

苯硝化反应机理及其溶剂效应的理论研究*

陈丽涛^{①②} 肖鹤鸣^{①**} 居学海^① 姬广富^①

(①南京理工大学化学系, 南京 210094; ②浙江工业大学化工学院, 杭州 310014)

摘要 在密度泛函理论(DFT)非限制 B3LYP/6-311G^{**} 水平上, 求得苯与硝酰阳离子(NO_2^+)硝化反应势能面上的 π -过渡态、 σ -过渡态, 以及由这两个过渡态通过内禀反应坐标(IRC)计算所得 σ -反应络合物和 σ -中间体(Wheland 中间体)的全优化几何构型、电子结构、IR 光谱和热力学性质, 确认了反应通道, 阐明了在亲电取代过程中无同位素效应的实验事实; 求得气相中反应的活化能为 8.370 kJ/mol, 速率常数数量级为 $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 从热力学和动力学两方面阐明了苯硝化的亲电取代机理优于单电子转移双自由基机理. 通过自洽反应场(SCRF)B3LYP/6-311G^{**} 计算, 系统研究了相对介电常数分别为 5.0, 25.0, 50.0 和 78.5 的溶剂对苯与 NO_2^+ 反应过程中各驻点的结构和反应机理的影响, 发现溶剂效应使气相中形成 σ -过渡态(速控步骤)的活化能下降, 并使该步骤在水溶液中成为无垒反应. 此外还揭示了实验与理论共同关心的 Wheland 中间体的电荷分布、偶极矩、前线轨道能级差与溶剂稳定化能之间存在的良好线性关系.

关键词 苯 硝酰阳离子 硝化反应机理 溶剂效应 密度泛函理论

芳烃硝化作为亲电取代反应的典型, 在有机化学中占有很重要的地位. 因苯环是构建高能材料的基本单元, 故芳烃硝化机理的研究对炸药合成也极为重要. 除亲电取代机理外, 文献中还有单电子转移机理的报道^[1,2]; 但普遍认为, 硝酰阳离子(NO_2^+)是真正的硝化活化剂, 故 NO_2^+ 硝化苯的实验和理论研究一直很活跃^[1~10]. 在理论计算方面, Politzer^[4] 等固定 NO_2^+ 中 N-O 键的键长, 在 *ab initio* HF/STO-6G 和 5-31G 水平上优化了苯硝化过程中可能产生的一些中间体的构型; Gleghorn^[5] 等通过 HF/3-21G 计算, 求得苯与 NO_2 基团共存体系的 5 种全优化构型, 但未涉及反应途径; 1992 年, Szabo 等^[6] 对苯被 NO_2^+ 硝化的反应途径作了 HF/3-21G 不完全的优化计算, 即在每一 C-N 距离下优化单点; 然后以各单点的能量对 C-N 距离(反应坐标)作图, 因所得能量是单调递增的, 故他们认为无法找到苯和 NO_2^+ 反应的过渡态. 于是亲电取代反应全通道的确认成为硝化机理研究中的难题, 至今未能解决.

本研究小组以多年对含(多)苯环和硝基共轭体系的研究为基础^[11~15], 运用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法^[16], 首次精确地求得苯和 NO_2^+ 的反应络合物(σ -R)、Wheland 中间体(σ -INT)和 2 个过渡态络合物(σ -TS 和 π -TS), 报道了它们的气相几何构型、电子结构、IR 光谱频率与强度、以及在 200 ~ 800 K 温度范围的标准热力学函数(H_m^0 , $C_{p,m}^0$ 和 S_m^0), 从而实现了该硝化反应途径的全程微观描述. 考虑到实际硝化反应多在溶液中进行, 故本文还作系列自洽反

2002-12-23 收稿, 2003-05-09 收修改稿

* 国家自然科学基金和国防基础研究基金资助项目

** 联系人, E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

应场(SCRF)计算, 研究了在不同介电常数溶剂中苯硝化反应的特征和相应性质。通过该反应在气相和液相下行为的比较, 阐明了溶剂效应。

1 计算方法和细节

硝基和苯环共存体系中电子相关作用大, 对计算方法和水平要求很高。早先受计算机和程序功能的限制, 理论研究多停留在半经验或 HF 低水平上; 几何构型采取局部优化法, 未能找到低反应势垒过渡态。本文则选择能较好处理电子相关和极化问题的密度泛函理论(DFT)B3LYP 方法, 结合 6-311G^{**}较大基组, 特别是运用了 Gaussian 98 程序中针对位垒较低过渡态的搜索技巧^[17], 故能成功地找到 σ -TS 和 π -TS 过渡态。该 2 个过渡态均通过振动分析有惟一虚频所确证, 为势能面上的一级鞍点。通过内禀反应坐标(IRC)计算求得 σ -R 和 σ -INT 稳定构型, 经振动分析无虚频所确证。

研究溶剂化效应基于 Onsager 模型的自洽反应场(SCRF)理论^[18]。该方法设想溶质被置于半径为 a_0 的球形空穴中, 此空穴被具有介电常数为 ϵ 的连续介质所包围。介电常数 ϵ 越大, 表明溶剂的极性越大; 当 $\epsilon \leq 5$ 时认为是非极性溶剂。介质因分子偶极矩的诱导也产生一偶极矩, 此诱导偶极矩反过来与分子偶极矩相互作用, 产生净的增加体系稳定的作用。本文利用上述 4 个反应驻点的气相($\epsilon=1$)优化构型首先求得溶质分子的球形空穴半径 a_0 , 然后在与气相相同的计算水平(B3LYP/6-311G^{**})上, 分别进行溶剂介电常数 $\epsilon=5, 25, 50$ 和 78.5 的 SCRF 全优化计算, 经对所有驻点($4 \times 4 = 16$ 个)作振动分析, 确证 σ -R 和 σ -INT 均为势能面上极小点(无虚频), 过渡态(σ -TS 和 π -TS)则有惟一虚频。全部计算均在本室 P-IV 微机和 α -工作站上完成。

2 结果与讨论

2.1 几何构型和溶剂的影响

4 个反应驻点的原子标号见图 1, 它们在气相($\epsilon=1$)和不同溶剂中的主要几何参数和键级的 B3LYP/6-311G^{**}计算结果见表 1。由于 4 个反应驻点近似呈 C_{2v} 对称性, 故表中仅列出苯环上 3 个 C-C 键长, 其余可推知。又因 NO_2^+ 的进攻对苯环中键角影响不大(均保持在 $119^\circ \sim 122^\circ$ 范围内), 故表中只给出 α (O₁₄N₁₃O₁₅)键角。

实验中以比较氘(D)和氚(T)分别取代芳烃中氢(H₁₂)后的硝化反应速度是否相同来判断 C₁-H₁₂ 键是否在速控步骤中破裂^[7]。因 C-H, C-D 和 C-T 的振动频率不同, 故释出 D⁺ 和 T⁺ 分别比释出 H⁺ 慢 10 和 20 倍。但多数芳烃的硝化反应速度并不存在这种同位素效应。如硝基苯和五氘硝基苯在硫酸中具有相同的硝化速度; 含氘和氚的苯、甲苯和萘的硝化反应速度与通常各自的硝化反应速度相同等。即实验表明释出质子不是发生在反应的速控步骤——亲电加成过程中, 而是发生在由 Wheland 中间体变到硝化产物的快速步骤中。

横向考察表 1 中 4 种络合物的 C₁-N₁₃ 和 C₁-H₁₂ 键长和键级, 从 π -TS 到 σ -R, $r(\text{C}_1-\text{H}_{12})$ 几乎

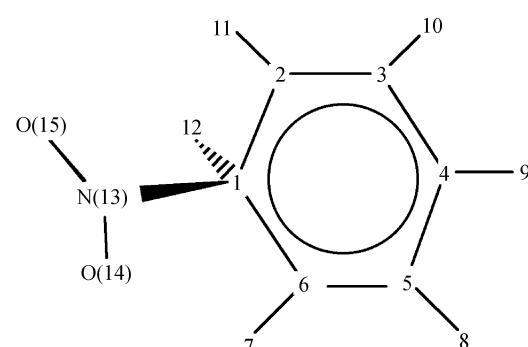


图 1 原子标号和 σ -络合物示意

不变, 之后由 σ -R, σ -TS 到 σ -INT 略有递增, 键级 bo (C_1-H_{12}) 递减, 但递减幅度也较小, 说明随反应进行 H_{12} 与 C_1 间的相互作用始终较大, 这与芳烃硝化中无同位素效应的实验事实相吻合^[7]. 类似比较反应进程中 $r(C_1-N_{13})$ 和 bo (C_1-N_{13}), 发现从 π -TS 到 σ -INT, 前者一直变短, 表明 C_1 和 N_{13} 间成键作用增强; 但后者从 π -TS, σ -R 到 σ -TS 均递增, 但从 σ -TS 到 σ -INT 却递减, 说明在 σ -INT 中 C_1-N_{13} 间的相互作用已由共价型转为离子型, 这与 Wheland 中间体具有芳烃阳离子特征的实验事实相一致^[8].

表 1 不同介电常数下 4 个驻点的主要键长(r)、键角(α)、二面角(β)和键级(bo)的
B3LYP/6-311G**全优化结果(键长: pm, 键角: °)

| | | $r(C_1-N_{13})$ | $r(C_1-H_{12})$ | $r(C_1-C_2)$ | $r(C_2-C_3)$ | $r(C_3-C_4)$ | $r(N_{13}-O_{15})$ | $\alpha(O_{14}-N_{13}O_{15})$ | $\beta(O_{15}N_{13}-C_1H_{12})$ | bo (C_1-N_{13}) | bo (C_1-H_{12}) |
|-------------------|---------------|-----------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| $\epsilon = 1$ | π -TS | 235.4 | 108.4 | 139.9 | 138.4 | 142.1 | 116.5 | 142.7 | -23.1 | 0.0564 | 0.4208 |
| | σ -R | 209.7 | 108.3 | 143.6 | 137.4 | 140.9 | 117.1 | 139.5 | 0.0 | 0.1405 | 0.4079 |
| | σ -TS | 182.6 | 109.1 | 145.7 | 137.2 | 140.7 | 118.6 | 134.0 | 49.6 | 0.1489 | 0.3911 |
| | σ -INT | 161.4 | 111.1 | 146.8 | 136.7 | 141.2 | 120.1 | 130.0 | 88.8 | 0.1283 | 0.3455 |
| $\epsilon = 5$ | π -TS | 234.5 | 108.4 | 140.0 | 138.3 | 142.1 | 116.7 | 142.3 | -22.0 | 0.0570 | 0.4206 |
| | σ -R | 203.2 | 108.3 | 144.1 | 1.372 | 141.1 | 117.6 | 137.7 | 0.0 | 0.1465 | 0.4060 |
| | σ -TS | 176.6 | 108.9 | 146.6 | 136.7 | 141.2 | 119.2 | 132.2 | 25.3 | 0.1612 | 0.3938 |
| | σ -INT | 157.4 | 111.4 | 147.4 | 136.5 | 141.5 | 120.8 | 128.1 | 88.7 | 0.1391 | 0.3346 |
| $\epsilon = 25$ | π -TS | 234.1 | 108.4 | 140.0 | 138.3 | 142.1 | 116.7 | 142.0 | -22.9 | 0.0571 | 0.4206 |
| | σ -R | 199.4 | 108.3 | 144.3 | 137.1 | 141.3 | 117.9 | 136.7 | -3.8 | 0.1493 | 0.4049 |
| | σ -TS | 175.6 | 108.8 | 146.7 | 136.5 | 141.5 | 119.4 | 131.7 | 4.2 | 0.1665 | 0.3939 |
| | σ -INT | 156.7 | 111.4 | 147.6 | 136.5 | 141.6 | 121.0 | 127.5 | 88.6 | 0.1432 | 0.3324 |
| $\epsilon = 50$ | π -TS | 234.1 | 108.4 | 140.0 | 138.3 | 142.1 | 116.7 | 142.0 | -22.9 | 0.0571 | 0.4205 |
| | σ -R | 198.2 | 108.3 | 144.4 | 137.0 | 141.3 | 117.9 | 136.4 | -4.2 | 0.1500 | 0.4045 |
| | σ -TS | 176.8 | 108.7 | 146.6 | 136.5 | 141.5 | 119.4 | 132.0 | 0.0 | 0.1654 | 0.3951 |
| | σ -INT | 156.6 | 111.4 | 147.6 | 136.5 | 141.6 | 121.1 | 127.4 | 88.6 | 0.1437 | 0.3322 |
| $\epsilon = 78.5$ | π -TS | 234.1 | 108.4 | 140.0 | 138.3 | 142.1 | 116.7 | 142.0 | -22.9 | 0.0571 | 0.4205 |
| | σ -R | 198.2 | 108.3 | 144.4 | 137.0 | 141.3 | 117.9 | 136.4 | -4.2 | 0.1501 | 0.4045 |
| | σ -TS | 156.2 | 110.7 | 148.2 | 136.2 | 141.7 | 121.1 | 127.9 | 0.0 | 0.1888 | 0.3317 |
| | σ -INT | 156.6 | 111.4 | 147.6 | 136.5 | 141.6 | 121.1 | 127.4 | 88.6 | 0.1439 | 0.3321 |

从表 1 数据还可见, 4 个络合物中苯环骨架受溶剂的影响均不大, 仍然保持气相中的主要共振结构. 受溶剂影响最大的是 C_1-N_{13} 的键长和键级, 特别是偶极矩较大(参见表 3)的 σ -TS 和 σ -INT 中的 C_1-N_{13} 键; 该键长随介电常数(ϵ)的增大而减小, 相应键级则递增; 在水溶液中($\epsilon=78.5$) σ -TS 的 C_1-N_{13} 键长与 σ -INT 中的相近, 显示典型的晚期过渡态特征^[9]; 但键级仍如前所述, 随反应进程从 σ -TS 到 σ -INT 递减, 与此同时, 二面角 $\beta(O_{15}N_{13}C_1H_{12})$ 由前者的 0.0° 变到后者的 88.6° , 即 NO_2 平面由与 $C_1 \cdots C_4$ 平行变为垂直.

本身为线型的 NO_2^+ 在反应进程中逐步弯曲, 且 N-O 键长随之变长; 溶剂的极性加剧了这一变化趋势, 即随着介电常数(ϵ)的增大 N-O 键长变长、夹角变小.

2.2 电荷迁移及溶剂的影响

表 2 给出 4 个络合物中原子和基团(NO_2)上净电荷的 B3LYP/6-311G**计算结果. 考虑到体系的对称性, 表 2 中也只列出部分结果. NO_2^+ 有一个 $2p$ 空轨道, 在进攻苯环过程中作为电子受体与富电苯环的 π 电子络合, 形成 EDA 络合物(electron donor-acceptor complex). 从表 2(最后一列)4 个络合物中 NO_2 上总电荷随反应进程由正到负的变化过程可见, 苯环中电子是

逐步转向 NO_2 的, 如气相中由 $\pi\text{-TS}$ 到 $\sigma\text{-R}$, $\sigma\text{-TS}$ 和 $\sigma\text{-INT}$, NO_2 上电荷依次由 0.340 变至 0.273, 0.110 和 -0.049e; 即在 $\sigma\text{-INT}$ 中苯环已完成一个电子的转移, 形成芳烃阳离子(Wheland)中间体。本文这种随反应进程逐步转移电子的过程, 与一次性完成单电子转移形成苯阳离子自由基和 NO_2 自由基的双自由基反应机理不同。且本文在用非限制法(UB3LYP)优化过程中, 苯环和 NO_2 的自旋密度始终为零, 即无未成对电子、无自由基特征, 而是通过苯环与 NO_2^+ 相互接近和作用, 并在其间逐步形成 C-N 键。

纵向比较 NO_2 上电荷随介电常数的变化可见, 4 个络合物中 NO_2 上正电荷总体上随溶液极性增大而减少, 从 $\epsilon=1$ 到 $\epsilon=5$ 减少幅度较大, $\epsilon>25$ 后几乎不变。唯 $\sigma\text{-TS}$ 在水溶液中($\epsilon=78.5$)例外, 其 NO_2 上电荷从 $\epsilon=50$ 时的 0.019 e 变为 $\epsilon=78.5$ 的 -0.167e, 接近于 $\sigma\text{-INT}$ 中 -0.170 e, 再次证明它属于“晚期过渡态”, 同时说明水加剧了 $\sigma\text{-TS}$ 中苯环与 NO_2 间的相互作用与电子传递。

横向比较同一介电常数下 4 个络合物的电荷分布, 发现偶极矩最小的 $\pi\text{-TS}$ 中各原子或原子团(NO_2)上电荷数随介电常数变化最小。变化最大的是偶极矩最大的 $\sigma\text{-INT}$, 如当 ϵ 从 1 变为 5 时, 其 NO_2 上正电荷减少了 0.089e(由 -0.049 变为 -0.138)。

表 2 不同介电常数下 4 个驻点中原子和 NO_2 上净电荷的 B3LYP/6-311G**计算结果

| | | C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | H_{12} | H_{11} | H_{10} | H_9 | N_{13} | O_{14} | NO_2 |
|-----------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|-----------------|---------------|
| $\epsilon=1$ | $\pi\text{-TS}$ | -0.129 | -0.018 | -0.048 | -0.048 | 0.189 | 0.165 | 0.171 | 0.171 | 0.393 | -0.028 | 0.340 |
| | $\sigma\text{-R}$ | -0.280 | 0.040 | -0.076 | 0.003 | 0.208 | 0.176 | 0.168 | 0.179 | 0.377 | -0.056 | 0.273 |
| | $\sigma\text{-TS}$ | -0.239 | 0.043 | -0.055 | -0.004 | 0.253 | 0.197 | 0.173 | 0.189 | 0.320 | -0.108 | 0.110 |
| | $\sigma\text{-INT}$ | -0.118 | 0.001 | -0.039 | -0.003 | 0.275 | 0.208 | 0.179 | 0.196 | 0.288 | -0.168 | -0.049 |
| $\epsilon=5$ | $\pi\text{-TS}$ | -0.127 | -0.016 | -0.046 | -0.046 | 0.190 | 0.166 | 0.172 | 0.172 | 0.386 | -0.033 | 0.324 |
| | $\sigma\text{-R}$ | -0.277 | 0.049 | -0.073 | 0.011 | 0.212 | 0.177 | 0.173 | 0.186 | 0.356 | -0.073 | 0.215 |
| | $\sigma\text{-TS}$ | -0.219 | 0.048 | -0.044 | 0.008 | 0.241 | 0.192 | 0.181 | 0.204 | 0.297 | -0.138 | 0.030 |
| | $\sigma\text{-INT}$ | -0.092 | -0.007 | -0.032 | 0.013 | 0.277 | 0.202 | 0.195 | 0.224 | 0.267 | -0.202 | -0.138 |
| $\epsilon=25$ | $\pi\text{-TS}$ | -0.126 | -0.016 | -0.046 | -0.046 | 0.190 | 0.166 | 0.173 | 0.173 | 0.383 | -0.035 | 0.317 |
| | $\sigma\text{-R}$ | -0.273 | 0.052 | -0.071 | 0.015 | 0.215 | 0.177 | 0.175 | 0.190 | 0.344 | -0.083 | 0.182 |
| | $\sigma\text{-TS}$ | -0.210 | 0.044 | -0.040 | 0.014 | 0.232 | 0.186 | 0.184 | 0.208 | 0.296 | -0.147 | 0.011 |
| | $\sigma\text{-INT}$ | -0.087 | -0.010 | -0.029 | 0.020 | 0.277 | 0.199 | 0.201 | 0.234 | 0.261 | -0.213 | -0.165 |
| $\epsilon=50$ | $\pi\text{-TS}$ | -0.126 | -0.015 | -0.046 | -0.046 | 0.190 | 0.166 | 0.173 | 0.173 | 0.383 | -0.035 | 0.316 |
| | $\sigma\text{-R}$ | -0.271 | 0.053 | -0.070 | 0.016 | 0.216 | 0.178 | 0.176 | 0.191 | 0.341 | -0.086 | 0.173 |
| | $\sigma\text{-TS}$ | -0.216 | 0.044 | -0.042 | 0.015 | 0.231 | 0.184 | 0.184 | 0.208 | 0.298 | -0.144 | 0.019 |
| | $\sigma\text{-INT}$ | -0.086 | -0.011 | -0.029 | 0.020 | 0.277 | 0.198 | 0.202 | 0.236 | 0.261 | -0.215 | -0.169 |
| $\epsilon=78.5$ | $\pi\text{-TS}$ | -0.126 | -0.015 | -0.046 | -0.046 | 0.190 | 0.166 | 0.173 | 0.173 | 0.383 | -0.036 | 0.316 |
| | $\sigma\text{-R}$ | -0.271 | 0.053 | -0.070 | 0.016 | 0.216 | 0.178 | 0.176 | 0.191 | 0.341 | -0.086 | 0.172 |
| | $\sigma\text{-TS}$ | -0.271 | 0.053 | -0.026 | 0.017 | 0.216 | 0.178 | 0.197 | 0.229 | 0.245 | -0.210 | -0.167 |
| | $\sigma\text{-INT}$ | -0.086 | -0.011 | -0.029 | 0.021 | 0.277 | 0.198 | 0.202 | 0.237 | 0.260 | -0.215 | -0.170 |

2.3 能量性质、反应机理和溶剂的影响

4 种络合物在不同介电常数溶剂中的 B3LYP/6-311G**能量计算结果和偶极矩(Dip)列于表 3。其中 E_T 为总能量, $E_T(Z)$ 为经零点能校正的总能量, $\Delta E_{\text{solv}}(Z)$ 为相对于气相 $E_T(Z)$ 的稳定化能, $\Delta E_R(Z)$ 为相对于反应物 $E_T(Z)$ 的位垒(参见图 2), Gap 是最高占有和最低空轨道的能量差。

参见表 3 和图 2, 对标题反应机理可作如下描述。亲电试剂 NO_2^+ 首先进攻苯环上方、电子云密度较大的 2 个碳原子之间, 形成一位垒较低(2.744 kJ/mol)的 π 过渡态($\pi\text{-TS}$), 然后迁移至

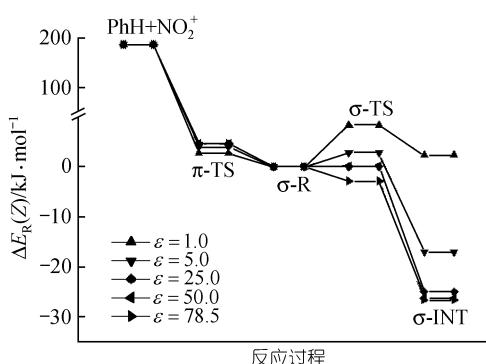


图 2 PhH 和 NO_2^+ 反应在不同介电常数下的 B3LYP/6-311G** 计算势能曲线

(-21.10 kJ/mol), 使气相中本征吸热的标题反应到溶液中变为大量放热(如图 2 所示).

表 3 不同介电常数下 4 个驻点能量性质及偶极矩(Dip)的 B3LYP/6-311G** 计算结果

| | | $E_T(\text{a.u.})$ | $E_T(Z)(\text{a.u.})$ | $\Delta E_{\text{solv}}(Z)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta E_R(Z)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Gap(a.u.) | Dip(D) |
|-------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|---|---|-----------|--------|
| $\epsilon = 1$ | $\pi\text{-TS}$ | -437.13205 | -437.01993 | 0.0 | 2.744 | 0.1114 | 0.777 |
| | $\sigma\text{-R}$ | -437.13357 | -437.02098 | 0.0 | 0.0 | 0.1192 | 1.788 |
| | $\sigma\text{-TS}$ | -437.13008 | -437.01779 | 0.0 | 8.370 | 0.1319 | 4.290 |
| | $\sigma\text{-INT}$ | -437.13266 | -437.02008 | 0.0 | 2.355 | 0.1429 | 6.581 |
| $\epsilon = 5$ | $\pi\text{-TS}$ | -437.13214 | -437.02013 | -0.522 | 3.888 | 0.1118 | 1.025 |
| | $\sigma\text{-R}$ | -437.13411 | -437.02161 | -1.667 | 0.000 | 0.1225 | 2.710 |
| | $\sigma\text{-TS}$ | -437.13290 | -437.02056 | -7.265 | 2.773 | 0.1347 | 5.620 |
| | $\sigma\text{-INT}$ | -437.14082 | -437.02812 | -21.10 | -17.08 | 0.1484 | 8.684 |
| $\epsilon = 25$ | $\pi\text{-TS}$ | -437.13218 | -437.02024 | -0.811 | 4.448 | 0.1119 | 1.131 |
| | $\sigma\text{-R}$ | -437.13438 | -437.02194 | -2.515 | 0.000 | 0.1243 | 3.248 |
| | $\sigma\text{-TS}$ | -437.13403 | -437.02173 | -10.344 | 0.003 | 0.1358 | 5.985 |
| | $\sigma\text{-INT}$ | -437.14421 | -437.03150 | -29.98 | -25.11 | 0.1498 | 9.428 |
| $\epsilon = 50$ | $\pi\text{-TS}$ | -437.13219 | -437.02023 | -0.764 | 4.645 | 0.1119 | 1.147 |
| | $\sigma\text{-R}$ | -437.13443 | -437.02199 | -2.665 | 0.000 | 0.1249 | 3.395 |
| | $\sigma\text{-TS}$ | -437.13419 | -437.02190 | -10.796 | 0.239 | 0.1352 | 5.861 |
| | $\sigma\text{-INT}$ | -437.14471 | -437.03202 | -31.33 | -26.31 | 0.1500 | 9.536 |
| $\epsilon = 78.5$ | $\pi\text{-TS}$ | -437.13219 | -437.02023 | -0.775 | 4.694 | 0.1119 | 1.153 |
| | $\sigma\text{-R}$ | -437.13445 | -437.02202 | -2.725 | 0.000 | 0.1249 | 3.405 |
| | $\sigma\text{-TS}$ | -437.13554 | -437.02310 | -13.926 | -2.830 | 0.1471 | 9.149 |
| | $\sigma\text{-INT}$ | -437.14490 | -437.03221 | -31.83 | -26.75 | 0.1501 | 9.576 |

关于芳烃硝化, 文献中除大量研究报道亲电取代反应机理外, 还有一种单电子转移的双自由基机理^[1,2]. 现从热力学和动力学两方面对它们的机理进行分析比较.

我们在 UB3LYP/6-311G** 水平下优化计算了 PhH^+ 和 NO_2^- 的结构和能量. 由 PhH 和 NO_2^- 电离前后的总能量(-232.30857 , -204.74901 ; -231.97468 , -205.10345 a.u.)分别求得它们的

两等价碳原子中的任一个, 形成势能面上的极小点 sigma 络合物($\sigma\text{-R}$), 再经由一位垒较高(8.370 kJ/mol)的 sigma 过渡态($\sigma\text{-TS}$)到 Wheland 中间体($\sigma\text{-INT}$), 进而快速变为产物(硝基苯和 H^+). 这是气相中情形, $\sigma\text{-TS}$ 的形成是速控步骤.

但在溶液中, 由于 $\sigma\text{-TS}$ 的偶极矩比 $\sigma\text{-R}$ 大得多, 前者溶剂化稳定能比后者大得多, 致使 $\sigma\text{-TS}$ 的能量随溶剂介电常数的升高而迅速降低, 直至水溶液中形成 $\sigma\text{-TS}$ 变为无垒反应; 偶极矩最大的 $\sigma\text{-INT}$ 受溶剂的影响最大, 特别是从 $\epsilon = 1$ 到 $\epsilon = 5$, $\sigma\text{-INT}$ 的稳定化能 $\Delta E_{\text{solv}}(Z)$ 剧增(-21.10 kJ/mol), 使气相中本征吸热的标题反应到溶液中变为大量放热(如图 2 所示).

电离势为 876.6 和 930.6 kJ/mol, 进而求得由 PhH 单电子转移至 NO_2^+ 形成 PhH^+ · 和 NO_2^- 后的能量差(ΔE_R)¹⁾为 -53.95 kJ/mol(即 -0.559 eV), 该数值与文献中实验值 -0.55 eV^[10] (-53.07 kJ/mol)较吻合, 说明从热力学角度看, PhH 和 NO_2^+ 间发生单电子转移是能量允许的。但根据 $\Delta E_{\text{稳定}} = E_{\text{络合物}} - (E_{\text{苯}} + E_{\text{NO}_2^+})$, 计算各络合物的稳定化能(含零点能校正), 依次为 -184.7 kJ/mol (π -TS), -187.5 kJ/mol (σ -R), -179.1 kJ/mol(σ -TS)和-185.1 kJ/mol (σ -INT), 这些数值表明, 形成络合物能得到比单电子转移低很多的稳定化能, 即从热力学角度看, 亲电加成形成络合物比单电子转移形成两个自由基更有利。

另一方面, 由于 NO_2^+ 电子转移前后存在较大 O-N-O 弯曲变化, 其内氛键重组活化能高达 128.8 kJ/mol(计算值^[19])或 109 kJ/mol(实验值^[2])。而硝化反应活化能随 NO_2^+ 的键重组能而增大, 故从动力学角度看, 在芳烃硝化反应中存在以 NO_2^+ 为氧化剂的电子转移步骤的可能性很小^[20]。本工作求得亲电取代速控步骤的活化能仅为 8.370 kJ/mol, 更支持亲电取代优先。

总之, 由于上述亲电取代的高稳定化能和低活化位垒, 我们认为至少对苯硝化而言, 亲电取代机理是优于电子转移机理的。

2.4 IR 谱及溶剂的影响

为节省篇幅仅选择两种受溶剂影响较大且较有意义的 σ -TS 和 σ -INT 的 IR 谱加以讨论。以介电常数 $\epsilon = 1$, $\epsilon = 5$ 和 $\epsilon = 78.5$ 分别代表气相、非极性溶剂和水溶液。将 σ -TS 和 σ -INT 中部分归属于 $\text{C}_1\text{-N}_{13}$ 和 $\text{C}_1\text{-H}_{12}$ 振动峰的位置和强度列于表 4, 从振动强度可看出, $\text{C}_1\text{-N}_{13}$ 的伸缩振动明显比 $\text{C}_1\text{-H}_{12}$ 强得多。在同一介电常数(如 $\epsilon = 1$)下, 发现 σ -INT 中的 3200 cm^{-1} 附近有几个较弱的 CH 伸缩峰, 但在 2919 cm^{-1} 有一强度较大的 CH 伸缩峰, 这是被进攻碳原子和即将离去的氢原子之间($\text{C}_1\text{-H}_{12}$)的伸缩振动峰, 对应于这个 C-H 键, 还有一个 1084 cm^{-1} 处的面外弯曲, C-H 伸缩峰由 σ -TS 到 σ -INT 的微弱红移, 与该键在这一过程中的略微伸长和键级略微减小的计算结果相吻合, 说明 C-H 键的断裂与 C-N 键的形成不是协同、而是分步进行的, 很好地验证了“C-H 键在决速步骤中不破裂, 无同位素效应”的实验事实^[7]; 对应于 σ -TS 中的 741 cm^{-1} 处和 σ -INT 中的 817 cm^{-1} 处的非常强的峰是 C-N 键的伸缩振动峰, 说明在 σ -TS 和 σ -INT 中已有部分 C-N 键形成, 而且此伸缩振动峰自过渡态到中间体的“蓝移”很好地反映了 C-N 键键长递减、强度递增的变化规律。比较不同介电常数下两反应驻点的上述反应坐标振动峰, 可看出随溶剂极性的递增 C-N 键键长递减、强度递增及伸缩振动峰“蓝移”的变化规律, 反映了溶剂对这两个驻点的形成与稳定是有利的。因基于 B3LYP/6-311G**水平计算的振动分析所得 IR 频率无需作进一步校正^[21], 故表 4 结果及本节讨论应是可信的。

表 4 不同介电常数下 σ -TS 和 σ -INT 部分振动频率与强度的 B3LYP/6-311G**计算结果

| | $\epsilon = 1$ | | $\epsilon = 5$ | | $\epsilon = 78.5$ | |
|---------------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|-------------------|---------------|
| | σ -TS | σ -INT | σ -TS | σ -INT | σ -TS | σ -INT |
| Freq/cm ⁻¹ | 740.9 | 816.7 | 749.4 | 832.7 | 825.3 | 834.1 |
| IR Inten/KM · mol ⁻¹ | 329.2 | 293.8 | 324.8 | 170.8 | 143.9 | 156.4 |
| Freq/cm ⁻¹ | 3105.1 | 2918.9 | 3131.3 | 2891.9 | 2950.3 | 2889.2 |
| IR Inten/KM · mol ⁻¹ | 26.7 | 62.4 | 23.7 | 74.2 | 73.4 | 76.2 |
| Freq/cm ⁻¹ | 1081.8 | 1083.9 | 1098.1 | 1121.7 | 1134.2 | 1140.8 |
| IR Inten/KM · mol ⁻¹ | 45.3 | 100.9 | 98.5 | 101.5 | 72.7 | 83.2 |

1) 基于反应 $\text{PhH} + \text{NO}_2^+ \rightarrow \text{PhH}^+ + \text{NO}_2^-$, $\Delta E_R = E_f - E_s$, 其中: $E_s = E(\text{PhH}) + E(\text{NO}_2^+)$, $E_f = E(\text{PhH}^+) + E(\text{NO}_2^-)$

2.5 气相热力学性质与速率常数

基于振动分析、运用统计热力学方法，将求得的 $\sigma\text{-R}$ 和 $\sigma\text{-TS}$ 的气相标准热力学函数热容 (C_p^0)、熵 (S_m^0) 和焓 (H_m^0) 列于表 5。表 5 中还列出根据绝对反应速率理论求得的标题反应速控步骤在不同温度下的熵变 (ΔS_T) 和速率常数。这两个反应驻点的热力学函数和速率常数均随温度升高而递增，熵变则递减，这与实验预期相一致。我们求得的速率常数理论计算值的数量级 ($10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 与实验值定量相符^[3]。

表 5 与苯硝化速控步骤相关的热力学性质和速率常数

| T/K | $\sigma\text{-R}$ | | | $\sigma\text{-TS}$ | | | $\Delta S_T/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | $k_A \times 10^{-10}/\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|-------|--|--|---|--|--|---|---|---|
| | $C_p^0/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | $S_m^0/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | $H_m^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | $C_p^0/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | $S_m^0/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | $H_m^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | | |
| 200.0 | 93.76 | 332.46 | 12.64 | 84.44 | 313.97 | 11.22 | -18.49 | 0.294 |
| 298.2 | 128.50 | 376.28 | 23.52 | 119.06 | 354.02 | 21.18 | -22.26 | 1.461 |
| 300.0 | 129.16 | 377.08 | 23.76 | 119.73 | 354.76 | 21.40 | -22.32 | 1.489 |
| 400.0 | 163.73 | 419.06 | 38.44 | 154.61 | 394.07 | 35.15 | -24.99 | 3.332 |
| 500.0 | 193.16 | 458.86 | 56.33 | 184.38 | 431.87 | 52.15 | -26.99 | 5.417 |
| 600.0 | 216.98 | 496.26 | 76.88 | 208.47 | 467.70 | 71.84 | -28.56 | 7.528 |
| 700.0 | 236.20 | 531.20 | 99.57 | 227.87 | 501.34 | 93.69 | -29.86 | 9.545 |
| 800.0 | 251.91 | 563.80 | 124.01 | 243.71 | 532.84 | 117.29 | -30.96 | 11.439 |

2.6 有关 Wheland 中间体的线性关系

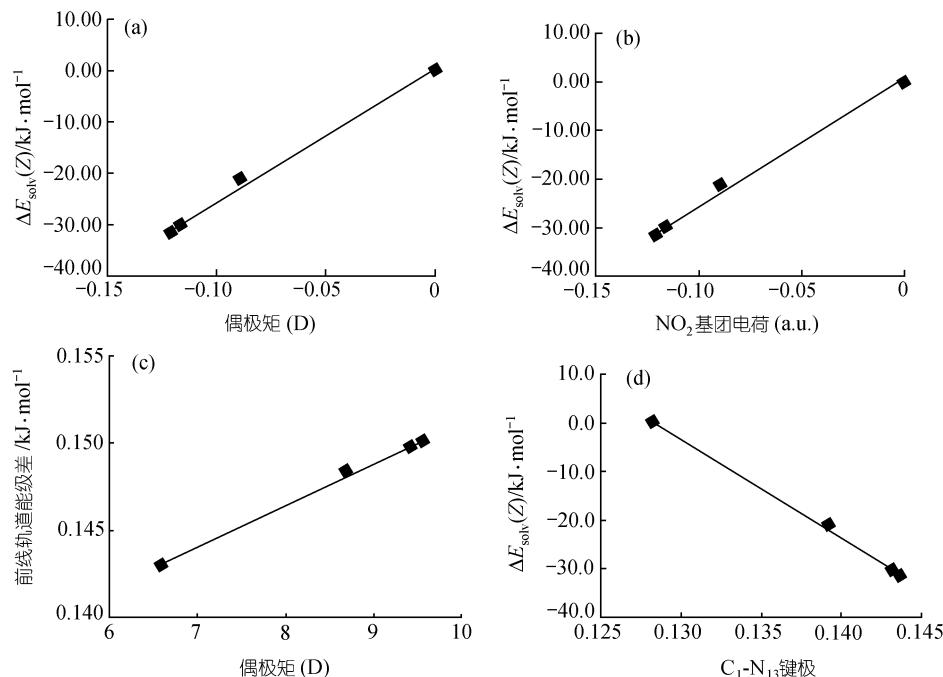
考虑到 Wheland 中间体($\sigma\text{-INT}$)在实验中是可检测的^[6]，它的几何构型、电子结构和重要性质随溶剂的变化为实验与理论研究所共同关心。为此，这里专门分析溶剂对 $\sigma\text{-INT}$ 各参量的影响，试图为实验提供可参比的数据及变化规律。

结果发现，溶剂对稳定性能 $\Delta E_{\text{solv}}(Z)$ 的影响与其对 $\sigma\text{-INT}$ 中 NO_2 所具电荷的影响存在一致性，以 $\Delta E_{\text{solv}}(Z)$ 对 NO_2 上电荷作图得一直线(如图 3(a)所示)，说明溶剂促进苯环与 NO_2 基上电子的相互作用和转移，进而促使 σ -中间体产生附加稳定性能 $\Delta E_{\text{solv}}(Z)$ 。溶剂的极性增大使溶质分子正、负电荷重心分离得更远，从而造成溶质偶极矩增大； $\sigma\text{-INT}$ 的偶极矩随溶剂的极性递增(见表 3)，其稳定性能 $\Delta E_{\text{solv}}(Z)$ 与偶极矩之间也存在线性关系(见图 3(b))。综合图 3(a)和(b)可得 $\sigma\text{-INT}$ 中 NO_2 上电荷与其偶极矩之间的线性关系；表明溶剂的极性越大， $\sigma\text{-INT}$ 中 NO_2 所带负电荷数越多， $\sigma\text{-INT}$ 的偶极矩越大，则导致溶剂的稳定性能 $\Delta E_{\text{solv}}(Z)$ 便越大。图 3(c)和(d)分别给出 $\sigma\text{-INT}$ 的前线轨道能级差与偶极矩、溶剂的稳定性能与 $\text{C}_1\text{-N}_{13}$ 键级之间的线性关系。由图 3(b) ~ (d)可导出前线轨道能级差与溶剂稳定性能之间的正比关系，即 $\sigma\text{-INT}$ 中 $\text{C}_1\text{-N}_{13}$ 键级随溶剂极性的增大而增大，前线轨道能级差也随之增大，这样导致稳定性能 $\Delta E_{\text{solv}}(Z)$ 增大。

3 结论

本文在 UB3LYP/6-311G**较高理论水平上计算研究了苯在气相及不同溶剂中与硝酰阳离子(NO_2^+)发生硝化反应的机理，得出如下主要结果和结论：

(1) 气相中亲电试剂 NO_2^+ 进攻富电苯环，依次形成 4 种高稳定性能的 EDA 络合物 $\pi\text{-TS}$ ， $\sigma\text{-R}$ ， $\sigma\text{-TS}$ 和 $\sigma\text{-INT}$ ，其中 $\sigma\text{-TS}$ 的形成为反应速控步骤，活化能为 8.370 kJ/mol ，速率常数的数量级 ($10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 与实验一致；

图3 σ -INT 的结构、性能与溶剂的关联

(a) σ -INT 中 NO_2 电荷与溶剂稳定化能的线性关系; (b) σ -INT 的偶极矩与溶剂稳定化能的线性关系; (c) σ -INT 的偶极矩与前线轨道能级差的线性关系; (d) σ -INT 的溶剂稳定化能与 $\text{C}_1\text{-N}_{13}$ 键级的线性关系

(2) 从热力学和动力学角度对苯硝化的亲电取代和电子转移两种机理作比较, 由高稳定化能和低活化能证实前者优于后者;

(3) 因 σ -TS 和 σ -INT 偶极矩大, 故在水溶液中稳定化能也大, 这种溶剂效应使 σ -TS 的形成变为无垒反应, 并使气相中 σ -INT 形成的吸热步骤变为水溶液中的大量放热, 这与溶液中硝化的实验事实相一致;

(4) 从几何、电荷、能量和 IR 谱等方面确证反应中 $\text{C}_1\text{-N}_{13}$ 形成和 $\text{C}_1\text{-H}_{12}$ 断裂是非协同的亲电取代过程, 阐明了无同位素效应的实验事实;

(5) 求得实验可测 Wheland 中间体(σ -INT)的结构-性能线性关系, 揭示了 $\text{C}_1\text{-N}_{13}$ 键级、 NO_2 上电荷、偶极矩和前线轨道能级差与溶剂稳定化能之间的本质联系.

致谢 作者感谢浙江工业大学科学研究中心对本工作的支持.

参 考 文 献

- Perrin C L. Necessity of Electron Transfer and a Radical Pair in the Nitration of Reactive Aromatics. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 5516
- Eberson L, Hartshorn M P, Radner F. Ingold's Nitration Mechanism Lives. *Acta Chem Scand*, 1994, 48: 937~950
- Schofield K. Aromatic Nitration. London, New York: Cambridge Univ Press, 1980
- Politzer P, Jayasuriya K, Sjoberg P, et al. Properties of some possible intermediate stages in the nitration of benzene and

- toluene. J Am Chem Soc, 1985, 107: 1174 ~1177
- 5 Gleghorn J T, Torossian G (in part). Theoretical study of the ethylene and benzene with the nitronium ion. J Chem Soc, Perkin Trans, II 1987, 1303 ~ 1310
- 6 Szabo K J, Hornfeldt A-B, Gronowitz S. Theoretical study on mechanism and selectivity of electrophilic aromatic nitration. J Am Chem Soc, 1992, 114, 6827 ~ 6834
- 7 Melander L, Saunders W H Jr. Reactions Rates of Isotopic Molecules. New York: John Wiley and Sons, 1980
- 8 Wheland G W. A quantum mechanism investigation of the orientation of substituents in aromatic molecules. J Am Chem Soc, 1942, 64: 900 ~ 909
- 9 Harmond G S. A correlation of reaction rates. J Am Chem Soc, 1955, 77, 334 ~ 338
- 10 Handbook of Chemistry and Physics. 55th ed. CRC Press:Cleveland OH, 1975
- 11 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论. 北京: 国防工业出版社, 1993
- 12 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论. 北京: 科学出版社, 2000
- 13 Zhang J, Xiao H M, Gong X D. Theoretical studies on heats of formation for polynitrocubanes using the density functional theory B3LYP methods and semiempirical MO methods. J Phys Org Chem, 2001, 14: 583~588
- 14 Li J S, Xiao H M, Dong H S. A theoretical study on the intermolecular interaction of energetic system - Nitromethane dimer. Chin J Chem, 2000, 18(6): 815~819
- 15 Zhang J, Xiao H M. Computational studies on the infrared vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties, and pyrolysis mechanism of octanitrocubane. J Chem Phy, 2002, 116: 10674~11683
- 16 Seminario J M, Politzer P. Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1995
- 17 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, Revision A 7, Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 1998
- 18 Wong M W, Frisch M J, Wiberg K B. Solvent effects 1. The mediation of electrostatic effects by solvents. J Amer Chem Soc, 1991, 113: 4776 ~ 4791
- 19 李象远, 何福城. 芳烃硝化中的 NO_2^+ + $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}^+$ 电子转移. 中国科学, B 辑, 1997, 27(4): 362~366
- 20 牟天成, 邹立壮. 苯硝化反应中电子转移反应重组能的计算. 化学物理学报, 2002, 15(5): 363~366
- 21 Scott P, Radom L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, moller-plesset, quadratic configuration, density functional theory and semiempirical scale factor. J Phys Chem, 1996, 100: 16502 ~ 16513