

# Gaussian 软件在分子化学教学中的应用

郭霖\*, 丛海林, 隋坤艳, 王彦欣, 王逸凡, 张小艳, 王久兴

(青岛大学材料科学与工程学院, 青岛 266071)

**摘要:**基于计算思维,运用工具化、具象化解决问题的方法,将 Gaussian 软件用于分子化学教学。将乙烯自由基聚合中的“回头咬”、乙烯以及氯乙烯自由基聚合中的链增长过程以及自由基聚合中的活性中心自由基的结构等,直观、动态而又准确地呈现了出来,实现了部分自由基聚合过程的可视化、精确化呈现,可帮助学生更容易、更直观、更准确地理解相关问题。UHF/6-31G(d)方法计算结果表明,乙烯自由基聚合的链自由基中所有 H 原子都带部分正电荷,所有 C 原子都带部分负电荷,经过六元环过渡态进行的生成 C4 支链的“回头咬”的活化能为 115.6 kJ/mol, H 转移过程中,发生迁移的 H 的正电荷减少, H 迁入 C 的负电荷增加, H 迁出 C 的负电荷减少, H 转移后生成的仲碳自由基较之 H 转移前的伯碳自由基能量低 9.3 kJ/mol。相同水平的计算结果还表明,经七元环及五元环过渡态进行的、生成 C5 及 C3 支链的“回头咬”的活化能分别为 99.7 kJ/mol 及 150.6 kJ/mol。

**关键词:**Gaussian 软件; 分子化学; 教学; 乙烯; 自由基聚合; 回头咬; 氯乙烯; 链增长; 自由基; 结构

## 1 问题的提出

分子化学中涉及许多化学反应过程,比如自由基聚合中的链增长过程及链转移过程等,这些微观反应过程是非常抽象的,学生学习过程中,理解起来会有一定困难。如果能找到一种可将其直观、动态且准确地呈现出来的办法,无疑会大大降低学习难度,从而有利于学生更好地理解和掌握。

为此,我们在前期成功将 Director 软件用于分子化学教学<sup>[1]</sup>,实现分子化学中部分反应过程直观、动态呈现的基础上,又将 Gaussian 软件及其图形界面工具软件 GaussView 应用于分子化学教学中,进一步在直观、动态的基础上,实现了分子化学中部分重要反应过程及结构的准确呈现。

## 2 问题的解决

### 2.1 工具选择

选择 Gaussian 为计算工具<sup>[2]</sup>,并借助 GaussView 将所得计算结果直观呈现出来,制作成数据图、图片、视频或动画。

### 2.2 问题选择及解决

我们选择了分子化学教学中比较重要<sup>[3]</sup>、学生理解上容易遇到困难,且用 Gaussian 软件可以得到比较准确解决的部分问题,包括乙烯自由基聚合中的向增长链自身的链转移,即“回头咬”过程<sup>[2]</sup>,氯乙烯及乙烯单体自由基聚合中的链增长过程,以及自由基聚合中活性中心自由基的结构问题(以乙烯自由基聚合中的自由基为例)等进行尝试。

考虑到我们的工作中所处理的反应体系比较大,原子数目较多,且计算结果只是供分子化学教学使用,计算的精度对于教学够用即可,因此计算中采用了不算太贵,甚至相对比较便宜的方法及较小的基

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.03.013

收稿:2019-09-29;修回:2020-01-30;

**基金项目:**山西省普通高等学校教学改革试点课程“分子化学”项目(鲁教育字[1999]27号);山东省省级精品课程“分子化学”项目(150410030);山东省一流课程分子化学“暨青岛大学”以学为中心课程分子化学项目(RC1900004947);青岛大学研究生教育质量提升计划“计算机在化学中的应用”项目

\* 通讯联系人:郭霖

组<sup>[2]</sup>,如 UHF/6-31G(d),甚至 UHF/STO-3G。

2.2.1 乙烯自由基聚合中的“回头咬”反应 乙烯自由基聚合中发生的向聚合物链(自身)的链转移,通常被形象地称为“回头咬”。

为了能在说明问题的前提下,尽可能地减少计算量,我们借鉴了文献中的方法<sup>[4]</sup>,用特定长度的自由基来代替所有的链自由基,并将链自由基中的 C 原子数在能够充分说明问题的前提下,减少到尽可能少。

最初,限于计算能力,我们采用了 7 个 C 的碳链来近似模拟乙烯自由基聚合过程中的增长链,这样,虽然可以说明问题,但略显不足。

为了更好地呈现“回头咬”这种自由基聚合体系中,大分子活性链增长过程特有的反应行为,我们在已经大幅提高的计算能力的支撑下,将计算体系中的增长链大幅度加长,将 C 原子数目大幅增加到 20 个,也就是相当于使体系中含有 10 个重复单元。

我们选择让“回头咬”过程从偏离发生“回头咬”所需之“类六元环”构象最远,同时也是能量较低(甚至接近最低)的交叉式构象(如图 1 所示)出发。

计算发现,其仅需两次简单的、依次为通过围绕 C3-C4 键逆时针及围绕 C2-C3 键顺时针旋转约 120°实现的、能垒大约为 14kJ/mol 的构象调整(由构象 I 经 II 围绕 C3-C4 键逆时针旋转约 120°到 III,再由 III 经 IV 围绕 C2-C3 键顺时针旋转约 120°到 V,如图 1 所示),即可转变为发生“回头咬”所需的“类六元环”构象(如图 1 及表 1 所示)。该构象的能量较之起始时的交叉式构象略高,UHF/6-31G(d)水平上为高 11.3kJ/mol(如表 1 及图 2 所示)。

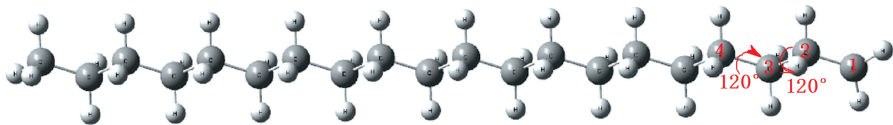


图 1 乙烯自由基聚合中发生经过六元环过渡态进行的生成 C4 短支链的“回头咬”所需的构象转变

Figure 1 Conformation change for backbiting in free radical polymerization of ethylene via six-membered ring transition state forming C4 branch

基于上述链自由基的计算结果还表明,链自由基中,所有的 H 原子都带部分正电荷,所有的 C 原子皆带部分负电荷,且有未成对电子的 C,即图 1 中的 C1,所带负电荷稍多,另外一端的伯 C(1°),即图 1 中的 C20,所带的负电荷则最多。链转移过程中,迁移中的 H,以及发生 H 转移所涉及的两个 C 原子,即图 1 中的 C1 与 C5,的 Mulliken 电荷都会发生较为明显的变化,其中,发生迁移的 H 的正电荷会减少,得到 H 的 C,即图 1 中的 C1,的负电荷会增加,而失去 H 的 C,即图 1 中的 C5,的负电荷则会减少,且这种变化会在形成过渡态时达到峰值,然后回落。计算表明,通过“类六元环”构象(V)及六元环过渡态(VI)进行的,生成链自由基 VII、进而导致生成 C4 短支链的“回头咬”的活化能为 115.6kJ/mol,而由开始的交叉式构象向发生“回头咬”所需要之“类六元环”构象的两步构象转换的能垒则皆仅为 14kJ/mol(由构象 I 经 II 到 III 时为 14.0kJ/mol,由 III 经 IV 到 V 时为 14.1kJ/mol)。链转移(“回头咬”)后生成的仲碳(2°)自由基(VII),较之链转移前的“类六元环”构象的伯碳(1°)自由基(V),具有更低的能量,6-31G(d)水平上低 9.3kJ/mol。

上述过程及结论已为 IRC(UHF/STO-3G 计算水平)计算结果所验证(如图 3 所示)。且 IRC 计算结果可借助 GaussView 生成 gif 动画或视频,从而可以将“回头咬”过程,准确、直观、动态地呈现出来,帮助老师讲授及学生理解。

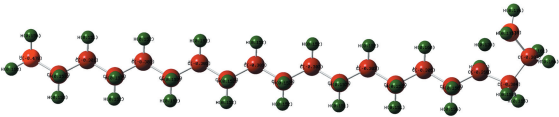
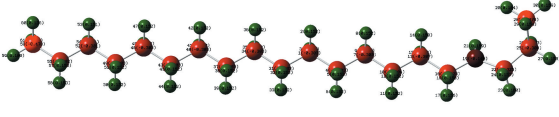
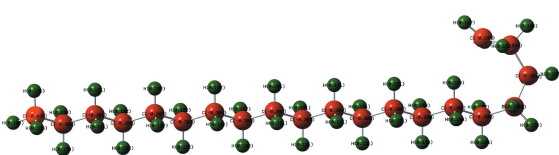
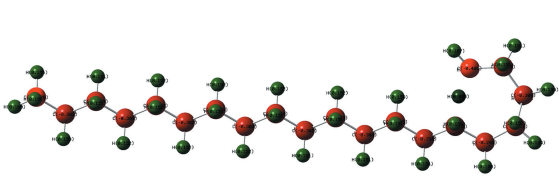
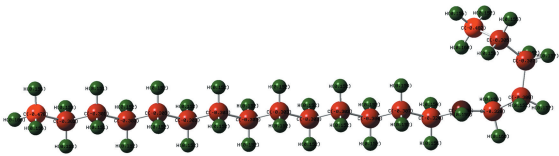
我们还用相同方法,在相同计算水平 UHF/6-31G(d)上,分别进行了通过七元环过渡态及五元环过渡态进行“回头咬”、生成 C5 及 C3 短支链过程的计算。结果表明,其活化能分别为 99.7kJ/mol 及 150.6kJ/mol,从而可以向学生解释乙烯自由基聚合所得高压聚乙烯(HPPE)中的 C5 及 C3 短支链的生成,并可因而进一步提出问题“为什么通过七元环过渡态进行的、生成 C5 短支链的‘回头咬’的活化能,低

于通过六元环过渡态进行的生成 C4 短支链的‘回头咬’的,但 C5 短支链却不是 HPPE 中最多的短支链<sup>[5]</sup>”让学生思考,从而可进一步引出影响链转移反应的除活化能之外的另外一个重要因素——频率因子的相关话题。

部分计算结果见表 1、图 2、图 3。

表 1 乙烯自由基聚合中与“回头咬”相关的驻点及其能量

| Table 1 Geometry and energy of stationary points related to the backbiting in free radical polymerization of ethylene |                                                                        |      |                                             |                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 构象/<br>驻点<br>编号                                                                                                       | 驻点类型                                                                   | 驻点结构 | 驻点能量<br>(HF/6-31G(d))<br>(Hartree/Particle) | 与前一驻点间(或<br>与指定驻点间)<br>的能量差(kJ/mol)<br>(能垒或活化能) |
| I                                                                                                                     | 稳定构象 1<br>(交叉式)                                                        |      | -780.608886                                 |                                                 |
| II                                                                                                                    | 不稳定构象 1<br>(部分重叠式)                                                     |      | -780.603543                                 | 14.0280465                                      |
| III                                                                                                                   | 稳定构象 2<br>(交叉+旁式)                                                      |      | -780.607052                                 | 与 I 的能量差为<br>4.815167                           |
| IV                                                                                                                    | 不稳定构象 2<br>(部分重叠式)                                                     |      | -780.601675                                 | 14.1173135<br>(与 I 的能量差为<br>18.9324805)         |
| V                                                                                                                     | 稳定构象 3<br>(“回头咬”的<br>“类六元环”反应物)                                        |      | -780.604571                                 | 与 I 的能量差为<br>11.3290325                         |
| VI                                                                                                                    | 过渡态 1<br>(“回头咬”的<br>六元环过渡态)                                            |      | -780.560554                                 | 115.5666335                                     |
| VII                                                                                                                   | 稳定构象 4<br>(经过六元环过渡态<br>进行“回头咬”<br>的产物)                                 |      | -780.608132                                 | 较之(其反应物)<br>V 能量低<br>9.3494055                  |
| VIII                                                                                                                  | 稳定构象 5<br>(旁式构象的链自由基)                                                  |      | -780.593801                                 | 与 I 的能量差为<br>39.601142                          |
| IX                                                                                                                    | 稳定构象 6<br>(“回头咬”的<br>“类五元环”反应物)<br>(由构象 1 围绕 C2-C3 键逆<br>时针旋转约 120°得到) |      | -780.608075                                 | 较之 V 能量低<br>9.199752                            |

| 续表 1            |                                                                                                                           |                                                                                    |                                             |                                                 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 构象/<br>驻点<br>编号 | 驻点类型                                                                                                                      | 驻点结构                                                                               | 驻点能量<br>(HF/6-31G(d))<br>(Hartree/Particle) | 与前一驻点间(或<br>与指定驻点间)<br>的能量差(kJ/mol)<br>(能垒或活化能) |
| X               | 过渡态 2<br>(“回头咬”<br>的五元环过渡态)                                                                                               |   | -780.550711                                 | 150.609182                                      |
| XI              | 稳定构象<br>(通过五元环过渡态<br>进行“回头咬”<br>的产物)                                                                                      |   | -780.611645                                 | 较之(其反应物)<br>IX 能量低<br>9.373035                  |
| XII             | 稳定构象 7 (“回头咬”<br>的“类七元环”反应物)<br>(由构象 1 依次围绕 C4-C5<br>键逆时针旋转约 90°、<br>围绕 C3-C4 键顺时针<br>旋转约 120°、围绕 C2-C3<br>键逆时针旋转约 90°得到) |   | -780.599331                                 |                                                 |
| XIII            | 过渡态 3<br>(“回头咬”<br>的七元环过渡态)                                                                                               |   | -780.561339                                 | 99.747996                                       |
| XIV             | 稳定构象(通过七元环<br>过渡态进行“回头咬”<br>的产物)                                                                                          |  | -780.602801                                 | 较之(其反应物)<br>XII 能量低<br>9.110485                 |

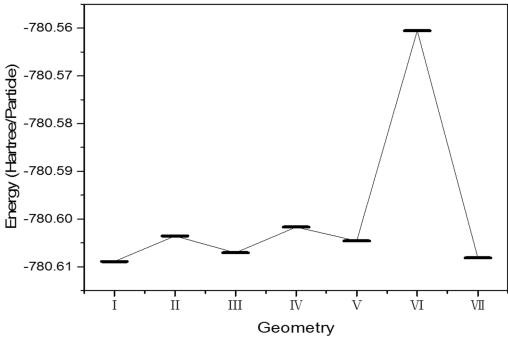


图 2 构象转变及通过六元环过渡态进行“回头咬”过程的能量变化

Figure 2 Energy change along the “backbiting” via six-membered ring transition state and the conformation transfer before that

2.2.2 乙烯及氯乙烯自由基聚合中的链增长反应 用同样的方法,我们分别进行了氯乙烯及乙烯自由

基聚合链增长反应的相关计算,以便于学生学习和理解相关反应过程。

结果如图 4、图 5、图 6 所示：

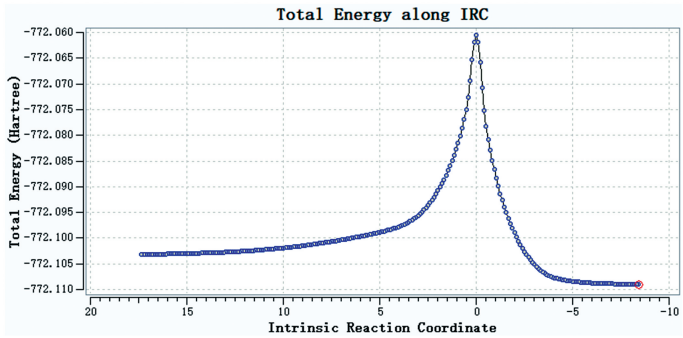


图 3 乙烯聚合中通过六元环过渡态进行“回头咬”过程的能量变化

Figure 3 Total energy along IRC of the backbiting via six-membered ring transition state in polymerization of ethylene

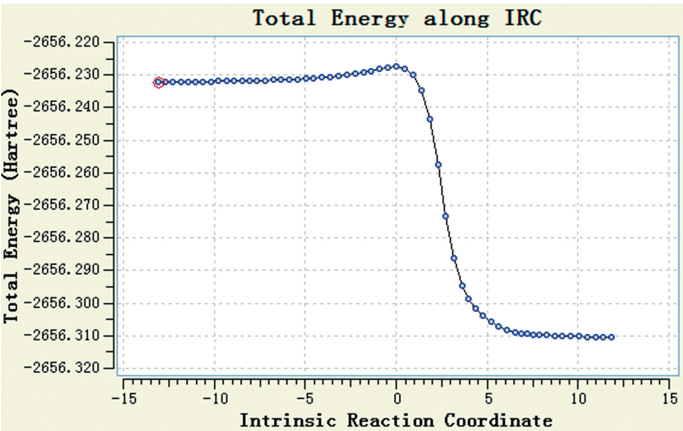


图 4 氯乙烯自由基聚合链增长过程的能量变化

Figure 4 Total energy along IRC of polymerization of ethylene

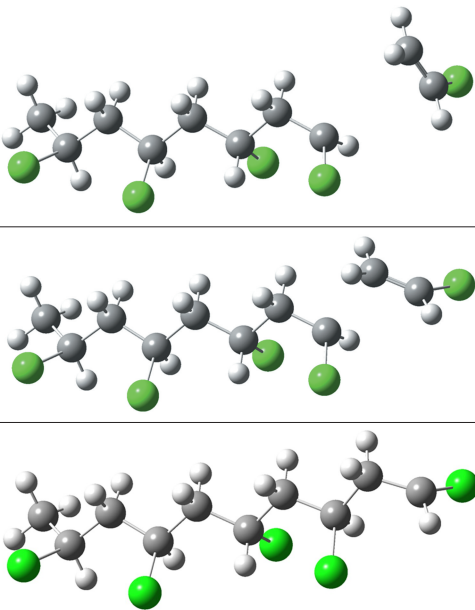


图 5 氯乙烯自由基聚合中链增长反应的计算结果截屏

Figure 5 Screenshot of calculation result of propagation in free radical polymerization of vinyl chloride

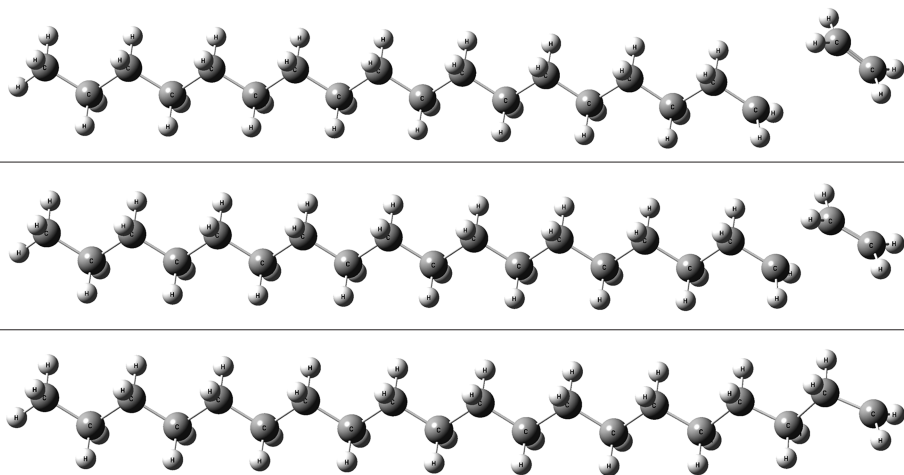


图 6 乙烯自由基聚合中链增长反应的计算结果截屏

Figure 6 Screenshot of calculation result of propagation in free radical polymerization of ethylene

2.2.3 乙烯自由基聚合中链自由基的结构 用同样的方法,我们还进行了乙烯自由基聚合中链自由基的多个不同构象的相关计算,得到了该类自由基的结构及电荷分布,便于学生藉此观察和理解链自由基所具有的、近乎平面的结构(见图 7),以及理解适度的吸电子取代基有利于自由基的稳定等问题。

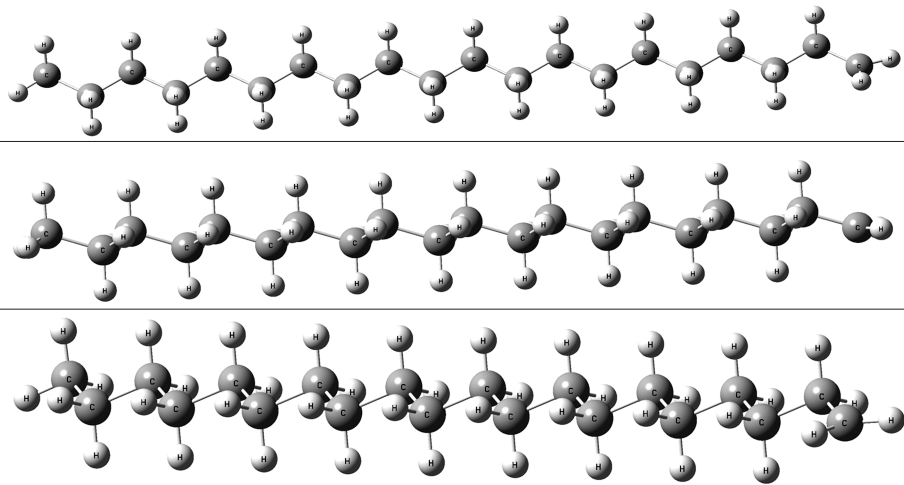


图 7 乙烯自由基聚合中链自由基结构的计算结果截屏

Figure 7 Screenshot of calculation result of geometry of chain radical in free radical polymerization of ethylene

计算结果表明,交叉式构象(表 1 中的 I)较之有较多旁式或重叠式结构的构象(表 1 中的 II-V, VIII, IX, XII)能量更低。

### 3 结论

将 Gaussian 软件、计算思维及工具化、具象化解决问题的方法,引入到了高分子化学教学中,通过量子化学计算及计算结果的动画呈现,实现了乙烯自由基聚合中的“回头咬”、氯乙烯以及乙烯自由基聚合中的链增长过程,以及自由基聚合中活性中心自由基的结构等高分子化学教学中的重要聚合反应过程及结构等抽象问题的可视化、精确化动态呈现,将抽象的微观反应过程,直观、动态、准确地呈现了出来,降低了学生学习的难度,可帮助教师更好地讲授以及学生更好地学习,提高教学效率,并且将利用计算机解

决高分子化学相关问题的意识、知识传递给学生,使之在遇到相关或类似问题时,也能够“想到”用计算机等现代工具来解决,并“知道”可用何种软件来解决。

## 参考文献:

- [1] 郭霖. 计算机与应用化学, 2001, 18(5/6): 596.
- [2] Foresman B. J, Frisch A. Exploring Chemistry with electronic structure methods, 2<sup>nd</sup> Ed. 1996
- [3] 潘祖仁主编. 高分子化学(第五版). 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [4] Toh J. S-S., Huang D. M., Lovell P. A., Gilbert R. G.. Polymer, 42, 2001: 1915~1920
- [5] Odian G. Principles of Polymerization. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

# Application of Gaussian Software in Teaching of Polymer Chemistry

GUO Lin\*, CONG Hai-lin, SUI Kun-yan, WANG Yan-xin, WANG Yi-fan,  
ZHANG Xiao-yan, WANG Jiu-xing

(College of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Based on computational thinking and tooling and concrete problem-solving method, the Gaussian software was used in the teaching of polymer chemistry to present directly, accurately and animatedly the process of back biting in free radical polymerization of ethylene, the propagation in free radical polymerization of vinyl chloride and of ethylene, and the structure of the chain radical in free radical polymerization of ethylene. And this make them visible and vivid, and can be understood easier and more accurately by the students. With UHF/6-31G(d), it is found that all the H atoms in the chain radical in free radical polymerization of ethylene have partial positive charge, while all the C atoms have partial negative charge, and the activation energy of the process of back biting via six-membered ring transition state forming C4 branch is 115.6 kJ/mol. It is also found that during the transfer of H atom in the above back biting process, the positive charge of the transferring H atom is decreased, the negative charge of the C atom that the H atom is transferring to is increased, and the negative charge of the C atom that the H atom is transferring from is decreased, and the energy of the 2° radical formed being 9.3 kJ/mol less. The calculations also show that back biting via seven-membered ring and five-membered ring transition state forming C5 and C3 branch, respectively, having activation energy of 99.7 kJ/mol and 150.6 kJ/mol.

**Key words:** Gaussian software; *Polymer Chemistry*; Teaching; Ethylene; Free radical polymerization; Back biting; Vinyl chloride; Propagation; Free radical; Structure