

评预言区域选择性的前线分子轨道法

陈志行

(化学系)

摘 要

采用HMO法、一级近似CNDO/2法以及自洽的CNDO/2法计算了多种双烯和烯烃的分子轨道,由此按前线轨道法预言多种 Diels-Alder 反应的区域选择性,说明一级近似CNDO/2的成功率高于自洽的CNDO/2而低于HMO。由二级微扰能的计算所作的预言常与用前线轨道能量和系数的简单预言不一致且成功率更低。由此认为这种预言的理论根据并不充分而应在很大程度上是经验性的。

一、引 言

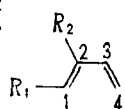
前线分子轨道(FMO)法对于研究有机反应是一个有力的手段。对于环加成反应的区域选择性, Houk⁽¹⁾采用FMO法获得较好的预言。作者⁽²⁾曾用HMO、CNDO/2和MNDO前线轨道法作预言而加以比较,认为前两者较好,但仍有失败例。若能对更多反应例进行计算和实验的比较,则更能判定不同预言方法的优劣。由于MNDO-FMO法预言效果不好⁽²⁾,进一步用更多的反应来检验仍然如此,本文就不再发表MNDO的数据。此外,作者⁽³⁾建议的一级近似CNDO/2法,缩写为CNDO/2-FA,用于硅铝酸盐催化剂表面酸性的研究已见效果⁽⁴⁾,初步的试探表明它用于区域选择性的预言亦颇有效,因此本文所比较的方法也包括CNDO/2-FA。此法就是在CNDO/2法中由Huckel理论得到初始密度矩阵并用以构成第一个Fock矩阵后,把它对角化即转入最后结果的计算,从而略去自洽场迭代的方法。由于一级近似和自洽的CNDO/2法在本文中并用,后者将暂用CNDO/2-SC代表,以与CNDO/2-FA相区别。

二、分子轨道的计算及结果

本文的计算都是用作者自编的程序在DJS-21和DJS-18型计算机上进行的。所用的HMO参数、几何模型等均与前相同⁽²⁾。HMO、CNDO/2-FA和CNDO/2-SC三种方法所得的 π 型前线轨道能量及端系数记于表1至表3。表3中的分子因有必要多考虑一

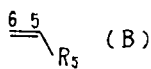
本文1983年5月收到

两个其他轨道,亦一并列出。表中的分子除符合通式(A)、(B)者只记出取代基外,其余均用代号表示:

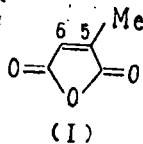


(A)

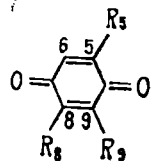
及



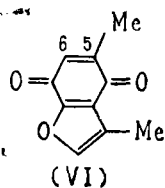
(B)



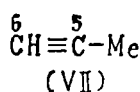
(I)



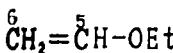
	R ₅	R ₈	R ₉
(II)	H	H	Me
(III)	H	H	OMe
(IV)	Me	Me	H
(V)	Me	OMe	H



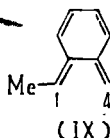
(VI)



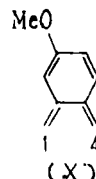
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

三、简单 FMO 法的预言

Houk⁽¹⁾提出的预言区域选择性的FMO法是这样的:用双烯的HOMO与亲双烯物的LUMO之差和双烯的LUMO与亲双烯物的HOMO之差相比较,取能量差较小的一对LUMO-HOMO中大系数端与大系数端相互作用构成优先生成的异构物以决定区域选择性。这一对LUMO-HOMO中HOMO所在的分子即作为电子给予体。这种方法暂称为简单FMO法,与下述方法相区别。采用简单FMO法所作的预言见表4。有些物质在反应位置上的前线轨道系数较小(表3),就考虑了能量与之相近且该位置上系数较大的轨道。结果,41个反应中HMO法有7例预言失败,CNDO/2-FA有8例失败,CNDO/2-SC有9例失败。

表1 双烯的前线轨道 (HMO能量以 $|\beta|$ 为单位, CNDO/2能量采用原子单位)

双烯 (R ₁ 或R ₂)	方法	π -HOMO			π -LUMO		
		E	c ₁	c ₄	E	c ₁	c ₄
1-Me	HMO	-0.569	0.508	-0.573	0.870	0.591	0.586
	CNDO/2-FA	-0.442	0.518	-0.547	0.111	0.574	0.520
	CNDO/2-SC	-0.448	0.524	-0.532	0.119	0.561	0.532
1-OMe	HMO	-0.602	0.506	-0.552	0.787	0.586	0.579
	CNDO/2-FA	-0.418	0.436	-0.556	0.121	0.629	0.491
	CNDO/2-SC	-0.431	0.451	-0.514	0.130	0.589	0.538
1-CH ₂ OAc	HMO	-0.559	0.487	-0.568	0.866	0.560	0.555
	CNDO/2-FA	-0.455	0.507	-0.544	0.096	0.575	0.506
	CNDO/2-SC	-0.451	0.515	-0.517	0.113	0.555	0.532

1-乙基	HMO	-0.573	0.438	-0.492	0.573	0.438	0.492
	CNDO/2-FA	-0.423	0.447	-0.476	0.072	0.475	0.455
	CNDO/2-SC	-0.424	0.460	-0.464	0.086	0.464	0.452
1-Ph	HMO	-0.578	0.435	-0.486	0.578	0.435	0.486
	CNDO/2-FA	-0.411	0.410	-0.446	0.061	0.406	0.397
	CNDO/2-SC	-0.410	0.406	-0.416	0.078	0.413	0.406
1-CN	HMO	-0.707	0.537	-0.544	0.545	0.439	0.509
	CNDO/2-FA	-0.464	0.477	-0.455	0.043	0.547	0.505
	CNDO/2-SC	-0.462	0.506	-0.496	0.080	0.512	0.500
1-COOH	HMO	-0.787	0.543	-0.537	0.341	0.273	0.457
	CNDO/2-FA	-0.432	0.350	-0.338	0.044	0.474	0.494
	CNDO/2-SC	-0.467	0.486	-0.460	0.064	0.445	0.477
1-COOMe	HMO	-0.786	0.544	-0.528	0.345	0.275	0.457
	CNDO/2-FA	-0.434	0.354	-0.341	0.043	0.472	0.491
	CNDO/2-SC	-0.466	0.487	-0.462	0.065	0.445	0.476
2-Me	HMO	-0.647	0.679	-0.500	0.793	0.509	0.627
	CNDO/2-FA	-0.461	0.622	-0.503	0.114	0.571	0.552
	CNDO/2-SC	-0.463	0.620	-0.500	0.121	0.560	0.551
2-OMe	HMO	-0.664	0.647	-0.503	0.760	0.555	0.600
	CNDO/2-FA	-0.442	0.667	-0.398	0.114	0.513	0.596
	CNDO/2-SC	-0.450	0.655	-0.408	0.122	0.505	0.593
2-Cl	HMO	-0.734	0.588	-0.579	0.732	0.594	0.581
	CNDO/2-FA	-0.471	0.578	-0.396	0.091	0.565	0.569
	CNDO/2-SC	-0.469	0.576	-0.404	0.101	0.554	0.569
2-Ph	HMO	-0.636	0.602	-0.428	0.636	0.602	0.428
	CNDO/2-FA	-0.434	0.580	-0.356	0.074	0.541	0.311
	CNDO/2-SC	-0.430	0.568	-0.327	0.089	0.540	0.342
2-CN	HMO	-0.723	0.584	-0.553	0.617	0.638	0.427
	CNDO/2-FA	-0.491	0.588	-0.430	0.054	0.636	0.474
	CNDO/2-SC	-0.477	0.598	-0.483	0.089	0.608	0.477
IX	HMO	-0.302	0.433	-0.567	0.523	0.525	0.444
	CNDO/2-FA	-0.367	0.459	-0.506	0.031	0.494	0.449
	CNDO/2-SC	-0.369	0.461	-0.483	0.049	0.474	0.454
X	HMO	-0.386	0.525	-0.475	0.429	0.498	0.523
	CNDO/2-FA	-0.368	0.544	-0.431	0.031	0.409	0.463
	CNCO/2-SC	-0.375	0.506	-0.417	0.049	0.432	0.482

表2 烯烃的前线轨道 (HMO能量以 $|\beta|$ 为单位, CNDO/2能量采用原子单位)

烯 烃 (R _s)	方 法	π -HOMO			π -LUMO		
		<i>E</i>	<i>c</i> ₆	<i>c</i> ₅ [†]	<i>E</i>	<i>c</i> ₆	<i>c</i> ₅
CN	HMO	-0.979	0.645	0.574	0.719	0.624	-0.408
	CNDO/2-FA	-0.523	0.540	0.396	0.098	0.694	-0.592
	CNDO/2-SC	-0.532	0.593	0.484	0.126	0.659	-0.542
CHO	HMO	-1.070	0.594	0.578	0.362	0.584	-0.192
	CNDO/2-FA	-0.520	0.526	0.416	0.080	0.645	-0.427
	CNDO/2-SC	-0.532	0.575	0.487	0.094	0.595	-0.385
COOH	HMO	-1.069	0.586	0.569	0.427	0.590	-0.229
	CNDO/2-FA	-0.466	0.352	0.247	0.090	0.653	-0.454
	CNDO/2-SC	-0.520	0.424	0.341	0.099	0.621	-0.424
COOMe	HMO	-1.069	0.581	0.565	0.432	0.590	-0.237
	CNDO/2-FA	-0.467	0.377	0.246	0.088	0.649	-0.447
	CNDO/2-SC	-0.513	0.375	0.297	0.100	0.622	-0.426
CN及乙烯基	HMO	-0.723	0.584	0.384	0.617	0.638	-0.358
	CNDO/2-FA	-0.491	0.588	0.372	0.054	0.636	-0.462
	CNDO/2-SC	-0.477	0.598	0.403	0.089	0.608	-0.432
丁二烯基	HMO	-0.573	0.492	0.256	0.573	0.492	-0.256
	CNDO/2-FA	-0.423	0.476	0.271	0.072	0.455	-0.260
	CNDO/2-SC	-0.424	0.464	0.271	0.086	0.452	-0.283
Ph	HMO	-0.734	0.557	0.371	0.734	0.557	-0.371
	CNDO/2-FA	-0.452	0.513	0.338	0.090	0.472	-0.299
	CNDO/2-SC	-0.445	0.494	0.320	0.105	0.480	-0.330
-C=CH ₂ OMe	HMO	-0.664	0.503	0.304	0.760	0.600	-0.414
	CNDO/2-FA	-0.442	0.398	0.248	0.114	0.596	-0.442
	CNDO/2-SC	-0.450	0.408	0.264	0.122	0.593	-0.454
VIII	HMO	-0.846	0.689	0.530	1.155	0.677	-0.711
	CNDO/2-FA	-0.470	0.630	0.400	0.204	0.658	-0.704
	CNDO/2-SC	-0.483	0.595	0.388	0.204	0.664	-0.720
VII	HMO	-1.081	0.718	0.554	1.579	0.657	-0.740
	CNDO/2-FA	-0.544	0.653	0.547	0.237	0.537	-0.441
	CNDO/2-SC	-0.556	0.676	0.524	0.239	0.586	-0.520
I	HMO	-0.895	0.611	0.457	0.125	0.293	-0.382
	CNDO/2-FA	-0.470	0.308	0.289	-0.016	0.511	-0.513
	CNDO/2-SC	-0.492	0.417	0.364	0.028	0.464	-0.475

表3 苯醌衍生物的前线轨道及其他重要的轨道
(HMO能量以 $|\beta|$ 为单位,CNDO/2能量采用原子单位)

代号	方 法	已占 π 轨道			未占 π 轨道		
		E	c_6	c_5	E	c_6	c_5
II	HMO	-0.887	0.154	0.161	-0.135	0.304	-0.265
		-1.058	0.546	0.546			
	CNDO/2-FA	-0.444	0.237	0.267	-0.028	0.325	-0.301
		-0.597	0.452	0.411	0.091	0.503	-0.482
	CNDO/2-SC	-0.460	0.242	0.254	-0.001	0.317	-0.307
		-0.552	0.491	0.474	0.158	0.489	-0.474
III	HMO	-0.891	0.143	0.149	-0.150	0.288	-0.265
		-1.057	0.541	0.540			
	CNDO/2-FA	-0.411	0.166	0.233	-0.035	0.340	-0.248
		-0.571	0.402	0.453	0.096	0.514	-0.462
	CNDO/2-SC	-0.443	0.161	0.168	-0.003	0.339	-0.308
		-0.538	0.486	0.493	0.164	0.487	-0.506
IV	HMO	-0.837	0.530	0.386	-0.091	0.172	-0.315
	CNDO/2-FA	-0.434	0.298	0.260	-0.026	0.312	-0.337
		-0.561	0.413	0.382	0.088	0.467	-0.486
	CNDO/2-SC	-0.454	0.331	0.285	0.002	0.299	-0.320
		-0.522	0.456	0.404	0.154	0.462	-0.475
V	HMO	-0.844	0.529	0.389	-0.110	0.176	-0.298
	CNDO/2-FA	-0.409	0.249	0.181	-0.031	0.261	-0.353
		-0.541	0.480	0.393	0.092	0.456	-0.496
	CNDO/2-SC	-0.439	0.216	0.188	0.000	0.300	-0.342
		-0.510	0.515	0.441	0.160	0.487	-0.473
VI	HMO	-0.685	0.181	0.167	-0.060	0.207	-0.295
		-0.900	0.598	0.445			
	CNDO/2-FA	-0.612	0.342	0.366	-0.256	0.120	-0.103
					-0.183	0.292	-0.198
					-0.102	0.466	-0.468
	CNDO/2-SC	-0.631	0.440	0.371	-0.190	0.193	-0.241
				-0.116	0.274	-0.217	
				-0.019	0.401	-0.459	

表4 简单FMO法及轨道相互作用法对区域选择性的预言*

No.	双烯烯			实验	简单FMO法			轨道相互作用法		
	R ₁	R ₂	R ₃		HMO	CNDO/2-FA	CNDO/2-SC	H	F	S
1	Me	H	CN	o[5]	n,o	n,o	n,o	o	o	m
2	Me	H	CHO	o[5]	n,o	n,o	n,o	o	m	m
3	Me	H	COOH	o[6]	n,o	n,o	n,o	o	o	m
4	Me	H	COOMe	o[5]	n,o	n,o	n,o	o	o	m
5	Me	H	Ph	o[5]	n,o	n,o	n,o	o	m	m
6	乙烯基	H	丁二烯基	o[6]	n,o;r,o	n,o;r,m	n,o;r,m	o	o	m
7	OMe	H	CHO	o[6]	n,o	n,o	n,o	o	o	o
8	Ph	H	CHO	o[6]	n,o	n,o	n,o	o	o	o
9	Ph	H	Ph	o[5]	n,o;r,o	n,o	n,o	o	o	o
10	NC	H	COOMe	o[6]	n,o	r,m	n,m	o	m	m
11	COOH	H	COOH	o[5]	n,m	r,o	n,m	o	m	m
12	COOH	H	COOMe	o[7]	n,m	r,o	n,m	o	m	m
13	COOH	H	Ph	o[5]	r,o	r,o	r,o	o	o	o
14	H	Me	CHO	p[5]	n,p	n,p	n,p	p	p	p
15	H	Me	COOH	p[5]	n,p	n,p	n,p	p	p	p
16	H	Me	COOMe	p[5]	n,p	n,p	n,p	p	p	p
17	H	Me	Ph	p[5]	n,p	n,p	n,p	p	p	p
18	H	OMe	Ph	p[5]	n,p	n,p	n,p	p	p	p
19	H	OMe	-C=CH ₂ OMe	p[6]	n,p;r,m	n,p;r,m	n,p;r,m	p	p	p
20	H	Cl	COOH	p[5]	n,p	r,m	n,p	p	p	p
21	H	Cl	COOMe	p[8]	n,p	r,m	n,p	p	p	p
22	H	Cl	Ph	p[5]	r,p	r,m	r,m	p	p	p
23	H	Ph	CN	p[6]	n,p	n,p	n,p	p	p	p
24	H	Ph	COOMe	p[6]	n,p	n,p	n,p	p	p	p
25	H	Ph	Ph	p[6]	n,p;r,p	n,p	n,p	p	p	p
26	H	CN	COOMe	p[8]	n,p	r,p	n,p	p	p	p
27	H	CN	CN及 乙烯基	p[6]	n,p;r,p	n,p;r,p	n,p;r,p	p	p	p
28	Ph	H	I	o[6]	n,m	n,m	n,m	o	o	o
29	Me	H	II	o[9]	n,o	n,o	n,o	o	m	m
30	Me	H	III	o[10]	n,o	n,o	n,o	o	o	o
31	CH ₂ OAc	H	III	o[10]	n,o	n,o	n,o	o	o	m
32	COOMe	H	III	o[10]	n,m	n,m	n,m	o	m	-
33	Me	H	IV	o[10]	n,m	n,m	n,m	m	m	m
34	CH ₂ OAc	H	IV	o[10]	n,m	n,m	n,m	m	m	m
35	COOMe	H	IV	o[10]	n,o	n,o	n,o	m	o	o
36	Me	H	V	m[10]	n,m	n,m	n,m	m	m	m
37	CH ₂ OAc	H	V	o,m[10]	n,m	n,m	n,m	m	m	m

38	COOMe	H	V	o[10]	n,o	n,o	n,o	m	o	o
39	Me	H	VI	o[10]	n,m	n,o	n,m	o	o	m
40	IX		VII	m[11]	r,m	r,m	r,m	o	m	m
41	X		VIII	m[11]	r,m	r,m	r,m	p	p	p

*n代表正常电子要求,即双烯为给予体;r代表逆电子重求,即烯烃为给予体;o、m、p代表邻、间、对位产物优先生成。H、F、S分别代表HMO、CNDO/2-FA和CNDO/2-SC

四、轨道相互作用法的预言

鉴于简单FMO法失败的例子并非个别,就有必要作更为细致的考虑。作者^[12]曾用微扰理论计算了两反应物在两端同时形成 σ 键时的轨道相互作用并用之于区域选择性和位置选择性的预言。然而不同产物的这种相互作用差别实在太小,难以认为反映了问题的实质。

尽管一般认为Diels-Alder反应是协同的,但两 σ 键的形成是否完全同步,却仍有争论。Woodward和Katz^[13]早已提出了两 σ 键的形成并不同步的看法。MINDO/3的计算^[14-16]支持了这一看法。尽管有相反的意见^[17],但可以相信至少对于不对称取代的双烯和亲双烯物间反应时两 σ 键的形成是不同步的。在反应的初期,轨道相互作用应决定于首先形成的 σ 键,并且这种相互作用对反应的进一步发展起着决定的作用。按照这样的考虑,形成这个 σ 键时的轨道相互作用能亦即二级微扰能为^[18]

$$E^{(2)} = \sum_m \sum_n \frac{(c_{\mu m} c_{\nu n} \beta_{\mu\nu})^2}{E_n - E_m} + \sum_m \sum_n \frac{(c_{\mu m} c_{\nu n} \beta_{\mu\nu})^2}{E_m - E_n}, \quad (1)$$

式中m是分子A的分子轨道编号,n是分子B的分子轨道编号, μ 和 ν 是对应的相互作用原子的编号, β 是共振积分, E_m 和 E_n 是轨道能量, c 是分子轨道中的原子轨道系数。求和是对 π 轨道来作的。在比较简单的情况下,前线轨道在 μ 或 ν 上的系数较大而其余轨道能量又与前线轨道相差较远,则只须考虑前线轨道相互作用

$$E_{FMO}^{(2)} = \frac{(c_{\mu HA} c_{\nu LB} \beta_{\mu\nu})^2}{E_{LB} - E_{HA}} + \frac{(c_{\mu LA} c_{\nu HB} \beta_{\mu\nu})^2}{E_{LA} - E_{HB}}, \quad (2)$$

下标L、H代表LUMO和HOMO,A和B代表两分子。

式中所含的 $\beta_{\mu\nu}$ 是随 σ 键的形成而逐渐变化的,其值难以确定。为了进行比较,假定不同的Diels-Alder反应以及同一反应中不同反应位置的 $\beta_{\mu\nu}$ 所造成的影响相同。这就可以把这个因子排除掉而用剩下的部分(记为S)作为轨道相互作用强弱的衡量。若前线轨道在 μ 或 ν 上系数较大而其余轨道在此处系数较小或能量与之相差较远,则在预言区域选择性时只须考虑前线轨道相互作用

$$S = \frac{(c_{\mu HA} c_{\nu LB})^2}{E_{LB} - E_{HA}} + \frac{(c_{\mu LA} c_{\nu HB})^2}{E_{LA} - E_{HB}}, \quad (3)$$

即S大者优先。否则尚须加上能量与FMO较近且在 μ 或 ν 上系数较大的 π 轨道的对应项,

具体地说就是表3中所列的几个 π 轨道的对应项都加起来考虑。这种预言方法暂称为轨道相互作用法, 以与上述简单FMO法相区别。

一个典型例子是1-甲基丁二烯和丙烯醛的反应, 由HMO数据(表1及表2)算得前线轨道相互作用如下:

成键位置(见前述结构式A和B)	邻位产物		间位产物	
	1-5	4-6	1-6	4-5
双烯HOMO与烯炔LUMO的相互作用	0.010	0.120	0.094	0.013
烯炔HOMO与双烯LUMO的相互作用	0.060	0.063	0.064	0.059
总计(S)	0.070	0.183	0.158	0.072

这就是说, 在形成邻位产物时, 由于4-6位间(即未取代端间)轨道相互作用较1-5位间的大而先形成 σ 键, 而间位则在1-6位先形成。邻位与间位相较, 前者 $S=0.183$ 比后者的0.158大, 就预言优先得到邻位产物。

表4最后三栏列出了41个反应的轨道相互作用对区域选择性的预言。

这结果表明, HMO轨道相互作用法比简单的HMO-FMO法有改进, 失败的减少到6例。尤其成功的是单取代烯炔与单取代双烯的反应(No. 1-27), 预言全部符合实验。对于单取代烯炔与2位单取代双烯的反应(No. 14-27), CNDO/2-FA和CNDO/2-SC也得到100%的成功。然而对于1位单取代双烯的反应, CNDO/2轨道相互作用的预言却不佳。一级近似的预言共失败9例, 自洽的15例。

五、讨 论

轨道相互作用法的理论根据无疑要比简单法更为充分。但是结果却并不普遍改善, 这不能不作进一步的考究。

细心考察两法结果不一致的例, 就不难暴露出简单法的弱点。例如, 1-甲基丁二烯与带有共轭作用的拉电子取代基(Z-取代基, 如CHO、COOH、CN等)所取代的烯炔的反应是较早被研究清楚的反应, 所得产物都以邻位的为主^[5]。采用Houk^[1]关于前线轨道能量和系数的经验规律容易判断是烯炔的LUMO与双烯的HOMO能量差较为接近, 因而双烯是电子给予体, 属于所谓正常电子要求的反应; 烯炔的LUMO及双烯的HOMO都在未取代一端系数较大, 因而得到邻位加成物。这种简单的判断在Fleming的书^[6]中作了详细的阐述。表1和表2的计算结果在能量差和系数大小上定性地符合Houk的经验规律, 因而上述简单FMO法都得到符合实验的预言(表4, No. 1-4)。但是INDO的结果表明1-甲基丁二烯HOMO两端系数大小颇为接近, 难以认为能起决定区域选择性的作用, 因而认为决定性的是烯炔取代基与双烯中部碳原子间的次级相互作用^[10]但是Fleming^[6]并不赞同这一观点, 他还特意设计了实验提供数据以论述次级相互作用并不重要^[7]。作者在前一论文^[12]中发表的CNDO/2-SC数据也表明1-甲基丁二烯HOMO两端系数大小差别很小(0.526, -0.529)。表1改用了能量稍低的构象(甲基中有一CH键与双键共面且靠近), 使这差别变得稍大(0.524, -0.532)但仍小。CNDO/2-FA的这个差别大些, HMO的则更大。由于HMO的这个差别足够

大, 轨道相互作用的计算结果(表4, No. 1—4)就符合于邻位产物优先的实验结果。但是CNDO/2-SC的这个差别太小, 在轨道相互作用中不起决定作用, 倒是双烯的LUMO与烯烃的HOMO间的相互作用起决定作用。例如, 1-甲基丁二烯与丙烯醛的反应(No.2), 按CNDO/2-SC数据算得前线轨道相互作用为

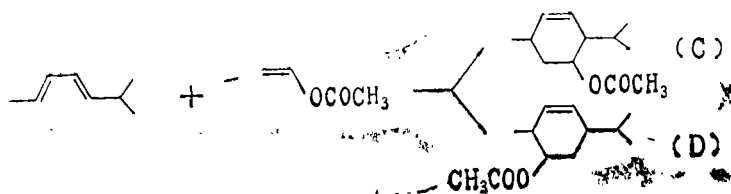
成键位置	邻位产物		间位产物	
	1-5	4-6	1-6	4-5
双烯HOMO与烯烃LUMO的相互作用	较小	0.185	0.180	较小
烯烃HOMO与双烯LUMO的相互作用	较小	0.144	0.160	较小
总计(S)	较小	0.329	0.340	较小

这就说明, 尽管双烯HOMO与烯烃LUMO的相互作用总的较大因而对降低活化能起主要作用(正常电子要求), 但另一对前线轨道的相互作用却不能忽视。前者在形成邻位产物时所起作用比形成间位者大, 但由于端系数大小接近而使差别不大。后者在形成间位产物时所起作用远大于形成邻位产物者, 因而总的结果(S)预言为间位。从这例子看来, Houk所提出的简单判断法未必能抓到问题本质中的主要关键。

六、总结性评价

采用轨道相互作用法来作预言本应有更充分的理论根据, 但是总的来说并不比简单法好。尤其令人失望的是: 分子轨道算法愈精则预言愈不可靠。方法的精确性本应是MNDO>CNDO/2-SC>CNDO/2-FA>HMO, 但是不论是简单法或轨道相互作用法, 预言Diels-Alder反应区域选择性的成功率都是MNDO<CNDO/2-SC<CNDO/2-FA<HMO。这样就不能不认为: 区域选择性一般地并不主要决定于轨道相互作用, 而Houk所提出的简单判断法应认为是一种有实用价值的经验方法。

作为经验方法来说, HMO、CNDO/2-FA和CNDO/2-SC除用于苯醌衍生物成功率较差外, 还算满意。计算量最小而成功率最高的是HMO, 当然最乐意于采用。但是在考虑某些细致问题时, HMO参数的选定有困难, CNDO/2法就能起作用, 这时采用一级近似不但比自洽节省了计算量, 并且成功率也大些。例如, 合成薄荷醇的第一步作者曾用CNDO/2-SC作过计算, 认为应优先生成D⁽¹²⁾。采用CNDO/2-FA用简单FMO法得到同样的结论。这一例用HMO法计算就因异丙基的参数难以选定而有困难。



区域选择性的理论看来属于未解决的问题, 但采用Houk的经验规则⁽¹⁾或由HMO、CNDO/2-FA或CNDO/2-SC法得到的分子轨道能量和端系数用简单FMO法来作预言仍不失为有实用意义的经验方法。

参 考 文 献

- [1] Houk, K.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**(1973),4092; *Acc. Chem. Res.*, **8**(1975),361
[2] Chen Zhixing (陈志行), *Theor. Chim. Acta*, **62**(1983),293.
[3] Chen Zhixing (陈志行), *J. Mol. Sci.* (分子科学学报), **2**(1982)1,65.
[4] Chen Zhixing (陈志行), Wang Zhengwu (汪郑武), Hong Ruiyu (洪蕊玉) and Zhang Yala (张亚拉), *J. Catal.*, **79**(1983), 271.
[5] Titov, Yu. A., *Usp. Khim.*, **31**(1962),529.
[6] Fleming, I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, 1976.
[7] Fleming, I., Michael, J. P., Overman, L. E. and Taylor, G. F., *Tetrahedron Letters*, 1978, 1313
[8] Inukai, T. and Kojima, T., *J. Org. Chem.*, **36** (1971),924.
[9] Stojanac, Ž., Dickinson, R. A., Stojanac, N., Woznow, R. J. and Valenta, Z., *Can. J. Chem.*, **53** (1975),616.
[10] Bohlmann, F., Mathar, W. and Schwarz, H., *Chem. Ber.*, **110** (1977), 2028.
[11] Fleming, I., Gianni, F. L. and Mah, T., *Tetrahedron Letters*, 1976, 881.
[12] Chen Zhixing (陈志行), *J. Mol. Sci.* (分子科学与化学研究), **2**(1982),3,85.
[13] Woodward, R. B. and Katz, T. J., *Tetrahedron*, **5** (1959), 70.
[14] Dewar, M. J. S., Griffin, A. C. and Kirschner, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**(1974), 6225.
[15] Dewar, M. J. S., Olivella, S. and Rzepa, H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**(1978), 5650.
[16] Oliva, A., Fernández-Alonso, J. I. and Bertrán, J., *Tetrahedron*, **34** (1978), 2029.
[17] Caramella, P., Houk, K. N. and Domelsmith, L. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(1977), 4514 and references cited therein.
[18] Eisenstein, Q., Lefour, J. M., Nguyen Trong Anh and Hudson, R. F., *Tetrahedron*, **33** (1977), 523,
[19] Alston, P. V., Ottenbrite, R. M. and Shillady, D. D., *J. Org. Chem.*, **38**(1973), 4075.

On the Prediction of Regioselectivity by Frontier Molecular Orbitals

Chen Zhixing

Abstract

Molecular orbitals of various dienes and olefins are calculated by HMO, CNDO/2-FA and the usual self-consistent CNDO/2 methods. The regioselectivities of quite a number of Diels-Alder reactions are then predicted by the frontier molecular orbital method using these results. The success of the CNDO/2-FA is higher than that of the self-consistent CNDO/2 and lower than that of the HMO method. The predictions by secondary perturbation energies are often in disagreement with the simple predictions by the frontier orbital energies and coefficients and the success is still poorer. Therefore, such predictions should be considered to be lacking in theoretical basis, and can only serve as an empirical method.