N—O 键解离焓的密度泛函理论研究

郑文锐* 徐菁利* 熊 瑞

(上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620)

摘要: 在高精度计算方法 G3 和 G3B3 的基础上, 比较了密度泛函理论(DFT)十几种方法对 N—O 键解离焓(BDE) 相对于实验值的计算精度, 发现用 B3P86 方法计算 15 种化合物 N—O 键的 BDE, 均方根误差最小, 仅为 $6.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算值与实验值的线性相关系数为 0.991. 在此基础上, 用该方法分别计算了非芳香化合物及芳香化合物的 N—O 键 BDE. 通过自然键轨道分析, 发现部分 N—O 键的 BDE 与 N—O 键的键长、原子电荷密度及键级之间存在定量关系. 此外, 在 B3P86 方法的基础上预测了几种典型的杂环芳香化合物 N—O 键 BDE 值.

关键词: 密度泛函理论; 键解离焓; 自然键轨道分析; N—O 键

中图分类号: O641

Density Functional Theory Study on N—O Bond Dissociation Enthalpies

ZHENG Wen-Rui* XU Jing-Li* XIONG Rui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, P. R. China)

Abstract: A number of density functional theory (DFT) methods were compared for the calculation of N—O bond dissociation enthalpies (BDEs) with the experimental values on the basis of the high-precision calculation methods G3 and G3B3. We found that the B3P86 method gave the lowest root of mean square error of $6.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for calculating N—O BDE of 15 molecules and the correlation coefficient between the theoretical and experimental values was 0.991. We, therefore, used this method to calculate the N—O BDEs of non-aromatic and aromatic compounds. Using natural bond orbital analysis, quantitative relationships between some N—O BDEs and the corresponding N—O bond lengths, atomic charges, bond orders were determined. In addition, we predicted the N—O BDEs of several typical heterocyclic aromatic compounds using the B3P86 method.

Key Words: Density functional theory; Bond dissociation enthalpy; Natural bond orbital analysis; N—O bond

在化学及生物化学过程中, 总是包含着旧键的断裂以及新键的生成, 因此需要大量的化学键均裂解离焓(BDE)的热力学数据. 用来测定化合物化学键解离焓的实验方法较多, 自由基动力学方法、光致电离质谱分析技术和酸性/电子亲和性循环方法是目前广泛运用的气相测定方法^[1]. 电化学循环和光声热量测定技术是液相测定键解离焓常用的方法^[2]. 但由于实验方法本身的缺陷和自由基寿命较短等原

因导致实验测定键解离焓仍然存在困难, 获得的某些键解离焓无法验证其可靠性, 目前获得精确的键解离焓的另一种可行方法是利用量子化学计算^[3].

其中, 从头算方法比一些经验及半经验方法更受欢迎, 而 Hartree-Fock 及微扰理论由于在处理开壳层体系时存在自旋污染不适合 BDE 值的计算^[4]. 高水平的从头算方法如耦合簇理论方法(CCSD), 组态相关方法(QCISD)计算的 BDE 值比 Hartree-

Received: May 4, 2010; Revised: June 1, 2010; Published on Web: July 22, 2010.

*Corresponding authors. ZHENG Wen-Rui, Email: wrzheng@sues.edu.cn; Tel: +86-21-67791216; Fax: +86-21-67791220.

XU Jing-Li, Email: xujingli@sues.edu.cn; Tel: +86-21-67791220.

The project was supported by the Foundation of Shanghai Excellent Youth (B-8500-08-0110), School Start-Up Fund (08-22) and Innovation Fund (cx0904009), China.

上海优秀青研基金(B-8500-08-0110), 校启基金(08-22)和创新项目基金(cx0904009)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Fock 及微扰理论方法要好,但研究表明,当采用的基组不够大时,这些高水平的理论方法仍然大大低估了 BDE 值^[5].组合从头算方法例如 G3, CBS-Q 方法虽能成功地用于 BDE 的计算^[6],但是只适用于处理含有不超过 8 个非氢原子的体系.密度泛函理论(DFT)方法比组合从头算方法更经济,且不受自旋污染的影响,因此 DFT 方法近年来越来越普遍地运用到 BDE 的计算中^[6].

N—O 键是一类非常重要的键型,含有 N—O 键的化合物在生物医药领域具有重要的研究意义,例如,芳香杂环的氮氧化物被认为在临床治疗肿瘤方面具有一定的作用,这些化合物本身并不活泼,然而在体内酶的作用下能生成自由基中间体并导致细胞毒素的 DNA 链断裂.而生成自由基中间体的难易与 N—O 键 BDE 有关^[7].罗渝然^[8]搜集了大量的有机化合物的 BDE 实验数据,然而对于 N—O 键的 BDE 数据非常有限,而且有些实验值值得怀疑,例如对于 R_3N-O 的 N—O 键,当 R 为 CH_3 , C_2H_5 , $n-C_4H_9$ 时,键解离焓的实验值分别为 (256 ± 5) , (67 ± 5) , (-74 ± 6) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[9].取代基 R 均为烷基,且烷基链长相差不大,然而其 BDE 的实验值却相差很大.且 R 为正丁基时,其 BDE 数值为负.对于 N—O 键 BDE 的理论研究, Gomes 等^[7]运用 B3LYP 方法研究了喹啉-1,4 二氧化物的 N—O 键能的取代基效应,并分析了 N—O 键 BDE 对一些化合物的抗肿瘤活性的影响. Gomes 等^[10]还研究了吩噻类二氮氧化物衍生物的 N—O 键 BDE,理论计算采用 B3LYP 方法. Ribeiro da Silva 等^[11-12]结合实验和理论研究,讨论了喹啉类二氧化物衍生物的热力学性质,其中包括 N—O 键 BDE,理论计算结果与实验结果具有较好的一致性.

然而,对于 N—O 键 BDE 的系统的理论研究目前还尚未见报道.因此,本文首先通过比较不同密度泛函理论方法对 N—O 键 BDE 的计算结果,找出一种精度较高的方法,在此方法的基础上对 N—O 键 BDE 进行系统的研究.不仅可以进一步验证实验数据的可靠性,还能从理论角度探讨 N—O 键 BDE 的影响因素.

1 计算方法

键均裂解离焓值 BDE 是通过 101325 Pa, 298 K 气相条件下反应 $X-Y \rightarrow X \cdot + Y \cdot$ 的焓变值来进行计算的,其中反应物分子和生成物自由基在 101325

Pa, 298 K 条件下的焓值由式 $H_{298} = E + ZPE + H_{\text{trans}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}} + RT$ 获得,其中, E 为电子能量, ZPE 为零点能,是对分子电子能量的校正; H_{trans} , H_{rot} , H_{vib} 分别表示平动、转动和振动对能量的贡献; RT 项为焓值的温度校正项.所有分子及自由基在 B3LYP/6-31+G(d) 的水平下进行全优化,所有构象经过相同水平下的频率计算以证实为稳定构象,即所有的振动频率值为正,无虚频存在.分别采用 B3LYP^[13], X3LYP^[14], BMK^[15], B3P86^[16], MPW1B95^[17], PBE1W^[18], TPSS1-KCIS^[19], MPW1K^[20], MPW3LYP^[17], TPSSLYP1W^[18], MPW1KCIS^[21], B2PLYP^[22], MPW2PLYP^[23], KMLYP^[24], MPW1P86^[25], O3LYP^[26], MPWLYP1M^[27] 十七种 DFT 方法对分子及自由基进行单点能的计算,综合考虑基组大小对计算精度的影响以及计算机时,单点能的计算基组使用 6-311++G(2df,2p).在 B3LYP/6-31+G(d) 优化的基础上再用 B3P86/6-31+G(d) 方法进行自然键轨道(NBO)分析^[28].所有计算采用 Gaussian 03 程序包^[29].

2 结果与讨论

2.1 各种 DFT 方法的性能评估

我们选取了 16 个分子的 N—O 键 BDE 的实验值^[8]作为参考,先运用高精度理论方法 G3^[30]和 G3B3^[31]来计算其 BDE,并与实验值进行比较.但是由于计算方法的限制,所选分子的重原子数都不超过 8.实验值^[8]及 G3、G3B3 的计算结果见表 1,表中还列出了平均偏差(MD),平均绝对偏差(MAD)及均方根误差(RMSE)的值.

从表中可以看出,除了 $HO-N=CHCH_3$ BDE 的 G3 和 G3B3 计算值均与实验值相差超过了 25 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 外,其余 15 个 G3 和 G3B3 的计算结果与实验值都吻合得较好,因此,分子 $HO-N=CHCH_3$ BDE 的实验值是值得质疑的.除去这个相差较大的 BDE 值,从其他 BDE 的 MD, MAD 和 RMSE 值可以看出, G3B3 方法的均方根误差仅为 3.83 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,比 G3 的结果 4.42 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 低.因此 G3B3 的结果略好于 G3.其理论值与实验值的线性相关性见图 1.从图 1 可以看出,对于 15 个分子的 N—O BDE 的计算, G3B3 与实验值的线性相关系数为 0.997.

我们选取了 B3LYP 等十几种 DFT 方法来计算这 15 个分子的 N—O 键 BDE 值,不同 DFT 方法的 MAD, MD 和 RMSE 列于表 2.可以看出, B3P86 方法的 MAD 和 RMSE 均最小,分别为 5.49 和 6.36 $\text{kJ} \cdot$

表 1 16 个 G3,G3B3 计算及实验 N—O 键解离焓值
Table 1 Experimental and G3, G3B3 caluated N—O
BDEs for 16 compounds

Compound	BDE (kJ·mol ⁻¹)		
	G3	G3B3	expt. ^[8]
CH ₃ O—NO	177.1	178.7	174.9
C ₂ H ₅ O—NO	176.4	178.1	175.7
<i>n</i> -C ₃ H ₇ O—NO	176.3	178.1	179.1
<i>t</i> -C ₄ H ₉ O—NO	165.3	167.3	171.1
HO—NO ₂	201.7	203.4	204.2
CH ₃ O—NO ₂	178.6	178.1	174.1
HOO—NO	108.1	116.5	114.2
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O—NO	178.7	180.1	175.3
<i>n</i> -C ₄ H ₉ O—NO	176.7	178.7	177.8
FO—NO ₂	129.9	133.8	131.8
C ₂ H ₅ O—NO ₂	180.2	179.7	172.8
HOO—NO ₂	98.7	101.0	100.0
HO—N=CHCH ₃	233.8	234.3	207.9
CH ₃ O—NH ₂	231.1	230.6	228.4
HO—NH ₂	261.0	262.4	263.6
HO—NHCH ₃	261.7	262.6	271.5
MD ^a	-0.87	0.97	—
MAD ^a	3.65	3.07	—
RMSE ^a	4.42	3.83	—

MD: mean deviation, MAD: mean absolute deviation, RMSE: root of mean square error; ^a The values referred to the results exclusive of BDE of HO—N=CHCH₃.

mol⁻¹, MD 为-2.14 kJ·mol⁻¹. B3P86 方法指定的是 Becke 三参数混合泛函, 非局域相关由 Perdew 86 提供. 结果证明对于计算 N—O 键 BDE, B3P86 具有较高的计算精度, 其计算精度的可靠性可能与其本身的函数形式有关. 使用最多的 B3LYP 泛函方法的 RMSE 为 25.44 kJ·mol⁻¹, 并且都低估了每一个 N—O 键的 BDE 值, 其MD 和 MAD 在数值上相等. BMK 方法是 2004 年由 Boese 和 Martin 发展起来

图 1 G3B3 计算与实验的 N—O 的 BDE 值之间的相关关系
Fig.1 Correlation between the experimental and G3B3 caluated N—O BDEs

表 2 不同密度泛函理论方法计算 BDE 值与实验 BDE 值的比较
Table 2 Comparison of calculated BDEs by different DFT methods with experimental values

DFT method	MAD (kJ·mol ⁻¹)	RMSE (kJ·mol ⁻¹)	MD (kJ·mol ⁻¹)
B3LYP	24.67	25.44	-24.67
B3P86	5.49	6.36	-2.14
ROB3P86 ^a	9.43	10.97	9.29
BMK	14.21	15.97	-14.16
MPW1B95	11.17	12.06	-9.92
MPW1K	35.12	36.43	-35.12
MPW3LYP	18.45	19.41	-18.45
PBE1W	10.37	11.70	4.75
TPSS1KCIS	17.17	18.31	-17.17
TPSSLYP1W	26.75	28.53	-26.75
MPW1KCIS	8.38	9.94	-6.84
B2PLYP	13.15	13.65	-13.15
MPW2PLYP	15.07	15.53	-15.07
KMLYP	13.65	15.65	-7.41
MPW1P86	8.04	9.27	-7.06
O3LYP	21.08	22.56	-21.08
X3LYP	22.90	23.68	-22.90
MPWLYP1M	11.68	14.31	-11.11

^a The values referred to the ROB3P86/6-311++G(2df,2p) single-point calculation for radicals.

的一种新泛函, 对于 C—H 键的 BDE 具有较好的计算精度^[32], 然而对于 N—O 键 BDE 的计算, 其结果并非最理想. 其中, MPW1K 方法对 N—O 键 BDE 的计算 RMSE 最大, 为 36.43 kJ·mol⁻¹. 此外我们还采用限制性开壳层方法ROB3P86 对自由基进行单点能计算, 其 RMSE 为 10.97 kJ·mol⁻¹. 因此对于自由基的单点能计算, 仍是采用默认的(U)B3P86 方法的结果较好. B3P86 方法的计算值与实验值的线性相关性见图 2. 从图 2 可以看出, 对于 15 个分

图 2 B3P86 计算与实验的 N—O 的 BDE 值之间的相关关系
Fig.2 Correlation between the experimental and B3P86 caluated N—O BDEs

子的N—O BDE 的计算, B3P86 计算值与实验值的线性相关系数为 0.991.由以上分析, 对以下N—O 键 BDE 的计算采用 B3P86/6-311++G(2df,2p)//B3LYP/6-31+G(d)方法.

2.2 非芳香化合物的 N—O 键 BDE

我们用 B3P86 方法计算了 21 个非芳香类化合物的 N—O 键 BDE, 结果列于表 3. 表中还列出了计算的 N—O 键的键长数据.

从表中可看出, B3P86 计算值与实验值相差 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上的化合物有 6 个, 分别为: (1) FO—NO(No.1), 实验值与计算值相差 $20.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO—NO}_2$ (No.12), 实验值与计算值相差 $21.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (3) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO—NO}_2$ (No.14), 实验值与计算值相差 $33.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO—NO}$ (No.16), 实验值与计算值相差 $33.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (5) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N—O}$ (No.19), 实验值与计算值相差高达 $184.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (6) $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N—O}$ (No.20), 实验值与计算值相差高达 $309.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 其中, $(\text{CH}_3)_3\text{N—O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N—O}$ 及 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N—O}$ 属于同一系列化合物, 只是取代烷基碳链不同, 实验值却相差很大, 分别为 256.0 , 67.0 及 $-74.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [8-9]. 但是 B3P86 计算值分别为 239.1 , 251.9 及 $235.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 彼此相差不大. 从数据看, 我

表 3 21 个非芳香化合物的 B3P86 计算及实验 N—O 键解离焓值

Table 3 Experimental and B3P86 N—O BDEs for 21 non-aromatic compounds

No.	Compound	BDE ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		N—O bond length (nm)
		B3P86	expt. ^[8]	
1	FO—NO	152.6	132.5	0.15038
2	<i>i</i> -C ₄ H ₉ O—NO	170.8	175.7	0.14134
3	<i>s</i> -C ₄ H ₉ O—NO	176.3	173.6	0.14077
4	ClO—NO ₂	112.7	111.8	0.15044
5	C ₃ H ₇ O—NO ₂	167.1	177.0	0.14102
6	<i>i</i> -C ₃ H ₇ O—NO ₂	172.7	175.7	0.14086
7	CH ₃ OO—NO ₂	90.7	86.6	0.15100
8	CF ₃ OO—NO ₂	100.9	105.0	0.15481
9	CF ₂ ClOO—NO ₂	102.2	106.7	0.15379
10	CFCl ₂ OO—NO ₂	98.8	106.7	0.15349
11	CCl ₃ OO—NO ₂	94.9	95.8	0.15343
12	C ₂ H ₅ OO—NO ₂	90.7	69.0	0.15076
13	CH ₃ C(O)OO—NO ₂	116.4	118.8	0.15116
14	CH ₂ =C(CH ₃)OO—NO ₂	75.7	108.8	0.14897
15	CH ₃ COO—NO	139.1	147.3	0.15324
16	C ₂ H ₅ COO—NO	124.9	158.6	0.15797
17	CH(CH ₃) ₂ COO—NO	135.1	153.6	0.15268
18	(CH ₃) ₃ N—O	239.1	256.0	0.13706
19	(C ₂ H ₅) ₃ N—O	251.9	67.0	0.13697
20	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ N—O	235.4	-74.0	0.13687
21	<i>t</i> -BuN(O)—N(O) <i>t</i> -Bu	265.0	275.1	0.12742

图 3 表 3 中 O—NO 型分子 N—O 键 BDE 与 N—O 键长的相关关系

Fig.3 Relationship between the N—O BDEs and N—O bond length of O—NO molecules in Table 3

们认为计算值更为合理, 因此对 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N—O}$ 与 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N—O}$ 的实验 N—O 键 BDE 值提出质疑. 这两种物质 N—O 键 BDE 的实验数据, 文献中采用的是量热法^[9], 其中 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N—O}$ 的实验 N—O 键 BDE 值为负值, Acree 等^[33]认为键解离焓值不可能为负, 因此该实验数据不能被接受.

表 3 中的 N—O 键主要包括三种类型: O—NO 型, O—NO₂ 型及具有双键性质的 N—O 型. 对于其中 6 个 O—NO 型 N—O 键, N—O 单键的键长与 BDE 计算值之间存在线性关系, 其线性相关系数的平方值即 r^2 为 0.968. 如图 3 所示. 而对于 O—NO₂ 型及具有双键性质的 N—O 型的 N—O 键 BDE 计算值与 N—O 键键长之间不存在明显的线性关系.

对于同一系列的化合物, 如 *i*-C₄H₉O—NO 和 *s*-C₄H₉O—NO, N—O 键 BDE 的计算值相差不大, 分别为 170.8 及 $176.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 即当氧端取代基为烷基时, 烷基的改变对 N—O 键 BDE 的影响不大, 类似的还有 C₃H₇O—NO₂ 和 *i*-C₃H₇O—NO₂, BDE 的计算值也相差不大. 表中还能看出不同的吸电子取代基和给电子取代基对 N—O 键 BDE 的影响情况, 例如 CH₃OO—NO₂ 和 CF₃OO—NO₂, BDE 的计算值分别为 90.7 及 $100.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这是由于 CH₃ 为给电子取代基, CF₃ 为吸电子取代基, 因此 N—O 键断裂所生成的相应自由基 CH₃OO· 比 CF₃OO· 更稳定, 所以对应的分子 CH₃OO—NO₂ 中的 N—O 键的 BDE 小于 CF₃OO—NO₂.

2.3 芳香化合物的 N—O 键 BDE

我们用 B3P86 方法计算了 19 个芳香化合物的 N—O 键 BDE, 结果列于表 4.

从表中可以看出,对于这 19 种芳香化合物 N—O 键 BDE 的计算,有 1 个化合物(No.13)实验值与 B3P86 计算值的偏差较大,为 20 kJ·mol⁻¹,其余化合物的计算值与实验值偏差均在 20 kJ·mol⁻¹ 以内.例如, No.5, B3P86 计算值(290.8 kJ·mol⁻¹)与实验值

(301.7 kJ·mol⁻¹)较为接近; No.6, B3P86 计算值(287.8 kJ·mol⁻¹)与实验值(274.7 kJ·mol⁻¹)较为接近; No. 19, B3P86 计算值(287.4 kJ·mol⁻¹)与实验值(294.8 kJ·mol⁻¹)较为接近.其中,有些化合物的实验 BDE 被重复测量过,不同的实验值之间本身偏差也较大.

表 4 19 个芳香化合物的 B3P86 计算及实验 N—O 键解离焓值
Table 4 B3P86 calculated and experimental N—O BDEs for 19 aromatic compounds

No.	Compound	BDE (kJ·mol ⁻¹)		q_N/e	q_O/e	WBI
		B3P86	expt. ^[8]			
1		139.6	141.8	0.42453	-0.4906	0.8609
2		139.1	137	0.42162	-0.48819	0.8713
3		138.9	136	0.41891	-0.48673	0.8802
4		143.8	161.5	0.43977	-0.50424	0.8098
5		290.8	(1) 301.7 (2) 264.9	0.06666	-0.53825	1.2782
6		287.8	(1) 274.7 (2) 262.4	0.06117	-0.54847	1.2676
7		259.8	278.8	0.03164	-0.53121	1.2617
8		266.7	275.9	0.09522	-0.47703	1.3243
9		279.5	267.8	0.07281	-0.50854	1.2975
10		287.6	300.3	0.06981	-0.52319	1.2876
11		295.6	288.6	0.07765	-0.51093	1.3001
12		244.3	262.8	0.23239	-0.49917	1.2905
13		303.1	283.1	0.07931	-0.54665	1.2862
14		303.7	287.6	0.09181	-0.51277	1.3135
15		295.4	286.0	0.07566	-0.52793	1.2890
16		284.8	264.9	0.06618	-0.5201	1.2673
17		281.1	267.5	0.0574	-0.53211	1.2544
18		283.7	267.3	0.06287	-0.5245	1.2625
19		287.4	(1) 294.8 (2) 238.9	0.07745	-0.52752	1.2731

Waved line in the structures of the compounds indicate the position of bond dissociation; WBI: Wiberg bond index;
(1) and (2) in the fourth column indicate different experimental BDEs.

图4 电荷乘积 N—O 键 BDE 与 $q_N q_O$ 的相关关系Fig.4 Relationship between the N—O BDEs and $q_N q_O$

苯环上的远程取代基对 N—O 键的影响不显著, 如 No.1–No.4, 当苯环上对位取代基为吸电子和给电子取代基时, 吸电子取代基(如硝基)对应的 BDE 较给电子取代基(如甲基)的大, 但差别不大, 不超过 $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 同样的规律在 No.13–No.15 及 No.16–No.19 中也得到体现, 苯环上邻位和对位取代基的吸电子及给电子效应对 BDE 的影响均不大, 但是 α 取代基效应较为明显, 如 No.13 与 No.16, N 原子 α 位为正丁基和苯基时, BDE 值差别较大, 正丁基取代的较苯基取代的 BDE 大, 此处体现了苯基取代基较强的给电子共轭效应, 即对应的自由基稳定性较大导致 BDE 较小. 在所有的氮氧化物中(No.5–No.19), No.12 的 BDE 值最小, 同样也体现了较大的 α 取代基效应.

经过 NBO 分析, 表中同时列出了 N—O 键 N 原子和 O 原子的自然电荷密度及以 Wiberg 键级表示的 N—O 键键级, 即 WBI(Wiberg bond index)^[34]. 从键级可以看出, No.1–No.4 的 WBI 值在 0.8 左右, 为单键, No.5–No.19 的 WBI 均大于 1, 在 1.2–1.4 之间, 具有部分双键性质. 此外, 我们发现, 对于表 4 中所有 N—O 键 BDE 的 B3P86 理论值, 不仅与 N—O 键氮原子和氧原子的自然电荷密度的乘积呈现线性关系, 相关系数为 0.966; 而且也与 WBI 值呈现线性关系, 相关系数为 0.967, 线性相关图分别见图 4 和图 5.

表 4 中的化合物可分为两类, 一类为 No.1–No.4, 断裂的 N—O 键为单键, 此外, 氮原子还以双键与氧原子结合, 氮原子 $2s$ 轨道的两个电子未参与成键, 其 BDE 计算值的范围在 $138.9\text{--}143.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间; 另一类为氮氧化物, 为 No.5–No.19, 断裂的 N—O 键具有双键特征, 氮原子 $2s$ 轨道的两个电子

图5 N—O 键 BDE 与 N—O 键键级的相关关系

Fig.5 Relationship between BDEs and WBI of N—O

参与成键, 分子中形成了不定域 π 键, 其 BDE 计算值的范围在 $244.3\text{--}303.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 远远大于第一类化合物. 可以看出, N—O 键的不同成键特征对其 BDE 有较大的影响, 离域 π 键的形成使得 N—O 键较难断裂, BDE 值较大.

2.4 几种典型芳香杂环氮氧化物的 N—O 键 BDE 预测

由于芳香杂环的氮氧化物被认为在临床治疗肿瘤方面具有一定的作用, 其 N—O 键的 BDE 对研究作用机理有一定的指导意义, 我们用 B3P86 方法预

表 5 9 种典型芳香杂环氮氧化物 N—O 键 BDE 的 B3P86 理论预测值

No.	Compound	BDE ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
1		326.1
2		281.7
3		298.9
4		292.8
5		291.1
6		268.8
7		266.0
8		240.6
9		294.9

测了几种典型芳香杂环氮氧化物的 N—O 键 BDE, 结果列于表 5.

从表中可以看出, 含有 2 个氮原子的六元氮杂环其氮氧化物的 N—O 键 BDE 值与环上两个氮原子的相对位置有关, 即 No.1–No.3, 其 BDE 值大小顺序为吡嗪>吡啶>嘧啶, 即两个氮原子处于邻位时, 其 BDE 值最大, 处于间位时, 其 BDE 最小, 最大值与最小值之间相差 $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上. No.4 及 No.5 的喹啉氮氧化物和异喹啉氮氧化物的 BDE 值差别不大, 说明其 BDE 值受氮原子在环上的位置影响不大. 这一规律也在嘌呤环上得到证实, 即 No.6–No.8, 六元环上的 N 原子位置不影响其 N—O 键 BDE, 而五元环位置上的氮原子其 N—O 键 BDE 与六元环位置的 BDE 相差 $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上, 说明环的类型对 BDE 的影响较大. 吡啶环氮氧化物(No.9)的 BDE 与喹啉环氮氧化物(No.4)的 BDE 相差不大, 也体现了远程取代基效应不明显的规律.

3 结 论

在高精度计算方法 G3 和 G3B3 的基础上, 比较了几种 DFT 方法对 N—O 键 BDE 的计算精度, 发现 B3P86 方法对于 15 种化合物 N—O 键 BDE 的计算, 均方根误差最小, 为 $6.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算值与实验值的线性相关系数为 0.991. 在此基础上, 用该方法分别计算了非芳香化合物及芳香化合物的 N—O 键 BDE, 对某些实验值提出了质疑, 计算结果还体现了不明显的远程取代基效应及较明显的 α 取代基效应, 同时通过自然键轨道分析, 发现部分 N—O 键的 BDE 与 N—O 键的键长、原子电荷密度及键级之间均存在定量关系. 此外, 鉴于芳香杂环的氮氧化物在临床治疗肿瘤方面的重要作用, 在 B3P86 方法的基础上预测了几种典型的杂环芳香化合物 N—O 键 BDE 值.

References

- (a) Berkowitz, J.; Ellison, G. B.; Gutman, D. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*: 2744
(b) Zhu, X. Q.; Li, H. R.; Ai, T.; Lu, J. Y.; Yang, Y.; Cheng, J. P. *Chem.-Eur. J.*, **2003**, *9*: 871
- (a) Bordwell, F. H.; Zhang, X. M. *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*: 510
(b) Larhoven, L. J. J.; Mulder, P.; Wayner, D. D. M. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*: 342
- (a) Sun, Y. M.; Zhang, H. Y.; Chen, D. Z.; Liu, C. B. *Org. Lett.*, **2002**, *4*: 2909
(b) Wang, L. F.; Zhang, H. Y. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2003**, *13*: 3789
(c) Yao, X. Q.; Hou, X. J.; Jiao, H.; Xiang, H. M.; Li, Y. W. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*: 9991
(d) Turecek, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*: 5954
(e) Shen, L.; Zhang, H. Y.; Ji, H. F. *Org. Lett.*, **2005**, *7*: 243
- (a) Feng, Y.; Liu, L.; Wang, J. T.; Huang, H.; Guo, Q. X. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2003**, *43*: 2005
(b) Qi, X. J.; Li, Z.; Fu, Y.; Guo, Q. X.; Liu, L. *Organometallics*, **2008**, *27*: 2688
- (a) Henry, D. J.; Parkinson, C. J.; Mayer, P. M.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*: 6750
(b) Song, K. S.; Cheng, Y. H.; Fu, Y.; Liu, L.; Li, X. S.; Guo, Q. X. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*: 6651
- (a) Pratt, D. A.; Mills, J. H.; Porter, N. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*: 5801
(b) Zhang, H. Y.; Sun, Y. M.; Wang, X. L. *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*: 502
(c) Lin, C. L.; Lai, C. H.; Chu, S. Y. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *359*: 355
(d) Zhang, H. Y.; Sun, Y. M.; Chen, D. Z. *Chin. Chem. Lett.*, **2002**, *13*: 531
(e) Yao, X. Q.; Hou, X. J.; Wu, G. S.; Xu, Y. Y.; Xiang, H. W.; Jiao, H.; Li, Y. W. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*: 7184
(f) Lue, J. M.; Wittbrodt, J. M.; Wang, K.; Wen, Z.; Schlegel, H. B.; Wang, P. G.; Cheng, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*: 2903
(g) Feng, Y.; Liu, L.; Wang, J. T.; Zhao, S. W.; Guo, Q. X. *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*: 3129
- Gomes, J. R. B.; Ribeiro da Silva, M. D. M. C.; Ribeiro da Silva, M. A. V. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *429*: 18
- Luo, Y. R. *Handbook of bond dissociation energies*. Beijing: Science Press, 2005: 212–219 [罗渝然. 化学键能数据手册. 北京: 科学出版社, 2005: 212–219]
- Acree Jr., W. E.; Tucker, S. A.; Ribeiro da Silva, M. D. M. C.; Matos, M. A. R.; Goncalves, J. M.; Ribeiro da Silva, M. A. V.; Pilcher, G. *J. Chem. Thermody.*, **1995**, *27*: 391
- Gomes, J. R. B.; Sousa, E. A.; Goncalves, J. M.; Monte, M. J. S.; Gomes, P.; Pandey, S.; Acree Jr., W. E.; Ribeiro da Silva, M. D. M. C. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 16188
- Ribeiro da Silva, M. D. M. C.; Gomes, J. R. B.; Goncalves, J. M.; Sousa, E. A.; Pandey, S.; Acree Jr., W. E. *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, *2*: 2507
- Ribeiro da Silva, M. D. M. C.; Gomes, J. R. B.; Goncalves, J. M.; Sousa, E. A.; Pandey, S.; Acree Jr., W. E. *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*: 2785
- (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*: 3098
(b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*: 785
- Xu, X.; Goddard, W. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2004**, *101*: 2673
- Boese, A. D.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*: 3405
- Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*: 8822

- 17 Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 6908
- 18 Dahlke, E. E.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 15677
- 19 Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, **7**: 2701
- 20 Lynch, B. J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 1384
- 21 Zhao, Y.; Gonzalez-Garcia, N.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, **109**: 2012
- 22 Grimme, S. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**: 10342
- 23 Schwabe, T.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, **8**: 4398
- 24 Kang, J. K.; Musgrave, C. B. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 11040
- 25 Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**: 16533
- 26 Hoe, W. M.; Cohen, A. J.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **341**: 319
- 27 Schultz-Fademrecht, C.; Tius, M. A.; Grimme, S.; Wibbeling, B.; Hoppe, D. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2002**, **41**: 1532
- 28 (a) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**: 899
- (b) Cheng, Y. H.; Zhao, X.; Song, K. S.; Liu, L.; Guo, Q. X. *J. Org. Chem.*, **2002**, **67**: 6638
- 29 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03. Revision A.01. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2003
- 30 Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 7764
- 31 Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 7650
- 32 Zheng, W. R.; Fu, Y.; Wang, H. J.; Guo, Q. X. *Chin. J. Org. Chem.*, **2008**, **28**: 459 [郑文锐, 傅尧, 王华静, 郭庆祥. 有机化学, **2008**, **28**: 459]
- 33 Acree Jr., W. E.; Pilcher, G.; Ribeiro da Silva, M. D. M. C. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2005**, **34**: 553
- 34 Glendening, E. D.; Weinhold, F. *J. Comput. Chem.*, **1998**, **19**: 610