若干醌类衍生物自交换电子转移反应的内重组能

马淑华 张小东 徐红 张兴康 张启元*

(中国科学院化学研究所分子科学中心分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100080. *联系人,

E-mail: zhangqy@infoc3.icas.ac.cn)

摘要 用量子化学半经验的 AM1, 非经验的 *ab initio*(HF/3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d))及密度泛函 DFT(B3LYP/6-31G(d), 6-31+G(d))等方法对 2,3-二氟基-5,6-二氯苯醌(DDQ)及其阴离子自由基的结构与性质进行了研究. 用 Nelsen 方法研究了醌自交换反应的内重组能. 结果表明, AM1 及 B3LYP/6-31G(d), 6-31+G(d)方法计算得到的内重组能比较接近, 而且与文献结果一致; 而 HF/3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d)方法由于未考虑电子相关作用, 内重组能的计算结果偏大. 在此基础上, 用 AM1 及 B3LYP/6-31G(d), 6-31+G(d,p)方法对质体醌 MQ₀ 及其阴离子自由基以及用 AM1 方法对 3 位上有取代基的质体醌 MQ_n(*n*=1~7)及其阴离子自由基的结构和性质进行了研究. 结果表明, 随着 3 位上异戊烯支链的增长, 质体醌的生成热 ΔH_f^0 的负值逐渐增大, 表明质体醌越来越稳定; 异戊烯支链的长短对环 A, 环 B 及 1,4 位氧的键长键角以及环 B 的二面角均影响不大, 但是, 由于质体醌 3 位上取代基的影响, 中性的 MQ_n(*n*=1~7)环 A 平面发生扭曲. 得电子后的阴离子自由基 MQ_n⁻, 环 A 扭曲程度变小, 其环 B 及中性 MQ₀ 的两个环均保持平面. 对质体醌的内重组能计算结果表明, 除与键长键角变化相应的高频振动的变化外, 与二面角变化相应的低频振动的变化对质体醌 MQ_n(*n*=1~7)的内重组能也有一定的贡献. 得电子前后, 环 A 及对位氧的二面角变化对质体醌 MQ_n(*n*=1~7)的内重组能的贡献大于 1.60 kJ/mol. 另外, 得电子前后, 异戊烯支链结构参数的变化尤其是二面角的变化对 MQ₄/MQ₄⁻ 及 MQ₆/MQ₆⁻ 体系的内重组能贡献约为 2 kJ/mol.

关键词 DDQ 质体醌(MQ_n) 自交换电子转移 内重组能 AM1 *ab initio* DFT

光合作用反应中心是将光能转化成化学能的场所, 也就是说, 在这里产生了光能转换为化学能的原初反应. 目前, 细菌光合反应中心 0.23 nm 分辨率的三维结构已经得到^[1]. 细菌光合反应中心由 H, L 和 M 3 个蛋白亚基组成, 原初光化学反应发生在 L 和 M 亚基上, 它们连接多种色素分子: 两个细菌叶绿素分子 P_L 和 P_M 组成的特殊对 P, 即原初电子给体; 依次往下, L 和 M 亚基上分别各有一个辅助细菌叶绿素分子(B_L 和 B_M)、各一个细菌去镁叶绿素分子(BP_L 和 BP_M)和各一个醌分子(Q_A 和 Q_B); 在两个醌分子之间还有一个非血红素铁原子, 这些分子在 L 和 M 亚基上近似地具有 C₂ 轴对称性. 但是, 实验中观测到^[2,3], 电子从特殊对 P 转移到细菌去镁叶绿素, 再由细菌去镁叶绿素传递到醌的过程, 总是沿着反应中心的 L 分支进行, 最后电子由 L 亚基的 Q_A 传递给 M 亚基的 Q_B. L 和 M 亚基功能上的不对称与它们连接的两个醌分子 Q_A 和 Q_B 具有明显不同的性质特征有关系, 而 Q_A 和 Q_B 功能的不对称又与它们与蛋白质间不同的相互作用有关. 在生理条件下, 原初电子受体 Q_A 是

一个单电子载体, 它与反应中心蛋白质紧密结合. 次级电子受体 Q_B 在生理条件下是双电子载体, 它与反应中心蛋白质结合松弛, 并与细胞膜中的外源醌池相连; 在反应中心的电子转移过程中, Q_B 被分步还原生成 Q_B⁻ 和 Q_B²⁻. Q_B²⁻ 结合两个质子生成 Q_BH₂ 后离开反应中心, 外源醌池中的另一个醌分子随后进入反应中心填补 Q_B 原来的位置.

Q_A 到 Q_B 的电子转移伴随质子转移过程, 近年来为科学家们广泛关注^[4,5], 而且在确定质子传递路径方面已经基本得到一致的结论. 但是, 到目前为止, Q_A 到 Q_B 间的电子转移机理, 尤其是第二个电子和第一个质子转移到 Q_B⁻ 上的顺序还未研究清楚^[6].

在细菌(*Rhodospseudomonas viridis*)光合反应中心里, 接受由细菌去镁叶绿素(BPh)传递电子的 Q_A 是质体醌 MQ_n(*n*=0~7)中的 MQ₇, 它有一个长的异戊烯支链; Q_B 是泛醌 UQ₁. 目前, 直接研究由 BPh 到 Q_A 及由 Q_A 到 Q_B 的交叉电子转移反应在实验及理论研究方面的困难均较多, 而根据 Marcus 等人^[7]的公式,

$$k_{12} = (k_{11}k_{22}K_{12}f_{12})^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$
先求得反应物各自的自交换电子转移速率常数 k_{11} 及 k_{22} , 再求交叉电子转移反应速率常数 k_{12} 则要容易得多. 上式 K_{12} 为反应的平衡常数, f_{12} 为 k_{11} 及 k_{22} 的函数.

根据 Marcus 等人^[7]电子转移理论, 电子转移反应的速率常数可由(2)式表示, 而对于自交换电子转移反应, $\Delta G^0 = 0$, (2)式简化为(2a)式,

$$k = \kappa \nu \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda RT}\right), \quad (2)$$
$$k = \kappa \nu \exp\left(-\frac{\lambda}{4RT}\right). \quad (2a)$$

可见重组能 λ 是决定电子转移反应速率常数的一个非常重要的参数. (2)式中, ΔG^0 为反应的标准自由能变化, κ 是势能面交叉区电子转移反应的平均跃迁机率, ν 是核沿反应坐标运动的有效频率, 重组能 $\lambda = \lambda_i + \lambda_s$, 即总的重组能包括内重组能 λ_i 和溶剂重组能 λ_s . 内重组能来源于电子转移过程中核构型变化所引起的 Gibbs 自由能的变化. 溶剂重组能是由反应过程中溶剂分子的极化和重新取向引起的, 通常可由两球模型^[7]计算得到. 对于气相中的电子转移反应, 总的重组能等于内重组能. 作为研究上述体系电子转移的第一步工作, 本文将对质体醌自交换电子转移反应的内重组能及其与电子转移前后结构变化的关系进行研究, 并着重分析 3 位上取代基长短对质体醌内重组能的影响.

质体醌的结构相对复杂, 到目前为止, 尚未见有关其电子转移内重组能的研究报道. 为了与实验结果进行比较, 并对计算方法进行检验, 我们首先对结构相对简单的 2,3-二氰基-5,6-二氯苯醌(DDQ)的自交换电子转移反应进行研究. DDQ 作为一种醌的衍生物, 由于其结构中不含氢原子避免了氢键作用而使研究相对简化, 在一个很宽的温度范围(-100~150℃)内, DDQ 在 CH₃CN 等多种有机溶剂中的溶解性均比较好, 因而实验研究也很方便. DDQ 一般用于有机合成中的氧化剂, 虽然专门研究其物理化学性质的报道不多, 但最近 Grampp 等人^[8]用 ESR 方法研究了 DDQ/DDQ⁻自交换电子转移反应的溶剂动力学效应, 发现其电子转移的溶剂效应不符合 Marcus 理论的规律. 我们研究 DDQ 体系的另一个目的是为了对 Grampp 等人^[8]的实验现象寻求理论解释, 探讨该体系自交换电子转移行为不符合 Marcus 理论的原因.

首先用 AM1, HF/3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d) 及 B3LYP/6-31G(d), 6-31+G(d)方法研究了该自交换电子转移反应的内重组能, 发现 AM1 和 B3LYP 方法得到的内重组能结果比较接近, 而且与文献[8]报道的结果一致, 而一般的 Hartree-Fock 方法由于未考虑电子相关作用导致内重组能的结果偏大. 在此基础上作者采用 AM1 及 B3LYP/6-31G(d), 6-31+G(d,p)方法对 MQ₀ 及其阴离子自由基 MQ₀⁻的结构和性质进行了研究, 而对于结构相对复杂的 MQ_n/MQ_n⁻ ($n = 1\sim 7$)的自交换电子转移反应则采用 AM1 方法进行研究.

1 模型与计算方法

内重组能的计算, 目前主要有两种方法:
(i) 谐振子模型. 应用分子的振动坐标计算内重组能^[9],

$$\lambda_i = \sum_j \frac{f_j^r f_j^p}{f_j^r + f_j^p} (\Delta q_j)^2, \quad (3)$$

其中 r 和 p 分别代表反应物和产物, f_j 是第 j 个振动模式力常数, Δq_j 指第 j 个振动坐标平衡值的改变.

Bu 等人^[10]在研究只含几个原子的小分子的电子转移反应时, 不仅考虑了简谐振动对内重组能的贡献, 而且考虑了非简谐振动的贡献. 该方法在计算双原子分子电子转移反应时能给出较好的结果, 但由于多原子分子具有太多的振转自由度, 很难得到相应的势能函数, 所以该方法很难应用于多原子体系内重组能的计算^[11].

(ii) 由电子转移前后分子的能量差来计算. 根据 Nelsen 等人^[12]的模型, 如图 1 所示, 自交换电子转移反应 $A^- + A \rightarrow A + A^-$ 的内重组能可由下式表示:

$$\lambda_i = \lambda_i(A^-) + \lambda_i(A). \quad (4)$$

如果自交换电子转移反应的熵变可以忽略, 内重组能可由半经验方法计算的生成热 ΔH_f^0 或由从头算结果的总能 E 之差计算得到, 即

$$\lambda_i(A^-) = \Delta H_f^0(A_n^-) - \Delta H_f^0(A_a^-), \quad (5a)$$

$$\lambda_i(A) = \Delta H_f^0(A_a^0) - \Delta H_f^0(A_n^0) \quad (5b)$$

或

$$\lambda_i(A^-) = E(A_n^-) - E(A_a^-), \quad (6a)$$

$$\lambda_i(A) = E(A_a^0) - E(A_n^0), \quad (6b)$$

其中 $\lambda_i(A^-)$, $\lambda_i(A)$ 分别表示自交换反应电子供体和受体的内重组能. A_n^- , A_a^- 分别表示优化的中性分子结构和阴离子结构各带一个单位负电荷, 而 A_n^0 , A_a^0 分

别表示优化的中性分子结构和阴离子结构, 均不带电荷(图 1).

图 1 Nelsen 计算自交换电子转移反应的内重组能图
 A_n^- , A_a^- 分别表示优化的中性分子结构和阴离子结构各带一个单位负电荷, 而 A_n^0 , A_a^0 分别表示优化的中性分子结构和阴离子结构, 均不带电荷

对于本文研究的电子转移体系, 上述计算内重组能的方法(i)尚难以实现. 作者实验室曾用 Nelsen 方法计算内重组能, 结果与实验值吻合得很好^[13]. 本文应用 Nelsen 模型计算醌自交换反应的内重组能. DDQ 及质体醌 MQ_n 的结构式如图 2 所示. 如前所述, 对于结构相对简单的 DDQ, MQ_0 及其阴离子自由基, 分别用 MOPAC(version 6.0)软件包¹⁾中的 AM1 哈密顿和 Gaussian98^[14]中的 *ab initio* 及密度泛函方法进行了研究. 而对于结构相对复杂的质体醌 $MQ_n(n=1\sim7)$

及其阴离子自由基只用 AM1 方法进行研究. EF(eigenvector following)用于 AM1 的全优化计算, 计算梯度判据小于 0.42 kJ/nm; *ab initio* 及密度泛函方法优化结构时采用 Berny 方法. 对于闭壳层的中性分子, 计算中使用限制性的 Hartree-Fock(RHF)与 RB3LYP 方法; 对于开壳层的阴离子, 计算中使用非限制性的 Hartree-Fock(UHF), UB3LYP 方法. 几何结构优化过程中未加对称性限制, 结构的稳定性均经频率分析检验.

2 结果与讨论

2.1 DDQ 及 DDQ⁻的几何结构

本文用不同方法对 DDQ 及其阴离子自由基 DDQ⁻ 的结构进行了全优化研究, 部分几何结构参数列于表 1 中. 结果表明, DDQ 分子环中存在两种不同的碳—碳键, 与 C(1), C(4)原子相连的碳—碳键较长, 呈现单键的特点, 而中间的 C(2)—C(3)和 C(5)—C(6)键较短更多地表现双键的特点, 碳氧键也较短表现出双键特征, 这是典型的醌式结构. 得电子后的阴离子自由基 DDQ⁻ 与中性 DDQ 相比, 单键键长缩短而双键增长, 呈键长平均化趋势. 对优化的结构参数分析结果还表明, 用 AM1 方法优化所得的由 DDQ 到 DDQ⁻ 键长键角的变化幅度比用 B3LYP 方法得到的结果略小, 但二者比较接近, 且都比用 Hartree-Fock 方法得到的相应的键长键角的变化程度小. 这

图 2 DDQ 及 MQ_n 的结构示意图

表 1 不同方法优化的 DDQ 及 DDQ⁻的部分几何参数(括号内为 DDQ⁻)(键长单位为 nm, 键角单位为(°))

	AM1	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31+G(d)
C(1)—C(2)	0.149(0.145)	0.150(0.146)	0.150(0.146)
C(2)—C(3)	0.135(0.139)	0.136(0.140)	0.136(0.140)
C(2)—C(7)	0.142(0.142)	0.143(0.143)	0.143(0.143)
C(1)—O(12)	0.123(0.125)	0.121(0.124)	0.121(0.125)
C(6)—Cl(11)	0.169(0.171)	0.172(0.175)	0.172(0.174)
C(7)—N(13)	0.116(0.117)	0.116(0.117)	0.116(0.117)
C(1)—C(2)—C(3)	122.15(122.41)	121.25(122.44)	121.15(122.28)
C(6)—C(1)—C(2)	115.61(115.16)	117.23(114.77)	117.42(115.08)
C(5)—C(6)—C(1)	122.24(122.43)	121.51(122.79)	121.43(122.64)
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	-0.00 (0.01)	-0.03 (-0.04)	-0.01 (-0.05)
C(2)—C(7)—N(13)—C(1)	180.00 (179.44)	180.00 (180.00)	180.00(180.00)
C(9)—C(4)—C(5)—Cl(10)	0.00 (-0.00)	-0.03(-0.05)	-0.03(-0.06)
HF			
	3-21G	6-31G	6-31G(d)
C(1)—C(2)	0.149(0.143)	0.149(0.143)	0.150(0.143)
C(2)—C(3)	0.133(0.138)	0.134(0.138)	0.133(0.139)
C(2)—C(7)	0.142(0.142)	0.143(0.143)	0.144(0.144)
C(1)—O(12)	0.120(0.126)	0.121(0.126)	0.118(0.122)
C(6)—Cl(11)	0.177(0.180)	0.177(0.179)	0.171(0.173)
C(7)—N(13)	0.114(0.114)	0.114(0.115)	0.113(0.114)
C(1)—C(2)—C(3)	121.65(122.66)	120.94(121.97)	121.27(122.45)
C(6)—C(1)—C(2)	116.05(114.13)	117.64(115.60)	117.36(115.10)
C(5)—C(6)—C(1)	122.30(123.21)	121.42(122.42)	121.36(122.45)
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	- 0.06(0.01)	0.03(0.02)	0.00(- 0.00)
C(2)—C(7)—N(13)—C(1)	179.62(179.68)	180.00 (180.00)	180.00(180.00)
C(9)—C(4)—C(5)—Cl(10)	- 0.09(0.02)	0.00(0.03)	0.01(- 0.01)

种键长键角的变化程度与内重组能的大小密切相关。表 1 中 DDQ 及 DDQ⁻的二面角数据均接近于 0°或 ± 180°, 表明两个分子均为平面分子, 而且由 DDQ 到 DDQ⁻, 二面角的变化很小, 所以二面角的变化将对其内重组能贡献不大。

2.2 质体醌MQ_n及其阴离子自由基MQ_n⁻的几何结构

图 3 所示为 MQ₇ 的晶体结构^[1]。以此作为质体醌 MQ_n(n = 0~7)系列的初始结构, 用 AM1 和 B3LYP 两种方法优化了质体醌 MQ₀ 及其阴离子自由基的结构。结果表明, 两种方法计算得到的 MQ₀ / MQ₀⁻ 体系的键长差别小于 0.002 nm; 键角差别最大的是中性 MQ₀ 的 C(1)—C(2)—C(3), AM1 的优化结果为 121.51°, B3LYP/6-31+G(d, p)的优化结果为 119.77°。用 AM1 方法优化的结构, 由 MQ₀ 到 MQ₀⁻ 键长键角的变化程度比 B3LYP 方法优化的结果略小, 这一趋势与上述对 DDQ/DDO⁻ 的研究结果一致。在将 AM1 方法与 B3LYP 方法的计算结果做了上述比较之后, 可以看到, 前者也能较好地给出分子的几何结构。对

图 3 MQ₇ 的晶体结构
来自文献[1]

$MQ_n(n = 1\sim 7)$ 及 MO_0^- 的几何结构,只采用AM1方法进行研 究.用AM1方法优化的 $MQ_n/MO_n^-(n = 0\sim 7)$ 的部分几何结构参数列于表2中.计算结果表明,中性 质体醌 MQ_n 环B(环及原子编号见图2)上各个键的 键长呈平均化趋势(约0.140 nm),而相应阴离子自由 基的环B出现键长交替现象,但键长差别不大(小于 0.004 nm);无论中性分子还是阴离子自由基,环B上 的键角均接近于 120° ,二面角均接近于 0° ,表明环B 在电子转移前后均表现苯式结构.中性分子环A上 存在两种C—C键,与C(1),C(4)相连的C—C键较长属 单键,其他C—C键的键长较短,呈双键特征.C(1)— O(11)和C(4)—O(12)的键长均在0.122~0.124 nm 的范围,具有明显的双键特征;得电子后的阴离子自由 基环A上的单键键长缩短而双键变长,呈现键长平 均化的趋势.

比较AM1优化的 $MQ_n(MO_n^-)(n = 0\sim 7)$ 的结构参 数,我们发现,环A与环B相互影响比较小,而且得 电子前后键角变化均比较小(小于 1.1°).由此可见,3 位上异戊烯支链的长短对环A,环B及对位氧的键长 键角以及环B的二面角均影响不大,但其对环A及

环A与氧的二面角有很大影响.用AM1及B3LYP 方法优化的 MQ_0 及其阴离子自由基 MO_0^- 的二面角 均接近于 0° 或 $\pm 180^\circ$,表明它们都具有平面结构.而 表2中的结果表明,中性 $MQ_n(n = 1\sim 7)$ 的环A平面均 有一定扭曲,得电子后的阴离子自由基 MO_n^- ,环A 平面扭曲程度变小.以上结果表明, $MQ_n(n = 1\sim 7)$ 得 电子前后环A及其与氧的二面角变化较大,而且从 MQ_1 到 MQ_7 ,得电子前后这些二面角的变化程度也 基本呈逐渐减小趋势,但 MQ_4 和 MQ_5 得电子前后二 面角的变化程度比 MQ_3 的略大.对异戊烯支链的几 何参数分析结果表明,得电子前后,键角C(31)— C(30)—C(29)分别由 MQ_4 和 MQ_6 中的 123.39° 和 123.48° 变为 MQ_4^- 和 MQ_6^- 中的 125.03° 和 125.04° , 即分别变化了 1.64° 和 1.56° ,二面角C(31)—C(30)— C(29)—C(28)由 MQ_4 和 MQ_6 中的 173.86° 和 170.83° 变为 MQ_4^- 和 MQ_6^- 中的 133.16° 和 132.99° ,它们分别 变化了 40.70° 和 37.84° ;而 MQ_5 和 MQ_7 得电子前后 相应的键角仅变化了 0.24° 和 0.34° ,相应的二面角变 化分别为 6.87° 和 9.09° .其他键长键角及二面角的变化 幅度在 $MQ_n(n = 1\sim 7)$ 不同体系中均相差不大.因

表2 AM1方法优化的 $MQ_n(MQ_n^-)(n = 1\sim 7)$ 的部分几何结构参数(键长单位为nm,键角单位为 $^\circ$)

	$MQ_0(MQ_0^-)$	$MQ_1(MQ_1^-)$	$MQ_2(MQ_2^-)$	$MQ_3(MQ_3^-)$
C(1)—C(2)	0.149(0.144)	0.148(0.144)	0.148(0.144)	0.148(0.144)
C(2)—C(3)	0.134(0.137)	0.135(0.138)	0.135(0.138)	0.135(0.138)
C(6)—C(7)	0.140(0.141)	0.140(0.141)	0.140(0.141)	0.140(0.141)
C(7)—C(8)	0.140(0.138)		0.140(0.138)	0.140(0.138)
C(4)—O(12)	0.124(0.127)		0.124(0.127)	0.124(0.127)
C(1)—C(2)—C(3)	121.51(121.83)	121.69(122.02)	121.69(121.99)	121.73(121.97)
O(12)—C(4)—C(3)	121.18(122.25)	0.140(0.138)	121.87(122.80)	121.85(122.80)
C(6)—C(7)—C(8)	120.27(120.91)	0.124(0.127)	120.19(120.86)	120.20(120.85)
C(5)—C(4)—C(3)—C(2)	-0.20(0.03)	-11.08(-2.13)	-10.99(-2.04)	-10.27(-1.97)
O(11)—C(1)—C(2)—C(3)	-179.65(179.55)	-171.37(-179.98)	-171.54(179.97)	-172.66(179.61)
C(9)—C(8)—C(7)—C(6)	-0.01(0.01)	-0.34(-0.04)	-0.34(-0.04)	-0.31(-0.03)
	$MQ_4(MQ_4^-)$	$MQ_5(MQ_5^-)$	$MQ_6(MQ_6^-)$	$MQ_7(MQ_7^-)$
C(1)—C(2)	0.148(0.144)	0.148(0.144)	0.148(0.144)	0.148(0.144)
C(2)—C(3)	0.135(0.138)	0.135(0.138)	0.135(0.138)	0.135(0.138)
C(6)—C(7)	0.140(0.141)	0.140(0.141)	0.140(0.141)	0.140(0.141)
C(7)—C(8)	0.140(0.138)	0.140(0.138)	0.140(0.138)	0.140(0.138)
C(4)—O(12)	0.124(0.127)	0.124(0.127)	0.124(0.127)	0.124(0.127)
C(1)—C(2)—C(3)	121.73(122.00)	121.73(121.96)	121.77(122.00)	121.82(121.95)
O(12)—C(4)—C(3)	121.86(122.79)	121.86(122.80)	121.84(122.79)	121.81(122.80)
C(6)—C(7)—C(8)	120.20(120.84)	120.20(120.85)	120.21(120.84)	120.22(120.85)
C(31)—C(30)—C(29)	123.39(125.03)	123.47(123.71)	123.48(125.04)	123.56(123.90)
C(5)—C(4)—C(3)—C(2)	-10.15(-1.65)	-10.15(-1.83)	-9.28(-1.42)	-8.02(-1.64)
O(11)—C(1)—C(2)—C(3)	-172.41(179.82)	-172.39(179.35)	-173.27(179.69)	-175.23(178.87)
C(9)—C(8)—C(7)—C(6)	-0.31(-0.02)	-0.31(-0.03)	-0.29(-0.02)	-0.24(-0.02)
C(31)—C(30)—C(29)—C(28)	173.86(133.16)	171.71(164.84)	170.83(132.99)	-170.30(-161.21)

此,得电子前后异戊烯支链结构参数的变化尤其是二面角的变化将对MQ₄及MQ₆的内重组能贡献较大.

2.3 DDQ及其阴离子自由基DDQ⁻的电荷分布及偶极矩

图4所示为DDQ及其阴离子自由基DDQ⁻的电荷分布情况,括号内为自然布居分析的结果. HF/3-21G, 6-31G, 6-31G(d)及B3LYP/6-31G(d)的计算结果均表明,中性DDQ中O原子和N原子上均分布较多的负电荷,环上与氧相连的C原子均带正电,2,3号碳原子由于与电负性较大的CN基相连而带少量正电荷,与Cl原子相连的5,6号碳原子带负电荷;得电子后的DDQ⁻自由基多余的负电荷主要分布在O和N上,其余原子除5,6号碳原子外,正电量均逐渐减小,但变化幅度不大. 除对个别原子外,AM1方法也给出较合理的电荷分布. 而HF/6-31+G(d)及B3LYP/6-31+G(d)的Mulliken布居分析结果则表明,无论DDQ还是DDQ⁻,负电荷主要集中在羰基(C=O)和氰基(CN)中的N原子上,其余原子均带不等量的正电荷,

而且羰基碳上的负电荷最多,由此可见,6-31+G(d)基组的Mulliken布居分析没有给出合理的电荷分布;但其自然布居分析的结果是合理的.

表3列出了DDQ得电子前后偶极矩的变化情况. 可以看出,由于体系存在通过C(2)—C(3)及C(5)—C(6)键的C₂对称轴,DDQ/DDQ⁻自交换电子转移体系的偶极矩主要来源于X方向,而且该体系的电子转移是一个偶极矩变化比较大的反应,因此溶剂的极性对该反应将有很大影响. 关于DDQ/DDQ⁻自交换反应溶剂动力学的理论研究正在进行中.

2.4 质体醌MQ_n及其相应阴离子自由基MQ_n⁻的电荷分布及偶极矩

将H原子的电荷加到与之相连的碳原子上,得到质体醌MQ_n(n=0~7)及其阴离子自由基MQ_n⁻的电荷分布,图5列出了AM1方法计算的结果. 可以看出,由于3位上取代基的影响,MQ₀/MQ_n⁻体系的电荷分布与MQ_n/MQ_n⁻(n=1~7)体系的略有差别,而从

图4 DDQ及DDQ⁻的电荷分布情况

从上到下依次为 AM1, HF/3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d), B3LYP/6-31G(d), 6-31+G(d)的计算结果, 括号内为自然布居分析的结果

表3 DDQ和DDQ⁻的偶极矩

	DDQ				DDQ ⁻			
	X	Y	Z	合计	X	Y	Z	合计
AM1	2.988	0.001	0.000	2.988	6.541	0.001	0.001	6.541
HF/3-21G	2.993	0.000	0.002	2.993	5.135	0.009	-0.0006	5.135
HF/6-31G	3.411	0.000	0.004	3.411	5.734	-0.0006	0.0008	5.734
HF/6-31G(d)	4.125	0.000	-0.0004	4.125	7.007	-0.0002	-0.0005	7.007
HF/6-31+G(d)	4.315	0.000	0.0006	4.315	7.270	0.0004	0.000	7.270
B3LYP/6-31G(d)	4.021	-0.0001	0.0015	4.021	6.303	0.000	0.0028	6.303
B3LYP/6-31+G(d)	4.372	0.000	-0.0002	4.372	6.742	0.000	0.003	6.742

图 5 AM1 计算的 MQ_n 及 MQ_n^- ($n = 0 \sim 7$) 的电荷分布
从上到下依次为 $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$

MQ_1/MQ_1^- 到 MQ_7/MQ_7^- , 两个环及对位氧上的电荷分布基本不变, 即 3 位上取代基的长短对质体醌环的电荷分布影响很小.

AM1 和 B3LYP 方法的计算结果均表明, MQ_0 和 MQ_0^- 的偶极矩主要来源于 X 和 Y 方向的分量. 用 AM1 方法计算的质体醌得电子前后偶极矩的变化情况列于表 4 中. 可以看出, 中性 MQ_n ($n = 1 \sim 7$) 的偶极矩 Z 方向的贡献较大, 而且从 MQ_0 到 MQ_2 偶极矩逐渐增大, 从 MQ_2 到 MQ_7 , 偶极矩逐渐减小, 这可能与中性 MQ_n ($n = 1 \sim 7$) 环平面的扭曲及 3 位上异戊烯支链的弯曲程度有关. 晶体结构(图 3)数据表明^[1],

$n = 1 \sim 3$ 时, 异戊烯支链弯向 Z 的正向, 而且 MQ_2 中异戊烯支链偏离环平面的程度最大. MQ_3 以后异戊烯支链逐渐伸向 Z 的负向, 而且弯曲程度随 n 的增加而增大. 得电子后的阴离子自由基 MQ_n^- , 随着 3 位上取代基的增长, 偶极矩变化较大, 基本上随 3 位上异戊烯支链的增长而增大. 而且偶极矩在 X, Y, Z 方向均变化较大, 这是因为在 X 方向异戊烯支链逐渐增长; Y 方向除对位羰基的极化外, 还有甲基与异戊烯支链的不对称性存在; 在 Z 方向, 随着 n 的增加, 异戊烯支链偏离环平面的程度不同.

表 4 AM1 方法计算的质体醌 MQ_n ($n = 0 \sim 7$) 及其阴离子自由基 MQ_n^- 的偶极矩

	$MQ_0(MQ_0^-)$	$MQ_1(MQ_1^-)$	$MQ_2(MQ_2^-)$	$MQ_3(MQ_3^-)$	$MQ_4(MQ_4^-)$	$MQ_5(MQ_5^-)$	$MQ_6(MQ_6^-)$	$MQ_7(MQ_7^-)$
X	-1.00(-2.27)	-0.70(1.75)	-0.58(8.17)	-0.49(13.87)	-0.40(15.13)	-0.18(17.60)	-0.16(12.35)	0.13(14.37)
Y	0.44(0.69)	-0.61(-2.55)	-0.73(-5.25)	-0.76(-7.37)	-0.61(-5.53)	-0.65(-10.03)	-0.37(-2.13)	-0.70(-15.40)
Z	-0.03(0.02)	-0.95(-1.80)	-0.96(-4.46)	-0.85(-2.87)	-0.86(0.29)	-0.81(7.58)	-0.83(9.71)	-0.53(21.65)
合计	1.10(2.37)	1.33(3.58)	1.34(10.69)	1.24(15.96)	1.13(16.11)	1.05(21.63)	0.92(15.86)	0.87(30.20)

表 5 DDQ/DDQ⁻ 自交换电子转移反应的内重组能 λ_i (kJ/mol)

	AM1	B3LYP			HF		
		6-31G(d)	6-31+G(d)	3-21G	6-31G	6-31G(d)	6-31+G(d)
$\lambda_i(A^-)$	17.16	20.56	21.03	44.92	43.58	42.49	42.48
$\lambda_i(A)$	17.49	20.37	20.89	47.82	46.54	44.46	44.69
λ_i	34.65(45.3 ^[8])	40.93	41.92	92.74	90.12	86.95	87.17

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/CSB2001-46-8-632>

2.5 内重组能

(i) DDQ/DDQ⁻ 自交换体系的内重组能 λ_i . 不同方法计算的 DDQ/DDQ⁻ 自交换电子转移反应的内重组能列于表 5 中, 从表中数据可以看出, AM1 和 B3LYP/6-31G(d), 6-31+G(d)方法计算得到的内重组能比较接近, 而且与文献[8]给出的结果一致, 基于此计算得到的电子转移速率常数也与实验值相符得很好(将在另文报道). 而一般的 Hartree-Fock 方法由于没有考虑电子相关效应计算的内重组能结果偏大. 这一结果与前面分析的 DDQ 得电子前后结构参数的变化趋势一致. 可见计算自交换电子转移反应的内重组能时, 考虑电子相关效应很重要. 有研究结果表明, AM1 方法用于研究内重组能, 尤其是对系列体系的内重组能进行比较时能给出很好的结果^[13], 而 DFT 方法与 HF 方法相比优点在于 DFT 方法包括了某些电子相关效应^[15].

(ii) 质体醌 MQ_n/MQ_n⁻ 自交换电子转移反应的生成热 ΔH_f^0 和内重组能 λ_i . 如表 6 所示, AM1 和 B3LYP/6-31G(d), 6-31+G(d,p)方法计算得到的 MQ₀/MQ_n⁻ 体系的内重组能分别为 35.12, 42.85 和 44.24 kJ/mol, 表明 AM1 与 B3LYP 方法计算得到的 MQ₀/MQ_n⁻ 体系的内重组能的相对误差与上述对 DDQ/DDQ⁻ 体系的研究结果相当. 用 AM1 方法计算的 MQ_n/MQ_n⁻ (n = 0~7) 系列体系的生成热和内重组能的结果列于表 7 中.

表 6 不同方法计算的质体醌 MQ₀/MQ₀⁻ 自交换电子转移反应的内重组能 λ_i (kJ/mol)

	AM1	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31+G(d,p)
$\lambda_i(A^-)$	16.95	21.26	21.92
$\lambda_i(A)$	18.17	21.59	22.32

表 7 中生成热数据表明, 体系从 MQ₀/MQ₀⁻ 到

MQ₇/MQ₇⁻, 生成热 $\Delta H_f^0(A_n^-)$, $\Delta H_f^0(A_n^-)$, $\Delta H_f^0(A_n^0)$, $\Delta H_f^0(A_n^0)$ 均逐渐降低, 即 $-\Delta H_f^0$ 值递增, 所以随着 3 位上异戊烯支链的增长, 体系越来越稳定. 由表中数据可以看出, MQ_n/MQ_n⁻ (n = 1~7) 体系的内重组能均大于 MQ₀/MQ₀⁻ 体系的内重组能. 前面对 MQ_n 及相应阴离子自由基的优化几何结构参数分析结果表明, 质体醌 MQ₀ 到 MQ₇ 得电子前后键长键角变化程度相差不大; 不同点在于 MQ₀/MQ₀⁻ 体系的二面角变化很小, 而体系从 MQ₁/MQ₁⁻ 到 MQ₇/MQ₇⁻, 得电子前后环 A 及其与氧的二面角变化均相对较大; 振动分析的结果也表明, MQ₀ 得电子前后, 与低频振动对应的 Z 坐标的变化较小, 而 MQ_n (n = 1~7) 得电子前后, Z 坐标的变化相对较大. 这是导致 MQ_n/MQ_n⁻ (n = 1~7) 体系的内重组能大于 MQ₀/MQ_n⁻ 体系内重组能的一个原因. 前述对结构参数的分析结果还表明, 从 MQ₁/MQ₁⁻ 到 MQ₇/MQ₇⁻, MQ₇ 得电子前后二面角的变化最小, 这一趋势与其内重组能最小的结果一致. 得电子前后环 A 及其与氧的二面角变化对 MQ_n/MQ_n⁻ (n = 1~7) 体系的内重组能贡献大于 1.60 kJ/mol. 另外, 异戊烯支链结构参数的变化对 MQ_n/MQ_n⁻ (n = 1~7) 体系的内重组能也有贡献. 从表 7 中的数据还可以看出, MQ₄/MQ₄⁻ 与 MQ₆/MQ₆⁻ 的内重组能接近且比其他体系的内重组能大, 这一结果与前面分析的得电子前后分子结构参数的变化一致, 即得电子前后, 异戊烯支链结构参数的变化尤其是二面角的变化对 MQ₄/MQ₄⁻ 及 MQ₆/MQ₆⁻ 自交换体系的内重组能贡献很大, 对所有质体醌体系的内重组能分析结果表明, 这一贡献约为 2 kJ/mol. 以上研究结果表明, 除与键长键角相应的高频振动的变化外, 与二面角相应的低频振动的变化对质体醌

表 7 AM1 方法计算的质体醌 MQ_n/MQ_n⁻ (n = 0~7) 自交换电子转移反应的生成热 ΔH_f^0 和内重组能 λ_i (kJ/mol)

	MQ ₀ /MQ ₀ ⁻	MQ ₁ /MQ ₁ ⁻	MQ ₂ /MQ ₂ ⁻	MQ ₃ /MQ ₃ ⁻	MQ ₄ /MQ ₄ ⁻	MQ ₅ /MQ ₅ ⁻	MQ ₆ /MQ ₆ ⁻	MQ ₇ /MQ ₇ ⁻
$\Delta H_f^0(A_n^-)$	-283.74	-298.57	-317.45	-335.94	-355.11	-376.35	-396.66	-418.48
$\Delta H_f^0(A_n^-)$	-300.69	-317.80	-336.74	-354.80	-376.67	-395.46	-418.00	-436.26
$\Delta H_f^0(A_n^0)$	-80.21	-96.55	-113.64	-131.08	-151.73	-171.79	-192.50	-212.34
$\Delta H_f^0(A_n^0)$	-98.38	-114.66	-131.87	-149.39	-169.60	-190.57	-210.46	-231.33
$\lambda_i(A^-)$	16.95	19.23	19.29	18.86	21.56	19.11	21.34	17.78
$\lambda_i(A)$	18.17	18.11	18.23	18.31	17.87	18.78	17.96	18.99
λ_i	35.12	37.34	37.52	37.17	39.43	37.89	39.30	36.77

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2001-46-8-632>

$\text{MQ}_n/\text{MQ}_n^-$ ($n=1\sim7$)的内重组能也有一定贡献.

3 结论

(i) 用不同方法对 DDQ/DDQ^- 体系的研究结果表明, AM1(34.65 kJ/mol)与 B3LYP/6-31G(d) (40.93 kJ/mol), 6-31+G(d)(41.92 kJ/mol)方法计算得到的内重组能结果接近且与文献报道的结果(45.3 kJ/mol)一致, 而一般的 Hartree-Fock 方法由于未考虑电子相关作用计算得到的内重组能(约 90 kJ/mol)结果偏大.

(ii) 对质体醌 $\text{MQ}_n/\text{MQ}_n^-$ ($n=0\sim7$)的研究结果表明, 随着 3 位上异戊烯支链的增长, 质体醌越来越稳定. 而且由于 3 位上取代基的影响, 中性 MQ_n ($n=1\sim7$) 的环 A 平面发生扭曲. 得电子后的阴离子自由基, 环 A 的扭曲程度变小.

(iii) DDQ/DDQ^- 及 $\text{MQ}_0/\text{MQ}_0^-$ 体系自交换电子转移反应的内重组能主要来源于与键长键角相应的高频振动的变化; 而对于质体醌 $\text{MQ}_n/\text{MQ}_n^-$ ($n=1\sim7$) 自交换体系, 由于 3 位上取代基的影响, 除与键长键角相应的高频振动的变化外, 与二面角相应的低频振动的变化对内重组能也有一定的贡献.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 29733100, 39890390)和国家重点基础研究及发展规划(批准号: G1998010100)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Deisenhofer J, Michel H. The photosynthetic reaction center from the purple bacterium *Rhodospseudomonas viridis*. *Science*, 1989, 245: 1463~1473
- 2 Warshel A, Parson W W. Computer simulations of electron-transfer reactions in solution and in photosynthetic reaction centers. *Annu Rev Phys Chem*, 1991, 42: 279~309
- 3 Marshall G C, Michael C Z. Calculation of the electron affinities of the chromophores involved in photosynthesis. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 4148~4151

- 4 Paddock M L, Rongey S H, Feher G, et al. Pathway of proton transfer in bacterial reaction centers: replacement of glutamic acid 212 in the L subunit by glutamine inhibits quinone (secondary acceptor) turnover. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1989, 86: 6602~6606
- 5 Alexov E G, Gunner M R. Calculated protein and proton motions coupled to electron transfer: electron transfer from Q_A to Q_B in bacterial photosynthetic reaction centers. *Biochemistry*, 1999, 38: 8253~8270
- 6 Rabenstein B, Ullmann G M, Knapp E W. Energetics of electron-transfer and protonation reactions of the quinones in the photosynthetic reaction center of *Rhodospseudomonas viridis*. *Biochemistry*, 1998, 37: 2488~2495
- 7 Marcus R A, Sutin N. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochim Biophys Acta*, 1985, 811: 265~322
- 8 Grampp G, Landgraf S, Rasmussen K. Electron self-exchange (DDQ) kinetics between 2,3-dicyano-5,6-dichloro-p-benzoquinone and its radical anion. Part 1. Solvent dynamical effects. *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, 1999, 9: 1897~1899
- 9 Chou M, Creutz C, Sutin N. Rate constants and activation parameters for outer-sphere electron-transfer reactions and comparisons with the predictions of Marcus theory. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 5615~5623
- 10 Bu Y X, Song X Y, Deng C H. An inner-sphere reorganization model of hetero-exchange electron transfer reaction of diatomic reactants. *Chem Phys Lett*, 1996, 250: 455~460
- 11 Jakobsen S, Mikkelsen K V, Pederson S U. Calculation of intramolecular reorganization energies for electron-transfer reactions involving organic systems. *J Phys Chem*, 1996, 100: 7411~7417
- 12 Nelsen S F, Kim Y, Blackstock S C. Solvent effects on self-electron-transfer rate constant for a sesquibicyclic hydrazine. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 2045~2051
- 13 Guo J X, Zhang Q Y. Internal reorganization energy in return electron transfer within geminate radical ion pairs. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1997, 110: 247~252
- 14 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98. Revision A 7. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1998
- 15 Foresman J B, Eelen F. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 2nd ed. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1996. 118~139

(2000-09-22 收稿, 2001-02-08 收修改稿)