

MINDO/3 方法研究 RC(X)OC(O)CH₃ 热分解反应^{*}

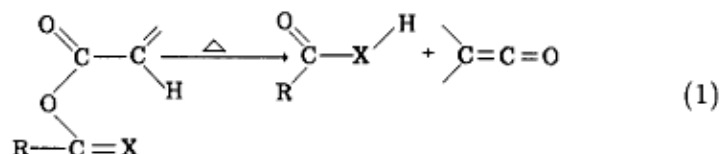
洪三国 王 甦

(江西师范大学化学系, 南昌 330027)

摘要 用 MINDO/3 方法研究了酸酐 (X=O) 和硫代酸酐 (X=S) 的热分解反应. 结果表明, 含有 β - 氢原子的乙酸酐和硫代乙酸酐可按三条路径分解, 苯基对热分解的影响不大.

关键词: 热分解, 酸酐和硫代酸酐, 内禀反应坐标, MINDO/3 方法

酸酐 (RCOOCOR') 和硫代酸酐 (RCOOSR') 是极为重要的有机化合物. 这类化合物中, 含有 β - 氢原子的 RCXOCOCH₃ 在加热条件下会发生式 (1) 所示的热分解反应^[1]. Taylor 等人对式 (1) 的气相反应进行了较详细的研究, 他们认为反应得经过一个六元环过渡态; 硫代酸酐比酸酐易分解是由于 C=S 中的 π 键比 C=O 中的 π 键易打开所致^[2-5].



至于理论方面的研究, 尚未见报导. 基于这类反应的重要性, 我们用 MINDO/3 方法^[6]进行了研究.

研究过程中, 平衡几何构型用能量梯度法全优化; 过渡态用 Sigma 方法^[7]优化, 并经振动分析验证. 乙酸酐的反应过程, 用 Fukui 的内禀反应坐标 (IRC) 理论^[8]进行了剖析. 全部计算工作是用 AMPAC 程序中的标准 MINDO/3 方法 (其中 IRC 的计算用 GEOMOS 程序^[9]) 在江西师范大学计算中心的 TJ-2230 型计算机上完成的.

1 乙酸酐热分解反应

乙酸酐有多种稳定的构型, 其中有利于热分解反应进行的构型 [A] 和 [B] 如图 1 a) 和 b) 所示. 能量梯度法全优化计算所得的几何构型参数列入表 1 中. 由表 1 中数值可知, 在这两种构型中, 重原子共平面. 全优化计算所得产物的几何构型如图 1 c) 和 d) 所示. 反应物和产物的相对能量列于表 2. 从表 2 中的数值可知, 构型 [B] 比 [A] 要稳定一些; 由构

1993-05-07 收到初稿, 1993-07-01 收到修改稿. 联系人: 洪三国. * 江西省自然科学基金资助项目

型 [A] 和 [B] 出发, 反应的能差 $\Delta E(=E_{\text{产物}}-E_{\text{反应物}})$ 分别为 83.044 和 99.726 kJ·mol⁻¹, 热分解反应是吸热反应. 产物的稳定性不如反应物, 是由于形成了活泼的烯酮所致.

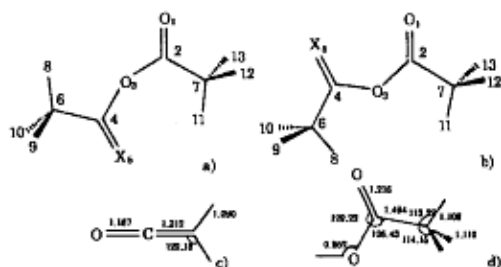


图 1 a) 构型 [A] 的原子编号; b) 构型 [B] 的原子编号; c) CH₂CO; d) CH₃C(O)OH(长度: Å; 角: 度)(X=O 时为乙酸酐; X=S 时为硫代乙酸酐)

Fig.1 a) atomic numbering of [A]; b) atomic numbering of [B]; c) CH₂CO; d) CH₃C(O)OH (distances Å; angles: degrees) (X=O for acetic anhydride; X=S for thioacetic anhydride)

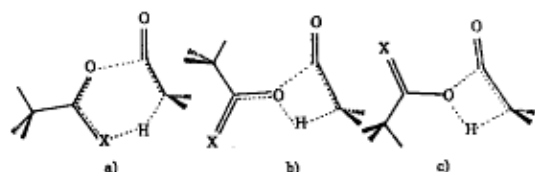
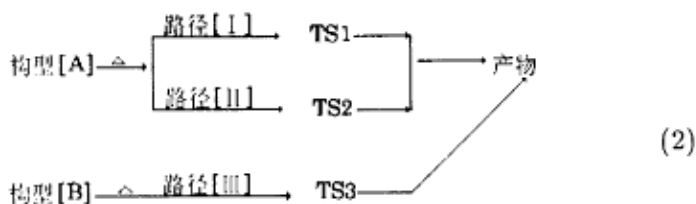


图 2 过渡态几何构型: a) TS1; b) TS2; c) TS3(X=O 为乙酸酐; X=S 为硫代乙酸酐)

Fig.2 Geometries of the transition states: a) TS1; b) TS2; c) TS3 (X=O for acetic anhydride; X=S for thioacetic anhydride)

仔细研究发现, 乙酸酐热分解有三条路径(见式(2)). 从构型 [A] 出发, 选 $R(H_{11}-O_5)$



为主反应坐标进行极小能量途径法的研究发现, $R(H_{11}-O_5)=1.080\text{Å}$ 对应体系的能量极大, 梯度平方和为极小. 以此构型作为过渡态的初始猜测, 用 Sigma 法进行全优化计算, 得到了路径 (I) 的过渡态 TS1(见图 2a)). TS1 具有六元环结构是 Taylor 等人推测的过渡态. 它的构型参数列在表 1 中, 相对能量列在表 2 中. 振动分析表明, TS1 力常数矩阵的诸本征值中只有一个是负的, 且该负本征值对应的虚振动模式(见图 3)展示了从 TS1 走向反应物和产物的趋势. 这证实了全优化计算得 TS1 是可信的. 该路径的内禀反应坐标途径如图 4(I) 所示, 反应的活化能为 213.966 kJ·mol⁻¹.

用同样的方法, 从构型 [A] 出发, 选 $R(H_{11}-O_3)$ 为主反应坐标进行研究, 得到了过渡态 TS2, 确定了路径 (II); 从构型 [B] 出发, 选 $R(H_{11}-O_3)$ 为主反应坐标作探讨, 找到了过渡态 TS3, 发现了路径 (III) 的存在. 过渡态 TS2 和 TS3 都具有四元环结构(见图 2 b) 和 c)). 它们的几何构型参数和相对能量分别列在表 1 和表 2 中, 经振动零点能校正的活化能分别为 225.794 和 254.275 kJ·mol⁻¹, 其内禀反应坐标途径图示于图 4(II) 和 (III).

表 1 反应物和过渡态 TS1, TS2, TS3 的部分构型参数 (长度: Å; 角: 度)

Table 1 Partial geometrical parameters of R, TS1, TS2 and TS3 (distance: Å; angles: degrees)

Parameters	[A]	[B]	TS1	TS2	TS3
$R(C_2-O_1)$	1.212	1.207	1.169	1.181	1.179
$R(O_3-C_2)$	1.344	1.348	1.818	1.623	1.651
$R(C_4-O_3)$	1.343	1.348	1.246	1.376	1.376
$R(O_5-C_4)$	1.211	1.208	1.213	1.216	1.212
$R(C_6-C_4)$	1.496	1.498	1.491	1.495	1.499
$R(C_7-C_2)$	1.496	1.499	1.388	1.408	1.379
$R(H_{11}-C_7)$	1.108	1.111	1.668	1.525	1.620
$R(H_{11}-O_5)$			1.010		
$R(H_{11}-O_3)$				1.044	1.018
$\angle O_3C_2O_1$	121.13	129.94	105.30	121.91	121.10
$\angle C_4O_3C_2$	152.83	140.51	127.47	150.51	145.42
$\angle O_5C_4O_3$	128.71	129.65	124.70	124.25	125.14
$\angle C_6C_4O_3$	107.40	106.84	122.78	115.13	113.63
$\angle C_7C_2O_1$	121.77	123.84	157.07	150.91	151.62
$\angle H_{11}C_7C_2$	119.08	112.16			
$\angle H_{11}O_5C_4$			109.16		
$\angle C_7H_{11}O_5$			146.19		
$\angle H_{11}O_3C_2$				87.71	91.13
$\angle C_7H_{11}O_3$				105.23	101.67
$\angle C_4O_3C_2O_1$	180.00	0.00	180.00	0.00	0.00
$\angle O_5C_4O_3C_2$	0.00	0.00	0.00	180.00	0.00
$\angle C_6C_4O_3C_2$	180.00	180.00	180.00	0.00	180.00

表 2 反应物、过渡态和产物的相对能量 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 2 Relative energies of R, TSs and products ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	[A]	[B]	TS1	TS2	TS3	P
E^*	0.000	-16.682	213.966	225.794	237.593	83.044

* 能值经振动零点能校正.

从反应所需克服的能垒来看, 路径 (I)、(II) 和 (III) 是乙酸酐热分解反应三条竞争的途径, 但活化能最低的是与 Taylor 等人的推测一致的路径 (I).

2 硫代乙酸酐热分解

与研究乙酸酐的热分解反应相类似, 从硫代乙酸酐的构型 [A'] 和 [B'] (如 $X=S$ 时图 1 a) 和 b) 所示) 开始进行研究, 得到了与式 (2) 相类似的三条反应路径: 路径 (I')、(II') 和 (III'). 这三条路径的过渡态分别为 TS1'、TS2' 和 TS3' (如 $X=S$ 时图 2 所示). 反应物和各过渡态的几何构型参数列入表 3 中, 产物 (1) (路径 (I') 的产物) 中 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ 和产物 (2) (路径 (II') 和 (III') 的产物) 中的 $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{OH}$ 的几何构型如图 5 a) 和 b) 所示. 反应物、过渡态和产物的相对能量见表 4. 由表 4 中的数值可知, 无论循哪一条路径, 硫代乙酸

酞热分解反应都是吸热的. 路径 (I')、(II') 和 (III') 的活化能分别为 178.590, 205.857 和 235.342 kJ·mol⁻¹. 与乙酸酐热分解反应的活化能相比较, 它们相应降低了 35.376, 19.937 和 18.933 kJ·mol⁻¹. 这表明硫代乙酸酐比乙酸酐易分解; 且由于路径 (I') 的活化能降低值约为路径 (II') 和 (III') 的两倍, 所以我们可以说 C=S 键中的 π 键比 C=O 键中的 π 键易打开. 这支持了实验结果.

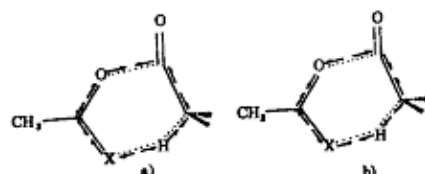


图 3 虚振动模式: a) 走向反应物; b) 走向产物 (X=O 为乙酸酐; X=S 为硫代乙酸酐)

Fig.3 Modes of imaginary vibration of TS1: a) towards reactant; b) towards products (X=O for acetic anhydride; X=S for thioacetic anhydride)

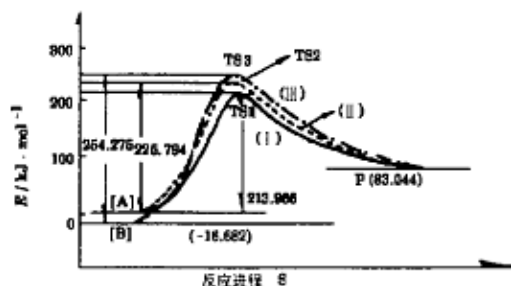


图 4 IRC 途径: (I) 路径 (I); (II) 路径 (II); (III) 路径 (III)

Fig.4 IRC pathways: (I) for path (I); (II) for path (II); (III) for path (III)

The energy of [A] is taken to be zero.

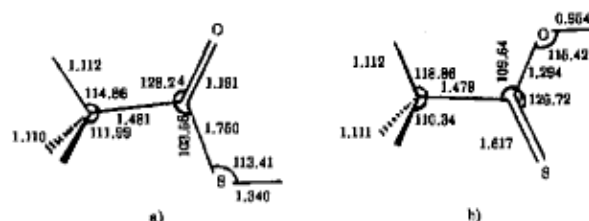


图 5 a) CH₃C(O)SH 的几何构型; b) CH₃C(S)OH 的几何构型 (长度: Å; 角: 度)

Fig.5 a) geometry of CH₃C(O)SH; b) geometry of CH₃C(S)OH (distances: Å; angles: degrees)

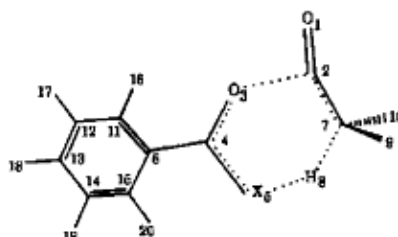


图 6 过渡态 TS1 的原子编号 (X=O 或 S)
Fig.6 Atomic numbering of TS1 (X=O or S)

3 苯基对热分解反应的影响

在此, 仅考察苯基对活化能最低的路径 (I) 的影响. 对反应物和产物作了全优化计算, 经振动分析确认的、用 Sigma 法优化所得的过渡态 TS1 具有六元环的结构 (如图 6), 它们关键部位的构型参数列在表 5 中. 比较表 1、表 2 和表 5 的相应参数值发现, 苯基对六元环过渡态的结构影响甚小. 经振动零点能校正的活化能分别为 211.560 (X=O) 和 175.121 (X=S) kJ·mol⁻¹, 仅降低了 2.406 和 3.469 kJ·mol⁻¹, 可见苯基对活化能的影响也不大.

表 3 硫代乙酸酐热分解反应的反应物和过渡态的构型参数 (长度: Å; 角: 度)

Table 3 Partial geometrical parameters of R', and TSs' (distance: Å; angles: degrees)

Parameters	[A']	[B']	TS1'	TS2'	TS3'
$R(C_2-O_1)$	1.207	1.209	1.166	1.717	1.171
$R(O_3-C_2)$	1.355	1.356	2.201	1.749	1.721
$R(C_4-O_3)$	1.289	1.298	1.224	1.315	1.312
$R(S_5-C_4)$	1.618	1.615	1.697	1.619	1.615
$R(C_6-C_4)$	1.481	1.476	1.481	1.476	1.478
$R(C_7-C_2)$	1.492	1.495	1.401	1.383	1.402
$R(H_{11}-C_7)$	1.110	1.109	1.251	1.471	1.498
$R(H_{11}-S_5)$			1.613		
$R(H_{11}-O_3)$				1.056	1.050
$\angle O_3C_2O_1$	120.72	128.68	98.74	118.99	119.15
$\angle C_4O_3C_2$	150.91	146.75	130.07	154.39	142.86
$\angle S_5C_4O_3$	124.83	111.15	120.10	120.20	118.79
$\angle C_6C_4O_3$	111.37	122.91	122.71	117.21	117.88
$\angle C_7C_2O_1$	123.92	123.93	160.91	159.75	159.99
$\angle H_{11}C_7C_2$	116.93	117.73			
$\angle H_{11}S_5C_4$			94.27		
$\angle C_7H_{11}S_5$			161.29		
$\angle H_{11}O_3C_2$				82.82	85.23
$\angle C_7H_{11}O_3$				109.90	107.39
$\angle C_4O_3C_2O_1$	180.00	0.00	180.00	0.00	0.00
$\angle S_5C_4O_3C_2$	0.00	0.00	0.00	180.00	0.00
$\angle C_6C_4O_3C_2$	180.00	180.00	180.00	0.00	180.00

表 4 硫代乙酸酐热分解反应的反应物, 过渡态和产物的相对能量 (kJ·mol⁻¹)

Table 4 Relative energies of R', TSs' and products (kJ·mol⁻¹)

	[A']	[B']	TS1'	TS2'	TS3'	P(1)	P(2)
E^*	0.000	-22.686	178.590	205.857	212.656	74.291	81.161

* 能值经振动零点能校正

表 5 过渡态 TS1'' 的局部构型参数 (长度: Å; 角: 度)

Table 5 Geometrical parameters of the partial structures of TS1'' (X=O or S)
(distance: Å; angles: degrees)

	TS1''(X=O)	TS1''(X=S)		TS1''(X=O)	TS1''(X=S)
$R(C_2-O_1)$	1.165	1.157	$\angle O_3C_2O_1$	104.11	99.12
$R(O_3-C_2)$	1.876	2.195	$\angle C_4O_3C_2$	125.16	130.81
$R(C_4-O_3)$	1.248	1.224	$\angle X_5C_4O_3$	123.70	119.24
$R(X_5-C_4)$	1.312	1.699	$\angle C_7C_2O_1$	120.20	120.08
$R(C_7-C_2)$	1.395	1.405	$\angle H_8C_7O_2$	116.60	118.66
$R(H_8-C_7)$	1.557	1.253	$\angle H_8X_5C_4$	107.80	94.51
$R(H_8-X_5)$	1.030	1.608			

4 结论

MINDO/3 方法研究 $RC(X)OC(O)CH_3$ ($X=O$ 或 S) 热分解反应的结果表明: (1) 乙酸酐热分解可按三条路径进行, 它们的活化能分别为 213.966, 225.794 和 254.275 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其中最低活化能的路径 (1) 与 Taylor 等人的推测一致; (2) 硫代乙酸酐也可按相似的三条路径热分解, 活化能分别为 178.590, 205.875 和 235.342 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 硫代乙酸酐更易进行热分解; (3) 苯基对这类反应的过渡态的结构和活化能影响小.

南京大学江元生教授提供了 AMPAC 程序, 在此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- 1 Taylor R. in "The Chemistry of Functional Group: Supplement B", ed. S. Patai. Chichester: John Wiley, 1973. 870, 871 and 880
- 2 Taylor R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1975: 1025
- 3 Maccoll A, Nagra S S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1973, 69: 1108
- 4 Taylor R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1983: 89
- 5 Al-Awadi N, Taylor R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1988: 177
- 6 Bingham R C, Dewar M J S, Lo D H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97: 1285
- 7 Komornicki A, McIver J W. *Chem. Phys. Lett.*, 1971, 10: 303
- 8 Fukui K. *J. Phys. Chem.*, 1970, 74: 416
- 9 于建国, 范良悠, 杨丹妮. 《分子科学》, 1985, 1: 35

Study of the Thermolysis of $RC(X)OC(O)CH_3$ Using MINDO/3

Hong Sanguo Wang Shen

(Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract MINDO/3 MO method has been used to study the thermolysis of $RC(X)OC(O)CH_3$ ($X=O$ or S). The results obtained show that acetic anhydride and thioacetic anhydride decompose into products through three routes, and the activation energies of the routes with the lowest energy barrier are 213.966 ($X=O$) and 178.590 ($X=S$) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively; the effect of phenyl group on the thermolysis is not important.

Keywords: Thermolysis, Acetic anhydride and thioacetic anhydride, Intrinsic Reaction Coordinate(IRC), MINDO/3 method