



浙江大学量子化学实验

量子化学计算中的环加成反应

实 验 报 告

参加学生：叶青杨（3210100360）

指导老师：刘迎春

浙江大学化学实验教学中心

2023年10月18日

量子化学计算中的环加成反应

叶青杨 (3210100360), 求化 2101, 指导教师: 刘迎春

1 实验目的

1.1 计算指定物质的过渡态和反应体系各个物质

1.2 计算指定物质的 IRC 并分析

2 实验步骤

1. 使用较高精度的方法完成反应物和生成物的优化 (本次实验中的计算均使用 DET B3LYP 6-311G)

2. 根据预计的反应过渡态, 手动建立一个合理的初猜, 冻结将要形成新键的原子对的距离为合适的碱厂, 进行限制性优化, 检查是否只存在一个虚频

3. 以限制性优化的结果为初始构象, 解除冻结的原子对, 进行 TS 优化, 再次检查是否只存在一个虚频

4. (额外的) 以计算出的最终 TS 构象进行 IRC 计算和分析

3 实验结果与讨论

完成了如 table 1 中的计算。

Molecules	Target	Method,Basis Set	$G = EE + Gcorr.(Ha)$
乙烯 + 丁二烯	乙烯	opt freq b3lyp/6-311g	-78.562778
	丁二烯 (反式)	opt freq b3lyp/6-311g	-155.936763(lower)
	丁二烯 (顺式)	opt freq b3lyp/6-311g	-155.930866
	产物 (半椅式)	opt freq b3lyp/6-311g	-234.524344(lower)
	产物 (船式)	opt freq b3lyp/6-311g	-234.518247
	过渡态-1 过渡态-2	opt=modredundant freq b3lyp/6-311g opt=(calcfc,ts) freq b3lyp/6-311g	-234.437396 -234.436728(higher)
	过渡态-2 的 IRC 分析	irc=(calcall,maxpoints=30) b3lyp/6-311g	
顺丁烯二酸酐 + 丁二烯体系	顺丁烯二酸酐	opt freq b3lyp/6-311g	-379.229608
	丁二烯 (反式)(重复, 跳过)	opt freq b3lyp/6-311g	-155.936763(lower)
	丁二烯 (顺式)(重复, 跳过)	opt freq b3lyp/6-311g	-155.930866
	产物 (半椅式)	opt freq b3lyp/6-311g	-535.187724
	产物 (船式)	opt freq b3lyp/6-311g	-535.187949(lower)
	过渡态-1 过渡态-2	opt=modredundant freq b3lyp/6-311g opt=(calcfc,ts) freq b3lyp/6-311g	-535.114705 -535.114474(higher)
	过渡态-2 的 IRC 分析	irc=(calcall,maxpoints=100) b3lyp/6-311g	

Table 1: 各种分子的计算方法和基组总结

经过计算，我们确认了丁二烯（反式）比丁二烯（顺式）拥有更低的自由能，故选取反式作为起始物。然而，计算结果和我们的化学直觉不完全相符，半椅式构象的环加成产物的自由能不总是显著低于船式，第一个反应的产物是半椅式构象能量明显更低，而第二个反应则较为是船式略低。在具体的反应中，应该是由顺式丁二烯直接发生反应（我们认为两种异构体的平衡是快速的），得到的产物应该也是船式，但是船式可能并不是一个稳定的构象，它会很快的扭曲为更为稳定的半椅式（我们同样认为这个过程是快速的）。对于第二个体系，由于并环的环张力的等因素，导致半椅式构象不再占据优势。

我们得到的能量折线图如下：

Figure 1: 乙烯 + 丁二烯环加成反应的能量折线图

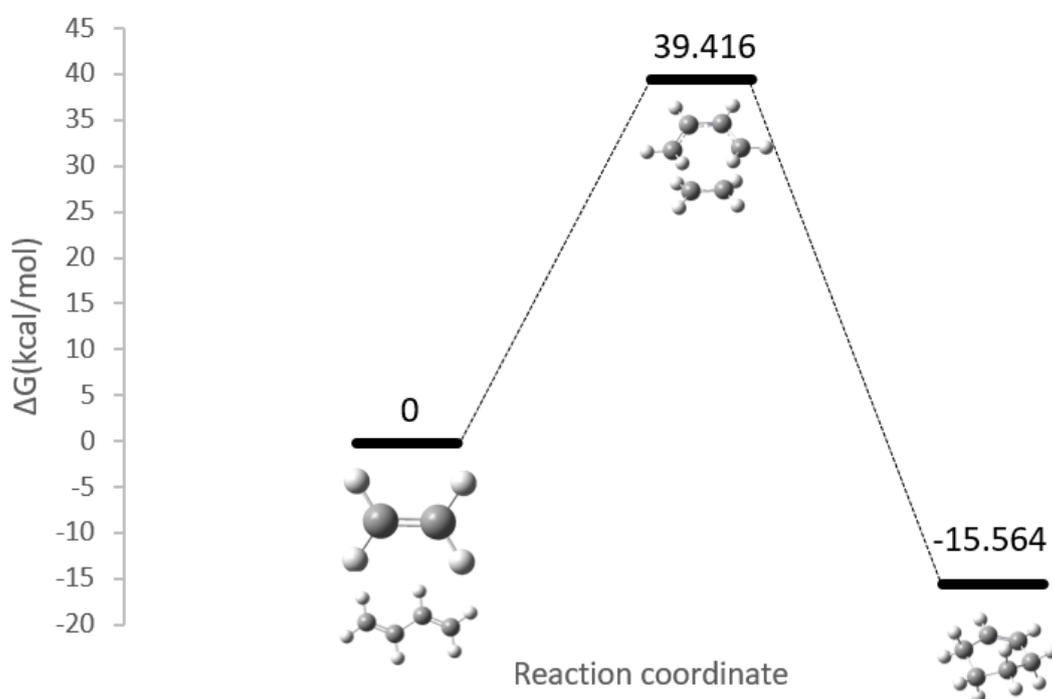
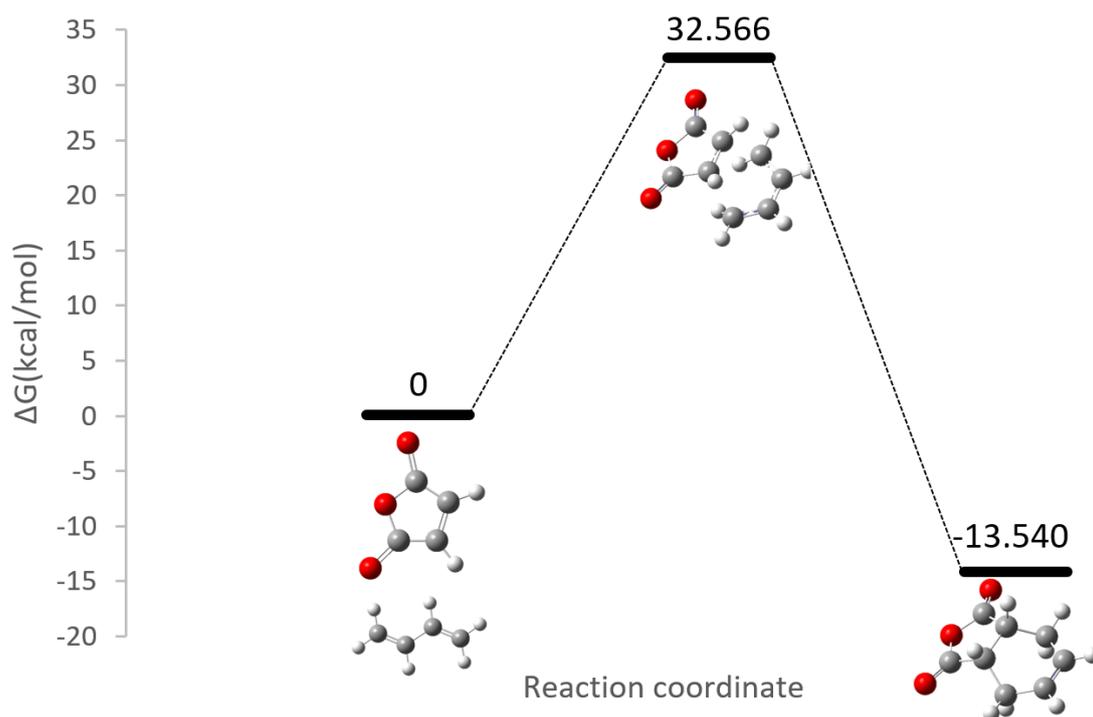


Figure 2: 顺丁烯二酸酐 + 丁二烯环加成反应的能量折线图



由于与课件 PPT 中采用的 6-31G 基组不同，故得到了不同的结果。在试图得到不同构象的产物时，我们可以通过手动修改一些原子的坐标来避免一个对称的初猜，以得到非对称的结果。

计算得到的乙烯 + 丁二烯环加成反应的 TS 的唯一虚频为 $-545.36(\text{cm}^{-1})$ ，顺丁烯二酸酐 + 丁二烯环加成反应的 TS 的唯一虚频为 $-474.77(\text{cm}^{-1})$ 。

IRC 计算的结果如下：

Figure 3: 乙烯 + 丁二烯环加成反应 IRC 结果 (右为反应物)

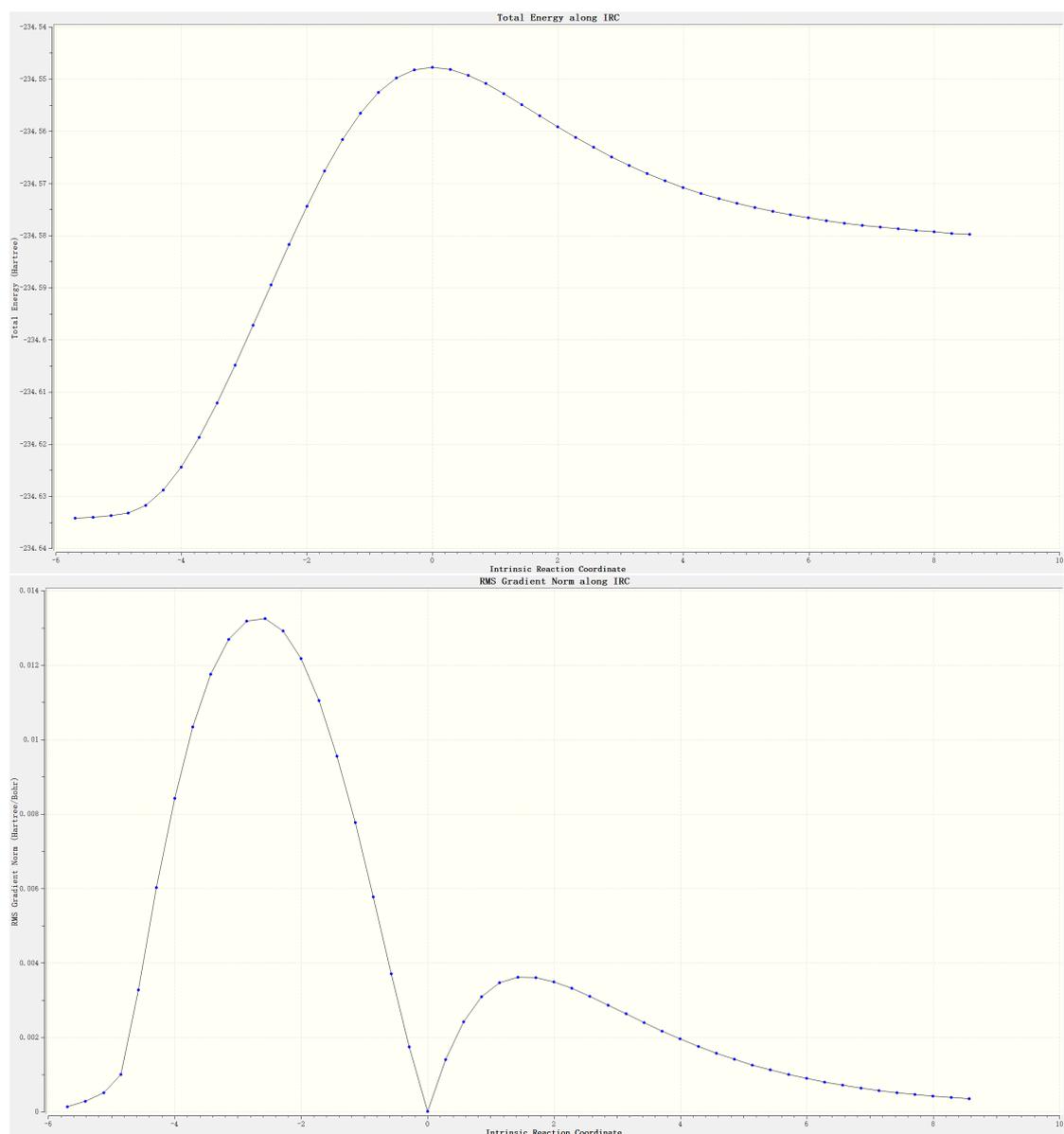
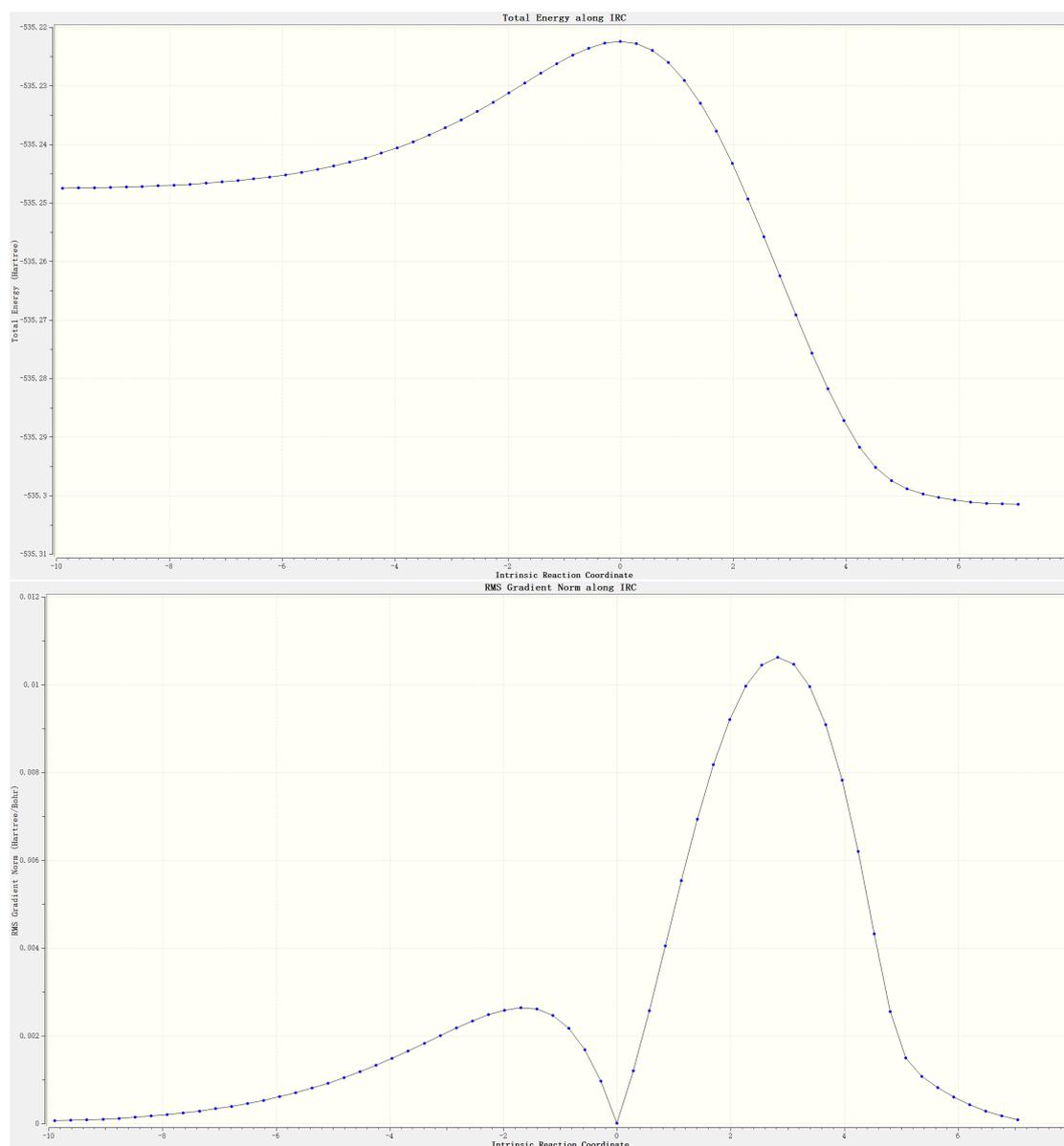


Figure 4: 顺丁烯二酸酐 + 丁二烯环加成反应 IRC 结果 (左为反应物)



不难看出，对于两个反应体系的 IRC 计算都得到了良好的结果，能量曲线仅出现一个峰，末端均趋于平缓，RMS Gradient 均表现为一左一右两个峰，边缘和中心趋于 0，故从 IRC 计算这一角度也证明了我们找出的 TS 的正确性。