

# 萘醌与苯乙烯类化合物的Diels-Alder反应

## ——加成物的构型及反应动力学的研究\*

徐贤恭 黄锦珂 关永怡  
(化学系)

### 摘 要

研究了萘醌与对位取代苯乙烯类化合物的环加成反应。从光谱数据推测内型加成物的构型,说明环加成反应的周边选择性和区域选择性。用高效液相色谱测定了各个反应在140°C、155°C和162°C三个不同温度下的反应速度常数和活化参数,研究了取代基对反应性的影响。实验结果表明,萘醌与苯乙烯类化合物的Diels-Alder反应属于主要由前线分子轨道控制的中性电子要求的Diels-Alder反应。

关于Diels-Alder(以下简称D-A反应)反应的反应性、区域选择性和周边选择性的研究是最近才发展的,特别是应用福井谦一创立的“前线分子轨道理论”,成功地解释了这类反应的反应性和区域选择性<sup>(1,7)</sup>。对D-A反应的反应机理进行深入的研究,这对有机合成应用和理论研究很有意义。

1974年, Sustmann 根据前线分子轨道理论,由双烯和亲双烯物前线分子轨道能级可能的相对排布把D-A反应划分为三种类型<sup>(2)</sup>(图1): (I)正常电子要求; (II)中性电子要求; (III)相反电子要求。

过去,对正常电子要求的D-A反应研究比较多,对后两种类型、尤其是中性电子要求的D-A反应研究极少<sup>(3)</sup>。

萘醌, (环庚三烯酮), 它的前线轨道能级差较小, 有可能发生中性电子要求的

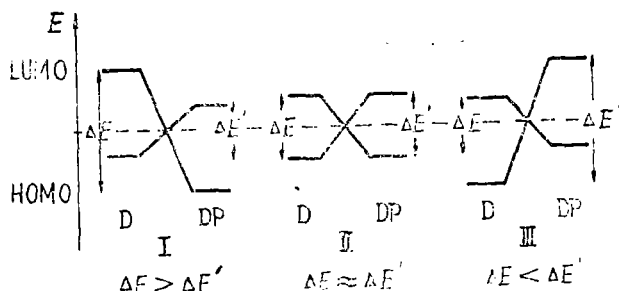


图1. Diels-Alder反应中HOMO-LUMO排布  
D: 双烯, DP: 亲双烯物

本文1983年4月收到

• 中国科学院研究基金资助项目; 前线分子轨道数据由陈志行计算。

D-A反应。因此，我们选择萘酮(T)为双烯，一系列苯乙烯类化合物(S)[苯乙烯(S-A)，对-甲氧基苯乙烯(S-B)，对-N,N-二甲氨基苯乙烯(S-C)，对-溴苯乙烯(S-D)，对-硝基苯乙烯(S-E)]作为亲双烯物，研究它们的环加成反应，加成产物的构型及反应动力学。

### 一、理论估计

根据微扰分子轨道理论，萘酮与苯乙烯类化合物前线分子轨道相互作用的稳定化能 $\Delta E_{FMO}$ 可用简化了的微扰方程式<sup>(4)</sup>表示如下：

$$\Delta E_{FMO} = 2 \frac{(c_{2T}^{HO} c_{1S}^{LU} \Delta\beta_{21} + c_{5T}^{HO} c_{2S}^{LU} \Delta\beta_{52})^2}{E_T^{HO} - E_S^{LU}} + 2 \frac{(c_{2T}^{LU} c_{1S}^{HO} \Delta\beta_{21} + c_{5T}^{LU} c_{2S}^{HO} \Delta\beta_{52})^2}{E_S^{HO} - E_T^{LU}}$$

用CNDO/2法对(T)及(S-A~E)进行计算，得到的前线分子轨道能级和原子轨道系数如表1。

表1 反应物的前线分子轨道能级和原子轨道系数

	HOMO			LUMO		
	E(ev)	c <sub>5</sub>	c <sub>2</sub>	E(ev)	c <sub>5</sub>	c <sub>2</sub>
T	-11.326	0.355	-0.370	1.660	0.461	0.466
	E(ev)	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	E(ev)	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>
S-A	-12.139	0.492	0.320	2.838	0.482	-0.330
-B	-11.117	0.411	0.227	3.064	0.479	-0.343
-C	-9.273	0.303	0.124	3.719	0.484	-0.364
-D	-11.049	0.353	0.193	2.833	0.473	-0.325
-E	-12.869	0.469	0.319	0.580	0.313	-0.145

据此，我们可以从理论上估计萘酮与苯乙烯类化合物环加成反应的反应性、区域选择性和周边选择性。

表1中萘酮与苯乙烯的两对前线分子轨道能级差分别为13.799ev和14.164ev，数值差不多，即 $\Delta E \approx \Delta E'$ ，它们的环加成反应属于中性电子要求的D-A反应。

在苯乙烯上接上推电子的取代基

CH<sub>3</sub>O—,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ >N—, 及Br—, 将使其相应的前线轨道HOMO, LUMO能级都上升,

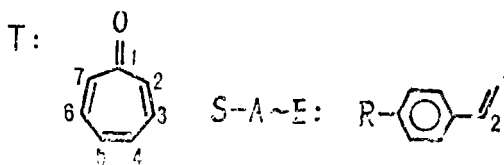


图2

结果使其中一对前线轨道能级间隙缩小,使其相互作用能增大而加速反应。

同样,在苯乙烯上接上拉电子的取代基 $\text{NO}_2$ ,使其相应的前线分子轨道 HOMO, LUMO 能级都下降,结果也使其中的一对前线轨道能级间隙缩小,使其相互作用能增大而加速反应。可以预言,带取代基的苯乙烯与萘酮的反应都会比苯乙烯快,而且由于对一硝基苯乙烯,对N,N-二甲氨基苯乙烯与萘酮一对前线分子轨道能级差最小,它们与萘酮的反应速度最快。

根据前线分子轨道理论<sup>(4)</sup>,周环反应的周边选择性和区域选择性是由反应物前线分子轨道的原子轨道系数决定的。根据萘酮与苯乙烯类化合物前线分子轨道的原子轨道系数, $\pi 4_s + \pi 2_s$ 反应是对称允许的,且苯乙烯的乙烯双键最好加在萘酮的2,5位,应该是苯环远离羰基的。但也应该看到,由于在2位和5位,它们前线轨道的原子轨道系数的绝对值相差很小,估计这种区域选择性不高。

根据前线轨道的次级相互作用,如图2所示,它们应以内型加成物为主。

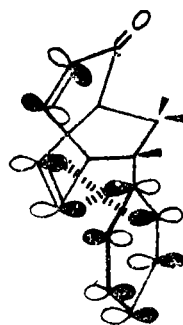


图3 分子轨道次级相互作用

## 二、实验结果和讨论

### 1. 加成物的的构型

实验研究了萘酮与苯乙烯类化合物的环加成反应,分别分离出萘酮-苯乙烯的加成物(T-H-S)、萘酮-对甲氧基苯乙烯的加成物(T- $\text{CH}_3\text{O}$ -S)和萘酮-对硝基苯乙烯的加成物(T- $\text{NO}_2$ -S)。反应式:

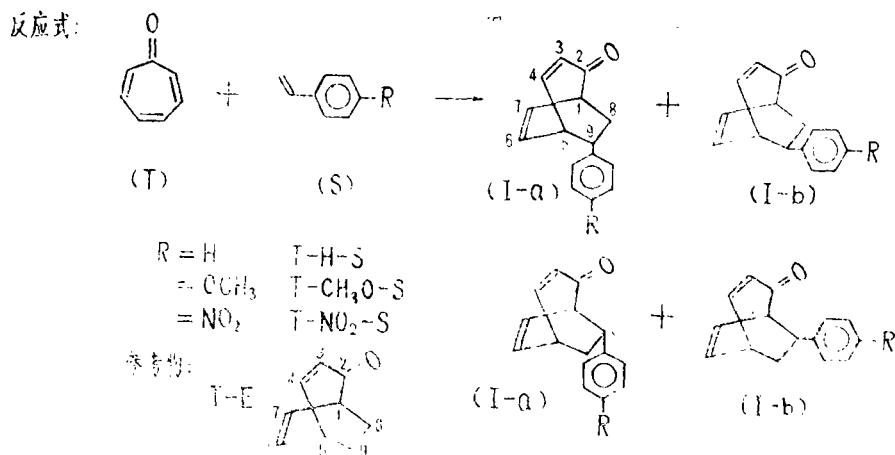


图4 (右下式括号里的 I-a, I-b 应为 I-a, I-b)

对加成物进行了质谱,元素分析,IR及 $^1\text{H}$ Nmr的测试,分析数据如表2

表2 加成物的分析数据

加成物	T-H-S	T-CH <sub>3</sub> O-S	T-NO <sub>2</sub> -S
	无色透明结晶	白色结晶	浅黄色结晶
m.p.(°C)	103~104.5	96~97	143~144
Ms(M <sup>+</sup> )	210	240	255
元素分析*			
C(%)	85.5(85.67)	79.90(79.96)	70.63(70.56)
H(%)	6.77(6.72)	6.71(6.72)	5.15(5.14)
O(%)	7.33(7.61)	13.39(13.32)	18.8(18.8)
N(%)			5.42(5.49)
分子式	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>
IR(cm <sup>-1</sup> )	705(s) 755(s) 1470(s) 1500(s) 1655(s) 1630(s) 3040(s) 3010~3100	705(s) 730(s) 1255(s) 1035(s) 1475(s) 1500(s) 1670(s) 1640(s) 3010~3100	720(s) 835(s) 860(s) 1470(s) 1675(s) 1640(s) 1520(s) 1360(s) 3010~3100

\* 括号内是理论值

从加成物质谱中的分子离子峰(M<sup>+</sup>), 知道加成物的分子量T-H-S是210, T-CH<sub>3</sub>O-S是240, T-NO<sub>2</sub>-S是255, 结合元素分析的结果, 得到它们的分子式分别为C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O、C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>, 说明加成物是萘酮与苯乙烯类化合物的1:1加成物。红外光谱明确地证实, 加成物含有 $\alpha, \beta$ -不饱和酮, 环烯基和苯环, 由此推测, 带取代基的苯乙烯的乙烯双键加在萘酮的2,5位, 是 $\pi 4_s + \pi 2_s$ 的环加成反应。

从加成物的<sup>1</sup>Hnmr, 进一步推断加成物的构型。

表3 加成物及参考物的<sup>1</sup>Hnmr( $\delta_{ppm}$ )

(FT-80A, 79.54MHz, CDCl <sub>3</sub> , TMS)				
C <sub>n</sub> -H	T-H-S	T-CH <sub>3</sub> O-S	T-NO <sub>2</sub> -S	T-E <sup>(s)</sup>
6 } 7 }	6.2-6.6	6.2-6.45	6.3-6.5	6.51 6.01

我们着重比较加成物与参考物T-E 6位和7位烯氢的化学位移, 从分子模型, 我们看到, 若是内式构型(I-a)或(II-a), 6, 7位烯氢就分别落在苯环的屏蔽带和去屏蔽带, 受苯环的各向异性效应而引起6, 7位烯氢化学位移的明显变化, 若是外式构型, 6, 7位烯氢就不会受到苯环的各向异性效应。现在我们看到T-E 6, 7位烯氢的化学位移是6.51、6.01(ppm), 而加成物是6.4(ppm), 有明显变化, 从而推断加成物的构型是内式构型(I-a)或(II-a)而不会是外式构型(I-b)或(II-b)。更进一步, 从分子模型看, 若是(II-a)构型, H<sub>7</sub>就落在苯环的屏蔽带使H<sub>7</sub>化学位移向高场移

动, 而 $H_6$ 则落在苯环的去屏蔽带, 使化学位移向低场移动, 现T—E的 $H_6$ ,  $\delta = 6.51\text{ppm}$ ,  $H_7$ ,  $\delta = 6.01\text{ppm}$ , 这样就会使 $H_6$ ,  $H_7$ 的谱带分得更开。若是(I—a)的构型, 情况则恰好相反, 此时,  $H_7$ 处在去屏蔽带, 化学位移向低场移动, 而 $H_6$ 处在屏蔽带, 化学位移向高场移动, 结果使这两个谱带互相接近而叠合, 现在, 加成物实测的 $^1\text{Hnmr}$ 谱图正是这种情况, 因此说明加成的区域选择性是苯环远离羰基的, 产物是(I—a)构型而不是(II—a)构型。

另外, 加成物T—NO<sub>2</sub>—S的构型是(I—a)构型, 已经由北京生物物理所用X—射线单晶衍射分析法测定和证实。

实验结果分离出的主要加成物是苯环远离羰基的内型加成物。我们认为产物的区域选择性除了受前线轨道控制外, 立体效应也是一个重要的因素, 从立体效应考虑, 生成苯环远离羰基的加成物是有利的。

## 2. 加成反应的动力学研究

为了研究萘酮与苯乙烯类化合物的环加成反应的反应机理及取代基对反应性的影响, 我们测定了(T)与(S—A~E)在三个不同温度下反应的速度常数。

$$v = -\frac{d[\text{T}]}{dt} = K_2[\text{T}][\text{S}] = K_1[\text{T}] \quad ([\text{S}] \gg [\text{T}])$$

动力学测定数据说明, 当亲双烯物大大过量时, 反应速度常数表现为假一级反应速度常数 $K_1$ , 再用亲双烯物的浓度去除假一级速度常数, 就得相应的二级反应速度常数 $K_2$ , 并计算出反应的活化参数( $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^{*0}$ ) (表4)。

表4 加成反应速度常数和活化参数

	140 ± 0.1°C		155 ± 0.1°C	
	$K_1^* \times 10^6 \text{s}^{-1}$	$K_2^* \times 10^6 / \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$K_1 \times 10^6 \text{s}^{-1}$	$K_2 \times 10^6 / \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
S—A	4.72	9.59	11.94	23.65
S—B	8.06	17.0	19.44	41.37
S—C	11.94	37.3	33.33	104.17
S—D	6.67	13.06	16.11	31.59
S—E	11.39	21.70	28.06	51.48

	162 ± 0.1°C		$\Delta H^*$ Kcalmol <sup>-1</sup>	$\Delta S^*$ Calmol <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup>
	$K_1 \times 10^6 \text{s}^{-1}$	$K_2 \times 10^6 / \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$		
S—A	18.06	35.75	21.4	-31.8
S—B	26.11	55.56	19.2	-35.9
S—C	38.33	119.79	19.5	-34.4
S—D	21.11	41.39	18.89	-37.1
S—E	34.72	63.71	18.36	-37.5

\* $K_1$ 假一级反应速度常数

$K_2$ 二级反应速度常数

测定的反应速度常数说明, 无论是带推电子基团还是带吸电子基团的苯乙烯与萘酮

的反应, 都比苯乙烯快; 而且, 对硝基苯乙烯和对*N,N*-二甲氨基苯乙烯特别快。可以认为, 萘酮与苯乙烯类化合物的环加成反应, 属于主要由前线分子轨道控制的中性电子要求的D-A反应, 与前线轨道理论的估计一致。

测定的 $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ 活化参数值的大小范围, 与文献报道<sup>[7]</sup>的其它以协同机理进行的D-A反应的活化参数值范围差不多, 各个反应的活化熵 $\Delta S^\ddagger$ 都是绝对值比较大的负值。

把萘酮与取代苯乙烯的二级反应速度常数的 $\lg \frac{K_x}{K_H}$ 对 Hammett 方程的取代基常数 $\sigma_p$ 作

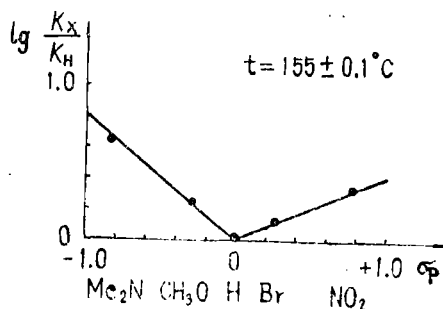


图5  $\lg \frac{K_x}{K_H}$  与  $\sigma_p$  关系图

图, 在三个温度, 都得到具有明显不同斜率的两条直线(表5. 图3)

这些都进一步说明, 在(T)与(S-A~E)的反应中, 比较一致的协同反应机理控制了这一个系列的反应。

表5 二级反应速度常数 $\lg \frac{K_x}{K_H}$ 和 Hammett方程的 $\sigma_p$

$\sigma_p^{(13)}$	$140 \pm 0.1^\circ\text{C}$		$155 \pm 0.1^\circ\text{C}$		$162 \pm 0.1^\circ\text{C}$	
	$K_2 \times 10^4 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\lg \frac{K_x}{K_H}$	$K_2 \times 10^6 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\lg \frac{K_x}{K_H}$	$K_2 \times 10^6 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\lg \frac{K_x}{K_H}$
S-A	0.00	9.59	0.00	23.65	0.00	35.75
S-B	-0.27	17.0	0.25	41.37	0.24	55.56
S-C	-0.83	37.3	0.59	104.17	0.64	119.79
S-D	+0.23	13.06	0.13	31.59	0.13	41.39
S-E	+0.78	21.70	0.35	51.48	0.34	63.71

### 三、实验部分

#### 1. 原料的合成

①萘酮按文献[8]的方法进行合成。

②带取代基的苯乙烯(S-A~E)分别按文献[9-12]的方法进行合成。

进行动力学实验的双烯和亲双烯物经GLC或HPLC测定是纯物。

#### 2. 加成反应

①10mmol的(T)分别与20mmol(S-A,B,E)溶于7.5ml1,4-二氧六环中, 置于封管内, 通氯, 封管, 在140°C反应20~48小时, 反应产物减压蒸除溶剂后, 在硅胶柱中, 用石油醚和苯作洗脱剂, 经柱层析和重结晶, 得出三种结晶状的内式加成物T-H-S, T-CH<sub>3</sub>O-S, T-NO<sub>2</sub>-S。

②加成物的主要物化数据如表2, 3。

### 3. 动力学的测定

10支1ml的小封管各含有0.1ml 1M(S—A~E)和0.1ml 0.1M(T)的1,4—二氧六环溶液,通氮封管,分别在 $140 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $155 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $162 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 反应适当的时间,随着反应进行,每隔一定的时间取出一支小封管,立即冰冷终止反应,用高效液相色谱分离检测(T)的含量,用最小二乘法拟合计算出各反应的反应速度常数和活化参数。

高效液相色谱操作条件:高效液相色谱仪,TRACOR—900;洗脱剂,1,4—二氧六环:正己烷=4:10;紫外吸收,在UV230nm检测;流速,1~2ml/min;压力,500~900psig;色谱柱,25cm,  $\phi 4.6\text{mm}$ , Partisil—10;萘酮, RT: 4.79min.

### 参 考 文 献

- [1] K.N.Houk, *Acc. Chem. Res.*, 8(1975), 11, 361.
- [2] R.Sustmann, *Pure Appl. Chem.*, 40(1974), 4, 569.
- [3] A.I.Konovalov et al., *Zh. Org. Khim.*, 11(1975), 1, 106.
- [4] T.L.Gilchrist and R.C.Storr, *Organic Reactions and Orbital Symmetry*, 2nd ed. Cambridge Univ. Pr., 1979, 85.
- [5] T.Uyehara and Y.Kitahara, *Chemistry and Industry*, 1971, 13, 354.
- [6] L.L.Schaleger and F.A.Long, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Ed. by V. Gold London, Academic press, 1963, 1, 1.
- [7] J.Sauer and R.Sustmann, *Angew. Chem. Int.*, Ed. Engl., 19(1980), 779.
- [8] Phillip Radlick, *J. Org. Chem.*, 29(1964), 960.  
I. M. Takakis et al., *J. Org. Chem.*, 43(1978), 10, 1952,
- [9] Eugene LeGoff, *J. Org.Chem.*, 29(1964). 2048.  
Harukiichi Hashimoto et al., *J. Organomet Chem.*, 10(1967), 518.
- [10] C. S. Marvel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67(1945), 2250.
- [11] H. K. Hall, *J. Org. Chem.*, 45(1980), 5, 835.
- [12] R. Broos, *Synthetic Communications*, 6(1976), 1, 53.
- [13] Thomas H. Lowry and Kathleen Schueller Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, Harper & Row, 1976, 62.

# The Diels-Alder Reactions of Troponone with a Series of Para-substituted Styrenes

Configuration of Adducts and Kinetic Studies

*Xu Xiangong    Huang Jinke    Guan Yongyi*

## Abstract

The cycloaddition reactions of troponone with a series of para-substituted styrenes were investigated. The endo-configuration of adducts were elucidated by means of spectroscopic data, and the periselectivity and regioselectivity in cycloadditions were also explained. In order to define the substituent effects on the rate of the Diels-Alder reaction, a kinetic study of the reactivities was carried out with high pressure liquid chromatography. From results, it can be suggested that the cycloaddition is classified as a Diels-Alder reaction with neutral electron demand, and it mainly is controlled by frontier molecular orbital.