

甲苯定向硝化的理论研究

陈丽涛^{a, b} 肖鹤鸣^{*, a} 肖继军^a
(^a 南京理工大学化学系 南京 210094)
(^b 浙江工业大学化工学院 杭州 310014)

摘要 运用密度泛函理论(DFT)B3LYP方法,在 $6-31G^{**}$ 基组水平上,全优化计算了硝酰阳离子 NO_2^+ 对苯和从 σ , m , p 位进攻甲苯的亲电取代硝化反应.求得4条反应途径上包括反应物、过渡态和Wheland中间体共(4 \times 3)12个反应驻点.络合物的分子几何、电子结构、能量和IR光谱等性质,阐明了反应中无同位素效应的实验事实,求得各反应途径的活化能排序: $p > \sigma > PhH > m$ 和络合物(R, TS或INT)的相对稳定化能排序: $p\text{-ArCH}_3\text{-NO}_2^+ > \sigma\text{-ArCH}_3\text{-NO}_2^+ > m\text{-ArCH}_3\text{-NO}_2^+ > PhH\text{-NO}_2^+$,从而阐明了甲基对苯环致活(或致钝)以及增加甲苯硝化络合物稳定性的双重功能,对甲苯定向硝化的理论预示与实验结果相吻合.

关键词 密度泛函理论,定向硝化,甲苯,苯

A Theoretical Study on Selectivity for Nitration of Toluene with Nitronium

CHEN, Li-Tao^{a, b} XIAO, He-Ming^{*, a} XIAO, Ji-Jun^a
(^a Department of Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)
(^b Institute of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract Four nitration trajectories of benzene and toluene with nitronium ion have been calculated. Totally twelve stationary points including four transition states were successfully located for the first time by using hybrid DFT procedure B3LYP with $6-31G^{**}$ without any assumption. Mechanistic studies on structures, atomic charges, energies and IR spectra for stationary points are presented to reveal the dual roles of incoming methyl group, which impacts on positional selectivity of electrophilic aromatic nitration. The order in activation energy for concerned nitration reactions was found as $p > \sigma > PhH > m$. Another order in isodesmic energy showing the relative stability of EDA complexes was derived as $p\text{-ArCH}_3\text{-NO}_2^+ > \sigma\text{-ArCH}_3\text{-NO}_2^+ > m\text{-ArCH}_3\text{-NO}_2^+ > PhH\text{-NO}_2^+$. In addition, absence of kinetic isotope effect in most electrophilic aromatic substitutions could also be suggested by our results.

Keywords DFT, selectivity of nitration, toluene, benzene

甲苯在实验室和工业上均有广泛应用.因甲苯硝化可制造染料、药物和炸药中间体等,故在有机合成化学和炸药化学中占有很重要的地位,其实验和反应机理研究一直是热点^[1~10].由于硝基和苯环共存体系中电子相关作用大,故对硝化理论计算方法和水平要求很高.囿于计算机水平和程序功能,从上世纪80年代中期到90年代初,芳烃硝化机理的理论研究^[5~10]主要只是对较稳定构型作静态优化,对敏感硝基则常采用不完全(固定部分坐标的)优化,且多数计算水

平较低.至于过渡态、特别是 NO_2^+ 直接进攻苯环形成Wheland中间体的过渡态,至今未见报道,甚至被认为是不能找到的^[6].这主要因为Hartree-Fock水平的计算未考虑电子瞬时相关,难以捕获活化势垒很低的过渡态.

本文借鉴多年对含(多)苯环和硝基共轭体系的研究经验^[11~15],运用密度泛函理论(DFT)B3LYP方法,以苯的硝化为参比,对 NO_2^+ 从 σ , m 和 p 位进攻甲苯的硝化速控步骤进行细致的计算研究,首次给出硝酰阳离子(NO_2^+)进攻苯和

* E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

Received February 10, 2003; revised and accepted April 18, 2003.

国家自然科学基金(No. 10176012)和国防基础研究基金资助项目.

表1 各驻点的主要键长(r/nm)、键角[$^\circ$]/两面角[$^\circ$]和键级(bo)的 B3LYP/6-31G ** 全优化结果^aTable 1 Characteristic optimized geometries and bond orders of species at B3LYP/6-31G ** level

Species	$r_{\text{C}(1)\text{N}}$	$r_{\text{C}(1)\text{H}}$	$r_{\text{C}(1)\text{C}(2)}$	$r_{\text{C}(2)\text{C}(3)}$	$r_{\text{C}(3)\text{C}(4)}$	$r_{\text{C}(2)\text{C}(7)}$	r_{NO}	ONO	H(8)CNO	$bo_{\text{C}(1)\text{N}}$	$bo_{\text{C}(1)\text{H}}$
R	0.2033	0.1085	0.1442	0.1376	0.1413		0.1182	137.8	0.0	0.1491	0.3792
TS	0.1788	0.1092	0.1464	0.1374	0.1411		0.1195	133.3	40.2	0.1731	0.3735
INT	0.1594	0.1113	0.1472	0.1370	0.1414		0.1211	129.6	88.8	0.1594	0.3489
σ -R	0.1866	0.1087	0.1471	0.1388	0.1400	0.1489	0.1195	134.0	16.8	0.1710	0.3828
σ -TS	0.1670	0.1094	0.1495	0.1386	0.1400	0.1484	0.1207	130.0	37.4	0.1866	0.3756
σ -INT	0.1600	0.1105	0.1493	0.1384	0.1403	0.1485	0.1212	128.9	-59.0	0.1790	0.3544
m -R	0.2028	0.1085	0.1436	0.1380	0.1427	0.1503	0.1185	137.3	-9.7	0.1459	0.3774
m -TS	0.1753	0.1092	0.1467	0.1378	0.1420	0.1506	0.1199	132.3	35.0	0.1779	0.3710
m -INT	0.1588	0.1114	0.1472	0.1377	0.1423	0.1506	0.1212	129.3	89.8	0.1566	0.3458
p -R	0.1848	0.1086	0.1458	0.1365	0.1428	0.1485	0.1194	133.8	0.0	0.1721	0.3776
p -TS	0.1708	0.1091	0.1473	0.1364	0.1427	0.1483	0.1202	131.3	23.8	0.1858	0.3738
p -INT	0.1583	0.1110	0.1476	0.1362	0.1429	0.1484	0.1213	129.1	88.7	0.1657	0.3526
C ₆ H ₆		0.1086	0.1397								0.3685
C ₆ H ₅ CH ₃		0.1086	0.1401	0.1401	0.1395	0.1511					0.3648
NO ₂ $^{+}$							0.1129	180.0			

^a R, TS 和 INT 属 C₆H₅NO₂ $^{+}$ 络合物; σ -R, σ -TS 和 σ -INT 属 C₆H₅CH₃NO₂ $^{+}$ 络合物, 且 CH₃ 与 NO₂ $^{+}$ 相邻, 其余类推。

甲苯的 4 条反应途径中 12 个反应驻点(其中包括 4 个过渡态)的全优化几何、电荷、能量和 IR 谱等重要性质, 探讨了结构-性能关系。通过比较苯和甲苯的硝化反应过程, 阐明了甲基的诱导和超共轭效应具有活化(或钝化)苯环以及稳定 ArCH₃NO₂ $^{+}$ 络合物的双重作用, 给出了与实验一致的甲苯定位硝化的理论预示。

1 计算方法

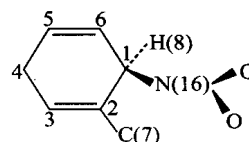
本文选择能较处理好电子相关和极化问题的密度泛函理论(DFT)B3LYP方法, 结合 6-31G ** 较大基组, 特别是运用了 Gaussian 98 程序中针对位垒较低过渡态的搜索技巧^[16], 故能成功地找到苯和甲苯硝化过程中的 4 个过渡态(-TS)。该 4 个过渡态均经振动分析有唯一虚频所证实, 确为势能面上的一级鞍点。另 8 个络合物也均经振动分析无虚频证实为各自位能面上极小点。计算中, 将 NO₂ $^{+}$ 的进攻定在苯环 C(1) 上, 甲基连在 C(2) 上对应于甲苯的邻位(σ)硝化(如图式 1 所示), 对间位(m)和对位(p)硝化, 甲基则依次连于 C(3) 和 C(4)。全部计算采用 Gaussian 98 程序在本室 Pentium 微机上完成。

2 结果与讨论

2.1 几何构型

表 1 列出 12 个驻点(络合物)的 B3LYP/6-31G ** 计算主要几何参数和键级。它们依次为苯和甲苯(σ , m , p 位)被 NO₂ $^{+}$ 硝化的反应物(R)、过渡态(TS)和 Wheland 中间体(INT)。为简洁起见, 表中仅列出苯环上 4 个 C—C 键长, 其余可由环己二烯的结构(见图式 1)大致推知; 又因 NO₂ $^{+}$ 的进攻

对苯环中键角影响不大(均保持在 119 $^\circ$ ~122 $^\circ$ 范围), 故表中仅给出反应中有明显变化的(O—N—O)键角。此外, 表 1 中还包括了起始反应物(苯、甲苯和 NO₂ $^{+}$)的相应计算结果。

图式 1 原子标号和 σ -甲苯-NO₂ $^{+}$ 络合物示意图Scheme 1 Notation of the atoms and ortho-toluene-NO₂ $^{+}$ complex

结合图式 1 和表 1 可知, 随着具有很强吸电子能力的缺电子线型 NO₂ $^{+}$ (典型的亲电试剂) 接近苯环, 其 N—O 键逐渐变长, 如 σ 位进攻时, NO₂ $^{+}$ 的 N—O 键长由 0.1129 变到 σ -R 中的 0.1195, σ -TS 中的 0.1207 和 σ -INT 中的 0.1212 nm; 而对应的 O—N—O 键角则依次缩小, 由 180 到 134.0, 130.0 和 128.9 $^\circ$ 。因甲基存在超共轭诱导效应, 故甲苯中 C(2)—C(7) 键长(0.1511 nm)比同等计算水平下乙烷中 C—C 单键(0.1531 nm)略短, 而使与 C(2) 相连的另两个芳环上的 C—C 键[C(1)—C(2) 和 C(2)—C(3)](比苯中 0.1397 nm)略长, 均为 0.1401 nm。反应由 R 经 TS 到 INT, 即随 C(1)—N(16) 距离缩短, C(1) 由 sp² 杂化逐渐转为 sp³ 杂化, 与之相连的 C(1)—C(2), C(1)—C(6) 和 C(1)—H(8) 均相应依次变长。唯一例外是 σ -C₆H₅CH₃NO₂ $^{+}$ 络合物从 TS 到 INT 时, C(1)—C(2) 键略有缩短(由 0.1495~0.1493 nm), 这是因为 INT 中 NO₂ $^{+}$ 离苯环更近, 会吸引更多苯环电子到 C(1) 上, 增强邻位 C(2) 上甲基的超共轭诱导效应, 促成 C(1)C(2) 间有更多电子云重叠, 使 C(1)—C(2) 键缩短, 且该效应超过了 C(1)

表2 各驻点主要原子及原子团上净电荷和偶极矩(μ)的 B3LYP/6-31G⁺⁺ 计算结果^aTable 2 Net charges and dipole moments of concerned atoms and NO₂ group of species at B3LYP/6-31G⁺⁺ level

Species	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(7)	H(8)	H _{fin}	3H _{sub}	N	O	NO ₂	μ
R	-0.194	-0.005	-0.064	-0.021		0.202	0.929		0.573	-0.180	0.222	2.342
TS	-0.184	0.010	-0.052	-0.019		0.237	0.981		0.523	-0.233	0.072	4.558
INT	-0.139	0.002	-0.051	-0.018		0.284	1.041		0.510	-0.291	-0.072	6.702
σ R	-0.208	0.190	-0.089	-0.016	-0.390	0.202	0.728	0.546	0.527	-0.221	0.095	3.537
σ TS	-0.176	0.182	-0.074	-0.021	-0.399	0.233	0.752	0.579	0.499	-0.269	-0.028	5.324
σ INT	-0.145	0.181	-0.081	-0.022	-0.393	0.262	0.779	0.570	0.494	-0.302	-0.091	6.049
m R	-0.188	-0.044	0.126	-0.043	-0.390	0.198	0.715	0.499	0.563	-0.188	0.198	2.067
m TS	-0.173	-0.031	0.139	-0.041	-0.390	0.233	0.764	0.508	0.513	-0.248	0.034	4.410
m INT	-0.134	-0.042	0.137	-0.041	-0.389	0.280	0.811	0.515	0.508	-0.296	-0.085	6.183
p R	-0.182	0.002	-0.074	0.162	-0.405	0.208	0.720	0.563	0.528	-0.235	0.078	3.630
p TS	-0.159	0.005	-0.067	0.158	-0.407	0.226	0.742	0.576	0.503	-0.270	-0.014	5.106
p INT	-0.132	-0.006	-0.069	0.153	-0.405	0.271	0.783	0.579	0.502	-0.300	-0.098	6.811
C ₆ H ₆	-0.085	-0.085	-0.084	-0.085		0.084	0.423					0.000
C ₆ H ₅ CH ₃	(-0.089)	0.124	-0.119	-0.083	-0.380	0.075	0.315	0.352				0.342
NO ₂ ⁺									1.191	-0.096	1.000	0.000

^a电荷的单位: e ; 偶极矩单位: Debye. 各形态参见表1注; H_{fin}为除 H(8) 外其它苯环上 H 原子的电荷总和; 3H_{sub}为 CH₃ 基上 3 个 H 的电荷总和; 括号中给出甲苯 C(5) 上净电荷.

sp³ 杂化使 C(1)—C(2) 键增长的作用. 由表 1 还可见, 在 σ , m 和 p -ArCH₃-NO₂⁺ 3 个 TS 中, 以 σ -ArCH₃-NO₂⁺ 的 C(1)—N(16) 键最短 (0.1670 nm < 0.1708 nm < 0.1753 nm); 而在对应的 3 个 INT 中, 以 σ -ArCH₃-NO₂⁺ 的 C(1)—N(16) 键最长 (0.1600 nm > 0.1588 nm > 0.1583 nm); 究其原因, 前者是因为前述的超共轭诱导效应增强, 后者则是因为 NO₂ 基和 CH₃ 邻近时空间位阻增大. 此外, 考察 12 个驻点络合物的构型发现, 苯环均呈环己二烯结构, 即 C(2)—C(3) 和 C(5)—C(6) 键均相对较短, 并与各络合物中是否存在甲基以及甲基与硝基的相对位置无关.

值得关注的是表 1 中 C(1)—N 和 C(1)—H 键的键级递变规律. 我们发现, 在 4 条反应途径中, 从 -R 到 -TS, $b_{\text{OC(1)N}}$ 随键长的缩短而增大; 而从 -TS 到 -INT, $b_{\text{OC(1)N}}$ 却随键长进一步缩短而减小. 这表明在 -INT 中 C(1)—N 由共价向离子型转变, 与 Wheland 中间体具有芳烃阳离子特征的实验事实相一致^[1]; 与此同时, $b_{\text{OC(1)H}}$ 键级虽随 C(1)—H 键长的递增而递减, 但从 -R 到 -TS 的递减幅度很小, 说明 C(1)—H 键不会在形成 Wheland 中间体的速控步骤中断裂. 实验中以比较氘(D)和氚(T)分别取代芳烃中氢[H(8)]后的硝化反应速度是否相同来判断 C(1)—H(8) 键是否在速控步骤中破裂^[2]. 因 C—H, C—D 和 C—T 的键能不同, 故释出 D⁺ 和 T⁺ 分别比释出 H⁺ 慢 10 倍和 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. 可见我们的上述计算结果恰与多数芳烃硝化反应无同位素效应的实验事实相吻合.

2.2 电荷和偶极矩

表 2 给出各物态主要原子和基团 (如 NO₂) 上净电荷的

B3LYP/6-31G⁺⁺ 计算结果. NO₂⁺ 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电子结合, 形成 EDA 络合物 (electron donor-acceptor complex).

比较起始反应物苯和甲苯中各主要碳原子上净电荷, 可见甲基引入 C(2) 后, 使其 σ , p 位即 C(3), C(5) 上负电荷 (分别为 -0.119 e 和 -0.089 e) 比苯中 (-0.085 e) 大, m 位 C(4) 上负电荷则减小 (为 -0.083 e). 这是由甲基的诱导和超共轭效应所造成的; 若忽略位阻效应, 则该静态计算净电荷可预示 NO₂⁺ 亲电进攻甲苯的硝化定位法则应为 $\sigma > p > m$.

由表 2 可见, 当 NO₂⁺ 接近 C(1) 形成 R 时, 苯环中电子被强烈吸引到 C(1) 上 (超过 -0.182 e); 当形成 TS 进而生成 INT 时, C(1) 上负电荷呈递减之势. 随着反应的进行, NO₂⁺ 接受电子增加, NO₂ 上正电荷递减; 对于甲苯的 σ 和 p 位硝化, 在形成 R 时 NO₂ 上电荷接近为 0; 而对苯和甲苯的 m 位硝化, 在形成 -TS 中 NO₂ 上电荷接近为 0; 在形成 -INT 时, 所有 NO₂ 上均已略具负电荷. 除 C(1) 外的其它碳原子在反应过程中, 对芳环质子化的贡献不大; 随反应进行, H(8) 上正电荷增加最多, 其次是苯环上 H, 再次是甲基上 H.

比较苯、甲苯及其硝化过程中分子偶极矩的变化, 由表 2 可见, 甲基的引入, 使苯失去对称中心, 偶极矩由 0 (苯) 变为 0.342 (甲苯); 而硝基的逐步引入, 使苯和甲苯 σ , m , p 位的络合物的偶极矩均依次递增, 如 $\mu_{\text{-INT}} > \mu_{\text{-TS}} > \mu_{\text{-R}}$, 亦即 NO₂⁺ 使络合物的极化随 C(1)—N 距离缩短而递增, 直至芳环质子化、形成芳烃 (Wheland) 阳离子. 这与前面讨论的电荷转移随 C(1)—N 距离的递变规律相一致.

2.3 能量

将 4 条反应途径、12 种络合物的 B3LYP/6-31G⁺⁺ 能量计算结果示于表 3. 其中 E_T 为总能量, $E_T(Z)$ 为经零点能校正

表 3 各反应驻点总能量(a. u.)、相对能量(kJ/mol)和前沿轨道能量及其差值(a. u.)的 B3LYP/6-31G⁺⁺ 计算结果^aTable 3 Total energies, relative energies and energy gaps between HOMO and LUMO at B3LYP/6-31G⁺⁺ level

Species	E_T	$E_T(Z)$	$E_R(Z)$	$E_I(Z)$	E_{HOMO}	E_{LUMO}	GAP
R	-437.029840	-436.91675	0.0		-0.4655	-0.3425	0.1230
TS	-437.027394	-436.91458	5.697		-0.4757	-0.3426	0.1331
INT	-437.031086	-436.91803	-3.271		-0.4806	-0.3390	0.1417
σ -R	-476.361284	-476.22067	0.0	-28.31	-0.4548	-0.3275	0.1273
σ -TS	-476.360587	-476.22003	1.686	-32.32	-0.4619	-0.3306	0.1313
σ -INT	-476.362759	-476.22196	-3.870	-28.34	-0.4671	-0.3260	0.1411
m -R	-476.356458	-476.21605	0.0	-16.18	-0.4478	-0.3346	0.1132
m -TS	-476.353971	-476.21368	6.217	-15.66	-0.4581	-0.3350	0.1227
m -INT	-476.358110	-476.21760	-4.338	-16.88	-0.4654	-0.3306	0.1348
p -R	-476.363251	-476.22288	0.0	-34.11	-0.4649	-0.3243	0.1407
p -TS	-476.362674	-476.22245	1.134	-38.67	-0.4682	-0.3264	0.1419
p -INT	-476.366817	-476.22637	-9.364	-39.91	-0.4677	-0.3222	0.1455

^a E_T 是总能量; $E_T(Z)$, $E_R(Z)$ 和 $E_I(Z)$ 分别为经零点能校正的总能量、相对能量和相对稳定化能; 其中相对稳定化能: $E_I(Z) = E_{\text{苯}} - E_{\text{甲苯}} + E_{\text{ArCH}_3\text{-NO}_2} - E_{\text{PhH-NO}_2}$. 各物态参见表 1 注.

的总能量, $E_R(Z)$ 为相对于各自反应途径中 R 的能量差, $E_I(Z)$ 为 $\text{ArCH}_3\text{-NO}_2^+$ 络合物的相对稳定化能, GAP 是最高占有和最低空轨道的能量差.

由各反应途径中过渡态相对反应物的能量[$E_R(Z)$], 可得苯和甲苯各定位硝化的活化能分别为 5.697 (PhH), 1.686 (σ), 6.217 (m) 和 1.134 kJ/mol (p), 其相对大小排序为: $m > \text{PhH} > \sigma > p$. 参见图 1, 即甲苯的邻、对位硝化的活化能比苯和间位硝化的活化能小得多, 说明甲基的诱导和超共轭效应促使苯环高度均匀分布的电子云重新分布, 大大地致活了苯环的邻、对位, 提高了其硝化速度; 而同时对间位却是致钝的, 即甲基的引入抑制了甲苯的间位硝化, 使其硝化速度比苯慢. 这里的理论预示与实验结果完全一致.

此外由 Wheland 中间体相对反应物的能量[$E_R(Z)$], 可

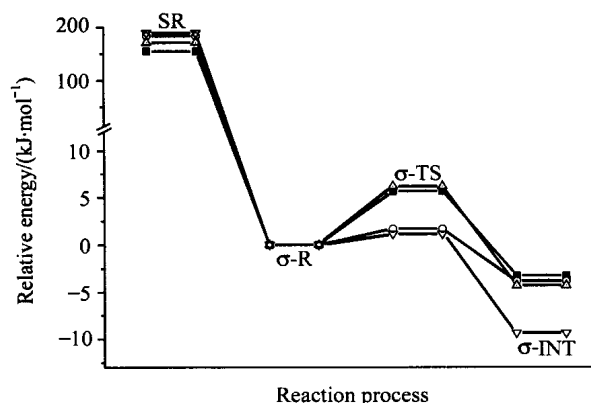


图 1 苯和甲苯各位次硝化的 B3LYP/6-31G⁺⁺ 计算势能曲线
SR—起始反应物

Figure 1 Profiles for the nitration of benzene and toluene with nitronium at B3LYP/6-31G⁺⁺ level

SR for separated reactants. —PhH; — m ; ▽— p ; — σ

知苯和甲苯各位次硝化均为放热反应. 由于偶极矩大的络合物在水溶液中可获得更多稳定化能, 故可推断, 在水溶液中 INT 和 TS 受溶剂影响产生的增稳作用将比 R 大, 亦即若在水溶液中硝化, 则求得的活化能将比上述在气相中求得的活化能低, 而放热效应也将增大. 由于研究的体系电子相关很大, 故求得各反应活化能和放热量数值均偏低; 尽管如此, DFT-B3LYP/6-31G⁺⁺ 水平的计算, 至少提供了相对大小合理的递变规律, 故在当前计算条件下仍不失为水平较高且较为可信的选择.

根据 $\text{稳定} = \text{络合物} - (\text{芳烃} + E_{\text{NO}_2^+})$, 求得苯和甲苯各位次的 R 络合物相对起始反应物的稳定化能 (含零点能校正) 依次为 -155.0 (PhH-NO_2^+), -183.3 ($\sigma\text{-ArCH}_3\text{-NO}_2^+$), -171.2 ($m\text{-ArCH}_3\text{-NO}_2^+$) 和 -189.1 kJ/mol ($p\text{-ArCH}_3\text{-NO}_2^+$), 即从热力学角度看, 这些络合物的形成是能量允许且非常有利的. 这说明强亲电试剂 NO_2^+ 能与富电子芳环发生电子传递, 形成 EDA 络合物而使体系能量大幅度降低.

这些数据还表明, 甲苯 σ , m 和 p R 络合物的稳定化能 (稳定) 比苯的相应值 (-155.0 kJ/mol) 分别低 -28.31, -16.18, -34.11 kJ/mol (见表 3). 类似地, 归纳甲苯与苯的相应硝化络合物的稳定化能差:

$$\text{稳定}(\text{ArCH}_3\text{-NO}_2^+) - \text{稳定}(\text{PhH-NO}_2^+),$$

即

$$E_I(Z) = E_{\text{苯}} - E_{\text{甲苯}} + E_{\text{ArCH}_3\text{-NO}_2^+} - E_{\text{PhH-NO}_2^+},$$

于是求得甲苯各位次硝化络合物的相对稳定化能[$E_I(Z)$], 如表 3 所示. 从 $E_I(Z)$ 均为负值, 说明甲基在活化 (或钝化) 苯环的同时, 对甲苯- NO_2^+ 络合物还有增稳作用, 亦即甲基的诱导和超共轭效应能使甲苯- NO_2^+ 络合物获得附加的稳定化能, 且在各类络合物 (R, TS 或 INT) 中的排序均为 $p > \sigma > m$.

从表 3 还可见, 随着反应从 R 经 TS 到 INT, 各物态的最

高占有轨道(HOMO)能量递减,最低空轨道(LUMO)能量变化较小,导致能级差GAP递增;比较甲苯3个同分异构体的相应络合物(R, TS或INT)的GAP值,可得排序为 $p > \sigma > m$,与上述相对稳定化能 $[E_1(Z)]$ 排序一致,也与总能量 $[E_T(Z)]$ 排序一致,均反映了同分异构体之间的相对稳定性.

总之,无论从动力学、还是热力学角度分析, p -硝基甲苯的生成都是最为有利的,而 m -硝基甲苯的生成都是最不利的.但因甲苯上有两个邻位,只有一个对位,故邻位被进攻机会大于对位.于是导致甲苯实际硝化的邻对位比(o/p)约为 $1.57 < 2$.

2.4 IR谱

为节省篇幅,同时考虑到Wheland中间体(-INT)在实验中是可检测的^[1],它的几何构型、电子结构和光谱性质为实验与理论研究所共同关心,故图2示出苯和甲苯 σ 、 m 、 p 硝化-INT的IR谱.为便于比较,另给出苯和甲苯 p 硝化-TS的IR谱.这些谱图反映了B3LYP/6-31G**振动分析所得IR频率(未作校正^[17])和强度的相对大小.

比较INT和TS的IR谱可见,INT高频区中的C(1)—H(8)伸缩振动峰比TS中的强度大,且峰位较TS中有所红移,均在 3000 cm^{-1} 以下,说明该键从-TS到-INT过程中有所减弱,但并没有断裂.亦即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.这与前面讨论过的多数芳烃硝化均无同位素效应的实验事实相符.

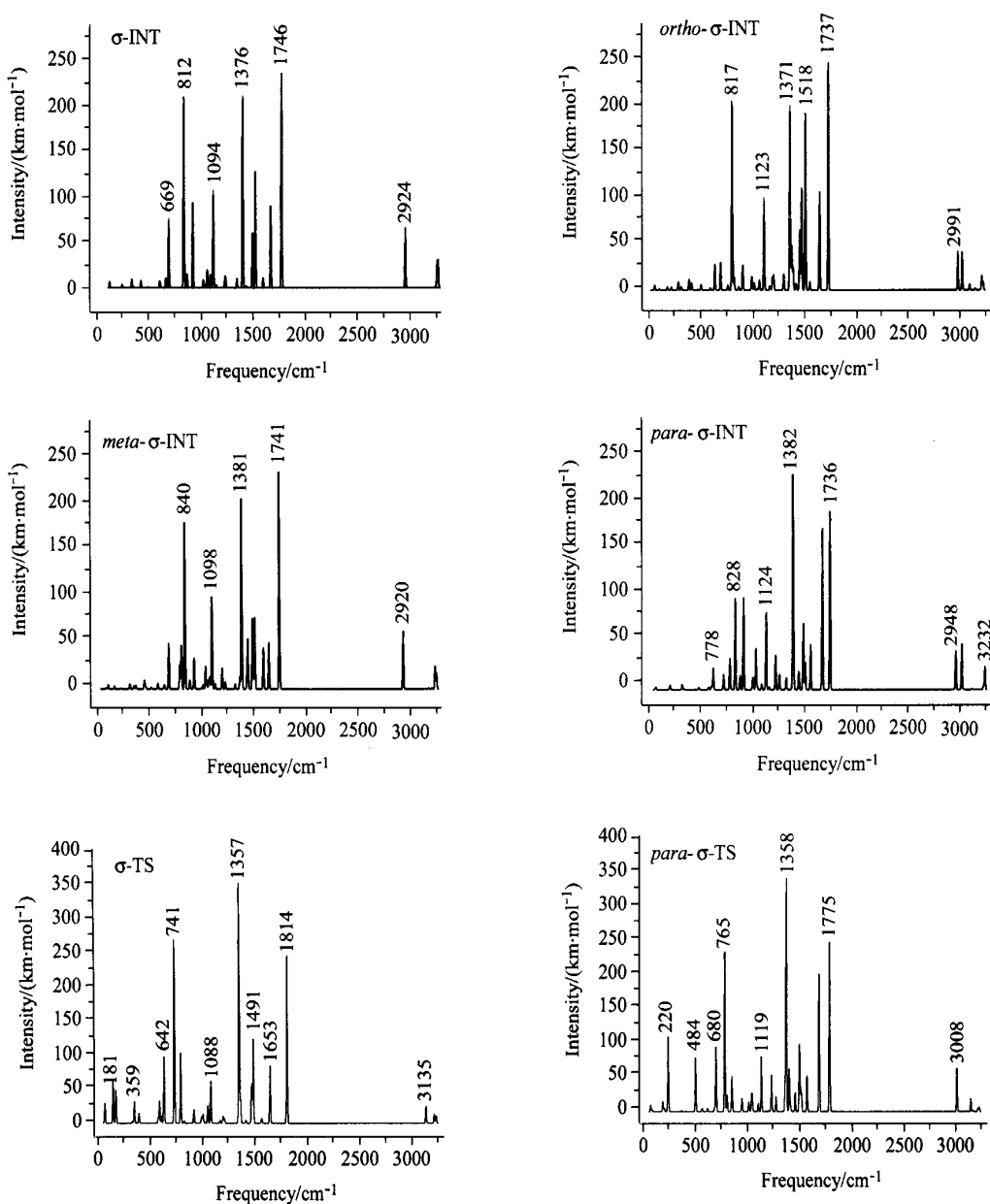


图2 INT和部分TS的IR谱

Figure 2 IR spectra of INTs and some TSs

References

- 1 Wheland, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 900.
- 2 Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.
- 3 Perrin, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5516.
- 4 Attina, M.; Cacace, F.; Yanez, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 592.
- 5 Kim, E. K.; Lee, K. Y.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1756.
- 6 Szabo, K. J.; Hornfeldt, A. B.; Gronowitz, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6827.
- 7 Balson, D. J.; Strachan, A. N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1989**, 19.
- 8 Pblitzer, P.; Jayasuriya, K.; Sjoberg, P. R.; Laurence, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1174.
- 9 Cleghorn, J. T.; Torossian, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, 1303.
- 10 Ebenson, L.; Gonzalez-Luque, R.; Lorentzon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2898.
- 11 Xiao, H.-M. In *The Molecular Orbital Theory for Nitro Compounds*, National Defense Industry Press, Beijing, **1993** (in Chinese).
(肖鹤鸣, 硝基化合物的分子轨道理论, 国防工业出版社, 北京, **1993**.)
- 12 Xiao, H.-M.; Chen, Z.-X. In *The Modern Theory for Tetrazol Chemistry*, Science Press, Beijing, **2000** (in Chinese).
- 13 Zhang, J.; Xiao, H.-M.; Gong, X.-D. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 583.
- 14 Li, J.-S.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *Chin. J. Chem.* **2000**, *18*(6), 815.
- 15 Gong, X.-D.; Xiao, H.-M.; Tian, H. *Int. J. Quantum. Chem.* **2002**, *86*, 531.
- 16 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian Inc, Pittsburgh PA, **1998**.
- 17 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *37B*, 785.

(A0302104 SHEN, H.)