

Se-CO-H₂O 体系生成 H₂Se 的反应机理研究

李 静, 瞿永泉, 韩克利, 陆世维, 何国钟

(中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

摘要 采用密度泛函理论中的 B3LYP/6-31G** 方法研究了在三乙胺存在下, 从 Se-CO-H₂O 体系中制备 H₂Se 的详细机理. 溶剂效应采用(CPCM)模式, 在相同的方法与基组条件下模拟了该反应. 计算结果表明, 在四氢呋喃溶液中, 反应通过三个能垒(分别是 45.4, 8.4 和 119.9 kJ/mol)的过渡态. 中间产物[(HOOCSe⁻) · (Base · H⁺)]的稳定性与产物接近, 可以和 HSe 的铵盐共存, 而且, 按照理论计算的结果, 这种物质可以作为还原剂.

关键词 硒化氢; 三乙胺; CPCM; 溶剂效应; 四氢呋喃

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)04-0708-03

CO 作为一种还原剂已经被广泛地应用于有机合成中. 目前, 人们对发展低温下水气变换反应的催化活化, 特别是利用 CO 和水体系来建立一种方便的均匀加氢体系产生了极大的兴趣. Sonoda 等^[1]对硒催化的各种化合物和一氧化碳的羰基化反应进行了研究, 发现在叔胺存在的温和条件下, 金属硒很容易被水和一氧化碳还原为 H₂Se^[2]:



Sonoda 等^[1]通过类似的实验, 已将硝基化合物用不同的碱还原为胺. 在碱的存在下, 通过 Se-CO-H₂O 体系可以把腈还原为相应的硒胺. Nishiyama 等^[2]的研究表明, 硒化氢的铵盐([HSe⁻] · [Base · H⁺])可以作为一种出色的反应物把硒官能团引入有机分子. Se-CO-H₂O 体系也成功地应用到还原酮、醛和二硫化物、二硒化物以及各种 α, β 不饱和羰基化合物的烯炔链接的选择性还原反应中. Sonoda 等^[1]提出, 该反应是经过一个羰基硒化物及其水解反应制得 H₂Se:



但是这个反应的严格机理目前尚不清楚. 迄今, 尚无利用量子化学方法对该反应进行理论预测的报道.

本文利用密度泛函理论模拟三乙胺存在下反应(2)在气相以及液相(THF)中所发生的反应. 提出了较为合理的反应路径. 为了简化反应, 用三甲胺代替三乙胺.

1 计算方法

采用 Gaussian 98 软件包的密度泛函(DFT)的方法^[3]. 在 B3LYP/6-31G** 理论水平下寻找过渡态和反应势能面上的各个稳定点的几何结构. 内禀反应坐标(IRC)证明反应通道连接相关的反应物和产物. 通过零点振动能校正能量. 利用 CPCM 方法研究机理的溶剂效应.

2 结果与讨论

在 Sonoda 等^[4]早期的实验研究中, 羰基硒是由 CO 和 Se 在碱的存在下采用温和条件制得的. 本文的计算从羰基硒和水在三甲胺存在下的相互作用开始. 水中氢的迁移可以在迁移到 Se 原子和迁移到

收稿日期: 2005-04-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20373071)资助.

联系人简介: 韩克利(1963 年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事分子反应动力学研究. E-mail: kllhan@dicp.ac.cn

羰基硒的氧原子两种情况下变化. 很明显, 如果氢原子迁移到氧原子, 将不能产生预期产物. 因此, 氢原子应该迁移到 Se 原子上.

2.1 气相反应中的机理

反应路径中所有被优化的结构列于图 1.

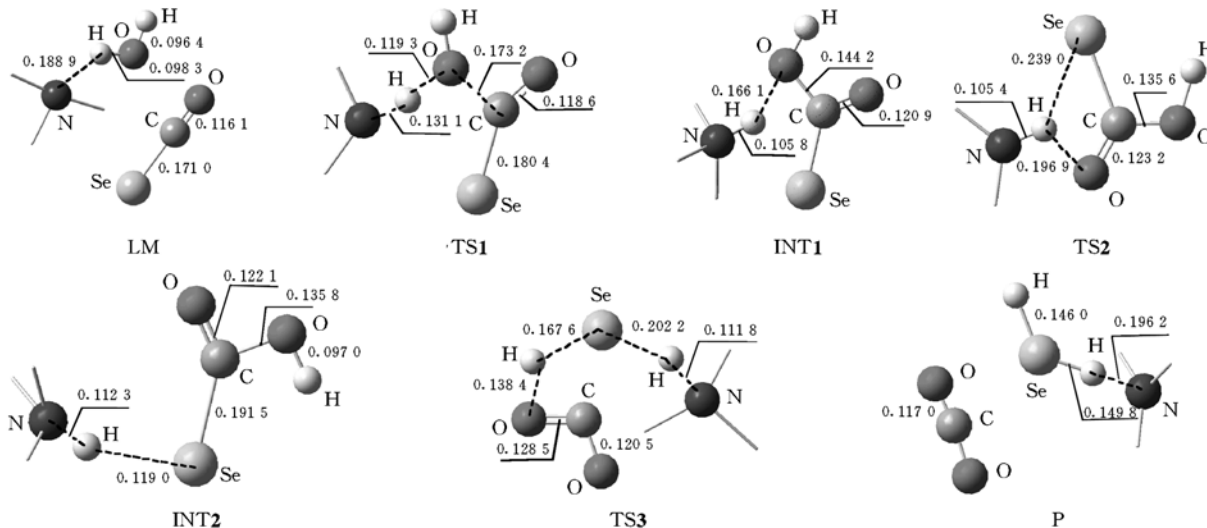


Fig. 1 The structures along the stepwise pathway of the reaction optimized by B3LYP/6-31G** (bond length in nm)

反应开始时, 在水分子和三甲胺之间存在一个微弱的氢键, 从而形成中间体 LM, 它的能量比反应物低 44.4 kJ/mol. 其 N...H 键长为 0.190 nm, 而 O—H 键长为 0.098 3 nm, 比另一个 O—H 键长约 0.002 nm. 在过渡态 TS1 中, 水分子的氧原子和羰基硒上的碳原子形成 O—C 键, 而氧原子上的氢原子也被转移到三甲胺的 N 原子上. 气相中这个过程的能垒为 59.4 kJ/mol. 当氢原子完全被转移时, 释放出相当大的能量 (10.1 kJ/mol), 生成了中间物 INT1. 中间物 INT1 为季铵盐, 它的 N—H 键键长为 0.106 nm, O...H 键键长为 0.166 nm. IRC 计算结果表明, 过渡态 TS1 连接两端的物质为 LM 和 INT1. INT1 经由过渡态 TS2 (相对能量为 36.4 kJ/mol) 生成更为稳定的结构 INT2 (相对能量为 53.1 kJ/mol). 另一个氢原子从氧原子上解离出来形成一个新的 Se—H 键, 这步反应需要经历一个能垒为 111.7 kJ/mol 的过渡态 TS3, 最后生成产物 P. 当氢原子完全转移到硒原子上后, CO₂ 分子被释放出来, 同时形成由三甲胺稳定了的硒化氢. O—C—O 的键角从 INT2 中的 118.3°, TS3 中的 133.8° 增加至产物 P 中的 176.8°, 表明 CO₂ 已经生成. 反应路径中相对于反应物的各个结构的相对能垒示于图 2.

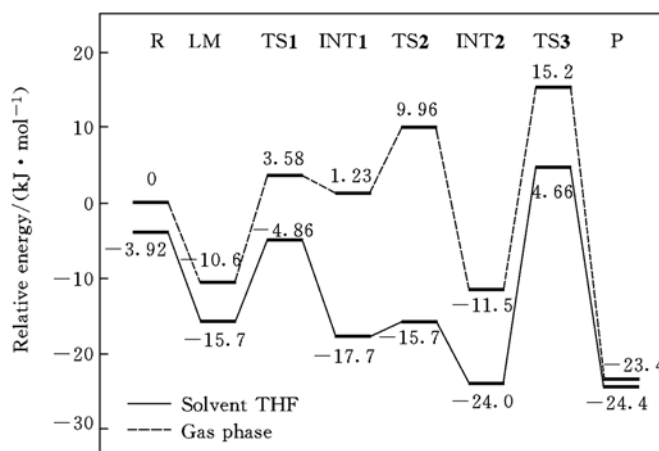


Fig. 2 Profile of energy for the mechanism of the reaction in gas phase and in THF using CPCM model

Relative energies are presented with respect to reactants in the gas phase.

选择四氢呋喃(THF)为溶剂研究了溶剂效应对反应能量的影响. 所有的过渡态和稳定点在 THF ($\epsilon = 7.58$) 中被再优化. 溶剂中相对能量的理论结果见图 2. 可以看到, 在溶剂场的存在下, 极性化合物的电荷分配常常有明显变化. 反应物在溶剂中的能量比在气相中低 16.4 kJ/mol. 季铵盐 INT1 和 INT2 在 THF 中的相对能量分别低于气相中的 79.1 和 53.3 kJ/mol. 这表明溶剂极性基团的正电部分隐

2.2 溶剂效应对反应机理的影响

选择四氢呋喃(THF)为溶剂研究了溶剂效应对反应能量的影响. 所有的过渡态和稳定点在 THF ($\epsilon = 7.58$) 中被再优化. 溶剂中相对能量的理论结果见图 2. 可以看到, 在溶剂场的存在下, 极性化合物的电荷分配常常有明显变化. 反应物在溶剂中的能量比在气相中低 16.4 kJ/mol. 季铵盐 INT1 和 INT2 在 THF 中的相对能量分别低于气相中的 79.1 和 53.3 kJ/mol. 这表明溶剂极性基团的正电部分隐

藏在分子中, 溶剂未能稳定过渡态结构, 从而降低了反应能垒的亲核部分. 溶液中发生的第一步和第二步反应分别比气相中相应的能垒降低了 13.8 和 28.0 kJ/mol, 而 INT2 经过的能垒为 120.0 kJ/mol, 比气相中的能垒高 8.4 kJ/mol. 这可以解释为溶剂对 INT2 的稳定比对 TS3 更明显. 然而 INT2 的稳定性接近于产物 P. 我们推测 INT2 也可以作为反应中的还原剂在产物中存在.

3 结 论

将 B3LYP/6-31G** 密度泛函理论用于估算在三甲胺存在下从 Se-CO-H₂O 体系形成 H₂Se 的反应路径. 计算结果表明, 体系中的水与三甲胺在气相中相互作用, 通过氢键形成复合物 LM. 当反应在溶液 (THF) 中进行时, 需要经历三个能垒(分别为 45.2, 8.4 和 120.1 kJ/mol). 在气相中, INT2 较稳定, 而在 THF 中, INT2 与 INT3 的稳定性相近. 从而可预测 INT2[(HOOCSe⁻) · (N(CH₃)₃ · H⁺)] 和产物硒化氢的铵盐([HSe⁻] · [Base · H⁺]) 可以共存于体系中, 并且两者都可以作为体系中的还原剂.

参 考 文 献

- [1] Sonoda N., Kondo K., Nagano K. *et al.*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J]*, 1980, **19**: 308—309
- [2] Nishiyama Y., Katsuura A., Nagoro A. *et al.*. *J. Org. Chem. [J]*, 1991, **56**: 3776—3780
- [3] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *et al.*. *Gaussian 98W[CP]*, Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1998
- [4] Sonoda N., Yasuhara T., Kondo K. *et al.*. *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 1971, **93**: 6344

Formation Mechanism of Selane from the Reaction System of Selenium, Carbon Monoxide and Water

LI Jing, QU Yong-Quan, HAN Ke-Li*, LU Shi-Wei, HE Guo-Zhong

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

Abstract A detailed mechanism for the formation of selane(H₂Se) from Se-CO-H₂O system in the presence of triethylamine was studied by density functional theory calculations at the B3LYP/6-31G** level. The solvent effect is assessed by the CPCM method at the same level. The calculations suggest that the reaction proceeds through three transition states with energies barriers of 45.4, 8.4 and 19.9 kJ/mol in solvent tetrahydrofuran, respectively. The intermediate compound [(HOOCSe⁻) · (Base · H⁺)], whose stability is close to that of the product, may coexist with amine salt of hydrogen selenide([HSe⁻] · [Base · H⁺]) and works as a reductant according to the results of theoretical calculations.

Keywords Selane; Triethylamine; CPCM; Solvent effect; Tetrahydrofuran (Ed.: I, X)

(上接第 707 页)

本刊 1992 年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997 年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999 年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖), 2004 年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖。

《Chemical Research in Chinese Universities》于 2004 年由季刊扩为双月刊, 16 开本(A4), 每期 128 页, 采用微机排版, 激光照排, 80 g 胶版纸, 胶版印刷, 装帧质量高. 国内定价 9 元/期(54 元/年), 国内外公开发售, 国际刊号 ISSN 1005-9040, 国内刊号 CN 22-1183/O6, 邮发代号 12-170. 国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(国外发行代号: 1533BM) 订阅. 补订者可与本刊编辑部联系. 2006 年开始与 Elsevier 公司合作出版发行网络版(<http://www.sciencedirect.com>).

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部(邮政编码: 130021)

电话: 0431-8499216, 8499867, 8499870; 传真: 0431-8925344; E-mail: cjcu-k@jlu.edu.cn; <http://www.cjcu.jlu.edu.cn>