

AM1 法研究取代乙烯与环己-1,3-二烯热加成*

李永红 彭以元 王 牲 洪三国

(江西师范大学化学系, 南昌 330027)

摘要 用 AM1 方法 (采用非限制的 Hartree-Fock UHF 计算) 研究取代乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, CHO 和 CN) 与环己-1,3-二烯的热 Diels-Alder 加成反应. 结果表明, 反应存在协同途径和两条自由基途径.

关键词: 热 Diels-Alder 反应, 协同和自由基途径, 过渡态, AM1 方法

乙烯及取代乙烯与环己-1,3-二烯 (CHD) 气相热 Diels-Alder (DA) 反应已成为实验工作者感兴趣的研究课题^[1-5]. 热化学分析^[4] 和选择性与活泼性的关系^[2] 提示羰基乙烯与 CHD 的气相热 DA 反应是协同进行的; 若换成烷基和氰基等取代乙烯, 反应则表现为双自由基机理^[3]. 我们最近的研究表明, 乙烯与 CHD 的热 DA 反应存在两条竞争的途径^[6]. 为了探明这一反应的取代基效应, 本文用 AM1 方法^[7] 对取代乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, CHO 和 CN) 与 CHD 的气相热 DA 加成反应 (给出 endo 型产物) 进行了较详细的研究.

研究过程中, 平衡几何构型用能量梯度法全优化; 过渡态结构用 Sigma 法^[8] 全优化, 并经振动分析验证. 为了便于比较, 协同途径和双自由基途径均用非限制的 Hartree-Fock 计算. 全部计算工作是用 MOPAC 6.0 程序, 在江西师范大学计算中心的 TJ-2230 计算机上完成.

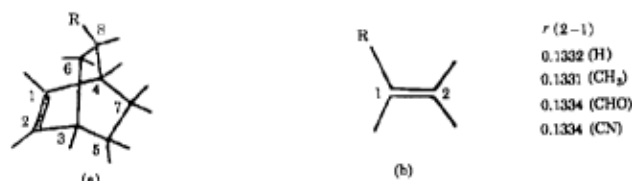


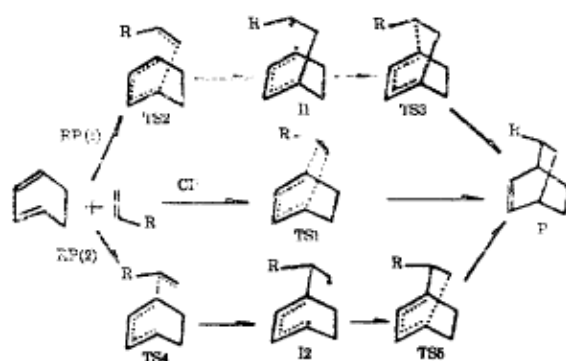
图 1 (a) 过渡态、中间体和产物的原子编号; (b) 反应物 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的几何构型

Fig.1 (a) Atomic numbering of TS, I and P; (b) Geometrical structure of $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (distances: nm)

1 结果及讨论

根据实验推测和我们最近的研究结果, 以及引入取代基 R 的实际, 研究工作按式 (1) 所示的三条途径进行, 其中 CP 为协同途径 (concerted process), RP(1) 和 RP(2) 是两条自由基途径 (radical pathway). 为了讨论的方便起见, 将过渡态、中间体和产物统一进行如图 1(a) 所示的原子编号.

1996-11-04 收到初稿, 1997-01-13 收到修改稿. 联系人: 洪三国. * 江西省自然科学基金资助项目



R=CH₃, CHO and CN

1.1 平衡几何构型

环己-1,3-二烯的计算结果已经报导^[6], 全优化所得 CH₂=CHR 的几何构型参数如图 1(b) 所示; endo 型产物的几何构型参数列在表 1 中. 比较表 1 中的数值发现, 取代基 R 对产物的几何构型影响甚小. 经振动零点能校正后的反应能差 $\Delta E=(E_{\text{产}}-E_{\text{反}})$ 分别为 -100.458(CH₃)、-117.483(CHO) 和 -104.780(CN)kJ·mol⁻¹, 比 -125.557(H)kJ·mol⁻¹ 负值小. 这可能是由于取代基的空间位阻使产物的稳定性下降所致.

表 1 产物和过渡态 TS1 的构型参数 (长度: nm; 角: 度)

Table 1 Geometrical parameters of TS1 and product(P) (distances: nm; angles: degrees)

Parameters	TS1				Product			
	R=H ^[6]	CH ₃	CHO	CN	H ^[6]	CH ₃	CHO	CN
r(5-3)	0.2105	0.2085	0.2045	0.2049	0.1536	0.1535	0.1535	0.1535
r(6-3)	0.1490	0.1489	0.1487	0.1487	0.1536	0.1534	0.1535	0.1535
r(7-4)	0.1490	0.1492	0.1493	0.1493	0.1536	0.1536	0.1535	0.1534
r(8-4)	0.2106	0.2146	0.2185	0.2191	0.1536	0.1542	0.1541	0.1546
∠5-3-2	119.25	96.18	95.12	94.70	107.72	107.47	107.85	107.87
∠6-3-2	119.30	119.47	119.85	119.95	107.72	107.82	107.67	107.61
∠7-4-1	119.30	118.69	118.48	118.30	107.72	107.52	107.85	107.80
∠8-4-1	119.25	98.78	99.31	99.52	107.72	108.62	107.92	107.92
∠5-3-2-1	65.76	64.65	64.86	65.00	57.79	58.10	57.93	57.99
∠6-3-2-1	-36.47	-36.00	-34.42	-33.93	-57.80	-57.92	-57.93	-57.84
∠7-4-1-2	36.59	38.17	38.68	38.64	57.80	58.03	57.70	57.55
∠8-4-1-2	-65.72	-66.44	-66.41	-66.42	-57.79	-57.80	-58.04	-57.94

1.2 协同途径

式 (1) 中的途径 CP(concerted process) 是 C₅ 与 C₃ 和 C₈ 与 C₄ 同时成键的协同机理. 通过选择两个主反应坐标 (r(5-3) 和 r(8-4)), 极小能量途径法搜寻得到了不同取代基下三个过渡态 TS1 的初始几何构型, 用 Sigma 法作全优化计算, 得到过渡态 TS1(CH₃)、TS1(CHO) 和 TS1(CN) 的几何构型参数也列在表 1 中. 仔细分析构型参数可知, 引入取代基 R 后, TS1 的 r(5-3) 和 r(8-4) 不再相等了, 原先同步方式被破坏, 变成了不同步的协同过程 (asynchronous CP).

对各 TS1 作振动分析计算, 它们的力常数矩阵的本征值中均有且仅有一个负本征值. 因此, 可以认为 Sigma 法全优化所得的三个 TS1 是可靠的. 经振动零点能校正后的活化能列在表 2 中. R=CH₃ 时, 反应活化能的计算值与实验值较接近, 而 R 为 CHO 和 CN 时, 两者相差较大.

表 2 反应的活化能值 (kJ·mol⁻¹)
Table 2 Activation energies of reaction (kJ·mol⁻¹)

	R=H	CH ₃	CHO	CN
Expt	108.8 ^[1]	110.8 ^[2]	84.1 ^[4]	89.5 ^[3]
CP	113.570 ^[6]	125.290	123.148	120.729
RP(1)	78.496(27.324) ^[6]	79.262(35.740)	75.320(30.493)	72.249(31.790)
RP(2)		98.387(24.819)	95.257(25.836)	93.127(23.192)

* Values in the round brackets are the activation energies of second step of diradical pathways.

表 3 途径 RP(1) 的 TS2、I1 和 TS3 的构型参数 (长度: nm; 角: 度)
Table 3 Geometrical parameters of TS2, TS3 and I1 (distances: nm; angles: degrees)

Parameters	TS2			I1			TS3		
	CH ₃	CHO	CN	CH ₃	CHO	CN	CH ₃	CHO	CN
r(5-3)	0.1998	0.1986	0.2004	0.1533	0.1533	0.1531	0.1539	0.1540	0.1539
r(6-3)	0.1493	0.1494	0.1493	0.1524	0.1523	0.1524	0.1527	0.1526	0.1527
r(7-4)	0.1477	0.1477	0.1477	0.1474	0.1473	0.1476	0.1485	0.1485	0.1486
r(8-4)	0.3741	0.3708	0.3731	0.3595	0.3644	0.3624	0.2301	0.2303	0.2275
∠5-3-2	104.50	105.11	104.88	111.19	111.05	111.86	108.77	108.65	108.57
∠6-3-2	118.51	118.40	118.54	112.10	112.75	112.96	109.80	110.04	110.02
∠7-4-1	121.75	121.97	121.94	121.59	121.95	121.10	119.52	119.23	118.96
∠8-4-1	77.21	76.71	76.86	72.56	72.67	73.80	93.36	94.41	94.63
∠5-3-2-1	106.07	105.50	105.93	101.45	103.86	102.84	69.74	69.62	69.47
∠6-3-2-1	-12.56	-13.67	-13.01	-26.29	-24.92	-25.24	-50.68	-50.94	-51.06
∠7-4-1-2	4.68	3.76	3.60	3.94	2.75	5.35	35.93	36.00	37.04
∠8-4-1-2	-47.66	-48.26	-47.99	-50.67	-49.51	-49.14	-57.64	-57.09	-57.23

1.3 自由基途径 (radical pathway)

式 (1) 中的途径 RP(1) 和 RP(2) 都是双自由基历程. 沿着途径 RP(1), 反应物 (CHD 和 CH₂=CHR) 经过过渡态 TS2 得到中间体 I1; 然后从中间体 I1 出发, 经过过渡态 TS3 得到产物 P. 循途径 RP(2), 反应物先经过过渡态 TS4 达到 I2, 随后 I2 经过过渡态 TS5 也得到产物 P. 全优化计算所得 I1、TS2 和 TS3 的几何构型参数列在表 3 中; 各 TS4、I2 和 TS5 的几何构型参数则列在表 4 中. 分析表 3 和表 4 中的构型参数可以了解到, 基团 R 对 TS2、I1、TS3、TS4、I2 和 TS5 的成环部分的影响甚小. 两条途径 RP(1) 和 RP(2) 的第一步和第二步的活化能列在表 2 中, 其中第二步的活化能为圆括号内值. 从活化能的大小来看, 无论是途径 RP(1) 还是途径 RP(2), 当取代基 R 为 CH₃、CHO 和 CN 时, 速度控制步骤均为第一步, 即 Re(反应物)→I1(RP(1)) 和 Re→I2(RP(2)). 与 R=H 时相比较, 给电子的 CH₃ 使 RP(1) 速控步骤的活化能升高; 吸电子的 CHO 和 CN 则使其下降. 至于反应途径 RP(2), 无论是引入给电子的 CH₃

还是吸电子的 CHO 和 CN, 其速控步骤的活化能均比 R=H 时有所升高, 这种因取代基 R 所处的空间位置不同而造成的对不同途径速控步骤活化能影响的差异, 表明 R 的空间效应大于其给或吸电子作用对过渡态的影响, 比较三条途径的活化能可知, CHD 与 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的气相热 DA 反应存在三条竞争的反应途径, 在实验温度 (500 °C 左右) 下, 三条途径均可发生反应, 只是沿 RP(1) 进行反应更容易一些, 因为其速控步骤的活化能最小。

2 结论

UHF/AM1 法研究, 可得出以下几点结论。

(1) $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 与环己-1,3-二烯的气相热 Diels-Alder 反应存在三条竞争的途径, 在反应温度下三者均可发生反应, 只是 RP(1) 更容易进行些。

(2) 对于具有最低活化能的 RP(1) 而言, R 为给电子基时, 活化能上升; R 为吸电子基时, 活化能下降。

(3) 对于 CP 和 RP(2) 两条途径, R 基团的空间效应对活化能的影响大于其给、吸电子作用。

表 4 TS4、I2 和 TS5 的几何构型参数 (长度: nm; 角: 度)

Table 4 Geometrical parameters of TS4, TS5 and I2 (distances: nm; angles: degrees)

Parameters	TS4			I2			TS5		
	CH ₃	CHO	CN	CH ₃	CHO	CN	CH ₃	CHO	CN
r(5-3)	0.3690	0.3647	0.3636	0.3531	0.3520	0.3510	0.2334	0.2384	0.2375
r(6-3)	0.1477	0.1477	0.1477	0.1475	0.1475	0.1476	0.1482	0.1481	0.1481
r(7-4)	0.1495	0.1496	0.1495	0.1524	0.1525	0.1523	0.1526	0.1526	0.1525
r(8-4)	0.1980	0.1970	0.2001	0.1537	0.1536	0.1545	0.1547	0.1548	0.1553
∠5-3-2	78.04	76.16	76.12	72.19	71.76	72.61	90.12	89.73	90.01
∠6-3-2	121.73	121.78	121.63	121.30	121.37	121.25	120.46	120.88	120.65
∠7-4-1	117.96	117.84	117.67	111.90	111.63	112.12	109.73	109.90	109.81
∠8-4-1	106.33	105.56	105.72	111.91	111.40	111.02	109.32	109.32	109.45
∠5-3-2-1	46.28	50.26	50.29	50.79	49.99	50.33	57.96	58.07	58.13
∠6-3-2-1	3.81	5.57	5.05	4.90	1.47	3.58	-32.22	-30.59	-30.79
∠7-4-1-2	13.57	15.55	16.02	26.05	25.52	24.73	49.38	49.13	49.23
∠8-4-1-2	-106.31	-102.94	-102.95	-100.52	-100.91	-100.78	-71.06	-71.55	-71.31

致谢: 北京师范大学化学系刘若庄、傅孝愿教授对本文的完成提供了建设性意见, 南京理工大学肖鹤鸣教授提供了 MOPAC 6.0 程序, 谨向他们表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 Huybrechts G, Rigaux D, Vankeerberhen J, Mele B V. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1980, 12:251
- 2 Mele B V, Huybrechts G. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1989, 21:967
- 3 Mele B V, Huybrechts G. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1987, 19:363

- 4 Mele B V, Tybaterit C, Huybrechts G. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1987, 19:1063
- 5 Huybrechts G, Mele B V. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1994, 26:333
- 6 洪三国, 李永红, 王 珪. 高等学校化学学报, 1996, 17(8): 1277
- 7 Dewar M J S, Zoebish E G, Healy E F, Stewart J J P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107:3902
- 8 Komerniki A K, McIver J W. *Chem. Phys. Lett.*, 1971, 10:303

AM1 Method Study on the Thermal Diels-Alder Reaction of Cyclohexadiene and $\text{CH}_2=\text{CHR}$

Li Yonghong Peng Yiyuan Wang Shen Hong Sanguo

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

Abstract AM1 molecular orbital method using the unrestricted Hartree-Fock (UHF) calculations has been applied to investigate the thermal Diels-Alder reaction of cyclohexadiene and $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, CHO and CN). The results obtained indicate that these thermal Diels-Alder reactions may occur through the concerted pathway and also two radical pathways.

Keywords: Thermal Diels-Alder reaction, Concerted and radical pathways, Transition state, AM1 method

《中国科学技术专家传略·化学卷2》问世

继《中国科学技术专家传略·化学卷1》之后,化学卷2现已出版.该书是中国科协组织编纂的一部以介绍中国近现代科技人物为主线,反映中国科技发展史的文献性系列丛书之一.该书收录了自1911年至1920年出生的39位知名化学家的传略,其中多位是至今仍工作在第一线的院士,书中概述了他们多年的贡献与经验.

《中国科学技术专家传略》编辑部的地址在北京三里河路56号,邮编:100045,电话:68522457或68597465.

欲购书者,请与上述单位联系,每册定价40元.