

# 环戊二烯与顺丁烯二酸酐加成物的结构和性质的研究

徐贤恭 黄锦珂 钟增培\*

(化学系)

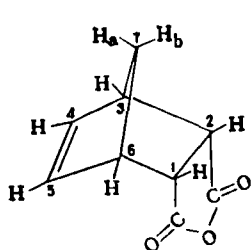
环戊二烯与顺丁烯二酸酐进行Diels-Alder反应,生成两种加成物:endo-3,6-亚甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐与exo-3,6-亚甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐,它们是结晶性很好的几何异构体。经X光衍射测定了它们的空间构型,其最后的R-因子是0.024\*\*,如附图①图②所示,其键长和键角如附表①、表②、表③、表④所示。两个异构体的差异在于:

	酸酐C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>9</sub> C <sub>8</sub> 平面	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> 夹角	C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> 夹角
endo-异构体	与桥环接近平行	113.4°	114.2°
exo-异构体	与C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> 平面接近平行	111.6°	112.1°

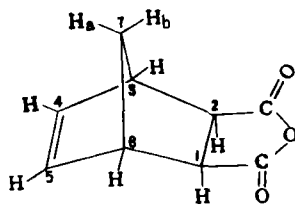
经<sup>1</sup>HNMR谱(250兆赫)分析,两个异构体在(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO中的化学位移δ值(ppm)如表1:

表 1

	C <sub>1</sub> H, C <sub>2</sub> H	C <sub>3</sub> H, C <sub>6</sub> H	C <sub>4</sub> H, C <sub>5</sub> H	C <sub>7</sub> H <sub>a</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>b</sub>
endo-异构体	3.64	3.26	6.17	1.50; 1.50
exo-异构体	3.21	2.98	6.22	1.41; 1.19



endo-异构



exo-异构体

● X光晶体分析由中国科学院生物物理研究所戴金壁完成,<sup>1</sup>HNMR谱由中国科学院化学研究所协助完成。

● ● Destro<sup>(1)</sup>也测定过这个异构体的X光衍射,键长与我们测定的有些差异,精确度也不同。

$\delta 3.21(m, C_1-H, C_2-H)$ 与 $\delta 1.41(d, C_7-H_a)$ ,  $1.19(d, C_7-H_b)$ 相互远程偶合, 产生分裂,  $\delta 2.98(s, C_3-H, C_6-H)$ ,  $\delta 6.22(s, C_4-H, C_5-H)$ , 这些都与exo-异构体的构型一致。  $\delta 3.26(s, C_1-H, C_6-H)$ ,  $\delta 6.17(s, C_4-H, C_5-H)$ ,  $\delta 1.50(C_7-H_a, C_7-H_b)$ 与endo-异构体的构型一致。

endo-异构体与exo-异构体的构型不同, 它们的偶极矩应该有差别。B.A Arbuzov<sup>(2)</sup>计算了一些环戊二烯加成物的偶极矩, 都是endo-异构体比exo-异构体大得多。他认为可以用测定偶极矩的办法来确定双烯加成反应产物的构型, 并用实验加以验证。

我们用电桥法测定了endo-,exo-两个异构体的稀二氧六环溶液的介电常数, 并测定了相应的比重与折光率, 因为介电常数及比体积与溶质的重量分数有直线关系:

$$\epsilon_{12} = \epsilon_1 + \alpha W_2 \quad \nu_{12} = \nu_1 + \beta W_2$$

其中,  $W_2$ 是溶质的重量分数;  $\epsilon_{12}, \epsilon_1$ 分别是溶液与溶剂的介电常数;  $\nu_{12}, \nu_1$ 分别是溶液与溶剂的比体积。所以用Halvestadt-Kumler方法<sup>(3)</sup>求出摩尔极化度 $P_{2\infty}$ , 摩尔折光度 $R_{2\infty}$ 及偶极矩 $\mu$ 。

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha\nu_1 M_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} + M_2(\nu_1 + \beta) \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2}$$

$$R_{2\infty} = M_2 \left[ \frac{3\nu_1 (\partial n_{12}^2 / \partial W_2)_{w_2 \rightarrow 0}}{(n_1^2 + 2)^2} + \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} (\nu_1 + \beta) \right]$$

$$\mu = 0.01281 \times 10^{-18} \sqrt{(P_{2\infty} - R_{2\infty})T}$$

其中,  $M_2$ 是溶质分子量;  $n_{12}, n_1$ 分别是溶液与溶剂的折射率;  $T$ 是测量时的绝对温度;

此外, 我们还采用Guggenheim-Smith简化方程<sup>(4)</sup>计算 $P_{2\infty}$ 与 $\mu$ ,

$$P_{2\infty} = \frac{3M_2\nu_1 \lim_{w_2 \rightarrow 0} \frac{d(\epsilon_{12} - n_{12}^2)}{dw_2}}{(\epsilon_1 + 2)^2} = \frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{kT}$$

$$\mu = 0.01281 \times 10^{-18} \sqrt{\frac{3M_2 T \nu_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \lim_{w_2 \rightarrow 0} \frac{d(\epsilon_{12} - n_{12}^2)}{dw_2}}$$

表2 用最小二乘法处理的有关数据

	$\alpha$	$\beta$	$(\partial n_{12}^2 / \partial W_2)_{w_2 \rightarrow 0}$	$[\partial(\epsilon_{12} - n_{12}^2) / \partial W_2]_{w_2 \rightarrow 0}$	$\epsilon_1$	$\nu_1$	$n_1^2$
endo-异构体	15.18	-0.3343	0.3899	14.76	2.23	0.9733	2.0121
exo-异构体	4.317	-0.3911	0.5255	3.691	2.23	0.9733	2.0121

表3 用两种方法计算的偶极矩

	H—K法	G—S法
endo-异构体	4.42D	4.40D
exo-异构体	2.25D	2.17D

L.A.Verschagen曾测定这两个异构体的偶极矩<sup>(5)</sup>,  $\mu_{\text{endo}} = 4.46\text{D}$ ,  $\mu_{\text{exo}} = 4.32\text{D}$ . 我们认为, 他测定的exo-异构体的偶极矩与endo-异构体差异不大, 与这两个异构体实际测定的几何构型有矛盾。

用H—K法与G—S法计算的结果比较, endo-异构体只相差0.02D, exo-异构体相差0.08D, 说明偶极矩大于2D的化合物, 其偶极矩大小主要决定于介电常数。那么, 测定偶极矩的方法可大大简化, 只需测量其稀溶液的介电常数及折射率, 完全省去操作麻烦的比重测定。

### 实验部份

一、根据Craig<sup>(6)</sup>的方法合成endo-3,6-亚甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐与exo-3,6-亚甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐。前者是白色针状结晶, 熔点164.5~165.0°C, 后者是白色粒状结晶, 熔点141.0~142.0°C。

#### 二、试剂处理与仪器装置:

环戊二烯经玻璃环填充的分馏柱(15个理论塔板), 在N<sub>2</sub>气流保护下小心分馏, 收集40.3~41.0°C馏份。

顺丁烯二酸酐(CP), 经减压蒸馏, 收集82°C/14mm馏份, 冷却后为白色结晶, 熔点55~56°C。

二氧六环(AR)经金属钠回流8小时后, 并在金属钠存在下蒸出收集101~102°C馏份。再用LiAlH<sub>4</sub>回流3小时, 用韦氏分馏柱分馏, 收集101.5~102°C馏份。

测定介电常数的仪器是我们组装的, 采用电桥法<sup>(7)\*</sup>。

#### 三、介电常数、折射率和比重测定:

把endo-与exo-3,6-亚甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐分别配制成五种不同浓度(重量分数)的二氧六环稀溶液, 在25±0.1°C条件下测定其介电常数、折射率和比重, 结果列于表4、表5。

表4 endo-异构体的测量值  
(25±0.1°C, 二氧六环)

$W_2 \times 10^3$	$\epsilon_{12}$	$d_{12}$	$\nu_{12}$	$n_{12}^2$
2.57	2.262	1.0283	0.9725	2.0147
4.15	2.300	1.0288	0.9720	2.0158
6.66	2.345	1.0296	0.9712	2.0164
7.91	2.364	1.0299	0.9710	2.0170
11.40	2.396	1.0307	0.9703	2.0175

表5 exo-异构体的测量值  
(25±0.1°C, 二氧六环)

$W_2 \times 10^3$	$\epsilon_{12}$	$d_{12}$	$\nu_{12}$	$n_{12}^2$
2.17	2.243	1.0273	0.9735	2.0147
3.19	2.249	1.0278	0.9730	2.0153
5.05	2.258	1.0288	0.9720	2.0161
6.70	2.265	1.0294	0.9715	2.0170
8.66	2.268	1.0299	0.9710	2.0175

- 我们用一个19PF小型可变空气电容固定在一个磨砂玻璃盖上, 与可以恒温的具磨砂口夹层玻璃池组成测定池, 电容器的定片和动片两端连接在QS18A型万能电桥上(上海交流仪器厂), 基本误差±(1%±0.5PF)。我们用它测定了正己烷等多种常用有机溶剂的介电常数, 与文献报道一致; 用它测定了硝基苯在二氧六环稀溶液的介电常数、比重及折光率, 计算出硝基苯的偶极矩与文献报道相符。

## 参 考 文 献

- [1] N. Destro et al., *Tetrahedron Letters*, (1968), 5955; (1969), 3233.
- [2] V. I. Minkin, O. A. Osipov and Y. A. Zhdanov, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Translated by B. J. Hazzard, Plenum Press, New York-London, (1970), 75.
- [3] L. F. Halverstadt and W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942), 2988.
- [4] a) J. W. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 46 (1950), 394.  
 b) R. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 47 (1951), 573.  
 c) 王成瑞, 化学通报, (1981), 1, 5.
- [5] K. F. Wong and C. A. Eckert, *J. Chem. & Eng. Data*, 16 (1971), 56.
- [6] D. Craig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951), 4889.
- [7] 诸洵治, 化学通报, (1965), 11, 56.

## 附 录

表① endo-异构体键长(Å)及其估值标准偏差(括弧内)

C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.539(7)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.538(9)	C <sub>8</sub> -O <sub>1</sub>	1.420(7)
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.573(8)	C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub>	1.571(9)	C <sub>8</sub> -O <sub>2</sub>	1.181(8)
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	1.495(8)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.321(10)	C <sub>9</sub> -O <sub>1</sub>	1.388(7)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.564(8)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.529(9)	C <sub>9</sub> -O <sub>3</sub>	1.191(7)
C <sub>2</sub> -C <sub>9</sub>	1.502(8)	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1.557(8)		

表② endo-异构体键角(度)及其估值标准偏差(括弧内)

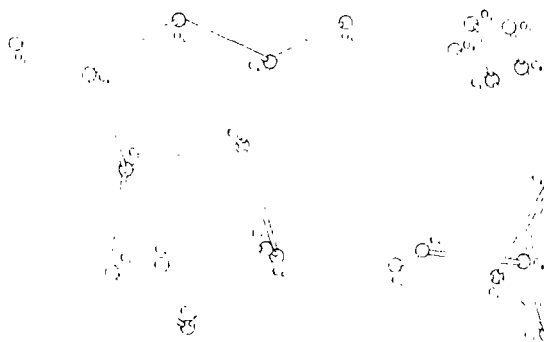
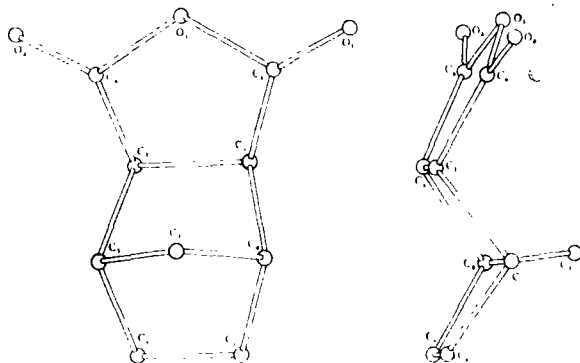
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	103.4(0.4)	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub>	99.8(0.5)	C <sub>2</sub> -C <sub>9</sub> -O <sub>3</sub>	130.7(0.5)
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	105.0(0.4)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	108.1(0.6)	O <sub>1</sub> -C <sub>9</sub> -O <sub>3</sub>	119.3(0.5)
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	113.4(0.4)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	108.5(0.6)	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -O <sub>1</sub>	109.4(0.5)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	104.1(0.4)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	106.1(0.5)	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -O <sub>2</sub>	131.2(0.6)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>9</sub>	104.8(0.4)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	100.3(0.5)	O <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -O <sub>2</sub>	119.4(0.5)
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>9</sub>	114.2(0.5)	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	98.7(0.4)	C <sub>8</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>9</sub>	110.7(0.4)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	107.1(0.5)	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>3</sub>	93.9(0.5)		
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub>	97.7(0.4)	C <sub>2</sub> -C <sub>9</sub> -O <sub>1</sub>	110.1(0.5)		

表③ exo-异构体键长(Å)及其估值标准偏差(括弧内)

C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.538(4)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.509(4)	C <sub>8</sub> -O <sub>1</sub>	1.393(4)
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.562(4)	C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub>	1.536(4)	C <sub>8</sub> -O <sub>2</sub>	1.199(4)
C <sub>1</sub> -D <sub>8</sub>	1.495(4)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.329(4)	C <sub>9</sub> -O <sub>1</sub>	1.391(4)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.572(4)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.512(4)	C <sub>9</sub> -O <sub>3</sub>	1.197(4)
C <sub>2</sub> -C <sub>9</sub>	1.492(4)	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1.538(4)		

表④ *exo*-异构体键角(度)及其估值标准偏差(括弧内)

$C_2-C_1-C_6$	103.6(0.2)	$C_4-C_3-C_7$	100.5(0.3)	$C_2-C_9-O_3$	129.9(0.3)
$C_2-C_1-C_8$	104.4(0.2)	$C_3-C_4-C_5$	107.5(0.3)	$O_1-C_9-O_3$	119.6(0.3)
$C_6-C_1-C_8$	111.6(0.2)	$C_4-C_5-C_6$	107.7(0.3)	$C_1-C_8-O_1$	110.4(0.2)
$C_1-C_2-C_3$	102.4(0.2)	$C_5-C_6-C_1$	105.7(0.2)	$C_1-C_8-O_2$	129.8(0.3)
$C_1-C_2-C_9$	104.5(0.2)	$C_5-C_6-C_7$	100.3(0.2)	$O_1-C_8-O_2$	119.8(0.3)
$C_3-C_2-C_9$	112.1(0.2)	$C_1-C_6-C_7$	100.3(0.2)	$C_8-O_1-C_9$	110.2(0.2)
$C_2-C_3-C_4$	104.6(0.2)	$C_6-C_7-C_3$	93.7(0.2)		
$C_2-C_3-C_7$	101.1(0.2)	$C_2-C_9-O_1$	110.5(0.2)		

图① *endo*-异构体X光衍射测定的结构图② *exo*-异构体X光衍射测定的结构

## A Study on the Structures and Properties of Cyclopentadiene and Maleic anhydride Adducts.

Xu Xiangong Huang Jinke Zhong Zengpei

### Abstract

Some physical properties of two isomers, *endo*-3,6-methylene-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride and *exo*-3,6-methylene-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride, which were obtained from Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and maleic anhydride, have been measured. The configuration of these two isomers were confirmed again by X-ray crystallography and nuclear magnetic resonance spectrum. Dielectric constants were measured by Bridge method in diluted dioxane solution. The values of dipole moment which calculated with Halvestadt-Kumler method and Guggenheim-Smith method were nearly the same.