

# 苯硝化反应中电子转移反应重组能的计算

牟天成\*

邹立壮

(中国科学院化学研究所分子科学中心,北京 100080; 中国矿业大学化学与环境工程系,北京 100083)

**摘要:** 提出了重组能的量子化学算法,在用 CISD/6-31G 基组水平上,得到苯硝化反应中反应物及过渡态的结构,并计算了各自交换电子转移反应以及交叉电子转移反应的重组能,同实验重组能进行了比较.计算用了 Gaussian 94 程序.从重组能的角度分析了苯硝化反应.结果表明,对于  $\text{NO}_2^+ + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2^+$  的自交换电子转移反应,重组能较大.结论为:在芳烃硝化反应中,存在以  $\text{NO}_2^+$  为氧化剂的电子转移步骤的可能性很小,而从动力学的角度上,用  $\text{NO}^+$  作反应的氧化剂更有可能.

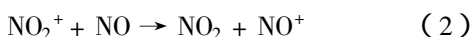
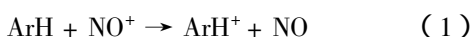
**关键词:** 苯硝化反应;电子转移;重组能

中图分类号:O641.12<sup>+</sup>1 文献标识码:A

## 1 引言

电子转移是氧化还原反应的一个基本步骤,而电子转移反应在物理学、化学、生命科学中几乎无所不在,所以关于电子转移反应的研究一直很活跃<sup>[1-3]</sup>.计算技术的发展和动力学模型的建立,使得电子转移反应的理论研究取得了显著进展.

芳香烃亲电取代是一类重要反应,苯的硝化反应是有机反应机理模式的基础.在亚硝酸催化的芳香族硝化过程中,存在着这样的反应<sup>[4]</sup>:



反应(1)和(2)都是单电子的转移, Ebersson 等基于 Marcus 经典电子转移反应理论讨论了这两个非键电子转移反应<sup>[4]</sup>,但仍有一些不明确的地方.由于反应(1)包括苯分子及其离子,而其过渡态包括 12 个碳原子和 12 个氢原子,囿于计算机的发展,尚无人对其进行量子化学计算研究.近几年来,计算的技术发展为量子化学从头计算研究反应(1)提供了可能.

## 2 理论

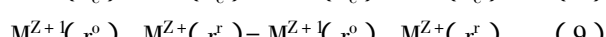
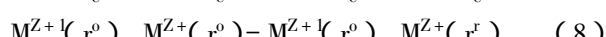
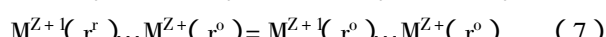
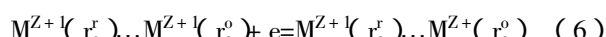
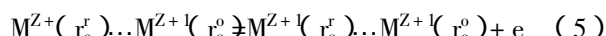
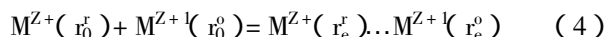
重组能表示反应物和其环境的变化以及从反应分子体系初始态到过渡态或终止态的过程中能量的变化,是决定反应速率的重要因素.根据反应物的结构特征,重组能可以通过实验测定或理论计算得到.通常人们把重组能对反应速率的贡献分为内氛重组

能  $\lambda_{in}$  和外氛重组能  $\lambda_{out}$ .总贡献为  $\lambda$ :

$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out} \quad (3)$$

内氛重组能是指电子转移过程中反应物本身平衡变化的贡献,依赖于其所带电荷及分子本身平衡组态在反应前后的变化. George 和 Griffith 最早做计算内氛重组能的工作<sup>[5]</sup>, Marcus 随后推广了他们的工作<sup>[6,7]</sup>.但这种计算中缺乏用于计算力常数的精确离子配位键对称伸缩振动光谱数据.

电子转移反应的几率随氧化物和还原物之间相互作用的增加而增加,因此,电子转移速率随两反应物之间距离的增大而减少.电子转移可以表示为:



( $\text{r}_e^o$  和  $\text{r}_e^r$ ) 分别为反应物氧化态及还原态的平衡核组态, ( $\text{r}_0^o$  和  $\text{r}_0^r$ ) 为生成物氧化态及还原态的平衡核组态. (4) 式表示形成前继络合物, (9) 式相当于离解后继络合物的反应自由能变和把两个产物分开所做功之和, (5) 式的能量变化相当于授体的垂直电离势  $I_D$ , (6) 式的能量变化相当于受体的垂直电子亲和势  $E_A$ , (7) 式的能量变化相当于授体的重组能  $\lambda_D$ , (8) 式的能量变化相当于受体的重组能  $\lambda_A$ . 总内氛重

组能定义为:

$$\lambda_{in} = \lambda_D + \lambda_A \quad (10)$$

$\lambda_D$  和  $\lambda_A$  与电离势和电子亲和势的依赖关系为:

$$\lambda_D = I_D - I_D^{AD} \quad (11)$$

$$\lambda_A = E_A - E_A^{AD} \quad (12)$$

$I_D^{AD}$  和  $E_A^{AD}$  为相应  $I_D$  和  $E_A$  绝热量, 对自交换电子转移反应来说大小相等, 符号相反.

将(11)式和(12)式代入(10)式可得

$$\lambda_{in} = I_D - I_D^{AD} + E_A - E_A^{AD} \quad (13)$$

如果能通过实验测得电子亲和势和电离势, 由(13)式就可以求出自交换电子转移反应的内氛重组能.

在实验数据缺乏的情况下, 可以利用量子化学从头计算的方法得到以上量. 对势能函数

$$E = E(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (14)$$

相应的电离势和电子亲和势为

$$\begin{cases} I_D = E(q^r) - E(q^o) \\ I_D^{AD} = E(q^o) - E(q^r) \end{cases} \quad (15)$$

$$\begin{cases} E_A = E(q^o) - E(q^r) \\ E_A^{AD} = E(q^r) - E(q^o) \end{cases} \quad (16)$$

$o$  和  $r$  分别为氧化态和还原态;  $q^l$  ( $l = r, o$ ) 为反应物的几何构型参数. 利用(10)和(16)式就能得到反应的重组能

$$\lambda_{in} = E_D(q^r) - E_D(q^o) - E_A(q^o) + E_A(q^r) \quad (17)$$

本工作利用量子化学从头计算的方法得到(17)式中各个能量. 根据(17)式计算内氛重组能.

外氛重组能指反应物周围溶剂对反应的影响, 即极性溶剂分子的重新取向对反应物键能键角变化的影响. 关于外氛重组能, 根据连续介质模型导出了计算溶剂对自由能垒的影响. 假定两个发生氧化还原反应的分子位于两个互不穿透的球中, 即所谓的“两球模型”, 得到<sup>[8,9]</sup>:

$$\lambda_{out} = (\Delta e)^2 \left( \frac{1}{2R_i} + \frac{1}{2R_j} - \frac{1}{R_{ij}} \right) \left( \frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \quad (18)$$

$\Delta e$  为转移的电荷数(通常为 1 单位电荷);  $R_i$  和  $R_j$  分别为两个反应物的半径;  $R_{ij}$  为二反应物中心间距;  $D_{op}$  为溶剂的光学介电常数(即折射率的平方);  $D_s$  为溶剂的静电介电常数.

上面所讨论的计算内氛重组能以及外氛重组能的方法是针对自交换电子转移反应的, 对于交叉电子转移反应, 例如:  $A^+ + B = B^+ + A$ , 重组能为:

$$\lambda = \frac{1}{2}(\lambda_A + \lambda_B) \quad (19)$$

其中  $\lambda_A$  和  $\lambda_B$  分别对应于两个自交换电子转移反

应:  $A^+ + A = A + A^+$ ,  $B^+ + B = B + B^+$  的重组能.

### 3 结果与讨论

鉴于实验光谱数据的缺乏, 有必要首先对分子及其过渡态的几何构型进行优化. 我们假设了几种过渡态结构, 利用从头计算优化了分子、离子以及过渡态的几何构型. 所有的 *ab initio* 工作都是利用 Gaussian 94<sup>[10]</sup> 程序包进行的, 所采用的基组都是标准基组. 对所有的分子和离子所做的几何构型优化都没有加对称性的限制.

#### 3.1 分子的几何构型

对 NO、NO<sub>2</sub>、苯分子及其离子所做的几何构型优化结果见表 1、表 2.

表 1 NO、NO<sup>+</sup>、NO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 键长和键角的计算及实验值

Table 1 The bond length and bond angle of NO, NO<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (Calculation and expt.)

Species	Bond length of N - O/pm		Bond angle/(°)	
	CISD/6-31G	Expt. <sup>[5-7]</sup>	CISD/6-31G	Expt. <sup>[5-7]</sup>
NO	114.6	115.1		
NO <sup>+</sup>	107.2	106.3		
NO <sub>2</sub>	119.1	119.4	134.8	133.9
NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	111.9	110.4	180.0	180.0

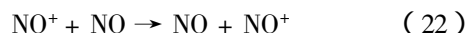
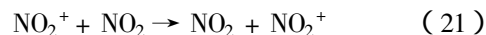
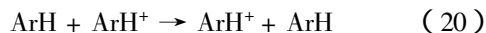
表 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 及 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> 键长的计算及实验值(pm)

Table 2 The bond length of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> (Calculation and experiment)(pm)

	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	
	C - C	C - H	C - C	C - H
RHF/6-31 + G	139.0	107.4	138.7	108.8
Expt.	139.7			

#### 3.2 过渡态的几何构型

对于自交换电子转移反应:



其中间产物 ArH<sup>+</sup>...ArH、NO<sub>2</sub><sup>+</sup>...NO<sub>2</sub>、NO<sup>+</sup>...NO 可看作“超分子”模型. 对 ArH<sup>+</sup>...ArH, 本工作选出了三种取向模型进行优化(1) 2 个苯环互相平行且 12 个氢原子交错式排布或重叠式排布(2) 2 个苯环在一个平面上且 2 个氢原子正对(3) 2 个苯环平面互相垂直. 我们对 ArH<sup>+</sup>...ArH, 选出了平行型、扭转型

等进行优化;对  $\text{NO}^+ \dots \text{NO}$ , 选出了双氧水型、平面型、直线型等作为优化的起始构型。

对苯做几何构型优化得到过渡态构型为 2 个苯环平面互相垂直(用 UHF 方法 6-31G 基组), 2 个苯环上最接近氢原子之间的距离为 150.0 pm, 过渡态中苯环 C-C 间距离为 138.6 pm。对  $\text{NO}_2^+ \dots \text{NO}_2$ , 计算得到的过渡态的几何构型为  $90^\circ$  扭转构型, N-N 间距为 300.6 pm。对  $\text{NO}^+ \dots \text{NO}$ , 计算所得到的过渡态几何构型为直线型, 而且氧氧相对。

### 3.3 计算结果

本工作又用上面所提出的方法以及 Marcus 方法, 计算了三个自交换反应的内氛重组能, *ab initio* 所用的理论及基组为 CISD/6-31G, 见表 3。

表 3 计算及实验重组能(Hartree)

Table 3 Reorganization energy of calculation and experiment(Hartree)

	$\text{NO}/\text{NO}^+$	$\text{NO}_2/\text{NO}_2^+$	$\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_6^+$
Theory of Marcus <sup>[13]</sup>	0.0671	0.1547	0.766
$\lambda_{\text{in, Cal.}}$	0.0661	0.1715	1.958
$\lambda_{\text{in, Exp.}}$ <sup>[14]</sup>	0.0685	0.0924	
$R_{ij}$	131.3	300.6	150.0
$\lambda_{\text{out, Cal.}}$	0.0779	0.0826	0.0513
$\lambda_{\text{out, Exp.}}$ <sup>[11]</sup>	0.0781	0.0723	
Total $\lambda$	0.144	0.254	2.009
Expt.	0.110 <sup>[13]</sup>	0.096 <sup>[14]</sup>	

根据上面结果, 可以计算出交叉反应(1)(2)的内氛重组能, 分别为 0.938 和 0.832 Hartree。在计算外氛重组能时, 选出过渡态最接近原子之间的距离为  $R_{ij}$ , 在乙腈溶剂中,  $D_{\text{op}} = 36.2$ ,  $D_{\text{S}} = 1.8$ , 计算得到  $\text{NO}/\text{NO}^+$  和  $\text{NO}_2/\text{NO}_2^+$  以及  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_6^+$  体系自交换反应的外氛重组能见表 3, 和 Ebersson 等的结果<sup>[11]</sup> 相比, 本结果与之相近。

根据式(3), 利用上面所计算的内氛重组能和外氛重组能可以得到总的重组能。对于  $\text{NO}/\text{NO}^+$  和  $\text{NO}_2/\text{NO}_2^+$  以及  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_6^+$  体系自交换反应总的重组能见表 3。

从上面的结果看, 对  $\text{NO}^+ \dots \text{NO}$  体系, 实验值和计算值几乎相同; 而对  $\text{NO}_2^+ \dots \text{NO}_2$  体系, 实验值比

计算值小的多。这是因为  $\text{NO}_2^+$  是典型的亲电子试剂, 在各种有机溶剂中的标准氢电极电位约为 2 V。

根据式(19), 可计算出交叉反应(1)(2)的总重组能为 1.132 和 0.184 Hartree。

## 4 结 论

从计算结果看, 对于式(21)所示的自交换电子转移反应, 由于电子转移前后存在较大的结构改变, 内氛重组能也就较大, 而在亚硝酸催化的芳烃硝化中通过步骤(1)(2)来进行反应的重组能较小。重组能与反应的活化能成正比, 所以在芳烃硝化反应中, 存在以  $\text{NO}_2^+$  为氧化剂的电子转移步骤的可能性很小, 而从动力学的角度上用  $\text{NO}^+$  作反应的氧化剂更有可能。

## 参 考 文 献

- [1] Bu Yuxiang, Deng Conghao. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**: 1198
- [2] Wang Yajing(王雅静), Jiang Yueshu(姜月顺), Dai Guorui(戴国瑞), Li Tiejun(李铁津). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1999, **12**: 201
- [3] Qi Shangkui(齐尚奎), Yu Laigu(余来贵), Liu Weimir(刘维民), Xue Qunj(薛群基). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2000, **13**: 581
- [4] Ebersson L, Radner F. *Acc. Chem. Res.*, 1987, **20**: 53
- [5] George P, Griffith J S. *The Enzymes*, New York, Academic Press, 1959.
- [6] Marcus R A. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**: 966
- [7] Marcus R A. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**: 1261
- [8] Turter M R, Cruickshank D W, Jeffrey G. *Acta Crystallographica.*, 1960, **13**: 855
- [9] Morino Y, Tanimoto M, Saito S, Hirota E, Awata R, Tanaka T. *J. Mol. Spectrosc.*, 1983, **98**: 331
- [10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 94, Revision D S, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- [11] Ebersson L. *Adv. Free. Radical. Biol. Med.*, 1985, **1**: 19
- [12] Jakobsen S, Mikkelsen K V, Pedersen S U. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 7411
- [13] Lee K Y, Kuchynka D J, Kochi J K. *Inorg. Chem.*, 1990, **29**: 4196
- [14] Bourghriet A, Wartel M, Fischer J C, Bremard C J. *J. Electronal. Chem.*, 1985, **190**: 103

# Calculation Reorganize Energy of Electron Transfer Reaction in Benzene Nitride

Mu Tiancheng<sup>a</sup>, Zou Lizhuang<sup>b</sup>

( a. Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080 ;

b. Department of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083 )

**Abstract** This paper presents a new theoretical model for accurately calculating reorganization energy for electron transfer reactions. The process of electron transfer is divided into six steps, and the energy change of every step can be calculated by *ab initio*. The structure of reactant and transition states in benzene nitride reactions is optimized on the level of CISD/6-31G using Gaussian 94. The inner-sphere and out-sphere reorganization energy of self-exchange reactions  $\text{ArH} + \text{ArH}^+ \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{ArH}$ ,  $\text{NO}_2^+ + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2^+$  and  $\text{NO}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}^+$  is obtained in terms of the proposed reorganization model. The reorganization energy of cross electron transfer reaction  $\text{ArH} + \text{NO}^+ \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{NO}$  and  $\text{NO}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}^+$  is also obtained. The comparison of the theoretical values and the experimental values for the reorganization energy indicates that the inner-sphere reorganization energy of reactions in  $\text{NO}_2^+ + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2^+$  is larger than that in  $\text{NO}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}^+$ . While there exists little opportunity of electron transfer steps using  $\text{NO}_2^+$  as an oxidizing agent, it is more possible that  $\text{NO}^+$  can be used as an oxidizing agent in the reaction of benzene because of the activation energy in proportion to the reorganization energy.

**Key words** Reorganization energy, Electron transfer, Benzene nitride reaction

\* To whom correspondence should be addressed, E-mail: mutiancheng3@sina.com