
揭示微溶剂环境影响亲核取代反应的动力学机制

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/18988.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

揭示微溶剂环境影响亲核取代反应的动力学机制。近日，中科院大连化物所分子反应动力学国家重点实验室研究员傅碧娜、张东辉院士等揭示了微溶剂环境影响亲核取代反应的动力学机制，为理解溶剂效应提供了一个来自原子分子层次的新视角。相关成果发表在《物理化学学报》上。

F-(H₂O) + CH₃I反应作为最简单的溶剂化反应之一，由于全维势能面构建和动力学模拟的困难，其微观机理一直都不能被精确描述。

本工作中，研究团队发展了能量分块和构型分块等方法，结合了复旦大学徐昕教授等发展的双杂化密度泛函方法，用基本不变量—神经网络方法构建了F-(H₂O) + CH₃I反应的首个高精度全维（21维）势能面，从而实现了对该体系的精确动力学模拟，探究了溶剂水分子对亲核取代反应（S_N2）的影响。

研究发现，水分子的参与抑制了S_N2反应的发生。从势能面结构分析，单溶剂化F-(H₂O) + CH₃I反应相对于非溶剂化F- + CH₃I反应，其水分子使势阱与产物碎片组合增多，间接反应机理的比例显著增加。由于受到相互作用时间、空间位阻和碰撞诱导脱水三种分子机制的综合影响，单溶剂化的S_N2反应抑制比率随碰撞能的增大先上升后稳定下降，呈现倒V的变化趋势。进一步分析表明，由单个水分子产生的空间立体效应表现在将F-离子拖离中心C原子（dragging），而不是屏蔽F-离子使其难以靠近中心C原子（shielding）。

本工作对微溶剂化的动力学研究从原子分子水平精确地描述了第一溶剂层参与的溶剂—溶质相互作用，帮助人们深入理解溶液中反应的微观动力学机理，为液相中的化学反应动力学研究提供了新视角。（来源：中国科学报孙丹宁）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c01323>

版权声明：凡本网注明来源：中国科学报、科学网、科学新闻杂志的所有作品，网站转载，请在正文上方注明来源和作者，且不得对内容作实质性改动；微信公众号、头条号等新媒体平台，转载请联系授权。邮箱：shouquan@stimes.cn。

作者：傅碧娜等 来源：《物理化学学报》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发