

文章编号: 1005-0523(2012)03-0007-04

蒽和环戊二烯酸酐化合物 Diels-Alder 反应的理论计算

徐文媛, 徐娜娜, 唐静, 杜瑞焕, 李敏, 胡林

(华东交通大学基础科学学院, 江西南昌 330013)

摘要: 拟为蒽衍生物, 醛类和苯甲酰氯的 Diels-Alder 反应研究提供理论参考, 应用量子化学中的密度泛函(B3LYP/6-31G(d,p))理论, 对蒽和环戊二烯酸酐化合物 Diels-Alder 反应机理进行了计算。结果表明, 反应中所涉及的碳碳键生成与断裂是协同过程; 环戊二烯酸酐化合物平行接近蒽, 使得轨道最大重叠。反应符合前线轨道理论; 反应是放热的, 与实验结果一致; 热力学与动力学研究结果一致。

关键词: 蒽; 环戊二烯酸酐化合物; Diels-Alder 反应; B3LYP/6-31G(d,p)

中图分类号: O64

文献标志码: A

有机化学合成反应中, Diels-Alder 反应是重要的碳碳键形成手段之一, 也是现代有机反应中常见的一种反应, 具有适应范围广、选择性高、用途广泛等特点。自 1928 年德国化学家奥托·迪尔斯(Otto Paul Hermann Diels)和他的学生库尔特·阿尔德(Kurt Alder)发现该反应后, 它的应用已涉及医药、农药、染料等领域, 大大促进了精细化学和高分子化学的发展。随着 D-A 反应在各领域取得了令人瞩目的成果, 其机理的研究也有了一些新的进展^[1]。研究发现, 内酯产物具有抗肿瘤、抗真菌等生物活性^[2]。其表现出的潜在的药用价值和工业价值得到了广泛的重视和关注。诸多文献表明, 通过研究不同取代基的硬酯性质和烷基化处理, 产物的活性能发生改变, 这大大降低了合成的难度, 从而形成了一种更简单、更有效率的合成路线^[3-4]。本文以蒽和环戊二烯酸酐化合物为代表, 对其 Diels-Alder 反应进行了理论计算, 从前线轨道理论、热力学和动力学三个理论角度分析了反应机理, 并为研究蒽衍生物, 醛类和苯甲酰氯的 Diels-Alder 反应抛砖引玉。

1 计算方法

采用 Gaussian03 程序中的密度泛函(B3LYP/6-31G(d,p))理论, 对蒽和环戊二烯酸酐化合物 Diels-Alder 反应的反应历程、微观机理和势能剖面进行了研究, 并采用了前线轨道理论、动力学和热力学原理对该反应体系进行了解释。计算在华东交通大学计算实验室完成。研究体系如图 1 所示。反应过程中, 蒽(R1)和环戊二烯酸酐化合物(R2)反应经过过渡态(TS), 生成产物(P)。

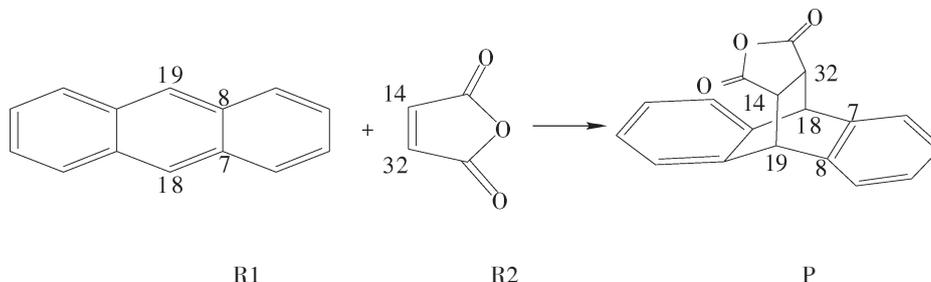


图 1 蒽和环戊二烯酸酐化合物的 Diels-Alder 反应

Fig.1 The Diels-Alder reaction of Anthracene and Cyclopentadiene Anhydride Compound

收稿日期: 2011-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(21163005, 31160187)

作者简介: 徐文媛(1975—), 女, 教授, 博士, 研究方向为工业催化、有机硅反应及其量化计算。

2 计算结果和讨论

2.1 反应机理及过渡态的几何构型

本实验应用G03程序中的密度泛函(B3LYP/6-31G(d,p))方法探讨了反应历程和微观机理,对反应物、产物和过渡态的几何构型进行了优化,并且在此水平上对反应的振动频率进行了计算。振动分析计算验证:过渡态的力矩常数有且仅有一个负本征值,过渡态是真实的。图2给出了反应体系中过渡态的虚振模式,及关键原子的编号(由Gview转化而来),并且标出了带箭头的关键原子的电荷。这证明了过渡态是反应物和产物的连接物。

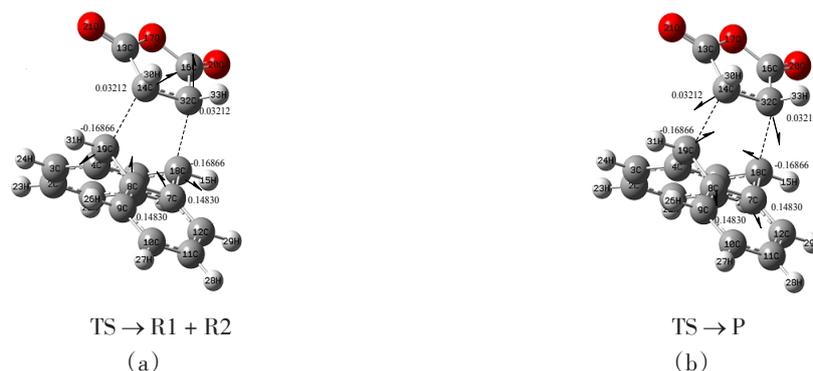


图2 过渡态的原子编号、电荷及虚振动模式示意图

Fig.2 Atomic number, charges and imaginary vibration mode of transition state

关键原子间距沿IRC的变化趋势如图3所示,结合图2中R1+R2→P过程可知:C(32)=C(14),C(19)=C(8)和C(18)=C(7),原有的3个 π 键逐渐拉长形成 σ 键,从反应物时的双键变成产物的单键;C(19)和C(14),C(32)和C(18)的距离逐渐缩短,新 σ 键则逐渐形成,2个新键的形成基本上是同步的;C(32),C(14),C(19),C(18)由 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化;C(7)-C(8)间的键长变化不大的原因是葱的特殊结构(形成的环电子体系,其作为双烯体有利于反应进行)。此反应是协同过程。

由表1可知,葱在与环戊二烯酸酐化合物作用时,关键原子以平行方式接近,形成产物,基3D结构如图4所示。

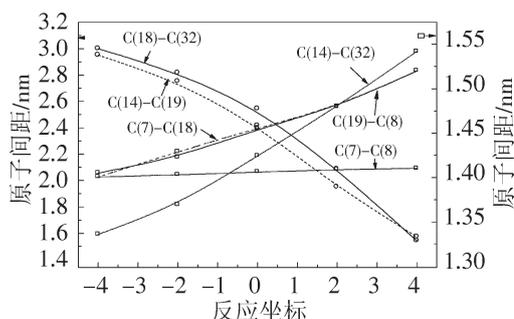


图3 关键原子沿IRC的变化趋势

Fig.3 Trend of key atom along IRC

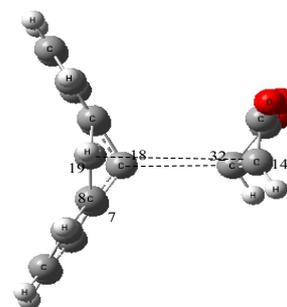


图4 反应物相互作用示意图

Fig.4 Action mode of reactants

由图2中关键原子电荷可知,在反应过程中,由于葱的C18和C19集聚电子,利于带正电荷的C32和C14与之作用。C18,C19逐渐接近C14,C32形成平面,最后生成产物。计算所得3D结构与表1中过渡态TS的数据吻合,二者以平行结构接近,从电子效应和空间位阻的角度来看,有利于反应的进行。计算结果与相关文献中得到的实验数据一致。

表1 优化所得关键原子的参数

键长	Tab.1 Parameters of key atoms		
	R1+R2	TS	P
C14-C32	1.335 85	1.424 32	1.542 17
C19-C8	1.405 00	1.454 52	1.520 09
C4-C5	1.400 60	1.406 09	1.410 23
C7-C18	1.400 59	1.455 72	1.520 05
C14-C19	—	2.414 61	1.572 04
C18-C32	—	2.544 35	1.542 17

2.2 反应物分子的前线轨道相互作用分析

从能级角度分析:R1分子的LUMO和HOMO能级分别是0.008 00 eV及-0.010 00 eV,R2分子的LUMO和HOMO能级分别是0.023 00 eV及-0.117 00 eV(B3LYP/6-31G(d,p))。可知:两个分子中相互作用的HOMO和LUMO轨道能级接近,能级差较小,分别为0.033 00 eV和0.125 00 eV;当R1的HOMO与R2的LUMO接近时,两者能级差极小(0.033 00 eV),其轨道对称性匹配,可以组合成分子轨道;由于R2平行接近R1,则可使轨道最大重叠。以上结论符合前线轨道理论,反应可以进行。

以此为基础,可以预测葱的衍生物(烷基化的葱,含氮原子的葱等)与环戊二烯酸酐化合物间的D-A反应。烷基化的葱中烷基取代葱中的H,那么烷基表现为吸电子的诱导效应^[5],且含氮原子的基团也为吸电子基团。由于诱导效应的影响,取代基将降低LUMO和HOMO轨道的能量,反应过程中形成了强极性的过渡态,使反应更容易进行。这与实验结果一致^[6-12]。

2.3 反应的活化能垒和反应热

利用能量梯度法,在B3LYP/6-31G(d,p)水平上,对所有反应势能面上可能存在的驻点进行了能量优化。计算所得反应焓变、标准吉布斯自由能变及活化能分别为-71.265 48,-71.266 58和102.961 13 kJ·mol⁻¹。反应是放热的。标准吉布斯自由能变为负值,说明反应可正向自发进行。葱及其衍生物在反应中形成环电子体系,有利于环戊二烯酸酐亲双烯体的进攻加成。在这方面,反应物具有结构优势。虽然葱及其衍生物的结构庞大,但由于葱的特殊结构,它将采取平面反应的方式与环戊二烯酸酐化合物作用,反应的活化能较低,说明反应较容易进行。

计算得标准吉布斯自由能变值为-71.266 58 kJ·mol⁻¹,这表明热力学与动力学研究结果一致,反应较易进行。

3 结论

采用密度泛函(B3LYP/6-31G(d,p))方法研究了葱和环戊二烯酸酐化合物合成内酯的反应历程,得到以下结论:

- 1) 反应中碳碳键的生成与断裂是协同进行的。
- 2) 环戊二烯酸酐化合物以平行接近葱使轨道最大重叠;反应符合前线轨道理论。
- 3) 反应为放热的,与实验结果一致。
- 4) 热力学与动力学研究结果一致,反应较易进行。

参考文献:

- [1] 徐文媛,杜瑞煊,龙威. Diels-Alder反应的理论研究新进展[J]. 华东交通大学学报,2011,28(3):60-64.
- [2] 李华涛,苏东海,尚涛,等. 几种常用中草药抗氧化活性研究[J]. 天然产物研究与开发,2008,20(6):974-982.
- [3] 王伟,李光吉,曹艳霞. 含多脂环的环氧光学树脂的制备及其性能研究[J]. 塑料工业,2009,36(4):9-12.

- [4] DIGANTA SARMA, ANIL KUMAR. Rare earth metal triflates promoted Diels-Alder reactions in ionic liquids[J]. *Applied Catalysis A*, 2008, 335(1): 1-6.
- [5] 杨金瑞, 余尚先, 顾江楠. 甲基取代不同类型碳原子上的氢原子所表现出的诱导效应强度[J]. *北京师范大学学报: 自然科学版*, 2006, 42(3): 283-286.
- [6] CARLOS A D, SOUSA A, LUÍSA M C, et al. Acid-catalyzed aza-Diels-Alder versus 1, 3-dipolar cycloadditions of methyl glyoxylate oxime with cyclopentadiene[J]. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49(40): 5777-5781.
- [7] YUHYA WATANABE, TOHRU SAKAKIBARA. Synthesis of methyl 4, 6-O-benzylidene-2, 3-dideoxy-5-thio- β -DL-threo-hex-2-enopyranoside via hetero-Diels-Alder reaction and unusual stabilities of 1, 5-anhydro-4, 6-O-benzylidene 2, 3-dideoxy-5-thio-DL-threo-hex-2-enitol[J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(3): 599-606.
- [8] KIYOSEI TAKASU, NAOYA SHINDOH, HIDETOSHI TOKUYAMA, et al. Catalytic imino Diels-Alder reaction by triflic imide and its application to one-pot synthesis from three components[J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(51): 11900-11907.
- [9] FIROUZ MATLOUBI MOGHADDAMA, MOSTAFA KIAMEHR, MOHAMMAD REZA KHODABAKHSHI, et al. A new domino Knoevenagel-hetero-Diels-Alder reaction: an efficient catalyst-free synthesis of novel thiochromone-annulated thio-pyranocoumarin derivatives in aqueous medium[J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(45): 8615-8622.
- [10] MASASHI NAKAMURA, ISAO TAKAHASHI, SHUNSUKE YAMADA, et al. Intramolecular Diels-Alder reaction of N-allyl 2-furoyl amides: effect of steric strain and amide rotational isomerism[J]. *Tetrahedron Letters*, 2011, 52(1): 53-55.
- [11] VADIM M TIMOSHENKO, SERGIY A SIRY, ALEXANDER B ROZHENKO, et al. Asymmetric induction in thia-Diels-Alder reaction of chiral poly fluoroalkylthionocarboxylates[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2010, 41(24): 172-183.
- [12] SIMON JONES, IAN WILSON. Synthesis of substituted 3-furan-2(5H)-ones via an anthracene Diels-Alder sequence[J]. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47(26): 4377-4380.

Theoretical Calculation on the Diels-Alder Reaction of Anthracene and Cyclopentadiene Anhydride Compound

Xu Wenyan, Xu Nana, Tang Jing, Du Ruihuan, Li Min, Hu Lin

(School of Basic Sciences, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: In order to provide theoretical reference for the Diels-Alder reaction research of anthracene derivative, aldehydes and benzoyl chloride, B3LYP/6-31G(d, p) theory is used to calculate the Diels-Alder reaction mechanism of anthracene and cyclopentadiene anhydride compound. The results indicate that the reactions of carbon-carbon bonds formation and fracture are concerted and synchronous processes. Cyclopentadiene anhydride compound is parallel approach to anthracene, orbits reaching maximal overlapping sequence. Reactions are in full agreement with frontier orbital theory. Reactions are exothermic reactions, which are accordance with experimental observations. The thermodynamic results are consistent with kinetics.

Key words: anthracene; cyclopentadiene anhydride; Diels-Alder reaction; B3LYP/6-31G(d, p)