



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

分子軌域法對分子之質子重組及氣相生成熱之研究

Molecular Orbital Studies on the Internal Rotation and Isomerization of Some Molecules

計畫編號：NSC-90-2113-M-164-001

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：陳培中教授 修平技術學院化學工程系

E-mail：[cpcc@mail.hit.edu.tw](mailto:cpcc@mail.hit.edu.tw)

## 一、中英文摘要

本計畫係以分子軌域中之密度函數理論(DFT)分別對硝基化合物之熱分解反應機構，氣相生成熱，及取代基間之推、拉電子與共軛性之探討，此外並以半經驗法對某些特定對稱群的染料分子之吸收光譜學進行研究以及用半經驗法以統計的方法找出一些脂肪族中含氮氧的分子，離子及游離基之氣相生成熱之實驗值與理論值關聯性之探討，研究後的成果為：

1. 2-nitrophenol 內之質子傳遞之各種途徑經由 QST3 及 IRC 的理論方法求出，找出其最可能的質子傳遞路徑，並得到它們的過渡態及活化能。
2. 用各種 DFT 方法及若干 isodesmic 反應求得某些硝基化合物之氣相生成熱，經計算後發現它們與實驗值非常近似，證明 DFT 方法可精確地預測物質之氣相生成熱。
3. 以統計學中之多變數線性迴歸方法將 46 個脂肪族化合物中含氮氧的分子離子及游離基之氣相生成熱與實驗值之關聯性找出，經過線性迴歸後理論值與實驗值存在著關聯性，且在 95% 的信賴區間內。
4. 乙烯分子取代基間之各種效應進行探討，特別是對其共軛性，推、拉電子效應，分子內氫鍵，異構物之相對穩定性，此外我們並對硝基的內轉動進行理論計算，內轉動之能障為  $V_2$  型態。
5. 順、反 Stilbene 及 Azobenzene 之吸收光譜及最高吸收峰之計算，尋找出特定的對稱群，並以 CIS 及 ZINDO/S 的方法求出，它們的結果經與實驗值比對後，藉以瞭解此二種方法的效應。

Abstract

Theoretical calculations on various nitro compounds (aromatic or aliphatic), aliphatic nitrogen- and oxygen-containing molecules, ions, and free radicals, and some dye molecules for their thermal decomposition mechanisms, heats of formation, push-pull electronic delocalization and intramolecular hydrogen bonding effects, and absorption spectra are given. Results are in the following:

1. Reaction routes of various proton transfer reactions of 2-nitrophenol are calculated through the QST3 and IRC methods, in order to find the possible reaction paths. The transition states and activation energies are calculated.
2. Heats of formation of some nitro compounds are calculated from different isodesmic data and can compare with some high-level ab initio methods.
3. Heats of formation of 46 aliphatic nitrogen- and oxygen-containing molecules, ions, and free radicals are calculated by various theoretical methods. Through multivariable linear regression analysis, the corrections between the experimental and theoretical values are given at the 95% precision interval.
4. Push-pull electron delocalization and intramolecular hydrogen bonding effects of various amino/nitro derivatives of ethylene molecule are studied. The relative stabilities of the isomers and internal rotational barriers of the nitro group are given.
5. The absorption spectra and maxima of cis- and trans-stilbene and azobenzene are calculated by CIS and ZINDO/S methods. The point

group of each molecule is specified. Their results are compared with the experimental results.

## 二、計畫緣由與目的

Gaussian 98 套裝軟體應用在分子軌域之計算，其精確性已舉世皆知，因此利用此一軟體做計算，已被計算化學家廣泛的採用。我們利用高速電腦中心提供的軟體及自購的軟體已經執行了 10 餘年的國科會研究計畫，並完成了近 80 篇著作。近年來大多在硝基化合物進行研究，除了苯環硝基化合物已經進行了一系列的研究外，也開如涉獵雜環化合物，特別是雜環硝基化合物，因為已經有不少此類硝基化合物被應用於醫藥上，本年度的研究計畫更對乙烯分子中之硝基化合物進行研究，除了要瞭解化合物 C-NO<sub>2</sub> 鍵與乙烯分子之關聯性外，也要瞭解各種取代基對乙烯分子的影響性，此外並分別加入推電子基及拉電子基，將它們所產生的共軛效應一併求出。硝基的內轉動也是我們持續關心的議題，特別是 C-NO<sub>2</sub> 的內轉動與硝基化合物受熱分解之動力學有關，由內轉動的能障可提供我們熱分解的訊息。

先前我們已將 2-nitrophenol (2-NP) 的各種熱分解產物，特別是分子內質子重組產物，以理論計算方法求出，但是我們對它的重組過程不是很清楚，因此此次研究係將其相關的過渡態藉由 Gaussian 98 中之 QST3 方式找到，然後再藉由 IRC 的計算，以確認此一反應路徑，並進而求出反應的活化能。

我們曾經於期刊上發表了二篇文章，是找出計算所得之氣相生成熱與其實驗值之關聯性，我們選擇以統計方法進行多變數線性迴歸的方式進行計算，得到了非常好的一些線性迴歸方程式。因此本次的研究我們特別選擇了二個系列的脂肪族化合物，它們分別是氮類化合物及含氧之碳氮化合物進行線性迴歸，希望能瞭解此一迴歸模式能否續用於不同的系統中。

此外，我們也以 isodesmic 方法，將一系列的環狀硝基化合物之氣相生成熱藉由不同的 DFT 方法求出，進行 isodesmic 方法的計算需要知道相關的反應物及生成物之氣相生成熱，而往往某些物質的生成熱不易尋得，因此造成計算的困難，此外一些計算條件，例如分子的大小及計算方法均將影響計算的精密度，故此等計算考驗著我們的能力，最後我們也試著執行若干未知氣相生成熱的環狀硝基化合物的計算，希望將求得的結果與先前線性迴歸方法得到的結果互相比較，進而瞭解它們是否有所不同。

## 三、結果與討論

1. 前一年的研究計畫中未能對 Stilbene 及 Azobenzene 的分子吸收光譜做詳細的計算，今年則藉由一篇參考文獻，克服了若干盲點，於是採用 CIS 及 ZINDO/S 的方法藉由不同的對稱群來處理順，反式異構物之吸收光譜計算，並將此一部份結果投稿參加今年八月於瑞士舉辦的 WATOC'02 研討會，於會中更得到一些學者的建議，回來後更積極修改內容，準備投稿於國際期刊。

2. 2-nitrophenol 的各種分子內質子重組路徑如圖一所示，我們列出了九種不同的路徑，將質子的傳遞方式求出，並藉由能量的比對，以瞭解其最可能的傳遞路徑，並藉由能量的計算，求出此一傳遞路徑之活化能，經與相關的實驗值比對，我們找出 2-NP 的質子傳遞方式。此一部份的成果經整理後將投稿於國際期刊。

3. 七個乙烯分子上面不同的位置上含有 NO<sub>2</sub>, OH 及 CH<sub>3</sub> 基之分子進行分子結構的計算，從計算的結果中我們得知它們之間因為共軛效應而產生了鍵長及鍵角的變化，另外我們也將硝基的內轉動位能曲線求出，並藉此求出它們的內轉動能障，它們均可視為 V<sub>2</sub> 型態。

4. 我們將若干個環狀硝基化合物

之氣相生成熱以 isodesmic 反應方式求出，藉由不同的反應，我們求出若干環狀硝基化合物之氣相生成熱，它們與實驗值非常接近，同時若干未知氣相生成熱之硝基化合物經由計算後與先前我們用線性迴歸方式所得的結果亦非常接近，證明這二種方法均是可靠的，部份的結果已投稿 J. Chin. Chem. Soc.，並已被接受，另外部分結果亦將投稿。

5. 選擇 23 個已知氣相生成熱的脂肪族氮類化合物及 23 個脂肪族含氧之碳氫化合物之氣相生成熱之實驗值與各種不同計算方法所得之計算值進行各種不同的線性迴歸，經由統計的方法加以檢驗，所得到的結果分別列於表一及表二，從表一及表二中我們可知預測所得氣相生成熱，合於統計學上之 95% 信賴區間。詳細的資料正在陸續整理中，預計將向國際期刊投稿。

#### 四、成果自評

本計畫之執行大都仰賴高速電腦中心的資源，由於使用者多，因此計算的速度較不易掌握，但還是能夠順利完成本計畫，本次研究中嘗試了各種方法去執行尋找過渡態的計畫，以及運用 IRC 執行反應，路徑的計算，都能順利完成，對爾後從事反應機構的計算將會很有幫助。在去年的研究計畫中，我們雖對 Stilbene 及 Azobenzene 做了很多的計算，但卻無法完成吸收光譜的計算，但終於在看到一篇文後後，讓我們克服困難，順利完成計算，且可以與相關的實驗值比較，另外在參加國際研討會時得到一些寶貴的意見均有助於後續的研究工作。硝基化合物的研究工作我們已持續了好多年，也有了不少成果，今年度的研究成果將有助我們對此一類化合物有更多更深入的瞭解，目前我們已投稿了二篇文章，一篇已接受刊登，一篇已獲刊登，未來尚有四篇文章要陸續投稿，研究成果應該還可以

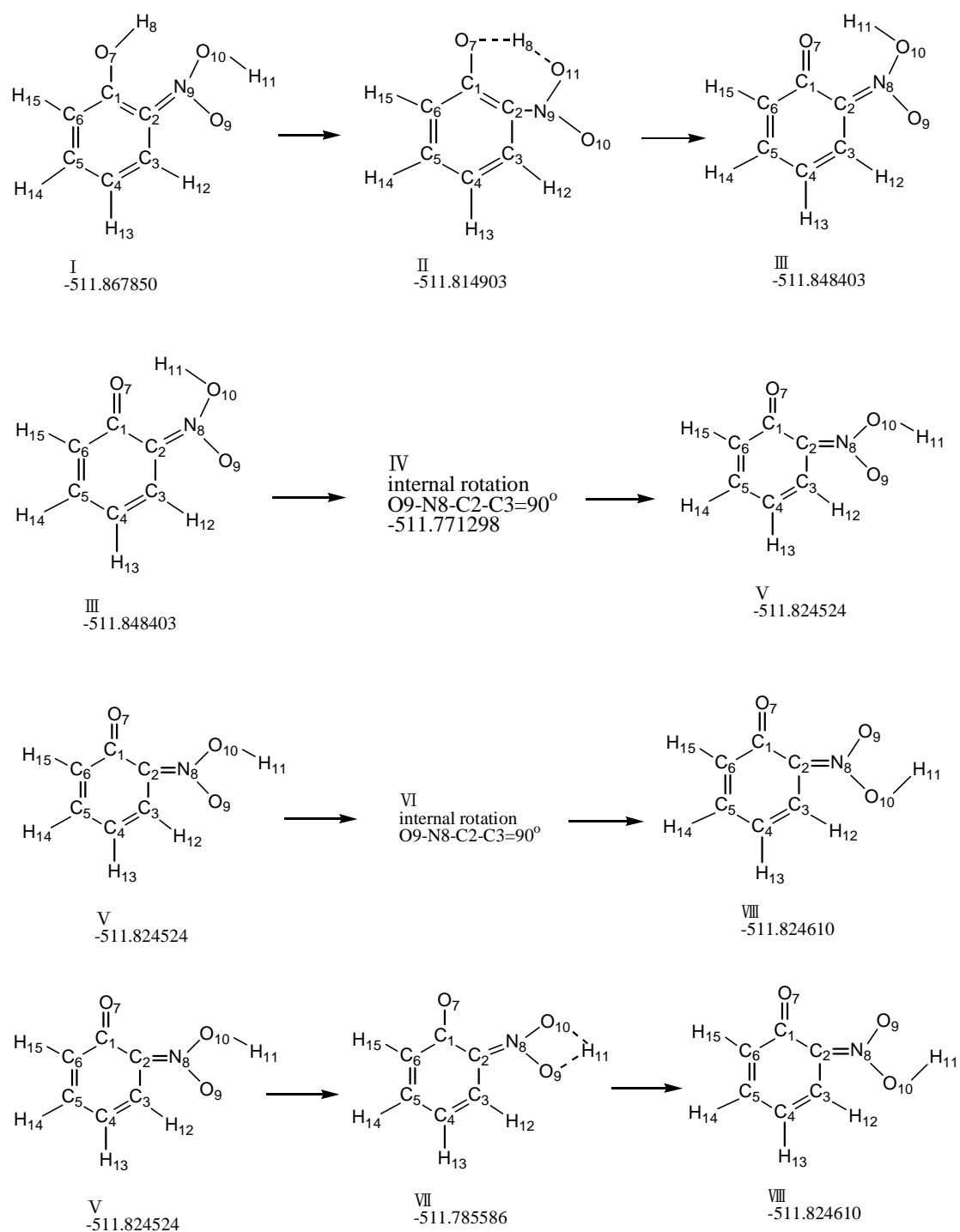
交待。

#### 五、致謝

感謝國科會經費補助 (NSC-90-2113-M-164-001)，而高速電腦中心所提供的計算資源使我們的計算工作無慮，更值得感謝。

#### 六、參考文獻

1. P. C. Chen, J. C. Wu, S. C. Chen, *Computers & Chemistry*, 25, 2001.
2. P. C. Chen, J. C. Tzeng, S. C. Chen, *Computers & Chemistry*, 25, 2001.
3. P. C. Chen, S. C. Tzeng, F. M. Chang, *Computers & Chemistry*, 23, 503, 1999.
4. P. C. Chen, S. C. Tzeng, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 467, 243, 1999.
5. P. C. Chen, W. Lo, C. C. Tzeng, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 428, 257, 1998.
6. P. C. Chen, W. Lo, K. H. Hu, *Theor. Chim. Acta*, 95, 99, 1997.
7. P. C. Chen, W. Lo, K. H. Hu, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 389, 91, 1997.
8. P. C. Chen, *J. Chin. Chem. Soc.*, 42, 755, 1995.
9. P. C. Chen, C. W. Wu, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 37, 87, 1995.
10. Y. V. Il'ichev, J. Wirz, *J. Phys. Chem. A*, 104, 7856, 2000.
11. S. Hammerum, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 165, 63, 1997.
12. J. Henriksen, S. Hammerum, *Int. J. Mass Spectrom.*, 179, 301, 1998.
13. J. S. Francisco, *Chem. Phys. Letters*, 294, 319, 1998.
14. K. P. Sudlow, A. A. Woolf, *J. Fluorine Chem.*, 96, 141, 1999.
15. Z. X. Chen, H. Xiao, W. Song, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 460, 167, 1999.
16. B. S. Jursic, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 492, 35, 1999.
17. B. S. Jursic, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 499, 137, 2000.
18. E. Vayner, D. W. Ball, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 496, 175, 2000.



圖一 2-nitrophenol 之質子傳遞路徑

表一 一些脂肪族氨類化合物之氣相生成熱

	Exp	PM3		DFT	
		Calculated	Correlated	calculated	Correlated
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-23	-23.0	-23	-95.17443	-19.8
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-48	-48.0	-48.023	-134.19135	-43.8
CH <sub>3</sub> NHCH <sub>3</sub>	-19	-19.0	-18.977	-134.18014	-30.2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-70	-68.3	-68.2893	-173.20513	-61.4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>	-84	-84.7	-84.6883	-173.20863	-69.8
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	-46	-47.4	-47.4166	-173.19706	-51.1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-24	-23.6	-23.6058	-173.18798	-39.9
CH <sub>2</sub> =NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	745	745.0	744.9999	-94.35554	740.1
CH <sub>3</sub> CH=NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	657	657.4	657.4485	-133.39496	661.4
CH <sub>2</sub> =NHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	695	694.6	694.5524	-133.37671	697.5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	636	624.0	623.9512	-172.41197	623.7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	590	590.7	590.6842	-173.42981	595.1
CH <sub>3</sub> CH=NHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	615	625.6	625.6492	-172.41334	625.2
CH <sub>2</sub> =NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	653	653.7	653.7143	-172.39726	650.3
CH <sub>2</sub> =N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	661	661.0	661.0003	-172.39527	661.0
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	842	842.0	842	-94.89818	843.6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	807	797.2	797.205	-133.92041	792.9
CH <sub>3</sub> NHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	776	785.8	785.795	-133.92833	790.3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	777	778.9	778.9303	-172.93641	757.1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	758	753.3	753.2648	-172.94153	751.4
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	740	731.5	731.4635	-172.94963	746.4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	731	742.3	742.3414	-172.95363	748.9
CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	838	838.0	838	-132.78816	837.8

表二 一些脂肪族含氧碳氫化合物之氣相生成熱

	Exp	PM3		DFT	
		Calculated	Correlated	Calculated	Correlated
CH <sub>3</sub> OH	-202	-202.4	-202.405	-115.02095	-203.5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-235	-234.9	-234.922	-154.04028	-233.8
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-184	-183.3	-183.267	-154.02374	-185.6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	-273	-273.4	-273.405	-193.05961	-269.5
CH <sub>2</sub> O	-109	-108.6	-108.595	-113.87038	-109.1
CH <sub>3</sub> CHO	-166	-166.8	-166.811	-152.89876	-162.1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	-187	-188.7	-188.693	-191.91182	-193.4
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-217	-214.9	-214.901	-191.92457	-216.4
CH <sub>2</sub> =OH <sup>+</sup>	709	709.0	709	-114.15158	713.8
CH <sub>3</sub> CH=OH <sup>+</sup>	595	596.7	596.7063	-153.20107	585.0
CH <sub>3</sub> O=CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	657	655.3	655.2937	-153.17256	653.6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=OH <sup>+</sup>	550	541.6	541.6195	-192.21817	541.9
CH <sub>3</sub> CH=OCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	561	565.1	565.0672	-192.21869	565.8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=OH <sup>+</sup>	490	492.2	492.1973	-192.24263	495.8
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O=CH <sub>2</sub>	593	595.1	595.116	-192.19906	599.3
CH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>	845	845.0	845	-114.67541	859.2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>+</sup>	775	760.1	760.0675	-153.70346	752.7
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	783	797.9	797.9325	-153.71059	794.1
CH <sub>2</sub> =CHOH <sup>+</sup>	765	771.2	771.2276	-152.59456	778.7
CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	941	941.0	941	-113.52696	923.6
CH <sub>3</sub> CHO <sup>+</sup>	821	814.8	814.7724	-152.57830	828.3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO <sup>+</sup>	773	753.6	753.573	-191.59809	751.5
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	719	738.4	738.427	-191.62355	734.0