

# 二苯甲硫酮与共轭双烯化合物的Diels-Alder反应动力学研究

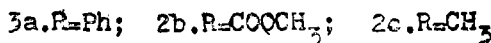
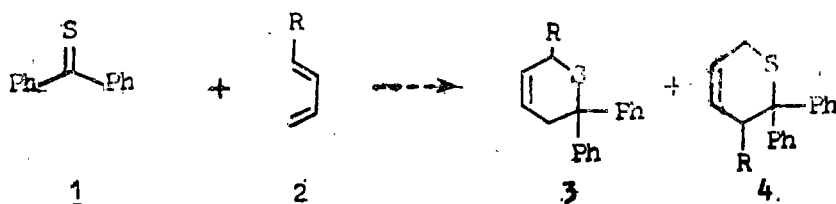
黄锦珂 金毅 梁炯伟  
(化学系)

## 摘 要

研究了二苯甲硫酮与反-1-苯基-1,3-丁二烯、反-2,4-戊二烯酸甲酯和反-1,3-戊二烯的Diels-Alder反应动力学。这些Diels-Alder反应是二级反应。用CNDO/2法计算了二苯甲硫酮的前线分子轨道(FMO)的能量,以二苯甲硫酮与上述双烯的FMO的能级分裂估计反应性能和实验结果一致。讨论了其反应机理。这些反应具有较小的活化能及较大负值活化熵,是通过协同机理较容易发生的反应。

**关键词** 二苯甲硫酮, 环加成反应, 反应动力学

全碳链的亲双烯体与共轭双烯的Diels-Alder(下称D-A)反应动力学和反应机理已得到较系统的研究<sup>[1]</sup>。但对含硫原子亲双烯体的D-A反应动力学研究尚少。前文报道了二苯甲硫酮(1)与带有代表性取代基的反-1-苯基-1,3-丁二烯(2a),反-2,4-戊二烯酸甲酯(2b)和反-1,3-戊二烯2c在黑暗和氮气保护下进行的D-A反应<sup>[2]</sup>,得到定量的两种立体异构体加成产物(3)和(4)。



为了探讨上述反应的机理,我们计算了二苯甲硫酮的能级,测定了反应的速度。

## 1 实验与计算

### 1.1 仪器

紫外光谱用日本Schimadzu UV-240光谱仪测定。高效液相色谱用日本Schimadzu LC-4 A高效液相色谱仪测定,工作条件为:色谱柱,Zorbax Sil( $\phi 4.6\text{mm} \times 25\text{cm}$ );

本文1990年2月24日收到

紫外检测器(2a, 254nm; 2b, 235nm; 2c, 235nm); 洗脱剂, 正己烷: 二氧六环=100:5.

## 1.2 试剂

二苯甲硫酮按文献[3]制备, b.p. 148~150°C/4Torr.

反-1-苯基-1,3-丁二烯按文献[4]合成, b.p.72~73°C/5Torr,  $n_D^{25}1.6070$ .

反-2,4-戊二烯酸甲酯按文献[5]合成, b.p.29~30°C/6Torr,  $n_D^{23}1.4833$ .

反-1,3-戊二烯: Fluka Chem Fabrik产品, b.p.41~43°C,  $n_D^{20}1.4300$ .

## 1.3 动力学测定<sup>[6]</sup>

(1)在GG-17硬质玻璃安瓿管( $\phi=1.0\text{cm}$ )内装0.006mol/L二苯甲硫酮二氯甲烷溶液1ml, 在液氮中冷却, 加入0.15mol/L反-1-取代-1,3-丁二烯(2a, 2b或2c)二氯甲烷溶液1ml, 用冷冻抽真空除气, 封管, 迅速去冷并在装有恒温水循环装置的UV-240光谱仪内 $32\pm 0.2^\circ\text{C}$ 及 $40\pm 0.2^\circ\text{C}$ 进行反应, 在反应中测定二苯甲硫酮的599nm吸收峰随时间( $t$ )而变化的吸光度( $D$ ), 直至反应进行了85%以上.

(2)10支各装有0.01mol/L反-1-取代-1,3-丁二烯(2a, 2b或2c)二氧六环溶液0.5ml的小封管, 在液氮中冷却后, 在其每支内加入0.15mol/L二苯甲硫酮二氧六环溶液0.5ml, 抽真空除气, 封管, 迅速去冷并在恒温水浴 $34\pm 0.2^\circ\text{C}$ 中反应, 每隔适当的时间取出1支小封管, 迅速放入液氮中以中止反应, 用高效液相色谱分离和检测反-1-取代-1,3-丁二烯随 $t$ 而变化的浓度, 直至反应进行了80%以上为止.

## 1.4 计算方法

二苯甲硫酮的FMO能量采用CNDO/2全几何优化法计算.

## 2 结果与讨论

当反-1-取代-1,3-丁二烯大大过量时, 二苯甲硫酮与反-1-取代-1,3-丁二烯(2a, 2b和2c)的D-A反应中, 二苯甲硫酮在599nm的 $D$ 随 $t$ 而变化, 以 $D_0/D$ 对时间 $t$ 作图, 得到很好的直线关系(相关系数为0.99), 该结果表明上述D-A反应对二苯甲硫酮为假一级<sup>[7]</sup>, 用最小二乘法处理得到假一级反应速度常数 $k_1$ , 再用相应的反-1-取代-1,3-丁二烯的浓度除 $k_1$ , 得到相应的二级反应速度常数 $k_2$ , 并计算出反应的活化参数<sup>[8]</sup>  $E_a$ 、 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ , 见表1.

表1 二苯甲硫酮与反-1-取代-1,3-丁二烯在二氯甲烷中反应的动力学参数\*

Tab. 1 The kinetic parameters for cycloadditions of thiobenzophenone with *trans*-1-substituted-1,3-butadienes in dichloromethane\*

反-1-取代 1,3-丁二烯	$k_2 \times 10^4 (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$		$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
	$32\pm 0.2^\circ\text{C}$	$40\pm 0.2^\circ\text{C}$			
2a	14.5	20.3	33.38	30.84	-198.16
2b	12.2	17.7	36.92	34.38	-188.21
2c	2.4	3.63	41.05	38.51	-188.04

\*两次测定平均值

同样, 当二苯甲硫酮大大过量时, 反-1-取代-1, 3-丁二烯浓度随  $t$  而变化, 以  $c_0/c$  对时间  $t$  作图, 同样得到很好的直线关系 (相关系数为 0.99), 即上述 D-A 反应表现为对反-1-取代-1, 3-丁二烯也为假一级。用最小二乘法处理得到假一级反应速度常数  $k_1$ , 再以二苯甲硫酮的浓度除  $k_1$ , 得相应的二级反应速度常数  $k_2$ , 见表 2。

表 2 反-1-取代-1, 3-丁二烯与二苯甲硫酮在二氧六环中环加成反应的二级反应速度常数  $k_2$  ( $34 \pm 0.2^\circ\text{C}$ )

Tab. 2 The second order rate constants ( $k_2$ ) for cycloadditions of *trans*-1-substituted-1, 3-butadienes with thiobenzophenone in dioxane at  $34 \pm 0.2^\circ\text{C}$

反-1-取代-1, 3-丁二烯	$k_2 \times 10^4 (\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1})$
2a	10.50
2b	9.50
2c	2.37

\* 两次测定平均值

上述从两方面得到的二级反应速度常数  $k_2$  是一致的。

实验结果能够应用 FMO 理论很好地说明。用 CNDO/2 法计算二苯甲硫酮的 FMO 能量及所用的反-1-取代-1, 3-丁二烯的 FMO 能量<sup>[9]</sup>, 二苯甲硫酮与反-1-取代-1, 3-丁二烯的各两对 FMO 能级分裂列于表 3。

表 3 二苯甲硫酮与反-1-取代-1, 3-丁二烯的 FMO 能量及能级分裂

Tab. 3 FMO energies and FMO energy separations for thiobenzophenone and *trans*-1-substituted-1, 3-butadienes

	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$E_2^{\text{HO}} - E_1^{\text{LU}}(\text{eV})$	$E_1^{\text{HO}} - E_2^{\text{LU}}(\text{eV})$
1	-10.167	-0.387		
2a	-11.184	1.660	10.797	11.827
2b	-11.810	1.170	11.423	11.337
2c	-12.028	3.020	11.641	13.187

当二苯甲硫酮作为亲双烯体与反-1-取代-1, 3-丁二烯进行 D-A 反应时, 从反应物间 FMO 能级分裂近似地考虑反-1-取代-1, 3-丁二烯的反应性时, 两反应物间的主要 FMO 能级分裂愈小, 其反应速度愈大。根据表 3 列出的反应物间的主要 FMO 能级分裂值大小次序, 可以预见:  $v_{2a} > v_{2b} > v_{2c}$ , 这与实验所得的结果完全一致。

当全碳链双烯与全碳亲双烯体进行D-A反应时,根据反应物的两对FMO能级分裂的情况, Sustmann<sup>[10]</sup>把D-A反应分为3种类型:正常电子要求的D-A反应,中性电子要求的D-A反应和逆电子要求的D-A反应。把这种分类应用于上述含硫亲双烯体与反-1-取代-1,3-丁二烯之间的D-A反应。1与2a(或2c)的HOMO<sub>2</sub>-LUMO<sub>1</sub>的能级分裂远比HOMO<sub>1</sub>-LUMO<sub>2</sub>的能级分裂小, HOMO<sub>2</sub>-LUMO<sub>1</sub>是主要控制反应的一对FMO,所以1与2a(或2c)反应属第一类正常电子要求的D-A反应;而1与2b的两对FMO(HOMO<sub>2b</sub>-LUMO<sub>1</sub>与HOMO<sub>1</sub>-LUMO<sub>2b</sub>)能级分裂很接近,它们在反应中起着同样重要的作用,所以1与2b反应属第二类中性电子要求的D-A反应。

综合动力学实验结果,可以得出下列几点结论:

①二苯甲硫酮与反-1-取代-1,3-丁二烯进行D-A反应是简单的二级反应,对含硫亲双烯体与1,3-丁二烯均为一级,其反应动力学方程为:

$$\text{反应速率} = k_2[\text{二苯甲硫酮}][\text{反-1-取代-1,3-丁二烯}]$$

②具有不同性质取代基的反-1-取代-1,3-丁二烯的反应速度次序为 $v_{2a} > v_{2b} > v_{2c}$ 与用FMO能级分裂估计反应性能完全一致。

③从表1列出的反应活化参数可知这些反应具有较小的 $E_a$ (33.38~41.05 kJ·mol<sup>-1</sup>)和较大负值 $\Delta S$ (-198.16~-188.04 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>),说明它们是比较容易发生的一步协同机理进行的反应。

感谢葛华才在量子化学计算方面的帮助。

### 参 考 文 献

- 1 Sauer J, Sustmann R. *Angew Chem(Int Ed Engl)*, 1980, 19:779
- 2 黄锦珂, 金毅. *化学学报*. 1989, 47:1124
- 3 Scheeren J W, Ooms P H J, Nivard R J F. *Synthesis*. 1973:149
- 4 (a) Colonge J, Morey R. *Organic Synthesis. Coll Vol 4*, New York: John Wiley, 1963:601  
(b) Grummitt O, Becker E I. *ibid*, 771
- 5 (a) Idoux J P, Ghane H. *J Chem Eng Data*, 1979, 24:157  
(b) Arndt F. *Organic Synthesis. Coll Vol 2*, New York: John Wiley, 1955:165, 461  
(c) House H, Rasmusson G H. *J Org Chem*, 1961, 26:4280
- 6 Alessandro D, Arturo B, Fernando B *et al.* *J Org Chem*, 1980, 45:3773
- 7 Lowry T H, Richardson K S. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*. New York: Harper & Row, Publishers, 1976:92
- 8 *ibid*, 94~101
- 9 陈志行. *中山大学学报(自然科学版)*, 1984, (2): 1
- 10 Sustmann R. *Pure Appl Chem*, 1974, 40:569

## Studies on the Kinetics of Cycloaddition Reactions of Thiobenzophenone and *trans*-1-Substituted-1, 3-Butadiene

Huang Jinke\* Jin Yi Liang Jiongwei

### Abstract

The kinetics of cycloaddition reactions of thiobenzophenone with *trans*-1-substituted-1, 3-butadienes (*trans*-1-phenyl-1,3-butadiene, *trans*-2,4-methyl pentadiene and *trans*-1,3-pentadiene) was investigated. It was found that these reactions are of second order. The frontier molecular orbital energies of thiobenzophenone were calculated with CNDO/2 method. the reactivity of these cycloaddition reactions estimated by FMO energy [is consistent with the experimental results. For the reasons of having small  $E_a$  values and large negative  $\Delta S$  values, these reactions were controlled by concerted mechanism and proceed more rapidly.

**Keywords:** thiobenzophenone, cycloaddition reaction, reaction kinetics

\* Department of Chemistry