

氟代吡啶阳离子的理论研究

侯新娟, 黄明宝*

(中国科学院研究生院化学部, 北京 100039)

摘要: 利用量子化学密度泛函理论 B3LYP 方法及 6-31G(d,p)、6-311G(d,p)、6-31+G(d,p) 和 6-311+G(d,p) 基组对五氟代吡啶、2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶分子的阳离子进行了计算研究. B3LYP 构型优化和频率分析计算结果表明这三种氟代吡啶阳离子的结构分别具有 C_{2v} 、 C_{2v} 和 C_s 对称性, 电子基态分别为 2A_2 、 2A_2 和 ${}^2A''$. 对离子和分子的计算构型做了比较. 利用 B3LYP 方法和不同的基组对这三种阳离子及其分子进行了自然布居分析计算. 用 B3LYP 方法对这三种阳离子(自由基)中的超精细结构进行了计算, 对五氟代吡啶、2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶分子的垂直电离势和绝热电离势进行了计算, 与实验值符合得很好.

关键词: 氟代吡啶阳离子; 密度泛函计算; 结构; 自然布居分析; 电离势

中图分类号: O641 文献标识码: A

Theoretical Study of Fluorinated Pyridine Cations

Hou Xinjuan, Huang Mingbao*

(Department of Chemistry, Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Cations of fluorinated pyridines (pentafluoropyridine, 2,6-difluoropyridine, and 2-fluoropyridine) have been studied by using density functional B3LYP method in conjunction with 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-31+G(d,p), and 6-311+G(d,p) basis sets. B3LYP geometry optimization and frequency analysis calculations indicate that the pentafluoropyridine cation, 2,6-difluoropyridine cation, and 2-fluoropyridine cation have C_{2v} , C_{2v} , and C_s structures in the 2A_2 , 2A_2 , and ${}^2A''$ ground states, respectively. The calculated geometries of the cations and the parent molecules were compared. The natural population analysis calculations at the B3LYP level with different basis sets were performed on the three cations and the three parent molecules. The isotropic hyperfine coupling constants in the three cations (radicals) were calculated. The vertical and adiabatic ionization potential (VIP and AIP) values of the pentafluoropyridine, 2,6-difluoropyridine, and 2-fluoropyridine molecules were calculated by using the B3LYP method, and the calculated VIP values are in excellent agreement with experiment.

Keywords Fluorinated pyridine cations, Density functional calculation, Structure, Natural population analysis, Ionization potential

1 引言

Shiotani 等首次在 ESR(电子自旋共振) 实验中观测到了氟代吡啶(五氟代吡啶、2,6-二氟代吡啶

和 2-氟代吡啶) 阳离子在 $c\text{-C}_6\text{F}_6$ 或 CClF_3 介质中的存在^[1], 并报道了氟和氢原子上的(各向同性) 超精细耦合常数 $\alpha(\text{F})$ 和 $\alpha(\text{H})$; 他们对前两个阳离子进行了半经验量子化学 INDO 方法计算, 计算得到的

超精细耦合常数与实验值有很大差别。五氟代吡啶、2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶分子的电离势实验值已有报道,分别为 10.27、9.87 和 9.74 eV^[2-4];也有人三个分子的垂直电离势进行了半经验量子化学 MNDO 方法计算^[2]。虽然对于卤代烷电离势的变化规律已有报道^[5],但对于这三种氟代吡啶分子的垂直电离势尚无密度泛函方法的研究。

本工作利用密度泛函理论 B3LYP 方法^[6-9]研究了五氟代吡啶、2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶阳离子。通过计算确定了这三种阳离子的电子基态和构型,对阳离子和中性分子的计算构型进行了比较和讨论,使用两种方法对三种离子和相应分子进行了电荷布居分析计算,对三种离子(自由基)的基电子态进行了超精细结构计算,与实验值比较,计算了五氟代吡啶、2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶分子的垂直电离势和绝热电离势,与实验值进行了比较。

2 计算方法

本工作使用 B3LYP 计算方法和以下四种基组: 6-31G(d,p)、6-311G(d,p)、6-31+G(d,p)和 6-311+G(d,p)^[10]。对五氟代吡啶、2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶阳离子,进行构型优化和频率分析计算,确定优化的构型都是平衡构型。在三种离子和相应分子的 B3LYP/6-311+G(d,p)优化构型上,使用 6-31+G(d,p)、6-311G(d,p)和 6-311+G(d,p)基进行自然布居分析^[11]计算。在 B3LYP 优化构型上,用 B3LYP 方法对三个阳离子(自由基)中的 H 原子和 F 原子上的超精细耦合常数进行了计算。对五氟代吡啶、2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶分子,用 B3LYP 方法和四种基组计算了垂直电离势(VIP)和绝热电离势(AIP)。VIP 值为在分子的 B3LYP 优化构型上离子和分子的能量之差, AIP 值为离子和分

子各自的 B3LYP 优化构型上的能量之差。所有的计算都使用 Gaussian 98 程序包^[12]。对三个离子的(U)B3LYP 计算中,自旋污染不大($S^2 < 0.766$)。我们也曾对三种离子进行过从头计算((U)HF 和 (U)MP2),发现自旋污染很大($S^2 \approx 0.9$),计算结果似不可信。

3 结果与讨论

3.1 氟代吡啶阳离子的结构

图 1 中给出这三种阳离子中原子的编号。在三个氟代吡啶阳离子的 B3LYP 优化构型上进行的 B3LYP 频率分析计算给出的虚频个数都为 0,表明优化的结构对应于位能面上的能量极小点。计算表明,五氟代吡啶、2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶阳离子的结构分别具有 C_{2v} 、 C_{2v} 和 C_s 对称性,电子基态分别是 2A_2 、 2A_2 和 $^2A'$ 。本文仅报道离子和分子的 B3LYP/6-311G(d,p)和 B3LYP/6-311+G(d,p)优化构型(表 1)。两种方法得到的优化构型非常相近,我们只讨论 B3LYP/6-311+G(d,p)构型。

这三个氟代吡啶分子结构的显著特点就是 C2-F2 键长值和 $\angle C5C6N1$ 的角度随着 F 原子个数的增加而变小。半经验的 MNDO/3 方法^[2]计算这三种氟代吡啶分子得到的结果表明,与 C-F 键相连的 C2-C3 和 N1-C2 键长随着 F 原子个数的减少而变短,但是,我们的 B3LYP 计算结果表明没有这种趋势。对含有 F 原子的 CF_3OF ^[13]和 2,2,3,3,3-五氟代丙醛^[14]分子的研究表明,在 B3LYP 水平上计算得到的键长比实验值短 0.01 ~ 0.04 Å,键角比实验值大 0.3° ~ 3°。五氟代吡啶、2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶分子的 B3LYP/6-311+G(d,p)构型中的键长和键角与实验值^[2]的差别分别在 0.03 Å 和 1.5° 之内(2,6-二氟代吡啶分子中的 $\angle C2N1C6$ 除外)。

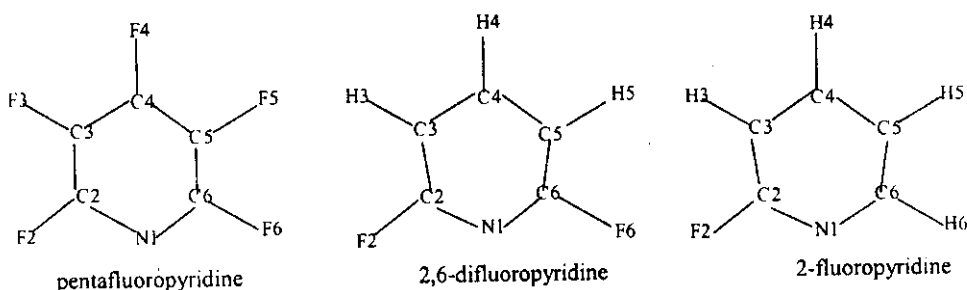


图 1 五氟代吡啶、2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶阳离子及相应分子中所用的原子标号

Fig. 1 Atom labelings used in the structures of the pentafluoropyridine cation,

2,6-difluoropyridine cation, 2-fluoropyridine cation and their parent molecules.

表 1 B3LYP 优化计算得到的五氟代吡啶、2- β -二氟代吡啶和 2-氟代吡啶阳离子与相应中性分子的结构参数(键长为 Å, 键角为 $^{\circ}$, 原子标号见图 1)

Table 1 Geometric parameters of the pentafluoropyridine, 2- β -difluoropyridine, and 2-fluoropyridine cations and their parent molecules calculated at the B3LYP levels (distances in Å and angles in degrees; for notations see Fig. 1)

	Basis sets		6-311G(d,p)	6-311+G(d,p)	Exp. ^[2]
Pentafluoropyridine	N1C2	Molecular	1.311	1.310	1.303
		Cation	1.307	1.307	-
	C2C3	Molecular	1.390	1.390	1.365
		Cation	1.450	1.452	-
	C3C4	Molecular	1.391	1.392	1.362
		Cation	1.393	1.394	-
	\angle C2N1C6	Molecular	118.9	118.9	118.0
		Cation	117.4	117.3	-
	\angle N1C6C5	Molecular	123.6	123.6	-
		Cation	124.2	124.2	-
	\angle C6N5C4	Molecular	117.3	117.3	-
		Cation	118.5	118.5	-
	\angle C3C4C5	Molecular	119.4	119.4	119.0
		Cation	117.2	117.3	-
2- β -difluoropyridine	N1C2	Molecular	1.315	1.314	1.309
		Cation	1.310	1.310	-
	C2C3	Molecular	1.388	1.388	1.376
		Cation	1.447	1.447	-
	C3C4	Molecular	1.392	1.392	1.394
		Cation	1.388	1.389	-
	\angle C2N1C6	Molecular	119.8	119.9	115.3
		Cation	115.4	115.2	-
	\angle N1C6C5	Molecular	125.4	125.5	-
		Cation	125.6	125.8	-
	\angle C6N5C4	Molecular	116.5	116.4	-
		Cation	117.6	117.5	-
	\angle C3C4C5	Molecular	119.8	119.9	118.44
		Cation	118.2	118.2	-
2-fluoropyridine	N1C2	Molecular	1.309	1.308	1.320
		Cation	1.323	1.323	-
	C2C3	Molecular	1.393	1.392	1.373
		Cation	1.445	1.445	-
	C3C4	Molecular	1.388	1.388	1.394
		Cation	1.380	1.380	-
	\angle C2N1C6	Molecular	116.8	116.8	115.2
		Cation	115.9	115.9	-
	\angle N1C6C5	Molecular	123.3	123.3	123.8

续表 1.

		Basis sets	6-311G(d,p)	6-311+G(d,p)	Exp. ^[2]
2-fluoropyridine		Cation	123.3	123.4	-
	∠C6N5C4	Molecular	118.2	118.3	118.5
		Cation	119.5	119.5	-
	∠C3C4C5	Molecular	119.2	119.2	118.44
		Cation	117.7	117.7	-

在 2-氟代吡啶阳离子的 B3LYP/6-311 + G(d,p) 构型中, C 原子与 F 原子相连的 C2 = N1 (1.323 Å) 要比 C 原子与 H 原子相连的 C6 = N1 (1.317 Å) 长 0.06 Å, C2 - F2 与 C6 - H6 键长分别为 1.293 和 1.087 Å, 一端与 F 原子相连的 C2 - C3 键的键长(1.445 Å) 比两端都与 H 原子相连的 C4 - C5 键的键长(1.451 Å) 短 0.06 Å. C2 与 F 原子相连的 ∠C3C2N1 (126.4°) 比 C6 与 H 原子相连的 ∠N1C6C5 (123.4°) 大 3°. ∠C3C4C5 和 ∠C2N1C6 分别为 117.7° 和 115.9°. 在 2,6-二氟代吡啶阳离子的 B3LYP/6-311 + G(d,p) 构型中, C - F、C3 - H3 和 C4 - H4 键长分别为 1.293、1.084 和 1.083 Å. ∠C2N1C6 和 ∠C3C4C5 分别为 115.2° 和 118.2°. 在五氟代吡啶阳离子的 B3LYP/6-311 + G(d,p) 构型中, C2 - F2、C3 - F3 和 C4 - F4 的键长分别为 1.288、1.292 和 1.303 Å, ∠C2N1C5 和 ∠C3C4C5 是相等的, 但 ∠N1C6C5 (124.2°) 要比 ∠C4C5C6 (118.5°) 大得多.

比较这三种阳离子与相应的中性分子的 B3LYP/6-311 + G(d,p) 构型参数可以看出, 在 2-氟代吡啶阳离子中, C2 - C3 和 C5 - C6 要比在分子中的键长 0.05 ~ 0.06 Å, N1 - C6 的键长比分子中短 0.02 Å, N1 - C2 的键长比分子中短 0.01 Å. 阳离子六员环的内角与在分子中的差别在 0.1 ~ 1.5°. 在 2,6-二氟代吡啶阳离子中, C2 - C3 (C5 - C6) 的键长比在分子中长约 0.06 Å, ∠C2N1C6 比它在分子中要小 4.7°, 其它内角与在分子中的差别在 0.3° ~ 2°. 在五氟代吡啶阳离子中, C2 - C3 (C5 - C6) 要比在分子中长约 0.06 Å, 内角的差别在 1° ~ 2°. 在这三种阳离子的构型中, C3 - C4 和 C4 - C5 键长要比 C2 - C3 和 C5 - C6 键长短 0.05 ~ 0.07 Å; 与 C - F 相连的 N1 - C2 键长随着 F 原子个数的增加而变短, C2 - C3 键长随着 F 原子个数的增加而变长, 而相应的分子构型中没有这些变化趋势.

3.2 氟代吡啶阳离子和分子中的电荷布居

利用 B3LYP 方法及 6-311 + G(d,p)、6-311G(d,p) 和 6-31 + G(d,p) 基组, 在这三种氟代吡啶阳离子及其分子的 B3LYP/6-311 + G(d,p) 优化构型上, 对离子和分子中的电荷布居进行了自然布居分析计算. 由表 2 中可以看出, 自然布居分析中用不同基组给出的各离子和分子中 N 原子上的电荷值差别约为 0.01 e, C 原子上的电荷值的差别约在 0.05 e 之内, F 原子上的电荷值(未在表 2 中给出)的差别约在 0.01 e 之内.

B3LYP/6-311 + G(d,p) 计算的自然布居分析结果(F 和 H 上的电荷值未在表 2 中给出)表明, 五氟代吡啶阳离子的正电荷主要分布在 C 原子上, C2、C3 和 C4 上的电荷分别为 0.698e、0.417e 和 0.333 e; 2,6-二氟代吡啶阳离子的正电荷主要分布在 C2、H3 和 H4 原子上, 分别为 0.741e、0.270 e 和 0.270 e; 2-氟代吡啶阳离子的正电荷主要分布在 C2、C6 和各个 H 原子上, 分别为 0.756 e、0.208 e 和 0.269 e (H3)、0.266 e (H4)、0.253 e (H5) 和 0.238 e (H6). 这些离子中的 N 和 F 原子上分布着负电荷.

3.3 氟代吡啶阳离子中的超精细结构

对这三种阳离子的超精细耦合常数进行 B3LYP 方法的计算, 即计算 $a(F)$ 和 $a(H)$, 结果表明四种基组中没有一种基组可以准确预言 $a(F)$ 值(见表 3, 表 3 中仅给出两个基组的计算值), B3LYP/6-31 + G(d,p) 和 B3LYP/6-311 + G(d,p) 方法得到的 2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶阳离子的 $a(H)$ 分别为 -10.1 和 -9.3 G、-8.1 和 -7.4 G, 与实验值符合得较好. B3LYP/6-31 + G(d,p) 计算得到的 2,6-二氟代吡啶和 2-氟代吡啶阳离子的 $a(F)$ 值分别约为实验值的 75% 和 80%, 五氟代吡啶阳离子的 $a(F)$ 计算值与实验值相差近 1 倍.

表 2 用 B3LYP 方法和自然布居分析方法计算的五氟代吡啶、2- β -二氟代吡啶和 2-氟代吡啶阳离子及相应的中性分子中的电荷布居数值(仅给出环中的原子上的电荷,单位为 e).

Table 2 Natural populations (in e) on the atoms in the rings of the pentafluoropyridine, 2- β -difluoropyridine, and 2-fluoropyridine cations and their parent molecules calculated at the B3LYP levels

			N1	C2	C3	C4	C5	C6
Pentafluoropyridine	Cation	6-311 + G(d,p)	-0.465	0.698	0.417	0.333	0.417	0.698
		6-311G(d,p)	-0.470	0.707	0.412	0.336	0.412	0.707
		6-31 + G(d,p)	-0.476	0.708	0.418	0.336	0.418	0.708
	Molecule	6-311 + G(d,p)	-0.482	0.566	0.269	0.355	0.269	0.566
		6-311G(d,p)	-0.490	0.576	0.266	0.353	0.266	0.576
		6-31 + G(d,p)	-0.489	0.571	0.267	0.354	0.267	0.571
2- β -difluoropyridine	Cation	6-311 + G(d,p)	-0.478	0.741	-0.091	-0.180	-0.091	0.741
		6-311G(d,p)	-0.486	0.759	-0.102	-0.172	-0.102	0.759
		6-31 + G(d,p)	-0.485	0.750	-0.134	-0.224	-0.134	0.750
	Molecule	6-311 + G(d,p)	-0.502	0.627	-0.313	-0.135	-0.313	0.627
		6-311G(d,p)	-0.512	0.647	-0.324	-0.132	-0.324	0.647
		6-31 + G(d,p)	-0.505	0.628	-0.349	-0.181	-0.349	0.628
2-fluoropyridine	Cation	6-311 + G(d,p)	-0.449	0.756	-0.109	-0.188	-0.023	0.208
		6-311G(d,p)	-0.453	0.772	-0.117	-0.180	-0.026	0.218
		6-31 + G(d,p)	-0.454	0.756	-0.152	-0.231	-0.069	0.161
	Molecule	6-311 + G(d,p)	-0.479	0.616	-0.295	-0.152	-0.261	0.064
		6-311G(d,p)	-0.484	0.636	-0.302	-0.149	-0.262	0.073
		6-31 + G(d,p)	-0.480	0.616	-0.331	-0.195	-0.299	0.018

表 3 五氟代吡啶、2- β -二氟代吡啶和 2-氟代吡啶阳离子中超精细结构常数($\alpha(F)$ 和 $\alpha(H)$,单位为 G)的计算值

Table 3 Isotropic hyperfine coupling constants on the F and H atoms ($\alpha(F)$ and $\alpha(H)$, in G) in the pentafluoropyridine, 2- β -difluoropyridine, and 2-fluoropyridine cations, calculated using the B3LYP method and two basis sets

	Pentafluoropyridine cation			2- β -difluoropyridine cation		2-fluoropyridine cation	
	$\alpha(F_{3,5})$	$\alpha(F_{2,6})$	$\alpha(F_4)$	$\alpha(F_{2,6})$	$\alpha(H_{3,5})$	$\alpha(F_2)$	$\alpha(H_{3,5,6})$
B3LYP/6-31 + G(d,p)	27.5	27.4	-7.7	25.0	-10.1	33.8	-8.1
B3LYP/6-311 + G(d,p)	17.7	16.7	-5.5	14.7	-9.3	19.9	-7.4
INDO ^[2-4]	69.9	61.9	-15.9	66.5	-8.7	-	-
Exp. ^[2-4]	46.7	46.7	(-)7.56	33.9	(-)12.8	40.58	(-)9.55

3.4 氟代吡啶分子的垂直电离势和绝热电离势

如表 4 所示, B3LYP/6-31 + G(d,p)方法得到的五氟代吡啶、2- β -二氟代吡啶和 2-氟代吡啶的垂直电离势分别为 10.27、9.83 和 9.74 eV, 与相应的实验值 10.27、9.87 和 9.74 eV 符合得很好; B3LYP/6-311 + G(d,p)方法得到的垂直电离势值与相应的实验值仅差 0.02 ~ 0.06 eV, 也符合得很好. 用 B3LYP/6-31G(d,p)和 B3LYP/6-311G(d,p)

方法计算的三个分子的垂直电离势比相应的实验值低 0.1 ~ 0.4 eV. 这说明在计算含氟有机分子的电离势时, 在基组中要加弥散基为好. 半经验的 MNDO 方法得到的五氟代吡啶、2- β -二氟代吡啶和 2-氟代吡啶分子垂直电离势分别为 10.72、10.06 和 9.85 eV^[2], 都明显地大于相应的实验值. 实验的垂直电离势值随着三个分子中 F 原子数的增加而上升, B3LYP 计算结果支持这一规律.

表 4 五氟代吡啶、2- β -二氟代吡啶和 2-氟代吡啶分子的垂直电离势和绝热电离势(VIP 和 AIP, 单位为 eV)的计算值
 Table 4 Vertical and adiabatic ionization potentials(VIP and AIP, in eV) of the pentafluoropyridine, 2- β -difluoropyridine, and 2-fluoropyridine molecules, calculated using the B3LYP method and four basis sets

	Pentafluoropyridine cation		2- β -difluoropyridine cation		2-fluoropyridine cation	
	VIP	AIP	VIP	AIP	VIP	AIP
B3LYP/6-31G(d,p)	9.77	9.46	9.49	9.26	9.46	9.26
B3LYP/6-31+G(d,p)	10.27	9.95	9.83	9.60	9.74	9.54
B3LYP/6-311G(d,p)	10.10	9.78	9.74	9.51	9.69	9.49
B3LYP/6-311+G(d,p)	10.32	9.99	9.89	9.65	9.80	9.59
Exp. ^[2-4]	10.27	-	9.87	-	9.74	-

B3LYP/6-311+G(d,p)和 B3LYP/6-31+G(d,p)方法得到的五氟代吡啶、2- β -二氟代吡啶和 2-氟代吡啶分子的绝热电离势值分别为 9.99 和 9.95 eV、9.65 和 9.60 eV、9.59 和 9.54 eV。B3LYP/6-311G(d,p)和 B3LYP/6-31G(d,p)方法得到的五氟代吡啶、2- β -二氟代吡啶和 2-氟代吡啶分子的绝热电离势值分别为 9.78 和 9.46 eV、9.51 和 9.26 eV、9.49 和 9.26 eV。没有关于这三个分子的绝热电离势实验值的报道。

4 结 论

利用 B3LYP 方法对五氟代吡啶、2- β -二氟代吡啶、2-氟代吡啶阳离子的结构、电子基态、电荷布居和超精细结构进行了研究,同时也对相应的三个中性分子的结构、电荷布居及电离势做了计算。对三种离子和相应的分子的计算构型进行了比较。对三种离子和相应分子中的电荷布居进行了 B3LYP 计算,用自然布居分析方法得到的结果显然比 Mulliken 布居分析结果可信。关于这三种离子的 B3LYP 超精细结构计算结果表明,F 原子上的超精细耦合常数的精确预言很困难。用 B3LYP 方法和带弥散基的基集计算的三个分子的电离势与实验值精确符合。

参 考 文 献

- [1] Shiotani M, Kawazoe H, Sohma J. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**:2220
- [2] Dewar M J S, Yamaguchi Y, Doraisways S, Sharma S D, Such S H. *Chem. Phys.*, 1979, **41**:21
- [3] Niessen W von, Dierksen G H F, Cederbaum S. *Chem. Phys.*, 1975, **10**:345
- [4] Berg J O, Parker D H, El-Sayed M A. *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **56**:411
- [5] Cao Chenzhong(曹晨忠), Zen Rongjin(曾荣今), Liu Shengli(刘胜利). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2000, **13**:288
- [6] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev. B*, 1964, **136**:864
- [7] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev. A*, 1965, **140**:1133
- [8] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**:5648
- [9] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**:785
- [10] Hehre W J, Radom L, Schleyer P V R, Pople J A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [11] Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F. *Chem. Rev.*, 1988, **88**:899
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [13] Kwon O, Kwon Y. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1999, **489**:119
- [14] Badawi H M, Förner W. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2001, **545**:137