

• 研究简报 •

$C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 离子的理论研究

裴玉微^a 陆胜兰^a 李文佐^{*a} 官宝安^a 程建波^a 孙家锺^{a,b}

(^a 烟台大学化学化工学院 烟台 264005)

(^b 吉林大学理论化学计算国家重点实验室 长春 130023)

摘要 用 DFT B3LYP 方法及 6-311G (d,p), 6-311+G (d,p) 和 LanL2dz 基组, 对 $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 阳离子做了理论研究, 优化了它们的电子基态的构型, 计算了对应分子的垂直电离势(VIP)和绝热电离势(AIP). 结果表明四种离子的构型的对称点群和对应分子相同, 但构型参数有明显差别. B3LYP/6-311+G (d,p) 级别上计算的 C_6F_5X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 分子的垂直电离势和绝热电离势与实验值符合的很好.

关键词 $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$); 电离势; B3LYP

Theoretical Study on $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) Cations

Pei, Yuwei^a Lu, Shenglan^a Li, Wenzuo^{*a} Gong, Baoan^a

Cheng, Jianbo^a Sun, Chiachung^{a,b}

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005)

(^b State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract The $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) cations were studied using the DFT B3LYP method in conjunction with the 6-311G (d,p), 6-311+G (d,p), and LanL2dz basis sets. The geometries of the electronic ground-state cations were optimized and the vertical ionization potential (VIP) and adiabatic ionization potential (AIP) of the parent molecules were calculated. The calculated results indicated that the symmetries of the four cations are same as their parent molecules, while the geometric parameters are different. The B3LYP/6-311+G (d,p) calculated vertical ionization potential and adiabatic ionization potential values of the C_6F_5X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) molecules are in good agreement with the available experiments.

Keywords $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$); ionization potential; B3LYP

卤代苯是一类芳香烃化合物, 因其具有毒性、致癌性及在环境污染中的危害日益受到人们的重视. 卤代苯阳离子是卤代苯分子失去一个电子的产物, 近三十年来, 人们通过大量的光谱实验对卤代苯阳离子进行了研究^[1~16]. 实验能测得相应的分子的垂直电离势(VIP)和绝热电离势(AIP)等, 但实验上难以确定离子基态的电子结构, 一般也不能给出离子精确的结构参数. 要清楚地了解离子的结构及性质需要依靠可靠的量子化学计算^[17~20].

早在 1979 年, 人们就研究过 C_6F_5X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 体系的光电子能谱^[21], 测得了 C_6F_5X 分子的垂直电离势, 但 $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 离子的电子结构尚不清晰. 由于这些分子含 F 较多, 体系较大, 其阳离子 $C_6F_5X^+$ 的理论研究至今尚未见报道. 随着计算机与计算技术的迅速发展, 用量子化学方法准确计算 $C_6F_5X^+$ 体系已成为可能. 为清楚了解 $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 离子的结构和性质, 最近我们应用密度泛函理论(DFT)方法对 $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 进行了理论计算, 确

* E-mail: liwenzuo2004@126.com; Tel: 0535-6902063.

Received March 28, 2011; revised May 24, 2011; accepted June 18, 2011.

国家自然科学基金(No. 20473029)、山东省自然科学基金(No. ZR2009BQ006)、超分子结构与材料国家重点实验室(吉林大学)开放基金(No. SKLSSM200909)和烟台大学博士科研基金(Nos. HY05B30, HY05B36)资助项目.

定了各个阳离子的电子基态, 计算了对应分子的垂直电离势和绝热电离势, 并与实验结果进行了比较.

1 计算方法和程序

计算采用 B3LYP 方法^[22,23], 对除 I 外的其它原子采用 6-311G(d,p) 和 6-311+G(d,p)^[24] 基组(文中分别记为 B1 和 B1+基组), 对 I 采用考虑了相对论效应的 LanL2dz 基组^[25,26]. 在 B3LYP/B1 和 B3LYP/B1+ 级别上进行构型优化和频率分析计算. 对相应的各分子也在相同级别上进行计算. 在 B3LYP 计算中, VIP 值为在分子的优化构型上计算的离子(基态)与分子的能量差, AIP 值为离子(基态)和分子在各自的优化构型上的能量差. 我们还用外价层格林函数 ROVGF 方法计算 VIP. 计算使用 Gaussian03 软件^[27]. 在各离子的 B3LYP 计算中, S^2 算子的期望值均小于 0.766, 自旋污染很小.

2 结果与讨论

所研究的四种阳离子 $C_6F_5Cl^+$, $C_6F_5Br^+$, $C_6F_5I^+$ 和 $C_6H_5CH_3^+$ 分别记做 a^+ , b^+ , c^+ 和 d^+ ; 对应的分子分别标记为 a, b, c 和 d. 计算发现在 B3LYP/B1 和 B3LYP/B1+ 级别上计算的同一构型的结构参数值非常接近, 因此讨论结构时只考虑 B3LYP/B1+ 级别上的计算结果. 另外, 有些离子可能会出现不同的异构体, 为不使文章过于冗长, 本文只报道离子基态最稳定构型的结构与性质. 图 1 给出在 B3LYP/B1+ 级别上计算的 a^+ , b^+ , c^+ 和 d^+ 的主要构型参数值、构型的对称点群和电子基态, 同图给出对应分子的结构参数.

2.1 $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 的结构

计算表明 a^+ , b^+ , c^+ 和 d^+ 的对称点群分别为 C_{2v} , C_{2v} , C_{2v} 和 C_1 , 电子基态分别为 2B_1 , 2B_1 , 2B_1 和 2A . 它们都属于“ π 型”自由基. 频率分析计算表明这些离子的优化构型都对应于稳定结构. 4 种离子的对称点群与各自对应分子的相同.

从图 1 可以看出, a^+ , b^+ , c^+ 和 d^+ 的苯环结构与相应分子相比有明显不同: 其中 d^+ 的苯环“拉长”, 而 a^+ , b^+ 和 c^+ 的苯环“压缩”. C—X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 键均有不同程度的缩短.

2.2 $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 的自然电荷布居和自旋密度分布

由于自然电荷布居分析(natural population analysis)^[28] 给出的电荷值随基组变化很小, 我们在 B3LYP/B1+ 级别上对 a^+ , b^+ , c^+ 和 d^+ 进行了自然布居分析计算, 同时计算了各离子中的自旋密度分布. 图 2 给出 a^+ , b^+ , c^+ , d^+ 的自然电荷布居及自旋密度分布. 从图 2 可以看出, 各

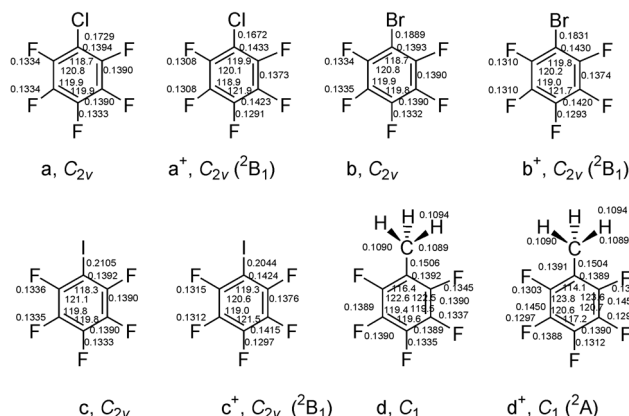


图 1 B3LYP/B1+ 计算的四种离子和对应分子的结构
Figure 1 B3LYP/B1+ calculated geometries of the four cations and their parent molecules
bond lengths in nm, angles in degrees

个离子的正电荷主要分布在 C 原子和 X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 上. 自旋密度分布计算表明, a^+ , b^+ 和 c^+ 各离子中, X ($X=Cl, Br, I, CH_3$)、与 X 相连的 C 原子及与该 C 原子对位的 C 原子上分布着较大的自旋密度, 说明未成对单电子主要分布在这些原子上(图 2). 而对 d^+ 离子, 除了与 CH_3 相连的 C 原子和与该 C 原子对位的 C 原子外, 苯环上其它四个 C 原子上的自旋密度较大(图 2), 说明未成对单电子主要分布在这 4 个 C 原子上. 检查 a^+ , b^+ , c^+ , d^+ 的单占据轨道, 发现 a^+ , b^+ 和 c^+ 各离子中单占据轨道主要由 X ($X=Cl, Br, I, CH_3$)、与 X 相连的 C 原子及与该 C 原子对位的 C 原子的原子轨道形成; 而对 d^+ 离子, 除了与 CH_3 相连的 C 原子和与该 C 原子对位的 C 原子外, 苯环上其它 4 个 C 原子的原子轨道组合成为该离子的单占据轨道. 这和上述自旋密度分布相一致.

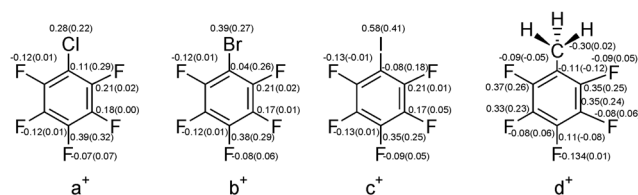


图 2 $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 的自然电荷布居(括号内为自旋密度分布)

Figure 2 The natural charge population of $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) cations (Values in parentheses are spin density distribution)

2.3 C_6F_5X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 分子的垂直电离势(VIP)和绝热电离势(AIP)

用 B3LYP 方法计算的 C_6F_5X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 分子的 VIP 和 AIP 值分别列在表 1 和表 2 中. 用 ROVGF 方法计算的各分子的 VIP 亦列在表 1 中. 由表 1 可以看出, 在 B3LYP/B1+ 级别上计算的各个分子的 VIP 值和

实验值符合得很好, 误差在 0.05~0.16 eV 之间. 在 B3LYP/B1 级别上计算的 VIP 值的精度比 B3LYP/B1+ 级别上的结果差, 误差在(除 b 为 0.0 外)0.20~0.32 eV 之间. ROVGF/B1+ 级别上计算的 VIP 值比 ROVGF/B1 级别上计算的 VIP 值与实验值更接近. ROVGF 方法计算的 VIP 值的精度不如在相同基组上的 B3LYP 计算结果. ROVGF/B1+ 计算的 c 分子的 VIP 值的误差高达 1.18 eV, d 分子的 VIP 值的误差为 0.99 eV; ROVGF/B1 计算的 c 分子的 VIP 值的误差为 1.33 eV, d 分子的 VIP 值的误差为 1.45 eV. 以往的半经验方法计算结果同实验值相比误差更大. 因此可以认为 B3LYP/B1+ 级别上计算的 C_6F_5X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 分子的 VIP 的结果更精确. 结合以往的研究^[17,18]和本工作, 计算含 F 分子的 VIP 时使用含弥散基函数(“+”)的基组很有必要. 让人感兴趣的是 b 分子的 VIP 的计算值, 不带弥散基的 VIP 计算结果误差更小, 我们认为有可能实验结果有较大的误差, 即 b 的 VIP 值应更接近于 9.73 eV, 而非 9.57 eV.

表 2 给出的是在 B3LYP/B1+ 和 B3LYP/B1 级别上计算的各分子的 AIP 值. 从表中可以看出, a 和 b 分子在

B3LYP/B1+ 级别上计算的 AIP 值和实验值符合得很好, 误差分别为 0.09 和 0.17 eV. 而在 B3LYP/B1 级别上计算的 AIP 值的精度比 B3LYP/B1+ 的结果差, 误差分别为 0.24 和 0.33 eV, 这说明计算含 F 分子的 AIP 时, 使用含弥散基函数(“+”)的基组很有必要.

3 结论

用 DFT B3LYP 方法研究了 $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 阳离子. 结果表明: 4 种阳离子与分子相比对称性未发生改变, 但结构均发生变换. 自然电荷布居分析计算表明正电荷主要分布在 C 原子和 X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 原子上. 各离子中, X ($X=Cl, Br, I, CH_3$)、与 X 相连的 C 原子及与该 C 原子对位的 C 原子上分布着较大的自旋密度. B3LYP/6-311+G (d,p) 级别上计算的分子的垂直电离势和绝热电离势与实验值符合的很好. 基组中的弥散基函数对这类离子和分子的构型影响不大, 但对精确计算这类分子的电离势很必要. 本文结果为进一步研究 $C_6F_5X^+$ ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 体系提供了有用信息.

表 1 C_6F_5X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 的垂直电离势(VIP, 单位: eV)

Table 1 Vertical ionization potentials (VIPs, in eV) of the C_6F_5X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) molecules

Molecule	B3LYP/B1	B3LYP/B1+	ROVGF/B1	ROVGF/B1+	CNDO/2 ^a	INDO ^a	Exp ^a
$C_6F_5Cl(a)$	9.74	9.89	9.54	9.87	13.00	—	9.94
$C_6F_5Br(b)$	9.57	9.73	9.24	9.52	—	—	9.57
$C_6F_5I(c)$	9.32	9.45	8.21	8.36	13.32	—	9.54
$C_6F_5CH_3(d)$	9.49	9.69	8.36	8.82	12.89	12.47	9.81

^a Ref. [21].

表 2 C_6F_5X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) 的绝热电离势(AIP, 单位: eV)

Table 2 Adiabatic ionization potentials (VIPs, in eV) of the C_6F_5X ($X=Cl, Br, I, CH_3$) molecules

Molecule	B3LYP/B1	B3LYP/B1+	Exp ^a
$C_6F_5Cl(a)$	9.48	9.63	9.72
$C_6F_5Br(b)$	9.34	9.50	9.67
$C_6F_5I(c)$	9.14	9.27	—
$C_6F_5CH_3(d)$	9.17	9.36	—

^a Ref. [16].

References

- Anderson, S. L.; Rider, D. M.; Zare, R. N. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 93, 11.
- Walter, K.; Scherm, K.; Boesl, U. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1188.
- Szczepanski, J.; Personette, W.; Pellow, R.; Chandrasekhar, T. M.; Roser, D.; Cory, M.; Zerner, M.; Vala, M. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 35.
- Wright, T. G.; Panov, S. I.; Miller, T. A. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 4793.
- Potts, A. W.; Edvardsson, D.; Karlsson, L.; Holland, D. M. P.; MacDonald, M. A.; Hayes, M. A.; Maripuu, R.; Siegbahn, K.; von Niesse, W. *Chem. Phys.* **2000**, 254, 385.
- Anand, R.; Hofstein, J. D.; LeClaire, J. E.; Johnson, P. M.; Cossart-Magos, C. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 8927.
- Lembach, G.; Brutschy, B. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 273, 421.
- Kwon, C. H.; Kim, H. L.; Kim, M. S. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 10361.
- Youn, Y. Y.; Kwon, C. H.; Choe, J. C.; Kim, M. S. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 2538.
- Asselin, P.; Gouzerh, A.; Piuze, F.; Dimicoli, I. *Chem. Phys.* **1993**, 175, 387.
- Asselin, P.; Piuze, F.; Le Calvé, J.; Mons, M.; Dimicoli, I. *Chem. Phys.* **1994**, 181, 271.
- Urbain, P.; Leyh, B.; Remacle, F.; Lorquet, A. J.; Flam-mang, R.; Lorquet, J. C. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2911.
- Ruscic, B.; Klasinc, L.; Wolf, A.; Knop, J. V. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 1486.

- 14 Ruscic, B.; Klasinc L.; Wolf, A.; Knop, J. V. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1490.
- 15 Bieri, G.; Asbrink, L.; Niessen, W. V. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1981**, *23*, 281.
- 16 Bieri, G.; Asbrink, L.; Niessen, W. V. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1982**, *27*, 129.
- 17 Liu, Y.-J.; Huang, M.-B.; Zheng, S.-J. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 267 (in Chinese).
(刘亚军, 黄明宝, 郑世钧, 化学学报, **2002**, *60*, 267.)
- 18 Li, W.-Z.; Huang, M.-B. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 883 (in Chinese).
(李文佐, 黄明宝, 化学学报, **2004**, *62*, 883.)
- 19 Li, W.-Z.; Huang, M.-B. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *405*, 1.
- 20 Li, W.-Z.; Cheng, J.-B.; Li, Q.-Z.; Gong, B.-A.; Sun, J.-Z. *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 2683.
- 21 Barry, C.; Trudell, S.; James, W. *Price. Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2256.
- 22 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- 23 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- 24 Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- 25 Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- 26 Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- 27 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; AlLaham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*. Revision B.03, Pittsburgh, PA, **2003**.
- 28 Martin, J. M. L.; Francois, J. P.; Gijbels, R. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 346.

(A1103283 Lu, Y.)