

NBO理论用于过渡态分析在 物理化学教学中的演示

——以双分子亲核取代(S_N2)反应为例

焦银春, 邓双, 彭斌, 陈述

(湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要:过渡态理论是大学“物理化学”教学的重要内容,是对化学反应机理的理论解释。针对经典双分子亲核取代(S_N2)反应,结合笔者科研经验,借助高斯 Gaussian 量子化学软件对该反应机理进行理论模拟,获得过渡态结构,分析反应物、过渡态和产物的结构信息;用自然键轨道理论 NBO 7.0 程序对反应路径上的每一个点进行自然共振理论(NRT)分析,获得旧键断裂和新键形成的轨道相互作用模式和键级变化趋势线,使整个反应过程可视化。并在物理化学课堂教学中同步演示。本文是对教材中的过渡态理论知识点的扩展补充,旨在激发学生学习兴趣并开拓科学视野。

关键词:过渡态;双分子亲核取代(S_N2);反应机理;自然共振理论(NRT)

中图分类号:G642

文献标志码:A

文章编号:1674-5884(2019)06-0080-07

科研成果转化为教学资源是研究性大学教学和科研互相促进、协调发展的重要组成部分。在课堂教学中,教师吸取一些国内外先进的本专业知识引入课堂,更新专业知识,可以增强教学内容的学术性和前沿性,提升教学的学术品味,激发学生学习热情,提高学生创造性思维。进一步强化科研成果转化为教学资源意识,将会促进科学研究与人才培养两翼齐飞、共同进步。

物理化学是从物质的物理现象和化学现象的联系入手,来探求化学变化基本规律的一门科学,在实验方法上也主要是采用物理学中的方法^[1]。过渡态理论是大学“物理化学”教学的重要内容,与有机化学教材中的反应机理联系密切^[2],是对基元反应机理的理论解释,是从宏观反应到微观结构对化学反应的认识。但笔者在“物理化学”

教学过程中发现,部分学生对有机化学反应机理有些遗忘,仅存印象,不能将所学知识融会贯通。比如教材中过渡态曲线虽然形式简单,易于理解,但同学们仍心存疑惑:为什么要形成过渡态?过渡态曲线是如何绘制的?即曲线上的数据是怎么得到的?有些学生会提出更进一步的疑问:整个反应过程如何进行?分子轨道在反应过程中如何变化的?课堂上解决这些疑问将会使学生加深物理化学和有机化学知识之间的联系,更好地掌握过渡态理论。

在教材现有理论知识的基础上,本文以经典双分子亲核取代(S_N2)反应 $F^- + CH_3Br \rightarrow FCH_3 + Br^-$ 为例^[3],结合笔者的科研经验^[4-5],运用量子化学手段,使用 Gaussian 09 程序^[6]对反应机理进行模拟,获得过渡态结构,使用内禀反应坐标

收稿日期:20190905

基金项目:“化工与材料”国家级实验教学示范中心建设项目(教高厅函 2016[7]);“应用化学”湖南省“十三五”综合改革试点专业(湘教通 2016[276]号);湖南省教育厅普通高校教学改革研究项目(湘教通[2018]436号;367;[2019]291号;475);湖南科技大学教研项目(906-G31712)

作者简介:焦银春(1979-),女,江苏徐州人,副教授,博士,主要从事物理化学教学与研究。

(IRC)理论,绘制过渡态曲线,获得反应物、过渡态和产物的结构信息;用 NBO 7.0 程序^[7]对反应路径上的每一点进行自然共振理论(NRT)分析,得到共振结构权重及键级数据,并使反应过程中的轨道相互作用可视化,观察旧键断裂和新键形成的变化过程。这些内容可以教学中演示,包括 Gaussian、GaussView、NBO 7.0 和 NBOPro@ Jmol^[8]软件的简介及操作。

本文是对《物理化学》教材中的过渡态理论知识的扩展,并能在课堂教学活动中进行选择同步演示,图文并茂,帮助学生认识、了解几种目前物理化学方向科研常用的计算化学专业软件,具有一定的学理性和实践性,旨在激发学生学习兴趣并开拓科学视野。

1 软件介绍

Gaussian 09、GaussView 6.0、NBO 7.0 和 NBO-Pro@ Jmol 均为商业软件,高斯程序(图1)是做半经验计算和从头计算使用最广泛的量子化学软件,可以研究分子、过渡态的能量和结构,化学键

以及反应能量,分子轨道,热力学性质,反应路径等。GaussView(图2)是一个专门与高斯配套使用的软件,主要用于构建输入文件并能以图形显示,还可以读入晶体结构等较多格式的文件。自然键轨道(NBO, natural bond orbital)理论(<https://nbo7.chem.wisc.edu/>)是美国威斯康星大学 Frank Weinhold 教授等从 20 世纪 80 年代逐渐发展起来的化学键理论。该理论试图从现代量子化学方法计算出的形式复杂的波函数中还原出经典的化学概念和图形,如 Lewis 式、共振、原子轨道杂化、超共轭、孤对电子等,帮助化学家们认识分子体系电子结构特征、讨论化学问题的本质。其指定成键 NBOs 为“Lewis 轨道”型;反键 NBOs 属于“非 Lewis 轨道”类型。在理想的路易斯结构中,完整的路易斯轨道(两个电子)被正式的空非路易斯轨道所补充。最新版本 NBO 7.0 是功能最全面的做 NBO 分析的程序,能与高斯程序挂接并用,能深入研究反应发生过程中电子在轨道作用中的细节。NBOPro@ Jmol(图3)是做 NBO 分析的一个典型的数值和可视化应用程序。

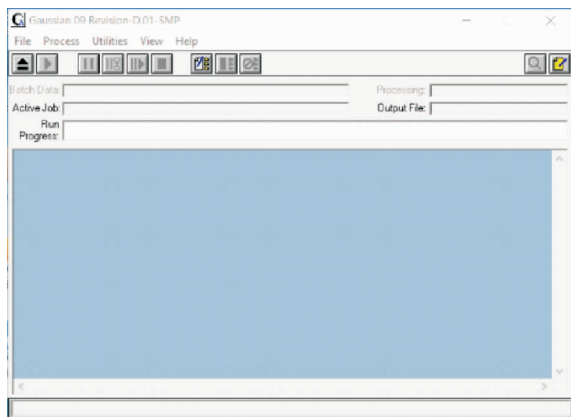


图1 高斯界面

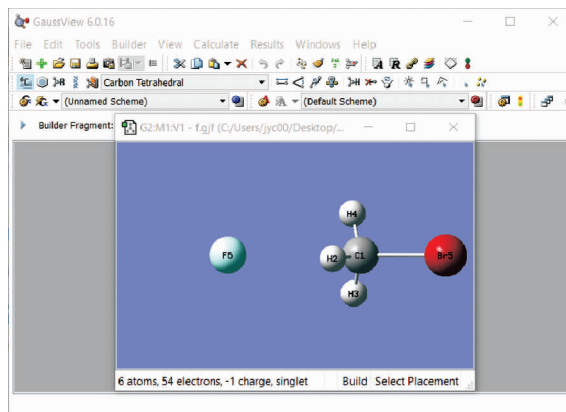


图2 GaussView 界面

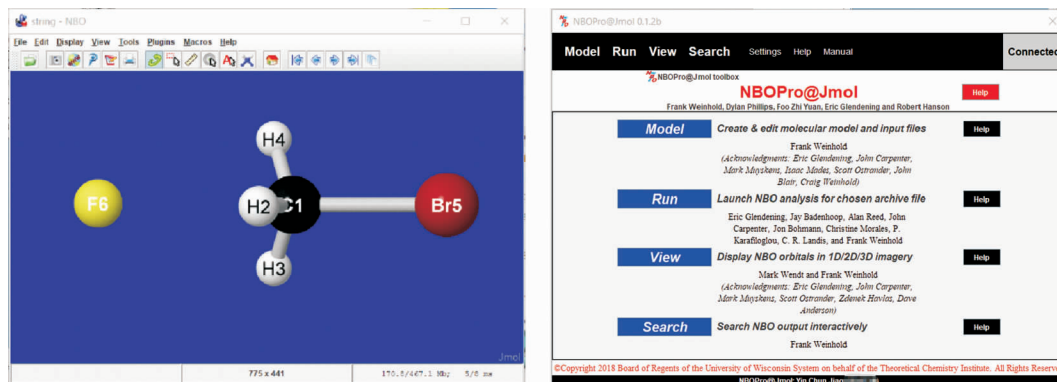


图3 NBOPro@ Jmol 界面

2 双分子亲核取代(S_N2)反应理论分析

2.1 S_N2 反应机理

双分子亲核取代(S_N2)是指在反应过程中反应的决速步骤是两个分子同时发生共价键的变化(断裂和生成),即两个分子共同参与构建了分子的过渡态结构。如 F^- 与 CH_3Br 反应,以苯为溶剂,是亲核试剂 F^- 从 CH_3Br 背面进攻,反应一步完成,没有中间体的形成,属于基元反应,如图4所示。

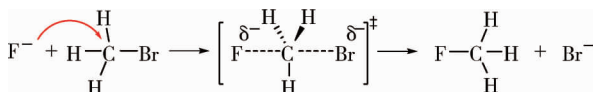


图4 双分子亲核取代 S_N2 反应机理

随着反应进行,亲核试剂 F^- 、中心 C 原子和离去基团 Br^- 逐渐处于同一直线上,C 原子与其三个 H 原子也几乎处于同一平面,并与 $F \cdots C \cdots Br$ 形成的直线相互垂直,此时反应体系势能最高,即处于反应进度中的过渡态 $[F \cdots CH_3 \cdots Br]^\ddagger$ 。当 F^- 继续进攻中心碳原子生成 $F-C$ 键,而离去基团 Br 会在背面逐渐远离中心 C 原子,最后带着一对孤对电子离开,形成 Br^- 离子。反应体系由过渡态转化为产物的过程中,中心 C 原子上的三个 H 原子也偏向 F 原子一边,构型发生了完整的翻转即 Walden 翻转。反应过程中,C-Br 键的断裂与 $F-C$ 键的生成同时进行,只存在一个过渡态。

2.2 S_N2 反应过渡态曲线的绘制及能量分析

过渡态结构是指在势能面上反应路径上的能量最高点,它通过最小能量路径连接反应物和产物的结构。本文利用 Gaussian 09 中 DFT 理论,采用色散校正密度泛函 B3LYP-D3 贝克-约翰逊(BJ)阻尼函数和 SMD 溶剂化模型的 6-311++G(d,p) 基组^[9],对反应物、产物和可能的过渡态进行非限制性几何优化。在相同的计算级别下进行频率分析,反应物和产物为最小点(0 虚频),过渡状态为鞍点(1 虚频),过渡态结构优化高斯输入文件如图 5。

S_N2 反应过渡态结构的计算结果如图 7 所示,图中数字为原子编号,Br5、C1 和 F6 原子为线性结构, CH_3 为平面结构并与前者垂直,验证了过渡态的合理性。过渡态结构中 $F \cdots C$ 键长 2.07 Å, $C \cdots Br$ 键长 2.34 Å。然后对过渡态使用内禀反应坐标(IRC)理论,对整个反应的路径进行分析

(IRC 输入文件如图 6)。IRC 每一帧结构对应一个反应坐标和一个能量,以“能量 vs 反应坐标”绘制成曲线图,如图 8 所示。在 Gaussian 中是以 IRC 任务的初始结构(过渡态结构)作为反应坐标的零点,往反应物一侧反应坐标为负,往产物一侧坐标为正(两者有时相反)。反应横坐标单位是 $amu^{1/2} Bohr$,amu 是指 atomic mass unit,是在质权坐标下定义。IRC 的两个端点接近平衡复合物结构,即反应物 $F^- \cdots CH_3Br$ 和产物 $FCH_3 \cdots Br^-$ 。此时已经可以验证过渡态及反应路径的可靠性。

```
%nprocshared=5
%mem=5GB
# opt=(calcfc,ts,noeigen) freq b3lyp/6-311++g(d,p)
scrf=(smd,solvent=benzene) em=gd3bj

Title Card Required

-1 1
C          1.28327708    0.00139905   -0.00198675
H          1.37080208    1.05477205    0.18340525
H          1.37298908   -0.36561895   -1.00639875
H          1.37475808   -0.68412195    0.81811725
Br         -1.05521992    0.00000105    0.00024225
F          3.35428708   -0.00115495    0.00050725
```

图5 过渡态结构优化输入文件

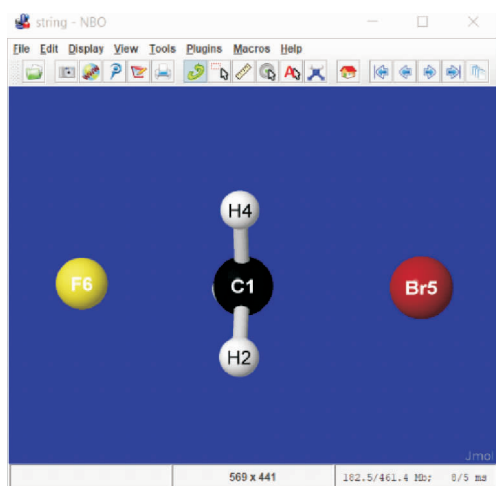
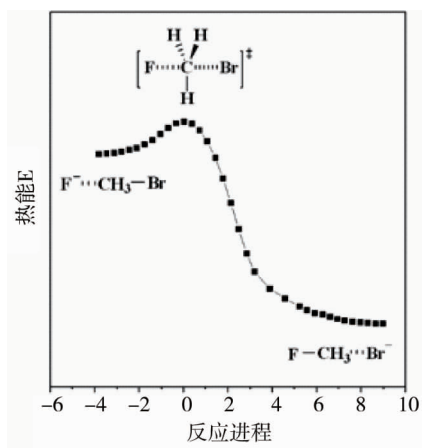
```
%nprocshared=5
%mem=5GB
# irc=(calcfc,maxpoints=50,lqa) b3lyp/6-311++g(d,p)
scrf=(smd,solvent=benzene) em=gd3bj

Title Card Required

-1 1
C          1.28327708    0.00139905   -0.00198675
H          1.37080208    1.05477205    0.18340525
H          1.37298908   -0.36561895   -1.00639875
H          1.37475808   -0.68412195    0.81811725
Br         -1.05521992    0.00000105    0.00024225
F          3.35428708   -0.00115495    0.00050725
```

图6 IRC 输入文件

过渡态即活化络合物,其价键结构处于原有化学键被削弱、新化学键正在形成的一种过渡状态,其势能较高,极不稳定,一经生成,就很快向产物分子转化。在反应历程中反应物分子必须越过势能垒才能经由活化络合物生成产物。活化络合物与反应物两者最低势能之差称为势能垒。以稳定平衡复合物($F^- \cdots CH_3Br$)结构的能量为 0 作基准,可以算出过渡态的能量约为 3.38 kcal/mol,即势能垒;产物($FCH_3 \cdots Br^-$)能量为 -23.02 kcal/mol,低于反应物能量,反应能顺利进行。一般来讲,室温下势能垒小于 21 kcal/mol 反应就可以发生。过渡态理论认为正逆反应在进行过程中,都必须经过同一活化络合物这一过渡态。势能垒的存在从理论上表明了实验活化能 E_a 的实质^[1]。

图 7 过渡态 $[F\cdots CH_3\cdots Br]^\ddagger$ 结构图 8 双分子亲核取代 S_N2 反应势能面

3 反应进程的 NBO 分析

3.1 反应进程的轨道相互作用

我们使用相同理论计算水平,对整个反应进程做 NBO 计算和自然共振理论(NRT)分析,NBO

计算输入文件如图 9 所示。即沿反应坐标 IRC 做过态曲线上一系列点(帧)的 NBO 计算用于反应进程的可视化分析。从 NBO 输出文件(图 10)可以读出具体的数值。这里先介绍二阶微扰能 E2 的概念:是指由于某个 Lewis 型 NBO 轨道 i (电子给体)与某个 non-Lewis 型 NBO 轨道 j (电子受体)之间存在超共轭作用(即电子离域作用、电子转移作用,或者说轨道相互作用),导致体系能量的降低值。E2 较大说明轨道重叠充分,NBO 能量相差小。NBO 轨道相互作用界面如图 11 所示。

```
%nprocshared=5
%mem=5GB
# b3lyp/6-311++g(d,p) scrf=(smd,solvent=benzene) em=gd3bj
POF=NBO6Read

f+brch3_NBO

-1 1
C
H 1 1.0817
H 2 1.7926 1 33.9574
H 1 1.0798 2 112.2465 3 126.9694
Br 1 2.0221 2 106.5089 3 243.4472
F 4 2.5741 5 133.4883 3 30.9147

$NBO file=38_nbo archive $END
```

图 9 NBO 计算输入文件

SECOND ORDER PERTURBATION THEORY ANALYSIS OF FOCK MATRIX IN NBO BASIS

Threshold for printing: 0.50 kcal/mol
(Intermolecular threshold: 0.05 kcal/mol)

Donor (L) NBO	Acceptor (HL) NBO	E(2) kcal/mol	E(HL) a.u.	E(L) a.u.	F(L,HL)
from unit 2 to unit 1					
16. CR (1) F 6	31. BD* (1) C 1-Br 5	0.10	24.34	0.043	
20. LP (1) F 6	28. BD* (1) C 1-H 2	0.06	1.49	0.008	
20. LP (1) F 6	29. BD* (1) C 1-H 3	0.05	1.49	0.008	
20. LP (1) F 6	30. BD* (1) C 1-H 4	0.05	1.49	0.008	
20. LP (1) F 6	31. BD* (1) C 1-Br 5	0.52	1.19	0.021	
20. LP (1) F 6	32. RV (1) C 1	0.06	1.87	0.010	
23. LP (4) F 6	28. BD* (1) C 1-H 2	0.11	0.69	0.008	
23. LP (4) F 6	29. BD* (1) C 1-H 3	0.09	0.69	0.007	
23. LP (4) F 6	30. BD* (1) C 1-H 4	0.09	0.70	0.007	
23. LP (4) F 6	31. BD* (1) C 1-Br 5	4.59	0.31	0.033	
23. LP (4) F 6	32. RV (1) C 1	0.19	1.07	0.013	
23. LP (4) F 6	33. RV (4) C 1	0.05	1.96	0.009	

图 10 NBO 计算部分 E2 输出文件

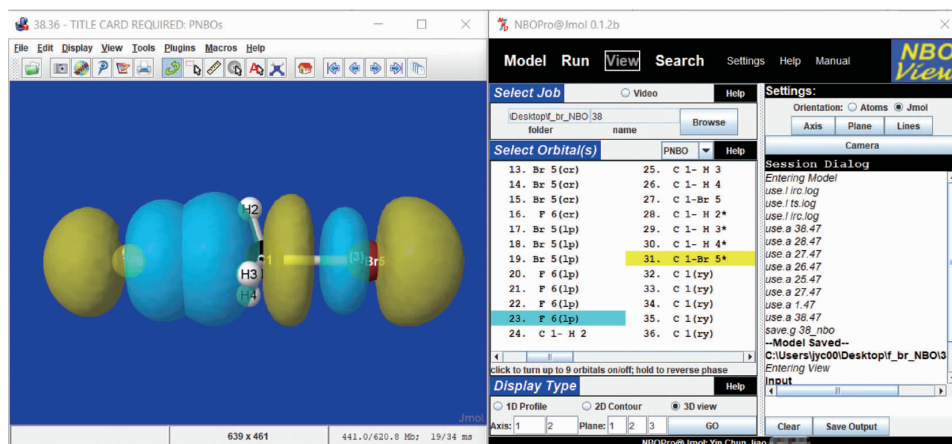


图 11 NBO 轨道相互作用界面

如该反应沿反应路径开始, F^- 上的孤对电子 (LP_{Br} , Lone pair) 逐渐接近 C-Br 键的 σ 反键轨道 (σ_{C-Br}^*) 并相互作用, 当 $IRC \approx -4$ 时, 轨道相互作用可以表示为 $LP_F \rightarrow \sigma_{C-Br}^*$, 轨道编号为 23 $\rightarrow$ 31, E2 为 4.59 kcal/mol (图 10)。IRC ≈ -1 时, F^- 与 C 原子靠近, 轨道编号不变, E2 为 19.27 kcal/mol, 即轨道作用增强。IRC = 0 时, E2 为 42.43 kcal/mol, IRC ≈ 1 时, E2 为 89.63 kcal/mol, 此时为最大值。而当 $IRC > 1$ 时, C-F 键已形成, C $\cdots$ Br 键已断裂, 形成单独的 Br^- , 此时轨道作用与

前者相反, 是 Br^- 上的孤对电子与 C-F 键的 σ 反键轨道的相互作用, 表示为 $LP_{Br} \rightarrow \sigma_{C-F}^*$, 轨道编号为 20 $\rightarrow$ 31。如 IRC ≈ 2 时, E2 为 24.49 kcal/mol, IRC ≈ 8 时, C $\cdots$ Br 距离增加, E2 为 2.33 kcal/mol, 轨道作用减弱。图 12 为 IRC ≈ -4 和 IRC ≈ 8 时的轨道主要相互作用的可视化图。同时也能观察到 C-H 键随反应进程的翻转现象, $LP_F \rightarrow \sigma_{C-Br}^*$ 和 $LP_{Br} \rightarrow \sigma_{C-F}^*$ 的轨道相互作用而变形。过渡态时的轨道作用则需进一步用自然共振理论来解释。

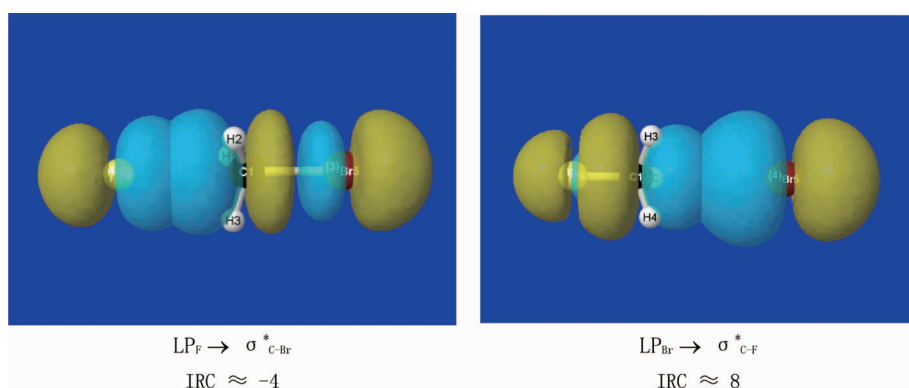


图 12 反应进程中的两种主要轨道相互作用

3.2 反应进程的自然共振理论 (NRT) 分析

对反应进程进行自然共振理论 (NRT, Natural Resonance Theory) 分析, 该步骤与上节同时进行, 可以获得体系任意时刻各种可能的共振结构及权重 (ω), 实际电子结构可以视为是在这些 Lewis 式之间的权重共振。如上图 12 中, 在反应的每一个瞬间并不是单独的一个结构而是处于反应物和产物的共振混合物, IRC < 1 时, 体系中主要以 $F^- \cdots CH_3-Br$ 结构为主, 也含有少量 $F-CH_3 \cdots Br^-$ 结构; IRC > 1 时, 主要以 $F-CH_3 \cdots Br^-$ 结构为主, $F^- \cdots CH_3-Br$ 为辅。图 12 只画出体系主要结构的轨道相互作用。

过渡态 $[F \cdots CH_3 \cdots Br]^\ddagger$, IRC = 0 时, 其实是 $F^- \cdots CH_3-Br$ (I), $F-CH_3 \cdots Br^-$ (II) 和 $[F \cdots CH_3 \cdots Br]^-$ (III) 三者的共振混合体, NRT 结果能输出其具体结构形式 (图 13) 及权重。如图 13 所示, 结构 I 中 (4) F6, 代表 6 号 F 原子周围有 4 对孤对电子, 未参与成键, (3) Br5 代表 5 号 Br 原子周围有 3 对孤对电子, 此时已与中心 C 原子成键, 共振结构权重 $\omega_I = 58.12\%$ 。第二个共振结构即是 F-C 成键, Br 原子外有 4 对孤对电子, 共振结

构权重 $\omega_{II} = 27.91\%$ 。还有第 III 种少量共振结构 $\omega_{III} = 11.54\%$, 即 F 与 Br 之间的长键 (图 13, III), 称之为 Long Bond (LB) ^[13], 用 F^+Br^- 表示。共振结构清晰, 一目了然。共振结构权重输出文件如图 14。

NRT 计算能输出反应进程中每一步所含两种共振式结构的权重, 如 IRC ≈ -2 时 $\omega_I = 83.86\%$, $\omega_{II} = 8.59\%$, $\omega_{III} = 5.20\%$ 。我们对 IRC 上每个点的两个主要共振结构的权重作图, 如图 16 所示, IRC = -4 ~ 9 时, 随着反应进行, 结构 I 逐渐减少, ω_I 减小, 同时 II 的 ω_{II} 慢慢增加, IRC ≈ 1 时反应物和产物 Lewis 结构的贡献接近 $\omega_I : \omega_{II} \approx 1$, 即断裂的键与从生成的键恰好非常接近。其后 II 逐渐增加, I 渐渐减少, 最后至反应结束。

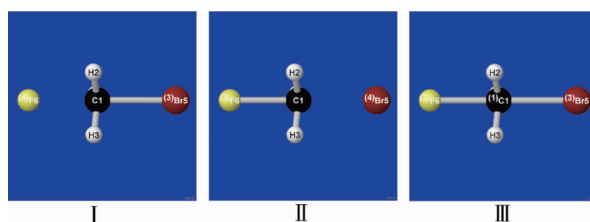


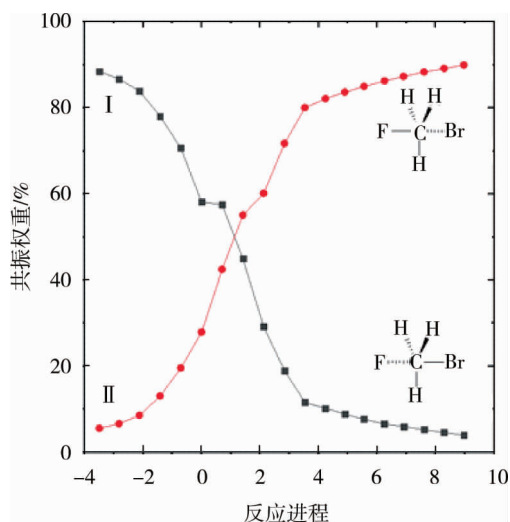
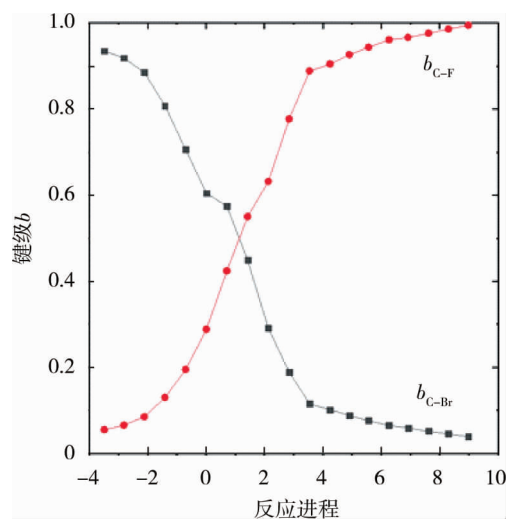
图 13 过渡态 $[F \cdots CH_3 \cdots Br]^\ddagger$ 的共振混合物 I、II 和 III

RS	Resonance Weight(%)	Added(Removed)
1	58.12	(C 1-Br 5), C 1- F 6, Br 5, (F 6)
2	27.91	(C 1-Br 5), Br 5- F 6, C 1, (F 6)
3	11.54	(C 1-H 2), H 2- F 6, C 1, (F 6)
4	0.48	(C 1-H 3), H 3- F 6, C 1, (F 6)
5	0.47	(C 1-H 3), H 3- F 6, C 1, (F 6)
6	0.47	(C 1-H 4), H 4- F 6, C 1, (F 6)
7	0.34	(C 1-H 4), C 1- F 6, H 4, (F 6)
8	0.32	(C 1-H 2), C 1- F 6, H 2, (F 6)
9	0.20	(C 1-H 3), C 1- F 6, H 3, (F 6)
10	0.13	(C 1-H 3), C 1- F 6, H 3, (F 6)
others	0.02	
100.00 * Total *		
\$NRTSTR		
STR	! Wgt=58.12%; rhoNL=0.23662; D(0)=0.04586	
LONE	5 3 6 4 END	
BOND	5 1 2 5 1 3 5 1 4 5 1 5 END	
END		
STR	! Wgt=27.91%; rhoNL=0.52760; D(0)=0.06839	
LONE	5 4 6 3 END	
BOND	5 1 2 5 1 3 5 1 4 5 1 6 END	
END		
STR	! Wgt=11.54%; rhoNL=1.34362; D(0)=0.10908	
LONE	1 1 5 3 6 3 END	
BOND	5 1 2 5 1 3 5 1 4 5 5 6 END	
END		
\$END		

图 14 共振结构权重输出文件

Natural Bond Order: (total/covalent/ionic)						
Atom	1	2	3	4	5	6
1. C	t 0.1297	0.9919	0.9919	0.9919	0.6055	0.2891
c	---	0.7849	0.7848	0.7848	0.3381	0.0758
i	---	0.2070	0.2071	0.2071	0.2674	0.2133
2. H	t 0.9919	0.0033	0.0000	0.0000	0.0000	0.0048
c	0.7849	---	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
i	0.2070	---	0.0000	0.0000	0.0000	0.0047
3. H	t 0.9919	0.0000	0.0033	0.0000	0.0000	0.0047
c	0.7848	0.0000	---	0.0000	0.0000	0.0000
i	0.2071	0.0000	---	0.0000	0.0000	0.0047
4. H	t 0.9919	0.0000	0.0000	0.0034	0.0000	0.0047
c	0.7848	0.0000	0.0000	---	0.0000	0.0000
i	0.2071	0.0000	0.0000	---	0.0000	0.0047
5. Br	t 0.6055	0.0000	0.0000	0.0000	3.2791	0.1154
c	0.3381	0.0000	0.0000	0.0000	---	0.0643
i	0.2674	0.0000	0.0000	0.0000	---	0.0511
6. F	t 0.2891	0.0048	0.0047	0.0047	0.1154	3.5812
c	0.0758	0.0000	0.0000	0.0000	0.0643	---
i	0.2133	0.0047	0.0047	0.0047	0.0511	---

图 15 NBO 键级输出文件

图 16 $F^{\cdots}CH_3-Br(I)$ 和 $F-CH_3\cdots Br^-(II)$ 的共振结构权重随反应进程的变化图 17 b_{C-F} 和 b_{C-Br} 键级随反应进程的变化

3.3 键级变化

对于离域性强、非平衡结构或成键方式复杂等情况,可以借助于量子化学理论定义的键级(bond order, b)来衡量原子间相互作用特征及成键强度。自然共振理论在 NRT 分析时能直接给出 NRT 键级,输出文件如图 15,键级与共振权重同时输出。该反应进程中 C-F 键和 C-Br 键的键级变化如图 17 所示,可以看出,由于任意时刻反应系统中均为两种结构的共振混合物,随着反应的进行,由于共振结构权重的改变,键级 b_{C-F} 和 b_{C-Br} 也随之改变,即 $IRC < 1$ 时 $b_{C-F} < b_{C-Br}$, $IRC > 1$ 时 $b_{C-F} > b_{C-Br}$ 。两者键级变化趋势与其对应的共振结构权重图类似。然而反应进程中任一时刻共振混合物的键级 $b_{C-F} + b_{C-Br} \approx 1$,叫做键级守恒^[11]。同样可以反映出亲核取代 S_N2 反应进程中旧键的断裂和新键的形成同时进行。

4 结语

本文在《物理化学》教材过渡态理论这一节内容的基础上,选取有机化学中经典的亲核取代 S_N2 反应,结合自身科研经验,通过量子化学手段,获取反应物、过渡态、产物的结构信息,用 NBO 7.0 软件对整个反应过程(IRC)进行自然键轨道计算,对反应路径上的每一个点进行 NRT 分析,使反应过程中轨道相互作用可视化,更深入认识过渡态特征。在教学过程中,能让学生初步认识高斯 GS 软件和自然键轨道理论 NBO 分析软件,简单了解量子化学计算方法及软件操作,授课时能同步演示,图文并茂,突破现有课堂纯理论教学的局限性,提高学

生的学习兴趣。本文内容是对《物理化学》教材中过渡态理论知识的部分扩展,旨在帮助学生开阔视野,触摸化学科学前沿知识。

参考文献:

- [1] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等.物理化学(第五版)[M].北京:高等教育出版社,2006.
- [2] 曹朝瞰.帮助学生掌握化学键性能概念[J].当代教育理论与实践,2018(5):60-63.
- [3] 邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,等.基础有机化学(第四版)[M].北京:北京大学出版社,2016.
- [4] Jiao Y C, Liu Y, Zhao W J, et al. Theoretical study on the interactions of halogen-bonds and pnictogen-bonds in phosphine derivatives with Br₂, BrCl, and BrF[J]. Int. J. Quantum Chem., 2017(117): e25443.
- [5] Jiao Y C, Weinhold F. What is the nature of supramolecular bonding Comprehensive NBO/NRT picture of halogen and pnictogen bonding in RPH₂...IF/FI complexes (R = CH₃, OH, CF₃, CN, NO₂) [J]. Molecules, 2019(24): 2090-2111.
- [6] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B et al. Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [7] Glendening E D, Badenhoop J K, Reed A E, et al. NBO 7.0, Theoretical Chemistry Institute, Univ. Wisconsin, Madison, WI, 2018. (<https://nbo7.chem.wisc.edu/>)
- [8] Weinhold F, Phillips D, Foo Z Y, et al. NBOPro@Jmol, Theoretical Chemistry Institute, Univ. Wisconsin, Madison, WI, 2018.
- [9] Zhang J, Yu P Y, Li S Y, et al. Asymmetric phosphoric acid-catalyzed four-component Ugi reaction [J]. Science, 2018(361): 1087-1096.
- [10] Landis C R, Weinhold F. 3c/4e σ -type long-bonding: A novel NBO motif toward the metallic delocalization limit [J]. Inorg. Chem. 2013(52): 5154-5166.
- [11] Shustorovich E. The Bond-Order Conservation Approach to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis: Applications and Implications [J]. Adv. Catal., 1990(37): 101-163.

Demonstration of NBO Theory Used in Transition State Analysis in Physical Chemistry Teaching: Taking the Bimolecular Nucleophilic Substitution (S_N2) Reaction as an Example

JIAOYinchun, DENG Shuang, PENG Bin, CHEN Shu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The transition state theory is an important part of the physical chemistry teaching in universities, and it is a theoretical explanation of the chemical reaction mechanism. In this paper, aiming at the classical bimolecular nucleophilic substitution (S_N2) reaction, and combined with related scientific research experience, the reaction mechanism is theoretically stimulated by means of Gaussian chemistry software, the transition state structure is obtained, the relative energies and structure information of the reactants, transition states and products are analyzed. Natural resonance theory (NRT) analysis on each point of the reaction path is performed by natural bond orbital theory NBO 7.0 program and the change trend lines of bond orders of the old bond cleavage and new bond formation are drawn, in which the whole reaction process is visualized and can be performed synchronously in physical chemistry classroom teaching. This paper is a supplement of the theoretical knowledge of transition state in textbooks, and aims at stimulating students' interest in learning and developing a scientific vision.

Key words: transition state theory; bimolecular nucleophilic substitution (S_N2) reaction; reaction mechanism; natural resonance theory (NRT) analysis

(责任校对 蒋云霞)