

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 分子軌域法對分子內轉動及異構化之研究

計畫類別：√ 個別型計畫      整合型計畫  
計畫編號：NSC89 - 2113 - M - 164 - 001  
執行期間：89 年 08 月 01 日至 90 年 07 月 31 日

計畫主持人：陳培中  
共同主持人：  
計畫參與人員：陳鈺琬、彭信介

本成果報告包括以下應繳交之附件：  
赴國外出差或研習心得報告一份  
赴大陸地區出差或研習心得報告一份  
出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份  
國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：修平技術學院化學工程科

中 華 民 國 九 十 年 七 月 三 十 一 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 分子軌域法對分子內轉動及異構化之研究

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

計畫編號：NSC 89-2113-M-164-001

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：陳培中教授 修平技術學院化學工程科

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)分別對環狀硝基化合物及 Stilbene 系列進行分子結構之探討，同時也分別對硝基，胺基，羥基及苯環做內轉動之研究，一些結果可應用在硝基化合物之熱化學上面，研究後的成果為：

1. 以各種的DFT方法及不同的基底函數探討硝基苯，硝基甲苯，硝基酚及硝基苯胺的各種位置異構物之分子結構，同時並分別對硝基，羥基及胺基做分子內轉動的計算，除了找出其扭曲位能曲線外，也將它們的能障求出來，它們的內轉動大多具有  $V_2$  的能障且計算所得的能障與實驗值十分接近。
2. Nitropyrazoles 的各種取代基位置異構物以 DFT B3LYP/6-311G\*\* 求出，硝基的扭曲受著鄰近取代基的影響，此外硝基的內轉動也受著鄰近取代基的影響，其內轉動之能障亦可以  $V_2$  表示之。
3. Stilbene 及偶氮苯之順，反異構物及苯環之內轉動以 DFT B3LYP/6-311G\*\* 求出，能量的計算顯示反式異構物較順式為穩定。苯環的內轉動經計算後可以  $V_2$  的型式表示，但其能障較硝基為大。

#### Abstract

This study focused on the molecular orbital calculations of the aromatic nitro compounds and cis-trans isomers of stilbene and azobenzene. Internal rotations of the nitro, amino, hydroxyl and phenyl groups are of main concern. Calculated results may provide important information to study the thermal decomposition of the nitro compound. Results are in the following:

1. Various density functional theory (DFT) and basis sets were selected to study the molecular structures of the position isomers of nitrobenzene, nitrotoluene, nitrophenol and nitroaniline as well as the internal rotations of the nitro, amino and hydroxyl groups. The torsional potentials and their rotational barriers are found with a  $V_2$  barrier. Calculated results are similar to the experimental results.

2. Various ortho and meta-substituted groups in nitropyrazoles were calculated by a DFT B3LYP/6-311G\*\* level. Distortion of the nitro group is expected when the substituted group in the ortho-position. Internal rotation of the nitro group for each molecule is given and the torsional potentials indicate that internal rotation of the nitro group is a  $V_2$  barrier and the barrier height is larger than that of in benzene ring.

3. A DFT B3LYP/6-311G\*\* method was selected to study the trans-cis isomers of stilbene and azobenzene. Calculated energies indicate that the trans isomer is more stable than the cis form. Internal rotation of the benzene ring is more difficult than nitro, amino, or hydroxyl group. However, the draw torsional potentials indicate there is a  $V_2$  barrier.

### 二、計畫緣由與目的

本計畫持續對環硝基化合物之分子結構進行探討，探討的對象除了對苯環硝基化合物的各種不同位置之取代基外，也對雜環類(特別是 nitropyrazole)硝基化合物與各種取代基及其位置異構物之分子結構進行探討。其主要目的是想將我們先前進行了一系列的研究能夠整合在一起，同時也有愈來愈多的硝基化合物被應用在醫藥上，因此它們的分子特性就顯得特別重要了。

傳統上硝基與苯環是共平面的，此乃因它們有很好的共振特性，但是我們也發現當有不同的鄰位取代基時會因立體效應造成苯環的變形及硝基的扭轉，為了要瞭解更多的訊息，我們選擇了一些常見的取代基，分別放置在硝基苯與 nitro-pyrazole 的硝基附近，進行各種計算工作。

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一些熱分解之訊息。硝基的內轉動會受著其鄰位及間位取代基的影響，而不同的取代基亦會影響到硝基的內轉動，為了要系統化的瞭解這些關連性，我們做了非常仔細的探討，也選擇了相當多的分子系統來進行計算，計算方法則以 Density functional theory (DFT) 為主，除了不同的 DFT 方法外，我們也選擇了不同的基底函數，藉由這些計算結果可對硝基在苯環及 Pyrazole 之內轉動有深刻的瞭解，同時也將 V<sub>2</sub> 內轉動之能障清楚地計算出來。

Stilbene 的光化學反應曾是諾貝爾獎得主 Zewail 的研究主題之一，特別是其順、反異構物之轉化，為了要對 Stilbene 化合物有所瞭解，我們特對此化合物進行計算，同時也對偶氮苯的分子結構進行瞭解，若對此二類分子有所瞭解後，將延伸至各種不同的取代基上進行計算，並希望能以 ZINDO/S 的半經驗法進行吸收光譜學的計算，以期對其吸收光譜有所瞭解。

### 三、結果與討論

1. 硝基苯 (NB)，2-硝基甲苯 (2-NT)，2-硝基酚 (2-NP) 及 2-硝基苯胺 (2-NA) 中硝基內轉動之研究。

本研究中對上述四種硝基化合物之硝基以 DFT 中之 B3PW91/6-311G\*\*, B3P86/6-311G\*\*, BLYP/6-311G\*\*, BH and HLYP/6-311G\*\*, B3LYP/6-311G\*\*, B3LYP/6-31+G\*\*, B3LYP/6-31G\* 進行分子結構及硝基內轉動之計算，同時將硝基之轉動位能

曲線從 0° 到 180° 以 10° 增加的方式求出，發現它們都是以 V<sub>2</sub> 能障的方式表示，此一結果已發表在 International Journal of Quantum Chemistry 83, 332, 2001 中。

2. 硝基甲苯，硝基酚，及硝基苯胺各種位置異構物中硝基內轉動之研究。

本篇研究是承襲上面的結果，主要探討硝基在不同的位置上(特別是間位與對位)對分子結構之影響，發現當硝基遠離各種取代基後，其分子結構有一些改變，硝基取代基的變化都有詳細的討論，此外硝基的內轉動也依相同的方式進行討論，其能障也都能用 V<sub>2</sub> 來表示，其能障的大小受著取代基位置之影響，此外我們也對 NH<sub>2</sub> 基及 OH 基進行內轉動的研究，並與硝基之內轉動做一比較，除了 2-nitrophenol 外，其餘分子的能障也都是 V<sub>2</sub> 型態。此篇文章已投稿到 Computers & Chemistry 中，正在待印行中。

3. 硝基苯之鄰位各種取代基對硝基內轉動之影響。

計算的方式是選用 CHO, F, Cl, CH<sub>2</sub>F, OCH<sub>3</sub>, COOH 及 CN 等 7 個取代基放在硝基苯之鄰位上，除了探討它們的分子結構，也對硝基的內轉動進行探討，很明顯地發現它們都具有立體效應，為了避免立體障礙，硝基與取代基必須進行相當的扭曲，其結果顯示於表 1 中，另外硝基的內轉動能障也經由計算而得，除了 1-fluoromethyl-2-nitrobenzene 外，其餘的 6 個分子均具有 V<sub>2</sub> 能障，而其能障非常低，其結果如表 2 所示。此一部分已整理完成，現正在投稿中。

Table 1. B3LYP/6-311G\*\* calculated torsional angles ( ) of the nitro and the substituted groups

Molecule	-NO <sub>2</sub>	-substituted group
2-nitrobenzaldehyde	27.2	-CHO = 171.6
1-fluoro-2-nitrobenzene	21.6	-F = 178.5
1-chloro-2-nitrobenzene	35.6	-Cl = -177.3

1-fluoromethyl-nitrobenzene	31.0	-CFH <sub>2</sub> = 57.6
1-methoxy-2-nitrobenzene	30.5	-OCH <sub>3</sub> = 178.0
2-nitrobenzoic acid	-39.2	-COOH = -37.0
2-nitrobenzotrile	20.3	-CN = -120.4
2-nitrotoluene	19.0	-CH <sub>3</sub> = 170.1
2-nitrophenol	0.0	-OH = 0.0
2-nitroaniline	0.0	-NH <sub>2</sub> = 0.1

Table 2. B3LYP/6-311G\*\* calculated internal rotational barrier for various aromatic nitro compounds

Molecule	E <sub>min</sub> (hartree)	E(kcal/mol)
2-nitrobenzaldehyde	-550.095791	2.13
1-fluoro-2-nitrobenzene	-536.022741	2.92
1-chloro-2-nitrobenzene	-896.379043	0.72
1-methoxy-2-nitrobenzene	-551.273261	1.40
2-nitrobenzoic acid	-625.360979	0.77
2-nitrobenzotrile	-529.014392	2.95
2-nitrotoluene	-476.058345	2.92
2-nitrophenol	-512.008878	13.09
2-nitroaniline	-492.124734	10.34

#### 4. Nitropyrazoles 的研究。

我們先從 Nitropyrazole 開始，之前我們曾執行過部分雜環硝基化合物的計算，對其共軛性及共振性有所瞭解，此次所選擇的 pyrazole 有很好的共振性，對我們的計算很有幫助，經計算後確定它有共振的特性，此外加入硝基後，硝基亦與環共平面，隨後我們就在硝基的鄰位及對位各加入甲基，胺基及羥基共配製了 10 個化合物，經由計算後發現它們的結果與在苯環上十分相似，此外我們也將化合物的硝基進行內轉動的計算，也很清楚地發現它們之硝基內轉動均為 V<sub>2</sub> 能障，經比較後發現 Nitropyrazole 的硝基內轉動能障比硝基苯大，此也說明了硝基的內轉動受著不同的環影響，此一部份的資料正在整理中，預計完成後將投稿。

#### 5. Stilbene 及 Azobenzene 順反異構

物的探討。

我們順利地將這 2 個化合物求出，能量計算的結果顯示，反式異構物較順式為低，意謂著反式分子是較易存在的，反式分子之苯環並沒有顯著的扭曲，而順式分子之苯環由於立體效應特別明顯，故它們的扭曲程度特別明顯，我們也對苯環沿著 C=C 或 N=N 鍵做內轉動，做了一些計算，其內轉動功能障約為 30 kcal/mol。我們曾嘗試以 INDO/S 求出各種激發態，但是由於這二類化合物沒有對稱群，所以無法解析出來，此一部分尚待未來努力克服，分子結構及內轉動部分將整理出來，整理後亦將尋求發表。

#### 四、成果自評

本計畫之執行完全仰賴高速電腦中心的資源，由於使用者甚多，因此計算的速度較不易掌握，但還是順利完成本計畫，本計畫所完成的成果有：1. NB, 2-NT, 2-NP 及 2-NA 中硝基之內轉動，完成後經投稿並發表於 Int. J. Quantum Chem, 83, 332, 2001 中。

2. 硝基甲苯，硝基酚及硝基苯胺各種位置異構物中硝基內轉動之研究成果，已完成投稿，並已被 Computers & Chem.期刊接受，正在等待發表。

3. 硝基苯之鄰位各種取代基對硝基內轉動之影響之研究，成果經整理後已投稿，現在正等待評審之結果。

4. Nitropyrazoles 之分子結構及其硝基的內轉動已經計算完畢，並與苯環類硝基化合物比較，此一部份的成果正在整理中，整理後將投稿並尋求發表。

5. Stilbene 與偶氮苯順反異構物的探討，得到各種順、反異構物之分子結構，且反式較為穩定，其中苯環的內轉動顯示需要克服約 30 kcal / mol 的能障，研究成果正在整理中，預計投稿。

#### 五、致謝

感謝國科會經費補助 (NSC 89-2113-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. Ritchie, J.P. *Tetrahedron* 1988, 44, 7465.
2. Borisenko, K.B.; Bock, C.W.; Hargittai, I. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 1442.
3. Chen, P.C.; Lo, W. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1997, 397, 21.
4. Chen, P.C.; Tzeng, S.C. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1999, 467, 243.
5. Chen, P.C.; Tzeng, S.C.; Chang, F.M. *Computers & Chem.* 1999, 23, 503.
6. Brill, T.B.; James, K.J. *Chem. Rev.* 1993, 93, 2667.
7. Kaufman, J.J.; Hariharan, P.C.; Roszak, S.; van Hement, M. *J. Comput. Chem.* 1987, 8, 736.
8. Carreira, L.A.; Towns, T.G. *J. Mol. Struct.* 1977, 41, 1.
9. Høg, J.H.; Nygaard, L.; Sorensen, G.O. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1970, 7, 111.
10. Correl, T.; Larsen, N.W.; Pedersen, T. *J. Mol. Struct.* 1980, 65, 43.
11. Glenewinkel-Meyer, Th.; Crim, F.F. *J. Mol. Struct.* 1995, 337, 209.
12. Domenicano, A.; Schultz, G.; Hargittai, I.; Colapietro, M.; Portalone, G.; George, P.; Bock, C.W. *Struct. Chem.* 1990, 1, 107.
13. Borisenko, K.B.; Hargittai, I. *J. Mol. Struct.* 1996, 382, 171.
14. Leavell, S.; Curt Jr., R.F. *J. Mol. Spectrosc.* 1975, 45, 428.
15. Borisenko, K.B.; Bock, C.W.; Hargittai, I. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 1442.
16. Marriott, St.; Topsom, R.D. *Aust. J. Chem.* 1986, 39, 1157.
17. Politzer, P.; Jayasuriya, K.; Sjoberg, P.; Laurence, P.R. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1174.
18. Head-Gordon, M.; Pople, J.A. *Chem. Phys. Lett.* 1990, 173, 585.
19. Samdal, S.; Vilkov, L.V.; Volden, H.V. *Acta Chem. Scripta* 1992, 46, 712.
20. Habibollahzadeh, D.; Murray, J.S.; Grice, M.E.; Politzer, P. *Int. J. Quantum Chem.* 1993, 45, 15.
21. Staikova, M.; Csizmadia, I.G. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1999, 467, 181.
22. Chen, P.C.; Chen, S.C. *Int. J. Quantum Chem.* 2001, 83, 332.
23. Chen, P.C.; Chen, S.C. *Computer & Chem.* In press
24. 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. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
25. Chen, P.C.; Wu, C.W. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1995, 37, 87.
26. Chen, P.C.; Lo, W.; Tzeng, S.C. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1998, 148, 257.
27. Chen, P.C.; Lo, W.; Hu, K.H. *Theor. Chim. Acta* 1997, 95, 99.
28. Badawi, H.M.; Forner, W.; Al-Saadi, A. *J. Mol. Dstruct. (Theochem)* 2001, 535, 183.