

· 研究简报 ·

环键角优化方案

云逢存 赖旭昊

(化学系)

摘 要

为了确定和描述平面五和六员环分子的几何,本文提出键长采用对应的标准键长,环键角用多重黄金分割技巧优化到该键角与对应的标准键角间的残差平方和最小。用该法计算了呋喃、吡咯和香豆素的环内键角,计算结果与实验值很接近。

关键词 环键角,呋喃,吡咯,香豆素

1 引言

对有机分子进行量子化学计算目前通常采用标准几何模型^[1],或以其为初值再进行优化。标准几何模型方法只适用于开环分子或无应力的环状化合物,对于环状化合物,因组成几何构型的因素之一的环键角存在内角和为常数的关系,不能由标准键角来描述其键角。因此有必要研究闭环分子几何构型中键角的描述和确定方法。本文提出了有机分子中普遍存在的平面五、六员环分子键角的描述和确定方案。它是以标准键长作为分子的闭环条件,以标准键角为基础,用各个环键角与标准键角的残差平方和作为目标函数,并用多重嵌套黄金分割法进行环键角的优化,当残差平方和最小时,所得环键角即较具实际意义的环键角。

2 平面五员环的优化方案

2.1 几何关系 平面五员环分子的几何关系即平面五边形。如呋喃环写成五边形并加上编号如右式。

记各个环键角为 A_i ,标准键角为 S_i ($i=1, 2, 3, 4, 5$),则有目标函数和环键角的内角和关系:



$$F = \sum_{i=1}^5 (A_i - S_i)^2 \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^5 A_i = 540 \quad (2)$$

对于五员环,在键长固定的条件下应优化的变量只有两个。为了最大程度地减小环张力,每个键角的取值应为钝角。为满足闭环条件,两个环键角的取值范围必须由各键长来确定。

2.1.1 $\phi_1 \in (90^\circ, \phi_{1,\max})$ 中 $\phi_{1,\max}$ 的确定。如图1a坐标所示, $\phi_{1,\max}$ 可以通过

设定2个环键角为90°求出。

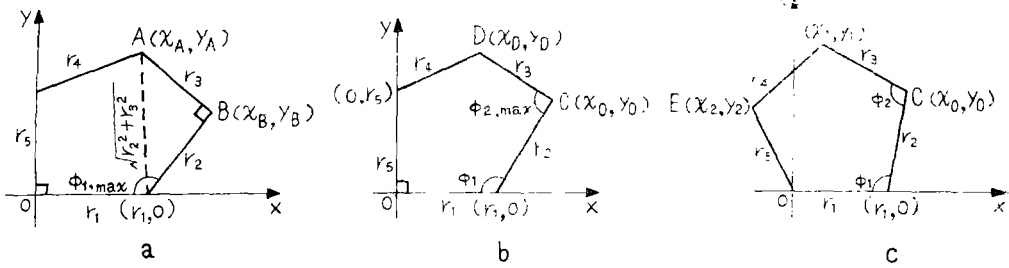


图1 求各环键角表达式示意图

Fig.1 Schemes for definition of ring-bond-angle expressions

a. $\phi_{1,max}$ 的确定, b. $\phi_{2,max}$ 的确定, c. 求各环键角表达式示意图

图1a中 $A(x_A, y_A)$ 是以 (r_1, O) 为圆心、 $\sqrt{r_2^2 + r_3^2}$ 为半径的圆与以 (O, r_5) 为圆心、 r_4 为半径的圆的交点中 y 值较大者。 $B(x_B, y_B)$ 是以 $A(x_A, y_A)$ 为圆心、 r_3 为半径的圆与以 (r_1, O) 为圆心、 r_2 为半径的圆的交点中 x 值较大者。于是有：

$$\phi_{1,max} = 180 - \text{tg}^{-1} \frac{y_B}{x_B - r_1} \tag{3}$$

2.1.2 $\phi_2 \in (90^\circ, \phi_{2,max})$ 中 $\phi_{2,max}$ 的确定。当 ϕ_1 在 $(90^\circ, \phi_{1,max})$ 取一定值后，只需再设定一个环键角，即可求出 $\phi_{2,max}$ 。

由图1b得C点坐标 (x_0, y_0)

$$\begin{cases} x_0 = r_1 + r_2 \cos(180 - \phi_1) \\ y_0 = r_2 \sin(180 - \phi_1) \end{cases} \tag{4}$$

$D(x_D, y_D)$ 是以 $C(x_0, y_0)$ 为圆心、 r_3 为半径的圆与以 (O, r_5) 为圆心、 r_4 为半径的圆的交点中 y 值较大者。经坐标旋转、平移变换处理，可求出 $\phi_{2,max}$ 为

$$\phi_{2,max} = 180 - \text{tg}^{-1} \frac{(r_1 - x_D) \sin(180 - \phi_1) + y_D \cos(180 - \phi_1)}{(x_D - r_1) \cos(180 - \phi_1) + y_D \sin(180 - \phi_1)} \tag{5}$$

2.1.3 环内各键角的表达式。当取有意义的 ϕ_1, ϕ_2 时按图1c坐标关系求出环合点E (x_2, y_2) 的坐标后经推导得出各环键角的表达式如下：

$$A_1 = \text{tg}^{-1} \frac{y_2}{x_2} \quad \left(-\frac{\pi}{2} \leq A_1 \leq \frac{\pi}{2} \right)$$

$$A_2 = \phi_1$$

$$A_3 = \phi_2$$

$$A_5 = \cos^{-1} \frac{x_1^2 + y_1^2 - r_4^2 - r_5^2}{2r_4 r_5} \quad (0 < A_5 < \pi)$$

$$A_4 = 540 - \sum_{i=1}^5 A_i \quad (i \neq 4)$$

2.2 优化方法 由于五员环的两个键角变量 ϕ_1, ϕ_2 不是完全独立的， ϕ_2 的取值范围是 ϕ_1 的函数，常用的多变量静、动态有约束优化方法，如单纯形法、变尺度法等都不能解

决这个问题。本文将单因素的黄金分割法扩展为多重嵌套黄金分割法进行计算, 设定外层优化变量 ϕ_1 取值范围为 $90^\circ \sim \phi_{1,\max}$, 内层优化变量 ϕ_2 取值范围为 $90^\circ \sim \phi_{2,\max}$ 。

3 平面六员环键角优化方案

与平面五员环类似, 求出六员环优化的3个键角变量 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 的取值范围后, 可导出各环键角的表达式。采用三重嵌套黄金分割法进行优化。

4 应用结果

按上述方案, 用BASIC语言编写程序, 程序中只需输入标准键长与标准键角。无需事先考虑几何对称性。在Apple II机上对呋喃、吡咯及香豆素的环内键角分别按图2有关化合物的原子编号(也代表环内键角)进行优化计算, 所得结果连同实验值及标准值列于表1中。

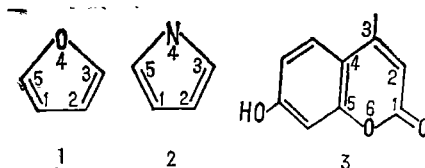


图2 化合物的原子及键角编号

Fig.2 Numbers of atoms and bond angles of compounds

1. 呋喃, 2. 吡咯, 3. 香豆素

表1 呋喃、吡咯和香豆素环内键角优化结果

Tab.1 Optimization results of ring bond angles for furan, pyrrole and coumarin

化合物	编号	环键角		
		计算值	实验值	标准值
呋喃	1	105.28	106	120
	2	105.28	106	120
	3	111.91	110.7	120
	4	105.59	106.6	109.47
	5	111.91	110.7	120
吡咯	1	106.3	107.45	120
	2	106.3	107.45	120
	3	111.46	108.08	120
	4	106.4	108.9	109.47
	5	111.46	108.08	120
香豆素	1	124.03		120
	2	119.54		120
	3	117.31		120
	4	119.57		120
	5	123.87		120
	6	115.65		109.47

由表 1 可见，结果如实地反映了分子几何构型的对称性，呋喃、吡咯环内键角的计算值与实验值十分接近。香豆素环内键角没有实验数据可资比较，用优化结果为几何构型进行量化计算，所得结果能解释有关实验事实。表明本方案在实用中是可行的。

参 考 文 献

- [1] Pople J A 等著 (江元生译)，分子轨道近似方法，科学出版社，1976，115

A Method for Optimization of Ring Bond Angles

Yun Fengcun Lai Xuhao*

Abstract

In order to define and describe the geometries of planar pentatomic and hexadydic ring molecules, the paper suggests a method, in which the corresponding standard bond lengths were used for calculation of the ring bond angles by optimization with the multi-golden section technique to minimize the sum of squares of the residuals between them and the corresponding standard bond angles. The method was applied to the calculation of the ring bond angles of furan, pyrrole, and coumarin. The calculated results are in good agreement with the experimental data.

Keywords ring bond angle, furan, pyrrole, coumarin

* Department of Chemistry