

# 锆苯与亲二烯体的 Diels-Alder 反应的理论研究

王 岩<sup>1</sup>, 曾小兰<sup>1</sup>, 方德彩<sup>2</sup>

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

**摘要** 采用密度泛函理论方法在 B3LYP/6-311G(*d,p*)水平上研究了锆苯与一些亲二烯体的 Diels-Alder 反应的微观机理和势能剖面, 考察了取代基和苯溶剂对反应势能剖面的影响, 探讨了杂 Diels-Alder 反应中区域选择性的起源. 计算结果表明, 所研究反应均以协同的方式进行. 亲二烯体分子碳原子上的苯基取代基对杂 Diels-Alder 反应中 2 个新键形成的非同步性和活化能垒的影响与最终产物中苯基和锆原子间的相对位置有关, 锆苯分子中锆原子上的  $\text{CCl}_3$  取代基在热力学和动力学上均有利于反应的进行. 苯溶剂对所研究反应的势能剖面影响较小. 实验观察到的杂 Diels-Alder 反应的区域选择性由动力学因素所控制.

**关键词** 锆苯; 亲二烯体; 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(2010)01-0106-06

碳环状芳香化合物是一类重要的有机物, 其结构和性质是有机化学的重要研究内容. 与碳同处在第 14 族的硅和锆参与形成的芳香化合物也引起了化学工作者的关注. 多年来, 关于硅芳香化合物的实验和理论研究已有大量报道<sup>[1-7]</sup>, 而有关锆芳香化合物的研究报道却较少. Märkl 等<sup>[8]</sup>利用俘获实验间接证实了 1,4-二特丁基锆苯的存在, 随后, 他们又研究了 1,4-二烷基锆苯的光谱性质<sup>[9]</sup>. 最近, Tokitoh 等<sup>[10]</sup>利用动力学稳定化作用得到稳定的锆苯衍生物, 并且研究了其单晶结构及参与的各种反应, 结果表明, 取代的锆苯在  $\text{C}_6\text{D}_6$  溶剂中与苯乙炔或苯乙烯可以发生杂 Diels-Alder 反应但只形成苯基与锆原子上的取代基处于间位的产物. 迄今, 有关锆苯与烯炔和炔炔的 Diels-Alder 反应的理论研究尚未见报道. 本文采用密度泛函理论(DFT)方法研究了锆苯与一些亲二烯体的两类可能的 Diels-Alder 反应的微观机理和势能剖面, 并对反应的取代基效应、溶剂效应及杂 Diels-Alder 反应中区域选择性的起源进行了分析, 所得结果对于了解锆苯的结构、性质和反应性具有一定的参考价值.

## 1 计算方法

大量文献报道表明, DFT 中的 B3LYP 方法对于微观反应机理的研究具有良好的可信性<sup>[11-14]</sup>. 本文采用 B3LYP 方法, 在 6-311G(*d,p*)水平上对所研究反应的反应物、过渡态和产物的几何构型进行了全优化, 得到了各反应的活化能垒和反应热. 同时在该水平上计算了振动频率, 确认所得到的构型为无虚频的能量极小值点或具有一个虚频的过渡态. 根据过渡态的虚振动模式判断它们位于正确的反应途径上, 对部分过渡态进行了内禀反应坐标(IRC)计算以进一步确认它们与反应物和产物的正确连接. 为了模拟真实的反应条件, 采用极化连续反应场(PCM)模型<sup>[15]</sup>, 以苯( $\text{C}_6\text{H}_6$ , 介电常数为 2.247)为溶剂在气相优化构型的基础上进行了 B3LYP-SCRF/6-311G(*d,p*)//B3LYP/6-311G(*d,p*)单点能量计算(加入零点能校正). 上述计算均采用 Gaussian 03 程序<sup>[16]</sup>完成.

使用 Bader<sup>[17]</sup>的 AIM(Atoms in molecules)理论研究了过渡态与反应有关的一些键的特征. 选取 B3LYP/6-311G(*d,p*)波函数, 用 AIM 2000 程序<sup>[18]</sup>进行分子的电子密度拓扑分析.

收稿日期: 2009-03-17.

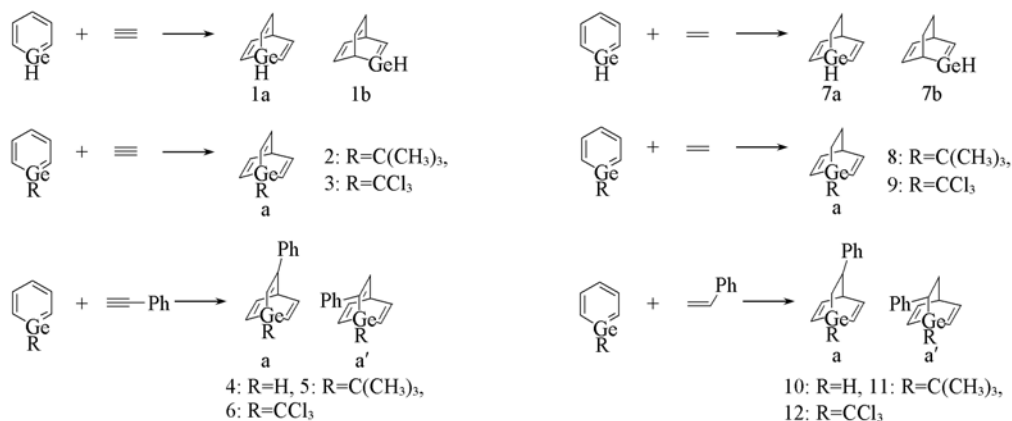
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20773016)和河南省基础与前沿技术研究计划项目(批准号: 092300410207)资助.

联系人简介: 王 岩, 男, 博士, 副教授, 主要从事计算化学研究. E-mail: wangyanxyc@163.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应机理与过渡态的几何构型

从锆苯与亲二烯体的反应式(Scheme 1)可以看出, 本文所研究的杂 Diels-Alder 反应及全碳 Diels-Alder 反应共有 20 个. 为了方便, 用符号  $Nx[x = a(a'), b]$  表示这些反应, 其中的  $N$  表示反应序数,  $a(a')$  表示杂 Diels-Alder 反应,  $b$  表示相对应的全碳 Diels-Alder 反应, 这些反应中的过渡态和产物分别用  $TSNx$  及  $PNx$  表示.



Scheme 1 Diels-Alder reactions between germabenzenes and dienophiles

采用 B3LYP 方法在 6-31G( $d$ ), 6-311G( $d,p$ ) 及 6-311 + + G( $d,p$ )3 种不同基组水平对 Scheme 1 中的反应 1a 和 7a 的微观机理和势能剖面进行了全优化计算. 从几何构型上看, 2 个反应中每个驻点在 3 种不同水平下计算得到的结构参数彼此都非常接近. 从能量上看, 基组从 6-31G( $d$ ) 增大到 6-311G( $d,p$ ) 引起的同一反应的活化能垒的改变大约为 20 kJ/mol, 反应热的改变更达到将近 34 kJ/mol; 而当基组从 6-311G( $d,p$ ) 进一步增大到 6-311 + + G( $d,p$ ) 所引起的活化能垒和反应热的改变均不超过 4 kJ/mol. 因此, 本文采用 B3LYP/6-311G( $d,p$ ) 方法进行气相中的全优化计算. 采用 PCM 模型及 B3LYP-SCRF/6-311G( $d,p$ ) 方法以苯为溶剂对反应 1a 和 7a 进行了全优化计算, 结果表明, 所得的活化能垒和反应热与在气相所优化几何构型基础上进行的 B3LYP-SCRF/6-311G( $d,p$ )/B3LYP/6-311G( $d,p$ ) 单点能量计算(加入零点能校正)的相应结果的差别均小于 1 kJ/mol, 因此, 本文在研究苯溶剂的影响时, 只进行苯溶剂中的 B3LYP-SCRF/6-311G( $d,p$ )/B3LYP/6-311G( $d,p$ ) 单点能量计算. 除非特别指明, 以下的结果与讨论都是基于 6-311G( $d,p$ ) 基组.

几何构型优化结果表明, 对所研究的每一个反应, 除了反应物和产物外, 只能优化出一个连接反应物和产物的过渡态, 没有发现稳定的中间体和络合物, 这说明这些反应均以协同的方式进行, 但 2 个新键的形成一般是非同步的. 由于产物中 2 个新形成键的键长受取代基的种类和位置的影响相对较小, 同时考虑到所研究反应之间的相似性, 图 1 只给出了部分过渡态的分子结构示意图及与反应有关的 4 个原子的原子编号(各过渡态中这 4 个原子的编号类似), 所有过渡态中 2 个新形成键[C1—C4 和 C2—C(Ge)3]的键长列于表 1.

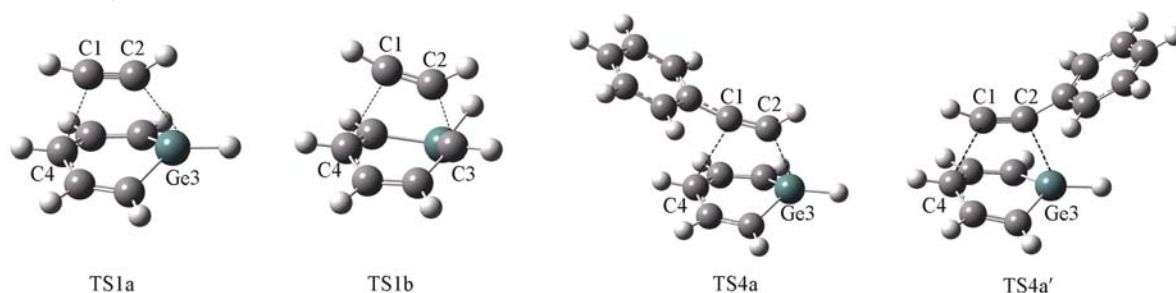


Fig. 1 Molecular structures and atomic numbering system of transition states



应炔烃参与反应中的小, 这也都与表 1 的结果一致.

### 2.3 反应的活化能垒和反应热

以 2 反应物总能量之和作为能量零点计算得到了各反应势能剖面上过渡态和产物的相对能量, 即反应的活化能垒( $E_a$ )和反应热( $E_r$ ). 表 3 列出了 20 个反应的  $E_a$  及  $E_r$  的数值. 可以看出, 无论是在热力学还是在动力学上, 所研究反应在苯溶剂中进行时均比在气相中进行要困难一些, 但两种情况的  $E_a$  及  $E_r$  的差别都较小(最大不超过 7 kJ/mol), 这说明弱极性的苯溶剂对这些反应的反应物、过渡态和产物稳定性的影响相差不大. 为方便, 以下的讨论均采用气相中的结果.

**Table 3** Activation barriers  $E_a$  (kJ/mol) and reaction energies  $E_r$  (kJ/mol) for the studied reactions

Reaction	$E_a$	$E_r$	Reaction	$E_a$	$E_r$
1a	76.61(79.96)*	-90.21(-84.10)	7a	68.66(70.67)	-40.63(-37.24)
1b	189.83(194.35)	18.54(23.64)	7b	189.95(192.72)	71.13(74.10)
2a	75.69(79.66)	-92.42(-86.02)	8a	69.12(71.38)	-41.63(-38.07)
3a	63.01(66.19)	-108.49(-103.55)	9a	54.31(55.48)	-62.51(-60.71)
4a	71.88(75.77)	-72.43(-67.20)	10a	66.44(69.37)	-12.80(-8.62)
4a'	96.57(100.21)	-74.68(-69.83)	10a'	88.03(90.75)	-16.82(-12.80)
5a	70.75(75.06)	-75.10(-69.58)	11a	66.19(69.66)	-14.06(-9.62)
5a'	97.99(102.51)	-71.38(-65.35)	11a'	89.62(93.55)	-17.36(-12.30)
6a	54.94(58.24)	-90.83(-86.82)	12a	48.16(50.50)	-34.35(-31.55)
6a'	89.54(93.68)	-86.94(-82.51)	12a'	78.62(80.67)	-34.10(-31.63)

\* The data in parentheses are for B3LYP-SCRF/6-311G(*d, p*)/B3LYP/6-311G(*d, p*) single-point calculations.

从表 3 可以看出, 所有的杂 Diels-Alder 反应均为放热反应, 而 2 个全碳 Diels-Alder 反应 1b 和 7b 为吸热反应, 其  $E_r$  比 2 个相应的杂 Diels-Alder 反应 1a 和 7a 分别高大约 110 kJ/mol. 另外, 反应 1b 和 7b 的  $E_a$  比反应 1a 和 7a 的分别高大约 120 kJ/mol, 这说明形成一个 C—Ge 键的杂 Diels-Alder 反应 1a 和 7a 在热力学和动力学上都远比相应的全碳 Diels-Alder 反应 1b 和 7b 有利, 这与实验上只观察到杂 Diels-Alder 产物的结果完全一致. 由于两类 Diels-Alder 反应的  $E_a$  和  $E_r$  的差别很大, 我们只研究了取代基对杂 Diels-Alder 反应的影响.

把反应 2a, 5a, 5a', 8a, 11a 或 11a' 的  $E_a$  和  $E_r$  分别与反应 1a, 4a, 4a', 7a, 10a 或 10a' 进行比较可以看出, 不论亲二烯体是炔烃还是烯烃, Ge 原子上具有弱给电子性质的 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 取代基对杂 Diels-Alder 反应的势能剖面的影响很小( $E_a$  和  $E_r$  的改变均不超过 4 kJ/mol); 而把反应 3a, 6a, 6a', 9a, 12a 或 12a' 的  $E_a$  和  $E_r$  分别与反应 1a, 4a, 4a', 7a, 10a 或 10a' 进行比较可以看出, Ge 原子上作为强吸电子基团的 CCl<sub>3</sub> 取代基能明显降低反应的  $E_a$  和  $E_r$ , 从而在热力学和动力学上均有利于反应的进行.

从表 3 还可以看出, 用苯基取代乙炔或乙烯分子中的一个氢原子对反应的  $E_a$  和  $E_r$  的影响不尽相同. 苯基的取代对杂 Diels-Alder 反应  $E_a$  的影响与最终产物中苯基与 Ge 原子上的基团 R [R 为 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 或 CCl<sub>3</sub>] 之间的相对位置有关. 若苯基与 R 相互处于间位, 例如对反应 4a 和 5a 等, 苯基的取代使  $E_a$  有少许的降低( $E_a$  的降低值在 2~8 kJ/mol 之间); 但当二者相互处于邻位时, 例如对反应 4a' 和 5a' 等, 苯基的取代使  $E_a$  明显升高( $E_a$  的升高值在 19~26 kJ/mol 之间). 从热力学上来看, 无论亲二烯体是炔烃还是烯烃, 也不论 Ge 原子上的基团 R 为 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 还是 CCl<sub>3</sub>, 苯基的取代总是使反应的  $E_r$  明显升高( $E_r$  的升高值在 16~28 kJ/mol 之间), 或者说在热力学上使反应变得不利. 把产物 P4a 和 P4a' 中两个新形成键的键长与产物 P1a 进行比较可以发现, P4a 的 C—C 单键的键长比 P1a 长 0.0013 nm, 而 Ge—C 单键的键长只比产物 P1a 的短 0.0005 nm; 产物 P4a' 的 Ge—C 单键的键长比 P1a 长 0.0018 nm, 而所形成的 C—C 单键的键长只比产物 P1a 的短 0.0004 nm. 即, 苯基的取代使得产物中与其相连的新形成键的键长明显增加, 对其它反应也可得到类似的结果. 因此, 我们推测苯基的取代使反应在热力学上变得不利很可能是由于其空间位阻效应造成的.

当杂 Diels-Alder 反应中的亲二烯体为非取代的乙炔或乙烯时, 可能的产物只有一种; 而当亲二烯体为苯乙炔或苯乙烯时, 则在理论上有两种可能的产物. 实验研究发现, 取代的锗苯与苯乙炔及苯乙烯之间的杂 Diels-Alder 反应表现出完全的区域选择性, 即只生成苯基与 Ge 原子上的取代基相互处于

间位的产物,而没有发现二者相互处于邻位的产物.把反应 4a, 5a, 6a, 10a, 11a 或 12a 分别与反应 4a', 5a', 6a', 10a', 11a' 或 12a' 进行比较可以看出,两类反应的活化能垒的差别即动力学上的差别远大于它们在热力学上的差别,即实验观察到的杂 Diels-Alder 反应的区域选择性由动力学因素所决定.与上面所研究的各过渡态的几何构型进行对比可以发现,当亲二烯体具有不对称的结构时,非同步性较大的反应具有相对较低的活化能垒.文献[19,20]对 Diels-Alder 反应的研究中也得到了类似的结果.

将表 3 中后 9 个杂 Diels-Alder 反应的  $E_a$  和  $E_i$  分别与前 9 个进行比较看出,炔烃的杂 Diels-Alder 反应与相应炔烃的杂 Diels-Alder 反应在热力学上的差别远大于它们在动力学上的差别.前者的  $E_a$  虽然比后者低,但差别一般不超过 10 kJ/mol; 而前者的  $E_i$  远高于后者,差别在 46 ~ 61 kJ/mol 之间.我们认为,这可能是由于  $C \equiv C$  与  $C = C$  的键能差别(大约 225 kJ/mol)远小于  $C = C$  双键与  $C - C$  单键之间的键能差别(大约 266 kJ/mol).

我们曾研究了硅苯与一些亲二烯体的 Diels-Alder 反应的反应机理和势能剖面<sup>[21]</sup>,与本文的研究结果对比可以发现,锆苯和硅苯分别作为(杂)二烯烃的两类反应的共同点是:杂 Diels-Alder 反应在热力学和动力学上都远比相应的全碳 Diels-Alder 反应有利,两类反应中的取代基效应和溶剂效应也非常相似.但锆苯和硅苯的反应性存在一定差异.从热力学上来看,锆苯参与的所有杂 Diels-Alder 反应都不如硅苯的相应反应有利,因前者放热比后者少 11 ~ 21 kJ/mol.从动力学上来看,情况较为复杂,对于 Scheme 1 中的杂 Diels-Alder 反应 a,前者都不如后者有利,因前者的活化能垒比后者高 6 ~ 18 kJ/mol; 对于 Scheme 1 中的杂 Diels-Alder 反应 a',前者的活化能垒有些比后者高,另一些却比后者低,但差别都不超过 4 kJ/mol.由于实验上只观察到类似于 a 的反应,因此可以得出结论,锆苯与亲二烯体的实际杂 Diels-Alder 反应在热力学和动力学上均不如硅苯的相应反应有利,或者说,锆苯作为杂二烯烃的反应性低于硅苯.

### 3 结 论

本文用 B3LYP/6-311G(d,p) 方法研究了锆苯与一些亲二烯体的 Diels-Alder 反应的微观机理和势能剖面.结果表明:(1) 所有反应中 2 个新键的形成均以协同的方式进行;(2) 形成一个 C—Ge 键的杂 Diels-Alder 反应在热力学和动力学上都远比相应的全碳 Diels-Alder 反应容易进行;(3) 用苯基取代乙炔或乙烯分子中的一个氢原子使杂 Diels-Alder 反应在热力学上变得不利;(4) Ge 原子上的  $CCl_3$  取代基在热力学和动力学上均有利于杂 Diels-Alder 反应的进行,而  $C(CH_3)_3$  取代基对反应势能剖面的影响很小;(5) 炔烃参与的杂 Diels-Alder 反应在热力学上远不如相应炔烃的反应有利;(6) 苯溶剂对反应势能剖面的影响较小.

### 参 考 文 献

- [1] Barton T. J., Burns G. T. J. Am. Chem. Soc. [J], 1978, **100**: 5246—5246
- [2] Schlegel H. B., Coleman B., Jones M. J. Am. Chem. Soc. [J], 1978, **100**: 6499—6501
- [3] Chandrasekhar J., Schleyer P. R., Baumgaertner R. O., *et al.* J. Org. Chem. [J], 1983, **48**: 3453—3457
- [4] Wakita K., Tokitoh N., Okazaki R., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 5648—5649
- [5] Wakita K., Tokitoh N., Okazaki R., *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2000, **39**: 634—636
- [6] Tokitoh N. Acc. Chem. Res. [J], 2004, **37**: 86—94
- [7] Santos J. C., Fuentealba P. Chem. Phys. Lett. [J], 2007, **443**: 439—442
- [8] Märkl G., Rudnick D. Tetrahedron Lett. [J], 1980, **21**: 1405—1408
- [9] Märkl G., Rudnick D., Schulz R. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J], 1982, **21**: 221—221
- [10] Nakata N., Takeda N., Tokitoh N. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 6914—6920
- [11] Domingo L. R., Chamorro E., Pérez P. J. Phys. Chem. A [J], 2008, **112**: 4046—4053
- [12] Lefe R. G., Houk K. N. J. Org. Chem. [J], 2008, **73**: 2679—2686
- [13] ZHANG Cheng-Hua(张成华), XUE Ying(薛英), GUO Yong(郭勇), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2008, **29**(12): 2354—2359
- [14] WANG Yan(王岩), FANG De-Cai(方德彩), LIU Ruo-Zhuang(刘若庄). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J],

2008, **29**(5): 1005—1010

- [15] Cancas M. T., Mennucci V., Tomasi J. . J. Chem. Phys. [J], 1997, **107**: 3032—3041
- [16] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.* Gaussian 03, Revision B.02[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- [17] Bader R. F. W. . Chem. Rev. [J], 1991, **91**: 893—928
- [18] Biegler-Konig F., Schonbohm J. . J. Comput. Chem. [J], 2002, **23**: 1489—1494
- [19] Garcia J. I., Martinez-Merino V., Mayoral J. A., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 2415—2420
- [20] Wang H. M., Wang Y., Han K. L., *et al.* J. Org. Chem. [J], 2005, **70**: 4910—4917
- [21] WANG Yan(王岩), ZENG Xiao-Lan(曾小兰), WANG Ling(汪玲). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 2009, **25**(2): 371—376

## Theoretical Study on the Diels-Alder Reactions Between Germabenzenes and Dienophiles

WANG Yan<sup>1\*</sup>, ZENG Xiao-Lan<sup>1</sup>, FANG De-Cai<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China;

2. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract** Density functional theory(DFT) calculations, at the B3LYP/6-311G(*d,p*) level of theory, were performed to study the reaction mechanism and potential energy surface of the Diels-Alder reactions between germabenzenes and some dienophiles. The influences of substituents and benzene as a solvent on the potential energy surface of the hetero-Diels-Alder reactions were investigated and the origin of regioselectivity in the hetero-Diels-Alder reactions was explored. Our calculation results show that all of studied reactions proceed in a concerted way. The influences of phenyl at C atom of dienophiles on the asynchronicity in the bond-formation process and activation barrier of reaction are closely related to the relative position of phenyl with respect to Ge atom in products. The CCl<sub>3</sub> group at Ge atom of germabenzene molecule is in favor of process of the hetero-Diels-Alder reactions and solvent effect is not crucial for the potential energy surfaces of the studied reactions. The present calculations reproduce the regioselectivity observed experimentally in hetero-Diels-Alder reactions, which indicates that the kinetic factor controls the reaction proceeding.

**Keywords** Germabenzene; Dienophile; Diels-Alder reaction; Reaction mechanism; Density functional theory

(Ed. : Y, I)