

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^{1,2}, 方德彩¹, 刘若庄¹

(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 CO₂Me 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

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)05-1005-06

桶烯及其衍生物是一类具有特殊双环结构的有机化合物^[1,2], 自被发现以来, 已引起了理论化学家们的极大研究兴趣^[3,4]. 最近的研究发现, 这些物质可以作为开环交换聚合 (ROMP) 的单体^[5] 或荧光材料中的光活性物质^[6], 因而具有潜在的应用价值. 在这些分子中引入杂原子可为改变基团的光物理性质提供新的途径, 并且对研究化学成键也有重要意义^[7,8]. 最近, 实验化学家研究了 Lewis 碱稳定的硼代苯与一些亲二烯体的 Diels-Alder 反应, 首次合成了 Lewis 碱稳定的硼代桶烯衍生物^[9]. 迄今为止, 涉及到硼原子的杂 Diels-Alder 反应的理论研究尚未见报道.

本文采用密度泛函理论方法研究了 Lewis 碱 [吡啶 (Py) 和三甲基膦 (PMe₃)] 稳定的硼代苯与某些亲二烯体的杂 Diels-Alder 反应及全碳 Diels-Alder 反应, 并研究了反应的取代基效应和溶剂效应.

1 计算方法

采用 B3LYP 方法, 在 6-31G(*d*) 基组水平下对所有反应的反应物、复合物、过渡态和产物的几何构型进行优化, 利用振动频率分析的结果证实了复合物和过渡态的真实性. 为了研究基组对反应势能剖面的影响, 对优化的几何构型进行了 B3LYP/6-311 + G(*d,p*) 单点能量计算. 对研究中涉及到的一些关键驻点, 使用“分子中的原子 (AIM)”理论^[10,11] 研究了某些键的特征. 选取用计算得到的 B3LYP/6-31G(*d*) 波函数, 再用 AIM 2000 程序^[12,13] 进行分子的电子密度拓扑分析研究. 为了模拟真实的反应条件, 采用极化连续反应场 (PCM) 模型^[14,15], 以二氯甲烷 (CH₂Cl₂, 介电常数为 8.93) 为溶剂在气相条件下优化构型的基础上进行了 B3LYP-SCRF/6-31G(*d*)//B3LYP/6-31G(*d*) 单点能量计算. 所有计算均使用 Gaussian 03^[16] 程序已完成.

2 结果与讨论

2.1 反应机理

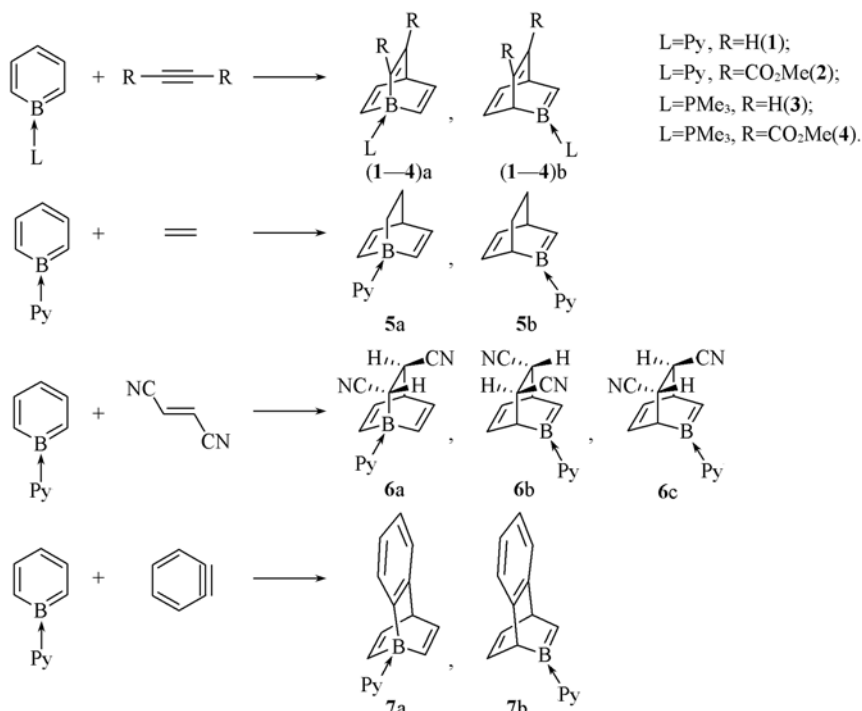
从 Lewis 碱 (吡啶, 三甲基膦) 稳定的硼代苯与亲二烯体的反应式 (Scheme 1) 可以看出, 本文所研

收稿日期: 2007-07-11.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20773016), 教育部新世纪人才基金 (批准号: NCET-04-0146) 和国家重点基础研究开发计划项目基金 (批准号: 2004CB719903) 资助.

联系人简介: 方德彩, 男, 硕士, 教授, 博士生导师, 主要从事理论化学研究. E-mail: dcfang@bnu.edu.cn

究的杂 Diels-Alder 反应及全碳 Diels-Alder 反应共有 15 个. 为方便起见, 用符号 N_x ($x = a, b$ 或 c) 表示这些反应, 其中的 N 表示反应序数, a 表示杂 Diels-Alder 反应, b 或 c 表示相对应的全碳 Diels-Alder 反应, 这些反应中的复合物、过渡态和产物分别用 COM_N , TSN_x 及 PN_x 表示.



Scheme 1 Reactions between Lewis base-stabilized borabenzene and dienophiles

计算结果表明, 本文研究的反应有两种可能的进行方式: 当反应物之一亲二烯体为非取代的乙炔或乙烯时, 两个反应物分子直接经过协同的过渡态形成产物, 反应 2a 和 7b 的情况也是如此; 而在其它 7 个反应中, 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形成最终产物. 这两种情况的相同之处是都没有优化出一个 C—B 或 C—C 键首先形成的反应中间体. AIM 分析结果表明, 优化出的几个复合物是通过分子间的 C—H \cdots O, C—H \cdots N 或 C—H \cdots C 相互作用形成的.

由于研究的反应较多, 同时考虑到它们之间的相似性, 图 1 只给出了用 AIM 2000 程序得到的部分

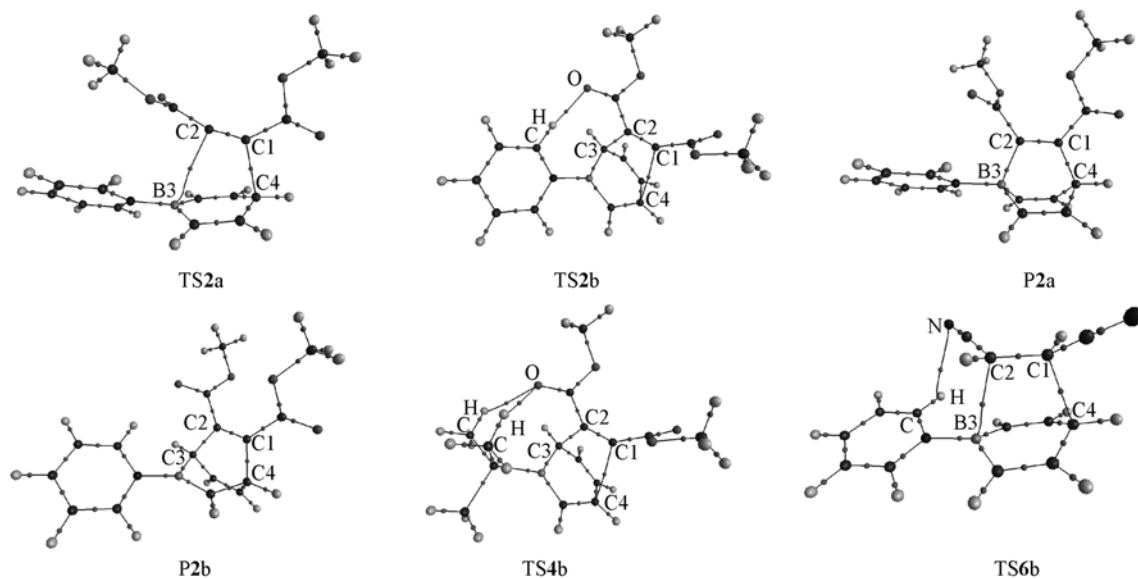


Fig. 1 Molecular graphs of some transition states and products obtained from theoretical charge distribution, along with the numbering system for some key atoms, in which the small dots are denoted as bond critical points

过渡态和产物的分子图及与反应有关的 4 个原子的原子编号(各过渡态中这 4 个原子的编号都相同),所有过渡态与反应有关的一些重要几何构型参数列于表 1. P2a 和 P5a 的一些键长、键角的计算值与文献报道^[9]的单晶结构实验测定数据基本相符,这说明本文采用 B3LYP/6-31G(*d*)方法进行几何构型优化是合适的.

Table 1 Bond length(nm) of two new forming bonds for transition states

Bond	TS1a	TS1b	TS2a	TS2b	TS3a	TS3b	TS4a	TS4b
C1—C4	0.2289	0.2352	0.1982	0.2692	0.2264	0.2262	0.2021	0.2587
C2—B3	0.2210		0.2878		0.2298		0.2897	
C2—C3		0.1986		0.1681		0.2065		0.1681
Bond	TS5a	TS5b	TS6a	TS6b	TS6c	TS7a	TS7b	
C1—C4	0.2174	0.2220	0.2020	0.2236	0.2294	0.2690	0.3422	
C2—B3	0.2221		0.2445			0.2777		
C2—C3		0.2024		0.1927	0.1882		0.2089	

从表 1 可以看出,当反应物之一亲二烯体为非取代的乙炔或乙烯以及在反应 7a 中,两个新键的生成基本上是同步的;而当乙炔或乙烯上分别存在 CO₂Me 或 CN 取代基以及在反应 7b 中,两个新键的生成则有较大的非同步性,即存在两种情况:(1)在形成一个 C—B 键的杂 Diels-Alder 反应中,CO₂Me 和 CN 取代基使 C2—B3 键的形成落后于 C1—C4 键;(2)而在形成两个 C—C 键的全碳 Diels-Alder 反应中,CO₂Me 和 CN 取代基使与 B 原子相连的 C 所形成的 C2—C3 键先于 C1—C4 键生成.

另外,还可以发现,在上述两种情况下,CO₂Me 取代基的影响远大于 CN 取代基,这与两个取代基分别处在乙炔或乙烯中的取向不同有关.我们认为,这些结果可能与这些取代基与硼原子上的 Lewis 碱的相互作用有关.第一种情况很可能是这两种取代基特别是 CO₂Me 与硼原子上的 Lewis 碱的排斥作用造成的;而第二种情况则可能是这些取代基与 Lewis 碱的氢键相互作用所致.这些相互作用不仅使过渡态的结构发生一些变化,而且对反应的势能剖面也造成影响.AIM 分析表明,在非同步性较大的过渡态中几乎都存在某种氢键相互作用.例如,在 TS2b(TS4b)和 TS7b 中,分别存在分子内的 C—H...O 或 C—H...C 相互作用.

表 2 给出了各过渡态中两个新生成键的键临界点的电子密度,从表 2 可以看出,对于亲二烯体为非取代的乙炔或乙烯的模型反应(1a, 1b, 3a, 3b, 5a, 5b)及反应 7a,两个数值比较接近;而在亲二烯体为取代的乙炔或乙烯的反应及反应 7b 中则存在较大差别,特别是在反应 2b 和 4b 中差别更大.这些结果与表 1 中的相应键长数据完全一致,即两个新生成键的键长差别越大,对应的键临界点的电子密度的差别也越大,其中 TS2b 和 TS4b 中新生成 C2—C3 键的电子密度较大,因为从键长上看,C—C 单键已基本形成.

Table 2 Electron densities(ρ) at bond critical points of new forming bonds for transition states(a. u., in gas phase)

Bond	TS1a	TS1b	TS2a	TS2b	TS3a	TS3b	TS4a	TS4b
C1—C4	0.050	0.045	0.090	0.024	0.053	0.053	0.082	0.029
C2—B3	0.053		0.017		0.046		0.017	
C2—C3		0.090		0.169		0.077		0.169
Bond	TS5a	TS5b	TS6a	TS6b	TS6c	TS7a	TS7b	
C1—C4	0.063	0.058	0.086	0.056	0.051	0.023	0.007	
C2—B3	0.054		0.036			0.020		
C2—C3		0.085		0.104	0.114		0.070	

2.2 反应的势能剖面

表 3 列出了各反应势能剖面上分子间复合物(COM)、过渡态(TS)及产物(P)以反应物为能量零点的相对能量,显然,这些能量数值分别表示复合物的稳定化能、反应的活化能垒及反应的能量变化.与 B3LYP/6-31G(*d*)水平上的相应优化结果相比较,B3LYP/6-311 + G(*d,p*)/B3LYP/6-31G(*d*)单点计算得到的分子间复合物、过渡态和产物的相对能量更高(一般高 13 ~ 25 kJ/mol),但不同计算水平对

各反应的影响大致相同,因此,文中提到的能量数值都是指 B3LYP/6-31G(*d*)水平上的优化结果(包含零点能校正). SCRF-B3LYP/6-31G(*d*)//B3LYP/6-31G(*d*)单点计算结果表明,与气相中的情况相比,虽然所研究的绝大部分反应在 CH₂Cl₂ 溶剂中进行时相对较困难一些,但活化能垒的差别一般不超过 17 kJ/mol.

Table 3 Relative energies ΔE (kJ/mol) of complexes (COM), transition states (TS) and products (P)

Reaction	ΔE			$\Delta E + \text{ZPE}$			$\Delta E[\text{B3LYD}/6-311 + \text{G}(d,p)//\text{B3LYP}/6-31\text{G}(d)]$			$\Delta E[\text{B3LYP-SCRF}/6-31\text{G}(d)//\text{B3LYP}/6-31\text{G}(d)]$		
	COM	TS	P	COM	TS	P	COM	TS	P	COM	TS	P
1a		131.38	-40.25		137.15	-22.76		143.39	-14.10		139.54	-28.07
1b		181.67	0.29		188.07	20.38		194.81	26.57		198.70	24.23
2a		73.76	-86.06		75.44	-77.19		87.28	-62.68		71.09	-77.91
2b	-27.91	91.13	-33.47	-25.02	95.35	-22.13	-18.87	106.57	-9.41	-6.99	92.34	-14.77
3a		133.01	-46.65		139.12	-29.29		144.68	-21.38		142.67	-32.30
3b		183.38	0.79		190.92		21.92	196.15	26.74		196.36	19.33
4a	-29.92	66.94	-98.78	-25.94	70.21	-88.95	-20.30	84.47	-70.63	-11.38	74.89	-81.96
4b	-23.26	94.68	-36.15	-20.50	98.70	-23.10	-13.81	111.42	-12.47	-6.23	100.96	-21.21
5a		128.83	11.59		133.72	25.90		138.41	32.30		135.27	20.88
5b		176.98	53.35		182.80	70.84		188.28	75.14		191.75	71.13
6a	-28.03	61.25	-21.63	-24.94	66.82	-9.46	-22.05	72.80	-6.36	-8.66	67.32	-13.56
6b	-33.97	121.75	42.76	-31.09	127.19	56.44	-28.07	134.31	58.16	-11.17	129.45	58.99
6c	-33.97	133.76	51.34	-31.09	138.45	65.23	-28.07	143.34	65.77	-11.17	131.38	59.41
7a	-5.40	-4.60	-265.39	-3.31	-2.18	-252.50	3.64	6.49	-241.04	-1.05	-1.05	-259.41
6b		9.37	-223.22		12.43	-208.78		20.88	-200.00		11.34	-208.20

为了探讨 Lewis 碱对所研究反应的影响,还对杂 Diels-Alder 反应(C₂H₂ + C₅H₅B→产物)进行了计算. 此反应与 Scheme 1 中的反应 1a 的区别在于不涉及 Lewis 碱 py. B3LYP/6-31G(*d*)水平上的优化结果表明,该反应的活化能垒比反应 1a 的低大约 34 kJ/mol,这说明 Lewis 碱的配位不利于硼代苯的杂 Diels-Alder 反应. 计算发现,Py 配位的硼代苯分子(C₅H₅B-Py)中 B—N 配键的稳定化能高达 209.74 kJ/mol,但在产物 P1a 的 B—N 配键的稳定化能只有 154.81 kJ/mol,即在反应 1a 中,作为反应物之一的 C₅H₅B-Py 中的 B—N 配键的强度远比所形成产物的大,这很可能就是上述结果产生的原因.

2.3 取代基效应

从表 3 可以看出, Lewis 碱稳定的硼代苯与非取代的乙炔或乙烯的反应(1, 3 和 5)的活化能垒普遍较高,三个杂 Diels-Alder 反应的活化能垒彼此很接近,分别为 137.15, 139.12 及 133.72 kJ/mol;而 3 个全碳 Diels-Alder 反应的活化能垒彼此也比较接近,分别为 188.07, 190.92 及 182.80 kJ/mol,这些反应在室温下很难进行. 当亲二烯体(dienophile)为二甲基乙炔二羧酸酯或反式-1,2-二氰基乙烯时,与前面的 6 个相应反应相比,活化能垒降低很多,例如,反应 2a, 4a 和 6a 的活化能垒分别为 75.44, 70.21 及 66.82 kJ/mol,这表明,从动力学角度考虑这 3 个反应在室温下应该可以进行.

表 4 列出几个反应物分子的前线分子轨道(FMO)能级,可以看出,当二烯(diene)为 PMe₃ 稳定的硼代苯时,虽然两对 FMO 相互作用都是对称性允许的,但 HOMO_{diene}-LUMO_{dienophile} 的能级差比 HOMO_{dienophile}-LUMO_{diene} 的能级差小很多;而当二烯为 Py 稳定的硼代苯时,尽管 HOMO_{diene}-LUMO_{dienophile} 的能级差与 HOMO_{dienophile}-LUMO_{diene} 的能级差几乎相同,但后者对称性不匹配. 可以认为,涉及到的 FMO 相互作用主要是二烯的 HOMO 与亲二烯体的 LUMO 之间的相互作用,由于强吸电子基团 CO₂Me 或 CN 能显著降低乙炔或乙烯的 LUMO 能级,因此能使反应的活化能垒明显降低.

同时还可以看出,尽管活化能垒明显降低,但降低的程度并不相同,与相应的非取代的模型反应

Table 4 Energies of HOMO and LUMO (Hartree) for the reactants

Species	E_{HOMO}	E_{LUMO}
Acetylene (C ₂ H ₂)	-0.28193	0.05243
Ethylene (C ₂ H ₄)	-0.26667	0.01881
Dimethylacetylenedicarboxylate [C ₂ (CO ₂ Me) ₂]	-0.28913	-0.05486
Trans-1,2-dicyanoethylene [C ₂ H ₂ (CN) ₂]	-0.30723	-0.11265
Benzynes (C ₆ H ₄)	-0.25826	-0.07007
Borabenzene (C ₅ H ₅ B)-Py	-0.16525	-0.07644
Borabenzene-PMe ₃	-0.16905	0.01256

相比, 3 个杂 Diels-Alder 反应(2a, 4a 及 6a)的活化能垒分别降低了大约 63, 67 和 67 kJ/mol; 而 4 个全碳 Diels-Alder 反应(2b, 4b, 6b 及 6c)的活化能垒则分别降低了大约 92, 92, 54 和 42 kJ/mol, 可见, 其中两个反应(2b 和 4b)的下降值比其它反应的明显多, 这很可能与在某些过渡态中存在较强的分子内氢键相互作用有关.

AIM 分析表明, 在 6 个模型反应的过渡态中, 均不存在分子内氢键相互作用; 在 TS2a, TS6c 和 TS7a 中也不存在类似作用, 但在剩余的 6 个过渡态中分别存在分子内的 C—H...O, C—H...N 或 C—H...C 相互作用(图 1 只给出了 TS2b, TS4b 和 TS6a 的情况), 特别是在 TS2b 和 TS4b 中存在相对较强的分子内 C—H...O 相互作用. 从表 1 可知, TS2b 和 TS4b 中 C2—C3 键的键长均只有 0.1681 nm, 这将有利于 C2 上的 CO₂Me 基团与 B 原子上的 Py 或 PMe₃ 基团之间的相互作用. 即在 TS2b 中, C—H...O 相互作用中的 H...O 距离仅为 0.2041 nm, 相应的键临界点的电子密度为 0.023 a. u.; 在 TS4b 中, 存在两个 C—H...O 相互作用, H...O 距离分别为 0.2437 和 0.2461 nm, 相应的键临界点的电子密度均为 0.010 a. u.. 这些分子内的 C—H...O 相互作用使得 TS2b 和 TS4b 相对更稳定, 因此与相应的非取代的模型反应相比, 相对能量降低更多一些. 在 TS4a 和 TS6a(b)中虽然也分别存在分子内的 C—H...O 或 C—H...N 相互作用, 但相对较弱, 对过渡态的稳定化作用也较小.

从热力学角度看, CO₂Me 和 CN 取代基均有利于 Diels-Alder 反应的进行, 但 CO₂Me 基团对涉及乙炔的反应的影响更显著一些. 对苯炔参与的两个反应 7a 和 7b, 无论是在热力学还是在动力学上, 它们都远比其它反应容易进行, 这与苯炔具有高反应活性的实验事实是一致的.

2.4 全碳 Diels-Alder 反应与杂 Diels-Alder 反应的比较

比较全碳 Diels-Alder 反应与相应的杂 Diels-Alder 反应的结果可以发现, 无论是从热力学还是从动力学的角度考虑, 后者都比前者容易进行, 但二者之间的差别在非取代的模型反应中与在取代的反应中不同.

从热力学角度看, 在反应 1、反应 3 和反应 5 中, 后者的产物的相对能量比前者的分别高 43.14, 51.21 及 44.94 kJ/mol; 而在反应 2、反应 4 和反应 6 中, 后者的产物的相对能量比前者的分别高 55.06, 65.86, 65.90 及 74.68 kJ/mol. 说明, 在 CO₂Me 和 CN 取代的反应中, 两类反应在热力学上的差别更大, 这可能是由于在两类取代反应中 py 或 PMe₃ 基团的取向不同所致.

从动力学角度上看, 在三种非取代的模型反应中, 后者的活化能垒比前者低 50.92, 51.80 及 49.08 kJ/mol; 而在取代反应中, 二者之间的差别则分别为 19.92, 28.49, 60.38 及 71.63 kJ/mol. 这与前面提到的在部分过渡态中存在分子内的 C—H...O 或 C—H...N 相互作用有关. 即在 TS2b 和 TS4b 中存在相对较强的分子内 C—H...O 相互作用, 因此, 反应 2b 和 4b 的活化能垒虽然分别比反应 2a 和 4a 的高, 但这两个差别明显小于相应的模型反应中的差别.

至于反应 6, 6b 和 6c 的活化能垒不仅比反应 6a 的高, 而且它们之间的差别比 5a 与 5b 之间的差别更大, 推测可能是因为在 TS6a 中的 C—H...N 相互作用比在 TS6b 中的稍强一些(TS6a 和 TS6b 中的 C—H...N 相互作用的 H...N 距离分别为 0.2521 和 0.2526 nm, 相应的键临界点的电子密度则分别为 0.011 和 0.010 a. u.), 而在 TS6c 中不存在类似的 C—H...N 相互作用. 对于反应 7, 两类反应的活化能垒的差别仅为 14.60 kJ/mol, 也比反应 1 中的相应差别小, 这很可能也是因为在 TS7b 中存在分子内的 C—H...C 相互作用(H...C 距离为 0.2584 nm, 相应的键临界点的电子密度为 0.009 a. u.), 但在 TS7a 中则没有类似的相互作用.

综上所述, 尽管全碳 Diels-Alder 反应与相应的杂 Diels-Alder 反应的差别在不同情况下并不完全相同, 但所有的杂 Diels-Alder 反应都比相应的全碳 Diels-Alder 反应有利, 无论是在热力学还是在动力学方面均如此, 这与实验上只观察到了杂 Diels-Alder 反应产物(P2a, P4a, P6a 及 P7a)的结果一致. 从 Scheme 1 可以看出, 反应 3 与反应 1 的差别以及反应 4 与反应 2 的差别仅在于与 B 原子配位的 Lewis 碱不同, 而从表 1、表 2 及表 3 中的数据可以看出, 反应 3 与反应 1 之间以及反应 4 与反应 2 之间在反应机理和势能剖面方面的差别很小, 表明两种 Lewis 碱 Py 和 PMe₃ 的性质是很相似的. 另外, 将反应 5 和反应 6 分别与反应 1 与反应 2 相比较可以发现, 本文所研究的乙烯参与的 Diels-Alder 反应与乙炔参

与的 Diels-Alder 反应在动力学上比较接近,但在热力学上差别较大,前者在热力学上远不如后者容易进行. 我们的计算结果表明,反应 **6a** 应该是可逆的,这与将二甲基乙炔二羧酸酯与 **P6a** 放在一起时,最后形成了更稳定的 **P2a**^[9] 的实验结果完全一致.

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
- [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

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

WANG Yan^{1,2}, FANG De-Cai^{1*}, LIU Ruo-Zhuang¹

(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 CH₂Cl₂ solvent will elevate the activation barriers, while CO₂Me 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

(Ed. : Y, I)