

热周环反应活化能的HMO计算

何国正* 张亚拉 洪蕊玉 陈志行**

(化学系)

摘 要

对唐敖庆关于周环反应的 HMO 模型引入了一些改进以用于计算活化能。改进的关键在于使模型反映中间态平面性的变化。对于37个反应，包括牵涉到四元、六元和八元环的电环反应、Diels-Alder 反应以及Cope重排，计算值相对于实验值的根均方误差为5.1千卡。一些系列的定性规律在计算中得到良好的重现。

一、引 言

热周环反应是有机化学中的重要课题之一，动力学研究颇多，已积累了不少活化能或反应速度的数据。1975年唐敖庆^[1]提出了一种HMO模型以定性地说出周环反应的基本规律，并指出了估算活化能的可能性。在这种模型中除反应物和产物的 π 体系照常处理（以 β 为单位的共振积分一律取为1）外，反应物中要破坏的 σ 键以及生成物中形成的 σ 键亦与 π 体系统一处理。考虑到 σ 相互作用比 π 的强，取其共振积分为 $\sigma = 1.34$ 。对于异面或顺旋过程，考虑到 p_z 轨道旋转到异号重迭的位置以形成 σ 键，故对应的共振积分冠以负号。反应中间态的HMO矩阵表为反应坐标 ξ 的线性函数：

$$H(\xi) = H^R + (H^P - H^R)\xi \quad (1)$$

式中上标R和P分别代表反应物和产物，分别对应于 $\xi = 0$ 和 $\xi = 1$ 。由此求得 π 电子总能表为 ξ 的函数，其极大点就代表过渡态，而活化能即可由过渡态能量与反应物能量算出。

由于过分简化，用这模型计算活化能效果不能满意。本文考虑了中间态结构的各种特点加以改进以对“允许”的热周环反应活化能进行定量估算。这些反应包括牵涉到四元环、六元环和八元环的电环反应、Cope重排以及Diels-Alder反应。[2,2]和[4,4]环加成以及1,3- σ 迁移属于“禁阻”的反应，其历程尚未有定论，故不作讨论。

关于模型的改进，有些措施可按简单考虑而引入，而另一些则可按文献中已有的研究成果而引入：

第一，原来的模型中一切矩阵元皆表为 ξ 的线性函数，这相当于 σ 键和 π 键的生成和破坏都是同步的。为了能够反映可能发生的不同步性， σ 键的共振积分改用二次函数，

本文1983年6月收到。 本研究课题为唐敖庆教授所提供。

● 82届研究生，现在暨南大学化学系工作。 ● ● 通讯联系人

而 π 键的仍用一次函数,以资区别。

第二,近于双键和近于单键,由于键长不同, π 共振积分应有区别。按照Streitwieser^[2]的建议,采用1.1和0.9作为近于双键和近于单键的 π 共振积分。

第三,Streitwieser^[2]对于杂原子也建议了一套HMO参数。以此为参数的参数已见于Diels-Alder反应的研究^[3],本文亦采用这些参数。

第四,环张力对能量的影响,尤其是对于四元和八元环,是不可忽视的。Joshi^[4]对此提供了一种经验计算方法。本文采用了Joshi的数据,把这种影响分摊到环上各原子作为Coulomb积分。对于反应中间态,这Coulomb积分表为 ξ 的适当函数。

第五,对于Diels-Alder反应,考虑到两 σ 键形成的不同步性的改进已经在预言区域选择性中起着决定性的作用^[5]。此种改进亦加以采用。

以上改进的引入都从某些局部角度对活化能估算起着提高精度的作用。然而,走向量化的关键却在于考虑到另一个重要因素,就是使模型反映中间态结构平面性的变化。本文将着重讨论这个问题。

二、中间态结构平面性变化的考虑

中间态结构平面性变化问题牵涉到两个方面,相应地引入了两项改进。

第一,在本工作进行之初,我们仅考虑了反应中破坏和生成的键所对应的共振积分随反应坐标 ξ 的变化。然而试验表明,不论生成和破坏的键对应的共振积分取怎样的函数形式以随 ξ 而变,误差总是较大。考察误差出现的规律知道:若对反应中始终保持着 π 键的共振积分也使其随 ξ 作先减后增的变化,就能使结果大为改善。这一事实可以从中间态结构平面性的变化得到解释。

这种变化可以用丁二烯环化为例来说明。在这反应中,随着端键的扭转, C_1 与 C_2 间以及 C_4 与 C_3 间的 π 相互作用逐渐破坏,最后只保留 C_2 与 C_3 间的 π 键。然而过程中 C_2 与 C_3 间的键也会扭转。Buenker等^[6]曾用从头算和组态相互作用法对这反应的位能面作过研究,表明过渡态中四元环明显地偏离平面构型。Dewar和Kirschner^[7]采用MINDO/3全几何优化的方法计算该反应的过渡态结构,算得扭转角为 26° 。这种扭转将使 π 相互作用受到削弱。我们的HMO矩阵对此应有所反映,亦即必须令对应的矩阵元也随 ξ 的增加而减少。但是在反应后期, C_2 和 C_3 间的 π 键趋于完全形成,平面性又趋于恢复,对应的矩阵元应该重新增加。

由于这个键从近于单键转为双键, H_{23} 从0.9变为1.1。若按线性变化,应取 $0.9 + 0.2\xi$ 。但按上面的考虑,我们向这函数引入一个先减后增的因子。这因子应在 $\xi = 0$ 和 $\xi = 1$ 时皆等于1,而在当中小于1。符合这要求的二次式为 $1 - a_0\xi(1 - \xi)$,其中 a_0 为正数。于是,丁二烯环化过程中 H_{23} 随 ξ 的变化应取为

$$H_{23} = (0.9 + 0.2\xi)[1 - a_0\xi(1 - \xi)] \quad (2)$$

Diels-Alder反应中丁二烯的 H_{23} 亦作了类似的考虑。对于更长的共轭体系,端键的扭转应主要地只牵动到邻键。例如己三烯的环化中 H_{23} 和 H_{45} 应采用上式,而 H_{34} 则因远离端键而不受扭转的影响,就不采用这因子,仅保留反映从近于双键向近于单键变化的线

性函数 $1.1 + (0.9 - 1.1)\xi = 1.1 - 0.2\xi$ 。

采用了这一修改使没有取代基的周环反应活化能计算结果取得决定性的改善。

第二, 当我们把计算结果推广到有取代基的Diels-Alder反应时, 发现结果仍不满意。例如, 对于丁二烯与乙烯间的环加成反应, 若向乙烯引入乙烯基或羰基(例如把乙烯改为顺丁烯二酐), 实验结果活化能显著降低^[8,9], 但是计算结果则反而升高。

如所周知, 引入乙烯基之类的共轭基团, 由于加强共轭的结果, 总是要降低的。但是我们的模型中随着环上双键的破坏, 取代基逐渐脱离共轭, 共轭能趋于消失, 反而使能量比没有取代基时更高。

按照前线轨道理论, 向乙烯引入共轭或拉电子共轭基团, 将使其LUMO能量降低而有利于与丁二烯的反应^[10]。我们的模型虽未突出前线轨道相互作用, 但应已包含在内。计算结果次序与实验不符, 应归咎于我们的模型对共轭所起的作用未能全面考虑, 而不在于忽视了前线轨道相互作用。

问题仍然在于平面性的变化。由于共轭性取代基的引入, 加强了共轭, 非平面性的中间态将更倾向于接近平面性。这种平面性的加强使过渡态能量降低, 从而降低了活化能。简单的HMO法本身不能反映这种平面性变化, 故仍须人为地向HMO矩阵元引入适当的因子。在反应开始时, 反应物分子本属平面, 并无此种附加作用; σ 键形成后此种作用亦消失。因此所引入的因子亦应在开始和结束时皆等于1。若用二次式, 则亦应具有 $1 + K\xi(1 - \xi)$ 的形式。参数 K 应能反映取代基对共轭的加强。为此, 令 K 正比例于取代基的附加共轭能, 这个附加共轭能就是反应物 π 电子总能减去设取代基与母体间的键共振积分为零时的 π 电子总能。取代乙烯的附加共轭能记为 ΔE_1 , 取代丁二烯的记为 ΔE_2 。于是, 对于正在破坏的乙烯上的双键, 取 $K = a_1 \Delta E_1$; 对于丁二烯上的各键, 取 $K = a_2 \Delta E_2$; 而对于正在形成的 σ 键, 取 $K = a_1 \Delta E_1 + a_2 \Delta E_2$ 。

经过这一修改, 乙烯、丁二烯、顺丁烯二酐三者与丁二烯反应活化能的错误次序得以改正。

三、函数的确定和参数的优化

对于形成四元环的电环反应, 环上原子对应的HMO矩阵对角元取为

$$H_{ii} = H_{ii}^R - \frac{\Delta E_i}{\beta} \xi [1 + a_3 (1 - \xi)^2] \quad (3)$$

式中 ΔE_i 为环上原子 i 对环张力的贡献。按照Joshi^[4]提供的环张力数据, 四元环上每个 sp^3 杂化的碳原子贡献为 $26.4/4 = 6.6$ 千卡/摩尔, sp^2 杂化的碳原子另加 1.9 千卡/摩尔, 为 8.5 千卡/摩尔。形成四元环的反应, 环张力从无到有。但不能把 H_{ii} 表为 ξ 的线性函数, 因为过渡态是环状的, 应已具有和产物差不多的环张力。考虑及此, 采用含有因子 $1 + a_3 \xi (1 - \xi)^2$ 的上列函数, 并对参数 a_3 作适当的选择以使过渡态的环张力与产物相近。

六元环的环张力不大, 予以忽略。

对于八元环, 同样按照Joshi, sp^3 杂化的碳原子 $\Delta E_i = 9.6/8 = 1.2$ 千卡/摩尔, 而对于 sp^2 杂化的碳原子, 应减去 2 千卡/摩尔, 即 -0.8 千卡/摩尔。

除此之外, 对角元一律取为常数。

关于非对角元随 ξ 的变化,按不同的情况分述如下。

除Diels-Alder反应另作考虑外,对于破坏的 π 键、

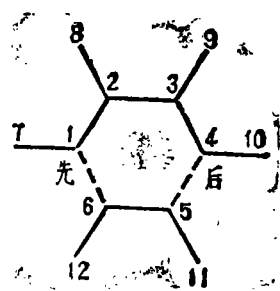
$$H_{ij} = 1.1(1 - \xi) \quad (4)$$

对于形成的 σ 键、

$$H_{ij} = \pm \sigma[\xi + a_4\xi(1 - \xi)] \quad (5)$$

负号用于原子轨道取反号重迭的情况,对于形成的 π 键和破坏的 σ 键,将以上两式中的 ξ 换为 $1 - \xi$ 。对于与破坏的 π 键相邻的 π 键,按前述(2)式计算。其余的键则按(1)式处理。

对于Diels-Alder反应,由于考虑了两个 σ 键的生成有先后之分,则有关的键的共振积分随 ξ 的变化亦有先后之别。选择适当的 Z 值⁽⁶⁾。先发生变化的共振积分在 $\xi < Z$ 时改变而在 $\xi \geq Z$ 时保持不变;后发生变化的共振积分在 $\xi \leq 1 - Z$ 时保持不变而在 $\xi > 1 - Z$ 时改变。具体地,按右式的编号,则共振积分随 ξ 而变的部分符合于下列公式:



$$H_{16} = \sigma \frac{\xi}{Z} [1 + a_4(Z - \xi)/Z], \quad \xi \leq Z; \quad (6)$$

$$H_{45} = \sigma \frac{\xi - 1 + Z}{Z} [1 + a_4(1 - \xi)/Z], \quad \xi \geq 1 - Z; \quad (7)$$

$$H_{12} = H_{12}^R (1 - \xi/Z), \quad \xi \leq Z, \quad (8)$$

H_{56} 、 H_{17} 及 $H_{6,12}$ 亦仿此,

$$H_{34} = H_{34}^R (1 - \frac{\xi - 1 + Z}{Z}), \quad \xi \geq 1 - Z, \quad (9)$$

$H_{4,10}$ 及 $H_{5,11}$ 亦仿此; H_{23} 亦按后发生变化处理,但因有从近于单键转为双键的变化而引入因子 $H_{23}^R + (H_{23}^P - H_{23}^R)\xi = 0.9 + 0.2\xi$,故

$$H_{23} = \begin{cases} 0.9 + 0.2\xi, & \text{当 } \xi \leq 1 - Z, \\ (0.9 + 0.2\xi)[1 + a_0(\xi - 1 + Z)(1 - \xi)/Z], & \text{当 } \xi > 1 - Z, \end{cases} \quad (10)$$

H_{28} 及 H_{39} 亦仿此。

在以上的函数中含有 a_0 、 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 等经验参数,加上 σ 、 Z 和 β ,共有8个参数待定。原则上,选取为数较多的包含各类型的反应,以计算值与实验值相比的误差平方和成为最小来选定参数。所用的优化方法是单纯形法⁽¹¹⁾。由于参数较多,把全部参数作一个统一的优化恐有复杂情况出现而发生困难,而且参数也不是非要选到恰在极小点不可,故实际上的优化是分步进行的,并且最后也未作精确的统一优化。选定的参数值为 $a_0 = 1.07$, $a_1 = 1.7$, $a_2 = 0.6$, $a_3 = 4.51$, $a_4 = 0.275$, $\sigma = 1.65$, $Z = 0.8$, $\beta = -19.8$ 千卡/摩尔。

四、结果和讨论

对于所研究的三个大类的反应,从文献中搜集到活化能的实验数据37个,与计算结果进行的对比见表1。均方根误差为5.1千卡,最大的绝对误差为11.5千卡。由于参数

优化时以使绝对误差平方和最小为准则而不以相对误差为准则,个别负误差如丁烯二酐的两个反应相对误差显得太大。

表1 热周环反应的活化能(千卡)

反 应	实验 ^a	计算 ^b	误差	反 应	实验	计算	误差
环丁烯开环	32.2	32.1	-0.1	丁二烯环化	43.4 ^c	46.6	3.2
1-甲基	35.1	33.1	-2.0	异戊二烯环化	46.1 ^c	48.6	2.5
1-乙基	34.6	33.1	-1.5	己三烯环化	29.9 ^d	25.0	-4.9
1-丙基	34.6	33.1	-1.5	1,6-二甲基	29.4 ^d	30.5	1.1
1-异丙基	34.7	33.1	-1.6	1,1,5-三甲基	31.8 ^d	31.6	-0.2
1,2-二甲基	36.0	33.7	-2.3	辛四烯环化	17.0 ^d	26.8	9.8
3-甲基	31.5	31.1	-0.4	1,8-二甲基	22.4 ^d	31.1	8.7
1,3-二甲基	33.0	32.3	-0.7	Cope重排:			
1,4-二甲基	33.4	32.5	-0.9	己二烯-1,5	35.5 ^d	43.4	7.9
1,2,3-三甲基	33.7	33.1	-0.6	1,1-二甲基	36.9 ^d	48.4	11.5
顺-3,4-二甲基	34.3	30.5	-3.8	3,3-二甲基	34.6 ^d	41.3	6.7
顺-1,2,3,4-四甲基	37.4	29.9	-7.5	1-甲基	36.7 ^d	45.8	9.1
反-1,2,3,4-四甲基	33.6	29.9	-3.7	3-甲基	35.7 ^d	42.5	6.8
1,2,3,3,4-五甲基	34.0	32.0	-2.0	3-苯基	32.5 ^e	41.6	9.1
3,3-二甲基	36.1	30.1	-6.0	Diels-Alder反应:			
1,3,3-三甲基	37.0	31.3	-5.7	丁二烯+乙烯	27.5 ^f	26.2	-1.3
1-氯	33.6	32.5	-1.1	丁三烯+丁二烯	26.8 ^f	22.3	-4.5
1-溴	33.8	32.2	-1.6	丁二烯+丁烯二酐	13.2 ^g	6.6	-6.6
1-氰基	33.6	35.5	1.9	2,3-二甲基丁二烯			
2-乙基-3-乙烯基	35.7	36.3	0.6	+丁烯二酐	12.0 ^h	4.1	-7.9

^a文献14. ^b乙基、丙基、异丙基均取其参数与甲基相同. ^c由Benson, S.W., Cruickshank F.R., Golden, D.M., Hauger, G. R., O'neal, H.E., Rodgers, A.S., Shaw, R. and Walsh, R., *Chem. Rev.* 69 (1969),279 提供的生成热计算反应热加上开环活化能(文献14)而得.

^dFrey, H.M. and Walsh, R., *Chem. Rev.* 69(1969), 103. ^eDewar, M. J. S. and Wade, L. E., *J. Am. Chem. Soc.* 99(1977)4417. ^f文献8. ^g文献9. ^hSauer, J., Lang, D. and Mielert, A., *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1 (1962), 268.

从不同类型来看,牵涉到四元环和六元环的电环反应效果较好,少数负误差较大者可归因于甲基向内旋转的位阻没有在模型中反映。辛四烯及其衍生物的环化及Cope重排结果偏高而Diels-Alder反应结果偏低,但同类内部的定性规律反映得好。由于引入了上述取代基对平面性加强的修改,使Diels-Alder反应活化能计算结果的次序得以矫正,相关系数高达0.993。

向乙烯引入氰基使它与环戊二烯的Diels-Alder反应速率增加的实验事实在引入取代基对平面性加强的修改之前未能重现,经此修改则得以重现(下列计算中用了丁二烯的

模型代替环戊二烯)：

乙烯衍生物	1-氰基	顺-1,2-二氰基	1,1二氰基	三氰基	四氰基
活化能计算值(千卡)	21.7	20.4	15.0	14.1	11.1
相对速率 ^[12]	1	87.5	4.4×10^4	4.6×10^5	4.1×10^7

相对速率对数与活化能计算值间存在着很好的线性相关，相关系数为0.990。

此外，丁二烯衍生物与丙烯酸甲酯反应的一个系列活化能计算值也与实验的相对速率次序大体一致：

丁二烯衍生物	丁二烯	1-甲基	2-氯	2-甲基	2,3-二甲基	2-氰基	2-苯基
活化能计算值(千卡)	19.0	17.8	18.8	17.2	16.9	16.5	16.7
相对速率 ^[13]	1.00	1.19	1.29	1.89	3.43	13.8	23.1

由于这个系列中取代基性质各异且牵涉到不同的杂原子参数，加之以变化范围较窄，难以得到满意的相关性，相对速率对数与活化能计算值间的相关系数仅为0.808。

环丁烯开环由于过渡态仍成环状，与反应物相似，反应物结构对活化能影响的规律比较简单，没有引入特殊的修改已能使计算结果较为满意。在3位(双键碳原子作为1,2位)有两个甲基或3位和4位各有一个甲基且处于平面同侧(表中记为“顺”)时，开环过程中必有向内旋转的甲基，造成一定的位阻^[14]，使活化能较大。我们的模型没有考虑位阻，故出现负误差。表1中有五个这样的反应，误差-2.0到-7.5千卡。除这五个反应外，表1中环丁烯开环的15个反应根均方误差仅为1.6千卡。甲基取代在双键碳原子(1,2位)上时普遍地使活化能升高。这可解释为反应从始态向过渡态变化时甲基与双键间的超共轭受到破坏而使能量升高。反之，一个甲基取代在双键以外的碳原子(3,4位)时，活化能则有所降低。这可解释为反应向过渡态变化时1-3和2-4间的键逐渐取得 π 键成分，而3、4位的甲基也就逐渐参与起共轭以使能量降低。

总的来说，对HMO模型作适当的修改以反映中间态的结构，是能够使计算较好地反映活化能的规律的。本文除引用前人的一些工作及作者另一已发表的工作结果^[6]对模型作修改外，还从反应中间态平面性变化的考虑作出相应的修改，使计算误差得以降低，从而使不少定性规律得以重现，且在定量上达到一定的精度。

参 考 文 献

- [1] 唐敖庆, 中国科学, 1975, 213.
- [2] Streitwieser, A., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, (1961).
- [3] Chen Zhixing (陈志行), *Theor. Chim. Acta*, 62(1983), 293.
- [4] Joshi, R.M., *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A6 (1972), 595.
- [5] He Guozheng (何国正), Zhang Yala(张亚拉), and Chen Zhixing (陈志行), *J. Chem. Res. (S)*, 1983, 204.

- [6] Buenker, R.J., Peyerimhoff, S.D., and Hsu, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 93(1971), 5005; Hsu, K., Buenker, R. J., and Peyerimhoff, S.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 93(1971), 2117; 94(1972), 5639.
- [7] Dewar, M.J.S. and Kirschner, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 96(1974), 6809.
- [8] Rowley, D. and Steiner, H., *Disc. Faraday Soc.*, 10(1951), 198.
- [9] Gehlawat, J.K., *Indian Chem. Eng.*, 14(1972), 22.
- [10] Fleming, I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, 1976.
- [11] Nelder, J.A. and Mead, R., *Comput. J.* 7 (1965), 308.
- [12] Sauer, J., Wiest, H., and Mielert, A., *Chem. Ber.*, 97, (1964), 3183.
- [13] Inukai, T. and Kojima, T., *J. Org. Chem.*, 36(1971), 924.
- [14] Marvel, E.N., *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, New York, 1980.

HMO Calculation of Activation Energies of Thermal Pericyclic Reactions

He Guozheng Zhang Yala Hong Ruiyu Chen Zhixing*
(Department of Chemistry)

Abstract

Improvements on Tang's HMO model for pericyclic reactions are introduced in order to calculate activation energies. The most important modification is to make the model reflect the changes of the planarity of the intermediate state.

For 37 reactions including electrocyclic reactions involving four-, six-, and eight-membered ring, Diels-Alder reactions, and Cope rearrangement, the root-mean-square error of the calculated activation energies vs. the experimental ones is 5.1 kcal. Qualitative feature in some series is reproduced fairly well by the calculation.

* To whom correspondence should be addressed