

# $C_{50} (D_{5h})$ 与 1,3-丁二烯及 2,3-二取代的 1,3-丁二烯的 Diels-Alder 环加成 反应机理的理论研究

许秀芳, 尚贞锋, 李瑞芳, 赵学庄

(南开大学化学系, 天津 300071)

**摘要** 用半经验的 AM1 方法研究了  $C_{50} (D_{5h})$  与 1,3-丁二烯及 7 种 2,3-二取代的 1,3-丁二烯(取代基为 F、Cl、Br、I、 $CH_3$ 、OH 和  $NO_2$ ) 的 Diels-Alder 环加成反应机理. 优化了各环加成反应的反应物、过渡态及产物进行构型, 进行了频率分析, 计算了各反应的活化能和热效应. 计算结果表明, (1) 各反应均经历了协同反应历程, 各反应体系到达过渡态时, 两条正在形成的 C—C 键在 0.2293 ~ 0.2527 nm 之间. (2)  $C_{50} (D_{5h})$  与 1,3-丁二烯 Diels-Alder 环加成反应的活化能较低(为 15.90 kJ/mol), 且整个反应放出的热量较高(为 402.50 kJ/mol), 无论从动力学角度还是从热力学角度该反应都很容易发生, 预计常温下就易进行.  $C_{50} (D_{5h})$  比  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的反应活性要高得多. (3) 当在 1,3-丁二烯的 2, 3 位取代不同基团后, 不同种类的取代基对  $C_{50} (D_{5h})$  与 1,3-丁二烯的 Diels-Alder 环加成反应的活化能影响不同: 弱吸电子基或弱给电子基对上述环加成反应的活化能影响不大, 而强给电子基或强吸电子基则明显改变了上述反应的活化能, 强给电子基明显降低活化能, 强吸电子基明显升高活化能. (4)  $C_{50} (D_{5h})$  与一系列丁二烯环加成反应的逆反应活化能都很高, 在 416.51 ~ 425.93 kJ/mol 范围, 说明形成的环加成衍生物很稳定, 不易分解.

**关键词** Diels-Alder 环加成反应; 机理; 过渡态; 活化能

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)S0-0016-07

1,3-偶极环加成反应和 Diels-Alder 环加成反应是对富勒烯进行化学修饰的重要途径之一, 迄今为止有关这类反应的报道在所有富勒烯化学修饰反应中是最多的. 该类反应的反应条件温和, 收率较高, 易于得到单加成产物, 产物具有较好的稳定性. 然而, 对小富勒烯的环加成反应机理研究还很少见报道. 这是由于小富勒烯非常活泼而相对不稳定, 人们对富勒烯及其衍生物的研究大多集中在  $C_{60}$ <sup>[1,2]</sup>、 $C_{70}$ <sup>[3]</sup> 及高碳富勒烯上. 自从 1998 年  $C_{36}$  被合成出来<sup>[4]</sup>, 小富勒烯及其衍生物引起了广泛的关注. 作为小富勒烯家族中的重要一员,  $C_{50}$  被预言可能是碳原子数小于 60 的最稳定富勒烯, 最近,  $C_{50}Cl_{10}$  的成功分离<sup>[5]</sup> 引发了人们对富勒烯  $C_{50}$  及其衍生物的兴趣.

本文以 Diels-Alder 反应为例, 通过研究  $C_{50} (D_{5h})$  与 1,3-丁二烯及 2,3-二取代的 1,3-丁二烯(取代基为 F, Cl, Br, I,  $CH_3$ , OH 和  $NO_2$ ) 的环加成反应机理, 揭示小富勒烯  $C_{50}$  的反应活性, 并探索了取代基对反应活性的影响. 由以前有关  $C_{50} (D_{5h})$  的加成衍生物结构和稳定性的讨论已知, 张力是控制  $C_{50} (D_{5h})$  的加成反应活性和加成产物稳定性的主要因素<sup>[6~9]</sup>. 在  $C_{50}$  的 6 种不同的 C—C 键中, 赤道带的 [5,5] 双键的张力最高因而反应活性最强, 所以本文只研究在  $C_{50}$  的这类键上进行环加成的反应机理.

## 1 计算方法

大量计算结果表明, 用 AM1 方法研究 Diels-Alder 反应可以得到令人满意的结果<sup>[1,3,10~13]</sup>. 用半经验的 AM1 方法对各环加成反应的反应物、过渡态及产物进行构型优化, 优化过程中不添加任何对称性限

收稿日期: 2009-07-28.

联系人简介: 许秀芳, 女, 博士, 主要从事富勒烯理论研究. E-mail: xxfang@nankai.edu.cn

制. 用相同方法对优化出的各构型进行振动频率分析, 确认各构型在势能面上是局域极小点还是一级鞍点, 并对过渡态进行 IRC(内禀反应坐标)计算<sup>[14,15]</sup>, 以进一步确定所得过渡态及其本质. 所有计算用 Gaussian 03 程序<sup>[16]</sup>完成. 张力计算用 POAV 程序<sup>[17]</sup>完成.

## 2 结果与讨论

理论计算结果<sup>[18-20]</sup>表明,  $C_{50}$ 的两种最稳定异构体分别具有  $D_3$  和  $D_{5h}$ 对称性, 尽管  $D_3$  异构体比  $D_{5h}$ 异构体略稳定, 但是  $D_{5h}$ 异构体的加成产物比其  $D_3$  异构体的加成产物更稳定. 所以, 本文研究  $D_{5h}$ 对称性的  $C_{50}$ 的 Diels-Alder 环加成反应机理.

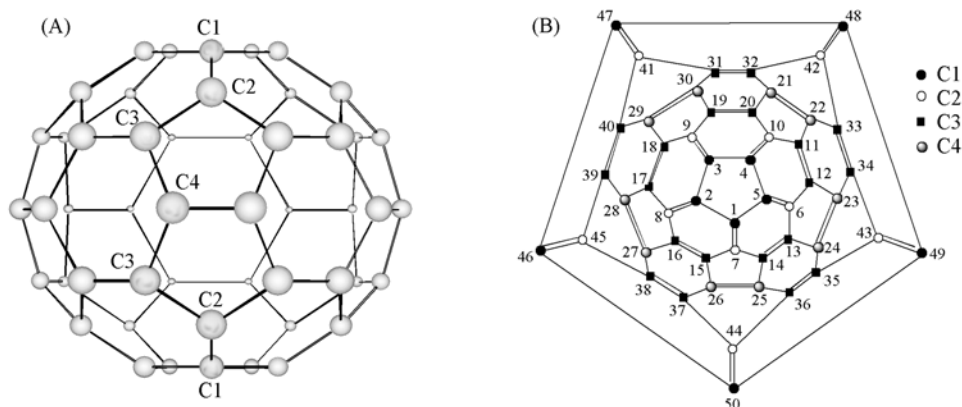


Fig. 1 Side view(A) and the Schlegel diagram of  $C_{50}(D_{5h})$  (B)

图 1 给出了  $C_{50}(D_{5h})$ 的几何结构图和拓扑结构图, 从图 1 中可以看出,  $C_{50}(D_{5h})$ 中有 4 类不同的碳原子(C1 至 C4)和 6 类不同的 C—C 键. 其中 C1—C2 和 C3—C3 这两类键属于[6,6]键, C1—C1, C2—C3 和 C3—C4 这 3 类键属于[5,6]键. 值得一提的是, 与  $C_{60}$ 和  $C_{70}$ 不同, 在  $C_{50}(D_{5h})$ 中有一类[5,5]键, 即 C4—C4 类的键.

表 1 中列出了 AM1 方法计算出的  $C_{50}(D_{5h})$ 中各类键的键长以及用 POAV 程序计算出的各类碳原子的棱锥化角和张力的. 表 1 中数据表明, [6,6]键和[5,5]键是 C—C 双键, 而[5,6]键是 C—C 单键. POAV 分析结果表明, 各碳原子的棱锥化角和张力从 C1 到 C4 逐渐增加, C4 类原子的张力几乎是 C1 类原子张力的 2 倍. 由以前讨论已知, 张力是控制  $C_{50}(D_{5h})$ 的加成反应活性和加成产物稳定性的主要因素<sup>[6-9]</sup>, 而且实验研究<sup>[5]</sup>和理论研究<sup>[19-22]</sup>的结果均表明,  $C_{50}(D_{5h})$ 中的 C4 类原子是动力学上最容易发生加成反应的位置. 因此, 本文只讨论在  $C_{50}(D_{5h})$ 的[5,5]双键上进行环加成的 Diels-Alder 反应机理.

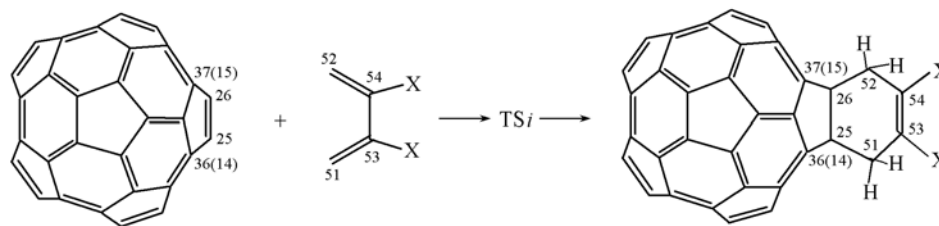
Table 1 AM1 calculated bond length(nm) and POAV calculated pyramidalization angles  $\theta_p$ ( $^\circ$ ) and strains( $\theta_{p^2}$ ) for  $C_{50}(D_{5h})$ \*

Bond type	Bond length/nm	Atom type	$\theta_p$ / $^\circ$	$\theta_p^2$
C1—C1[5,6]	0.1446	C1	11.48	0.04015
C1—C2[6,6]	0.1388	C2	12.12	0.04471
C2—C3[5,6]	0.1470	C3	12.56	0.04808
C3—C3[6,6]	0.1376	C4	15.62	0.07434
C3—C4[5,6]	0.1472			
C4—C4[5,5]	0.1403			

\*  $\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$  (in degree).  $\theta_p^2$  is defined as strain, where  $\theta_p$  is in rad.

Scheme 1 给出了  $C_{50}(D_{5h})$  分别与 1,3-丁二烯, 2,3-二氟-1,3-丁二烯, 2,3-二氯-1,3-丁二烯, 2,3-二溴-1,3-丁二烯, 2,3-二碘-1,3-丁二烯, 2,3-二甲基-1,3-丁二烯, 2,3-二羟基-1,3-丁二烯以及 2,3-二硝基-1,3-丁二烯的环加成反应的机理. 为讨论问题方便, 各反应分别用 R(1)至 R(8)来表示, 相应地, 各反应的过渡态 TS<sub>i</sub> 分别为 TS1 至 TS8. 图中还给出了反应区各原子的编号, 其中括号中的 14 是沿主轴方向与 36 号碳原子对称的碳原子的编号, 同样, 括号中的 15 是沿主轴方向与 37 号碳原子对称

的碳原子的编号.



R(1): X=H; R(2): X=F; R(3): X=Cl; R(4): X=Br; R(5): X=I; R(6): X=CH<sub>3</sub>; R(7): X=OH; R(8): X=NO<sub>2</sub>.

**Scheme 1** Proposed mechanism for the Diels-Alder cycloaddition of C<sub>50</sub>(D<sub>5h</sub>) with 1,3-butadiene and several substituted 1,3-butadiene

## 2.1 A 反应物、过渡态和产物的构型

反应 R(1), 即 C<sub>50</sub>(D<sub>5h</sub>) 与 1,3-丁二烯的环加成过程, 只经历了一个基元反应步骤, 过渡态 TS1 对应一个虚频率 119.4 cm<sup>-1</sup>, 与该振动虚频率对应的简正振动模式中, 反应区原子的简正坐标见表 2. 从表 2 可以看出, 25 和 51 号原子的振动为一组, 26 和 52 号原子的振动为一组, 这两组简谐振动位移最大、振动方向相反, 即这两组原子或相向振动趋于成键而形成环加成产物, 或反向振动趋于断键而分解为反应物. 进一步的 IRC 计算结果也表明该过渡态是连接 Scheme 1 中所示反应物和产物的真正过渡态.

**Table 2** Normal coordinates of atoms in the addition area for the vibration mode corresponding to the imaginary frequencies of the transition states for the reactions R(1)—R(8) \*

Atom	TS1 (119.4i cm <sup>-1</sup> )			TS2 (297.0i cm <sup>-1</sup> )			TS3 (231.6i cm <sup>-1</sup> )			TS4 (242.3i cm <sup>-1</sup> )		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
C14	0.02	0.00	0.02	0.02	0.01	0.04	-0.02	-0.01	0.04	-0.02	-0.01	0.04
C15	0.02	0.00	0.02	0.02	-0.01	0.04	-0.02	0.01	0.04	-0.02	0.01	0.04
C25	<b>0.12</b>	<b>-0.02</b>	<b>0.01</b>	<b>0.23</b>	<b>-0.05</b>	<b>0.04</b>	<b>-0.20</b>	<b>0.04</b>	<b>0.03</b>	<b>-0.20</b>	<b>0.04</b>	<b>0.04</b>
C26	<b>0.12</b>	<b>0.02</b>	<b>0.01</b>	<b>0.23</b>	<b>0.05</b>	<b>0.04</b>	<b>-0.20</b>	<b>-0.04</b>	<b>0.03</b>	<b>-0.20</b>	<b>-0.04</b>	<b>0.04</b>
C36	0.02	0.01	-0.02	0.03	0.01	-0.03	-0.03	-0.01	-0.03	-0.03	-0.01	-0.03
C37	0.02	-0.01	-0.02	0.03	-0.01	-0.03	-0.03	0.01	-0.03	-0.03	0.01	-0.03
C51	<b>-0.35</b>	<b>0.05</b>	<b>-0.01</b>	<b>-0.37</b>	<b>0.09</b>	<b>-0.10</b>	<b>0.36</b>	<b>-0.07</b>	<b>-0.11</b>	<b>0.35</b>	<b>-0.07</b>	<b>-0.12</b>
C52	<b>-0.35</b>	<b>-0.05</b>	<b>-0.01</b>	<b>-0.37</b>	<b>-0.09</b>	<b>-0.10</b>	<b>0.36</b>	<b>0.07</b>	<b>-0.11</b>	<b>0.35</b>	<b>0.07</b>	<b>-0.12</b>
C53	-0.19	0.02	-0.01	-0.06	0.05	-0.04	0.09	-0.04	-0.05	0.09	-0.04	-0.06
C54	-0.19	-0.02	-0.01	-0.06	-0.05	-0.04	0.09	0.04	-0.05	0.09	0.04	-0.06
Atom	TS5 (272.7i cm <sup>-1</sup> )			TS6 (74.6i cm <sup>-1</sup> )			TS7 (151.8i cm <sup>-1</sup> )			TS8 (410.6i cm <sup>-1</sup> )		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
C14	0.02	0.01	0.04	0.03	0.00	0.01	-0.02	-0.01	0.04	0.01	0.01	-0.04
C15	0.02	-0.01	0.04	0.03	0.00	0.01	-0.03	0.00	0.02	0.01	-0.01	-0.05
C25	<b>0.22</b>	<b>-0.05</b>	<b>0.04</b>	<b>0.10</b>	<b>-0.02</b>	<b>0.01</b>	<b>-0.13</b>	<b>0.03</b>	<b>0.02</b>	<b>0.27</b>	<b>-0.07</b>	<b>-0.07</b>
C26	<b>0.22</b>	<b>0.05</b>	<b>0.04</b>	<b>0.10</b>	<b>0.02</b>	<b>0.01</b>	<b>-0.17</b>	<b>-0.04</b>	<b>0.02</b>	<b>0.28</b>	<b>0.07</b>	<b>-0.07</b>
C36	0.03	0.01	-0.03	0.03	0.00	-0.02	-0.03	-0.01	-0.04	0.03	0.01	0.03
C37	0.03	-0.01	-0.03	0.03	0.00	-0.02	-0.03	0.00	-0.02	0.03	-0.01	0.03
C51	<b>-0.35</b>	<b>0.07</b>	<b>-0.12</b>	<b>-0.31</b>	<b>0.03</b>	<b>-0.03</b>	<b>0.28</b>	<b>-0.04</b>	<b>-0.05</b>	<b>-0.37</b>	<b>0.09</b>	<b>0.12</b>
C52	<b>-0.35</b>	<b>-0.07</b>	<b>-0.12</b>	<b>-0.31</b>	<b>-0.03</b>	<b>-0.03</b>	<b>0.43</b>	<b>0.08</b>	<b>-0.11</b>	<b>-0.35</b>	<b>-0.08</b>	<b>0.13</b>
C53	-0.08	0.04	-0.06	-0.20	0.01	0.00	0.11	-0.01	-0.01	-0.05	0.06	0.05
C54	-0.08	-0.04	-0.06	-0.20	-0.01	0.00	0.14	0.03	-0.03	-0.05	-0.06	0.05

\* Values in parentheses are imaginary frequencies for the transition states. The bold type is to make the normal coordinates of reacting atoms stand out.

类似地, 其它 7 种二取代的 1,3-丁二烯与 C<sub>50</sub>(D<sub>5h</sub>) 反应也只经历了一个基元反应步骤, 各反应的过渡态均只对应一个虚频率, 除了 R(6) 和 R(7) 的过渡态 TS6 和 TS7 对应的虚频率较小 (74.6 cm<sup>-1</sup> 和 151.8 cm<sup>-1</sup>), 其它反应的虚频率在 232 ~ 411 cm<sup>-1</sup> 之间. 各振动虚频率对应的简正振动模式中反应区原子的简正坐标总结于表 2. 可以看出, 与 TS1 一样, 各过渡态在反应途径上均直接指向相应的反应物和产物, IRC 计算结果也表明所有这些过渡态是连接 Scheme 1 中所示反应物和产物的真正过渡态.

对反应 R(1), 优化出的反应物、过渡态和产物的重要构型参数见表 3. 由表 3 可以看出, 1,3-丁二烯与  $C_{50}(D_{5h})$  反应过程中, 整个体系始终保持着  $C_s$  对称性, 同时说明该反应经历了协同且同步的过程. 在过渡态 TS1 中: 两条正在形成的 C—C 键均为 0.2430 nm, 1,3-丁二烯部分的 C=C 键基本无变化, C—C 单键有所缩短, 碳笼上参加反应的 [5,5] 双键伸长了 0.0022 nm, 其附近的 C—C 键也有所伸长. 当过渡态 TS1 中两条正在形成的 C—C 键缩短到 0.1518 nm 时体系到达势能面上的一个局部能量极小点, 对应于环加成产物. 在该产物中: 两条新形成的 C—C 键比过渡态中相应的 C—C 键缩短了 0.0912 nm, 1,3-丁二烯中原来的双键(0.1335 nm)已经拉长到 0.1483 nm 而成为单键, 原来的单键(0.1449 nm)已缩短到 0.1336 nm 而成为双键, 碳笼上参加反应的 [5,5] 双键已经拉长到 0.1597 nm 而成为略拉长的 C—C 单键, 同时碳笼上 [5,5] 附近的 C—C 键比原来伸长了 0.0052 nm.

**Table 3 AM1 calculated major geometrical parameters of reactant, transition state and product for the reaction R(1)**

		Reactant	TS1	Product
Bond length(nm)	C25—C51	0.4327	0.2430	0.1518
	C26—C52	0.4327	0.2430	0.1518
	C52—C54	0.1350	0.1349	0.1483
	C53—C54	0.1446	0.1434	0.1336
	C25—C26	0.1403	0.1425	0.1597
	C25—C14	0.1472	0.1478	0.1528
Bond angle/(°)	C25—C51—C53	83.2	94.1	112.8
	C14—C25—C36	120.2	117.8	106.6
	C14—C25—C26	109.4	108.7	104.3
Dihedral angle/(°)	C25—C52—C51—C53	90.0	108.6	142.2
	C25—C26—C52—C51	0.0	0.0	0.0

从表 3 还可以看出, 由反应物形成产物的过程中: (1) 键角 C25—C51—C53 和 C26—C52—C54 在逐渐增大, 到达产物时该键角增大到 112.8°. (2) 碳笼上以参加反应的原子为顶点的各键角在逐渐减小, 这与该反应区 C—C 键长的变化一致地说明碳笼上参加反应的原子是向笼外拉伸的. (3) 二面角 C25—C52—C51—C53 在逐渐增大: 反应物区该二面角几乎为 90°, 即 1,3-丁二烯分子骨架平面与碳笼上参加反应的 [5,5] 双键几乎平行, 这样有利于参加反应的原子上的  $p$  轨道相互重叠, 而形成产物时, 该二面角增大到 142.2°, 1,3-丁二烯与  $C_{50}$  的 [5,5] 双键形成的六元环为船式构象. 整个反应过程中, 二面角 C25—C26—C52—C51 始终为零度, 说明成键的 4 个原子始终共面, 这与整个体系保持了  $C_s$  对称性是一致的.

除了 R(7) 和 R(8), 其它 5 种二取代的 1,3-丁二烯与  $C_{50}(D_{5h})$  反应过程中体系构型的变化与反应 R(1) 的体系构型变化类似, 经历了协同且同步的反应过程. 从表 4 可以看出, R(2) 至 R(6) 这 5 个反应, 体系到达过渡态时, 两条正在形成的 C—C 键缩短到 0.2340 ~ 0.2481 nm 之间. 其中, 在 R(2) 的过渡态中, 这两条键最短(0.2340 nm), 在 R(6) 的过渡态中这两条键最长(0.2481 nm).

**Table 4 Bond length(nm) of C25—C51 and C26—C52 in the reactant, transition state and product for the reactions R(1)—R(8)**

Reaction	Substitution group	Reactant		TS		Product	
		C25—C51	C26—C52	C25—C51	C26—C52	C25—C51	C26—C52
R(1)	H	0.4327	0.4327	0.2430	0.2430	0.1518	0.1518
R(2)	F	0.4327	0.4327	0.2340	0.2340	0.1516	0.1516
R(3)	Cl	0.4327	0.4327	0.2368	0.2368	0.1517	0.1517
R(4)	Br	0.4327	0.4327	0.2362	0.2362	0.1517	0.1517
R(5)	I	0.4327	0.4327	0.2350	0.2350	0.1518	0.1518
R(6)	CH <sub>3</sub>	0.4327	0.4327	0.2481	0.2481	0.1517	0.1517
R(7)	OH	0.4327	0.4327	0.2527	0.2327	0.1519	0.1518
R(8)	NO <sub>2</sub>	0.4327	0.4327	0.2293	0.2301	0.1515	0.1517

对于反应 R(7), 如图 2 中 TS7 所示, 在过渡态结构中, 一个 OH 的氢原子与另一 OH 的氧原子形成了分子内氢键( $R_{O-H} = 0.2132$  nm), 从而导致 51 号碳原子的电子云密度降低和 52 号碳原子的电子

云密度升高,这使得51和52号碳原子分别与25和26号碳原子成键时C51—C25之间的作用力与C52—C26之间的作用力不同,结果正如表2和表4中所示,反应R(7)在到达过渡态TS7时,C51—C25之间的振动位移与C52—C26之间的振动位移不相等,两条C—C键的键长也不同.因此,反应R(7)经历的是协同但不同步的过程.对于反应R(8),由于两个NO<sub>2</sub>的空间位阻作用,使得两条C—N键发生扭转(图2中TS8),结果整个反应体系不再具有如R(1)—R(6)体系所具有的C<sub>s</sub>对称性,所以有如表2和表4中所示的结果,即在过渡态TS8时,C51—C25之间的振动位移与C52—C26之间的振动位移略微不同,两条C—C键的键长也略有不同.与反应R(7)一样,反应R(8)经历的也是协同但不同步的过程.

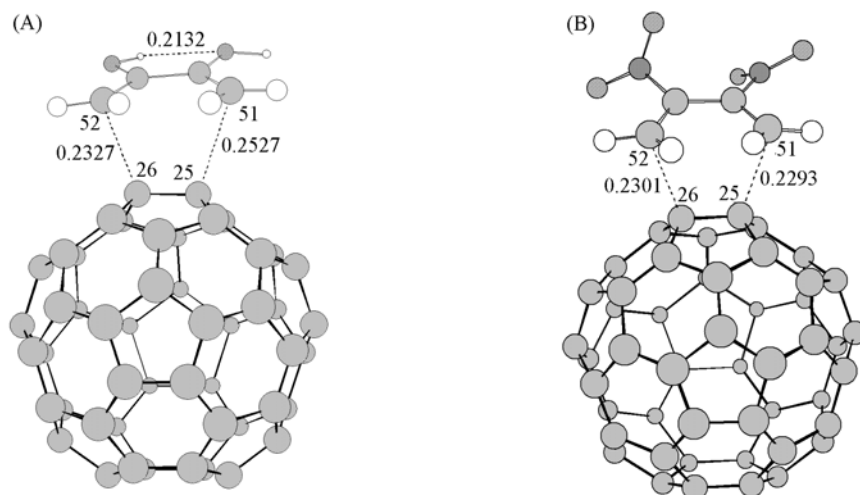


Fig. 2 Geometries of the transition states TS7 (A) and TS8 (B) at the AM1 level

## 2.2 能量和反应活性

表5给出了各加成反应的反应物、过渡态和产物的生成热,加成反应及其逆反应的活化能以及加成反应的反应热.

Table 5 AM1 calculated the heats of formation of reactant ( $E_r$ ), transition state ( $E_{TS}$ ) and product ( $E_p$ ) together with activation energy ( $E_a$ ), activation energy of retroaddition ( $E_{a,r}$ ) and heats of reaction ( $\Delta_r H$ ) for the eight reactions R(1)—R(8) (All energies are in kJ/mol)

Reaction	Substitution group	$E_r^a$	$E_{TS}$	$E_p$	$E_a$	$E_{a,r}$	$\Delta_r H$
R(1)	H	4400.73	4416.63	3998.23	15.90	418.40	-402.50
R(2)	F	4032.12	4055.55	3629.62	23.43	425.93	-402.50
R(3)	Cl	4350.94	4370.61	3945.93	19.67	424.68	-405.01
R(4)	Br	4448.43	4468.09	4044.25	19.66	423.84	-404.18
R(5)	I	4536.29	4557.63	4138.39	21.34	419.24	-397.90
R(6)	CH <sub>3</sub>	4343.99	4359.73	3936.31	15.74	423.42	-407.68
R(7)	OH	4041.01	4045.55	3629.04	4.54	416.51	-411.97
R(8)	NO <sub>2</sub>	4188.61	4500.18	4083.23	311.57	416.95	-105.38
C <sub>60</sub> <sup>b</sup>	H	4200.74	4268.94	3988.19	68.20	280.75	-212.55
C <sub>70</sub> <sup>b</sup>	H	4571.86	4634.20	4351.78	62.34	282.42	-220.08

a.  $E_r$  is the sum of the heats of formation of the reactants; b. AM1 calculated energy results for the reactions of 1,3-butadiene with C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, reported in ref [3]. In the above table, only the energies corresponding to the cycloaddition to the most reactive bonds are listed. For C<sub>60</sub> the most reactive bond is 6—6 bond, and for C<sub>70</sub> the most reactive bond is C—C bond.

从表5中可以看出如下几点:(1) C<sub>50</sub>(D<sub>5h</sub>)与1,3-丁二烯环加成反应的活化能为15.90 kJ/mol,比C<sub>60</sub>和C<sub>70</sub>与1,3-丁二烯环加成反应的活化能(分别为68.20和62.34 kJ/mol)低得多,说明C<sub>50</sub>(D<sub>5h</sub>)比C<sub>60</sub>和C<sub>70</sub>的加成反应活性要高得多.另一方面,C<sub>50</sub>(D<sub>5h</sub>)与1,3-丁二烯环加成反应过程放出热量402.50 kJ/mol,而C<sub>60</sub>和C<sub>70</sub>与1,3-丁二烯环加成反应过程中放出的热量分别为212.55和220.08 kJ/mol,说明C<sub>50</sub>(D<sub>5h</sub>)的环加成产物比C<sub>60</sub>和C<sub>70</sub>的环加成产物要稳定得多.(2) R(2)至R(5)的反应活化

能比 R(1) 的反应活化能高, 但高出的能量值(5.44 ~ 7.53 kJ/mol) 较小, 这是由于取代基 F, Cl, Br 和 I 为弱吸电子基, 它们的弱吸电子作用使得 1,3-丁二烯两条 C=C 双键上的电子云密度降低, 从而这些取代的 1,3-丁二烯的环加成反应活性降低, 反应活化能升高. 对于 R(6), 由于  $CH_3$  取代基的弱给电子作用, 使得 1,3-丁二烯的环加成反应活性略有增加, 所以该反应的活化能比 R(1) 略低. 对于 R(7), 由于 OH 取代基的强给电子作用而明显提高了 1,3-丁二烯的环加成反应活性, 从而大大降低了该反应的活化能, 比 R(1) 的活化能低 11.36 kJ/mol. 对于 R(8), 由于  $NO_2$  取代基的强吸电子作用而大大降低了 1,3-丁二烯的环加成反应活性, 从而使得该反应的活化能显著升高为 311.57 kJ/mol, 比 R(1) 的活化能增加 295.67 kJ/mol. 并且如此高的活化能表明常温下反应 R(8) 可能不会发生. 总之, 弱吸电子基或弱给电子基对  $C_{50}$  与 1,3-丁二烯的 Diels-Alder 环加成反应的活化能影响不大, 而强给电子基或强吸电子基则明显改变了上述反应的活化能, 强给电子基明显降低活化能, 强吸电子基明显升高活化能. (3)  $C_{50}$  与一系列丁二烯环加成反应的逆反应活化能都很高, 在 416.51 ~ 425.93 kJ/mol 范围, 说明形成的环加成衍生物很稳定, 不易分解; 除了 R(8),  $C_{50}$  与一系列丁二烯的其它 7 个环加成反应的反应热在 -400 ~ 412 kJ/mol 左右, 说明这些环加成反应是放热的, 且热效应显著并且基本相同. 对于 R(8), 在环加成过程中放出的热量为 105.38 kJ/mol, 比其它 7 个环加成反应的反应热要少得多, 这可能是  $NO_2$  取代基的吸电子作用使得环加成产物稳定性不高的结果. (4) 与  $C_{50}(D_{5h})$  相比,  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  与 1,3-丁二烯环加成反应的逆反应活化能要低得多, 即  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  的环加成产物相对容易分解, 但分解要跃过 280 kJ/mol 左右的能垒, 常温下将难以进行, 也需要较高的温度.

### 3 结 论

本文用 AM1 方法研究了 1,3-丁二烯及 7 种 2,3-二取代的 1,3-丁二烯(取代基为 F、Cl、Br、I、 $CH_3$ 、OH 和  $NO_2$ ) 与  $C_{50}(D_{5h})$  的 Diels-Alder 环加成反应机理. 主要得到以下结论:

(1) 除了 OH 和  $NO_2$  取代的 1,3-丁二烯与  $C_{50}(D_{5h})$  的 Diels-Alder 环加成反应 R(7) 和 R(8), 其它 6 个反应都经历了协同且同步的反应过程. 反应 R(7) 和 R(8) 经历的是协同但不同步的反应过程. 各反应体系到达过渡态时, 两条正在形成的 C—C 键在 0.2293 ~ 0.2527 nm 之间.  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  与 1,3-丁二烯的环加成反应经历的也是协同且同步反应过程, 过渡态时两条正在形成的 C—C 键在 0.21 ~ 0.23 nm 之间.

(2)  $C_{50}(D_{5h})$  与 1,3-丁二烯 Diels-Alder 环加成反应的活化能较低(为 15.90 kJ/mol), 且整个反应放出的热量较高(为 402.50 kJ/mol), 说明无论从动力学角度还是从热力学角度该反应都很容易发生, 预计常温下就易进行.  $C_{50}(D_{5h})$  比  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的反应活性要高得多( $C_{60}$  和  $C_{70}$  与 1,3-丁二烯环加成反应的活化能分别为 68.20 和 62.34 kJ/mol), 而且  $C_{50}$  的环加成产物比  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的环加成产物也稳定得多( $C_{60}$  和  $C_{70}$  与 1,3-丁二烯环加成反应分别放热 212.55 和 220.08 kJ/mol).

(3) 当在 1,3-丁二烯的 2,3 位取代不同基团后, 不同种类的取代基对  $C_{50}(D_{5h})$  与 1,3-丁二烯的 Diels-Alder 环加成反应的活化能影响不同: 弱吸电子基或弱给电子基对上述环加成反应的活化能影响不大, 而强给电子基或强吸电子基则明显改变了上述反应的活化能, 强给电子基明显降低活化能, 强吸电子基明显升高活化能.

(4)  $C_{50}(D_{5h})$  与一系列丁二烯环加成反应的逆反应活化能都很高, 在 416.51 ~ 425.93 kJ/mol 范围, 说明形成的环加成衍生物很稳定, 不易分解. 与  $C_{50}(D_{5h})$  相比,  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  与 1,3-丁二烯环加成反应的逆反应活化能(分别 280.75 和 282.42 kJ/mol) 要低得多.

### 参 考 文 献

- [1] Solà M., Mestres J., Matf J., *et al.* Chem. Phys. Lett. [J], 1994, **231**: 325—330
- [2] Chikama A., Fueno H., Fujimoto H. J. Phys. Chem. [J], 1995, **99**: 8541—8549
- [3] Mestres J., Duran M., Solà M. J. Phys. Chem. [J], 1996, **100**: 7449—7454
- [4] Piskoti C., Yarger J., Zettl A. Nature [J], 1998, **393**: 771—774
- [5] Xie S. Y., Gao F., Lu X., *et al.* Science [J], 2004, **304**: 699—699

- [6] Xu X. F., Xing Y. M., Liang Y. M., *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2002, **4**: 5572—5581
- [7] Xu X. F., Xing Y. M., Yang X., *et al.* Int. J. Quantum Chem. [J], 2005, **101**: 160—168
- [8] Xu X. F., Xing Y. M., Shang Z. F., *et al.* Chem. Phys. [J], 2003, **287**: 317—333
- [9] Xu X. F., Shang Z. F., Wang G. C., *et al.* J. Phys. Chem. A [J], 2005, **109**: 3754—3761
- [10] Dewar M. J. S., Hwang J. C., Kuhn D. R. J. Am. Chem. Soc. [J], 1991, **113**: 735—741
- [11] Ponec R., Yuzhakov G., Haas Y., *et al.* J. Org. Chem. [J], 1997, **62**: 2757—2762
- [12] Houk K. N. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. [J], 1992, **31**: 682—708
- [13] Kavitha K., Venuvanalingam P. J. Org. Chem. [J], 2005, **70**: 5426—5435
- [14] Gonzalez C., Schlegel H. B. J. Chem. Phys. [J], 1989, **90**: 2154—2161
- [15] Gonzalez C., Schlegel H. B. J. Phys. Chem. [J], 1990, **94**: 5523—5527
- [16] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.* Gaussian 03, Revision C.02 [CP], Wallingford CT: Gaussian Inc., 2004
- [17] Haddon R. C. Program POAV3, Release 3.0 [CP], NT, March, AT & T Bell Laboratories, 1993
- [18] Lu X., Chen Z. F. Chem. Rev. [J], 2005, **105**: 3643—3696
- [19] Xu Z. J., Han J. G., Zhu Z. Y., *et al.* J. Phys. Chem. A [J], 2007, **111**: 656—665
- [20] Lin T. T., Zhang W. D., Huang J. C., *et al.* J. Phys. Chem. B [J], 2005, **109**: 13755—13760
- [21] Lu X., Chen Z., Thiel W., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 14871—14878
- [22] Díaz-Tendero S., Alcam M., Martín F. Chem. Phys. Lett. [J], 2005, **407**: 153—158

## Theoretical Study on the Reaction Mechanism for Diels-Alder Cycloaddition of $C_{50}(D_{5h})$ with 1,3-Butadiene and 2,3-Disubstituted 1,3-Butadienes

XU Xiu-Fang\*, SHANG Zhen-Feng, LI Rui-Fang, ZHAO Xue-Zhuang  
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** The reaction mechanism for Diels-Alder cycloaddition of  $C_{50}(D_{5h})$  with 1,3-butadiene and 2,3-disubstituted 1,3-butadienes has been investigated using the semiempirical AM1 method. The calculated results show that: (1) All the Diels-Alder cycloaddition reactions take place *via* a concerted process. The length of the forming C—C bonds in transition states is in the range of 0.2293—0.2527 nm. (2) The activation energy (15.90 kJ/mol) for the cycloaddition of  $C_{50}(D_{5h})$  with 1,3-butadiene is low. Moreover, this reaction is high exothermic of 402.50 kJ/mol. Therefore, it is predicted that not only kinetically but also thermodynamically the cycloaddition of  $C_{50}(D_{5h})$  with 1,3-butadiene is easy to take place at room temperature. The  $C_{50}(D_{5h})$  is more reactive than  $C_{60}$  and  $C_{70}$ . (3) Different substituted groups on 1,3-butadiene have different effect on the reaction activation energy of the cycloaddition of  $C_{50}(D_{5h})$  with substituted 1,3-butadiene. Weak electron-withdrawing or weak electron-donating groups have small effect on the reaction activation energy. While strong electron-withdrawing or strong electron-donating groups have outstanding effect on the reaction activation energy: Strong electron-donating groups obviously lower and strong electron-withdrawing group dramatically increase the reaction activation energy, respectively. (4) All the reverse reaction activation energies for the Diels-Alder cycloaddition of  $C_{50}(D_{5h})$  with 1,3-butadiene and the substituted 1,3-butadienes are very high and in a range of 416.51—425.93 kJ/mol, indicating that the product of the Diels-Alder cycloadditions is very stable kinetically.

**Keywords** Diels-Alder cycloaddition; Reaction mechanism; Transition state; Activation energy