

非对称周环反应的能量相关

洪蕊玉 陈志行 张亚拉
(化学系)

分子轨道对称守恒原理中的能量相关理论是较为严密的理论。它根据始态和终态分子轨道的对称性并应用不相交规则来构成相关图,借以说明反应的选择性。但是,对于没有对称性的周环反应,能量相关图就难以构成。野平^[1]认为按不相交规则确定的相关图(他称之为 $W-H$ 相关图,即 Woodward-Hoffmann 相关图)有漏洞,并提出一种“新相关图”,以反应物各分子轨道在对称性和形状上经历最小变化得到生成物各分子轨道为准则来构成,而不管是否符合不相交规则。这种“新相关图”能够包括没有对称性的例子。但是野平的观点引起了争论^[2,3]。唐敖庆等^[4,5]发展了一种计算方法,算出反应过程中一系列中间状态的HMO 能量,借以绘出轨道能量变化及总能量变化曲线。我们认为这是一种有效的方法。但是怎样把点连成曲线还可能存在问题。

我们认为,不论反应物是否有一定的对称性,波函数总是连续变化的。因此,本文提出,按照连续性的原则,从轨道系数的变化可以判断相关线有无交叉,从而作出相关图或由轨道能量计算结果正确地连成能量变化曲线。

计算方法和数据处理

本文的计算是采用自编程序在DJS-21型计算机上进行的。

分子轨道的计算采用唐敖庆等^[4,5]提出的HMO 法。用 ξ 代表反应进行程度。某两个原子若原来属于共轭体系,相互作用为1(β 单位,下同),反应后相互作用消失而变为0,则进行程度为 ξ 时,相互作用为 $1-\xi$ 。若两个原子间新形成 σ 键,反应后相互作用为1.34^[4,5],则进行程度为 ξ 时,设其相互作用为 $\pm 1.34\xi$,其中正号代表不带线性组合系数的原子轨道间的同号重迭,负号代表异号重迭,如图1的丁二烯环化这个例子所示。

除以上所述的参数外,其余牵涉取代基的参数均采用Streitwieser^[6]所建议的。

对于每一个反应, ξ 一般取值0, 0.1, 0.2, ..., 0.9, 1。对于每个 ξ 值,构成了

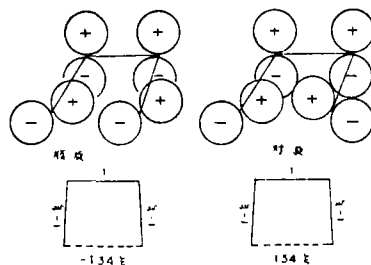


图1 丁二烯环化过程中原子轨道的重迭

HMO矩阵并进行对角化, 然后按照本征值(β 单位)由小至大的次序打印本征值和与之相应的一组轨道系数。

这里首先用丁二烯同面异面环加成为例说明怎样从轨道系数连续变化准则来判断相关线有无交叉。这例子的部分数据见表1。如果认为在这附近没有交叉, 则第四个轨道的第二个系数按 -0.328 、 -0.315 、 0.312 、 0.318 变化, 中间显得不连续; 若认为这两个轨道在 $\xi=0.3$ 与 $\xi=0.4$ 间交叉, 则这个系数从 -0.328 、 -0.315 变到下面的 -0.312 、 -0.318 , 就显得光滑而单调地变化, 其他各系数同样显出这种连续性, 丝毫没有勉强之处。因此可以判定这两个轨道在 $\xi=0.3$ 和 $\xi=0.4$ 间交叉。把对应于每个 ξ 的各本征值绘于图中, 并从轨道系数连续变化准则判断所得的相关性连成曲线就得到轨道能量变化图。为了便于对比, 照文献^[4,5]的习惯取 $\xi=1-\cos\phi$ 并以 ϕ 为横坐标作图, 另绘从基态和激发态出发的 π 电子能量曲线, 如图2及3。图2的右上、右下两处还有两个交叉, 尽管它们对反应选择性并无影响。

表1 丁二烯同面异面环加成部分数据

ξ		0.2	0.3	0.4	0.5
第 四 个 轨 道	本 征 值	-0.329	-0.141	-0.056	-0.256
	系 数	0.545	0.514	0.491	0.473
		-0.328	-0.315	0.312	0.318
		-0.328	-0.315	-0.312	-0.318
		0.545	0.514	-0.491	-0.473
		0.310	0.369	0.401	0.419
		0.310	0.369	0.401	0.419
第 三 个 轨 道	本 征 值	0.329	0.141	0.056	0.256
	系 数	0.545	0.514	0.491	0.473
		0.328	0.315	-0.312	-0.318
		-0.328	-0.315	-0.312	-0.318
		-0.545	-0.514	0.491	0.413
		0.310	0.369	0.401	0.419
		0.310	0.369	-0.401	-0.419

然而, 对于非对称的周环反应, 用这个方法来判断时还会出现某些复杂性, 稍一粗心就会把不是交叉的误判为交叉。

表2的氯丁二烯顺旋环化是一个极端的例子。这些数据粗看是第五个轨道和第四个轨道在 $\xi=0.7$ 与 0.8 间交叉。然而细心观察则尚有疑问: 从第五个轨道开始的第一个系数先从 0.130 降至 0.048 , 变到第四个轨道时先回升至 0.085 , 复又下降至 0.036 , 在 $\xi=0.7$ 与 0.8 间似有不连续。这种现象在把全部 ξ 值的数据统一来看时更为清楚, 限于篇幅只列一部分。又如第三个系数, 变化是 0.700 , 0.710 , 0.707 , 0.711 ; 第四个轨道的第一个系数变化是 0.696 , 0.706 , 0.702 , 0.706 ; 第三个系数变化是 -0.127 , -0.045 , -0.083 , -0.035 等, 在当中都有不连续的迹象。实际上这两个轨道间并无交叉。把 ξ 从

0.7到0.8间每隔0.01作一计算就发现了上下两组系数各自经历大幅度的变化连续地变过去。因此，必须看清全部系数变化的光滑性。

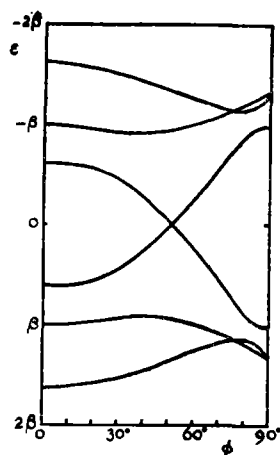


图2 丁二烯乙烯同面异面环加成的轨道能量变化

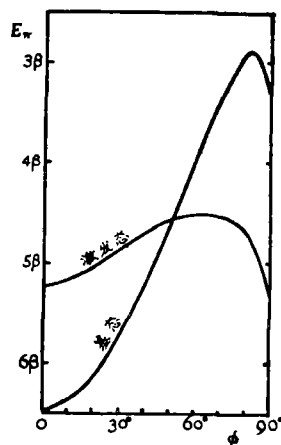


图3 丁二烯乙烯同面异面环加成的π电子能量变化

表2 氯丁二烯顺旋环化部分数据

ξ		0.6	0.7	0.8	0.9
第五个轨道	本征值	-1.062	-1.023	-1.091	-1.210
	系数	0.130	0.048	0.702	0.706
		-0.677	-0.677	-0.050	-0.028
		0.700	0.710	-0.083	-0.035
		-0.165	-0.165	0.705	0.707
0.088	0.090	0.006	0.004		
第四个轨道	本征值	-0.888	-0.983	-0.996	-0.982
	系数	0.696	0.706	0.085	0.036
		-0.162	-0.162	-0.694	-0.695
		-0.127	-0.045	0.707	0.711
		0.688	0.688	-0.051	-0.029
0.022	0.022	0.093	0.093		

在处理数据时碰到两个必须妥善处理的问题。

第一个问题根源于这样的事实：某个轨道的各个线性组合系数一齐改变正负号是可以的。由矩阵对角化所得的一组系数，若单独观察则不存在问题。现在要联系到不同 ξ 值观察连续性，则正负号是否必须改变就重要了。为了减少判断连续性的困难，在计算程

序中安排了;若第一个系数是负的,则这组系数先全体变号,然后打印。然而即使这样也不无问题。有时在反应进程中第一个系数逐渐变到零再变到正负号相反,这时由于固定了第一个系数不为负,就势必使其他各个系数变得与前反号。表3列出这样的例子:从 $\xi=0.1$ 到 $\xi=0.2$ 过渡时,各系数除第一个外其余都变到相反的符号。在这情况下,就必须把从 $\xi=0.2$ 开始的各系数一齐变号才能显出连续性。

表3 异戊二烯(超共轭模型)顺旋环化第一个轨道的部分数据

ξ	0	0.1	0.2	0.3
本征值	3.207	3.187	3.170	3.156
系数	0.032	0.013	0.003	0.019
	0.101	0.092	-0.084	-0.078
	0.293	0.281	-0.270	-0.260
	0.309	0.300	-0.292	-0.285
	0.698	0.703	-0.707	-0.710
	0.565	0.572	-0.578	-0.583

第二个问题牵涉到简并轨道。由于简并轨道间的任意线性组合都是久期方程的解,就有无限个解。从矩阵对角化得到的解只是其中的一个。这样的解不一定与前后连续。为了得到轨道系数变化的连续性,必须把简并轨道重新线性组合。表4举出一个例子。在 $\xi=1$ 时出现了简并轨道。把计算机输出的 $\xi=1$ 的数据与 $\xi=0.9$ 的比较就看不出连续性。若把 $\xi=1$ 的两个轨道 ϕ_2 、 ϕ_1 按 $(1/\sqrt{2})(\phi_1+\phi_2)$ 和 $(1/\sqrt{2})(\phi_1-\phi_2)$ 重新线性组合,则看出前者衔接于 $\xi=0.9$ 的第一个轨道,后者衔接于第二个轨道,显示出连续性。

表4 烯丙基-乙烯同面-异面环加成部分数据

结果及讨论

按照上述的方法,我们选取了多种周环反应进行计算和处理。除了重复唐敦庆等^(4,5)所发表的全部例子外,还另选一些例子,着重选取没有对称性的例子。对于重复唐敦庆等发表的例子,除了上述丁二烯乙烯同面异面环加成一例外,均与他们的结果相同。略去这些相同的结果,其余列于表5。

		$\xi=0.9$	$\xi=1$	
			输出数据	重新组合
第二个轨道	本征值	1.166	1.340	1.340
	系数	0.510	0	0.5
		0.087	0	0
		0.510	-0.707	0.5
		0.486	-0.707	0.5
		-0.486	0	-0.5
第一个轨道	本征值	1.257	1.340	1.340
	系数	0.490	0.707	0.5
		0.000	0	0
		-0.490	0	-0.5
		-0.510	0	-0.5
		-0.510	-0.707	-0.5

表5 周环反应的能量相关

反 应	立体因素	能 量 相 关 性			基态反应的 可能性
		轨道号	ξ	特征	
異戊二烯环化 超共轭模型	順 旋	4-5 2-3	0.7-0.8 0.6-0.7	靠近	允 許
	对 旋	3-4	0.3-0.4	〃	困 难
同上 誘导模型	順 旋	3-4	0.9-1	〃	允 許
	对 旋	2-3	0.3-0.4	稍近	较 难
同上 杂原子模型	順 旋	—	—	—	允 許
	对 旋	3-4	0.3-0.4	靠近	困 难
2-氟丁二烯 } 2-氮丁二烯 } 环化 2-溴丁二烯 }	順 旋	4-5 2-3	0.7-0.8	〃	允 許
	对 旋	3-4	0.3-0.4	〃	困 难
烯丙基-乙烯 环加成	同面-同面	4-5 2-3	0.4-0.5	相交	負离子允許 正离子禁阻
	同面-異面	3-4 1-2	0.4-0.5	〃	負离子禁阻 正离子允許
丁二烯-乙烯 环加成	同面-同面	2-3 4-5	0.7-0.8	〃	允 許
	同面-異面	1-2 3-4 5-6	0.7-0.8 0.3-0.4 0.7-0.8	〃	禁 阻
異戊二烯(誘导模 型)-乙烯,环加成	同面-同面	—	—	—	允 許
	同面-異面	3-4	0.3-0.4	靠近	困 难
丁二烯+丁二烯 →乙烯基环己烯	同面-同面	—	—	—	允 許
	同面-異面	4-5	0.3-0.4	相交	禁 阻
丁二烯+烯丙基 →甲叉基环己烯	同面-同面	2-3 5-6	0.7-0.8	靠近	允 許
	同面-異面	1-2 6-7	0.7-0.8	靠近	允 許
烯丙基+丁二烯 →乙烯基环戊基	同面-同面	3-4	0.4-0.5	靠近	負离子允許 正离子困难
	同面-異面	4-5	0.4-0.5	靠近	負离子困难 正离子允許

对于野平⁽¹⁾“新相关图”与 $W-H$ 相关图有分歧的例子, 我们的结果皆符合于 $W-H$ 相关图; 丁二烯-乙烯同面异面环加成这个例子的“新相关图”也与我们的结果不一致。因此, “新相关图”的论点难以赞同。

在表5的能量相关性一栏中有多个例子说明两个轨道在某 ξ 值区间中互相靠近而不是相交。对于这些例子, 若 $HOMO$ 与 $LUMO$ 靠近而不是相交, 则基态间的反应虽非绝对禁阻, 但靠近处 $HOMO$ 出现高峰(图4), 导致高的活化能, 反应困难, 也相当于禁阻。

表5中的数据表明绝大多数例子都符合 Woodward-Hoffmann 规则, 只有丁二烯与烯丙基间生成甲叉环乙烯的反应是例外。这个反应的过渡态当中有一个非键轨道把上下的轨道分隔, 既不与上下轨道交叉也不靠近。因此, 预言这个反应不论以同面同面或同面异面过程进行, 不论所用的烯丙基是正离子、负离子或自由基, 反应皆属允许。

表5中尚有一些饶有理论意味的结果, 将另文讨论。

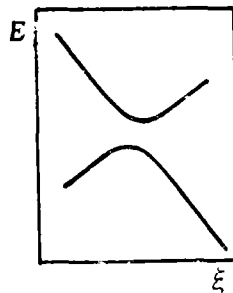


图4 反应过程中 HOMO与LUMO 回避交叉时的能量变化

结 论

1. 提出了按波函数在反应进行时连续变化的准则以便从 HMO 本征值和轨道系数来判断能量相关线有无交叉的方法, 借以构成能量相关图或按 HMO 本征值作能量变化曲线。

2. 采用所提出的方法研究了多种周环反应, 尤其是非对称者。发现了丁二烯与烯丙基的同面异面环加成的能量变化曲线有交叉, 这与文献^[4,5]中的结果不同。

3. 本文结果与野平提出的“新相关图”^[1]不一致。

4. 丁二烯与烯丙基生成甲叉环乙烯的反应过渡态中有一非键轨道把上下轨道分隔且不靠近, 故不论是同面同面或同面异面过程, 其中的烯丙基不论是正离子, 负离子或自由基, 反应皆属允许。

参 考 文 献

- [1] 野平博之, 化学の領域, 27(1973), 880.
- [2] 细矢治夫, 化学の領域, 28(1974), 237.
- [3] 野平博之, 化学の領域, 28(1974), 240.
- [4] 唐敖庆, 中国科学, 1975, 2, 213.
- [5] 吉林大学化学系量子化学组, 化学通报, 1977, 4, 232.
- [6] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1961), 135.

The Correlation Diagram of Nonsymmetric Pericyclic Reaction

Hong Ruiyu Chen Zhixing Zhang Yala

Abstract

The correlation diagrams of nonsymmetric pericyclic reactions were made by HMO calculation.

According to Tang's suggestion⁽⁴⁾, by using a parameter ξ which represents the degree of reaction, we calculated the eigenvalues and orbital coefficients for different values of ξ , and made the correlation diagrams, all the coefficients changing smoothly.

It shows clearly that there are crosses in the correlation diagram for $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ or $[\pi 4_s + \pi 2_a]$. The result is different from^(4,5), and is also in disagreement with the result of[1].

The cycloaddition reactions of butadiene with allyl free radical or cation or anion are all thermally allowed because orbitals of the transition state are separated by the nonbonding orbital.