

2,2-二羟甲基丁醛的结构和性质的理论研究

江 南 杨 儒* 邱 瑾 李 敏

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用 DMol³ 程序对 2,2-二羟甲基丁醛(DMB)的结构和性质(振动频率、热力学、反应活性及稳定性)进行了理论研究。得到了分子的几何构型和各原子上的电荷分布以及前沿分子轨道能级。计算结果表明:DMB 分子容易得到电子,且醛基上的碳原子是亲核反应的作用点。

关键词: 2,2-二羟甲基丁醛; 分子结构和性质; 量子化学计算

中图分类号: O641.121

引言

三羟甲基丙烷(TMP)是一种极其重要的化工原料及有机中间体,可用于合成醇酸树脂、聚氨酯、高级润滑油、增塑剂、乳化剂等各种精细化学品。目前,国内外对 TMP 的需求量都非常大。TMP 有两种合成方法:Cannizaro 法和两步催化加氢法。Cannizaro 法在合成 TMP 的过程中生成等计量比的甲酸盐副产物,甲酸盐副产物不仅导致产物 TMP 分离过程中易于分解,而且对环境造成污染。目前合成 TMP 最有前景的方法是两步催化加氢法,即甲醛与正丁醛在弱碱性条件下发生反应,生成中间体 2,2-二羟甲基丁醛(DMB),随后 DMB 在金属催化剂作用下发生加氢反应生成最终产物 TMP。中间体 DMB 的分子特性和反应活性,对于加氢方法和工艺条件的选择有很大影响。

关于中间体 DMB 性质研究的文献鲜见报道。虽然文献[1-2]对 DMB 分子的结构进行了核磁与质谱表征。但是,DMB 分子的核磁共振谱图、质谱、红外谱图的标准谱图及热力学性质的实验数据均没有报道。因此,从理论上对 DMB 分子的结构和性质进行研究就显得尤为重要。

1 研究方法

本文采用 Materials Studio 软件中的 DMol³ 程

序对 DMB 分子结构进行了优化计算。DMol³ 以密度泛函(DFT)理论为基础^[3-5],有以下优点^[6]:(1) DMol³ 以原子中心网格的数值函数作为其原子基,原子的基函数通过求解相应原子的 DFT 方程得到。这种基组具有精度高的优点,使体系得到精确的描述。(2) DMol³ 的算法允许对数值积分过程进行高效的并行处理。(3) DMol³ 程序,在求解 Poisson's 方程时,以电子密度的多极表示来估算库仑势,从而将库仑势计算这一本来非常耗时的步骤,用中心势能快速估算代替之,这一操作使计算所用的时间与体系的大小成线性正比。本文选用大基组和高精度的收敛条件对 DMB 分子结构进行了优化,计算设置如下,Basis set: DNP; Functional: GGA/RPBE; Quality: Fine; Integration accuracy: Fine; SCF tolerance: Fine; Core treatment: All electron relativistic; Real space cutoff: 0.55 nm。本文所有计算均在 PIV2.8G 微机上完成。

2 结果与讨论

2.1 几何优化

DMB 优化后的分子结构如图 1 所示。其优化后的性能参数如下所述。

2.1.1 键长 优化后 DMB 分子的键长值示于表 1。由表 1 可以看出,DMB 分子中的 C—C 键长(0.153 5~0.156 4 nm)与标准键长(C—C 单键标准键长 0.154 nm)相近,其中 C2—C3 键最长,为 0.156 4 nm;DMB 分子中各 C—H 键键长与 C—H 键标准值(C—H 键标准键长 0.109 nm)基本一致;优化后 DMB 分子中的碳氧双键键长为 0.122 6 nm,碳氧单键键长分别为 0.143 1 和 0.144 3 nm,氢氧键

收稿日期: 2005-04-29

第一作者: 男,1977 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: yangru @public. bta. net. cn

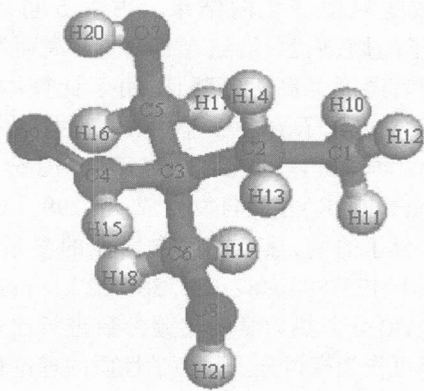


图 1 2,2-二羟甲基丁醛的分子结构

Fig. 1 Structure of 2,2-dihydroxymethylbutanal

长分别为 0.097 2 nm 和 0.097 6 nm。

表 1 2,2-二羟甲基丁醛优化后的键长

Table 1 Bond lengths of 2,2-dihydroxymethylbutanal

| 键 | 键长/ nm | 键 | 键长/ nm |
|--------|---------|--------|---------|
| C1—C2 | 0.153 9 | C4—H15 | 0.111 5 |
| C2—C3 | 0.156 4 | C4—O9 | 0.122 6 |
| C3—C4 | 0.153 5 | C5—H16 | 0.110 5 |
| C3—C5 | 0.155 6 | C5—H17 | 0.109 9 |
| C3—C6 | 0.155 4 | C5—O7 | 0.143 1 |
| C1—H10 | 0.110 1 | C6—H18 | 0.110 6 |
| C1—H11 | 0.110 0 | C6—H19 | 0.110 5 |
| C1—H12 | 0.110 0 | C6—O8 | 0.144 3 |
| C2—H13 | 0.110 0 | O7—H20 | 0.097 6 |
| C2—H14 | 0.110 0 | O8—H21 | 0.097 2 |

2.1.2 Mulliken 电荷 优化后 DMB 分子中各原子的 Mulliken 净电荷分布见表 2。从表 2 可以看出,在分子中带有负电荷的原子有 C1,C2,C3,O7,

O8,O9,这是因为它们较强烈地吸引相连的键合碳原子或氢原子上的电荷,使其自身带上较大负电荷,O7 为分子中负电荷最大的原子;非氢原子中正电荷较大的是 C4,C5,C6,其中,原子 C4 为分子中正电荷最大的原子,这是因为 C4 原子将电子供给与其相连的 O7 和 C3 原子,因而自身带有较大正电荷。在由电荷控制的反应中,原子的负电荷越多,其受亲电试剂进攻的可能性越大;反之,原子的正电荷越多,则受亲核试剂进攻的可能性也越大。因此 DMB 分子中 O7,O8,O9 等原子很有可能是亲电反应的作用点,而带有正电荷最多 C4 原子则有可能是亲核试剂的作用点。

表 2 2,2-二羟甲基丁醛分子的 Mulliken 电荷分布

Table 2 Mulliken charge of 2,2-dihydroxymethylbutanal

| 原子 | Mulliken 电荷 | 原子 | Mulliken 电荷 |
|-----|-------------|-----|-------------|
| C1 | - 0.256 | H12 | 0.107 |
| C2 | - 0.170 | H13 | 0.123 |
| C3 | - 0.293 | H14 | 0.131 |
| C4 | 0.347 | H15 | 0.082 |
| C5 | 0.133 | H16 | 0.082 |
| C6 | 0.102 | H17 | 0.100 |
| O7 | - 0.476 | H18 | 0.092 |
| O8 | - 0.472 | H19 | 0.089 |
| O9 | - 0.360 | H20 | 0.283 |
| H10 | 0.096 | H21 | 0.263 |
| H11 | 0.098 | | |

2.1.3 键角 优化后的 DMB 分子中的键角如表 3 所示。由表 3 可以看出,AC3—C4—O7 是分子中最大的键角(这与 C3、O4 原子带有同类电荷且 C4、O7 间为双键有关),其他键角因周围原子间相互影响情况不同而发生相应的改变。

表 3 2,2-二羟甲基丁醛优化后的键角

Table 3 Bond angel of 2,2-dihydroxymethylbutanal

| 键角 | 角度/(°) | 键角 | 角度/(°) | 键角 | 角度/(°) | 键角 | 角度/(°) |
|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|
| H12—C1—H11 | 107.259 | H13—C2—H14 | 107.184 | C3—C4—H15 | 114.982 | C3—C6—H19 | 108.696 |
| H12—C1—H10 | 107.174 | H13—C2—C3 | 108.443 | C3—C4—O9 | 124.938 | C3—C6—H18 | 109.182 |
| H11—C1—H10 | 108.691 | H14—C2—C3 | 106.941 | H15—C4—O9 | 120.080 | C3—C6—O8 | 110.022 |
| H12—C1—C2 | 109.383 | C2—C3—C4 | 106.572 | C3—C5—H16 | 108.829 | H19—C6—H18 | 107.498 |
| H11—C1—C2 | 112.000 | C2—C3—C5 | 112.608 | C3—C5—H17 | 109.468 | H18—C6—O8 | 110.553 |
| H10—C1—C2 | 112.105 | C2—C3—C6 | 112.247 | C3—C5—O7 | 114.132 | H19—C6—O8 | 110.825 |
| C1—C2—C3 | 115.994 | C5—C3—C6 | 107.807 | H16—C5—H17 | 107.520 | H20—O7—C5 | 105.232 |
| C1—C2—H13 | 108.897 | C4—C3—C6 | 107.443 | H17—C5—O7 | 105.990 | H21—O8—C6 | 107.220 |
| C1—C2—H14 | 109.038 | C4—C3—C5 | 100.044 | H16—C5—O7 | 110.676 | | |

2.2 分子特性

2.2.1 分子振动分析 DMB 分子的振动频率如表 4 所示。从表 4 可以看出,DMB 分子振动没有出现虚频,说明优化得到的 DMB 分子是一种稳定结构。DMB 分子在 408.8,522.9,988.7,1388.0,1712.5,2953.4,3033.4 cm^{-1} 处有较强振动,振动强度分别为 91.79,83.02,99.79,58.05,195.99,106.68,79.77 $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其中 1712.5 cm^{-1} 处为醛基氧的振动。

2.2.2 热力学性质 表 5 描述了 DMB 分子的热

力学函数随温度变化的结果。由表 5 可以看出,DMB 分子的熵、热容、焓随着温度的升高而增大,而自由能随着温度升高不断降低;由于计算体系为气态,而且 DMB 分子的合成需要在碱性催化的条件下才可以生成,所以计算结果显示 DMB 分子只有在高温下(1000 K)才能自发生成;在 298.15 K 温度下,DMB 分子的熵、热容、焓、自由能的参数值分别为 425.541,173.884,487.989,368.22 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于缺乏 DMB 分子热力学的实验参数进行比较,故此计算结果可作为探讨分子热力学性质的理论量。

表 4 2,2-二羟甲基丁醛的振动频率

Table 4 Vibration frequency of 2,2-dihydroxymethylbutanal

| 振动波数 / cm^{-1} | 振动强度 / $(\text{km} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 振动波数 / cm^{-1} | 振动强度 / $(\text{km} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 振动波数 / cm^{-1} | 振动强度 / $(\text{km} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 振动波数 / cm^{-1} | 振动强度 / $(\text{km} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|----------------------------|---|----------------------------|---|----------------------------|---|----------------------------|---|
| 43.6 | 5.24 | 622.2 | 10.61 | 1235.0 | 13.17 | 2953.4 | 106.68 |
| 83.2 | 3.80 | 740.2 | 2.53 | 1269.7 | 33.55 | 2974.7 | 50.39 |
| 109.3 | 3.86 | 761.3 | 15.40 | 1310.6 | 14.09 | 3033.4 | 79.77 |
| 132.5 | 3.73 | 833.5 | 21.74 | 1344.6 | 0.41 | 3035.6 | 22.28 |
| 173.1 | 4.91 | 907.1 | 6.85 | 1362.1 | 4.22 | 3040.2 | 71.55 |
| 216.7 | 1.56 | 930.6 | 36.25 | 1378.6 | 8.41 | 3056.1 | 23.35 |
| 251.9 | 2.67 | 964.9 | 19.88 | 1388.0 | 58.05 | 3097.1 | 4.66 |
| 270.3 | 1.52 | 987.8 | 16.18 | 1397.1 | 1.26 | 3109.9 | 45.51 |
| 297.0 | 4.18 | 998.7 | 99.79 | 1414.6 | 0.96 | 3115.4 | 37.84 |
| 335.6 | 6.77 | 1033.6 | 33.29 | 1442.7 | 2.35 | 3130.4 | 38.22 |
| 382.1 | 6.38 | 1050.3 | 8.63 | 1450.9 | 5.89 | 3658.6 | 58.16 |
| 391.6 | 10.43 | 1110.3 | 3.57 | 1464.7 | 3.06 | 3732.0 | 26.30 |
| 408.8 | 91.79 | 1133.3 | 9.80 | 1472.7 | 6.68 | | |
| 482.4 | 59.39 | 1152.9 | 16.61 | 1496.9 | 4.66 | | |
| 522.9 | 83.02 | 1205.1 | 13.70 | 1712.5 | 195.99 | | |

表 5 2,2-二羟甲基丁醛的热力学性质

Table 5 Thermodynamics properties of 2,2-dihydroxymethylbutanal

| 温度 /K | 熵 / $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | 热容 / $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | 焓 / $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 自由能 / $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 温度 /K | 熵 / $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | 热容 / $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | 焓 / $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 自由能 / $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|----------|---|--|--|--|----------|---|--|--|--|
| 25 | 212.423 | 40.768 | 464.657 | 459.349 | 500 | 535.149 | 256.857 | 538.907 | 270.956 |
| 100 | 292.203 | 83.688 | 469.339 | 440.116 | 600 | 585.668 | 290.569 | 566.56 | 214.852 |
| 200 | 365.345 | 130.792 | 480.161 | 407.09 | 700 | 632.3 | 315.837 | 596.540 | 153.929 |
| 298.15 | 425.541 | 173.884 | 495.096 | 368.22 | 800 | 675.985 | 338.354 | 629.278 | 88.491 |
| 300 | 426.619 | 174.707 | 495.418 | 364.049 | 900 | 716.975 | 357.536 | 664.096 | 18.823 |
| 400 | 482.924 | 218.317 | 515.097 | 321.927 | 1000 | 755.522 | 374.022 | 700.698 | -54.821 |

2.2.3 反应活性与作用位置 Fukui 指数是研究有机化合物的亲电或亲核反应性以及确定分子的活性部位的有效方法^[7]。图 2a 是 DMB 分子亲电反应 Fukui 指数图,由图中可以看出分子中醛基氧、羟基氧和季碳原子是亲电反应的进攻位置。从 DMB 分子亲核反应 Fukui 指数图(图 2b)可以看出,醛基氧和醛基碳是亲核反应进攻的位置,而醛基碳($Q =$

0.347)是 DMB 分子 Mulliken 分布中正电荷最大的原子,所以可以推断加氢反应中氢离子首先进攻的位置是醛基上的碳原子。

量子化学的前线轨道理论^[8]认为,分子参与反应分子轨道要发生变化,优先起作用的是前线轨道,即分子中的最高被电子占有分子轨道(HOMO)和最低空分子轨道(LUMO)。分子的最高占据轨道能

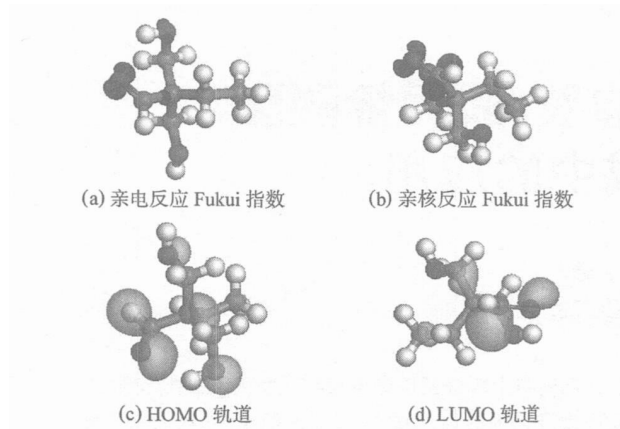


图 2 2,2-二羟甲基丁醛的 Fukui 指数及前线轨道

Fig. 2 Fukui functions and frontier orbitals of

2,2-dihydroxymethylbutanal

量 E_{HOMO} 是分子给出电子能力的量度, E_{HOMO} 越低则该轨道中的电子越稳定, 分子给电子的能力越小; 反之, 若分子的 E_{HOMO} 越高, 则该分子越易提供电子参与亲核反应。分子的最低空轨道的能量 E_{LUMO} 与分子的电子亲和能有关, 其值越低, 该分子接受电子的能力越强。最低空轨道与最高占据轨道的能量差 $E(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ 是分子稳定性的重要指标, 其差值越大, 分子稳定性越强; 反之, 分子越不稳定, 越易参与化学反应。DMB 分子的计算结果为 $E_{\text{HOMO}} = -568.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{LUMO}} = -211.817 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E = 356.564 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。比较计算结果可知 DMB 分子得到电子的能力较强 ($E_{\text{LUMO}} < 0$), 而失去电子的能力相对较弱 (因为 E_{HOMO} 很低), 这是 DMB 分子具有加氢反应活性的又一证明。

3 结论

(1) DMB 分子得到电子的能力比失去电子的能力强, 醛基上碳原子是加氢反应的作用位置。

(2) DMB 分子在 408.8, 522.9, 988.7, 1388.0, 1712.5, 2953.4, 3033.4 cm^{-1} 等处有较强的分子振动峰。

(3) DMB 分子在 298.15 K 温度下, DMB 分子的熵、热容、焓、自由能的理论数值分别为 425.541, 173.884, 487.989, 368.22 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] 方莉, 赵永祥, 曲济方, 等. 2,2-二羟甲基丁醛的催化合成与表征[J]. 化工学报, 2004, 55(7): 1098 - 1102.
- [2] 张卫红, 冯亚青, 董宁, 等. 三羟甲基丙烷的合成研究[J]. 化学工业与工程, 1998, 15(2): 12 - 16.
- [3] 林梦海. 量子化学计算方法与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004, 116 - 153.
- [4] 莫依, 黎乐民. 密度泛函计算条件对结果精度的影响[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 81 - 85.
- [5] 张士国, 杨频. 用量子化学密度泛函理论研究环状含氮化合物分子结构与缓蚀性能的关系[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(4): 240 - 244.
- [6] Delley B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach [J]. J Chem Phys, 1991, 94: 7245 - 7253.
- [7] Cruz J, Martinez-Aguilera L M R, Salcedo R, et al. Reactivity properties of derivatives of 2-imidazole: an ab initio DFT Study[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2001, 85(4): 546 - 556.
- [8] 杨频, 高孝恢. 性能-结构-化学键[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987.

Theoretical study on structure and properties of 2,2-dihydroxymethylbutanal

JIANG Nan YANG Ru QIU Jin LI Min

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The structure and properties (molecular vibration, thermodynamics, activity and stability) of 2,2-dihydroxymethylbutanal (DMB) were studied by DMol³. And the parameters of the geometry, atomic net charges, and the atomic frontier electron densities were obtained. The calculated results show that DMB is activity to get electron, and the carbon in the aldehyde group is the nucleophilic reaction site.

Key words: 2,2-dihydroxymethylbutanal; molecular structure and property; quantum chemical calculation