

香榧酯分子及晶体结构、热力学和电子性质的理论研究

杜洪臣¹, 郇伟伟², 潘荣凯¹, 李洁², 刘彬², 李梦忍², 马湛², 冯丽娟¹,
刘军¹, 孟令成¹, 刘海舰¹, 邢仁卫¹, 董希青¹, 孙超¹, 李春霞¹, 王恒全¹

(1. 潍坊科技学院 山东省海洋精细化工绿色化高值化工程技术研究中心, 潍坊 262700;
2. 浙江农林大学 化学与材料工程学院 浙江省林业生物质化学利用重点实验室, 杭州 311300)

摘要: 香榧子假种皮中含有丰富的活性物质, 挥发油、萜类、黄酮类等物质. 香榧酯作为一种二萜类物质, 具有抗氧化活性、抗病毒作用. 本文采用量子化学计算方法对香榧酯的分子及晶体结构进行研究, 得到其微观结构参数、红外光谱、晶胞参数. 根据统计热力学原理, 计算了标题物的标准热力学函数, 包括摩尔热容($C_{p,m}^{\circ}$)、摩尔熵(S_m°)和摩尔焓(H_m°). 在DFT优化分子结构的基础上, 采用力场方法得到香榧酯的最可能堆积方式属于 $P21$ 空间群, 进一步采用DFT GGA-RPBE方法优化其晶体结构, 并计算能带结构和态密度, 发现其带隙较宽(3.324 eV), 表明其具有较好的稳定性. 在Fermi能级附近, 香榧酯晶体中的导带主要来自于O原子和C原子的 $2p$ 轨道的贡献, 而价带主要来自于H原子的 s 轨道.

关键词: 香榧酯; 分子结构; 晶体结构; 理论研究

中图分类号: O641.3 文献标志码: A DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.021007

Theoretical study on the molecular and crystal structures, thermal and electronic properties of torreyagrindate

DU Hong-Chen¹, HUAN Wei-Wei², PAN Rong-Kai¹, LI Jie², LIU Bin², LI Meng-Ren²,
MA Zhan², FENG Li-Juan¹, LIU Jun¹, MENG Ling-Cheng¹, LIU Hai-Jian¹,
XING Ren-Wei¹, DONG Xi-Qing¹, SUN Chao¹, LI Chun-Xia¹, WANG Heng-Quan¹

(1. Shandong Engineering Research Center of Green and High-Value Marine Fine Chemical, Weifang University of Science and Technology, Weifang 262700, China; 2. College of Chemistry & Materials Engineering Zhejiang Key Laboratory of Chemical Utilization of Forestry Biomass, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: The aril of *Torreya grandis* contains abundant active substances, such as volatile oil, terpenoids, flavonoids, etc. Torreyagrindate, as a diterpenoid compound, has antioxidant activity and antiviral effects. In this paper, the molecular and crystal structures of torreyagrindate were studied using quantum chemical calculations to obtain their microstructural parameters, infrared spectra and unit cell parameters. On the basis of the principle of statistical thermodynamics, the standard molar heat capacity, entropy, and enthalpy from 200 to 800 K were evaluated. The force field method was used to predict the possible crystal structure based on the molecular structure and the resulted crystal structure has the $P21$ space group and was further refined by density functional theory (DFT). The band gap of the crystal is large (3.324 eV), which indicates that torreyagrindate is relatively stable. The conduction bands in the crystal of torreyagrindate are mainly from the contribution of $2p$ orbitals of O and C atoms, while the valence bands are mainly from the s orbitals of H atoms.

收稿日期: 2023-06-08

基金项目: 浙江省“三农六方”科技协作计划(200211SNLF0008); 潍坊科技学院高层次人才启动项目(KJRC2022006, KJRC2022005, KJRC2019014); 2021年度浙江省重点研发计划项目(2021C02013), 潍坊市科技发展计划项目(2022GX035, 2022GX033); 浙江省“三农九方”科技协作计划(2022SNJF059)

作者简介: 杜洪臣(1981—), 副教授, 博士, 主要从事应用量子化学研究. E-mail: duhongchen123@126.com

通信作者: 郇伟伟. E-mail: vivid96@aliyun.com

Key words: Torreyagradata; Molecular structure; Crystal structure; Theoretical study

1 引言

作为药食两用的植物资源,香榧在我国拥有几千年的应用历史,其外层包裹着一层肉质化假种皮,约占鲜重的50%~60%,产量巨大,但是在加工过程中香榧假种皮常常被丢弃,尚未得到有效的开发利用,同时也对环境造成一定的污染,香榧假种皮廉价易得,资源丰富.香榧(*Torreyagrandis*)是红豆杉科榧树属植物,主要生长于我国南方丘陵地区,江苏南部、浙江、福建北部、江西西北部、安徽南部、湖南西南部及贵州松桃等地,为我国特有树种,常见于海拔1400米以下区域.其果实口感极佳,且各部位均具有良好的生物活性和药用价值,在预防动脉粥样硬化、抗肿瘤、抗菌等方面能起到一定作用,常被制成干果类食品,在油料、保健食品等领域均有应用.香榧种子具有驱虫杀虫的功效,在2020年被《中国药典》收录,认为其具有杀虫消积、润肺止咳和润燥通便的功效,现代药理学研究发现其具有抗菌、驱虫、镇咳、抗病毒和抗肿瘤作用,此外香榧叶提取物被报道具有抗疲劳和抗氧化作用^[1].

1985年,何关福等人在香榧叶中分离得到一种新二萜型结晶化合物,利用紫外吸收光谱、红外吸收光谱证实其为香榧酯^[2],2004年,易杨华等人证实香榧酯具有抗爱滋病毒活性,为研究开发新的抗爱滋病毒药物提供了先导化合物,对开发利用我国的药用植物资源具有重要价值^[3].

此后,有关香榧酯的文献报道较少,因此,本文基于量子化学计算,对香榧酯的分子及晶体结构及性质进行理论计算,从量子化学计算角度对香榧酯的微观结构参数(键长、键角、二面角)、热力学性质、红外光谱、前线轨道分布情况、晶体空间群晶胞参数、能带结构、态密度等方面进行了研究,为进一步开发利用香榧酯提供理论参考.

2 计算方法

所有计算工作均采用 Gaussian 03 程序包完成^[4],采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法^[5,6],基组选择 6-311g(d,p),所有的能量都考虑了零点能校正.振动分析结果无虚频,说明它们对应于势能面上的稳定构型.根据统计热力学原理和

振动分析结果,计算热力学函数,如标准恒压摩尔热容($C_{p,m}^{\circ}$)、标准摩尔熵(S_m°)和标准摩尔焓(H_m°).

采用 Dreiding 力场优化其结构所得结果与密度泛函理论一致,表明该力场对此类物质是合适的.因此,采用了分子力学方法和 Compass 力场,在七种最可几空间群中分别搜索最可能的分子堆积方式,按最低能量标准筛选得到香榧酯的晶体结构,进一步利用 Dmol3 模块中的 DFT-GGA-RPBE 方法对其进行优化,并计算其能带结构及态密度.

3 结果与讨论

3.1 分子几何构型

图1为在密度泛函方法 B3LYP/6-311g(d,p)水平下优化得到的分子结构示意图,表1为计算得到的各化学键键长数值,从表1中可以看出,计算值与实验值较接近,在香榧酯分子中羰基 C=O 键长计算值为 1.207 Å, C-C 单键键长 1.5 Å, O-H 键键长值为 1.0 Å 左右,均与文献值接近^[7],表明我们采用的计算方法是准确可信的.以下结果都是基于此方法得到的.表2为计算所得键角数值,从中可以看出,键角值位于 110-120°之间,也与文献值相近,表3为二面角数值,从表中可以看出,香榧酯分子中苯环 C 原子处于同一平面,这与事实相符,从而进一步验证了计算方法的准确性.

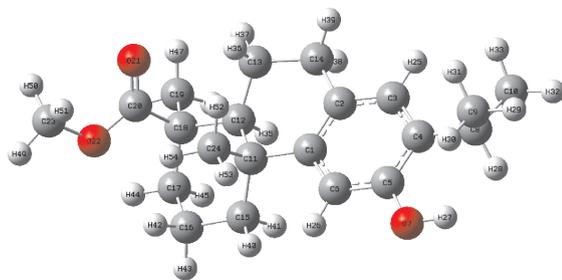


图1 密度泛函 B3LYP/6-311G(D,P)水平下优化得到的香榧酯分子结构图

Fig.1 The optimized molecular structure of torreyagradata under B3LYP/6-311G(d,p) level

3.2 红外光谱及热力学性质

利用密度泛函理论 DFT/B3LYP 方法,在 6-311G(d,p)基组水平下优化了香榧酯几何结构,并

表 1 香榧酯分子中化学键键长值(单位: Å)

Table 1 The bond lengths of torreyagradata

化学键	键长(Å)	化学键	键长(Å)	化学键	键长(Å)	化学键	键长(Å)
C(1) - C(2)	1.404	C(8) - C(10)	1.534	C(13) - C(14)	1.529	C(18) - C(19)	1.551
C(1) - C(6)	1.4	C(8) - H(28)	1.102	C(13) - H(36)	1.091	C(18) - C(20)	1.535
C(1) - C(11)	1.544	C(9) - H(29)	1.094	C(13) - H(37)	1.091	C(19) - H(46)	1.093
C(2) - C(3)	1.399	C(9) - H(30)	1.093	C(14) - H(38)	1.099	C(19) - H(47)	1.089
C(2) - C(14)	1.515	C(9) - H(31)	1.093	C(14) - H(39)	1.095	C(19) - H(48)	1.094
C(3) - C(4)	1.393	C(10) - H(32)	1.093	C(15) - C(16)	1.532	C(20) - O(21)	1.207
C(3) - H(25)	1.085	C(10) - H(33)	1.093	C(15) - H(40)	1.093	C(20) - O(22)	1.353
C(4) - C(5)	1.406	C(10) - H(34)	1.093	C(15) - H(41)	1.097	O(22) - C(23)	1.439
C(4) - C(8)	1.524	C(11) - C(12)	1.567	C(16) - C(17)	1.529	C(23) - H(49)	1.088
C(5) - C(6)	1.389	C(11) - C(15)	1.553	C(16) - H(42)	1.093	C(23) - H(50)	1.091
C(5) - O(7)	1.374	C(11) - C(24)	1.55	C(16) - H(43)	1.095	C(23) - H(51)	1.091
C(6) - H(26)	1.082	C(12) - C(13)	1.536	C(17) - C(18)	1.547	C(24) - H(52)	1.091
O(7) - H(27)	0.962	C(12) - C(18)	1.57	C(17) - H(44)	1.092	C(24) - H(53)	1.093
C(8) - C(9)	1.544	C(12) - H(35)	1.101	C(17) - H(45)	1.097	C(24) - H(54)	1.091

表 2 键角数值(单位:°)

Table 2 The bond angles (in deg.) of torreyagradata

原子编号	键角	原子编号	键角	原子编号	键角
C(2) - C(1) - C(6)	117.896	C(2) - C(14) - C(13)	113.196	C(8) - C(9) - H(31)	110.118
C(2) - C(1) - C(11)	122.635	C(2) - C(14) - H(38)	108.944	H(29) - C(9) - H(30)	108.206
C(6) - C(1) - C(11)	119.423	C(2) - C(14) - H(39)	109.539	H(29) - C(9) - H(31)	108.177
C(1) - C(2) - C(3)	119.089	C(13) - C(14) - H(38)	108.87	H(30) - C(9) - H(31)	107.463
C(1) - C(2) - C(14)	122.22	C(13) - C(14) - H(39)	110.124	C(8) - C(10) - H(32)	110.032
C(3) - C(2) - C(14)	118.684	H(38) - C(14) - H(39)	105.899	C(8) - C(10) - H(33)	111.549
C(2) - C(3) - C(4)	123.603	C(11) - C(15) - C(16)	113.239	C(8) - C(10) - H(34)	111.511
C(2) - C(3) - H(25)	117.526	C(11) - C(15) - H(40)	110.253	H(32) - C(10) - H(33)	107.266
C(4) - C(3) - H(25)	118.872	C(11) - C(15) - H(41)	108.308	H(32) - C(10) - H(34)	108.198
C(3) - C(4) - C(5)	116.458	C(16) - C(15) - H(40)	109.035	H(33) - C(10) - H(34)	108.126
C(3) - C(4) - C(8)	123.032	C(16) - C(15) - H(41)	109.361	C(1) - C(11) - C(12)	109.188
C(5) - C(4) - C(8)	120.473	H(40) - C(15) - H(41)	106.413	C(1) - C(11) - C(15)	110.186
C(4) - C(5) - C(6)	120.855	C(15) - C(16) - C(17)	111.897	C(1) - C(11) - C(24)	107.049
C(4) - C(5) - O(7)	122.814	C(15) - C(16) - H(42)	110.514	C(12) - C(11) - C(15)	107.767
C(6) - C(5) - O(7)	116.327	C(15) - C(16) - H(43)	109.145	C(12) - C(11) - C(24)	113.23
C(1) - C(6) - C(5)	122.096	C(17) - C(16) - H(42)	109.812	C(15) - C(11) - C(24)	109.418
C(1) - C(6) - H(26)	121.301	C(17) - C(16) - H(43)	109.191	C(11) - C(12) - C(13)	110.919
C(5) - C(6) - H(26)	116.603	H(42) - C(16) - H(43)	106.104	C(11) - C(12) - C(18)	114.802
C(5) - O(7) - H(27)	109.508	C(16) - C(17) - C(18)	114.625	C(11) - C(12) - H(35)	104.742
C(4) - C(8) - C(9)	110.977	C(16) - C(17) - H(44)	110.435	C(13) - C(12) - C(18)	116.289
C(4) - C(8) - C(10)	114.108	C(16) - C(17) - H(45)	108.554	C(13) - C(12) - H(35)	105.944
C(4) - C(8) - H(28)	107.582	C(18) - C(17) - H(44)	109.663	C(18) - C(12) - H(35)	102.655
C(9) - C(8) - C(10)	110.63	C(18) - C(17) - H(45)	106.558	C(12) - C(13) - C(14)	109.277
C(9) - C(8) - H(28)	107.573	H(44) - C(17) - H(45)	106.626	C(12) - C(13) - H(36)	110.637
C(10) - C(8) - H(28)	105.575	C(12) - C(18) - C(17)	108.562	C(12) - C(13) - H(37)	111.029
C(8) - C(9) - H(29)	111.026	C(12) - C(18) - C(19)	109.886	C(14) - C(13) - H(36)	110.785
C(8) - C(9) - H(30)	111.712	C(12) - C(18) - C(20)	112.26	C(14) - C(13) - H(37)	109.165

表3 二面角数值($^{\circ}$)

Table 3 The dihedral angles (in deg.) of torreyagrandate

原子编号	二面角	原子编号	二面角	原子编号	二面角
C(6) - C(1) - C(2) - C(3)	0.719	C(1) - C(11) - C(24) - H(52)	62.908	O(7) - C(5) - C(6) - C(1)	179.317
C(6) - C(1) - C(2) - C(14)	179.7	C(1) - C(11) - C(24) - H(53)	-56.048	O(7) - C(5) - C(6) - H(26)	-0.476
C(11) - C(1) - C(2) - C(3)	178.238	C(1) - C(11) - C(24) - H(54)	-175.276	C(4) - C(5) - O(7) - H(27)	-7.646
C(11) - C(1) - C(2) - C(14)	-2.781	C(12) - C(11) - C(24) - H(52)	-57.472	C(6) - C(5) - O(7) - H(27)	173.02
C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	-0.518	C(12) - C(11) - C(24) - H(53)	-176.428	C(4) - C(8) - C(9) - H(29)	175.544
C(2) - C(1) - C(6) - H(26)	179.265	C(12) - C(11) - C(24) - H(54)	64.343	C(4) - C(8) - C(9) - H(30)	54.658
C(11) - C(1) - C(6) - C(5)	-178.12	C(15) - C(11) - C(24) - H(52)	-177.698	C(4) - C(8) - C(9) - H(31)	-64.673
C(11) - C(1) - C(6) - H(26)	1.663	C(15) - C(11) - C(24) - H(53)	63.346	C(10) - C(8) - C(9) - H(29)	-56.738
C(2) - C(1) - C(11) - C(12)	19.402	C(15) - C(11) - C(24) - H(54)	-55.883	C(10) - C(8) - C(9) - H(30)	-177.624
C(2) - C(1) - C(11) - C(15)	137.579	C(11) - C(12) - C(13) - C(14)	66.039	C(10) - C(8) - C(9) - H(31)	63.044
C(2) - C(1) - C(11) - C(24)	-103.523	C(11) - C(12) - C(13) - H(36)	-56.198	H(28) - C(8) - C(9) - H(29)	58.107
C(6) - C(1) - C(11) - C(12)	-163.115	C(11) - C(12) - C(13) - H(37)	-173.493	H(28) - C(8) - C(9) - H(30)	-62.779
C(6) - C(1) - C(11) - C(15)	-44.938	C(18) - C(12) - C(13) - C(14)	-160.354	H(28) - C(8) - C(9) - H(31)	177.89
C(6) - C(1) - C(11) - C(24)	73.96	C(18) - C(12) - C(13) - H(36)	77.409	C(4) - C(8) - C(10) - H(32)	-173.459
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	-0.407	C(18) - C(12) - C(13) - H(37)	-39.886	C(4) - C(8) - C(10) - H(33)	67.618
C(1) - C(2) - C(3) - H(25)	179.692	H(35) - C(12) - C(13) - C(14)	-47.072	C(4) - C(8) - C(10) - H(34)	-53.392
C(14) - C(2) - C(3) - C(4)	-179.424	H(35) - C(12) - C(13) - H(36)	-169.309	C(9) - C(8) - C(10) - H(32)	60.558
C(14) - C(2) - C(3) - H(25)	0.675	H(35) - C(12) - C(13) - H(37)	73.396	C(9) - C(8) - C(10) - H(33)	-58.366
C(1) - C(2) - C(14) - C(13)	16.586	C(11) - C(12) - C(18) - C(17)	-53.463	C(9) - C(8) - C(10) - H(34)	-179.375
C(1) - C(2) - C(14) - H(38)	-104.686	C(11) - C(12) - C(18) - C(19)	-170.843	H(28) - C(8) - C(10) - H(32)	-55.536
C(1) - C(2) - C(14) - H(39)	139.902	C(11) - C(12) - C(18) - C(20)	73.329	H(28) - C(8) - C(10) - H(33)	-174.459
C(3) - C(2) - C(14) - C(13)	-164.429	C(13) - C(12) - C(18) - C(17)	174.703	H(28) - C(8) - C(10) - H(34)	64.531
C(3) - C(2) - C(14) - H(38)	74.299	C(13) - C(12) - C(18) - C(19)	57.323	C(1) - C(11) - C(12) - C(13)	-50.407
C(3) - C(2) - C(14) - H(39)	-41.113	C(13) - C(12) - C(18) - C(20)	-58.505	C(1) - C(11) - C(12) - C(18)	175.249
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	-0.139	H(35) - C(12) - C(18) - C(17)	59.557	C(1) - C(11) - C(12) - H(35)	63.463
C(2) - C(3) - C(4) - C(8)	-177.928	H(35) - C(12) - C(18) - C(19)	-57.823	C(15) - C(11) - C(12) - C(13)	-170.088
H(25) - C(3) - C(4) - C(5)	179.76	H(35) - C(12) - C(18) - C(20)	-173.651	C(15) - C(11) - C(12) - C(18)	55.568
H(25) - C(3) - C(4) - C(8)	1.972	C(12) - C(13) - C(14) - C(2)	-46.992	C(15) - C(11) - C(12) - H(35)	-56.219
C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	0.358	C(12) - C(13) - C(14) - H(38)	74.321	C(24) - C(11) - C(12) - C(13)	68.75
C(3) - C(4) - C(5) - O(7)	-178.947	C(12) - C(13) - C(14) - H(39)	-169.985	C(24) - C(11) - C(12) - C(18)	-65.594
C(8) - C(4) - C(5) - C(6)	178.207	H(36) - C(13) - C(14) - C(2)	75.156	C(24) - C(11) - C(12) - H(35)	-177.38
C(8) - C(4) - C(5) - O(7)	-1.098	H(36) - C(13) - C(14) - H(38)	-163.531	C(1) - C(11) - C(15) - C(16)	-173.995
C(3) - C(4) - C(8) - C(9)	100.52	H(36) - C(13) - C(14) - H(39)	-47.837	C(1) - C(11) - C(15) - H(40)	63.539
C(3) - C(4) - C(8) - C(10)	-25.281	H(37) - C(13) - C(14) - C(2)	-168.594	C(1) - C(11) - C(15) - H(41)	-52.522
C(3) - C(4) - C(8) - H(28)	-142.048	H(37) - C(13) - C(14) - H(38)	-47.281	C(12) - C(11) - C(15) - C(16)	-54.948
C(5) - C(4) - C(8) - C(9)	-77.183	H(37) - C(13) - C(14) - H(39)	68.413	C(12) - C(11) - C(15) - H(40)	-177.413
C(5) - C(4) - C(8) - C(10)	157.016	C(11) - C(15) - C(16) - C(17)	54.8	C(12) - C(11) - C(15) - H(41)	66.526
C(5) - C(4) - C(8) - H(28)	40.249	C(11) - C(15) - C(16) - H(42)	-67.912	C(24) - C(11) - C(15) - C(16)	68.565
C(4) - C(5) - C(6) - C(1)	-0.031	C(11) - C(15) - C(16) - H(43)	175.767	C(24) - C(11) - C(15) - H(40)	-53.901
C(4) - C(5) - C(6) - H(26)	-179.824	H(40) - C(15) - C(16) - C(17)	177.939	C(24) - C(11) - C(15) - H(41)	-169.962

以相同基组水平计算红外光谱(见图 2), 得到香榧酯稳定结构和全部振动模式. 通常, DFT 计算把所有振动都看作简谐振动而使计算频率较实验值偏大, 为此, 按经验取 0.96 作为频率校正因子^[8].

从图 2 中可以看出, 在所有振动频率中, 计算所得波数 1710 cm^{-1} 峰归属为 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动, 与何关福等人的实验结果一致^[2], 说明我们采用该方法进行理论计算是准确可靠的, 1650 cm^{-1} 对应于 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 的弯曲振动, 1460 cm^{-1} 对应于尾端 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动, 290 cm^{-1} 对应于酚羟基 $-\text{OH}$ 的弯曲振动, 2970 cm^{-1} 对应于环己烷中 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动, 3690 cm^{-1} 对应于酚羟基 $-\text{OH}$ 的伸缩振动.

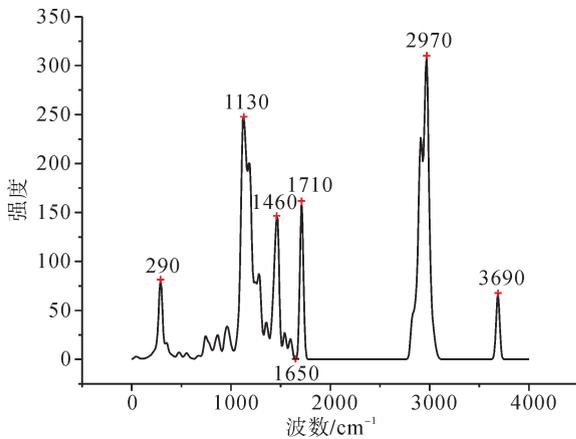


图 2 B3LYP/6-311G(d,p) 水平下计算红外光谱图
Fig. 2 Calculated infrared spectrum under the B3LYP/6-311G(d,p) level

表 4 列出了香榧酯的标准恒压摩尔热容 ($C_{p,m}^0$)、标准摩尔熵 (S_m^0) 和标准摩尔焓 (H_m^0) 等热力学函数的计算结果. 为更直观地描述热力学函数随温度的变化趋势, 将表 4 数据作图得到图 3. 可以看出, 在室温 (298 K) 下, 香榧酯的 $C_{p,m}^0$ 、 S_m^0 、 H_m^0 分别为 $424.09\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $689.94\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $67.87\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

表 4 B3LYP/6-311g(d,p) 水平下热力学性质

Table 4 Thermodynamic properties under B3LYP/6-311g(d,p) level

T	200	298.1	400	500	600	700	800
$C_{p,m}^0$	297.36	424.09	553.71	664.68	756.65	832.51	895.74
S_m^0	547.8	689.94	832.95	968.79	1098.37	1220.89	1336.3
H_m^0	32.51	67.87	117.76	178.84	250.06	329.63	416.14

注: T 、 $C_{p,m}^0$ 、 S_m^0 、 H_m^0 的单位分别为 K、 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

由于在低温时, 热力学量主要来自分子的平动和转动, 而随着温度的升高, 振动对热力学函数的贡献增大, 因此, 三种热力学函数均随温度升高而增大. 拟合得到热力学性质与温度之间有如下函数关系 (R^2 和 SD 分别为二次相关系数和标准偏差):

$$C_{p,m}^0 = -25.51257 + 1.74728T - 7.43685 \times 10^{-4}T^2; R^2 = 0.99984; SD = 3.41091$$

$$S_m^0 = 236.1939 + 1.61297T - 2.96046 \times 10^{-4}T^2; R^2 = 0.99999; SD = 1.06291$$

$$H_m^0 = -17.15948 + 0.13952T + 5.05142 \times 10^{-4}T^2; R^2 = 0.99987; SD = 1.9604$$

三种热力学函数对温度的一阶导数分别为:

$$dC_{p,m}^0/dT = 1.74728 - 14.8737 \times 10^{-4}T$$

$$dS_m^0/dT = 1.61297 - 5.92092 \times 10^{-4}T$$

$$dH_m^0/dT = 0.13952 + 10.10284 \times 10^{-4}T$$

显然, 随温度升高, $C_{p,m}^0$ 与 S_m^0 的增幅减小, 而 H_m^0 则相反, 温度越高, H_m^0 的增幅越大.

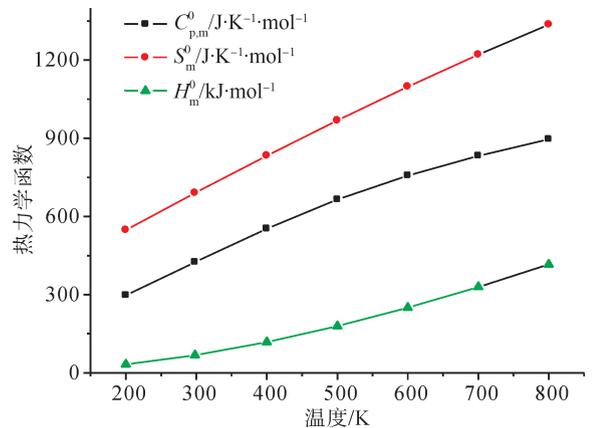


图 3 香榧酯的热力学函数与温度的关系

Fig. 3 The relationship between Thermodynamic properties and temperature

3.3 前线轨道

根据前线轨道理论^[9, 10], 当分子在发生化学反应时, 前线分子轨道最高占有轨道 (HOMO) 和最低未占轨道 (LUMO) 起着非常重要的作用, 其中分子的 HOMO 轨道反映的是化合物分子的失去电子的能力, HOMO 轨道能量越高, 该轨道中的电子越不稳定, 越容易失去电子; 而分子的 LUMO 轨道则与电子的亲能和有关, 该轨道能量越低, 越容易接受电子, 图 4 给出了香榧酯分子的 HOMO(上) 和 LUMO(下) 前线分子轨道图.

从图 4 中可以看出, 在最高占有轨道图 (HOMO) 中, 苯环以及苯环连接的 $-\text{OH}$ 基上的 O 原

子的 p 轨道贡献较大, 由于各种抗氧化剂绝大多数是酚类化合物^[11], 而酚类抗氧化剂的作用机制主要是通过酚羟基的抽氢反应直接清除自由基, 因此, 我们猜测, 在香榧酯分子中, 其作为抗氧化剂使用时, 抗氧化机理亦是通过对酚羟基来实现的. 表征抗氧化活性的很重要的一个指标是 $-OH$ 的强弱, 其中描述化学键强弱的参数有键长、键级、键离解能 (BDE), 尤其以键离解能最为重要. 为此, 我们在同一水平下对香榧酯分子中酚羟基的键离解能进行了计算, 在计算中, $O-H$ 键的解离能定义为香榧酯脱氢后形成的自由基和氢自由基的焓之和与香榧酯分子的焓之间的差值, 在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平下, 经过计算, 香榧酯中酚羟基的键离解能 BDE 为 317.07 kJ/mol.

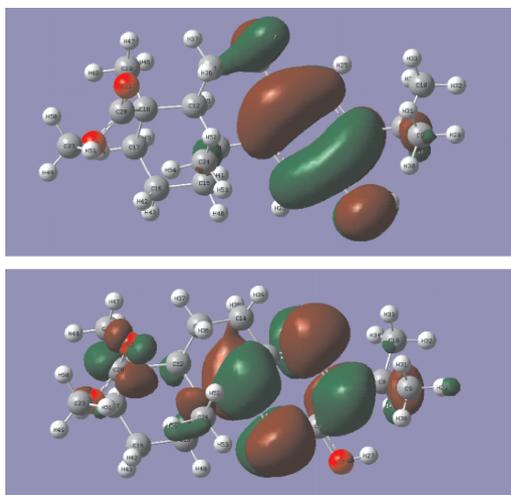


图4 香榧酯分子的前线轨道分布图

Fig. 4 Distribution maps of frontier orbitals of torreyagradata

3.4 晶体结构

3.4.1 晶体结构预测

为了选择合适的力场预测晶体结构, 我们对不同的力场优化得到的分子结构进行了比较, 发现 Compass 力场的结果较好 (图 5), 优化得到的结构参数与密度泛函理论的结果相接近.

运用 Compass 力场在七种最可几空间群中分别搜索香榧酯的可能分子堆积方式. 众所周知, 在 230 种空间群中, 只有小部分为有机晶体所特有. Baur 和 Kassner 通过对剑桥晶体数据库中晶体结构的统计分析, 发现 80% 以上的有机碳化合物属于 $P21/c$ 、 $P-1$ 、 $P212121$ 、 $P21$ 、 $Pbca$ 、 $C2/C$ 和 $Pna21$ 七个空间群^[12]. 表 5 列出了每个空间群中能量极小晶型的相关参数: 晶胞中所含分子数

Z ; 晶胞能量 E ; 晶体密度 ρ ; 晶胞参数 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ . 可以看出, 标题物在七种空间群中的能量为 $-2.39 \sim -2.50$ kcal/mol/asym. cell, 密度为 $0.24 \sim 1.09$ g \cdot cm⁻³, 按照能量最低原则, 香榧酯晶体最可能的空间群为 $P21$.

在此基础上, 利用 Dmol3 模块中的 DFT - GGA - RPBE 优化所得晶体结构, 其晶胞参数为 $a = 13.76$ Å, $b = 7.38$ Å, $c = 9.60$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115.71^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, 体积 $V = 976.37$ Å³, 密度 $\rho = 1.09$ g \cdot cm⁻³.

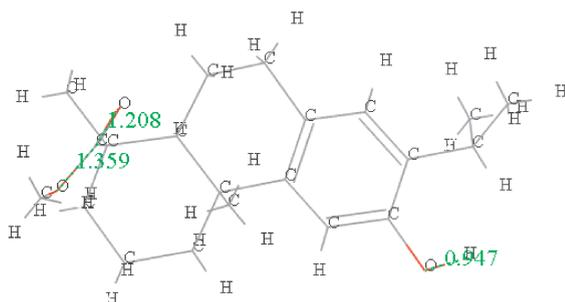


图5 Compass 力场方法优化得到的香榧酯分子结构图

Fig. 5 The optimized molecular structure of torreyagradata using force field of Compass

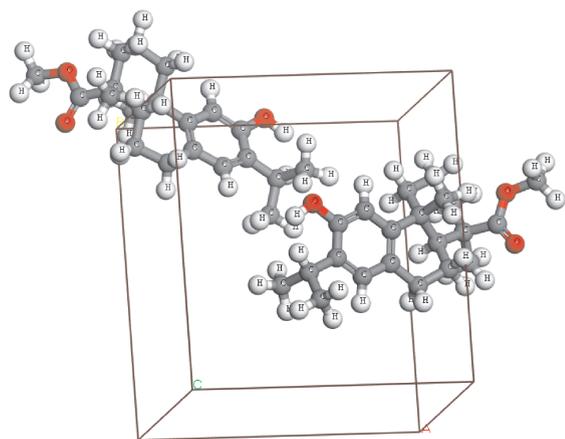


图6 香榧酯的晶体结构($P21$ 空间群)

Fig. 6 Crystal structure of torreyagradata

3.4.2 能带结构及态密度

对分子力学预测的晶体结构, 采用密度泛函方法进一步进行了优化 (图 6), 并计算了能带结构和态密度.

在晶体中, 电子填充在能量较低的能带上, 能量最高的满带为价带 (HOCO), 能量最低的空带为导带 (LUCO), 价带顶与导带底之间的能量差为带隙 (ΔE_g).

表 5 Compass 力场下七种空间群结构参数

Table 5 Structural parameters of the 7 space groups under Compass force field

Space groups	$P21/c$	$P212121$	$P-1$	$Pbca$	$C2/c$	$Pna2_1$	$P2_1$
Z	4	4	2	8	8	4	2
$E/\text{kcal/mol/asym. cell}$	-28.9966	-29.1643	-29.6647	-29.4772	-28.4495	-29.5155	-30.0779
$a/\text{\AA}$	7.4551	25.8174	7.3118	14.2080	36.3304	9.6301	13.7659
$b/\text{\AA}$	11.9015	7.3164	13.5767	16.9237	7.1552	24.9895	7.3838
$c/\text{\AA}$	21.6056	9.4927	10.9695	14.8078	16.7703	7.3892	9.6057
$\alpha/^\circ$	90	90	77.22744289	90	90.00	90	90
$\beta/^\circ$	114.60	90.00	120.82	90.00	55.55	90.00	115.71
$\gamma/^\circ$	90	90	82.38043472	90	90.00	90	90
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.55	0.59	0.98	0.30	0.24	0.60	1.09

具有 $P21$ 空间群的香榧酯晶体的晶胞中含 2 个分子共 360 个电子, 按能量由低到高的次序填充至第 180 个晶体轨道, 晶体的带隙 (ΔE_g) 为第 180 个轨道 (HOCO) 与第 181 个轨道 (LUCO) 之间的能量差. 图 7 给出了在 $P21$ 空间群下香榧酯晶体结构的能带结构图.

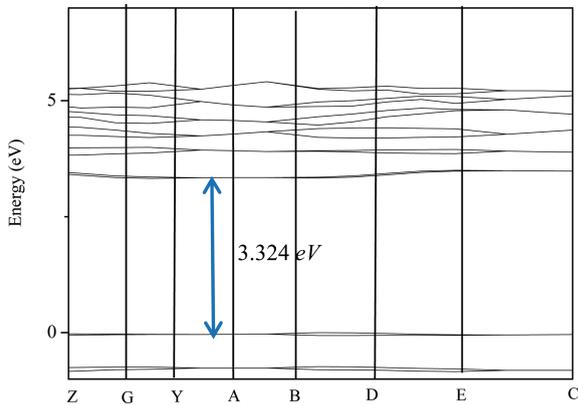


图 7 香榧酯晶体沿 Brillouin 区不同对称方向的能带结构

Fig. 7 The band structure along different directions of Brillouin zonea

对晶体来说, 带隙可用来预测其稳定性的相对大小, 带隙越小, 电子越易跃迁, 化合物越不稳定, 这一结论已被大量实验和理论研究所证实. 从图 7 可以看出, 香榧酯晶体的带隙为 3.324 eV, 说明香榧酯晶体在通常条件下较稳定, 这与实验事实以及气相下的计算结果吻合. 在布里渊区倒格矢方向上, 晶体的前沿能带曲线随 k 值的变化较为平坦, 表明晶体中分子轨道能态受晶体场的影响较小, 说明在香榧酯分子型晶体中, 分子间相互作用较弱.

态密度 (DOS) 是晶体能带结构的表征, 反映晶体中价带 (HOCO) 和导带 (LUCO) 的组成以及电

子在各能带的分布情况; 局域态密度 PDOS 将 DOS 归属到每个原子, 投影到相应的原子轨道上, 明确地给出价带和导带的组成, 能更好地反映能带结构. DFT-GGA-RPBE 方法进行周期性计算得到 $P21$ 晶型的 DOS 及 PDOS 图见图 8.

由图 8 可见, 在 Fermi 能级附近, 香榧酯晶体中的导带主要来自于 O 原子和 C 原子的 $2p$ 轨道的贡献, 而价带主要来自于 H 原子的 s 轨道.

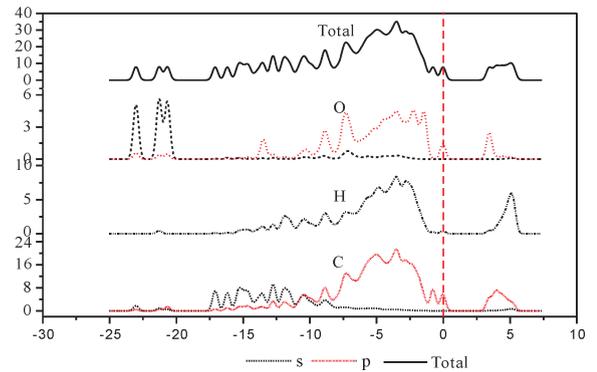


图 8 香榧酯晶体的总态密度 (DOS) 和局域态密度 (PDOS)

Fig. 8 The total density of states (DOS) and partial density of states (PDOS)

4 结 论

(1) 经过计算, 香榧酯的微观结构参数计算值与实验文献值接近, 表明本文采用的方法是准确可信的, 结果具有理论参考价值; 经过计算, 得到其红外光谱、前线轨道分布情况、热力学性质;

(2) 对香榧酯的晶体结构进行了预测, 香榧酯的最可能堆积方式属于 $P21$ 空间群, 进一步采用 DFT GGA-RPBE 方法优化其晶体结构, 并计算能带结构和态密度, 发现其带隙较宽 (3.324 eV), 表明其具有较好的稳定性. 在 Fermi 能级附

近, 香榧酯晶体中的导带主要来自于 O 原子和 C 原子的 $2p$ 轨道的贡献, 而价带主要来自于 H 原子的 s 轨道.

参考文献:

- [1] Jia X H. *Study on the chemical analysis and antioxidant, antifatigue activity of Torreya leaves* [D]. Zhangjiang: Zhejiang A&F University, 2017 (in Chinese) [贾晓会. 香榧叶化学成分及抗氧化、抗疲劳活性研究[D]. 浙江农林大学, 2017]
- [2] He G F, Ma Z W, Yin W F, *et al.* A new diterpenoid component torreyagrاندate from leaves of torreya grandis fort endemic in China [J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 1985, 27: 300 (in Chinese) [何关福, 马忠武, 印万芬, 等. 中国特有种子植物香榧叶中的一个新二萜成分. 植物学报, 1985, 27: 300]
- [3] Yi Y H, Zhou D Z, Wu J H, *et al.* The use of cephalotaxus torreya ester for anti HIV [P]. 2004 (in Chinese) [易杨华, 周大铮, 吴久鸿, 等. 香榧酯抗艾滋病毒的用途, 2004]
- [4] Frisch M J, Trucks G, Pople J A, *et al.* Pittsburgh, PA: Gaussian 03. Gaussian, Inc., 2003.
- [5] Becke A D. Density - functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98: 5648.
- [6] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle - Salvetti correlation - energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 37: 785.
- [7] Dean J A. *Lange's handbook of chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1991.
- [8] Xing L, Cao X, Dou Z, *et al.* Solvent polarizability modulated the electronic state of conjugated long - chain polyene molecules by DFT [J]. *J. Mol. Liq.*, 2022, 356: 119047
- [9] Zhou G D, Duan L Y. *Fundamentals of structural chemistry* [M]. Beijing: Peking University Press, 2008 (in Chinese) [周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2008]
- [10] Li B R. *Structural chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004 (in Chinese) [李炳瑞. 结构化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004]
- [11] Zhang H Y, Chen D Z. Theoretical characterization and application of free radical scavenging activity of phenolic antioxidants [J]. *Journal of Biophysics*, 2000, 16: 1 (in Chinese) [张红雨, 陈德展. 酚类抗氧化剂清除自由基活性的理论表征与应用[J]. 生物物理学报, 2000, 16: 1]
- [12] Baur W H, Kassner D. The perils of Cc: comparing the frequencies of falsely assigned space groups with their general population. [J]. *Acta Crystallogr. B*, 1992, 48: 356.