

• 研究论文 •

NO₂气相硝化金刚烷的计算研究

许晓娟^{a,b} 肖鹤鸣^{*,a} 贡雪东^a 居学海^a

(^a南京理工大学化学系 南京 210094)

(^b盐城师范学院化学系 盐城 224002)

摘要 运用密度泛函理论(DFT)和半经验MO-PM3方法研究了NO₂气相硝化金刚烷反应机理. 计算结果表明, NO₂不能直接取代金刚烷H; 在B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G*较高水平下, 对三个可能机理的反应势垒(E_a)的精确计算表明, 该反应的决速步骤为NO₂中O和N进攻1-H的竞争过程, 且1-硝基金刚烷为主要产物. NO₂中O进攻1-H决速反应过程中, 分子几何、原子自然电荷及IR光谱变化表明, C—H键的断裂和N—H键的形成是一个协同过程; 参与新键形成和旧键断裂原子C(1), H(11), O(28), O(29)和N(27)的原子自然电荷及与其相关的键长、键角有明显的变化. 反应过程中体系偶极矩的变化表明, 极性溶剂能降低反应势垒, 有利于反应的进行.

关键词 金刚烷; 密度泛函理论; 硝化机理; 反应势垒

Computational Studies on the Nitration of Adamantane with NO₂

XU, Xiao-Juan^{a,b} XIAO, He-Ming^{*,a} GONG, Xue-Dong^a JU, Xue-Hai^a

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

(^b Yancheng Normal College, Yancheng 224002)

Abstract The density functional theory (DFT) and semi-empirical MO-PM3 methods were employed to study the reaction mechanism of the nitration of adamantane with NO₂. The calculated results showed that the H atom in adamantane can not be directly substituted with NO₂. By comparing the potential barriers E_a of the three possible reaction mechanisms at the B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G* level, it was found that the process of N to attack H competed with that of O to attack H during the crucial step, and 1-nitroadamantane was considered to be the main product. In addition, the changes of molecular geometry, atomic natural charge and IR spectra of the reaction system during the crucial step of O to attack H showed that the rupture of C—H bond and the formation of O—H bond were concerted stepwise. Obvious changes of atomic natural charge happened to atoms C(1), H(11), O(28), O(29) and N(27). The bond lengths and bond angles related to these atoms were also varied greatly. The dipole moment changes predicted that polar solvent could decrease reaction potential barrier E_a to facilitate the reaction.

Keywords adamantane; density functional theory; nitration mechanism; potential barrier

多硝基金刚烷由于随硝基数目增加而能量逐渐增加, 爆轰性能也随之提高, 从而有望在其中寻求高密度材料而受世人瞩目^[1,2]. 就合成而言, 自1-硝基金刚烷的成功合成以来, 多硝基金刚烷的合成已引起广泛的重视, 并取得了一定的成功^[3~17]. 但由于空间位阻效应,

到目前为止还未能成功合成含七个或七个以上硝基的金刚烷. 氧化法合成多硝基金刚烷不仅过程复杂, 而且常会伴有较多副产物^[3~12]. 实验表明, 由于不存在NO₂, 浓HNO₃和金刚烷不发生反应. 而用NO₂或其它可以间接生成NO₂的化合物(如N₂O₅和N₂O₄)直接硝化金刚烷

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

Received May 8, 2005; revised August 26, 2005; accepted October 24, 2005.

是简单而便宜的. 先前的研究还认为, 即使通过改变反应条件, 该方法一般也只能得到 1-硝基金刚烷, 至多也只能得到少量 1,3-二硝基金刚烷^[13-15]. 然而, 近几年在这方面取得明显的进步, 发现 NO₂ 硝化金刚烷可以制得多硝基金刚烷, 甚至可以制得含五个硝基的金刚烷, 如 2,2,4,4,7-五硝基金刚烷^[16]; 同时发现 NO₂ 不仅可以和金刚烷反应生成硝基金刚烷, 而且还可以和含不同取代基的金刚烷发生硝化反应^[17]. 这些都已充分说明 NO₂ 可以硝化金刚烷.

对于链式烷烃的硝化机理, 它的发展相对来说已经比较成熟, 即链烃可于 400 °C 在气相或液相中与 HNO₃ 发生硝化反应生成硝化烷烃, 且其反应的实质是 NO₂ 硝化, 决速步骤是 NO₂ 夺氢. 而金刚烷由于笼状骨架的引入, 其硝化机理是否与链烃的硝化相同, 若也是 NO₂ 夺氢, 那究竟是 N 还是 O 进攻 H? 链烃硝化不允许的 NO₂ 直接取代 H 在金刚烷的硝化过程中是否可以发生? 另外, 由于金刚烷中有两种化学环境不同的 1-H 和 2-H, 到底反应发生在哪一位置? 实验能观测到最终产物, 但其微观反应机理仍需理论来解释. 然而, 就我们所知, 到目前为止, 还未有关于 NO₂ 硝化金刚烷的任何理论报道. 量子化学方法曾被广泛应用于微观反应机理研究, 并具有良好的可行性^[18-20], 因此本文运用量子化学半经验 MO-PM3 和密度泛函 B3LYP/6-311++G(3df, 2pd)//B3LYP/6-31G* 方法研究了 NO₂ 与金刚烷气相反应机理, 求得各可能反应机理的过渡态, 并计算了各可能机理的反应势垒 E_a , 从而确定 NO₂ 气相硝化金刚烷的最佳反应机理. 通过分析反应过程中体系的分子几何、原子电荷、IR 谱和偶极矩的变化规律, 揭示了反应的实质.

1 计算方法与原理

参数化的半经验 MO 法虽计算结果有一定的偏差, 但能直接而迅速地给出分子几何和能量; 对同一化合物进行计算时, 还具有可比性, 提供一定的参考信息. 故本文首先运用适合于 C, H, N 和 O 体系的 PM3 方法, 对 NO₂ 与金刚烷 1-位和 2-位反应的三个可能机理(如图 1 为 NO₂ 在 1-位发生反应的示意图, 2-位反应与之类似)进行了计算. 在 B3LYP/6-311++G(3df, 2pd)//B3LYP/6-31G* 水平上对机理(1), (2)和(3)各驻点进行分子几何优化和频率计算. 在以下讨论中各驻点的能量均包含了 B3LYP/6-31G* 水平的零点能校正. 所有过渡态有唯一虚频, 且由内禀反应坐标(IRC)计算证实各过渡态(TS₁ 和 TS₂)的确连接反应物(R)和中间体(IM₁ 和 IM₂). 最终金刚烷自由基与 NO₂ 发生双自由基无垒反应得产物 P₁ 和 P₂. 由于 NO₂ 和金刚烷自由基具有自由基性质, 故计

算一律采用非限制性模式.

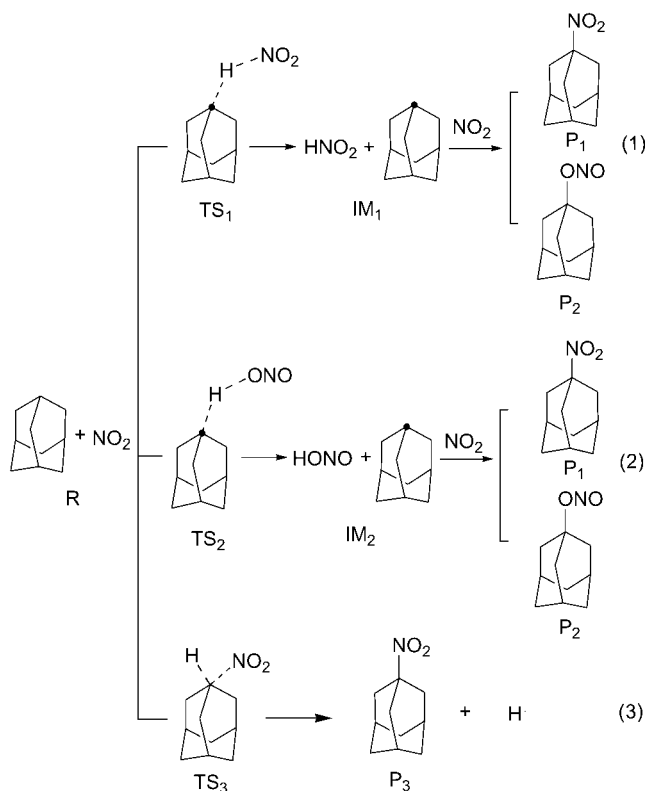


图 1 NO₂ 硝化金刚烷 1-位反应的三个可能机理

Figure 1 Three possible mechanisms of the nitration of adamantane with NO₂ at the first position

全部计算用 Gaussian98^[21]程序进行. 在 B3LYP/6-31G* 水平下优化出反应过程中各驻点平衡几何构型, 给出相应的电子结构能量, 进行振动分析, 并在 B3LYP/6-311++G(3df, 2pd) 水平上进行单点能计算. 全部计算在 PC-PIV 上完成, 收敛度取程序内定值.

2 结果与讨论

2.1 反应机理分析

NO₂ 与金刚烷反应可能有两条路径, 即 1-位和 2-位反应, 它们均可能三个反应机理: (1) NO₂ 中的 N 进攻 H 生成金刚烷自由基, 金刚烷自由基进一步与 NO₂ 结合生成硝基金刚烷或亚硝酸金刚烷酯; (2) NO₂ 中的 O 进攻 H 生成金刚烷自由基, 金刚烷自由基进一步与 NO₂ 结合生成硝基金刚烷或亚硝酸金刚烷酯; (3) NO₂ 直接取代 H 生成硝基金刚烷. 本文主要对第一步进攻 H 的决速步骤进行计算, 分别求得 NO₂ 中 N 和 O 夺取金刚烷 1-H, 2-H 及 NO₂ 直接取代 H 反应的过渡态, 计算了各可能机理所需的反应势垒. 另外, 机理(1)和(2)中由于金刚烷自由基与 NO₂ 结合生成硝基金刚烷(P₁)或亚硝酸金刚烷酯(P₂)属于双自由基反应, 是一个无垒过程, 通过比较同

分异构体 P_1 和 P_2 的总能量确定最终主要产物。

2.2 反应过程各驻点的能量

为了初步确定 NO_2 气相硝化金刚烷的反应机理, 首先运用适合 C, H, O, N 体系的 PM3 方法计算了各可能反应机理的反应物、过渡态能量及反应势垒, 见表 1。比较发现, 机理(3)的反应势垒高达 $300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 远大于机理(1)和(2)的反应势垒, 据此推测, 机理(3)发生的可能性较小, 即 NO_2 直接取代金刚烷 H 的几率较小, 这与链烃硝化机理完全一致; 无论机理(1)还是机理(2), 1-位反应所需势垒均比 2-位所需势垒低, 这预示着 1-位反应更易发生; 无论 1-位还是 2-位反应, 机理(1)所需反应势垒均比机理(2)大, 但相差并不很大。

考虑到半经验方法的精确度欠佳, 为得到可靠的结论, 我们对各可能反应路径进行 B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G* 水平的精确计算, 最终揭示了 NO_2 气相硝化金刚烷反应的实质, 具体数值见表 2。

由表 2 可见, 较高水平 B3LYP/6-311++G(3df,2pd) 计算降低了 B3LYP/6-31G* 水平下所得各驻点单点能, 但并未改变不同机理反应势垒的相对大小。1-位和 2-位反应的机理(3)所需反应势垒高达 $330 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 远大于相应机理(1)和(2)所需, 至此, 排除了机理(3)发生的可能性, 这点与 PM3 所得结论相符; 对于 1-位反应, 机理(2)所需势垒与机理(1)所需势垒仅相差 $3.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

表明这两机理可能属于竞争反应; 对于 2-位反应, 如能发生, 机理(1)所需势垒比机理(2)小 $13.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 即主要遵循机理(1), 发生 N 夺 H 过程。但进一步比较发现, 无论机理(1)还是机理(2), 从势垒角度考虑, 1-位反应均比 2-位反应容易, 这预示着 NO_2 硝化金刚烷主要发生 1-位反应, 最终以 1-位取代物为主要产物。同时, 在 B3LYP/6-31G* 计算表明, 1-硝基金刚烷 P_1 的总能量 ($-1562777.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 比 1-亚硝酸金刚烷酯 P_2 ($-1562759.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 低 $18.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这预示着最终以 1-硝基金刚烷为主要产物, 在改变反应条件的情况下, 也有可能生成少量的 1-亚硝酸金刚烷酯, 这与实验结论是完全一致的。

为了获得各反应沿反应途径的势能剖面, 我们进行了内禀反应坐标(IRC)计算, 从过渡态开始, 采用 $0.1 \text{ amu}^{(-1/2)} \cdot \text{bohr}$ 步长, 沿最小能量途径向前后各优化扫描, 限于篇幅, 图 2 仅给出了 NO_2 中 O 进攻金刚烷 1-H 决速步骤 IRC 内禀反应坐标分析示意图, 表明它确实是连接反应物(R)和中间体(IM_2)的过渡态, 且由于生成金刚烷自由基导致 IM_2 能量较高。

2.3 分子几何

为了进一步解释 NO_2 硝化金刚烷反应机理实质, 表 3 示出机理(2) NO_2 中的 O 进攻 1-H 过程中主要分子几何变化。图 3 给出该反应的过渡态构型及其原子序列号。

表 1 PM3 方法计算 NO_2 硝化金刚烷各反应路径反应物、过渡态能量(E)及反应势垒(E_a)

Table 1 Energies (E) of reactant, transition state, and the potential barrier (E_a) of each possible reaction paths of the nitration of adamantane with NO_2 by the PM3 method

Reaction path	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Reaction path	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
	R	TS				R	TS		
1-	(1)	501.08	620.24	119.16	2-	(1)	500.98	627.60	126.62
	(2)	500.94	640.84	139.90		(2)	500.90	672.32	171.42
	(3)	501.20	824.69	323.49		(3)	501.13	807.20	306.07

表 2 B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G* 方法计算 NO_2 硝化金刚烷各反应路径反应物、过渡态能量(E)及反应势垒(E_a)

Table 2 Energies (E) of reactant, transition state, and the potential barrier (E_a) of each possible reaction path of the nitration of adamantane with NO_2 at the B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G* level

Reaction path	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$						
	B3LYP/6-31G*			B3LYP/6-311++G(3df,2pd)			
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	
1-	R	-1563628.50	-1563631.46	-1563628.95	-1564162.35	-1564166.94	-1564167.56
	TS	-1563531.23	-1563548.31	-1563294.67	-1564082.28	-1564089.88	-1563838.09
	E_a	97.27	83.15	334.28	80.07	77.06	329.47
2-	R	-1563629.02	-1563629.29	-1563628.91	-1564165.04	-1564166.68	-1564167.12
	TS	-1563523.70	-1563515.75	-1563289.90	-1564070.41	-1564058.23	-1563833.06
	E_a	105.32	113.54	339.01	94.63	108.45	334.06

表 3 NO₂ 中 O 进攻金刚烷 1-H 决速反应过程中主要的分子几何变化^aTable 3 Main geometric changes during the crucial step of O in NO₂ to attack 1-H

	R	TS ₂	IM ₂
C(1)—C(2)	1.544	1.518	1.508
C(1)—C(8)	1.543	1.519	1.509
C(1)—C(9)	1.544	1.518	1.509
C(1)—H(11)	1.098 (0.3534) ^b	1.417 (0.1791) ^b	1.967 (0.0843) ^b
H(11)—O(28)	2.691 (0.010344) ^b	1.187 (0.0153) ^b	1.013 (0.1007) ^b
N(27)—O(28)	1.203	1.319	1.366
N(27)—O(29)	1.203	1.207	1.198
C(2)—C(1)—C(8)	109.358	112.243	113.132
C(2)—C(1)—C(9)	109.307	112.294	113.06
C(8)—C(1)—C(9)	109.358	112.233	113.079
C(2)—C(1)—H(11)	109.519	107.3	103.6
C(1)—C(2)—C(3)	109.731	106.615	105.875
C(1)—C(8)—C(7)	109.731	106.692	105.786
C(1)—C(9)—C(5)	109.731	106.611	105.858
C(1)—N(27)—O(28)—O(29)	-0.3	0.0	1.2
H(11)—N(27)—O(28)—O(29)	-1.1	0.0	-0.3

^a bond lengths/(10⁻¹ nm), bond angles/(°), and dihedral angles/(°); ^b 括号里是 Mulliken 集居数.

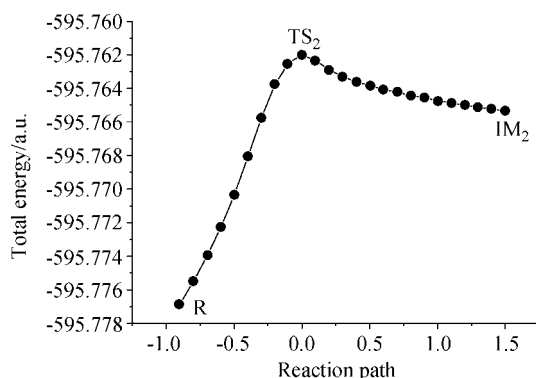
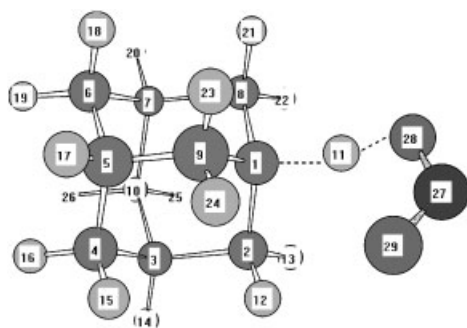
图 2 NO₂ 中 O 进攻金刚烷 1-H 决速步骤的势能剖面图Figure 2 Potential profile during the crucial step of O in NO₂ to attack 1-H图 3 NO₂ 中 O 进攻金刚烷 1-H 过渡态结构及原子序号

Figure 3 Transition state structure of the capture of 1-H by O and the corresponding atomic numbering

由表 3 可见, NO₂ 中 O 进攻 1-H 决速反应过程中, 主要是与 C(1) 相连或相近的几何参数发生变化. 其中键

长变化最明显的 C(1)—H(11), 由 0.1098 nm 经过渡态 0.1417 nm 到产物 0.1976 nm; H(11)—O(28) 键长则由 0.2691 nm 经过渡态 0.1187 nm 到产物 0.1013 nm; 同时, C(1)—H(11) 和 H(11)—O(28) 的 Mulliken 集居数分别由 0.3534 经 0.1791 到 0.0843; 由 0.010344 经 0.0153 到 0.1007. 这些表明 NO₂ 中 O 夺氢反应过程中 O···H 键的逐渐形成和 C···H 键的逐渐断裂是协同过程, 这预示该反应存在同位素效应. 同时, N(27)—O(28) 键长由 0.1203 nm 经 0.1319 nm 到 0.1366 nm, 这是因为反应物 NO₂ 中存在两个 δ 键和一个 Π₃⁺, 反应过程中 N(27)—O(28) 逐渐变长形成单键, 而键 N(27)—O(29) 在产物中比反应物中略短一些, 形成了典型的双键. 对于键角, 以 C(1) 为中心的键角 C(2)—C(1)—C(8), C(2)—C(1)—C(9) 和 C(8)—C(1)—C(9) 由 109° 左右到 113°, 约增加了 4°; 以与 C(1) 直接相连的 C(2), C(8) 和 C(9) 为中心的 C(1)—C(2)—C(3), C(1)—C(8)—C(7) 和 C(1)—C(9)—C(5) 则由 110° 附近减小到 105° 左右; 其它与 C(1) 相关的 C—C—C, C—C—H 和 C—H—H 键角在整个反应过程中几乎不发生变化. 二面角 C(1)—N(27)—O(28)—O(29) 及 H(11)—N(27)—O(28)—O(29) 在反应过程中始终接近 0°, 说明 NO₂ 中 O 进攻 1-H 过程中未发生明显的扭转, 近乎是平面反应.

2.4 原子电荷变化

原子电荷的变化是化学反应的实质的体现, 可以通过原子自然电荷的变化了解反应过程中电子的转移情况, 从而确定新键形成和旧键断裂的过程. 表 4 给出了

NO₂ 硝化金刚烷, NO₂ 中 O 进攻 1-H 决速反应过程中各原子自然电荷的变化.

一般认为, 反应过程中原子电荷的变化主要由电子的转移引起, 原子电荷变化主要发生在参与新键形成和旧键断裂的原子上. 在该反应中, 原子电荷变化应体现在 C(1), H(11), O(28), O(29) 和 N(27) 原子上. 由表 4 可见, 反应物中 C(1), H(11) 之间以共价键形式存在, 由于 C 的电负性略大于 H 而使 C(1) 带负电荷; 当 O(28) 向 H(11) 靠近时, 由于其较强的吸电子能力, H(11) 和 C(1) 原子上的电子密度都逐渐减少, 当到达过渡态(TS₂)时, H(11) 和 C(1) 所带电荷由反应物(R)的 0.2435 和 -0.2576 分别变为 0.394 和 -0.1053; 随之 C(1)-H(11) 键断开, O(28)-H(11) 形成, 得到中间体(IM₂), H(11) 和 C(1) 所带电荷均增加到最大值 0.46173 和 -0.00355. 而在 R → TS₂ → IM₂ 过程中, O(28) 相当于反应的活性中心, 在反应物(R)中, NO₂ 中的 O 除以一个电子与 N 原子形成 δ 共价键外, 还有一个电子参与了整个体系的 Π₃³ 键, 且由于电负性大于 N 而带一定的负电; 当与金刚烷反应时, 由于 Π₃³ 键的活性, O(28) 的这个电子有与 H(11) 的单电子形成 δ 键的趋势而形成过渡态(TS₂); 在中间体(IM₂)中, O(28)-H(11) 键形成, O(28) 带上更多的负电荷. 同时, C(1), H(11) 及 O(28) 原子所带电荷整个过程中的变化趋势表明, C(1)-H(11) 键的断开和 O(28)-H(11) 键的形成是一个协同过程, 这与表 3 中由分子几何变化得出的结论一致. 而 O(29) 除保持一开始与 N(11) 形成的一个 δ 键外, 另一单电子最终与 N(27) 原子 p 轨道的单电子形成 π 键, 且由于电负性大于 N, 而最终带上更多的负电荷. O(28) 和 O(29) 最终负电荷的增大直接导致了 N(27)

负电荷的减小. 另外, 与 C(1) 直接相连的 C(2), C(8) 和 C(9) 原子上的负电荷也有一定变化, 且均相应增加[这与 C(1) 上所带负电荷减小相符合]. 至于其它离反应中心更远的原子所带电荷几乎没发生什么变化.

2.5 IR 谱变化

红外光谱(IR)是物质的基本光学性质, 也是分析和鉴定物质的有力手段^[22-24]. 根据简谐振动模式, 对于每一种标题物共求得 $3N-6$ 个正则振动方式, 对应于 $3N-6$ 条基频. 这里 N 是化合物分子中的原子数, 6 是分子的平动和转动自由度. 表 5 是 NO₂ 中 O 进攻金刚烷 1-H 决速反应过程中反应物(R)、过渡态(TS₂)和中间体(IM₂)所对应的 IR 频率(单位 cm⁻¹)和强度(括号内为振动强度, 单位 km·mol⁻¹). 这里 $N=29$, 所以共有 81 个基本频率, 所有频率均经 0.96 校正.

通过比较频率的大小, 亦可以判别键的形成和断裂过程. 从表 5 我们可以看出, R 主要有两个强的特征峰, 分别在 1653 和 2898~2941 cm⁻¹ 处, 它们分别代表 NO₂ 的弯曲振动和 C-H 键的伸缩振动. TS₂ 则有唯一虚频 1296i 及 1560 和 2908~2977 cm⁻¹ 三个强吸收峰, 它们分别代表 C-H 和 O-H 键的伸缩振动(即趋向于形成 R 或 IM₂), 反应部位 H-O 和 N-O 键的弯曲振动, 及 C-H 键的伸缩振动. IM₂ 在 1624, 2858 及 2906~2969 cm⁻¹ 处有三强吸收峰, 尤其是 2858 cm⁻¹ 处, 其强度达到 655 km·mol⁻¹, 它正是 IM₂ 中的 O-H 键的伸缩振动引起的, 它的存在标志 O-H 键的形成; 而其它两峰则分别对应于 HONO 分子的面内弯曲振动和金刚烷自由基中的 C-H 伸缩振动, 反应过程中体系的振动频率的变化也体现

表 4 NO₂ 中 O 进攻 1-H 决速反应过程中原子自然电荷变化

Table 4 Atomic natural charge changes during the crucial step of O of NO₂ attacking 1-H

Atom	R	TS ₂	IM ₂	Atom	R	TS ₂	IM ₂
C(1)	-0.2576	-0.1053	-0.0036	H(16)	0.2328	0.2403	0.2398
C(2)	-0.4603	-0.4818	-0.5046	H(17)	0.2467	0.2556	0.2536
C(3)	-0.2571	-0.2475	-0.2462	H(18)	0.2330	0.2387	0.2380
C(4)	-0.4595	-0.4648	-0.4659	H(19)	0.2329	0.2407	0.2402
C(5)	-0.2571	-0.2475	-0.2459	H(20)	0.2468	0.2552	0.2533
C(6)	-0.4594	-0.4648	-0.4658	H(21)	0.2331	0.2467	0.2444
C(7)	-0.2569	-0.2464	-0.2458	H(22)	0.2331	0.2468	0.2446
C(8)	-0.4592	-0.4807	-0.5021	H(23)	0.23211	0.2446	0.2431
C(9)	-0.4603	-0.4817	-0.5039	H(24)	0.2346	0.2550	0.2499
C(10)	-0.4595	-0.4648	-0.4658	H(25)	0.2330	0.2387	0.2381
H(11)	0.2435	0.3940	0.4617	H(26)	0.2329	0.2407	0.240
H(12)	0.2345	0.2550	0.2522	N(27)	0.5217	0.3929	0.384
H(13)	0.2321	0.2447	0.2430	O(28)	-0.2573	-0.4427	-0.5305
H(14)	0.2467	0.25567	0.2537	O(29)	-0.2588	-0.3578	-0.3394
H(15)	0.2337	0.24067	0.2397				

表5 NO₂中O夺1-位H反应过程中振动频率的变化Table 5 Vibrational frequency changes during the reaction of the capture of 1-H by O of NO₂

Parameter	R	TS	P	Parameter	R	TS	P
v ₁	22(0)	1296i(165)	27(0)	v ₄₂	1199(0)	1108(10)	1143(0)
v ₂	33(0)	32(0)	39(1)	v ₄₃	1199(1)	1143(0)	1144(0)
v ₃	40(0)	65(1)	49(1)	v ₄₄	1272(0)	1157(6)	1233(0)
v ₄	46(0)	65(1)	77(0)	v ₄₅	1274(0)	1235(0)	1233(0)
v ₅	57(0)	134(2)	135(4)	v ₄₆	1274(0)	1241(3)	1237(20)
v ₆	74(1)	237(0)	176(2)	v ₄₇	1298(1)	1251(3)	1256(2)
v ₇	304(0)	285(0)	305(0)	v ₄₈	1299(0)	1256(108)	1257(2)
v ₈	305(0)	293(0)	315(0)	v ₄₉	1301(1)	1258(0)	1264(0)
v ₉	311(0)	319(0)	318(0)	v ₅₀	1312(0)	1261(0)	1297(1)
v ₁₀	391(0)	320(0)	384(0)	v ₅₁	1312(0)	1296(1)	1297(1)
v ₁₁	391(0)	385(0)	385(0)	v ₅₂	1313(0)	1297(2)	1309(0)
v ₁₂	424(0)	387(0)	430(0)	v ₅₃	1344(0)	1310(0)	1323(2)
v ₁₃	426(0)	428(0)	433(0)	v ₅₄	1350(0)	1328(1)	1331(0)
v ₁₄	431(0)	431(0)	435(0)	v ₅₅	1351(1)	1331(0)	1332(0)
v ₁₅	625(0)	446(1)	618(1)	v ₅₆	1352(1)	1333(0)	1353(0)
v ₁₆	625(0)	617(1)	618(1)	v ₅₇	1363(0)	1352(1)	1355(1)
v ₁₇	626(0)	619(1)	627(10)	v ₅₈	1364(0)	1356(0)	1359(17)
v ₁₈	719(6)	669(1)	664(11)	v ₅₉	1447(0)	1357(0)	1448(1)
v ₁₉	727(0)	732(0)	729(0)	v ₆₀	1451(1)	1448(0)	1450(1)
v ₂₀	771(0)	747(4)	757(3)	v ₆₁	1458(7)	1449(0)	1460(7)
v ₂₁	773(0)	771(1)	770(1)	v ₆₂	1463(6)	1460(8)	1461(7)
v ₂₂	777(0)	771(2)	773(0)	v ₆₃	1465(7)	1460(8)	1464(12)
v ₂₃	867(0)	792(4)	860(10)	v ₆₄	1483(0)	1465(13)	1484(1)
v ₂₄	869(0)	864(0)	865(1)	v ₆₅	1653(275)	1485(1)	1624(145)
v ₂₅	874(0)	865(0)	871(40)	v ₆₆	2898(3)	1560(253)	2858(655)
v ₂₆	879(0)	874(0)	883(0)	v ₆₇	2899(13)	2908(12)	2906(6)
v ₂₇	880(0)	885(0)	885(1)	v ₆₈	2899(16)	2908(12)	2907(11)
v ₂₈	940(1)	887(0)	886(5)	v ₅₆₉	2899(15)	2909(9)	2907(9)
v ₂₉	941(1)	913(17)	892(1)	v ₇₀	2800(5)	2919(4)	2914(3)
v ₃₀	945(1)	947(2)	931(215)	v ₇₁	2900(6)	2921(4)	2916(6)
v ₃₁	1011(0)	949(1)	953(2)	v ₅₇₂	2919(147)	2925(52)	2920(98)
v ₃₂	1012(0)	996(3)	954(0)	v ₇₃	2919(147)	2930(96)	2926(120)
v ₃₃	1013(0)	999(2)	1000(1)	v ₇₄	2919(161)	2931(115)	2928(134)
v ₃₄	1020(0)	1010(0)	1002(0)	v ₇₅	2931(1)	2938(29)	2936(2)
v ₃₅	1081(3)	1011(33)	1003(0)	v ₇₆	2933(1)	2943(26)	2942(18)
v ₃₆	1082(2)	1069(100)	1013(0)	v ₇₇	2933(1)	2945(26)	2943(18)
v ₃₇	1084(3)	1072(5)	1067(7)	v ₇₈	2934(1)	2949(58)	2948(76)
v ₃₈	1089(0)	1080(11)	1084(4)	v ₇₉	2940(103)	2964(32)	2958(26)
v ₃₉	1094(0)	1083(1)	1084(4)	v ₈₀	2941(97)	2974(11)	2964(34)
v ₄₀	1095(0)	1086(1)	1085(0)	v ₈₁	2941(96)	2977(39)	2969(41)
v ₄₁	1097(0)	1098(0)	1094(0)				

了反应中C—H键的断裂和O—H键的形成过程。

本文主要计算了NO₂硝化金刚烷的气相反应机理。而事实上,大多数实验都是在溶液中进行的,即需考虑溶剂化效应,对此我们计算比较了NO₂中O夺取1-H反

应的反应物、过渡态(TS₂)和中间体(IM₂)的偶极矩,它们分别为0.4952, 4.1463和3.7759 Debye,这说明了反应物的偶极矩很小,受溶剂影响比较小,但TS₂和IM₂偶极矩较大,这表明,当反应在极性溶剂中进行时,TS₂和

IM₂ 可能会由于溶剂化作用得到稳定化能, 降低能量, 从而降低反应势垒, 有利于反应的进行。

3 结论

本文运用量子化学方法, 采用 PM3-MO 和 B3LYP/6-311G++(3pd,2pd)//B3LYP/6-31G*, 对 NO₂ 硝化金刚烷反应的各个可能机理进行了计算, 得到如下结论:

(1) PM3 方法在计算各可能反应机理所需反应势垒与 B3LYP/6-311G++(3pd,2pd)//B3LYP/6-31G* 计算基本一致, 排除了 NO₂ 直接取代 H 的可能性; 2-位反应势垒大于 1-位反应, 表明 NO₂ 进攻金刚烷 1-位 H 为主要反应; 1-位反应机理(2)的反应势垒 E_a 仅比机理(1)低 3.01 kJ·mol⁻¹, 说明机理(1)和(2)可能属于竞争步骤。另外, 通过比较 1-硝基金刚烷与 1-亚硝酸金刚烷酯的总能量, 说明最终产物以 1-硝基金刚烷为主。

(2) NO₂ 中 O 进攻金刚烷 1-H 决速反应过程中, 分子几何和原子电荷变化表明, 只有参与新键形成和旧键断裂原子 C(1), H(11), O(28), O(29)和 N(27)的原子自然电荷及与其相关的键长、键角有明显的变化; 与它们直接相连的原子自然电荷及相关的分子几何也有一定的变化; 而其它离反应中心比较远的分子几何变化甚微, 这归因于金刚烷笼状骨架相当稳定。反应过程中体系振动方式的变化体现了 C—H 键的断裂和 O—H 键的形成过程。但这三者的变化规律均说明 C—H 键的断裂和 O—H 键的形成是一个协同过程, 即该反应可能存在同位素效应。

(3) 反应过程中偶极矩的变化说明, 溶剂效应对该反应是有影响的, 极性溶剂可以使过渡态和中间体得到一定的稳定化能, 从而降低反应势垒, 有利于反应的进行。

References

- Wang, F.; Xu, X. J.; Xiao, H. M.; Zhang, J. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1939 (in Chinese). (王飞, 许晓娟, 肖鹤鸣, 张骥, 化学学报, **2003**, *61*, 1939.)
- Xu, X. J.; Xiao, H. M.; Ju, X. H.; Gong, X. D. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 27 (in Chinese). (许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 贡雪东, 化学学报, **2005**, *63*, 27.)
- Stetter, H.; Mayer, J.; Schwarz, M.; Wulff, K. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 226.
- George, W. S.; Harry, D. W. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2207.
- Smith, G. W.; Williams, H. D. *US 3053907*, **1963** [*Chem. Abstr.* **1963**, *59*, 480d].
- Olah, G. A.; Henry, C. H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1259.
- Sollott, G. P.; Gilbert, E. E. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5405.
- Umstead, M. E.; Lin, M. C. *Appl. Phys.* **1986**, *B39*, 61.
- Arshibald, T. G.; Baum, K. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4645.
- Dave, P. R.; Mark, F. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4459.
- Paritosh, R. D.; Little, F. N. *J. US 5202508*, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 85013u].
- Paritosh, R. D. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1895.
- Schneider, A. *US 3258498*, **1966** [*Chem. Abstr.* **1966**, *65*, 7077f].
- Tabushi, I.; Kojo, S.; Yoshida, Z. *Chem. Lett.* **1974**, 1431.
- Umstead, M. E.; Lin, M. C. *Appl. Phys.* **1986**, *B39*, 61.
- Vishnevskii, E. N.; Kuzmin, V. S.; Golod, E. L. *Zh. Org. Khim.* **1996**, *32*, 1030 (in Russian).
- Isozaki, S.; Yoshiki, N.; Satoshi, S.; Yasutaka, I. *Chem. Commun.* **2001**, 1352.
- Lung, W. C.; Wu, Y. D.; Barry, M. T.; Zachary, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11578.
- Xiao, H. M.; Chen, L. T.; Ju, X. H.; Ji, G. F. *Sci. China, Ser. B* **2003**, *46*, 453.
- Wang, S. K.; Zhang, Q. Z.; Zhou, J. H.; Gu, Y. S. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 550 (in Chinese). (王少坤, 张庆竹, 周建华, 顾月姝, 化学学报, **2004**, *62*, 550.)
- 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.; Baboul, A. G.; 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.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- George, W. O.; McIntyre, P. S. *Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, London, **1987**.
- Olah, G. A.; Staral, J. S.; Asencio, G.; Liang, G.; Forsyth, D. A.; Mateescu, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6299.
- Lambert, J. B.; Shurvell, H. F.; Lightner, D. A.; Cooks, R. G. *Introduction to Organic Spectroscopy*, Macmillian Publishing Company, New York, **1987**.

(A0505083 CHENG, B.; DONG, H. Z.)