

烯烃光敏氧化反应机理

II. 丙烯与单线态氧[2+2]环加成反应途径的解析

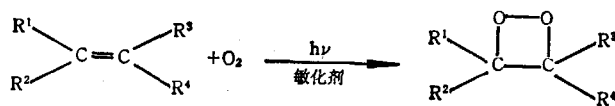
刘新厚*

刘若庄

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

(北京师范大学化学系, 北京)

单线态氧($^1\text{O}_2$)在某种情况下与碳碳双键可发生[2+2]环加成反应, 生成二氧杂环丁烷。后者一般不稳定, 在室温下通常分解为相应的羰基化合物并发光。



研究证实反应具有如下特点: (1)反应产物二氧杂环丁烷具有立体专一性^[1]。(2)在某些含有活泼氢的溶剂中反应, 溶剂分子可参与反应产物中^[2]。(3)自由基捕获剂对反应无影响^[3]。(4)能与 $^1\text{O}_2$ 发生[2+2]环加成反应的烯烃一般在双键上带有富电子杂原子取代基^[4]。但典型的富电子烯烃, 四甲基乙烯却难以与 $^1\text{O}_2$ 发生[2+2]环加成反应。对这个问题尚无合理解释。

前文曾报道了氨基乙烯与 $^1\text{O}_2$ [2+2]环加成反应途径的计算结果^[5]。对杂原子取代基的动态电子效应提出了新观点。本文进一步报道丙烯与 $^1\text{O}_2$ [2+2]环加成反应途径的计算结果, 沿反应途径反应物间相互作用的详细情况和甲基在反应进程中的动态电子效应, 从而揭示烷基取代烯烃与 $^1\text{O}_2$ 不易发生[2+2]环加成反应的原因。为进一步探求 $^1\text{O}_2$ 与烯烃[2+2]环加成反应的必要条件提供依据。本文所用计算方法与前文^[5]相同。

结果与讨论

反应中间体 Frimer 认为^[4], 烯烃与 $^1\text{O}_2$ [2+2]环加成反应经由极性中间体, 但不易区分其为桥环过氧化物(PE), 还是两性离子(ZW)。量子化学计算结果大多支持ZW^[6]。然而, 他们只是比较了几种可能中间体相对能量的高低, 不能回答能量较低者是否一定出现在该反应途径之上, 所有可能的中间体是否无一遗漏。所以反应中间体结构的确定还应通过对反应全过程的详细研究。

对丙烯与 $^1\text{O}_2$ 体系, 我们用 Powell 优化法得到两步基元过程的过渡态^[7](图 1), 并计算了过渡态向反应物、产物及中间体方向的 IRC(Intrinsic Reaction Coordinate), 成功地在中间体处相交于一点(图 2)。从它的结构, 电荷分布及 Wiberg 键级数据可以看出中间体为 PE。整体的 IRC 分别到达反应物及产物二氧杂环丁烷。而带有杂原子取代基的烯烃与 $^1\text{O}_2$ [2+2]环加成反应经由 ZW 中间体^[5]。

从位能曲线(图 2)看, 对于丙烯与 $^1\text{O}_2$ 环加成反应, 第二步过程, 即 PE 重排为二氧杂环丁

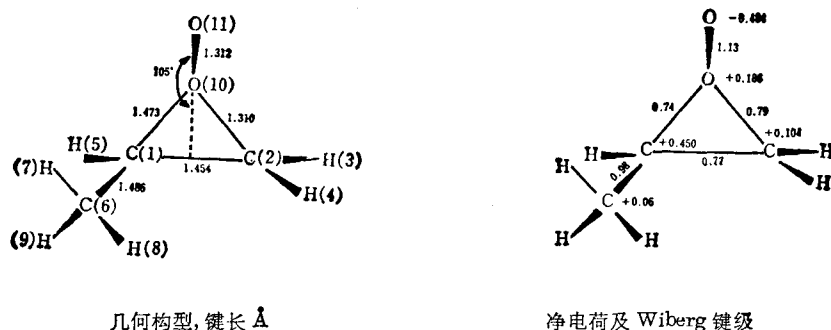


图1 中间体几何构型及性质(键长 Å)

烷是速控过程。它要跨越高达 $141.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的位垒, 扣除 MINDO/3 对小环化合物引入的误差^[7], 估计 ΔH^\ddagger 约为 $83.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而第一步逆过程的位垒为 $53.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所以, 由 PE 不易生成二氧杂环丁烷, 然而, 对于氨基乙烯与 $^1\text{O}_2$ 体系, ZW 中间体的形成过程是速控的^[5]。由 ZW 闭环为二氧杂环丁烷仅需 $15.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。换言之, ZW 极易生成二氧杂环丁烷。前文已指出 ZW 中间体的生成对 [2+2] 环加成反应的重要性。所以, 烷基取代烯烃不易与 $^1\text{O}_2$ 发生 [2+2] 环加成反应的主要原因, 可能正是由于它们仅能形成 PE 中间体, 而不能形成 ZW 中间体。

反应途径的解析 图 3 给出了丙烯与 $^1\text{O}_2$ 体系沿反应途径 (IRC), 反应物间几何构型变化过程。可以看出, $^1\text{O}_2$ 最初等同地进攻双键的两个碳原子, 几何构型呈三员环型。这种构型一

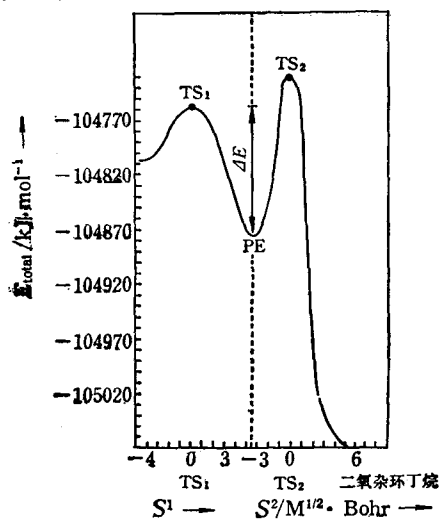


图2 势能图

$\Delta H^\ddagger = 47.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 141.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($83.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); $\Delta E = 112.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($53.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。括号内的量是扣除误差后的能量, 见文献[7], 横坐标 S 的物理意义见文献[5]

直保持到中间体的形成。待 PE 形成之后, 尾氧开始向 C(2) 倾斜, 同时 O(10) 与 C(2) 之间的相互作用变弱, 逐渐形成四员环产物。可以看出, 在第一步过程中, 这种三员环型的相互作用模式对于 PE 中间体的形成是最为有利的。而氨基乙烯则与之不同, $^1\text{O}_2$ 最初以倾斜的形式, 近乎面对面地进攻氨基乙烯 π 键, 几何构型呈偏四员环型, 并且在反应全过程中始终保持这种构型。显然, 这对于生成 ZW 中间体及二氧杂环丁烷产物是最为有利的。从沿 IRC 各原子间 Wiberg 键级变化情况, 也许可以更清楚地看出相互作用的变化情况。从图 4 可见, 对丙烯与 $^1\text{O}_2$ 体系, 反应初期相互作用仅发生在 O(10) 与 C(1) 和 C(2) 之间, 并且相互作用几乎相等。随着反应的进行, O(10) 与两个不饱和碳原子之间的相互作用同时增强, 逐渐形成三员环式的 PE 中间体。所以它呈现三员环型的初期相互作用, 并且一直延续到 PE 中间体的形成, 而氨基乙烯与 $^1\text{O}_2$ 体系与之差别很大^[5], 它表现为“偏四员环三中心”

类型的初期相互作用。显然, 这正对应于 ZW 中间体的形成。

另外, 前文^[5]已指出, ZW 中间体是处于位能面上极浅的谷底, 故 ZW 极易从谷底逃逸(向产物方向), 而从 PE 重排为二氧杂环丁烷是不容易的, 这很可能是 ZW 作为中间体出现在 [2+2] 环加成反应中的“内在原因”。

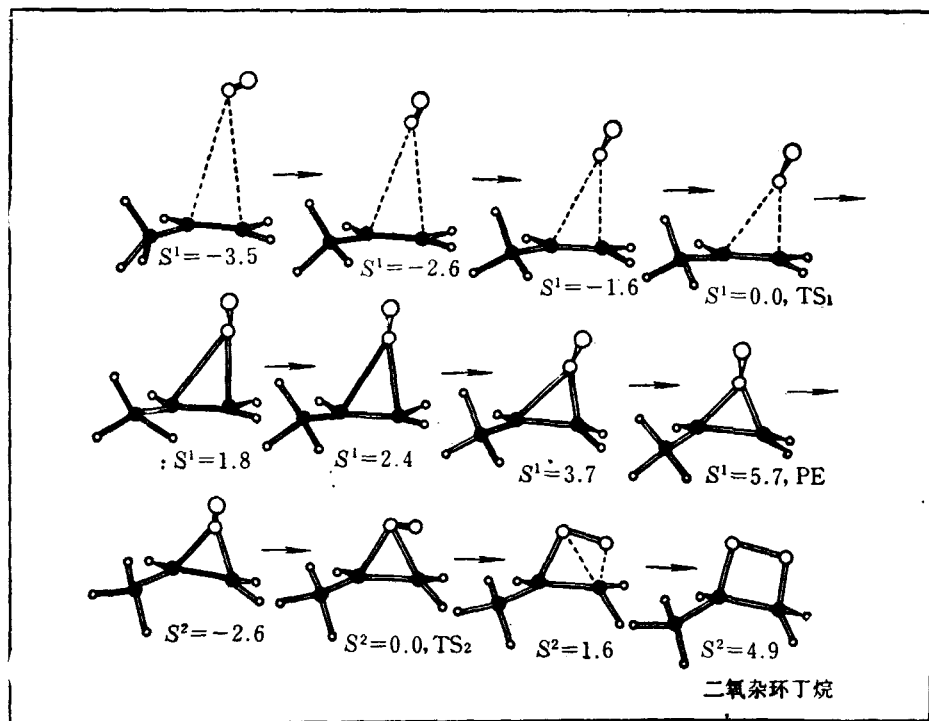
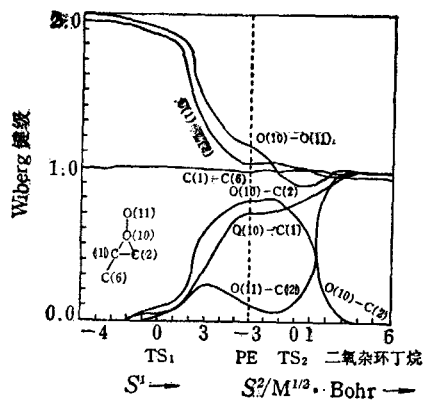
图3 几何构型沿反应途径变化过程(丙烯与 $^1\text{O}_2$)

图4 各键 Wiberg 键级沿反应途径的变化曲线

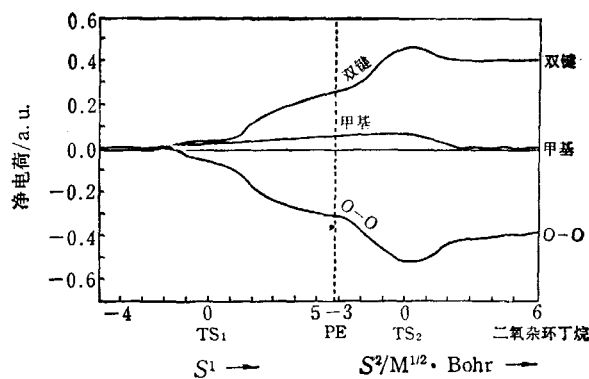
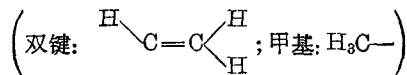


图5 超分子各部分总净电荷沿反应途径变化曲线



取代基的动态电子效应 图5给出了在整个反应过程中, 反应体系各部分沿反应途径所带净电荷的变化曲线. 杂原子取代基在反应的速控过程中, 表现了“动态共轭推电子效应”^[5] (此处“动态”是相对于未反应时而言). 而在整个反应过程中, 又体现了“电子库”的作用, 而丙烯体系则不然. 从图5可见, 在整个反应进程中, 甲基所带净电荷均无较大的变化. 这两种取代基所表现不同的动态电子效应, 便决定了各自反应类型的特点. 我们认为, 烷基乙烯与 $^1\text{O}_2$ 不易发生[2+2]环加成反应的主要原因, 可能正在于烷基在反应进程中不能表现这种“电子库”效应, 从而不利于ZW中间体的生成, 故不利于二氧杂环丁烷的生成.

本文系中国科学院青年科学基金资助的课题.

参 考 文 献

- [1] Bartlett, P. D.; Schaap, A. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 3223.
[2] Jefford, C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 295.
[3] Foote, C. S., *Pure Appl. Chem.*, **1971**, *27*, 635.
[4] Frimer, A. A., *Chem. Rev.*, **1979**, *79*, 359.
[5] 刘新厚, 杨丹娅, 于建国, 刘若庄, 中国科学(B 辑), **1987**, 831.
[6] (a) Harding, L. H.; Goddard, W. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 439.
(b) Yamaguchi, K., *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, *52*, 466.
Tetrahedron Lett., **1979**, 3433.
Chem. Phys. Lett., **1981**, *78*, 566.
[7] Dewar 曾计算过丙烯体系的过渡态结构(见 Dewar, M. J.; Thiel, W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3978.), 我们的结果与 Dewar 的报道十分接近, 但他们未作反应途径计算。

On the Mechanisms of Photosensitized Oxygenation of Olefins

II. Reaction Ergodography for [2+2] Cycloaddition of Singlet Oxygen to Propylene

Liu Xin-Hou*

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Liu Ruo-Zhuang

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing)

Abstract

The mechanism of [2+2] cycloaddition of singlet oxygen to propylene has been examined using MINDO/3 with energy gradient technique. The total reaction path has been calculated using Fukui's Intrinsic Reaction Coordinate (IRO) Theory. The reaction is predicted to take place in steps via a peroxide intermediate. Through the analysis along the reaction path, the interactions between reactants, the stereochemical path, the "dynamic electronic effects" of substituents and so on, in the course of reaction, are discussed. And the reason why [2+2] cycloaddition of singlet oxygen to monoalkyl-substituted olefin does not take place easily is explained.