

论文  
Lewis碱稳定的硼代苯与亲二烯体的Diels-Alder反应的理论研究

王岩<sup>1,2</sup>, 方德彩<sup>1</sup>, 刘若庄<sup>1</sup>

1. 北京师范大学化学学院, 北京 100875;
2. 信阳师范学院化学化工学院, 信阳 464000

摘要:

采用密度泛函理论方法在B3LYP/6-31G(d)水平上研究了Lewis碱稳定的硼代苯与一些亲二烯体的两种可能的Diels-Alder反应的微观机理和势能剖面, 并研究了反应的溶剂效应和取代基效应. 计算结果表明, 一部分反应以直接的近同步的协同方式进行, 而在另一部分反应中, 两个反应物分子先形成分子间复合物, 然后再经过协同的过渡态生成产物. 与气相中相比, 二氯甲烷溶剂使所研究的大部分反应的活化能垒有所增加. 在乙炔或乙烯分子中分别引入吸电子基团CO<sub>2</sub>Me或CN能显著降低反应的活化能垒. 形成一个C—B键的杂Diels-Alder反应都比相应的Diels-Alder反应在热力学和动力学上容易进行, 这与实验结果一致.

关键词: 硼代苯 Diels-Alder反应 反应机理 密度泛函理论

Theoretical Study of the Diels-Alder Reactions of Lewis Base-Stabilized Borabenzenes with Dienophiles

WANG Yan<sup>1,2</sup>, FANG De-Cai<sup>1\*</sup>, LIU Ruo-Zhuang<sup>1</sup>

1. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China

Abstract:

Density functional theory(DFT) calculations at the B3LYP/6-31G(d) level of theory were employed to study the mechanism and the potential energy surface of Diels-Alder reactions between Lewis base stabilized borabenzene and dienophiles. The solvent effect and substituent effect were also considered. The results indicate that some of the reactions take place in a simple concerted way, while other reactions will form an intermolecular complex first and then proceed through a concerted transition state to obtain final products. The studies on the solvent and substituent effects reveal that the CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solvent will elevate the activation barriers, while CO<sub>2</sub>Me or CN groups on C atom of acetylene or ethylene may lower the activation barriers considerably. The Diels-Alder reactions forming one C—B bond and one C—C bond are always more favorable than the corresponding Diels-Alder reactions forming two C—C bonds, both thermodynamically and kinetically, which is in agreement with experimental observation.

Keywords: Borabenzene Diels-Alder reaction Reaction mechanism Density functional theory

收稿日期 2007-07-11 修回日期 1900-01-01 网络版发布日期

DOI:

基金项目:

通讯作者: 方德彩

作者简介:

参考文献:

1. Zimmerman H. E., Grunewald G. L., Paufler R. M., *et al.* J. Am. Chem. Soc.[J], 1969, 91: 2330—2338
2. Friedman L., Lindow D. F.. J. Am. Chem. Soc.[J], 1968, 90: 2329—2333
3. Costanzo F., Silvestrelli P. L., Ancilotto F.. J. Phys. Chem. B[J], 2005, 109: 819—824
4. Frutos L. M., Sancho U., Castano O.. Org. Lett.[J], 2004, 6: 1229—1231

扩展功能

本文信息

Supporting info

PDF(280KB)

[HTML全文](OKB)

参考文献[PDF]

参考文献

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

▶ 硼代苯

▶ Diels-Alder反应

▶ 反应机理

▶ 密度泛函理论

本文作者相关文章

▶ 王岩

▶ 方德彩

▶ 刘若庄

▶ 王岩

▶ 方德彩

▶ 刘若庄

PubMed

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

5. Pu L., Wagaman M. W., Grubbs R. H.. *Macromolecules*[J], 1996, 29: 1138—1143
6. Chen Z., Amara J. P., Thomas S. W., *et al.*. *Macromolecules*[J], 2006, 39: 3202—3209
7. Dam M. A., Hoogervorst W. J., de Kanter F. J., *et al.*. *Organometallics*[J], 1998, 17: 1762—1768
8. Moores A., Ricard L., LeFloch P.. *Angew. Chem. Int. Ed.*[J], 2003, 42: 4940—4944
9. Wood K. T., Piers W. E., Keay B. A., *et al.*. *Org. Lett.*[J], 2006, 8: 2875—2878
10. Bader R. F. W.. *Chem. Rev.*[J], 1991, 91: 893—928
11. Bader R. F. W.. *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*[M], Oxford : Clarendon Press, 1990
12. Biegler-Konig F., Schonbohm J., Bayles D.. *J. Comput. Chem.*[J], 2001, 22: 545—559
13. Biegler-Konig F., Schonbohm J.. *J. Comput. Chem.*[J], 2002, 23: 1489—1494
14. Cancas M. T., Mennucci V., Tomasi J.. *J. Chem. Phys.*[J], 1997, 107: 3032—3041
15. Barone V., Cossi M., Tomasi J.. *J. Comput. Chem.*[J], 1998, 19: 404—417
16. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.*. *Gaussian 03, Revision B.02.*[CP], Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003

#### 本刊中的类似文章

1. 朱元强,郭勇,谢代前 .2-(2-甲基烯丙基)-3-(3-甲基-1,2-丁二烯基)环己-2-烯酮重排生成八元环化合物反应机理的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2008,29(2): 385-388
2. 王鹏,王大喜,高金森,董坤,徐春明,刘靖疆 .三氯化铝烷基氯化咪唑盐结构和红外光谱的模拟计算[J]. *高等学校化学学报*, 2006,27(8): 1505-1508
3. 陈建成,邢小鹏,唐紫超,高振 .二元合金团簇 $\text{CoGe}^-_n$  ( $n=1\sim 12$ )的结构和稳定性[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(3): 535-538
4. 潘秀梅,刘颖,袁慧娟,李泽生,孙家锺,王荣顺 .6-亚甲基环戊二烯酮与氢氰酸反应机理的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(4): 700-703
5. 温斌 ; 魏娜然 ; 马红军 ; 赵纪军 ; 李廷举 .新金刚石稳定性及晶体结构模型的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006,27(7): 1332-1335
6. 金莲姬,张珉,苏忠民,史丽丽,赵亮 .单壁碳纳米管内包含有机小分子(乙炔、乙烯和乙烷)结构的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(4): 755-759
7. 曲雯雯,谭宏伟,刘若庄,陈光巨 .侧链间氢键的协同效应对环状多肽自组装的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(2): 307-311
8. 周玉芝,张绍文,李前树 . $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$  反应机理的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006,27(8): 1496-1499
9. 赵丽娇,钟儒刚,戴乾圆 . $\beta$ -甲基亚硝基哌嗪致癌剂第二亲电中心邻基参与作用的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006,27(12): 2386-2389
10. 石绍庆,杨国春,窦卓,苏忠民 . $[\text{M}_m\text{O}_m(\text{C}_{25}\text{N}_4\text{H}_{18})_n]^{2-}$  ( $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}; n=1, 2; m=17, 18$ )的二阶非线性光学性质的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006,27(12): 2398-2401
11. 李吉来,杭焯超,耿彩云,黄旭日,李方实,孙家锺 .磺酰胺类化合物除草活性的QSAR研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(3): 539-542
12. 赵迎宪,危凤,虞影.USHY分子筛催化剂上2-甲基戊烷异构化反应机理[J]. *高等学校化学学报*, 2008,29(9): 1846-1853
13. 孙仁安,张旭,韩克利 . $\text{SiHCl}_3 - \text{H}_2$  气相外延生长Si单晶反应机理的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006,27(9): 1695-1698
14. 王嵩,于健康,丁大军,孙家锺 . $\text{O} + \text{HCNO}$  反应势能面的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(7): 1329-1332
15. 徐定国,鄢国森.L1  $\beta$ -Lactamase催化反应机理研究[J]. *高等学校化学学报*, 2008,29(12): 2453-2456
16. 苏钎,朱东霞,仇永清,陈徽,王悦 .含水杨醛缩苯胺双Schiff碱和吡啶配体的Zn(II)配合物的电子结构和二阶非线性光学性质[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(7): 1361-1364
17. 王嵩,于健康,丁大军,孙家锺 . $\text{O} + \text{HCNO}$  反应势能面的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(7): 1329-1332
18. 苏钎,朱东霞,仇永清,陈徽,王悦 .含水杨醛缩苯胺双Schiff碱和吡啶配体的Zn(II)配合物的电子结构和二阶非线性光学性质[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(7): 1361-1364
19. 李岩,封继康,任爱民,杨丽 .苄与苯并硒化二唑共聚物的电子结构和光谱性质的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(8): 1561-1565
20. 赵晓雷,姬越蒙,刘靖尧,李泽生.NCO自由基与O和N反应的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2008,29(4): 809-811
21. 申勇立,郝金库,曹映玉,杨鞅?SUP> .白藜芦醇清理羟基自由基夺氢机理的量子化学研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(9): 1743-1746
22. 熊杰明,龚良发,李前树 .杂硼原子簇 $\text{B}_6\text{X}^-$  ( $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ )稳定性和芳香性研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(10): 1968-1971
23. 杨静,张绍文,李前树 . $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$  与 $\text{O}_3$  吸氢反应途径和速率常数计算[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(10): 1975-1977
24. 卢俊瑞,马霞苗,刘梅,尹宁,陈立然,鲍秀荣 .邻氨基二苯醚类重氮盐的水解及分子内缩合反应[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(11): 2081-2085
25. 李明霞,周欣,潘清江,张红星,付宏刚,孙家锺 .联吡啶钌配合物 $[\text{Ru}(\text{Htcterpy})\text{X}_3]^{3-}$  [ $\text{X}=\text{NCS}, \text{CN}, \text{Cl}$ ]的电子结构和光谱性质的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007,28(12): 2377-2380

26. 王嵩,于健康,丁大军,孙家锺.NO+HCNO反应势能面的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(1): 170-173
27. 王继芬,封继康.二苄及其衍生物的结构优化、前线轨道及其性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(1): 177-181
28. 艾纯芝,孙仁安,王长生,马琳,杨凌.己烷催化异构化反应中氢溢流机理的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(1): 182-186
29. 王嵩,于健康,丁大军,孙家锺.H+HCNO反应势能面的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(2): 365-368
30. 常青,吴水星,阚玉和,杨双阳,滕云雷,杨国春,苏忠民.硅杂环戊二烯衍生物电子结构与光谱性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(5): 1011-1015
31. 周欣,孟烜宇,李明霞,潘清江,张红星.配合物[N,N'-二(亚水杨基)-1,2-乙二胺]Pt(II)光谱性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(6): 1239-1242
32. 田玫,杨丽娟,崔瑞海,张恒彬,毕晶.对甲基苯酚电催化氧化机理[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(7): 1420-1423
33. 纪艺琼,王墨焱,王兰芬,包鹏,刘扬.稳定直线型硝酸-O<sub>2</sub><sup>-</sup>加合物的构型因素解析[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(9): 1801-1803
34. 陈健,谭凯,林梦海,张乾二.过渡金属氧化物(M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>+</sup><sub>m=1,2</sub>(M=V, Nb, Ta)与C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>气相反应机理的密度泛函研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(9): 1821-1825
35. 刘晓东,于艳波,仇永清,孙世玲,陈徽,苏忠民,王荣顺.十二顶点邻位双取代碳硼烷衍生物二阶NLO性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(9): 1816-1820
36. 范建训,任爱民,封继康,薄冬生.7-氮杂吡啶衍生物分子基态和激发态性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2006,27(6): 1091-1095
37. 王一,王永,韩克利.非血红素配合物[FeIV(O)(TMC)(NCMe)]<sub>2</sub><sup>+</sup>与[FeIV(O)(TMCS)]<sup>+</sup>的几何结构、电子结构、成键性和反应活性比较[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2469-2473
38. 彭亮,丁万见,于建国,刘若庄.硫代乙酰胺光化学反应机理的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2462-2468
39. 赵丽珍,吕文彩,李晓平,秦薇.Ti, Na与O<sub>2</sub>反应机理的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2440-2447
40. 武光军,王鑫,于爱敏,王贵昌,杨雅莉,章福祥,关乃佳.含氮ZSM-5分子筛骨架中氮取代位置的密度泛函计算[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2403-2406
41. 蒋帆,吴云东.最短 $\alpha$ -螺旋的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2371-2376
42. 张成华,薛英,郭勇,鄢国森.N,N'-二(对氟苄基)-N'-(2',3'-二脱氧-3'-硫代胞苷)甲脒水解反应的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2354-2359
43. 任杰,王炳武,陈志达,徐光宪.密度泛函理论在分子磁学中的应用——混合价三核锰配合物磁性的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2331-2336
44. 徐文国,白王军,卢士香.SeH<sub>n</sub>/SeH<sub>n</sub><sup>-</sup>(n=1~5)的结构、热化学及电子亲合能研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(11): 2281-2288
45. 张晨曦,毕福强,李裕林.Ligudentatin A的全合成[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(11): 2191-2193
46. 苏钎,朱东霞,仇永清,陈徽,王悦.含水杨醛缩苯胺双Schiff碱和吡啶配体的Zn(II)配合物的电子结构和二阶非线性光学性质[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(7): 1361-1364
47. 刘莉,朱荣秀,张冬菊,刘成卜.甲醇协助丙交酯开环聚合反应的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2420-2424
48. 田玫,杨丽娟,崔瑞海,张恒彬,何芳,刘艳春.对甲基苯酚在不同催化剂电极上的电氧化[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(11): 2254-2257
49. 苏钎,朱东霞,仇永清,陈徽,王悦.含水杨醛缩苯胺双Schiff碱和吡啶配体的Zn(II)配合物的电子结构和二阶非线性光学性质[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(7): 1361-1364
50. 覃昊,李欣,孟祥丽,强亮生.O<sub>3</sub>分子在CuO(110)面吸附的密度泛函理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(1): 164-169
51. 阚玉和,李强.C<sub>60</sub>及其吡啶衍生物结构与电子光谱的密度泛函理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(1): 174-177
52. 刘巧云,梅连瑞,朱晓晴,程津培.维生素A在胶束溶液中衰变动力学及机理研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(2): 297-301
53. 蒋洁,孟素慈,马晶.二聚(2,5-噻吩乙烯撑)基态和激发态的电子结构:桥基和芳环取代的影响[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(2): 370-376
54. 马海霞,严彪,宋纪蓉,吕兴强,王连江.DNAZ酰基衍生物的分子结构及量子化学研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(2): 377-381
55. 石国升,丁益宏.H<sub>2</sub>NO<sup>·</sup>自由基和顺-2-丁烯反应机理的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(2): 382-386
56. 杨玉环,潘纲,马骁楠,陈灏,张美一,何广智,李薇.Zn(II)在TiO<sub>2</sub>表面上的微观吸附模式研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(2): 387-390
57. 薛严冰,唐祯安.CO在SnO<sub>2</sub>(110)面吸附特性的密度泛函研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(3): 583-587
58. 舒鑫,周欣,潘清江,李明霞,张红星,孙家锺.具有Lindqvist结构的[Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>化合物及其二钨取代物的电子性质和稳定性的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(5): 1014-1017

序号	时间	反馈人	邮箱	标题	内容
1	2009-	reviewline	edfwan@163.com	edwalle	Buy discount ugg cheap ugg shoes ugg ugg rainier b ugg usa discour boots ugg 5825 shoes sale ugg su