

第二章 計算原理與方法

2-1 Marcus Theory

Marcus 在 1956 年首次提出 Marcus theory¹⁹，他假設定量的物理模型，來預測在兩個過渡金屬化合物之中由 donor 到 acceptor 的電子轉移的速率。然而，現今 Marcus theory 已經由電子轉移更近一步的應用到許多化學反應，例如 group-transfer reaction (e.g., proton, atom, and methyl transfer) 以及 nucleophilic substitutions。²⁰ 因此，它也提供了大體的架構來了解特殊的反應其能障(kinetic barrier)與熱力學的 driving force 之間的關係，就是說對於一般的化學反應在速率與平衡常數之間的關係有更深入的了解，此外，Marcus theory 也提供了對於化學反應能障生成的問題有更深入的了解。

一般我們在討論化學反應的時候，可以由 ΔG (free energy)、 ΔH (enthalpy) 以及 ΔS (entropy) 等數據來討論反應的可行性，但是當我們在求得這些數據時只跟起始物與產物有關，與反應路徑無關，所以無法證明反應的機構，所以如果我們想知道反應的路徑，則可以由動力學的數據來討論，例如最基本的為從起始物與過渡狀態之間的熱力學平衡來求得反應速率等。而 Marcus theory 提供了在自由能的 activation ΔG^\ddagger 以及 free energy of reaction ΔG^0 之間的定性關係，以及 reaction rate 與 reaction thermodynamics 之間的關係。而 Marcus theory

將反應所得到的活化能分為 intrinsic barrier 以及 thermodynamic contribution 兩類，其公式如下：

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \frac{1}{2}\Delta G_{rxn} + (\Delta G_{rxn})^2 / 16(\Delta G_0^\ddagger) \quad (3)$$

其中 ΔG_0^\ddagger 為 intrinsic barrier，表示反應為 thermoneutral(即當自由能等於零時)，而 ΔG^\ddagger 表 free energy of activation，為 intrinsic barrier 及反應的 reaction energy ΔG_{rxn} 一起的貢獻，對於吸熱或放熱反應皆可如下圖 2-2 來表示：

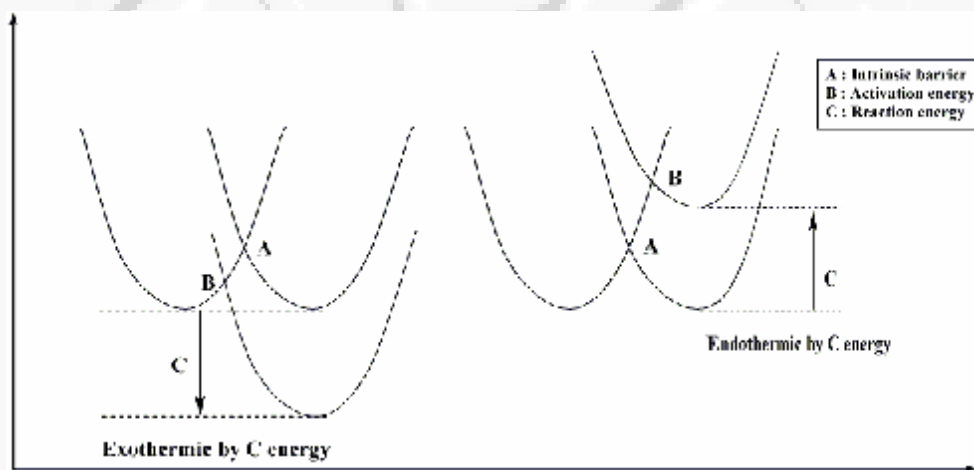


圖 2-2 左圖表放熱反應;右圖表吸熱反應。

然而，Murdoch²¹ 利用 Marcus equation 來加以推導，而發展出下列公式(5)及(6)：

$$\Delta E^\ddagger = \Delta E_0^\ddagger + \frac{1}{2}\Delta E_{rxn} + (\Delta E_{rxn})^2 / 16(\Delta E_0^\ddagger) \quad (5)$$

$$\Delta E_0^\ddagger = \frac{\Delta E^\ddagger - (1/2)\Delta E_{rxn} + \sqrt{\Delta E^\ddagger{}^2 - \Delta E^\ddagger \Delta E_{rxn}}}{2} \quad (6)$$

其中公式(6)就可以廣泛的應用在許多化學反應，例如 group-transfer

reaction 等，我們將經由電腦計算所得到的 ΔE^\ddagger (activation energy) 以及 ΔE_{rxn} (reaction energy) 代入公式(6)中，就可以得到 intrinsic barrier，即 ΔE_0^\ddagger 。

2-2 層級測試與討論

我們所使用的計算程式為 Gaussian 03 計算軟體²²，一開始我們利用較省時的 Hatree-Fock 的方法來對各反應物、過渡狀態以及產物等幾何結構做計算，其結果可做為幾何優選的初始結構，之後再利用電子密度泛函理論(Density Functional Theory)的 B3LYP 泛函數(function)來做進一步較準確的幾何優選計算，其中我們所使用的方法包含 HF/3-21G 以及 UB3LYP/6-31G(d)，同時做簡諧振動頻率的分析，以用來判斷我們所計算的結構是否為最穩定或過渡狀態的分子結構，在能量的討論上我們均將能量加上零點振動能(zero-point energy)的修正，並做 intrinsic reaction coordinate (IRC)²³ 計算來確認過渡狀態結構。最後為了得到更精確的能量，我們以更高層級的單點計算(single point calculation) UB3LYP/6-311++G(d,p)// UB3LYP/6-31G(d)，CCSD(T)/cc-pVDZ//UB3LYP/6-31G(d) 以及 G3MP2B3²⁴ 來計算能量，其中 G3MP2B3 的能量可以用下列的方程

式來表示:

$$\begin{aligned} E_0[\text{G3MP2B3}] = & E[\text{QCISD(T)/6-31G(d)}] \\ & + E[\text{MP2/G3MP2large}] \\ & - E[\text{MP2/6-31G(d)}] + \Delta E(\text{SO}) \\ & + \Delta E(\text{HLC}) + \Delta E(\text{ZPE}) \end{aligned}$$

其中， $\Delta E(\text{HLC}) = -An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta) = -0.00525 n_\alpha - 0.00019 n_\beta$

HLC 為高層次的修正項， n_α : 指 α 電子; n_β : 指 β 電子， $n_\alpha \geq n_\beta$ 。

最後我們採用 G3MP2B3 的計算能量結果是因為我們利用己烯基自由基(5-hexenyl)和甲基己烯基自由基(5-methyl-5-hexenyl radical)的系統來做不同方法的層級測試，並利用 TST 的公式來計算，當溫度為 298K 時將相對能量代入進而得到反應速率，其各層級測試的結果顯示 G3MP2B3 為與文獻上的實驗值最接近的計算層級，而其他的計算層級與實驗值有顯著的誤差，其相關的計算結果以及參數列於表 2-1。其中利用 G3MP2B3 層級的相對能量所計算的反應速率其兩個產物跟實驗值相比皆相差不到八倍，因此我們認為這一個計算層級跟實驗值相比的結果是可以被接受的，所以我們將以 G3MP2B3 層級的計算結果來做討論。

表 2-1. 己烯基自由基(1)及甲基己烯基自由基(4)在 UB3LYP/6-31G(d)、UB3LYP/6-311++G(d,p)//UB3LYP/6-31G(d)、CCSD(T)/cc-pVDZ//UB3LYP/6-31G(d)及 G3MP2B3 層級下所計算的虛頻(imaginary wavenumbers/cm⁻¹)、相對能量(activation energies/kcal mol⁻¹)以及速率常速(rate coefficients/sec⁻¹)。

	5-exo			6-endo		
	wavenumber	ΔE^\ddagger	rate ^a coefficient	wavenumber	ΔE^\ddagger	rate coefficient
己烯基自由基 (1)						
UB3LYP/6-31G(d)	447.6i	6.3	1.22×10^7	414.4i	8.8	1.14×10^5
UB3LYP/6-311++G(d,p)//UB3LYP/6-31G(d)		7.2	2.68×10^6		9.6	2.95×10^4
CCSD(T)/cc-pVDZ//UB3LYP/6-31G(d)		10.4	1.11×10^4		12.8	1.24×10^2
G3MP2B3	447.9i	8.3	3.57×10^5	414.8i	10.4	7.34×10^3
exp. ^{6(b)}			2.30×10^5			4.10×10^3
甲基己烯基自由基 (4)						
UB3LYP/6-31G(d)	483.8i	8.8	1.15×10^5	417.8i	7.7	8.63×10^5
UB3LYP/6-311++G(d,p)//UB3LYP/6-31G(d)		9.5	3.97×10^4		8.4	2.74×10^5
CCSD(T)/cc-pVDZ//UB3LYP/6-31G(d)		12.7	1.67×10^2		12.1	5.31×10^2
G3MP2B3	483.8i	9.5	3.95×10^4	417.8i	9.4	5.48×10^4
exp. ²⁵			5.30×10^3			9.00×10^3

a. All rate coefficients were calculated with TST theory and a Wigner tunneling correction.