

研究论文

硝基烃光异构化反应的密度泛函理论计算

张树强; 王雅琼; 郑旭明

(浙江理工大学理学院应用化学系, 教育部先进纺织材料重点实验室, 杭州 310018)

摘要:

采用DFT(B3LYP)计算方法, 在6-31G*水平上获得了反式- β -硝基苯乙烯、硝基乙烯和硝基甲烷基态异构化反应时的过渡态分子结构, 并计算了异构化能垒及激发态电子跃迁能. 结果显示, 反式- β -硝基苯乙烯和硝基苯与硝基甲烷相比具有较短的过渡态C—N键长, 较低的异构化能垒, 并且随着不饱和度的增加, 硝基苯和反式- β -硝基苯乙烯电子垂直跃迁能与基态异构化反应过渡态之间能量的差值 ΔE 迅速减小. 从能量的角度分析, 取代基的不饱和度越大, 越有利于激发态势能面与异构化反应势垒面发生锥型或漏斗交叉, 因而越有利于光化学反应沿光异构化通道进行. 激发态分子的初始电子运动的定域或离域特征的差别可能是导致硝基苯等硝基芳烃与硝基甲烷等硝基烷烃光解通道不同的一个重要原因.

关键词: 光异构化 电子跃迁能 密度泛函理论 硝基烃

收稿日期 2006-06-06 修回日期 2006-07-23 网络版发布日期 2006-12-06

通讯作者: 郑旭明 Email: zhengxuming126@126.com

本刊中的类似文章

1. 许宗荣, 田之悦. 光异构化反应速率的量子理论[J]. 物理化学学报, 1995, 11(08): 762-765
2. 王雪松; 张宝文; 曹怡. 降冰片二烯衍生物光敏异构化反应的机理研究[J]. 物理化学学报, 1996, 12(05): 423-428
3. 朱玥, 蒲敏, 何静, EVANS David G.. 偶氮苯磺酸衍生物的光致顺反异构化机理[J]. 物理化学学报, 2009, 25(11): 2296-2304

扩展功能

本文信息

PDF(840KB)

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 光异构化

▶ 电子跃迁能

▶ 密度泛函理论

▶ 硝基烃

本文作者相关文章

▶ 张树强

▶ 王雅琼

▶ 郑旭明