

苯并氧化呔咱稳定性和 异构化的 DFT 和 *ab initio* 研究*

李金山^{a, b**} 肖鹤鸣^a 董海山^b

(a. 南京理工大学化学系 南京 210094)

(b. 中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

摘要: 运用 B3LYP/6-31G(d) 密度泛函理论 (DFT) 方法对苯并氧化呔咱、邻二亚硝基苯及其间的异构化反应进行了计算研究。结果表明, 苯并氧化呔咱的分子总能量比邻二亚硝基苯的低; 由苯并氧化呔咱异构为邻二亚硝基苯的正向反应活化能 ($E_a^+ = 51.0 \text{ kJ/mol}$), 与文献实测值 (58.6 kJ/mol) 较接近, 而其逆向反应活化能 ($E_a^- = 4.6 \text{ kJ/mol}$) 很小, 从而揭示了苯并氧化呔咱比邻二亚硝基苯更稳定, 此外, 进行了 HF/3-21G、HF/6-31G(d) 和 MP2/6-31G(d)//6-31G(d) 水平下相应的计算, 发现 B3LYP-DFT 的结果较 *ab initio* 为优, 谐振动频率的 B3LYP/6-31G(d) 计算还支持了邻二亚硝基苯为苯并氧化呔咱“自-自”互变重排反应的中间体。

关键词: 苯并氧化呔咱; 异构化; B3LYP-DFT 方法; *ab initio* 方法; 振动频率

中图分类号: O613.61

文献标识码: A

1 引言

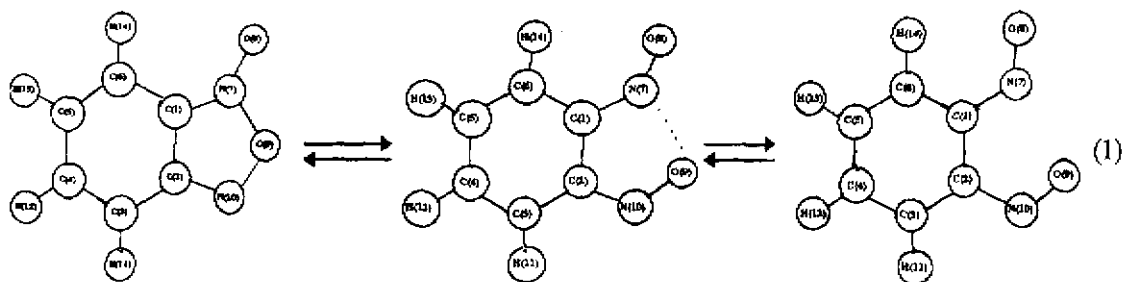
苯并氧化呔咱类化合物具有重要军事和药物使用价值, 其分子结构和稳定性一直受到广泛关注^[1-3], 曾由 ¹H-NMR 和 X-Ray 实验推断标题物以苯并呔咱-1-氧化物而非以邻二亚硝基苯结构存在^[3], 但仅按此结构难以解释以下事实: 由 3-氨基-4-硝基甲苯和 4-氨基-3-硝基甲苯生成了相同的甲基苯并氧化呔咱化合物, 而由 4-溴-2-硝基叠氮苯和 5-溴-2-硝基叠氮苯也生成相同的溴代苯并氧化呔咱化合物^[4, 5]。70 年代提出的苯并氧化呔咱与邻二亚硝基苯相互存在平衡的观点较好地解释了以上和他们自身的实验结果^[6]。近期在苯并氧化呔咱类化合物的光化学“自-自”互变重排反应研究中, 人们成功地检测到邻二亚硝基苯中间体^[7-9]; 在呔咱并 [3, 4-b] 喹啉-1-氧化物中捕捉到邻二亚硝基苯化合物^[10]; 以及对苯并氧化呔咱“自-自”互变重排反应进行理论计算和推测^[11, 12], 表明该类化合物结构和稳定性的实验和理论研究得到发展和深化。由于苯并氧化呔咱与邻二亚硝基苯之间的异构化反应 (见反应 (1)) 是该项研究中的关键步骤, 而至今尚存歧见^[13], 故本文用 DFT 和 *ab initio* 方法对其进行计算, 通过分析比较静态和动态计算结果以及实验事实, 获得了有意义的结果。此外,

* 中国工程物理研究院科学基金资助项目 (99050330)。

** 通讯联系人, Email: xiao@mail.njust.edu.cn

收稿日期: 1999-03-30。

通过分子谐振动频率的计算和与实验结果的比较,支持了邻二亚硝基苯为反应(1)的中间体的结论^[7-9].



2 计算方法和细节

前已表明在密度泛函理论各方法中,对分子几何构型优化和电子结构计算,取 B3LYP^[13] 和双 ζ 基(如 6-31G*)是成功的选择^[14],考虑到文献[11]在进行 *ab initio* 计算时取了 3-21G 和 6-31G(d) 基组,为利于对照比较,我们也进行了 HF/3-21G 和 HF/6-31G(d) 计算,在寻找反应过渡态时,先沿反应坐标 N(7)-O(9) 计算各单点的能量,然后对能量最大点采用 EF^[15] 方法进行过渡态的优化,过渡态经振动分析存在唯一虚振动频率所确证, HF/3-21G、HF/6-31G(d) 和 B3LYP/6-31G(d) 优化得到的反应(1)过渡态的唯一虚振动频率分别为 940i、1008i 和 212i cm^{-1} , HF/6-31G(d) 和 B3LYP/6-31G(d) 水平下计算的沿坐标 N(7)-O(9) 势能曲线如图 1. 所有计算均用 Gaussian 92/DFT 程序^[16] 在 PC 机上完成.

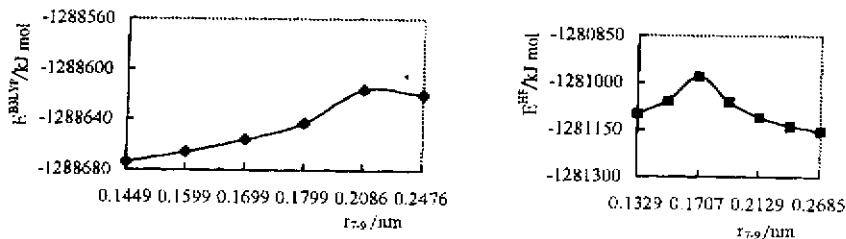


图 1 沿 N(7)-O(9) 的反应(1)势能曲线

Fig. 1 Potential energy curves along N(7)-O(9) for reaction (1)

3 结果与讨论

3.1 分子几何构型

表 1 列出 B3LYP/6-31G(d) 和 HF/6-31G(d) 对苯并氧化咪唑(反应物 R)、邻二亚硝基苯(产物 P)和反应(1)过渡态(TS)的部分全优化几何参数.比较表 1 中 B3LYP 和 HF 法优化的同一化合物中相同键的键长可知,除反应物、过渡态和产物中的 $r_{7,9}$ 相差较大(大于 1 pm) 外,其余键的键长相差均小于 1 pm.由表 1 中二面角可知,苯并氧化咪唑为平面构型,而邻二亚硝基苯及过渡态为非平面构型.

比较表 1 中 B3LYP/6-31G(d) 优化的苯并氧化咪唑、过渡态和邻二亚硝基苯的键长,发现随着反应(1)进行,直至 N(7)-O(9) 键断裂, C(1)-C(2)、N(7)-O(8) 和 O(9)-N(10) 键的键长分

表 1 反应(1)的反应物、过渡态和产物的部分全优化几何参数

Table 1 Selected fully optimized geometrical parameters of reactant, transition state and product for reaction (1)

	HF/6-31G(d)			B3LYP/6-31G(d)		
	R	TS	P	R	TS	P
r_{1-2}	0.1417	0.1404	0.1396	0.1425	0.1418	0.1412
r_{1-7}	0.1307	0.1334	0.1442	0.1343	0.1393	0.1440
r_{7-8}	0.1215	0.1197	0.1179	0.1223	0.1216	0.1219
r_{7-9}	0.1329	0.1707	0.2685	0.1449	0.2086	0.2476
r_{5-10}	0.1364	0.1247	0.1178	0.1371	0.1246	0.1224
r_{2-10}	0.1288	0.1324	0.1437	0.1326	0.1379	0.1421
$\theta_{7-1-2-3}$	180.01	191.34	172.49	180.01	193.87	168.05
$\theta_{4-7-1-2}$	-180.00	-149.80	-201.69	-180.00	-147.05	-210.07
$\theta_{9-1-1-2}$	0.02	-13.37	17.96	-0.01	-15.83	17.75
$\theta_{10-9-2-1}$	179.97	190.06	156.38	180.00	191.77	164.65

Note: The units of bond length and bond angle are nm and ($^{\circ}$) respectively.

别减小 1.3、0.4 和 14.7 pm, 而 C(1)-N(7) 和 C(2)-N(10) 的键长分别增大 9.7 和 9.5 pm, 意味着 C(1)-C(2)、N(7)-O(8) 和 O(9)-N(10) 键增强, 而 C(1)-N(7) 和 C(2)-N(10) 键减弱。

3.2 分子总能量

不同方法和基组下计算的反应(1)的反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)的分子总能量列于表 2, 为便于比较, 将 Friedrichsen 的 MP2/D95//D95 的计算结果^[11]一并列于表中。由表 2 可见, 对同一化合物而言, 用 B3LYP/6-31G(d) 计算的分子总能量不仅比 HF 计算低, 而且比 MP2/6-31G(d) 计算的也低, 表明在相同的基组条件下 B3LYP 比 MP2 HF 计算获得了更多的电子相关能。从表 2 还可见, 由 HF/3-21G 和 HF/6-31G(d) 计算的苯并氧化呋喃分子总能量比邻二亚硝基苯分别高 28 和 53 kJ/mol, 而 B3LYP/6-31G(d)、MP2/6-31G(d)//6-31G(d) 和 MP2/D95//D95 计算的分子总能量前者比后者分别低 54、50 和 13 kJ/mol, 这进一步说明标题物内存在很强的电子相关作用, 仅仅进行 HF 计算不能获得准确结果; 而经过微扰(如 MP2)校正或 DFT 计算, 才能导致正确结论, 即苯并氧化呋喃比邻二亚硝基苯稳定。

表 2 分子总能量(kJ/mol)计算结果

Table 2 The calculated molecular total energy (kJ/mol)

	HF/3-21G	HF/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)//6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	MP2/D95//D95 ^[11]
R	-1273856	-1281100	-1284930	-1288674	-1283268
TS	-1273757	-1280980	-1284889	-1288616	
P	-1273884	-1281153	-1284880	-1288620	-1283255

3.3 反应活化能

以上各方法求得的经零点能校正的反应(1)活化能列于表 3。由表 3 可见, 对正向反应活化能(E_a^+), MP2/6-31G(d)//6-31G(d) 的计算值比实测值小 26.6 kJ/mol(相对误差为 -45%), 而 B3LYP/6-31G(d) 的计算值仅比实测值小 7.6 kJ/mol(相对误差为 -13%), 对逆向反应活化能(E_a^-), MP2/6-31G(d)//6-31G(d) 的计算值为负值, 与事实不符; B3LYP/6-31G(d) 计算的

E_2^- 远小于 E_2^+ , 且很小, 表明邻二亚硝基苯异构成苯并氧化呋咱比正反应容易得多, 这从动力学上说明苯并氧化呋咱更为稳定. 这是由于电子相关能与反应活化能处于同一数量级, 而 B3LYP/6-31G(d) 比 MP2/6-31G(d)//6-31G(d) 获得电子动态相关能多, 故 B3LYP/6-31G(d) 所求得反应活化能准确. 与总能量计算结果相对应, HF 计算所得的 E_2^+ 和 E_2^- 的相对大小次序也是不正确的.

表3 反应(1)活化能(kJ/mol)计算结果

Table 3 The calculated activation energy (kJ/mol) for reaction (1)

	HF/3-21G	HF/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)//6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	Exp. ^[17]
E_2^+	91.8	111.1	32.0	51.0	58.6
E_2^-	126.5	173.4	-8.3	4.6	

3.4 分子振动频率

通常根据苯并氧化呋咱“自-自”互变重排反应过程中的红外光谱变化去推断其反应的中间体. 如 Ponder 等使用 HF-势能面-导数法计算了几个可能的中间体振动频率, 通过与实测红外光谱进行比较, 希望从理论上指证邻二亚硝基苯为主要中间体^[12]. 但由于用双 ξ 基的 HF-势能面-导数法计算的振动力场的对角元存在 10%~30% 的误差^[18], 故使得计算值与实验值差别很大, 从而使依赖振动频率从理论上指认反应(1)的中间体存在很大偶然性. 本文对邻二亚硝基苯的 HF/6-31G(d) 计算的振动光谱(参见表4)亦说明了这一点.

表4 振动频率(cm^{-1})计算结果及其与实测值的比较Table 4 The calculated vibrational frequency (cm^{-1}) and its comparison with the experimental

No.	Benzofuroxan			O-dinitrosobenzene		
	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	Obs. ^[17]	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	Obs. ^[17]
1	1694(882)	1697(469)	1622s	1946(162)	1557(208)	1513s
2	1779(155)	764(61)	1597m	1937(112)	1606(162)	1102s
3	1868(132)	1062(53)	1545m	1302(62)	1131(64)	767m
4	1641(64)	1593(46)		860(67)	1628(27)	
5	840(81)	1665(48)		904(33)	1203(23)	
6	1054(73)	1551(20)		1291(24)	1192(22)	
7	1220(47)			1778(23)	769(28)	
8	809(32)			1795(27)	732(12)	
9	1036(23)			939(14)	1381(18)	
10	1333(27)			1354(14)	1476(19)	

Note: Data in parentheses are IR intensity (km/mol); s and m stand for strong and medium respectively.

由于 B3LYP/6-31G(d) 计算的势能比 MP2/6-31G(d)//6-31G(d) 和 MP2/D95//D95 还精确, 故用 B3LYP/6-31G(d)-势能面-导数法获得的力场进行振动频率计算, 应与实测值较接近. 由表4可见, B3LYP/6-31G(d) 计算的红外光谱变化的最大特点是随苯并氧化呋咱最强(469 km/mol) 峰 1697 cm^{-1} 消失, 在 1557 cm^{-1} 处出现一个最强(208 km/mol) 的邻二亚硝基苯

的 $\nu_{N=O}$ 峰, 这与 Murata 等人观察到的苯并氧化呋咱“自-自”互变重排过程中红外光谱强峰的变化状况相一致^[9], 从而为确认邻二亚硝基苯为苯并氧化呋咱“自-自”互变重排反应的中间体提供了有力的理论证据。

4 结 论

1. 用 B3LYP/6-31G(d)-DFT 方法对标题物的静态和异构化反应计算结果优于 MP2/6-31G(d)//6-31G(d) 的结果, HF/3-21G 和 HF/6-31G(d) 计算不适用于存在很强电子相关作用的标题物。

2. B3LYP/6-31G(d)-DFT 计算的分子总能量和异构化反应(1)的活化能均表明苯并氧化呋咱比邻二亚硝基苯稳定。

3. B3LYP/6-31G(d)-DFT 对标题物和邻二亚硝基苯的振动光谱的理论计算为确证邻二亚硝基苯为苯并氧化呋咱“自-自”互变重排反应的中间体提供了一个有力的支持。

参 考 文 献

- [1] Kaufman J V R, Picard J P. *Chem. Rev.*, 1959, **59**: 429
- [2] Gasco A J, Boulton A J. *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1981, **29**: 251
- [3] Katritzky A R, Gordeev M F. *Heterocycles*, 1995, **35**: 83
- [4] Green A G, Rowe R M. *J. Chem. Soc.*, 1913, **103**: 897
- [5] Forster M O, Barker M F. *J. Chem. Soc.*, 1913, **103**: 1918
- [6] Bulacinski A B, Scriiven E F V, Suschitzky H. *Tetrahedron Lett.*, 1975, **41**: 3577
- [7] Murata S, Tomioka H. *Chemistry Letters*, 1992: 57
- [8] Dunkin I R, Lynch M A, Boulton A J, Henderson N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991: 1178
- [9] Hacker N P. *J. Org. Chem.*, 1991, **56**: 5216
- [10] Gallos J K, Malamidou-Xenikaki E. *Heterocycles*, 1994, **37**: 193
- [11] Friedrichsen W. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 12933
- [12] Ponder M, Fowler J E, Schaefer H F. *J. Org. Chem.*, 1994, **59**: 6431
- [13] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 5648
- [14] Chen Zhaoxu, Xiao Hening, Song Wenyu. *THEOCHEM*, 1999, **460**: 167
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Gill P M W, Johnson B G, Wong M W, Foresman J B, Robb M A, Head-Gordon M, Replogle E S, Gomperts R, Andres J L, Raghavachari K, Binkley J S, Gonzalez C, Martin R L, Fox D J, Defrees D J, Baker J, Stewart J J P, Pople J A. *Gaussian 92/DFT, Revision F.2*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993
- [16] Baker J. *J. Comp. Chem.*, 1987, **8**: 563
- [17] Silwa W, Mianowska B. *Chem. Pap.*, 1989, **42**: 697
- [18] Pulay P, Meryer W. *Mol. Phys.*, 1974, **27**: 473

DFT and ab initio Studies on Stability and Isomerization of Benzofuroxan*

Li Jinshan^{a, b} Xiao Heming^{**a} Dong Haishan^b

(a. Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

(b. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract B3LYP/6-31G(d)-DFT (Density Functional Theory) method has been employed to study benzofuroxan, *o*-dinitrosobenzene and the isomerization between them. The calculated results with B3LYP/6-31G(d)-DFT show: (1) the molecular total energy of benzofuroxan is lower than that of *o*-dinitrosobenzene; (2) the activation energy ($E_a^+ = 51.0$ kJ/mol) of forward reaction that benzofuroxan isomerises into *o*-dinitrosobenzene, is in agreement with the experimental (58.6 kJ/mol) provided by reference, and the activation energy ($E_a^- = 4.6$ kJ/mol) of backward reaction is very small. It is concluded thereby that benzofuroxan is more stable than *o*-dinitrosobenzene. In addition, the corresponding ab initio calculations at the level of HF/3-21G, HF/6-31G(d) and MP2/6-31G(d)//6-31G(d) were completed, and it was found that the calculated results by B3LYP-DFT method are superior to those from ab initio calculation. The calculations of harmonic vibrational frequencies with B3LYP/6-31G(d) theoretically supported that *o*-dinitrosobenzene is the intermediate of "self-self" tautomeric rearrangement of benzofuroxan.

Keywords Benzofuroxan, Isomerization, B3LYP-DFT method, ab initio method, Vibrational frequency

* Project supported by the science and technology foundation of CAEP (China Academy of Engineering Physics).

** To whom correspondence should be addressed.