

取代苯甲酸羧基上 H 和 O 原子的部分电荷与 Hammett 常数之间的线性关系

李化毅, 胡友良

(中国科学院化学研究所, 高分子科学与材料联合实验室, 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要 采用密度泛函分析了取代苯甲酸中羧基上的 H1 原子和 2 个氧原子 O2 和 O3 的电荷与取代基的 Hammett 常数之间的线性关系. 比较了不同密度泛函和电荷计算方法 B3LYP/6-311G^{*}/(NBO, Mulliken), (BLYP, BP, PWC)/DNP/(Hirshfeld, Mulliken) 对上述线性相关系数的影响. 结果表明, BLYP/DNP/Hirshfeld 方法的计算精度高且计算速度快. 使用 BLYP/DNP/Hirshfeld 方法计算了 70 个取代苯甲酸的部分电荷, 发现 H1, O2 和 O3 原子的电荷与取代基 Hammett 常数 σ_p 和 σ_m 之间的线性相关系数可达到 0.98 以上, 其中 O2 的电荷和 Hammett 常数的线性相关性最好. O2 的电荷值可以作为 Hammett 常数的替代, 用于结构性能定量分析, 也可以用于预测取代基的 Hammett 常数.

关键词 Hammett 常数; 密度泛函理论; 原子电荷; 苯甲酸

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)11-2233-07

在有机金属催化领域, 探寻配合物的结构和性能之间的定量关系是优化催化剂结构和研究催化机理的重要方法之一. 如吡啶胺配位的 Ru 催化剂中吡啶环上取代基的 Hammett 常数和中心金属 Ru 的氧化还原势呈直线关系, 对 Ru 催化剂催化烷烃功能化的效率具有显著影响^[1]. 在联吡啶配位的 Ir 配合物催化 CO₂ 和 H₂ 的反应中, 吡啶环上取代基的 Hammett 常数和催化剂的初始反应速率呈直线关系^[2]. 卟啉配位的 Fe 配合物催化取代苯乙烯环丙化反应中, 苯乙烯取代基的 Hammett 常数和环丙化反应的速率呈良好的线性关系^[3]. 将取代基的电子效应和催化效率直接进行关联, 进行定量分析是常用的研究方法, 这有利于催化剂的设计和改进. 用分子模拟方法发现茂金属催化剂^[4,5]和吡啶二亚胺 Fe 催化剂^[6]中心金属上的部分电荷和其催化烯烃聚合的活性有关, 中心金属的电荷越低, 催化活性越高, 而苯氧基亚胺催化剂(FI)催化乙烯聚合的活性随着中心金属电荷的增加而升高^[7]. 用分子模拟方法可以将催化剂中心金属的部分电荷与催化活性进行定量分析. 总体上, 催化剂配体的取代基通过催化剂活性中心的电子效应影响催化反应的势垒, 最终影响到反应效率. 因此, 将取代基的电子效应、催化剂活性中心部分电荷和催化效率三者进行关联是非常有意义的. 以前的研究仅将取代基的电子效应、催化剂活性中心部分电荷和催化效率分别进行了探讨, 而没有将三者联系在一起进行研究, 也没有将取代基电子效应和催化剂活性中心部分电荷的关系进行分析. 本文以取代苯甲酸为模型, 研究取代基电子体效应和羧基上 H 和 O 原子的部分电荷关系, 建立有效的分子模拟方法, 以便能够将该方法推广应用到有机金属催化剂研究中.

1 计算方法

所有计算在中国科学院化学研究所的计算平台上完成. 使用的量子化学计算软件有 Gaussian 98 和 Dmol³. 在 Gaussian 98 软件中, 使用杂化的 B3LYP 泛函在 6-311G^{*} 基组下优化化合物结构, 使用 Mulliken 和 NBO 两种方法作电荷布局分析. 在 Dmol³ 程序中, 以 DNP(双数字基组加极化)为基组, 分别使用定域密度近似(LDA)泛函 PWC 和更高级的广义梯度近似(GGA)泛函 BLYP, BP 优化化合物结

收稿日期: 2009-01-05.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20334030, 50703044 和 20734002)资助.

联系人简介: 李化毅, 男, 博士, 副研究员, 主要从事烯烃配位聚合及聚烯烃新材料的研究. E-mail: liweike@iccas.ac.cn

构, 使用 Mulliken 和 Hirshfeld 两种方法作电荷布局分析.

取代基的电子效应常用 Hammett 常数定量表示^[8], 其中对位取代基的常数表示为 σ_p , 间位取代基的常数表示为 σ_m . 以前的研究表明, Hammett 常数和苯甲酸上羟基 H 和 O 原子的部分电荷存在线性关系^[9~12]. 这些计算使用的基组较小得到的相关系数不高. 目前, 分子模拟大多基于大基组的密度泛函方法进行计算^[13~15], 计算精度高. 因此本文使用大基组 DNP 进行计算.

对位取代苯甲酸存在几个稳定的构象, 如图 1 结构式 I 和 II 所示, 计算电荷时, 选择能量低的构象. 间位取代苯甲酸有 2 个稳定的构象, 结构式如图 1 III 和 IV 所示. 在计算了几个取代基后, 发现结构式 III 和 IV 的能量几乎相等, 但是其电荷值却相差很大, 分别用结构式 III 和 IV 的电荷与 Hammett 常数进行线性回归分析, 发现结构式 IV 的线性相关性更好, 因此, 间位取代基的计算均使用结构式 IV.

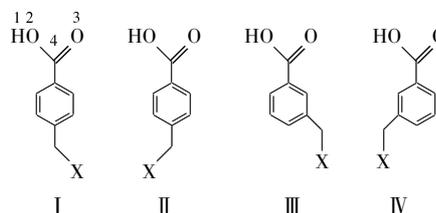


Fig. 1 Conformations of substituted benzoic acid

2 结果与讨论

2.1 取代基的选择

为了使计算结果具有更广泛的适用性, 在选择取代基时, 尽量考虑各种不同类型的取代基. 共选择计算了 70 个取代基(见表 1). 在选择取代基时, 还考虑不同种类取代基 Hammett 常数的取值范围, 尽量扩大取值范围, σ_p 的取值范围从 $-0.93[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ 到 $1.26(\text{SO}_2\text{CN})$, σ_m 的取值范围从 $-0.3(\text{NHMe})$ 到 $1.1(\text{ICl}_2, \text{SO}_2\text{CN})$. 计算选择的全部取代基见表 1, 其 Hammett 常数来自文献^[8, 16]. 在计算中还考虑到了一些带电荷的取代基, 如带负电荷的羧基 COO^- 和带正电荷的铵基 NH_4^+ , 这类基团不常使用, 实验上也较少测定其 Hammett 常数. 另外, 这些基团由于带有电荷, 在实际情况中容易受到溶剂化作用, 而本文的计算中均未考虑溶剂的影响. 同时, 也计算了这些取代基取代的苯甲酸的原子电荷, 发现它们与 Hammett 常数之间的线性相关性很差. 因此, 本文将不详细讨论这类带电基团.

Table 1 Hirshfeld charges of H1, O2 and O3 atoms calculated by BLYP

No.	X	σ_p	σ_m	<i>p</i> -X-PhCOOH			<i>m</i> -X-PhCOOH		
				H1	O2	O3	H1	O2	O3
1	H	0.00	0.00	0.1678	-0.1683	-0.2695	0.1678	-0.1683	-0.2695
2	Cl	0.23	0.38	0.1698	-0.1664	-0.2662	0.1711	-0.1631	-0.2630
3	Me	-0.14	-0.10	0.1665	-0.1707	-0.2728	0.1669	-0.1695	-0.2706
4	OMe	-0.27	0.12	0.1653	-0.1734	-0.2785	0.1675	-0.1676	-0.2693
5	NO ₂	0.81	0.71	0.1746	-0.1592	-0.2563	0.1751	-0.1575	-0.2594
6	CMe ₃	-0.15	-0.09	0.1663	-0.1710	-0.2731	0.1665	-0.1698	-0.2716
7	Br	0.29	0.39	0.1705	-0.1651	-0.2633	0.1718	-0.1618	-0.2601
8	SO ₂ Cl	1.00	0.87	0.1759	-0.1570	-0.2514	0.1768	-0.1549	-0.2536
9	F	0.15	0.33	0.1693	-0.1678	-0.2686	0.1709	-0.1643	-0.2644
10	OH	-0.22	0.12	0.1662	-0.1724	-0.2768	0.1655	-0.1664	-0.2682
11	SH	0.01	0.23	0.1678	-0.1693	-0.2697	0.1699	-0.1644	-0.2628
12	NH ₂	-0.58	-0.16	0.1631	-0.1777	-0.2828	0.1659	-0.1714	-0.2703
13	NHOH	-0.34	-0.04	0.1656	-0.1737	-0.2778	0.1673	-0.1700	-0.2684
14	CCl ₃	0.46	0.40	0.1714	-0.1636	-0.2614	0.1720	-0.1618	-0.2628
15	COCl	0.69	0.53	0.1740	-0.1594	-0.2557	0.1741	-0.1586	-0.2598
16	CN	0.66	0.56	0.1733	-0.1615	-0.2592	0.1741	-0.1598	-0.2598
17	N=C=O	0.19	0.27	0.1694	-0.1674	-0.2687	0.1709	-0.1637	-0.2644
18	COOH	0.45	0.37	0.1714	-0.1631	-0.2622	0.1717	-0.1608	-0.2655
19	NHMe	-0.84	-0.30	0.1620	-0.1795	-0.2855	0.1653	-0.1723	-0.2711
20	NMe ₂	-0.83	-0.21	0.1616	-0.1798	-0.2863	0.1647	-0.1725	-0.2722
21	Ph	-0.02	0.06	0.1672	-0.1700	-0.2716	0.1680	-0.1679	-0.2692
22	SMe	-0.05	0.14	0.1666	-0.1708	-0.2725	0.1689	-0.1652	-0.2645
23	CHO	0.52	0.43	0.1723	-0.1617	-0.2612	0.1720	-0.1617	-0.2630

Continued

No.	X	σ_p	σ_m	<i>p</i> -X-PhCOOH			<i>m</i> -X-PhCOOH		
				H1	O2	O3	H1	O2	O3
24	PMe ₂	0.13	0.10	0.1676	-0.1687	-0.2670	0.1688	-0.1657	-0.2638
25	NHNH ₂	-0.55	-0.02	0.1636	-0.1772	-0.2817	0.1652	-0.1693	-0.2735
26	CH ₂ CH ₃	-0.13	-0.08	0.1665	-0.1705	-0.2730	0.1668	-0.1697	-0.2708
27	CH(CH ₃) ₂	-0.15	-0.07	0.1664	-0.1707	-0.2729	0.1668	-0.1699	-0.2707
28	I	0.28	0.50	0.1711	-0.1640	-0.2599	0.1724	-0.1606	-0.2570
29	IF ₂	0.83	0.85	0.1744	-0.1593	-0.2535	0.1763	-0.1538	-0.2532
30	ICl ₂	1.11	1.10	0.1765	-0.1565	-0.2491	0.1772	-0.1529	-0.2514
31	IF ₄	1.15	1.07	0.1772	-0.1553	-0.2475	0.1783	-0.1530	-0.2493
32	CH ₂ Cl	0.19	0.14	0.1696	-0.1659	-0.2653	0.1700	-0.1653	-0.2648
33	NHPh	-0.59	-0.12	0.1637	-0.1769	-0.2815	0.1671	-0.1703	-0.2685
34	N(C ₃ H ₇) ₂	-0.93	-0.26	0.1607	-0.1815	-0.2886	0.1645	-0.1727	-0.2728
35	C ₆ Cl ₅	0.24	0.25	0.1698	-0.1657	-0.2647	0.1704	-0.1644	-0.2645
36	C ₆ H ₄ -3-F	0.10	0.15	0.1682	-0.1687	-0.2693	0.1689	-0.1670	-0.2674
37	COMe	0.43	0.38	0.1705	-0.1652	-0.2621	0.1703	-0.1605	-0.2666
38	COF	0.70	0.55	0.1737	-0.1603	-0.2572	0.1713	-0.1593	-0.2611
39	CONH ₂	0.31	0.35	0.1699	-0.1664	-0.2634	0.1710	-0.1608	-0.2673
40	SO ₂ CN	1.26	1.10	0.1774	-0.1551	-0.2485	0.1782	-0.1535	-0.2517
41	COPh	0.40	0.36	0.1702	-0.1644	-0.2655	0.1706	-0.1618	-0.2674
42	P(CF ₃) ₂	0.69	0.60	0.1744	-0.1590	-0.2521	0.1745	-0.1593	-0.2549
43	Ph ₂	0.16	0.39	0.1678	-0.1679	-0.2665	0.1711	-0.1634	-0.2648
44	P(O)Ph ₂	0.42	0.38	0.1703	-0.1644	-0.2591	0.1702	-0.1644	-0.2612
45	PCl ₂	0.61	0.54	0.1724	-0.1616	-0.2569	0.1731	-0.1597	-0.2577
46	PH ₂	0.24	0.05	0.1686	-0.1672	-0.2650	0.1687	-0.1671	-0.2650
47	SCN	0.52	0.53	0.1722	-0.1627	-0.2616	0.1748	-0.1581	-0.2561
48	IO ₂	0.78	0.70	0.1754	-0.1578	-0.2508	0.1766	-0.1554	-0.2516
49	NO	0.91	0.62	0.1740	-0.1594	-0.2568	0.1740	-0.1597	-0.2613
50	C≡CH	0.22	0.21	0.1689	-0.1674	-0.2680	0.1698	-0.1648	-0.2665
51	CH=CH ₂	-0.02	0.06	0.1673	-0.1698	-0.2715	0.1681	-0.1679	-0.2691
52	C≡CCF ₃	0.51	0.41	0.1724	-0.1627	-0.2611	0.1733	-0.1609	-0.2610
53	C(Me)=CH ₂	0.05	0.09	0.1670	-0.1701	-0.2721	0.1676	-0.1680	-0.2696
54	N ₃	0.15	0.27	0.1688	-0.1689	-0.2695	0.1708	-0.1637	-0.2645
55	N=CCl ₂	0.13	0.21	0.1690	-0.1676	-0.2675	0.1706	-0.1637	-0.2640
56	Cyclopropyl	-0.21	-0.07	0.1658	-0.1723	-0.2746	0.1667	-0.1703	-0.2703
57	Cyclobutyl	-0.15	-0.13	0.1664	-0.1708	-0.2729	0.1668	-0.1701	-0.2704
58	Cyclohexyl	-0.13	-0.15	0.1663	-0.1710	-0.2732	0.1666	-0.1698	-0.2715
59	1-Cyclohexenyl	-0.08	-0.10	0.1661	-0.1714	-0.2738	0.1666	-0.1696	-0.2712
60	5-Primidinyl	0.39	0.28	0.1700	-0.1663	-0.2662	0.1708	-0.1649	-0.2645
61	3-Pyridyl	0.25	0.23	0.1685	-0.1683	-0.2688	0.1695	-0.1657	-0.2671
62	Maleimide	0.27	0.33	0.1702	-0.1674	-0.2683	0.1703	-0.1635	-0.2665
63	3-Thienyl	-0.05	0.09	0.1675	-0.1690	-0.2686	0.1685	-0.1667	-0.2649
64	2-Furyl	0.02	0.09	0.1664	-0.1717	-0.2732	0.1681	-0.1661	-0.2693
65	GeF ₃	0.97	0.85	0.1765	-0.1562	-0.2481	0.1775	-0.1544	-0.2495
66	GeBr ₃	0.73	0.66	0.1744	-0.1588	-0.2518	0.1750	-0.1572	-0.2534
67	SnMe ₃	0.18	0.24	0.1689	-0.1661	-0.2618	0.1688	-0.1661	-0.2613
68	SiCl ₃	0.56	0.48	0.1735	-0.1600	-0.2534	0.1737	-0.1591	-0.2555
69	SeOCF ₃	0.83	0.81	0.1740	-0.1590	-0.2556	0.1753	-0.1547	-0.2567
70	BF ₂	0.48	0.32	0.1725	-0.1609	-0.2564	0.1722	-0.1609	-0.2601

2.2 计算方法比较

首先选用对位取代的编号为 1 ~ 25 的基团为样本, 其 σ_p 的取值范围从 -0.84 (NHMe) 到 1.00 (SO₂Cl), 比较不同计算方法和电荷布局分析方法计算的原子部分电荷和 Hammett 常数之间的相关性. B3LYP/NBO 以及 BLYP/Hirshfeld 计算的电荷结果表明, 取代苯甲酸上除 H1, O2 和 O3 (如图 1 所示) 的电荷与 Hammett 常数之间有良好的线性相关外, 苯环上其它碳氢原子和 C4 原子的电荷与 Hammett

常数之间基本不存在相关性. B3LYP 计算的对位苯甲酸的 H1, O2 和 O3 的 NBO 电荷与 Hammett 常数之间的线性相关分析分别列于图 2(A), (B)和(C). Hammett 常数和这 3 个原子的 NBO 电荷之间的线性相关性都很高, R 大于 0.98, 其中与 $O3_{\text{NBO}}$ 电荷之间的线性相关性最高, R 达到 0.992. B3LYP 计算的对位苯甲酸的 H1, O2 和 O3 的 Mulliken 电荷和 Hammett 常数之间的相关性分析见图 2(D), (E)和(F). H1 的 Mulliken 电荷和 Hammett 常数之间的线性相关性较差, $R=0.882$. O2 的 Mulliken 电荷和 Hammett 常数之间几乎不存在线性相关, 而 O3 的 Mulliken 电荷和 Hammett 常数之间有良好的线性相关, $R=0.977$.

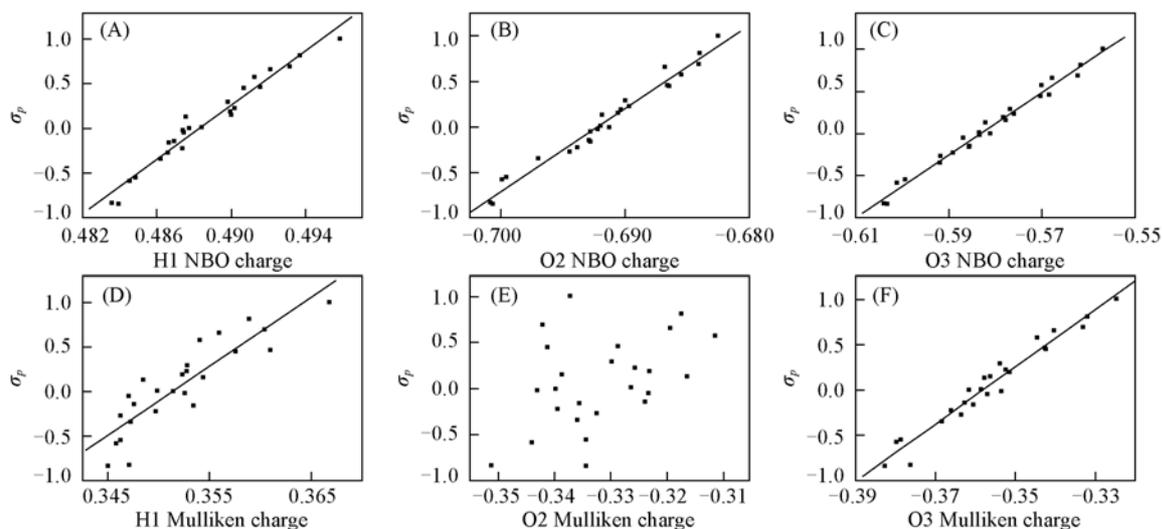


Fig. 2 Linear relationship between Hammett constant and the charges of H1, O2 and O3 atoms calculated by B3LYP

(A) $\sigma_p = 74.45 + 152.47 \times H1_{\text{NBO}}$, $R=0.980$; (B) $\sigma_p = 63.48 + 91.70 \times O2_{\text{NBO}}$, $R=0.987$; (C) $\sigma_p = 21.72 + 37.23 \times O3_{\text{NBO}}$, $R=0.992$; (D) $\sigma_p = 27.31 + 77.72 \times H1_{\text{Mul}}$, $R=0.882$; O2 mulliken charge; (F) $\sigma_p = 11.32 + 31.61 \times O3_{\text{Mul}}$, $R=0.977$.

BLYP 计算的对位苯甲酸的 H1, O2 和 O3 的 Hirshfeld 电荷与 Hammett 常数之间的线性相关分析分别见图 3(A), (B)和(C). Hammett 常数和这 3 个原子的 Hirshfeld 电荷之间的线性相关性都很高, R 值分别为 0.993, 0.995 和 0.992. BLYP 计算的对位苯甲酸的 H1, O2 和 O3 的 Mulliken 电荷和 Ham-

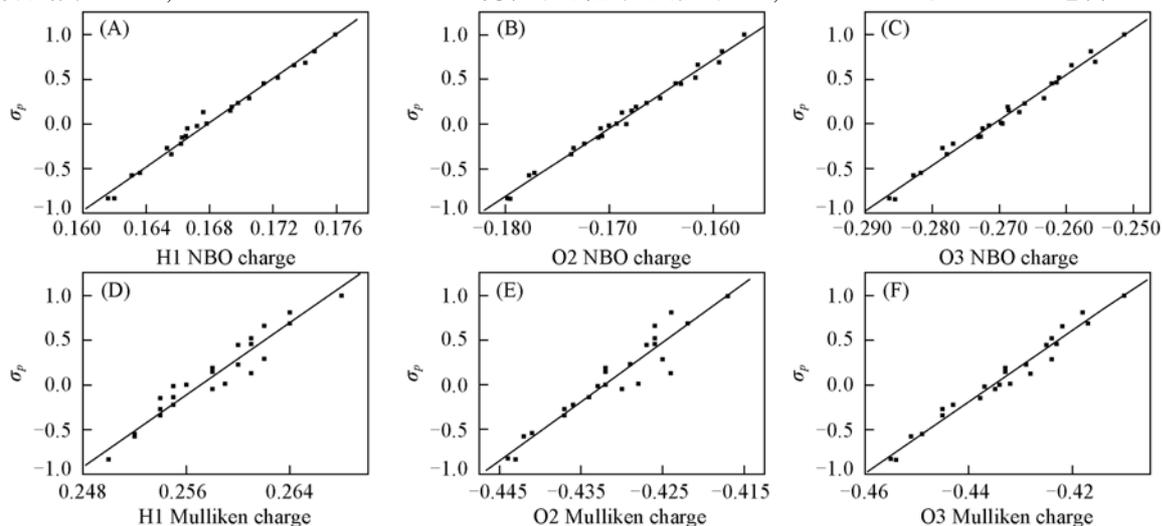


Fig. 3 Linear relationship between Hammett constant and the charges of H1, O2 and O3 atoms calculated by BLYP

(A) $\sigma_p = 20.76 + 123.69 \times H1_{\text{Hir}}$, $R=0.993$; (B) $\sigma_p = 12.95 + 76.46 \times O2_{\text{Hir}}$, $R=0.995$; (C) $\sigma_p = 13.82 + 51.04 \times O3_{\text{Hir}}$, $R=0.992$; (D) $\sigma_p = -25.99 + 101.09 \times H1_{\text{Mul}}$, $R=0.964$; (E) $\sigma_p = 28.59 + 66.15 \times O2_{\text{Mul}}$, $R=0.950$; (F) $\sigma_p = 17.39 + 39.95 \times O3_{\text{Mul}}$, $R=0.985$.

mett 常数之间的关系分别见图 3(D), (E) 和(F), 其线性相关性略低于 Hirshfeld 电荷的, R 分别为 0.964, 0.950 和 0.985, O3 的 Mulliken 电荷和 Hammett 常数之间的线性相关性最好.

BP 和 PWC 计算的对位苯甲酸的 H1, O2 和 O3 的 Hirshfeld 和 Mulliken 电荷与 Hammett 常数之间的线性相关分析见表 2. 无论是 BP 还是 PWC, Hammett 常数和这 3 个原子的 Hirshfeld 电荷之间的线性相关性都很高, R 大于 0.99, 而 Mulliken 电荷的相关性较差一些, 但是 O3 的 Mulliken 电荷和 Hammett 常数之间的线性相关性都很好, R 可以达到 0.99.

Table 2 Linear relationship between Hammett constant and Hirshfeld and Mulliken charges of H1, O2 and O3 atoms calculated by BP and PWC*

Atom	BP						PWC					
	Hirshfeld			Mulliken			Hirshfeld			Mulliken		
	A	B	R	A	B	R	A	B	R	A	B	R
H1	-21.57	125.58	0.995	-29.36	106.31	0.961	-20.98	116.71	0.995	-28.18	95.28	0.961
O2	12.73	78.01	0.994	29.64	69.23	0.957	11.99	76.27	0.991	28.95	68.07	0.945
O3	13.72	51.20	0.992	17.3	41.31	0.990	13.01	49.03	0.991	16.17	40.10	0.990

$$* \sigma_p = A + B \times Q.$$

从以上结果可以看出, NBO 电荷和 Hirshfeld 电荷与 Hammett 常数之间的线性相关性都要好于 Mulliken 电荷. 我们还考察了 ESP 电荷和 Hammett 常数之间的相关性, 发现两者之间几乎不存在相关性. BLYP 和 BP 计算的 Hirshfeld 电荷与 Hammett 常数之间的线性相关性几乎相当, 略好于 PWC 的结果以及 B3LYP/NBO 的结果. 鉴于 Dmol³ 程序的运算速度高于 Gaussian 程序, 使用 BLYP 和 BP 来计算 Hirshfeld 电荷是更好的选择. 在 Mulliken 电荷中, O3 的电荷和 Hammett 常数之间的线性相关性明显好于 H1 和 O2, 在 NBO 电荷中 O3 的情况也略好于 H1 和 O2, 但是在 Hirshfeld 电荷中, 3 个原子的电荷和 Hammett 常数之间的线性相关性几乎相同.

2.3 Hammett 常数和原子部分电荷之间的线性相关

根据以上结果, 选用 BLYP 泛函和 Hirshfeld 布局分析计算了 70 个对位和间位取代的苯甲酸, 计算的 H1, O2 和 O3 这 3 个原子的电荷列于表 1. 将 H1, O2 和 O3 原子的电荷进行相关分析, 发现它们之间有线性相关, 结果列于表 3. 对位取代苯甲酸中 3 个原子电荷之间的线性相关性很高, R 值大于 0.98, 而间位取代苯甲酸中 3 个原子电荷之间的线性相关性略差, R 值都小于 0.98.

对位取代苯甲酸中 H1, O2 和 O3 原子的 Hirshfeld 电荷与 Hammett 常数之间的线性相关分析分别

见图 4(A), (B) 和(C), 其相关系数分别为 0.986, 0.987 和 0.974. H1 和 O2 的电荷与 Hammett 常数之间的相关性相当, 而 O3 的电荷和 Hammett 常数之间的相关性略差. 分别比较图 3(A), (B), (C) 和图 4(A), (B), (C) 可以发现, 图 3 中的线性相关系数要高于图 4 的. 造成这种现象的原因和取代基的选择有关, 图 3 的样本空间大小为 25, 大多是常见的取代基, 而图 4 的样本空间大小是 70, 包含一些不常见的取代基, 可能由于某些不常见取代基 Hammett 常数的实验值的准确度不够, 造成了线性相关度降低.

间位取代苯甲酸中 H1, O2 和 O3 原子的 Hirshfeld 电荷和 Hammett 常数之间的线性相关分析分别见图 4(D), (E) 和(F), 其相关系数分别为 0.967, 0.981 和 0.925. O2 的电荷与 Hammett 常数之间的线性相关性最好, 而 O3 的最差. 总之, 间位取代基的 Hammett 常数 σ_m 与电荷的线性相关性要低于对位取代基的 σ_p , 这可能与空间效应有关. 另一个可能的原因是构象的影响. 在计算对位取代基时, 我们选择了最低能量构象上的电荷. 而计算间位取代基时, 只考虑了结构式 IV 的构象. 从计算结果可见, 结构式 III 和结构式 IV 的能量差别很小, 而电荷差别较大, 在实际情况下, 构象 III 和 IV 之间会有一个平衡, 取代苯甲酸上原子电荷应该是多种构象下电荷的加权平均, 本文为了计算上的简便, 只考虑了一

Table 3 Linear relationship between the charges of H1, O2 and O3 atoms*

Atom	H1	O2	O3
H1	1.000		
O2	0.993 ^p 0.974 ^m	1.000	
O3	0.982 ^p 0.948 ^m	0.991 ^p 0.926 ^m	1.000

* p: para-; m: meta-.

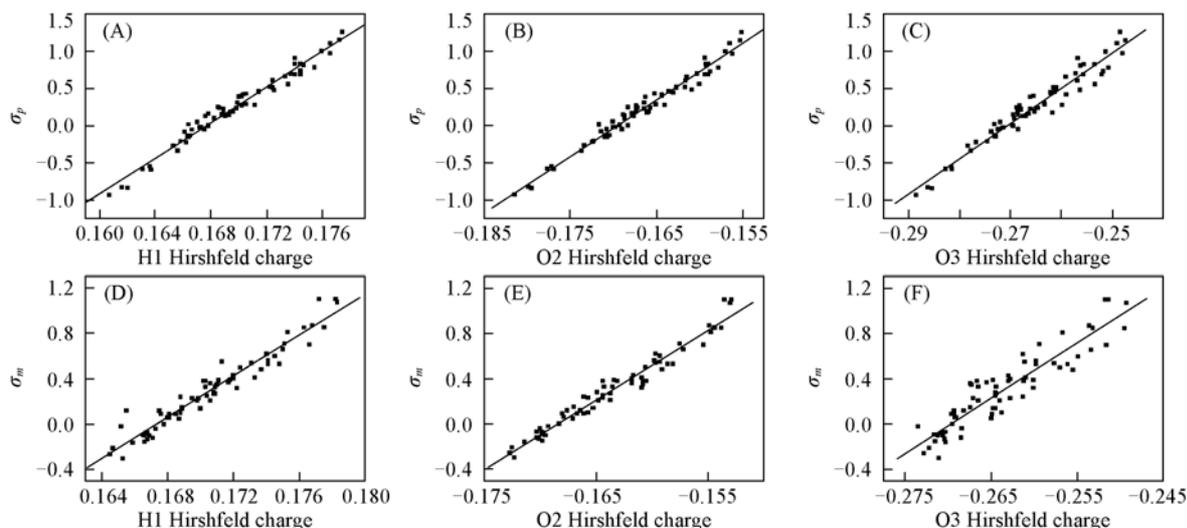


Fig. 4 Linear relationship between Hammett constant and the charges of H1, O2 and O3 atoms of 70 substituted benzoic acid compounds calculated by BLYP

(A) $\sigma_p = 20.14 + 120.12 \times \text{H1}_{\text{Hir}}$, $R = 0.986$; (B) $\sigma_p = 12.99 + 76.12 \times \text{O2}_{\text{Hir}}$, $R = 0.987$; (C) $\sigma_p = 12.84 + 47.44 \times \text{O3}_{\text{Hir}}$, $R = 0.974$; (D) $\sigma_m = -15.11 + 90.30 \times \text{H1}_{\text{Hir}}$, $R = 0.967$; (E) $\sigma_m = 10.37 + 61.57 \times \text{O2}_{\text{Hir}}$, $R = 0.581$; (F) $\sigma_m = 13.19 + 48.88 \times \text{O3}_{\text{Hir}}$, $R = 0.925$.

种构象。尽管如此，间位取代苯甲酸中 O2 的电荷和 Hammett 常数之间的线性相关系数仍然高达 0.981。

3 结 论

使用密度泛函分析了取代苯甲酸中羧基上 H1 原子和 2 个氧原子 O2 和 O3 的部分电荷与取代基的 Hammett 常数之间的线性关系，不同的计算方法得到的相关系数不同。计算结果表明，B3LYP/6-311G*/NBO 和 (BLYP, BP)/DNP/Hirshfeld 两种方法得到的相关系数值相当，并高于 Mulliken 电荷的。使用密度泛函 BLYP 在大基组 (DNP) 水平下优化 70 个取代苯甲酸的结构，并使用 Hirshfeld 方法计算原子的部分电荷，H1, O2 和 O3 原子的电荷与取代基 Hammett 常数之间的线性相关系数可达到 0.98 以上，其中 O2 的电荷和 Hammett 常数 σ_p 和 σ_m 的线性相关性最好。这些结果表明，使用密度泛函/Hirshfeld 方法分析 Hammett 常数和原子部分电荷之间的定量关系是可靠的，这为进一步分析有机金属催化剂中取代基电子效应和中心金属部分电荷奠定了基础。另外，O2 的部分电荷值可以作为 Hammett 常数的替代，用于结构性能定量分析，也可以用于预测取代基的 Hammett 常数。

参 考 文 献

- [1] Kojima T., Hayashi K. I., Iizuka S. Y., *et al.*. Chem. Eur. J. [J], 2007, **13**: 8212—8222
- [2] Himeda Y., Onozawa-Komatsuzaki N., Sugihara H., *et al.*. J. Photochem. Photobiol. A Chem. [J], 2006, **182**: 306—309
- [3] Lai T. S., Chan F. Y., So P. K., *et al.*. Dalton Trans. [J], 2006: 4845—4851
- [4] Guo D. W., Yang X. Z., Liu T. Q., *et al.*. Macromol. Theory Simul. [J], 2001, **10**: 75—78
- [5] Guo D. W., Yang X. Z., Yang L., *et al.*. J. Polym. Sci. Pol. Chem. [J], 2000, **38**: 2232—2238
- [6] Zhang T. Z., Sun W. H., Li T., *et al.*. J. Mol. Catal. A Chem. [J], 2004, **218**: 119—124
- [7] Wu C. H., Li H. Y., Feng Y. Q., *et al.*. Chin. Sci. Bull. [J], 2008, **53**: 1180—1184
- [8] Hansch C., Leo A., Taft R. W.. Chem. Rev. [J], 1991, **91**: 165—195
- [9] Bohm S., Kuthan J.. Inter. J. Quant. Chem. [J], 1984, **26**: 21—33
- [10] Gilliom R. D., Beck J. P. J.. Comp. Chem. [J], 1985, **6**: 437—440
- [11] Ertl P.. Quant. Struct. Act. Relat. [J], 1997, **16**: 377—382
- [12] Genix P., Jullien H., LeGoas R. J.. Chemometr. [J], 1996, **10**: 631—636
- [13] QIN Wu(覃昊), LI Xin(李欣), MENG Xiang-Li(孟祥丽), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009,

30(1): 164—169

- [14] KAN Yu-He(阚玉和), LI Qiang(李强). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, 30(1): 174—177
- [15] XUE Yan-Bing(薛严冰), TANG Zhen-An(唐祯安). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, 30(3): 583—587
- [16] Hansch C., Leo A.. Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology[M], New York: Wiley, 1979

Linear Relationship Between the Partial Charges of H and O Atoms in Carboxyl of Substituted Benzoic Acid and the Hammett Constants

LI Hua-Yi*, HU You-Liang

(Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract The linear dependence between the partial charges of H1, O2 and O3 atoms in carboxyl of substituted benzoic acid and Hammett constants was analyzed by density functional theory(DFT). Different density functional and partial charge computation methods [B3LYP/6-311G*/(NBO, Mulliken), (BLYP, BP, PWC)/DNP/(Hirshfeld, Mulliken)] were used to evaluate the above linear relationship. It was found that BLYP/DNP/Hirshfeld had high accuracy and high computational speed. Seventy substituted benzoic acid compounds were computed. The results show that the linear correlation coefficient between the partial charges of H1, O2 and O3 atoms and σ_p and σ_m is higher than 0.98. The best linear relationship occurred between the partial charge of O2 atom and Hammett constant. The partial charge of O2 atom could be used as substitute of Hammett constant in the quantitative structure property analysis and to predict Hammett constant.

Keywords Hammett constant; Density functional theory; Atom charge; Benzoic acid (Ed.: Y, I)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(《高等学校化学研究》, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请81位学术造诣精深的化学家组成学术阵容强大的编委会, 由著名理论化学家唐敖庆院士任名誉主编, 著名高分子化学家周其凤院士任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所(ISI)的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告(JCR)公布的文献计量学数据, 本刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538, 2005年为0.411, 2006年为0.363, 2007年为0.392。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C.A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.)和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖), 2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖, 2006年荣获首届中国高校精品科技期刊称号。

《Chemical Research in Chinese Universities》于2004年由季刊扩为双月刊, 16开本(A4), 每期128页, 采用微机排版, 激光照排, 铜版纸印刷, 装帧质量高。国内定价30元/期(180元/年), 国内外公开发行, 国际刊号ISSN 1005-9040, 国内刊号CN 22-1183/06, 邮发代号12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(国外发行代号: 1533BM)订阅。补订者可与本刊编辑部联系。

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部(邮政编码: 130021); 电话: 0431-88499216, 88499867, 88499870; 传真: 0431-88925344; E-mail: cjc@jlu.edu.cn; http://www.cjcu.jlu.edu.cn