氢甲酰化反应溶剂效应的量子化学研究*

罗小玲 唐典勇 李明

(西南师范大学化学系, 重庆 400715)

摘要 在 B3LYP/6-31G(*d*, *p*)(Rh 和 P 采用 LANL2DZ + Polar)水平下, 利用自洽反应场(SCRF)的 Onsager 模型, 系统研究了 C₆H₁₂、C₆H₆、THF、CH₂Cl₂、CH₃OH 和 H₂O(相对介电常数 ϵ 分别为 2.02、2.25、7.58、8.93、32.63 和 78.39)六种溶剂对乙烯氢甲酰化反应中各驻点的结构和反应机理的影响. 分别在上述溶剂中优化了反应物、产物、中间体和过渡态的结构, 并计算了自由能和活化自由能. 计算结果表明, 不同溶剂对反应势能面上各驻点的结构和能量均有一定的影响, 而且随着相对介电常数 ϵ 的增加, 反应的活化自由能下降. 水是以上六种溶剂中最佳的溶剂, 这与大量的实验研究结果一致.

关键词: 氢甲酰化反应, 溶剂效应, SCRF, 密度泛函理论

中图分类号: O641

氢甲酰化反应是重要的均相催化反应, 在有机化学中占有很重要的地位. 对氢甲酰化反应的理论和实验研究一直都很活跃^[1-6]. 然而, 正如 Torrent 等^[3]提到, 对于影响氢甲酰化反应的一个非常重要的因素, 即溶剂效应却被关注得很少. 在实验方面, Benaissa, Díaz-Auñón 等^[4-5]有过相关报道, 但都主要集中在超临界的二氧化碳和水作溶剂. 在高精度的量子化学计算领域, 尚未见关于氢甲酰化反应溶剂效应的报道. 在我们的前期工作中^[6], 已对乙烯氢甲酰化反应机理作了深入的研究, 但也未考虑溶剂效应的影响. 本文运用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法, 分别在计算机模拟的环己烷、苯、四氢呋喃、二氯甲烷、甲醇和水六种不同的溶剂条件下优化了势能面上所有驻点的结构, 计算了能量, 并与气相下的行为进行比较, 力图阐明溶剂效应对氢甲酰化反应的作用.

1 计算方法和模型

本文采用与前文^[6]相同的计算模型和方法, 即 B3LYP/6-31G(*d*, *p*)水平下(Rh 和 P 用 LANL2DZ, 并对 Rh 加 *f* 极化函数^[7], P 加 *d* 极化函数^[8]), 在不同溶剂条件下优化了反应的中间体、过渡态和产物的结构, 计算了反应活化能. 在相同水平下对势能面上的每个驻点进行零点能校正和 N、B、O 元素

分析, 并对各过渡态进行 IRC 计算以及振动分析加以确认. 过渡态都有惟一虚频, 其余结构无虚频.

对于溶剂效应的研究是基于 Onsager 模型的自洽反应场(SCRF)理论. 该方法设想溶质被置于半径为 a_0 的球形空穴中, 此空穴被具有相对介电常数为 ϵ 的连续介质所包围. ϵ 越大, 表明溶剂的极性越大, 介质因分子偶极距的诱导也产生一偶极距, 此偶极距反过来与分子偶极距相互作用, 产生净增加体系稳定的作用. 本文利用各驻点在气相($\epsilon = 1$)优化得到的优化构型首先求得溶剂分子球形空穴体积 a_0 , 然后在相同的计算水平上, 进行溶剂存在下(相对介电常数分别为 2.02、2.25、7.58、8.93、32.63 和 78.39)的 SCRF 全优化计算, 并对所有驻点作振动分析加以确认. 全部计算工作是用 Gaussian 03 程序包在 P4 微机上完成.

2 结果与讨论

2.1 溶剂对几何构型的影响

图 1 给出了铑催化乙烯氢甲酰化反应的机理循环示意图. 图 2 是反应中所有的过渡态在气相($\epsilon = 1$)的优化几何构型. 反应势能面上的各驻点分别在气相和不同溶剂中的主要几何参数和相应的 Mulliken 重叠集居数见表 1.

由于标记为 **a**、**b** 的两条反应路径类似, 为了简

图 1 铑催化乙烯氢甲酰化反应

Fig. 1 Hydroformylation catalyzed by Rh-catalyst

洁, 以下都将只针对以 **a** 标记的路径详加阐述. 纵比表 1 中的参数, 不论是在气相还是在溶剂中, 键长和相应的 Mulliken 重叠集居数的变化趋势都是一致的, 因此下面仅以气相参数为例. 氢甲酰化反应的第一步是催化剂 **1a** 的解离生成活性催化剂 **2a**, 然后与乙烯络合得到乙烯络合物 **3a**. Rh-H 键的键长从 **1a** 到 **3a** 都是先变大再变小. 我们认为 **2a** 中 Rh-H 键较 **1a** 长是由于四配位的 **2a** 的反位效应所致. 在 **TS1a** 中, Rh-H 键又明显伸长, 从 **1a** 的 0.1601 nm(气相)增加到 0.1635 nm, Mulliken 重叠集居数也相应地从 0.251 减小到 0.196, 键明显被削弱. 从 **5a** 到 **TS2a**, Rh-C(CO)键缩短, Mulliken 重叠集居数增加, 而 Rh-C(C₂H₅)键显著伸长, Rh-C(CO)键缩短, 最终 C(CO)-C(C₂H₅)键形成, 中心铑原子上的乙基配体迁移到羰基上又生成四配位的平面型中间体 **6a**. 进一步, 氢分子加成到 Rh 原子上, H-H 键由自由氢分子中的 0.0740 nm

拉长到 **7a** 的 0.0807 nm(气相), 再到 **TS3a** 的 0.1104 nm(气相), Mulliken 重叠集居数随键的伸长而显著减小. 在这个过程中, H-H 键逐渐削弱并最终断裂成为 Rh 上的两个 H 配体, 形成 **8a**. 另一方面, Rh 原子和 H 原子之间的距离从 **7a** 的 0.1896 nm(气相)到 **TS3a** 的 0.1630 nm(气相), 最终到 **8a** 中的 0.1568 nm(气相), 显然距离逐渐缩短, 键是逐步形成的. 在丙醛的还原消除步骤中, 涉及到键长变化的主要有 Rh-H、Rh-C 和 C-H 键. **TS4a** 中 Rh-H 和 Rh-C 键分别伸长到 0.1661 nm 和 0.2199 nm 左右, 而 C 与 H 的距离却减小到 0.1440 nm, Rh-H 键的 Mulliken 重叠集居数从 **8a** 的 0.281 减小到 0.185, C 和 H 间的 Mulliken 重叠集居数却增加到 0.144. 这些结果表明 Rh-H 和 Rh-C 键在逐渐断裂, C-H 键在逐渐形成, 经过由 Rh、C 和 H 组成的三元环过渡态 **TS4a**, 最后离解出产物丙醛.

图 2 反应势能面上各过渡态的优化构型 ($\epsilon = 1$)Fig. 2 The optimized geometry structures of transition states in energy surface ($\epsilon = 1$)

表 1 反应各驻点在不同溶剂中的优化结构的部分重要参数

Table 1 Bond distance (r/nm) and Mulliken overlap population (m) of some structures in different solvents

Species		No solvent	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₆	THF	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
			$\epsilon = 2.02$	$\epsilon = 2.25$	$\epsilon = 7.58$	$\epsilon = 8.93$	$\epsilon = 32.63$	$\epsilon = 78.39$
1a	$r_{\text{Rh-H}}$	0.1601	0.1602	0.1601	0.1601	0.1602	0.1601	0.1601
	$m_{\text{Rh-H}}$	0.251	0.251	0.251	0.252	0.252	0.252	0.252
1b	$r_{\text{Rh-H}}$	0.1573	0.1573	0.1573	0.1575	0.1575	0.1575	0.1575
	$m_{\text{Rh-H}}$	0.262	0.263	0.263	0.264	0.264	0.264	0.264
2a	$r_{\text{Rh-H}}$	0.1623	0.1622	0.1622	0.1622	0.1622	0.1621	0.1621
	$m_{\text{Rh-H}}$	0.250	0.251	0.251	0.253	0.253	0.253	0.253
2b	$r_{\text{Rh-H}}$	0.1591	0.1593	0.1593	0.1595	0.1595	0.1596	0.1596
	$m_{\text{Rh-H}}$	0.257	0.258	0.258	0.260	0.260	0.260	0.260
3a	$r_{\text{Rh-H}}$	0.1590	0.1590	0.1590	0.1589	0.1589	0.1589	0.1589
	$m_{\text{Rh-H}}$	0.271	0.271	0.271	0.271	0.271	0.271	0.271
3b	$r_{\text{Rh-H}}$	0.1559	0.1560	0.1561	0.1563	0.1563	0.1564	0.1565
	$m_{\text{Rh-H}}$	0.270	0.270	0.270	0.271	0.271	0.271	0.271
TS1a	$r_{\text{Rh-H}}$	0.1635	0.1635	0.1637	0.1636	0.1636	0.1635	0.1636
	$m_{\text{Rh-H}}$	0.196	0.198	0.198	0.200	0.200	0.201	0.201
	$r_{\text{H-C}}$	0.1689	0.1692	0.1692	0.1696	0.1697	0.1698	0.1698
	$m_{\text{H-C}}$	0.097	0.095	0.095	0.093	0.093	0.092	0.092
	$r_{\text{Rh-C}}$	0.2251	0.2256	0.2258	0.2264	0.2265	0.2267	0.2268
	$m_{\text{Rh-C}}$	0.130	0.130	0.130	0.129	0.129	0.128	0.128
	$r_{\text{C-C}}$	0.1406	0.1406	0.1404	0.1403	0.1403	0.1402	0.1402
	$m_{\text{C-C}}$	0.471	0.472	0.472	0.473	0.473	0.473	0.473
	$r_{\text{Rh-H}}$	0.1616	0.1617	0.1618	0.1619	0.1619	0.1620	0.1620
	$m_{\text{Rh-H}}$	0.192	0.192	0.192	0.191	0.191	0.191	0.191
TS1b	$r_{\text{H-C}}$	0.1629	0.1625	0.1625	0.1622	0.1621	0.1621	0.1621
	$m_{\text{H-C}}$	0.109	0.109	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110
	$r_{\text{Rh-C}}$	0.2275	0.2282	0.2282	0.2286	0.2286	0.2287	0.2287
	$m_{\text{Rh-C}}$	0.118	0.118	0.118	0.117	0.117	0.117	0.117
	$r_{\text{C-C}}$	0.1407	0.1407	0.1406	0.1405	0.1406	0.1407	0.1406
	$m_{\text{C-C}}$	0.465	0.466	0.466	0.466	0.465	0.465	0.465
	$r_{\text{Rh-C(CO)}}$	0.1916	0.1916	0.1916	0.1914	0.1913	0.1912	0.1912
	$m_{\text{Rh-C(CO)}}$	0.253	0.256	0.256	0.259	0.259	0.260	0.260
	$r_{\text{Rh-C(C}_2\text{H}_5\text{)}}$	0.2180	0.2180	0.2180	0.2183	0.2183	0.2184	0.2183
	$m_{\text{Rh-C(C}_2\text{H}_5\text{)}}$	0.247	0.247	0.247	0.247	0.247	0.247	0.246
5a	$r_{\text{Rh-C(CO)}}$	0.1929	0.1927	0.1927	0.1925	0.1925	0.1924	0.1929
	$m_{\text{Rh-C(CO)}}$	0.216	0.218	0.218	0.220	0.221	0.221	0.221
	$r_{\text{Rh-C(C}_2\text{H}_5\text{)}}$	0.2163	0.2162	0.2162	0.2160	0.2161	0.2160	0.2163
	$m_{\text{Rh-C(C}_2\text{H}_5\text{)}}$	0.236	0.236	0.236	0.236	0.237	0.237	0.237
TS2a	$r_{\text{Rh-C(CO)}}$	0.1856	0.1854	0.1854	0.1853	0.1853	0.1852	0.1852
	$m_{\text{Rh-C(CO)}}$	0.206	0.210	0.210	0.214	0.214	0.216	0.216
	$r_{\text{Rh-C(C}_2\text{H}_5\text{)}}$	0.2411	0.2408	0.2408	0.2405	0.2406	0.2404	0.2404
	$m_{\text{Rh-C(C}_2\text{H}_5\text{)}}$	0.104	0.105	0.105	0.106	0.106	0.106	0.106
	$r_{\text{C-C}}$	0.1989	0.1992	0.1992	0.1996	0.1997	0.1998	0.1998
	$m_{\text{C-C}}$	0.132	0.132	0.132	0.131	0.131	0.131	0.131
TS2b	$r_{\text{Rh-C(CO)}}$	0.1883	0.1882	0.1882	0.1882	0.1882	0.1882	0.1882
	$m_{\text{Rh-C(CO)}}$	0.182	0.183	0.183	0.184	0.184	0.184	0.184
	$r_{\text{Rh-C(C}_2\text{H}_5\text{)}}$	0.2421	0.2422	0.2422	0.2422	0.2423	0.2423	0.2423
	$m_{\text{Rh-C(C}_2\text{H}_5\text{)}}$	0.137	0.137	0.137	0.137	0.137	0.137	0.137
	$r_{\text{C-C}}$	0.2059	0.2057	0.2056	0.2053	0.2053	0.2051	0.2051
	$m_{\text{C-C}}$	0.115	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116
7a	$r_{\text{Rh-H(1)}}$	0.1896	0.1896	0.1896	0.1898	0.1898	0.1901	0.1896
	$m_{\text{Rh-H(1)}}$	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.086	0.087
	$r_{\text{Rh-H(2)}}$	0.1896	0.1897	0.1897	0.1898	0.1898	0.1902	0.1896
	$m_{\text{Rh-H(2)}}$	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.086	0.087
	$r_{\text{H-H}}$	0.0807	0.0807	0.0807	0.0807	0.0806	0.0806	0.0807
	$m_{\text{H-H}}$	0.280	0.280	0.280	0.281	0.281	0.282	0.281
7b	$r_{\text{Rh-H(1)}}$	0.1932	0.1940	0.1942	0.1952	0.1954	0.1955	0.1958
	$m_{\text{Rh-H(1)}}$	0.078	0.077	0.077	0.075	0.075	0.075	0.075
	$r_{\text{Rh-H(2)}}$	0.1878	0.1886	0.1889	0.1897	0.1898	0.1900	0.1902
	$m_{\text{Rh-H(2)}}$	0.089	0.088	0.088	0.087	0.086	0.087	0.086
	$r_{\text{H-H}}$	0.0808	0.0806	0.0804	0.0802	0.0801	0.0801	0.0800
	$m_{\text{H-H}}$	0.280	0.283	0.284	0.287	0.287	0.288	0.289
TS3a	$r_{\text{Rh-H(1)}}$	0.1630	0.1631	0.1631	0.1633	0.1632	0.1634	0.1634
	$m_{\text{Rh-H(1)}}$	0.193	0.193	0.192	0.192	0.192	0.192	0.192
	$r_{\text{Rh-H(2)}}$	0.1634	0.1635	0.1635	0.1637	0.1637	0.1638	0.1638
	$m_{\text{Rh-H(2)}}$	0.191	0.190	0.190	0.189	0.188	0.188	0.188
	$r_{\text{H-H}}$	0.1104	0.1100	0.1100	0.1096	0.1095	0.1094	0.1094
	$m_{\text{H-H}}$	0.111	0.112	0.112	0.113	0.113	0.113	0.113

Continued Table 1

Species		No solvent	C ₆ H ₁₂ $\epsilon = 2.02$	C ₆ H ₆ $\epsilon = 2.25$	THF $\epsilon = 7.58$	CH ₂ Cl ₂ $\epsilon = 8.93$	CH ₃ OH $\epsilon = 32.63$	H ₂ O $\epsilon = 78.39$
TS3b	<i>r</i> _{Rh-H(1)}	0.1656	0.1656	0.1656	0.1655	0.1655	0.1656	0.1655
	<i>m</i> _{Rh-H(1)}	0.174	0.173	0.173	0.173	0.173	0.173	0.173
	<i>r</i> _{Rh-H(2)}	0.1624	0.1624	0.1624	0.1623	0.1623	0.1623	0.1623
	<i>m</i> _{Rh-H(2)}	0.192	0.192	0.192	0.192	0.192	0.192	0.192
	<i>r</i> _{H-H}	0.1117	0.1118	0.1118	0.1120	0.1120	0.1119	0.1120
	<i>m</i> _{H-H}	0.120	0.120	0.120	0.120	0.120	0.120	0.120
8a	<i>r</i> _{Rh-H(1)}	0.1568	0.1570	0.1570	0.1570	0.1571	0.1570	0.1571
	<i>m</i> _{Rh-H(1)}	0.281	0.282	0.282	0.283	0.283	0.283	0.283
	<i>r</i> _{Rh-H(2)}	0.1576	0.1577	0.1577	0.1578	0.1578	0.1578	0.1578
	<i>m</i> _{Rh-H(2)}	0.280	0.278	0.278	0.278	0.278	0.278	0.278
8b	<i>r</i> _{Rh-H(1)}	0.1603	0.1603	0.1603	0.1603	0.1602	0.1602	0.1602
	<i>m</i> _{Rh-H(1)}	0.276	0.276	0.276	0.276	0.275	0.275	0.275
	<i>r</i> _{Rh-H(2)}	0.1569	0.1569	0.1569	0.1569	0.1570	0.1569	0.1569
	<i>m</i> _{Rh-H(2)}	0.282	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281
TS4a	<i>r</i> _{Rh-H}	0.1661	0.1661	0.1661	0.1660	0.1661	0.1661	0.1661
	<i>m</i> _{Rh-H}	0.185	0.185	0.185	0.185	0.185	0.185	0.185
	<i>r</i> _{H-C}	0.1440	0.1438	0.1437	0.1436	0.1435	0.1434	0.1434
	<i>m</i> _{H-C}	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144
	<i>r</i> _{Rh-C}	0.2199	0.2200	0.2200	0.2201	0.2201	0.2201	0.2201
	<i>m</i> _{Rh-C}	0.154	0.154	0.154	0.153	0.153	0.153	0.153
TS4b1	<i>r</i> _{Rh-H}	0.1596	0.1697	0.1697	0.1699	0.1699	0.1700	0.1701
	<i>m</i> _{Rh-H}	0.159	0.157	0.157	0.155	0.155	0.154	0.154
	<i>r</i> _{H-C}	0.1419	0.1415	0.1415	0.1412	0.1412	0.1411	0.1410
	<i>m</i> _{H-C}	0.151	0.152	0.152	0.154	0.154	0.154	0.155
	<i>r</i> _{Rh-C}	0.2166	0.2162	0.2162	0.2159	0.2158	0.2156	0.2155
	<i>m</i> _{Rh-C}	0.163	0.165	0.165	0.167	0.167	0.168	0.168
TS4b2	<i>r</i> _{Rh-H}	0.1664	0.1666	0.1666	0.1668	0.1669	0.1670	0.1671
	<i>m</i> _{Rh-H}	0.183	0.180	0.180	0.177	0.176	0.175	0.175
	<i>r</i> _{H-C}	0.1452	0.1444	0.1442	0.1433	0.1432	0.1428	0.1428
	<i>m</i> _{H-C}	0.132	0.134	0.134	0.136	0.136	0.137	0.137
	<i>r</i> _{Rh-C}	0.2206	0.2204	0.2202	0.2200	0.2199	0.2199	0.2199
	<i>m</i> _{Rh-C}	0.162	0.163	0.163	0.164	0.164	0.165	0.175

横向考察表 1 中的各驻点在不同介电常数下的构型参数变化,可以发现,从整体来看,溶剂没有改变各中间体和过渡态的几何构型,只是对键长和 Mulliken 重叠集居数有一定的影响.值得注意的是,此时标记为 **a** 和 **b** 的两条反应路径的各驻点在不同溶剂中的键长、集居数等参数的变化规律不是完全一致的.例如 **TS1a** 中 C 与 H 之间的相互作用随 ϵ 值递增而减弱,相应键长从 0.1689 nm 增加到 0.1698 nm,而在 **TS1b** 中的结果却刚好相反,键长从 0.1629 nm 缩短到 0.1621 nm, C 与 H 之间的相互作用随 ϵ 值递增而增强.由于溶剂 C₆H₁₂ ($\epsilon = 2.02$)与 C₆H₆ ($\epsilon = 2.25$)的 ϵ 值相近,因此它们对各驻点的键参数的影响是相近的;同样,THF ($\epsilon = 7.58$)与 CH₂Cl₂ ($\epsilon = 8.93$)的相对介电常数相近,它们对键长的影响也是相近的. CH₃OH 和水的相对介电常数较大,对键长的影响也大些.

从表 1 可以看到,随介电常数 ϵ 的增加, **2a** 和 **3a** 的 Rh-H 键长略有缩短, **2a** 相应的重叠集居数递增(**3a** 的几乎不变).随着溶剂极性的增加, **TS1a** 中的 Rh-C 和 C-H 键较气相下更弱,而 Rh-H 键却略有增强; **TS1b** 中的 Rh-H 键和 Rh-C 键略

有削弱, C-H 稍有增强. **TS2a** 中 Rh 到羰基碳的键长随 ϵ 的增加递减,相应 Mulliken 重叠集居数递增, Rh-C(CO)键增强,而 Rh-C(C₂H₅)和 C-C 键变化很小,这说明极性大的溶剂将有利于乙基配体迁移到 CO 配体的位置; **TS2b** 中的 Rh-C(CO), Rh-C(C₂H₅)和 C-C 键受溶剂影响很小. 氢的氧化加成的过渡态 **TS3a** 和 **TS3b** 是前过渡态, Rh-H 键在 **TS3a** 中随 ϵ 的增加而略有伸长, Mulliken 重叠集居数递减,而在 **TS3b** 中随 ϵ 的增加而略有缩短,相应 Mulliken 重叠集居数递增,这说明在极性大的溶剂中 **TS3a** 的稳定性增加,而 **TS3b** 的稳定性减小,这与能量变化一致. 还原消除反应的过渡态 **TS4a**, **TS4b1** 和 **TS4b2** 的构型参数与溶剂的影响见表 1.

2.2 溶剂对自由能和反应活化自由能的影响

反应势能面上各驻点在不同的介电常数下的自由能见表 2,反应的活化自由能列于表 3.

从表 2 可知,在不同溶剂中同一结构的能量都有所变化,但变化的幅度很小.对于反应中所有反应物、产物和中间体的自由能都是随着相对介电常数 ϵ 值的增加而降低,说明在极性越大的溶剂中这

表 2 反应势能面上各驻点在不同溶剂条件下的自由能 (a. u.)

Table 2 Free energy (a. u.) of each structure on the energy surface in different solvents

Species	No solvent	C ₆ H ₁₂ $\epsilon = 2.02$	C ₆ H ₆ $\epsilon = 2.25$	THF $\epsilon = 7.58$	CH ₂ Cl ₂ $\epsilon = 8.93$	CH ₃ OH $\epsilon = 32.63$	H ₂ O $\epsilon = 78.39$
1a	-353.4246	-353.4252	-353.4253	-353.4260	-353.4261	-353.4263	-353.4264
1b	-353.4241	-353.4252	-353.4254	-353.4265	-353.4266	-353.4269	-353.4269
2a	-345.1283	-345.1293	-345.1294	-345.1305	-345.1306	-345.1310	-345.1311
2b	-345.1297	-345.1313	-345.1314	-345.1327	-345.1328	-345.1337	-345.1340
3a	-423.6798	-423.6803	-423.6804	-423.6811	-423.6811	-423.6814	-423.6814
3b	-423.6794	-423.6804	-423.6806	-423.6818	-423.6819	-423.6824	-423.6825
4a	-423.6961	-423.6970	-423.6972	-423.6987	-423.6988	-423.6992	-423.6993
4b	-423.6978	-423.6984	-423.6985	-423.6994	-423.6994	-423.6997	-423.6998
5a	-431.9847	-431.9849	-431.9850	-431.9853	-431.9853	-431.9855	-431.9855
5b	-431.9877	-431.9881	-431.9887	-431.9892	-431.9893	-431.9898	-431.9896
6a	-431.9909	-431.9911	-431.9912	-431.9909	-431.9910	-431.9909	-431.9910
6b	-431.9935	-431.9950	-431.9949	-431.9959	-431.9961	-431.9969	-431.9961
7a	-433.1506	-433.1507	-433.1507	-433.1509	-433.1509	-433.1509	-433.1509
7b	-433.1535	-433.1540	-433.1541	-433.1552	-433.1553	-433.1542	-433.1544
8a	-433.1584	-433.1589	-433.1591	-433.1593	-433.1596	-433.1598	-433.1596
8b	-433.1606	-433.1612	-433.1613	-433.1620	-433.1620	-433.1623	-433.1624
9a	-240.0920	-240.0936	-240.0940	-240.0956	-240.0960	-240.0963	-240.0964
9b	-240.0918	-240.0910	-240.0919	-240.0920	-240.0920	-240.0921	-240.0921
TS1a	-423.6646	-423.6655	-423.6656	-423.6667	-423.6668	-423.6673	-423.6674
TS1b	-423.6584	-423.6592	-423.6593	-423.6600	-423.6601	-423.6604	-423.6605
TS2a	-431.9665	-431.9675	-431.9677	-431.9690	-431.9692	-431.9694	-431.9695
TS2b	-431.9645	-431.9647	-431.9648	-431.9650	-431.9651	-431.9651	-431.9652
TS3a	-433.1481	-433.1483	-433.1483	-433.1484	-433.1484	-433.1485	-433.1485
TS3b	-433.1504	-433.1509	-433.1509	-433.1515	-433.1515	-433.1517	-433.1518
TS4a	-433.1409	-433.1412	-433.1413	-433.1415	-433.1415	-433.1416	-433.1416
TS4b1	-433.1437	-433.1443	-433.1444	-433.1451	-433.1452	-433.1455	-433.1455
TS4b2	-433.1390	-433.1398	-433.1400	-433.1410	-433.1411	-433.1416	-433.1417
C ₂ H ₄	-78.5617	-78.5617	-78.5618	-78.5618	-78.5618	-78.5618	-78.5618
PH ₃	-8.3042	-8.3043	-8.3043	-8.3044	-8.3044	-8.3044	-8.2473
H ₂	-1.1799	-1.1799	-1.1799	-1.1799	-1.1799	-1.1799	-1.1799
CO	-113.3210	-113.3210	-113.3210	-113.3210	-113.3210	-113.3210	-113.3210
CH ₃ CH ₂ CHO	-193.0911	-193.0920	-193.0921	-193.0929	-193.0930	-193.0932	-193.0933

表 3 不同溶剂条件下的活化自由能 ($\Delta G^\ddagger/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)Table 3 The activating free energy ($\Delta G^\ddagger/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) in different solvents

Species	No solvent	C ₆ H ₁₂ $\epsilon = 2.02$	C ₆ H ₆ $\epsilon = 2.25$	THF $\epsilon = 7.58$	CH ₂ Cl ₂ $\epsilon = 8.93$	CH ₃ OH $\epsilon = 32.63$	H ₂ O $\epsilon = 78.39$
TS1a	39.91	38.86	38.86	37.81	37.54	37.02	36.76
TS1b	55.14	55.66	55.92	57.24	57.24	57.76	57.76
TS2a	47.78	45.68	45.42	42.80	42.27	42.27	42.01
TS2b	60.91	61.44	62.75	63.54	63.54	64.85	64.06
TS3a	59.60	59.60	59.86	58.81	59.07	58.55	58.81
TS3b	60.39	63.01	62.75	63.80	64.32	65.90	63.54
TS4a	45.95	46.47	46.73	46.73	47.52	47.78	47.26
TS4b1	44.37	44.37	44.37	44.37	44.11	44.11	44.37
TS4b2	56.71	56.19	55.92	55.14	54.87	54.35	54.35

些物质变得更加稳定。例如, **3b** 在气相中的自由能是 -423.6794 a. u., 在环己烷中的自由能是 -423.6804 a. u., 苯中是 -423.6806 a. u., 四氢呋喃中 -423.6818 a. u., 二氯甲烷中 -423.6819 a. u., 甲醇中 -423.6824 a. u., 水中则降低到 -423.6825 a. u. 又如 **8a** 在气相中的自由能是 -433.1584 a. u., 在 $\epsilon = 32.63$ 的甲醇中就降低到 -433.1598 a. u. 反应物除 H₂ 和 CO 外, 乙烯和 PH₃ 的能量在极性溶剂中也有降低, 而且产物丙醛的自由能也随 ϵ 值的增加而降低, 在 ϵ 最大的水中最稳定。

乙烯氢甲酰化反应所涉及到的过渡态有, 乙烯插入到 Rh-H 键的过渡态 **TS1a** 和 **TS1b**, 乙基迁移的过渡态 **TS2a** 和 **TS2b**, 氢分子氧化加成的过渡态 **TS3a** 和 **TS3b**, 还原消除反应的过渡态 **TS4a**、**TS4b1** 和 **TS4b2**. 所有过渡态的自由能量都是随着 ϵ 值的增大而降低, 在 ϵ 较大的溶剂中变得更加稳定。

从表 2 中的能量变化还可看出, 能量降低幅度与 ϵ 值增加的大小有关。从气相到 $\epsilon = 2.02$, 从 $\epsilon = 2.25$ 到 $\epsilon = 7.58$ 左右, 从 $\epsilon = 8.93$ 到 $\epsilon =$

32.63 能量降低的幅度较大,而从 $\epsilon = 2.02$ 到 $\epsilon = 2.25$, $\epsilon = 7.58$ 到 $\epsilon = 8.93$, $\epsilon = 32.63$ 到 $\epsilon = 78.39$ 之间能量的变化很小,说明在适当的介电常数范围以内, ϵ 对能量的影响较大,而当 ϵ 增大到一定的程度,能量将趋于一个恒定值而不是一直变化。

从表 3 中来考察溶剂对活化自由能的影响发现: (1) 乙烯插入 Rh-H 键基元反应的两条反应通道的活化能垒随溶剂的改变,其变化趋势是不同的,经过过渡态 **TS1a** 的反应路径的活化自由能是随溶剂介电常数的增大而降低,而经过 **TS1b** 的反应路径的活化能垒随 ϵ 的增加而升高。说明在极性较大的溶剂中反应时经过过渡态 **TS1a** 的反应通道是优选的反应通道,而经过 **TS1b** 的反应将被抑制; (2) 羰基插入反应和氢的氧化加成的两条反应路径也存在与(1)相同的情况,通过 **TS2a** 和 **TS3a** 的反应活化自由能在极性溶剂中降低,而通过 **TS2b** 和 **TS3b** 的活化自由能却升高,也说明溶剂的极性将促使通过 **TS2a** 和 **TS3a** 的反应更容易进行; (3) 还原消除反应共有三条反应通道: 经过 **TS4a** 的活化自由能随 ϵ 的增加递增,到 $\epsilon = 32.63$ 时最高,而水 ($\epsilon = 78.39$) 作为溶剂时有所降低,但仍略高于气相中的活化能垒; 溶剂对于经过 **TS4b1** 的反应通道的活化能垒几乎没有影响,只在二氯甲烷和甲醇中略有降低,约 $0.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 通过 **TS4b2** 的反应活化自由能随 ϵ 的增加而降低,尽管如此,经过 **TS4a** 和 **TS4b1** 的反应路径的活化能垒仍然较低,还是反应的优选通道。

从整体来看,不论是在气相或是溶剂中,整个反应的速控步骤不变,都是氢分子的氧化加成反应。反应的优选路径不变,溶剂只是使标记为 **a** 的反应路径的活化能垒降低(除 **TS4a** 外),标记为 **b** 的反应通道的活化自由能升高(除 **TS4b2** 以外)。总的来说,在极性溶剂中乙烯的氢甲酰化反应更易进行。

2.3 溶剂对反应机理的影响

铑催化乙烯氢甲酰化反应势能面上的各驻点在不同溶剂中优化得到的结构参数以及能量性质参见图 1、表 1 和表 2。在不同溶剂中,驻点的结构参数和能量都发生了改变,并且变化的幅度和趋势与相对介电常数 ϵ 及反应路径有关。计算表明反应在溶剂中进行与在气相中进行的反应机理是一致的,可作如下描述(以在水溶剂中为例): 初始催化剂 **1a** 和 **1b** 解离出一个 PH_3 配体产生活性催化剂 **2a** 和 **2b**, **1a** 和 **2a** 的能量分别比 **1b** 和 **2b** 高,

不稳定; 乙烯进攻 **2a** 和 **2b** 的中心铑原子形成 η^2 型乙烯络合物 **3a** 和 **3b**, **3a** 能量较 **3b** 高,相对不稳定。**3a** 和 **3b** 上的乙烯配体迁移插入到 Rh-H 键,经过过渡态 **TS1a** 和 **TS1b** 又形成四配位的中间体 **4a** 和 **4b**, **TS1a** 的能量较 **TS1b** 更低,活化自由能低 $21.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (气相下 $15.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 很显然是反应的优选通道,而相对稳定 **TS1a** 是由相对不稳定的 **3a** 得到的,这个事实说明这步反应是动力学控制的^[9]。**4a**, **4b** 络合一个 PH_3 配体又达到稳定饱和的六配位中间体 **5a**, **5b**, 它们的乙基迁移到 CO 配体上,经历的过渡态分别是 **TS2a** 和 **TS2b**, 同样是由能量较高的 **5a** 生成能量较低的 **TS2a** 的反应通道具有较小的反应活化能垒, 比经历 **TS2b** 的反应路径的活化自由能低 $22.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (气相中低 $13.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 是较优的反应路径。氢分子首先进攻羰基插入的产物 **6a**, **6b** 的中心原子生成氢分子络合物 **7a**, **7b** 上, 然后经过过渡态 **TS3a** 和 **TS3b**, 最后生成六配位八面体中间体 **8a**, **8b**, **7a** 到 **TS3a** 的活化自由能是 $58.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, **7b** 到 **TS3b** 的活化自由能是 $63.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 前者较后者低约 $4.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (气相中约 $0.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 是较优的反应路径。**8a** 的能量高于 **8b**, 更不稳定,而且这两个结构可以通过共振来实现相互变换。最后一步是产物丙醛的还原消除,可分别经过 **TS4a**, **TS4b1** 和 **TS4b2** 的三条反应途径,其中经过 **TS4b1** 的活化自由能最低,为 $44.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 **TS4a** 的低约 $2.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (气相时约 $1.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 比 **TS4b2** 的低约 $9.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (气相下 $12.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 因此是还原消除反应的优选通道。综上所述,反应的优选路径是 **1a** $\rightarrow$ **2a** $\rightarrow$ **3a** $\rightarrow$ **TS1a** $\rightarrow$ **4a** $\rightarrow$ **5a** $\rightarrow$ **TS2a** $\rightarrow$ **6a** $\rightarrow$ **7a** $\rightarrow$ **TS3a** $\rightarrow$ **8a** $\rightarrow$ **TS4b1** $\rightarrow$ **9a**, 整个反应的速率控制步骤是 H_2 的氧化加成反应。通过水作溶剂与气相中比较,发现溶剂条件下相互竞争的不同反应通道间的能垒的差值增大,而且使反应优选路径的活化能垒降低,使反应更容易进行。比较不同溶剂对活化自由能的影响, $\epsilon = 78.39$ 的水使反应能垒降低得最多,是一种理想的溶剂,这与实验研究的结果是一致的^[4, 10-12]。

3 结 论

利用自洽反应场(SCRF)理论的 Onsager 模型,对反应势能面上的各个驻点在相对介电常数 $\epsilon =$

2. 02、2. 25、7. 58、8. 93、32. 63 和 78. 39 的溶剂条件下进行 SCRF 全优化计算. 计算结果表明, 溶剂对反应势能面上的各驻点的构型参数、能量都有一定的影响; 而且, 随着相对介电常数 ϵ 的增大, 反应优选通道的活化自由能降低, 反应将更容易进行, 因此, 通过改变溶剂的极性来提高反应的速率是可行的.

References

- 1 Alagona, G. ; Ghio, C. ; Lazzaroni, R. ; Settambolo, R. *Organometallics*, **2001**, **20**: 5394
- 2 Decker, S. A. ; Cundari, T. R. *Organometallics*, **2001**, **20**: 2827
- 3 Torrent, M. ; Solà, M. ; Frenking, G. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**: 439
- 4 Benaissa, M. ; Jáuregui-Haza, U. J. ; Nikov, I. ; Wilhelm, A. M. ; Delmas, H. *Catalysis Today*, **2003**, **79-80**: 419
- 5 Díaz-Auñón, J. A. ; Román-Martínez, M. C. ; Salinas-Martínez de Lecea, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, **170**: 81
- 6 Li, M.; Luo, X. L. ; Tang, D. Y. *Acta Chimica Sinica*, **2004**, **62**: 1128 [李 明, 罗小玲, 唐典勇. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2004**, **62**: 1128]
- 7 Ehlers, A. W. ; Bohme, M. ; Dapprich, S. ; Gobbi, A. ; Höllwarth, A. ; Jonas, V. ; Köhler, K. F. ; Stegmann, R. ; Veldkamp, A. ; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **208**: 111
- 8 Check, C. E. ; Faust, T. O. ; Bailey, J. M. ; Wright, B. J. ; Gilbert, T. M. ; Sunderlin, L. S. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 8111
- 9 Vander Slot, S. C. ; Kamer, P. C. J. ; van Leuwen, P. W. N. M. ; Iggo, J. A. ; Heaton, B. T. *Organometallics*, **2001**, **20**: 430
- 10 Franciò, G. ; Leitner, W. *Chem. Commun.*, **1999**: 1663
- 11 Herrmann, W. A. ; Kohlpaintner, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, **32**: 1524
- 12 Reetz, M. T. *Top. Catal.*, **1998**, **4**: 187

Quantum Chemical Investigation of Solvent Effects on Hydroformylation Reaction*

Luo Xiao-Ling Tang Dian-Yong Li Ming

(Department of Chemistry, Southwest China Normal University, Chongqing 400715)

Abstract A theoretical investigation of solvent effects on hydroformylation has been carried out at the B3LYP/6-31G (*d*, *p*) level (LANL2DZ + Polar for Rh, P) *via* Onsager model. All stagnation points in the reaction potential profile are optimized completely under condition of cyclohexane (C_6H_{12} , $\epsilon = 2.02$), benzene (C_6H_6 , $\epsilon = 2.25$), tetrahydrofuran (THF, $\epsilon = 7.58$), dichloromethane (CH_2Cl_2 , $\epsilon = 8.93$), methanol (CH_3OH , $\epsilon = 32.63$) and water (H_2O , $\epsilon = 78.39$) as solvent respectively. The free energies and activating free energies are also calculated at the same level and comparison of the data in different solvents is made at all points. These results demonstrate that the activating free energies fall down with increasing of ϵ value of solvent. Therefore, water with $\epsilon = 78.39$ as solvent for hydroformylation of olefin is considered to be better than the others. The conclusion is consistent with a body of experimental studies.

Keywords: Hydroformylation, Solvent effect, SCRF (self-consistent reaction field), Density functional theory (DFT)