中国科学 (B 辑)
第 27 卷 第 4 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1997 年 8 月

# 一类有机体系分子内电子转移反应的理论研究*

李顺来① 李宗和② 许慧君①**
(①中国科学院感光化学研究所,北京 100101, ②北京师范大学化学系,北京 100875)

**摘要** 对 1984 年 Miller 和 Closs 设计的有机分子内电子转移反应体系的反应速率常数进行了直接理论计算研究,获得与实验值接近的结果,理论计算结果进一步证明了体系中反转区的存在.

**关键词** 分子内电子转移 反应速率常数

电子转移是自然界广泛存在的现象,其过程发生于众多的研究体系中,如绿色植物的光合作用中.

1992 年诺贝尔化学奖获得者 Marcus 教授的电子转移理论有一个重要的结论:电子转移反应速率常数先随反应自由能变化 $\Delta G$ 的减小而增大,但达到一定值后,速率常数又随自由能变化 $\Delta G$ 的减小而减小,即 Marcus 反转区现象. Miller 和 Closs[1]在研究一系列电子给体与受体用刚性雄甾烷连接的有机化合物的分子内电子转移反应时,首先从实验上证实了 Marcus 反转区的存在. 对于 Miller 和 Closs 所研究的体系的分子内电子转移反应的直接理论计算研究工作还未能很好地进行过. 为此我们根据考虑量子效应的电子转移反应理论[2]、量子化学等理论及一些实验参数对 Miller 和 Closs 所研究的体系进行直接理论计算研究,目的是一方面进一步证实体系中 Marcus 反转区的存在,另一方面从理论上更深入地认识电子转移过程的本质,以指导我们更好地进行电子转移反应的实验研究工作.

## 1 电子转移反应理论及计算方法概述

Marcus 电子转移反应理论[2]认为:电子转移反应速率取决于电子给体与受体间的耦合作用能($H_{DA}$)、反应的自由能变化($\Delta G$)以及反应物自身及其与周围溶剂重组能($\lambda$)的大小. 电子转移反应速率常数 $k_{et}$ 可由式:

$$k_{et} = \frac{4\pi^2}{h} H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda RT}\right)^{1/2} \exp(-\Delta G^{\neq}/RT), \quad (1)$$

式中 $h$ 为 planck 常数, $R$ 为气体常数, $T$ 为绝对温度.

重组能 $\lambda$ 由两部分组成:

1996-09-16 收稿,1996-11-27 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目
** 联系人

$$\lambda = \lambda_v + \lambda_s. \tag{2}$$

内重组能 $\lambda_v$ 为电子转移前后给体与受体结构调整的能量，只与给体、受体的结构有关，与溶剂无关. 对于共轭大 $\pi$ 体系，往往电子转移仅导致键长的改变，键角、二面角的改变很小，此时 $\lambda_v$ 可由下式[3]计算：

$$\lambda_v = \frac{1}{2}\sum_i \kappa_i \Delta x_i^2. \tag{3}$$

(3)式中 $\kappa_i$ 为给体或受体中第 $i$ 个键的力常数，$\Delta x_i$ 为电子转移前后给体或受体中第 $i$ 个键长的变化.

外重组能 $\lambda_s$ 为溶剂在电子转移前后定向极化的能量，它常采用球型模型计算，由溶剂经典介质连续模型给出：

$$\lambda_s = e^2(1/2r_D + 1/2r_A - 1/r_{DA})(1/n^2 - 1/D). \tag{4}$$

(4)式中，$r_D$, $r_A$ 分别为电子给体、受体的球半径，$r_{DA}$为给体与受体之间的中心到中心距离. $n$, $D$ 为溶剂的折光率和介电常数.

电子转移反应活化能 $\Delta G^{\neq}$可由下式得到：

$$\Delta G^{\neq} = (\Delta G + \lambda)^2/4\lambda. \tag{5}$$

(5)式中 $\Delta G$ 为电子转移反应的自由能变化.

本文所研究体系的结构如图 1 所示，联苯负离子为电子给体，萘、菲、芘、四氢萘醌、萘醌、苯醌、2-氯苯醌、2,3-二氯苯醌为不同的电子受体，给体与受体之间通过刚性雄甾烷连接.

本文使用 MM2 分子力学[4]程序通过优化获得了各个体系的几何构型，再用 AM1 半经验量子化学[5]计算程序得到给体、受体的轨道系数；给体、受体与桥体端原子的作用能；桥体的轨道能级和轨道系数，然后计算得到给体与受体之间通过桥体作用的电子耦合作用能 $H_{DA}$. 用 AM1 方法单独优化电子给体、受体的中性和负离子的几何构型，得到电子转移反应导致的键长的变化，由此计算得到电子转移反应的内重组能 $\lambda_v$. 用 AM1 方法优化的几何构型，确定给体、受体的球半径 $r_D$, $r_A$，由 MM2 方法优化的各体系的几何构型得到给体与受体之间的中心到中心距离 $r_{DA}$，然后计算得到电子转移反应的外重组能 $\lambda_s$. 在以上计算结果的基础上，利用实验的反应自由能变化 $\Delta G$ 的数据，进一步计算得到反应速率常数 $k_{et}$.

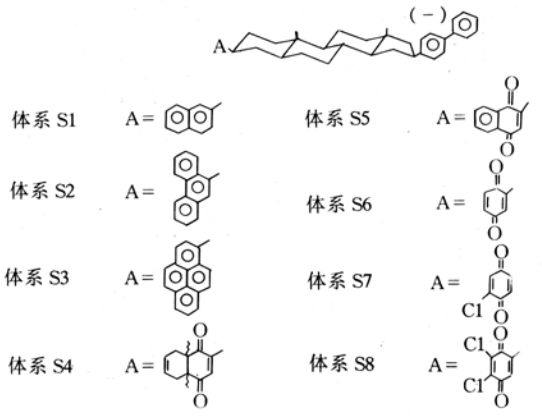


图 1 各体系化学结构式

## 2 结果与讨论

### 2.1 给体与受体之间的电子耦合作用能 $H_{DA}$的计算

给体与受体之间的电子耦合作用能 $H_{DA}$是影响电子转移反应的重要因素之一. 根据两态模型[6]，运用 Lowdin 的分割方法，对于本文的体系可由下式[15]计算：

$$H_{DA} = \sum_{\mu} \frac{\left(\sum_{i,j} C^{D}_{HOMO,i} H_{i,j} C^{B}_{\mu,j}\right)\left(\sum_{m,n} C^{A}_{LUMO,m} H_{m,n} C^{B}_{\mu,n}\right)}{E_0 - E_\mu}. \quad (6)$$

(6)式中 $C^{D}_{HOMO,i}$，$C^{A}_{LUMO,m}$分别为给体的最高占据轨道中第 $i$ 个原子轨道系数、受体的最低空轨道中第 $m$ 个原子轨道系数．$C^{B}_{\mu,j}$，$C^{B}_{\mu,n}$分别为第 $\mu$ 个桥体轨道中与给体相连的桥头原子 $j$ 的轨道系数、与受体相连的桥头原子 $n$ 的轨道系数．$E_0$ 为给体最高占据轨道的能量，$E_\mu$ 为第 $\mu$ 个桥体轨道的能量．表 1 中给出用(6)式计算所得的各个体系中电子给体与受体之间的耦合作用能 $H_{DA}$的数值．

表 1　各体系中给体与受体的电子耦合作用能 $H_{DA}$($\times 10^{-3}$eV)

| 体系 | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_{DA}$值 | 3.39 | 4.98 | 4.66 | 6.82 | 5.49 | 4.37 | 4.25 | 4.09 |

从表 1 中可以看出对于各体系的 $H_{DA}$值均比较大，而且数值相差不大，说明刚性雄甾烷具有比较强的通过 $\sigma$ 键传递电子的能力，而且在不同体系中传递电子的能力差别不大．本文 S1 体系的计算结果与文献[15]中的同样体系的计算结果($1\times 10^{-3}$eV)差别不大，差别产生原因可能与采用的半经验量化计算方法有所不同以及选择的给体是否为负离子态有关．

## 2.2　电子转移反应的内重组能 $\lambda_v$ 的计算

由于电子转移反应的内重组能 $\lambda_v$ 仅与电子转移前后的给体、受体的几何构型变化有关，而与桥键无关．我们分别单独用 AM1 方法优化了给体和各受体的中性分子、负离子的几何构型，得到各个键长变化的 $\Delta x_i$ 值，对所有键的 $\kappa_i$ 值认为是一个常数($\kappa = 7.5$N/cm)[3]，运用(3)式计算得到给体和各受体的键长变化重组能．由于体系中有一个例外：给体联苯分子在电子转移前后两个苯环之间的二面角有变化(由 11.0°改变到 40.6°)，幅度较大，这部分重组能不可忽略．我们采用以下方法得到这部分重组能：(1) 以给体负离子的 AM1-UHF 优化几何构型作单点 UHF 得生成热 1.17 eV，(2) 保持联苯负离子的 AM1-UHF 优化几何构型中其它参数不变，仅改变原优化的二面角至给体中性分子的相应的 AM1-RHF 优化二面角数值，作单点 UHF，得生成热 1.32 eV，(3) 两生成热相减得二面角重组能 0.146 eV．重组能的理论计算值和实验拟合值列于表 2 中．

表 2　各体系电子转移反应内重组能 $\lambda_v$ 的计算值和实验拟合值(eV)

| 体系 | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda_v$(给体键长) | 0.136 | | | | | | | |
| $\lambda_v$(给体二面角) | 0.146 | | | | | | | |
| $\lambda_v$(受体键长) | 0.142 | 0.161 | 0.140 | 0.246 | 0.168 | 0.170 | 0.180 | 0.184 |
| $\lambda_v$(总重组能) | 0.425 | 0.444 | 0.423 | 0.529 | 0.447 | 0.452 | 0.463 | 0.467 |
| $\lambda_v$(实验拟合值) | 0.45[1] | | | | | | | |

从表 2 中可以看出各体系的总的内重组能的理论计算值与实验拟合值比较好地吻合，说明我们利用(3)式对内重组能的计算较为可靠．

### 2.3 电子转移反应的外重组能 $\lambda_s$ 的计算

在球型模型进行外重组能的计算方法中，需要有溶剂的折光率和介电常数的实验数据. 对于本文所研究的2-甲基四氢呋喃溶剂，折光率 $n_D^{21}=1.405\ 9$[7]，介电常数 $D=6.97$[8]. 在球型模型进行外重组能的计算中，难点是给体、受体球半径的确定. 按照常规方法，给体、受体球半径可由公式：$r=(3M/4\pi dN_0)^{1/3}$（$M$ 为分子的摩尔质量，$d$ 为化合物的密度，$N_0$ 为 Avogadro 常数）来确定，但由于本文所研究的体系的电子转移反应是在溶液中进行的，而在常温下单独的给体、受体均为固体化合物，所以由现有的固体的密度数据计算出来的球半径不一定能反应实际溶液情况下的球半径的大小. 为了进行比较研究我们同时尝试直接从给体、受体化合物的几何构型出发，估算给体、受体的球半径.

我们假定电子转移体系中的给体、受体的球半径与单独的给体、受体的球半径相等. 我们认为对于单独的给体、受体化合物分子，它在溶液中处于杂乱无章的排布中，整个分子可看成是一个离分子中心最远距离的原子为半径的几何球体与溶剂分子相接触，即将整个分子的所有原子到分子中心距离加上该原子有效半径之和的最大值作为球半径. 在本文所研究的体系中，由于氧原子成键以后不仅朝溶剂方向有孤对电子的存在而且带较多负电荷（约 0.30 u 负电荷），与溶剂分子的作用距离比较大，所以氧原子的有效半径取 van der Waals 半径（O 0.140 nm）[9]；氯原子成键以后朝溶剂方向也有孤对电子的存在，但因该原子成键后基本上不带电荷（约 0.03 u 负电荷），与溶剂分子的作用距离相对来说比带负电荷的同样的原子要小，所以氯原子的有效半径取 van der Waals 半径（Cl 0.181 nm）和共价半径（Cl 0.099 nm）[9]的平均值（0.140 nm）；氢原子只有1个电子，且成键后带正电荷（约 0.10 u 正电荷），朝溶剂方向电子云很稀，与溶剂分子的作用距离相对来说最小，所以氢原子有效半径取共价半径（H 0.037 1 nm）[9]. 表3给出了由固体密度方法和几何构型直接估算出的给体和各受体的球半径. 表4给出了各体系用分子力学 MM2 优化几何构型确定的给体与受体之间的中心到中心距离 $r_{DA}$ 和由固体密度法和几何法估算确定给体和各受体的球半径，而计算出的外重组能.

表3 由固体密度方法和几何构型直接估算出的给体和各受体的球半径(0.1 nm)

| 给受体 | D | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$(固体密度法) | 3.89[a)] | 3.68[a)] | 4.17[a)] | 3.98[a)] | 3.71[b)] | 3.54[c)] | 3.19[a)] | 3.34[d)] | 3.47[e)] |
| $r$(几何法) | 4.96 | 3.93 | 4.97 | 4.94 | 4.46 | 4.49 | 4.09 | 4.11 | 4.12 |

a) 由文献[7]中化合物的密度数据计算所得

b), c), d), e)分别由文献[10～13]中化合物的密度数据计算所得

表4 由固体密度法和几何法计算出的各体系电子转移反应外重组能(eV)

| 体系 | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $r_{DA}$/nm | 1.572 | 1.580 | 1.661 | 1.545 | 1.551 | 1.487 | 1.488 | 1.490 |
| $\lambda_s$(固体密度法) | 1.06 | 0.98 | 1.02 | 1.05 | 1.08 | 1.15 | 1.11 | 1.08 |
| $\lambda_s$(几何法) | 0.87 | 0.73 | 0.75 | 0.78 | 0.78 | 0.82 | 0.82 | 0.82 |
| $\lambda_s$(实验拟合值) | 0.75[1] | | | | | | | |

从表3中可以看出由固体密度法得到的给体和各受体的球半径要比几何法得到的球半径要小一些. 从表4中可以看出由固体密度法得到的各体系的外重组能比实验拟合值要大很多，而几何法得外重组能与实验拟合值比较好地吻合.

### 2.4　电子转移反应活化能 $\Delta G^{\neq}$ 的计算

电子转移反应的活化能 $\Delta G^{\neq}$ 可由(5)式计算得到．对于各体系电子转移反应的自由能变化 $\Delta G$ 可由 Weller 公式[14]求得：

$$\Delta G = (E_D^{ox} - E_A^{red}) - \frac{e^2}{\varepsilon r_{DA}}. \tag{7}$$

(7)式中 $E_D^{ox}$, $E_A^{red}$ 分别为单独给体的氧化电位、单独受体的还原电位，$\varepsilon$ 为溶剂的介电常数，$r_{DA}$ 为给体与受体之间的中心到中心距离．对于给体受体的氧化还原电位因有溶剂效应无法由理论计算来直接得到，须采用实验测得的单独给体受体的氧化还原电位的数据．

根据(5)式，电子转移反应自由能变化 $\Delta G$ 与反应过程总重组能比较可以看出，$-\Delta G < \lambda$ 时电子转移处于正常区，$-\Delta G > \lambda$ 时电子转移处于反转区．表 5 给出了各体系电子转移反应的自由能变化 $\Delta G$、总的重组能 $\lambda$、电子转移反应活化能 $\Delta G^{\neq}$ 以及各体系的反转区情况．

表 5　各体系电子转移反应的自由能变化、总重组能以及活化能(eV)

| 体　系 | | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 自由能变化 | $\Delta G$[a)] | −0.05 | −0.16 | −0.52 | −1.23 | −1.93 | −2.10 | −2.29 | −2.40 |
| 重组能 | 固体密度法 | 1.48 | 1.42 | 1.44 | 1.57 | 1.53 | 1.60 | 1.58 | 1.55 |
| $\lambda$ | 几何法 | 1.29 | 1.17 | 1.17 | 1.31 | 1.22 | 1.27 | 1.28 | 1.28 |
| 活化能 | 固体密度法 | 0.346 | 0.280 | 0.148 | 0.018 9 | 0.026 | 0.039 | 0.081 | 0.117 |
| $\Delta G^{\neq}$ | 几何法 | 0.298 | 0.219 | 0.090 | 0.001 2 | 0.101 | 0.134 | 0.198 | 0.243 |
| 反转区情况 | | − | − | − | − | + | + | + | + |

a) 全部自由能变化数据引自文献[1]中，由单独给体受体的实验氧化还原电位根据(7)式计算所得的自由能变化数据．“−”代表电子转移处于正常区；“+”代表电子转移处于反转区

从表 5 中的电子转移反应自由能变化与总重组能的数值比较可以看出，本文的 S5, S6, S7, S8 体系确实处于电子转移的反转区．

### 2.5　分子内电子转移反应速率常数 $k_{et}$ 计算

在给体与受体之间的耦合作用能 $H_{DA}$、电子转移反应总重组能 $\lambda$ 以及反应活化能 $\Delta G^{\neq}$ 的基础上，根据公式(1)计算出了各体系的电子转移速率常数．表 6 给出了由固体密度法计算重组能和几何法计算重组能得到的两种电子转移反应速率常数．

表 6　各体系电子转移反应速率常数($s^{-1}$)

| 体系 | $k_{et}$(固体密度法) | $k_{et}$(几何法) | $k_{et}$(实验值) |
|---|---|---|---|
| S1 | $1.99\times10^{5}$ | $1.41\times10^{6}$ | $(1.5\pm0.5)\times10^{6}$ |
| S2 | $5.98\times10^{6}$ | $7.20\times10^{7}$ | $(1.25\pm0.2)\times10^{7}$ |
| S3 | $9.13\times10^{8}$ | $9.63\times10^{9}$ | $(1.5\pm0.5)\times10^{9}$ |
| S4 | $2.94\times10^{11}$ | $6.44\times10^{11}$ | $>2\times10^{9}$ |
| S5 | $1.45\times10^{11}$ | $8.46\times10^{9}$ | $(3.8\pm1)\times10^{8}$ |
| S6 | $5.42\times10^{10}$ | $1.46\times10^{9}$ | $(2.5\pm0.3)\times10^{8}$ |
| S7 | $9.95\times10^{9}$ | $1.12\times10^{8}$ | $(1.7\pm0.2)\times10^{8}$ |
| S8 | $2.28\times10^{9}$ | $1.80\times10^{7}$ | $(7\pm3)\times10^{7}$ |

从表 6 中的电子转移反应速率常数可以看出，由固体密度法计算重组能得到的反应速率常数与实验值差得比较大，说明直接用固体密度法确定给体、受体的分子球半径计算重组能来计算反应速率常数的方法是不可行的，对于能否用固体密度法经修正后计算重组能来计算反

应速率常数,我们将另作研究. 从表6中也可以看到用几何法计算重组能得到的反应速率常数与实验值比较好地吻合,并且两种方法计算得到的结果均表现出与实验值一致的反转区现象. 从本文电子转移反应速率常数的计算结果与实验值比较可以说明,按照考虑量子效应的电子转移理论的(1)式来进行本文有机体系的分子内电子转移反应理论研究还是成功的,再次证实了电子转移反应理论的正确可靠性. 由于我们在计算过程采用了 MM2 分子力学方法、AM1 半经验量子化学计算方法等计算精度不是很高的计算方法;此外至今为止尚没有很好的计算有机给体、受体球半径的方法,本文建立的几何构型估算法的模型比较粗糙,这些都导致个别体系的电子转移反应速率常数理论计算值与实验值吻合地不是很好(如 S5 大 20 倍),但就总体而言,其他7个体系同实验值相比均在一个数量级上,说明本文的采用计算方法是简单可行的,具有应用价值.

## 3 结论

(1) 本文使用 AM1 结合 MM2 分子力学方法对 Miller 和 Closs 设计的有机分子内电子转移反应体系的反应速率常数进行直接理论计算研究,获得与实验值接近的结果.

(2) 对 Miller 和 Closs 体系直接理论计算的结果进一步证明了体系中反转区的存在.

## 参 考 文 献


1 Miller J R, Closs G L. Intramolecular long-distance electron transfer in radial anions. The effects of free energy and solvents on the reaction rate. J Am Chem Soc, 1984, 106: 3 047

2 Marcus R A. Chemical and electrochemical electron-transfer theory. Annu Rev Phys Chem, 1964, 15: 155

3 Larsson S, Volosov A. Distance dependence in photoinduced intramolecular electron transfer. J Chem Phys, 1986, 85(15): 2 548

4 Burkert U, Allinger N L. Molecular Mechanics. ACS Monograph 177. Washinton, D.C.: American Chemical Society, 1982

5 Dewar M J S, Zoebish E G, Heoly E F, et al. AM1: A new general purpose on quantum mechanical molecular model. J Am Chem Soc, 1986, 107: 3 902

6 Larsson S. Electron transfer in proteins. J Chem Soc, Faraday Trans 2, 1983, 79:1 375

7 David R L. CRC handbook of chemisty and physics. 75th Ed. Boca Raton: CRC Press Inc, 1994

8 Furutsuka T, Imura T. Dielectric constant of 2-methyltetrahydrofuran. Technol Rep Osaka Univ, 1974, 24: 367

9 迪安 J A. 兰氏化学手册. 北京: 科学出版社, 1991

10 Phillips S E V, Trotter J. The crystal and molecular structure of *cis*-4a, 5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthoquinone and comparison with some of its derivativs. Acta Crystallgr, Sect B, 1977, 33: 996

11 Gaultier P J, Hauw C. Structure de 1'α-naphthoquinone. Acta Crystallgr, 1965, 18: 179

12 Rees B. Chloro-substituted p-benzoquinones. Ⅰ. Crystal structure of chloro-p-benzoquinone. Acta Crystallogr, Sect B, 1970, 26: 1 292

13 Rees B. Chuloro-substituted p-benzoquinones. Ⅲ. Redetermianation of crystal structure of 2,5-dichloro-and 2,3-dichloro-p-benzoquinone. Acta Crystallgr, Sect B, 1970, 26: 1 304

14 Weller A. In: Claeson S ed. Proc 5th Nobel symp on Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics. New York: Wiley-Inter Science, 1967. 413

15 Siddarth P, Marcus R A. Comparison of experimental and theoretical electronic matrix elements for long-range electron transfer. J Phys Chem, 1990, 94:2 985