次为(R,R)，(R,S)，(S,S)的构型。

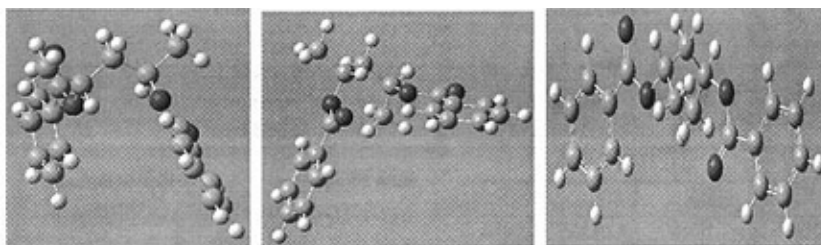


图 2.2.6.1 (R,R)，(R,S)，(S,S)- 二苯甲酸-2,4-戊二醇酯的构型

Figure2.2.6.1 (R,R)，(R,S)，(S,S) configuration of 2,4-pentanediol dibenzoic acid ester

在 GIAO/6-31g(d)基组水平下对优化好的(R,R)，(R,S)，(S,S)三种构型进行 ^1H NMR 计算，所得核磁数据位于表 2.2.6.1 中。为了便于解析谱图，这里给出了二苯甲酸-2,4-戊二醇酯的构造式(图 2.2.6.2)以及 (R,S)构型原子的标号图(图 2.2.6.3)

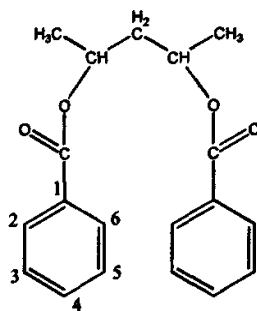


图2.2.6.2 二苯甲酸-2,4-戊二醇酯的结构式

Figure2.2.6.2 Structural formula of 2,4-pentanediol dibenzoic acid ester

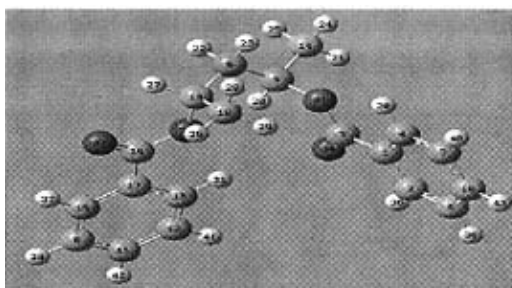


图 2.2.6.3 (R,S)构型原子的标号图

Figure 2.2.6.3 Labeled graph of (R,S) configuration

表2.2.6.1 二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯理论计算(6-31g(d))与实验¹H NMR化学位移数据Table 2.2.6.1 Theoretical calculation (6-31g(d)) and experimental ¹H NMR chemical shifts of 2,4-pentandiol dibenzoic acid ester

计算化学位移 δ				氢原子归属	实验化学位移 δ
氢原子	R, R	R, S	S, S		
30H	7.9559	8.0456	7.8672	2, 6 位碳上氢	8.023
31H	7.8541	8.3274	8.161		
36H	8.1844	8.3082	8.2156		
37H	8.1352	8.0868	8.1653		
38H	7.343	7.3369	7.3182	3, 5 位碳上氢	7.390
39H	7.3113	7.251	7.3196		
40H	7.2821	7.28	7.2299		
41H	7.2143	7.3872	7.3214		
42H	7.3624	7.3668	7.3914	4 位碳上氢	7.496
43H	7.392	7.3965	7.3614		
20H	5.3475	5.2282	4.6511	戊二醇次甲基氢	5.322
27H	4.5938	5.4526	5.3215		
22H	2.7955	2.3215	2.566	戊二醇亚甲基氢	2.317
23H	1.9801	1.8948	2.0014		2.090
					1.883
21H	1.741	1.5332	1.6087	戊二醇甲基氢	1.399
24H	1.0107	1.242	0.857		
25H	0.9318	0.9893	2.3309		
26H	2.5792	1.4051	1.2212		
28H	0.9262	0.9007	0.8403		
29H	1.4041	1.6321	2.4016		

图 2.2.6.4 是实验 ^1H -NMR 谱图和 6-31g (d) 基组理论计算的 ^1H -NMR 谱图, a, b 分别为二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁和理论计算谱图, 线 1,2,3 分别为 (R,R),(R,S),(S,S) 三种不同构型二苯甲酸-2,4-戊二醇酯理论计算的核磁化学加权平均处理后得到的化学位移, (R,R) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.3878 对应于实验谱图中 2.090, (S,S) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.2837 对应于实验谱图中 2.090, (R,S) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移 2.2315 和 1.8948 分别对应于实验谱图中的 2.317 和 1.883。

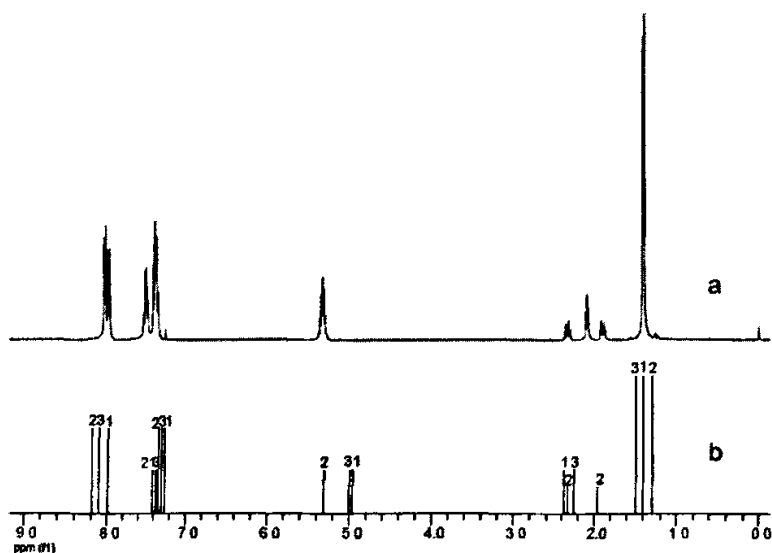


图 2.2.6.4 二苯甲酸-2,4-戊二醇酯实验与理论计算核磁谱图

Figure 2.2.6.4 Experimental and theory calculated ^1H NMR spectrum of 2,4-pentanediol dibenzoic acid ester

对(R,S)构型谱图进行归属: 30H, 31H, 36H, 37H 四个氢是苯环上 2, 6 位碳上的氢, 与实验值为 8.023 的氢对应, 38H, 39H, 40H, 41H 四个氢是苯环上 3, 5 位碳上的氢, 与实验值为 7.390 的氢对应, 42H, 43H 两个氢是苯环上 4 位碳上的氢, 与实验值为 7.496 的氢对应, 20H, 27H 两个氢是戊二醇次甲基氢, 与实验值为 5.322 的氢对应, 22H, 23H 两个氢戊二醇亚甲基氢, 与实验值为 2.317 和 1.883 的氢对应, 21H, 24H, 25H, 26H, 28H, 29H 六个氢是戊二醇中甲基氢, 与实验值为 1.399 的氢对应。理论计算与实验吻合很好, 理论计算结果与实验值误差小于 0.4ppm。

$\delta=2.317$ 、2.090、1.883 三组峰, 其峰高比为 1.0:1.6:1.0, 表明(R,S)构型与外消旋

摩尔比为 1: 0.8, 即 R,R-构型, R,S-构型和 S,S-构型异构体的摩尔比为 0.4: 1: 0.4。

2.2.7 二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯核磁共振光谱

所测化合物二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯为外消旋体和内消旋体的混合物(分析见 2.2.1), 分别对二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯(R,R), (R,S), (S,S)三种构型进行结构优化得到其稳定结构如图 2.2.7.1 所示, 并对所优化的结构做了频率分析, 虚频数是 0, 说明所优化的化合物处于该构型下全局能量的最低点, 从左至右依次为(R,R), (R,S), (S,S)的构型。

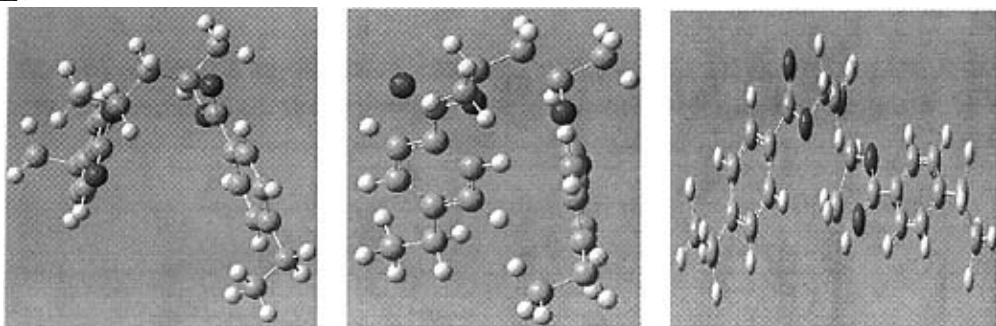


图 2.2.7.1 (R,R), (R,S), (S,S)- 二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯的构型

Figure 2.2.7.1 (R,R), (R,S), (S,S) configuration of 2,4-pentanediol di(p-ethyl benzoic acid) ester

在 GIAO/6-31g(d)基组水平下对优化好的(R,R), (R,S), (S,S)三种构型进行¹H NMR 计算, 所得核磁数据位于表 2.2.7.1 中。为了便于解析谱图, 这里给出了二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯的构造式(图 2.2.7.2)以及 (R,S)构型原子的标号图(图 2.2.7.3)

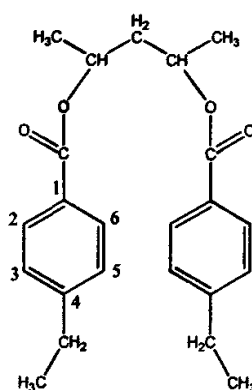


图2.2.7.2 二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯的结构式

Figure 2.2.7.2 Structural formula of 2,4-pentanediol di(p-ethyl benzoic acid) ester

表 2.2.7.1 二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯理论计算(6-31g(d))与实验 ^1H NMR 化学位移数据
 Table 2.2.7.1 Theoretical calculation (6-31g(d)) and experimental ^1H NMR chemical shifts of
 2,4-pentanediol di(p-ethyl benzoic acid) ester

氢原子	计算化学位移 δ			氢原子归属	实验化学位移 δ
	R, R	R, S	S, S		
30 H	7.8938	7.9754	7.8001	2, 6位碳上氢	7.959
31 H	7.7833	8.2254	8.0765		
36 H	8.1094	8.2121	8.1287		
37 H	8.0585	8.0536	8.0805		
38 H	7.1813	7.1717	7.1118	3, 5位碳上氢	7.229
39 H	7.107	7.0877	7.1429		
40 H	7.1038	7.0977	7.0781		
41 H	7.0419	7.2112	7.1532		
20 H	5.3328	6.0915	4.6336	戊二醇次甲基氢	5.314
27 H	4.5642	5.2455	5.2998		
43 H	2.5705	2.9323	2.5828	4位碳上亚甲基氢	2.672
44 H	2.5873	2.9187	2.6025		
46 H	2.6327	2.6151	2.5163		
47 H	2.6045	2.5847	2.6432		
49 H	1.1526	1.1155	1.3333	4位碳上甲基氢	1.239
50 H	1.3535	1.3294	1.1662		
51 H	1.154	1.131	1.1286		
52 H	1.3343	1.296	1.3557		
54 H	1.1657	1.1521	1.1719		
55 H	1.1527	1.3338	1.1565		
22 H	2.89	2.4846	2.5276	戊二醇亚甲基氢	2.316
23 H	1.8697	1.8764	1.9893		2.078
					1.906
21 H	1.7471	1.5454	1.6204	戊二醇甲基氢	1.386
24 H	0.9913	1.6128	0.8405		
25 H	0.911	0.9736	3.3185		
26 H	2.5703	1.8975	1.1887		
28 H	0.908	0.8776	0.8234		
29 H	1.367	1.6524	2.23716		

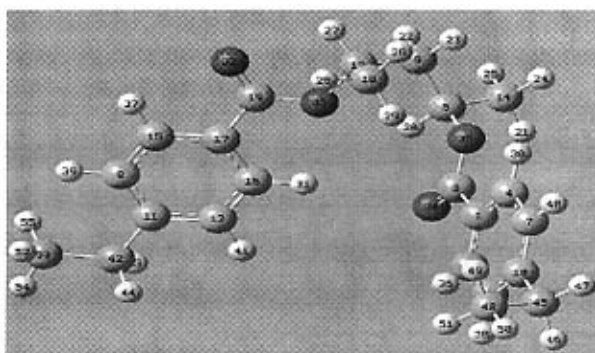


图 2.2.7.3 (R,S)构型原子的标号图

Figure 2.2.7.3 Labeled graph of (R,S) configuration

图 2.2.7.4 是实验 ¹H-NMR 谱图和 6-31g(d) 基组理论计算的 ¹H-NMR 谱图, a, b 分别为二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯实验核磁和理论计算谱图, 线 1,2,3 分别为 (R,R),(R,S),(S,S) 三种不同构型二苯甲酸-2,4-戊二醇酯理论计算的核磁化学加权平均处理后得到的化学位移, (R,R) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.3799 对应于实验谱图中 2.078, (S,S) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.2585 对应于实验谱图中 2.078, (R,S) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移 2.4846 和 1.8764 分别对应于实验谱图中的 2.316 和 1.906。

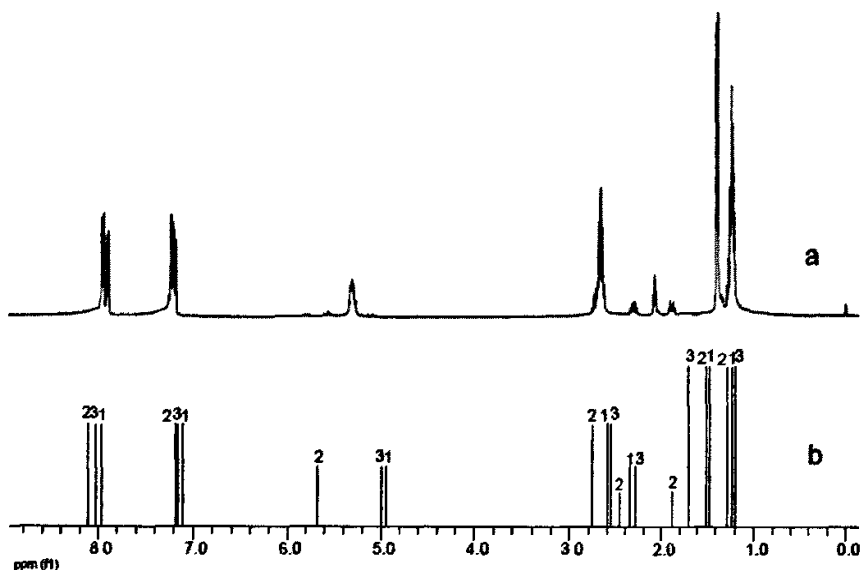


图 2.2.7.4 二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯实验与理论计算核磁谱图

Figure 2.2.7.4 Experimental and theory calculated ¹H NMR spectrum of 2,4-pentanediol di(p-ethyl benzoic acid) ester

对(R,S)构型谱图进行归属: 30H, 31H, 36H, 37H 四个氢是苯环上 2, 6 位碳上的氢, 与实验值为 7.959 的氢对应, 38H, 39H, 40H, 41H 四个氢是苯环上 3, 5 位碳上的氢, 与实验值为 7.229 的氢对应, 20H, 27H 两个氢是戊二醇次甲基氢, 与实验值为 5.314 的氢对应, 43H, 44H, 46H, 47H 四个氢是 4 位碳上亚甲基氢, 与实验值为 2.672 的氢对应, 49H, 50H, 51H, 52H, 54H, 55H 六个氢是 4 位碳上甲基氢, 与实验值为 1.239 的氢对应, 22H, 23H 两个氢戊二醇亚甲基氢, 与实验值为 2.316 和 1.906 的氢对应, 21H, 24H, 25H, 26H, 28H, 29H 六个氢是戊二醇中甲基氢, 与实验值为 1.386 的氢对应。理论计算与实验吻合很好, 理论计算结果与实验值误差小于 0.4ppm。

$\delta=2.316$ 、 2.078 、 1.906 三组峰, 其峰高比为 $1.0:1.6:1.0$, 表明(R,S)构型与外消旋体摩尔比为 $1:0.8$, 即 R,R-构型, R,S-构型和 S,S-构型异构体的摩尔比为 $0.4:1:0.4$ 。

2.2.8 二对叔丁基苯甲酸-2,4-戊二醇酯核磁共振光谱

分别对二对叔丁基苯甲酸-2,4-戊二醇酯 (R,R), (R,S), (S,S) 三种构型进行结构优化得到其稳定结构如图 2.2.8.1 所示, 并对所优化的结构做了频率分析, 虚频数是 0, 说明所优化的化合物处于该构型下全局能量的最低点, 从左至右依次为(R,R), (R,S), (S,S) 的构型。

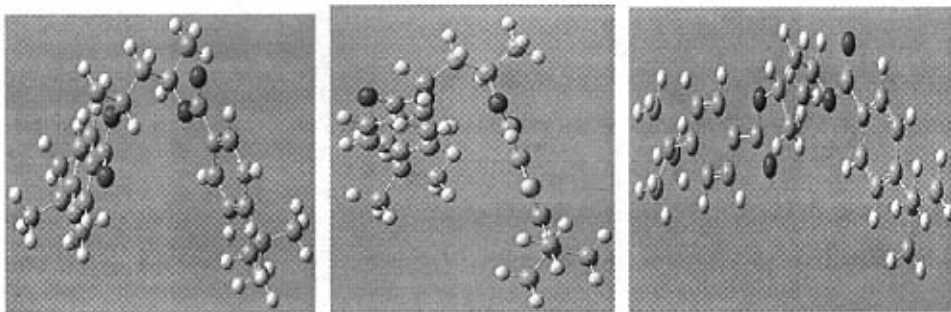


图 2.2.8.1 (R,R), (R,S), (S,S)- 二对叔丁基苯甲酸-2,4-戊二醇酯的构型

Figure 2.2.8.1 (R,R), (R,S), (S,S) configuration of
2,4-pentanedioic di(4-tert-Butyl benzoic acid) ester

在 GIAO/6-31g(d) 基组水平下对优化好的(R,R), (R,S), (S,S) 三种构型进行 ^1H NMR 计算, 所得核磁数据位于表 2.2.8.1 中。为了便于解析谱图, 这里给出了二对叔基苯甲酸-2,4-戊二醇酯的构造式 (图 2.2.8.2) 以及 (R,S) 构型原子的标号图 (图 2.2.8.3)

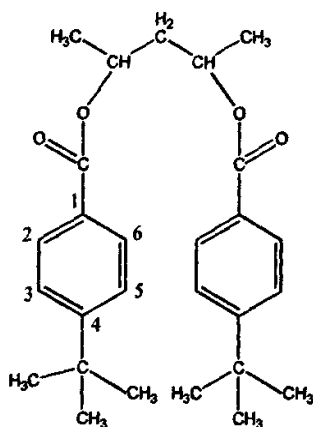


图2.2.8.2 二对叔丁基苯甲酸-2,4-戊二醇酯的结构式

Figure2.2.8.2 Structural formula of 2,4-pentanediol di(4-tert-Butyl benzoic acid) ester

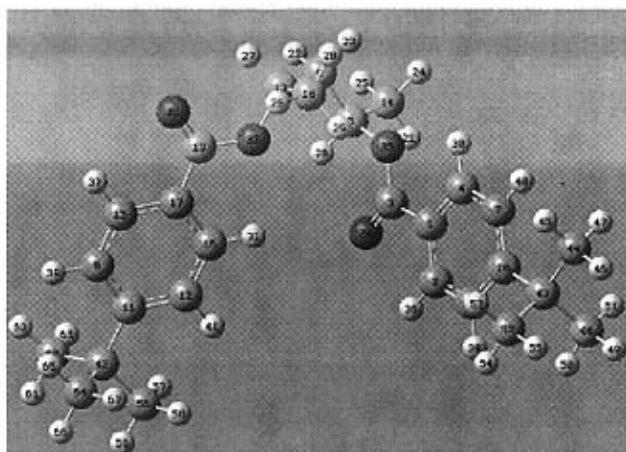


图 2.2.8.3 (R,S)构型原子的标号图

Figure2.2.8.3 Labeled graph of (R,S) configuration

表2.2.8.1 二对叔丁基苯甲酸-2,4-戊二醇酯理论计算(6-31g(d))与
实验¹H NMR化学位移数据

Table2.2.8.1 Theoretical calculation (6-31g(d)) and experimental ¹H NMR
chemical shifts of 2,4-pentanediol di(4-tert-Butyl benzoic acid) ester

氢原子	计算化学位移 δ			氢原子归属	实验化学位移 δ
	R, R	R, S	S, S		
30H	7.7239	7.9887	7.8065	2, 6位碳上氢	7.975
31H	7.7901	8.2437	8.1077		
36H	8.1737	8.2407	8.1662		
37H	8.0882	8.0483	8.1165		
38H	7.5177	7.4953	7.506	3, 5位碳上氢	7.416
39H	7.4532	7.4116	7.4606		
40H	7.2192	7.1943	7.2089		
41H	7.18	7.3405	7.2863		
20H	5.3515	6.0123	4.6384	戊二醇次甲基氢	5.324
27H	4.6012	5.2463	5.3311		
22H	2.808	2.5984	2.5365	戊二醇亚甲基氢	2.320
23H	1.9921	1.8872	2.0097		2.079 1.879
45H	1.2454	1.5682	1.5495	叔丁基上甲基氢	1.318
46H	1.2117	1.1115	1.0596		
47H	1.6235	1.5445	1.5432		
49H	1.5929	1.2338	1.6628		
50H	1.0945	1.6742	1.2198		
51H	1.5651	1.1934	1.1952		
53H	1.6672	1.195	1.1967		
54H	1.2365	1.6318	1.2237		
55H	1.2266	1.2121	1.6547		
57H	1.6627	1.6381	1.6572		
58H	1.2179	1.6559	1.2241		
59H	1.2475	1.1045	1.2302		
61H	1.5475	1.207	1.2516		
62H	1.0663	1.6343	1.2344		
63H	1.6157	1.2344	1.6427		
65H	1.189	1.6126	1.6086		
66H	1.6327	1.2261	1.5701		
67H	1.2001	1.2123	1.0935		
21H	1.7553	1.5379	1.6282	戊二醇甲基氢	1.389
24H	1.0198	1.2299	0.8557		
25H	0.9416	0.9941	2.3491		
26H	2.5625	1.3678	1.2136		
28H	0.9246	0.8699	0.8496		
29H	1.3832	1.6513	2.3981		

图 2.2.8.4 是实验 ^1H -NMR 谱图和 6-31g (d) 基组理论计算的 ^1H -NMR 谱图, a, b 分别为二对叔丁基苯甲酸-2,4-戊二醇酯实验核磁和理论计算谱图, 线 1,2,3 分别为 (R,R),(R,S),(S,S) 三种不同构型二苯甲酸-2,4-戊二醇酯理论计算的核磁化学加权平均处理后得到的化学位移, (R,R) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.400 对应于实验谱图中 2.079, (S,S) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移的加权平均值 2.2731 对应于实验谱图中 2.079, (R,S) 构型中亚甲基上两个氢原子化学位移 2.5984 和 1.8872 分别对应于实验谱图中的 2.320 和 1.879。另外, 在谱图中 2 附近出现的一组单峰为丙酮峰, 是用丙酮洗核磁管后, 未彻底烘干核磁管, 核磁管中仍然残留少量丙酮所致。

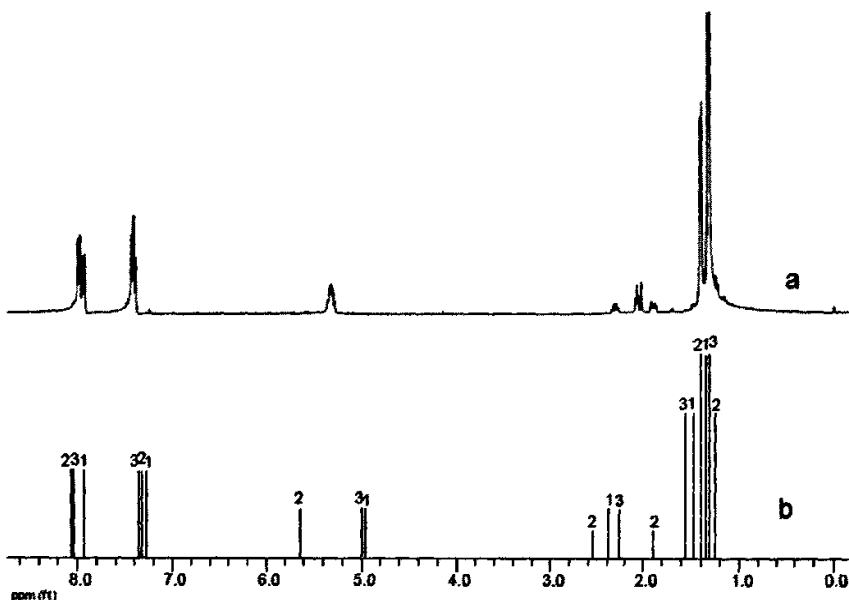


图 2.2.8.4 二对叔丁基苯甲酸-2,4-戊二醇酯实验与理论计算核磁谱图

Figure 2.2.8.4 experimental and theory calculated ^1H NMR spectrum of 2,4-pentanediol di(4-tert-Butyl benzoic acid) ester

对 (R,S) 构型谱图进行归属: 30H, 31H, 36H, 37H 四个氢是苯环上 2, 6 位碳上的氢, 与实验值为 7.975 的氢对应, 38H, 39H, 40H, 41H 四个氢是苯环上 3, 5 位碳上的氢, 与实验值为 7.416 的氢对应, 20H, 27H 两个氢是戊二醇次甲基氢, 与实验值为 5.324 的氢对应, 45H, 46H, 47H, 49H, 50H, 51H, 53H, 54H, 55H, 57H, 58H, 59H, 61H, 62H, 63H, 65H, 66H, 67H 十八个氢是叔丁基上甲基氢, 与实验值为 1.318 的氢对应, 22H, 23H 两个氢戊二醇亚甲基氢, 与实验值为 2.320 和 1.879 的氢对应, 21H, 24H, 25H, 26H, 28H, 29H 六个氢是戊二醇中甲基氢, 与实验值为 1.389 的氢对应。理论计算与实验吻合很好, 理论计算结果与实验值误差小于 0.4ppm。

$\delta=2.320$ 、 2.079 、 1.879 三组峰, 其峰高比为 $1.0:1.6:1.0$, 表明(R,S)构型与外消旋体摩尔比为 $1:0.8$, 即 R,R-构型, R,S-构型和 S,S-构型异构体的摩尔比为 $0.4:1:0.4$ 。

2.2.9 不同二芳酸戊二酯的亚甲基氢的 δ 比较

不同二芳酸戊二酯的亚甲基氢试验的 δ 值如表 2.2.9.1 所示:

表 2.2.9.1 不同二芳酸戊二酯的亚甲基氢试验的 δ 值

Table 2.2.9.1 Experimental δ value of different pentanediol aromatic diester methylene

二芳酸戊二酯	δ_1	δ_2	δ_3
二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯	2.250	2.048	1.887
二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯	2.270	2.040	1.876
二苯甲酸-2,4-戊二醇酯	2.317	2.090	1.883
二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯	2.382	2.091	1.896
二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯	2.392	2.030	1.878
二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯	2.392	2.073	1.880
二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯	2.316	2.078	1.906
二对叔丁基苯甲酸-2,4-戊二醇酯	2.320	2.079	1.879

从上述不同二芳酸戊二酯亚甲基氢的 δ 值粗略看出: 随着芳酸的给电子能力增加, 似乎不同二芳酸戊二酯亚甲基氢的 δ 值也有所增加。

各种二芳酸戊二酯是有同一种 2, 4-戊二醇合成的, 二芳酸戊二酯的 R,R-、R,S-、S,S-异构体摩尔比都为 $0.4:1:0.4$, 这反证明了计算方法的可靠性, 也证明了对 $^1\text{H-NMR}$ 谱图解析是正确的。

进一步可以推断: 用硼氢化钠还原 2, 4-戊二酮, 得到的是 R,R-、R,S-、S,S-构型异构体的摩尔比为 $0.4:1:0.4$ 的 2, 4-戊二醇混合物。用一般的高效液相色谱柱能分离内消旋体和外消旋体, 不能分离对映体。

2.3 本章小结

应用密度泛函 B3LYP 方法在 3-21g、6-31g、6-31g(d) 不同基组水平下优化二芳酸-2,4-戊二醇酯的结构, GIAO 方法计算二芳酸-2,4-戊二醇酯的 $^1\text{H-NMR}$ 化学位移, 在化学位移计算时采用的基组精度越高, 得到的结果越接近实验值; 计算与实验值误差小于 0.4ppm 。

借助理论计算合理地解析了化合物的实验 ^1H -NMR 谱图。所测化合物为外消旋体和内消旋体的混合物，外消旋体中二芳酸-2,4-戊二醇酯亚甲基上两个氢等价，内消旋体中二芳酸-2,4-戊二醇酯亚甲基上两个氢不等价。实验谱图中化学位移在 2.0 附近的三组峰中的中间一组为外消旋体亚甲基上两个等价氢的化学位移，另外两组分别为内消旋体亚甲基上两个不等价氢的化学位移。

二(2-呋喃甲酸)-2,4-戊二醇酯分子中氧原子的电负性比较大，因此呋喃环中 5 位碳上的氢化学位移比 3 位碳上的氢大；而二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯分子中的硫原子电负性小，噻吩环中 3 位碳处在羰基共轭体系中，所以 3 位碳上的氢化学位移比 5 位碳上的氢大，两种分子中其它基团上的氢化学位移顺序一致。

在含有芳环的二(2-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯、二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯、二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯，二苯甲酸-2,4-戊二醇酯，二对乙基苯甲酸-2,4-戊二醇酯，二对叔丁基苯甲酸-2,4-戊二醇酯六种化合物中，取代基对苯环芳氢化学位移的影响大小依次是邻位>对位>间位，因此化合物中化学位移最大的是苯环上邻位的氢，其次是对位氢和间位氢，二(3-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯、二(4-甲基苯甲酸)-2,4-戊二醇酯对位氢与间位氢化学位移很接近。次甲基与氧原子相连，化学位移在戊二醇分子中是最大的；苯环上的甲基和苯环相连，化学位移向低场移动；化学位移排在后面的是戊二醇中的亚甲基氢和甲基氢。

各种二芳酸戊二酯是有同一种 2,4-戊二醇合成的，二芳酸戊二酯的 R,R-、R,S-、S,S-异构体摩尔比都为 0.4 : 1 : 0.4，用硼氢化钠还原 2,4-戊二酮，得到的是 R,R-、R,S-、S,S-构型异构体的摩尔比为 0.4 : 1 : 0.4 的 2,4-戊二醇混合物。

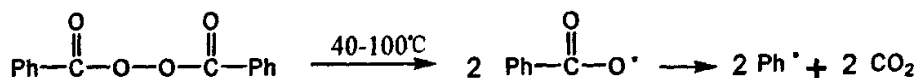
3 α -烯烃制备 1-溴化物机理研究

3.1 α -烯烃制备 1-溴化物及机理概述

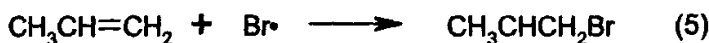
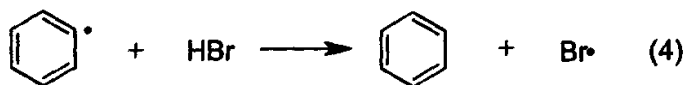
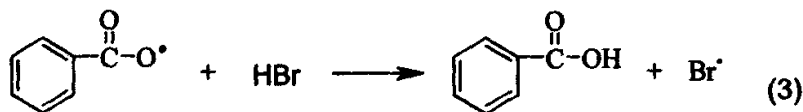
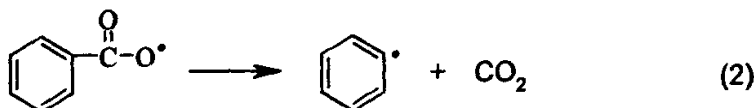
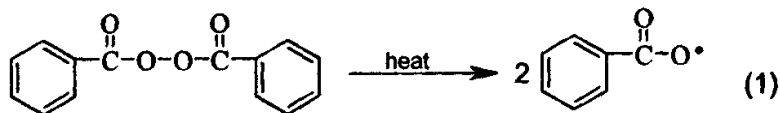
丙烯与溴化氢在过氧化苯甲酰(BPO)存在下, 反应生成 1-溴丙烷, Hey 和 Waters^[72] 归纳出此反应是自由基机理。在国内外的《有机化学》教科书中, 凡是提到在过氧化物存在下溴化氢和烯烃反马氏加成的机理时, 大多数都写成过氧的过氧键热分解成烷氧自由基, 后者与溴化氢反应生成溴原子引发自由基链反应:



过氧化苯甲酰中过氧键—O—O—的离解能约为 30 千卡/摩尔, 在 40-100℃ 能生成自由基^[73]:



按照以上的机理, 丙烯与溴化氢发生自由基加成的机理如下^[73]:

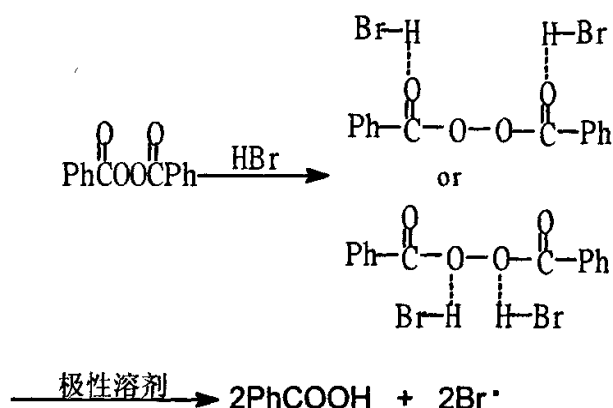


从上面机理中可以看出反应过程中应该有 4 种自由基产生, 苯甲酰自由基、苯自由基、溴自由基和 β -溴异丙基自由基。

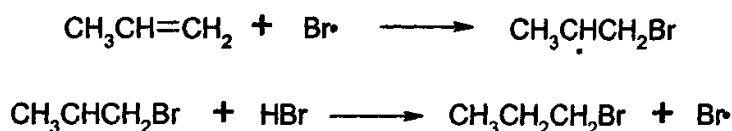
曲良体, 赵士魁^[74,75]等人在-30℃时做该实验, 反应能迅速进行, 丙烯和溴化氢转化率都接近 100%; 1-溴丙烷的选择性高。用电子自旋共振波谱仪进行 ESR 检测, 检测到溴自由基和 β-溴异丙基自由基, 没有检测到苯的生成, 却从产物中几乎定量的得到苯甲酸, 说明本反应中没有反应(2)和(4)。自由基检测结果表明本反应可能也不存在反应式(1), 但本反应是自由基反应。

产生自由基有很多方式, 如热裂法、光解法、氧化还原法、诱导分解法等多种方法。该反应能在-30℃的低温迅速发生, 说明热裂解产生自由基是不可能的。那么是否是在反应过程中日光透过反应管壁导致光裂解过氧化物产生的自由基呢? 为此, 曲良体, 赵士魁^[74,75]等人设计了遮光实验, 反应器用不透光的黑布严密地包裹起来, 然后进行正常的实验操作。结果发现反应仍能正常进行, 反应生成的 1-溴丙烷选择性达 97%。这证明不是光引发此反应。

以上实验现象, 用教科书中的机理是很难解释的, 在溴化氢这个特定结构强还原剂的条件下, 必有另一机理。曲良体, 赵士魁^[74,75]等人认为在低温、小极性溶剂中, 溴化氢与过氧化本甲酰通过氢键形成配合物, 削弱过氧键的同时也削弱氢溴键, 过氧键断裂电子转移氧化一步形成溴原子和苯甲酸。在这里溶剂的作用可能是促进溴化氢与过氧化本甲酰配合物形成或稳定溴化氢与过氧化本甲酰配合物:



形成的溴原子进行链锁反应得到高选择性的 1-溴丙烷:



3.2 计算方法

运用密度泛函(DFT)的 B3LYP 方法在 6-31+G(d)机组水平下对过氧化苯甲酰(BPO)以及过氧化苯甲酰和两个溴化氢通过氢键形成配合物的几何构型和过氧键断裂的过渡态进行了优化,在 6-31+G(d)机组水平下对所优化的构型进行频率计算,来确定所优化的结构是过渡态(对应一个虚频)还是平衡几何结构(没有虚频),上述计算均用 Gaussian03 化学程序包完成。

3.3 结果与讨论

运用密度泛函(DFT)的 B3LYP 方法在 6-31+G(d)机组水平下对过氧化苯甲酰(BPO)以及过氧化苯甲酰和两个溴化氢通过氢键形成配合物的几何构型和过氧键断裂的过渡态进行了优化,优化后的分子构型分别如图 3.1,3.2,3.3,3.4 所示。

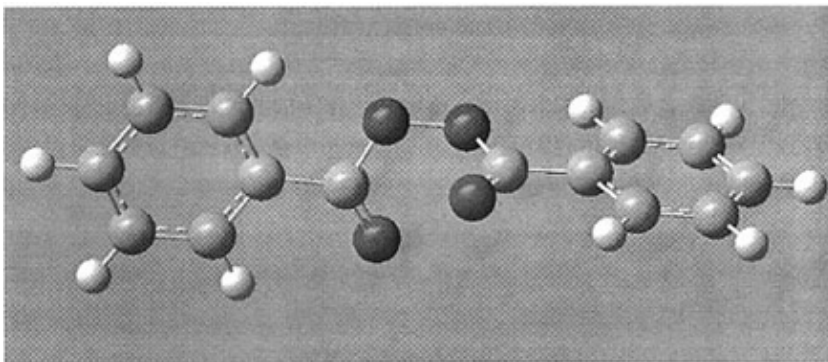


图 3.1 过氧化苯甲酰的构型

Figure 3.1 Configuration of benzoyl peroxide

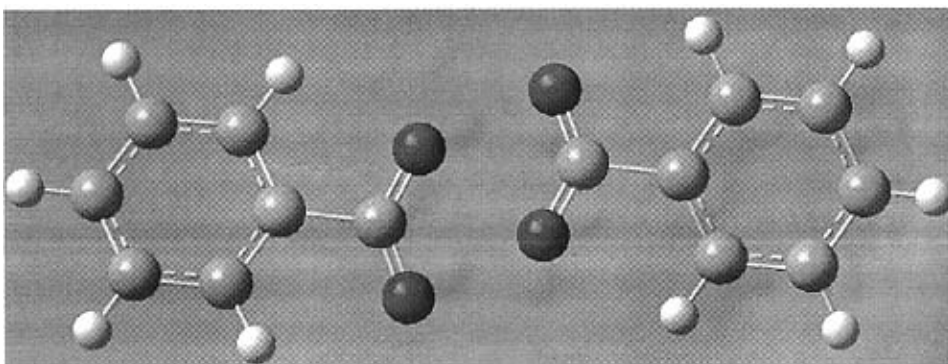


图 3.2 过氧键断裂的过渡态

Figure 3.2 Transition state of peroxy bond fracturation

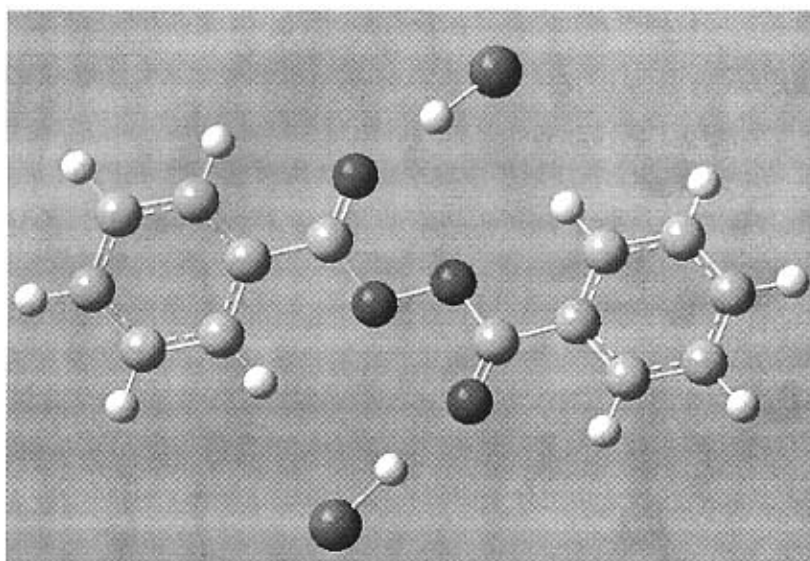


图 3.3 过氧化苯甲酰和溴化氢形成配合物的构型

Figure 3.3 Configuration of complexes of benzoyl peroxide and hydrobromide

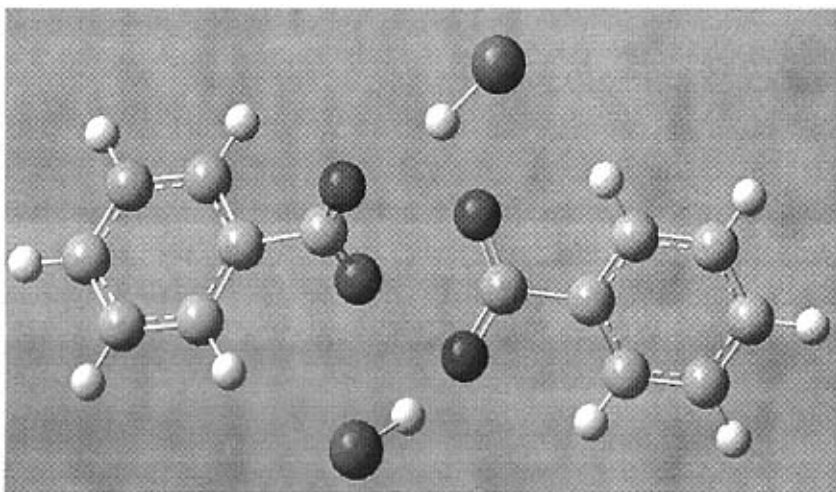


图 3.3 过氧化苯甲酰和溴化氢形成配合物过氧键断裂过渡态

Figure 3.4 Transition state of peroxy bond fracture of the complexes

所优化结构的总能量 $E(\text{a.u.})$ 和最小振动频率 $\nu(\text{cm}^{-1})$ 列于表 3.1 中。

表 3.1 所优化结构的总能量 $E(\text{a.u.})$ 和最小振动频率 $\nu(\text{cm}^{-1})$

Table 3.1 total energy $E(\text{a.u.})$ and minimum vibration frequency $\nu(\text{cm}^{-1})$ of optimized structure

所优化结构	总能量 $E(\text{a.u.})$	最小振动频率 $\nu(\text{cm}^{-1})$
BPO	-840.34530410	9.8417
BPO (TS)	-840.27955551	-127.0504
BPO+2HBr	-5984.97004672	9.3767
BPO+2HBr (TS)	-5984.90492685	-239.6661

表 3.1 中振动频率表明所优化的稳定几何结构的振动频率都是正的，虚频数为 0，所优化的几何结构确实为稳定态，所优化的过渡态的振动频率有且只有一个虚振动频率，表明他们分别是各自势能面上的一个鞍点，所优化的过渡态是真实可信的。

从过氧化苯甲酰(BPO)的稳定态到过氧化苯甲酰(BPO)中过氧键断裂的过渡态所要越过的能垒为 $E(\text{BPO}) - E(\text{BPO (TS)})$ ，其数值为 41.2579 kcal/mol，从过氧化苯甲酰和溴化氢形成氢键的稳定结构到过氧化苯甲酰和溴化氢形成氢键的稳定结构后过氧键断裂的过渡态所要越过的能垒为 $E(\text{BPO}+2\text{HBr}) - E(\text{BPO}+2\text{HBr (TS)})$ ，其数值为 40.8633 kcal/mol，可见过氧化苯甲酰和溴化氢形成配合物后对过氧键断裂所需能量的影响仅仅是减小了 0.3946 kcal/mol，这么小的差值不能够导致过氧化苯甲酰过氧键断裂生成自由基的温度由 40—100℃降低到-30℃。

3.4 本章小结

通过理论计算证明了在未考虑溶剂效应的情况下，过氧化苯甲酰和溴化氢形成配合物后，过氧键断裂所需能量仅仅是减小了 0.3946 kcal/mol，这并不能够导致过氧化苯甲酰过氧键断裂生成自由基的温度由 40—100℃降低到-30℃。到底是过氧化苯甲酰和溴化氢形成配合物后，因为溶剂的作用使得过氧键断裂所需能量大大减小了，还是该反应存在着其它的反应机理，是今后着重研究的方向和目标。

参 考 文 献

- [1] Harris R K, Kennedy J D, Mcfarlane W. In NMR and the Periodic Table, Harris R K and Mann B E, ED. New York:Academic Press, 1978.
- [2] Kennedy J D, Mcfarlane W. In Multinuclear NMR, Mason J, Ed. New York: Plenum, 1987.
- [3] Ramsey N. F. Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules. Phys. Rev. 1950, 78:699-703.
- [4] Ramsey N. F. Electron Coupled Interactions between Nuclear Spins in Molecules. Phys. Rev. 1953, 91:303-307.
- [5] Helgaker T, Jaszunski M, Ruud K. Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding and Indirect Spin-Spin Coupling Constants. Chem. Rev. 1999, 99:293-352.
- [6] Fukui H. Theory and calculation of nuclear shielding constants. Progess in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 1997, 31:317-342.
- [7] Ando I, Kuroki S, Kurosu H, et al. NMR chemical shift calculations and structural characterizations of polymers. Progess in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2001, 39:79-133.
- [8] Wolinski K, James F, Hinton P, et al. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. J. Am. Soc. 1990, 112:8251-8260.
- [9] James R, Cheeseman, Gary W, et al. A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors. J. Chem. Phys. 1996, 104(14):5497-5509.
- [10] Le H B, John G P, Angle C, et al. Protein Structure Refinement and Prediction via NMR Chemical Shifts and Quantum Chemistry. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117:3800-3807.
- [11] Hans B, Ilja G S, Olga L M, et al. Nuclear Scalar Spin-Spin Couplings and Geometries of Hydrogen Bonds. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122:1979-1988.
- [12] Celeste M R, Rohlfing L C, Leland C A. Proton chemical shift tensors in neutral and ionic $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds. Chem. Phys. Lett. 1982, 86:380-383.
- [13] Hart R J, Rappe A K, Gorun S M, et al. Ab initio calculation of the magnetic exchange interactions in $(\mu_2\text{-oxo})\text{diiron(III)}$ systems using a broken symmetry wave function. Inorg. Chem. 1992, 31:5254-5259.
- [14] Fink K, Fink R, Staemmler V. Ab Initio Calculation of the Magnetic Exchange Coupling in Linear Oxo-Bridged Binuclear Complexes of Titanium(III), Vanadium(III), and Chromium(III). Inorg. Chem. 1994, 33: 6219-6229.
- [15] Eliseo R, Joan C, Santiago A, et al. Magnetic Coupling in End-On Azido-Bridged Transition Metal Complexes: A Density Functional Study. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120:11122-11129.

- [16] Mark E C, Christine J, Kim C, et al. Molecular excitation energies to high-lying bound states from timedependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *J. Chem. Phys.* 1998, 108(11):4439-4449.
- [17] 沈淑娟. 波谱分析法. 上海:华东化工学院出版社, 1992.
- [18] Purcell E M, Torrey H C, Pound R V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Phys. Rev.* 1946, 69:37-38.
- [19] Grant D M, Facelli D W, Alderman, et al. in Tossel J A(Ed.), *Nuclear Magn Shielding and Molecular Structure*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1993:367.
- [20] Facelli D W, Grant D M. Determination of molecular symmetry in crystalline naphthalene using solid-state NMR. *Nature.* 1993, 365:325-327.
- [21] Celar B, Biamonti C, Arnau M J, et al. Combined use of ^{13}C chemical shift and $^1\text{H}^{\circ}-^{13}\text{C}^{\circ}$ heteronuclear NOE data in monitoring a protein NMR structure refinement. *J. Biomol. NMR.* 1995, 5:161-172.
- [22] Le H, Pearson J G, De Dios A C, et al. Protein Structure Refinement and Prediction via NMR Chemical Shifts and Quantum Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117:3800-3807.
- [23] De Dios A C, Pearson J G, Oldfield E. Secondary and tertiary structural effects on protein NMR chemical shifts: An ab Initio approach. *Science.* 1993, 260:1491-1495.
- [24] Pearson J G, Oldfield E, Lee F S, et al. Chemical shifts in proteins: a shielding trajectory analysis of the fluorine nuclear magnetic resonance spectrum of the *Escherichia coli* galactose binding protein using a multipole shielding polarizability-local reaction field-molecular dynamics approach. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115:6851-6862.
- [25] De Dios A C, Laws D D, Oldfield E. Predicting Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shielding Tensors in Zwitterionic L-Threonine and L-Tyrosine via Quantum Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116:7784-7786.
- [26] Proctor W G, Yu F C. On the Nuclear Magnetic Moments of Several Stable Isotopes. *Phys. Rev.* 1951, 81:20-30.
- [27] Ramsey N F. Chemical Effects in Nuclear Magnetic Resonance and in Diamagnetic Susceptibility. *Phys. Rev.* 1952, 86:243-246.
- [28] Chan S I, Das T P. Simple Evaluation of the Paramagnetic Part of the Proton Magnetic Shielding Constants. *J. Chem. Phys.* 1962, 37(7):1527-1533.
- [29] Kem C J, Lipscomb W N. Magnetic Shielding in Some Diatomic Molecules. *J. Chem. Phys.* 1962, 37(2):260-262.
- [30] Tillieu J, Guy G. New Method for the Calculation of Molecular Magnetic Susceptibilities. *J. Chem. Phys.* 1956, 24(5):1117-1118.

- [31] Stevens R M, Pitzer R M, Lipscomb W N. Perturbed Hartree-Fock Calculation. Magnetic Susceptibility and Shielding in the LiH Molecule. J. Chem. Phys. 1963, 38(2):550-560.
- [32] Flygare W H. Magnetic interactions in molecules and an analysis of molecular electronic charge distribution from magnetic parameters. Chem. Rev. 1974, 74:653-687.
- [33] Buckingham A D, Pople J A. Discuss. Electromagnetic properties of compressed gases. Faraday Soc. 1956, 22:17-21.
- [34] Raynes W T, Buckingham A D, Bernstein H J. Medium effects in proton magnetic resonance. I. Gases. J. Chem. Phys. 1962, 36:3481-3488.
- [35] Jameson C J. Gas-phase NMR spectroscopy. Chem. Rev. 1991, 91:1375-1395.
- [36] Ditchfield R. Molecular Physics. 1974, 27: 789
- [37] Prado F R, Prettre C G., Daudey J P, *et al.* J. Mag. Reson, 1980, 37: 431
- [38] Beeler A J, Orendt A M, Grant D M. *et al.* J. Am. Chem. Soc. 1984, 106: 7672
- [39] asylishen R E, Woiibroek S, Macdonald J B. J. Chem. Phys., 1984, 81: 1057
- [40] Chesnut D B, Foley C K. Chem. Phys. Lett. 1985, 118: 316
- [41] Keith T A, Bader R F W. Chem. Phys. Lett. 1992, 194: 223
- [42] Mark E C, Christine J, Kim C C, *et al.* J. Chem. Phys., 1997, 1089, 4439
- [43] Helgaker T, Jaszunski M, Ruud K. Chem. Rev. 1999, 99: 293
- [44] Martin J. Packer, Cristiano Zonta, Christopher A. Hunter. Journal of Magnetic Resonance. 2003, 162: 102 - 112.
- [45] Krzysztof Wolinski, James F. Hinton, Peter Pulay. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112: 8251-8260.
- [46] William Adcock, Dieter Lu. Nsmann, Juan E. Peralt. *et al.* DFT-GIAO and DFT-NBO studies of the origin of ^{19}F NMR shielding effects in alkyl fluorides, Magn. Reson. Chem. 1999, 37: 167-172.
- [47] P. Lazzeretti, E. Rossi, R. Zanasi. Nuclear Magnetic Shielding in Cyclopropane and Cyclopropenyl Cation. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105: 12-15.
- [48] Teobald Kupka, Grazyna Pasterna, Piotr Lodowski. *et al.* GIAO - DFT prediction of accurate NMR parameters in selected glucose derivatives. Magn. Reson. Chem. 1999, 37: 421 - 426.
- [49] Krzysztof Wolinski, Robert Haacke, James F. Hinton. *et al.* Methods for Parallel Computation of SCF NMR Chemical Shifts by GIAO Method: Efficient Integral Calculation, Multi-Fock Algorithm and Pseudodiagonalization, JOURNAL OF COMPUTATIONAL CHEMISTRY, 1997, VOL. 18, NO. 6

- [50] Heike Lampert, Werner Mikenda, Alfred Karpfen. *et al.* NMR Shieldings in Benzoyl and 2-Hydroxybenzoyl Compounds. Experimental versus GIAO Calculated Data. J. Phys. Chem. A 1997, 101: 9610-9617.
- [51] 易行焕, 易雪枫, 贡雪东等. 4-甲醛-1-甲基-1-苯基环己基硅的从头算研究, 结构化学, 1997, Nov., Vol. 16, NO. 6
- [52] Jordi Casanovas, Francesc Illas, Gianfranco Pacchioni. Ab initio calculations of ^{29}Si solid state NMR chemical shifts of silane and silanol groups in silica. Chemical Physics Letters. 2000, 326:523 - 529.
- [53] Travis H. Sefzik, Domenic Turco, Robbie J. Iuliucci. *et al.* Modeling NMR Chemical Shift: A Survey of Density Functional Theory Approaches for Calculating Tensor Properties. J. Phys. Chem. A. 2005, 109: 1180-1187.
- [54] Gabriel Cuevas, Eusebio Juaristi. Manifestation of Stereoelectronic Effects on the Calculated Carbon-Hydrogen Bond Lengths and One Bond $^1\text{J}_{\text{C-H}}$ NMR Coupling Constants in Cyclohexane, Six-Membered Heterocycles, and Cyclohexanone Derivatives. J. AM. CHEM. SOC. 2002, 124: 13088-13096.
- [55] Dražen Vikić-Topić, Ljupčo Pejov. On the Choice of Optimal Methodology for Calculation of ^{13}C and ^1H NMR Isotropic Chemical Shifts in Cage-like Systems. Case Studies of Adamantane, 2-Adamantanone, and 2,4-Methano-2,4-dehydroadamantane. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2001, 41: 1478-1487.
- [56] Liao Xianwei, Liang Xiaoqin, Su Yu *et al.* Quantum Chemical Calculation of NMR for Tetramethylsilane (TMS), Chinese Journal of Chemical Physics, 2002 Aug, Vol 15, NO. 4
- [57] Bong Hyun Boo, Jaiwook Park, Hwan Gon Yeo *et al.* Infrared and Raman Spectroscopy of 9,9'-Spirobifluorene, Bis(2,2'-biphenylene)silane, and Bis(2,2'-biphenylene)germane. Vibrational Assignment by Depolarization Measurement and HF and Density Functional Theory Studies, J. Phys. Chem. A. 1998, 102: 1139-1145.
- [58] Qi Wang, Namiko Murayama, Boping Liu *et al.* Effects of electron donors on active sites distribution of MgCl_2 -Supported Ziegler-Natta catalysts investigated by multiple active sites model. Macromol. Chem. Phys. 2005, 206: 961-966.
- [59] Heike Lampert, Werner Mikenda, Alfred Karpfen *et al.* NMR Shieldings in Benzoyl and 2-Hydroxybenzoyl Compounds. Experimental versus GIAO Calculated Data. J. Phys. Chem. A. 1997, 101: 9610-9617.
- [60] Diego Colombo, Patrizia Ferraboschi, Fiamma Ronchetti *et al.* Stereochemical analysis of the 3a- and 3b-hydroxy metabolites of tibolone through NMR and quantum chemical investigations. An experimental test of GIAO calculations. Magn. Reson. Chem. 2002, 40: 581 - 588.

- [61] Raymond J. Abraham, Ben Bardsley, Mehdi Mobli Richard J. Smith. ^1H chemical shifts in NMR. Part 21—Prediction of the ^1H chemical shifts of molecules containing the ester group: a modelling and *ab initio* investigation. Magn. Reson. Chem. 2005; 43: 3–15.
- [62] Trygve Helgaker, Michał Jaszun'ski, Kenneth Ruud. Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding and Indirect Spin-Spin Coupling Constants. Chem. Rev. 1999, 99: 293–352.
- [63] Claudio F. Tormena, Matheus P. Freitas, Roberto Rittner *et al.* Conformational behaviour of methyl 2-fluoroesters through theoretical calculations, NMR and IR spectroscopy. Phys. Chem. Chem. Phys. 2004, 6: 1152–1156.
- [64] Raymond J. Abraham, Jonathan J. Byrne, Lee Griffith *et al.* ^1H chemical shifts in NMR: Part 22 - Prediction of the ^1H chemical shifts of alcohols, diols and inositols in solution, a conformational and solvation investigation. Magn. Reson. Chem. 2005. 43: 611–624.
- [65] Horst Weiss, Alexander V. Yakimansky, Axel H. E. Müller. Quantum-Chemical Study of the Structure, Aggregation, and NMR Shifts of the Lithium Ester Enolate of Methyl Isobutyrate. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118: 8897–8903.
- [66] Alexander B. Shtarev, Evgueni Pinkhassik, Michael D. Levin *et al.* Partially Bridge-Fluorinated Dimethyl Bicyclo[1.1.1]pentane-1,3-dicarboxylates: Preparation and NMR Spectra. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123: 3484–3492.
- [67] Shamil K. Latypov, Mari'a J. Ferreira, Emilio Quin'oa' *et al.* Assignment of the Absolute Configuration of α -Chiral Primary Alcohols by NMR: Scope and Limitations. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120: 4741–4751.
- [68] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学, 北京; 高等教育出版社, 1990.
- [69] IRA N. Levine 著, 褚德莹等译, 物理化学, 北京; 北京大学出版社, 1987.
- [70] 韩德刚. 化学动力学基础, 北京; 北京大学出版社, 1987.
- [71] Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J 著, 药明康德新药开发有限公司分析部译, 有机化合物的波谱解析, 上海; 华东理工大学出版社, 2007.
- [72] Hey D.H., Waters W.O. Radical chemistry [J]. Chem. Rev. 1937, 21:169.
- [73] 穆光照. 自由基化学. 北京: 高等教育出版社, 1985.
- [74] 曲良体. 端位溴化物的合成: (硕士学位论文). 大连: 大连理工大学, 2001.
- [75] 赵士魁. α -烯烃制备端溴化物及机理研究. (硕士学位论文). 大连: 大连理工大学, 2003.

攻读硕士学位期间发表学术论文情况

1. 邵建勇, 高占先, 于丽梅, 郝策, 贾晓龙, 李洪奎. 二(2-噻吩甲酸)-2,4-戊二醇酯的合成与 $^1\text{H-NMR}$ 理论计算. 大连理工大学网络学刊. 属于本论文第二章部分内容.

致 谢

弹指一挥间，三年的研究生学习生涯就要结束了，三年——在人生的历程中是短暂的，但在这三年也是我收获最多、感悟最多的三年！老师的谆谆教导，同学的热心帮助，令我感激不尽，让我终身难忘。

一本小小的论文，三年的学习成果的体现，凝结着多少汗水和老师、父母、同学的关爱和帮助。

本论文是在导师高占先教授的亲切关怀，郝策、于丽梅老师的指导下完成的，在论文的完成过程中也得到了大连大学李慎敏教授极大的帮助。高老师的敬业精神，使我获益匪浅；在此，对老师们在我做论文期间给与的肯定、支持和指导，表示衷心的感谢！高老师严谨的治学态度、丰富的专业知识和一丝不苟的工作精神给我留下了深刻的印象。这将时时鞭策我在今后的学习和工作中积极奋进，并将成为我终身的收益和精神财富。

其次，感谢我的父母，是父母含辛茹苦地把我养大，是父母呕心沥血地把我教育成人。在我遇到困难、碰到挫折的时候给我支持和建议；在我取得成就的时候，给我肯定和鼓励，与我分享快乐。

再次，我要感谢李洪奎，王晓欢，张照兴，在我工作期间给予的帮助与支持，在我遇到困难时对我的帮助，使我能够克服困难，顺利的完成课题的研究工作。同时，感谢高老师组所有兄弟姐妹们，为我的研究生学习生活营造了一个和谐、友爱、安静的氛围。

最后，我把最真挚的谢意致于我的评审老师们，感谢你们在百忙之中抽空评阅我的论文。

再次感谢所有支持我、帮助我、关心我的人！