化学学报 ACTA CHIMICA SINICA
1986, *44*, 755～760

环氧乙烷与胺基负离子反应过渡态的量子化学研究

于建国　刘若庄*
(北京师范大学化学系量子化学研究室，北京)

本文用 SCF MO *ab initio* 法研究了环氧乙烷与 NH_2^- 的亲核置换反应. 用能量梯度优化方法(辅以可变尺度法)优化出了反应物与产物的平衡几何构型，与实验对应较好. 用 Powell 的对梯度的 Euclidean 范数 σ 求极小的方法优化出了过渡态几何构型，并从过渡态的力常数矩阵求得了相应于反应坐标的频率为 821 icm^{-1}，从而对求出的过渡态进行了确证. 用 STO-3G 基组求出该反应的活化能为 44.50 $kJ\cdot mol^{-1}$. 由过渡态和产物的几何构型得出 NH_2^- 基本上沿环氧乙烷的"弯键"方向进攻. 将过渡态看成由变形后的反应物分子与进攻试剂形成的"超分子"，用 Morokuma 的能量分解方案对它们之间的相互作用能进行分解，得出了电荷迁移相互作用和静电相互作用在反应中都起重要作用的结论.

环氧乙烷由于环的张力，极易与一些亲核试剂发生开环反应，例如：与 OH^- 反应生成乙二醇，与 NH_2^- 反应生成醇胺，与 F^- 反应生成氟代醇等，使环氧乙烷成为有机合成中常用的试剂，对环氧乙烷与一些亲核试剂反应的研究在理论和应用上都有很大意义.

NH_2^- 进攻环氧乙烷一般按碱催化方式进行. 从对含不同取代基的环氧乙烷的置换反应产物的研究，有机化学家一致认为 NH_2^- 进攻是按反式进行的，即进攻试剂从氧原子的背面进攻碳原子，然后被进攻的碳原子进行 Walden 反转[1].

对化学反应进行精确理论研究的基础是求得化学反应的过渡态. 过去由于计算上的困难，对于过渡态的求得一直使用很粗略的近似方法，并局限于一些假想的、相当简单的反应体系. 近年由于 Pulay[2] 以解析法求得能量梯度. 使求较复杂反应的过渡态成为可能，又由于计算技术和计算机的发展，近十几年量子化学研究的重点逐渐由分子的静态性质转移到了对化学反应的研究.

但环氧乙烷亲核置换的量子化学研究，仅有 Politzer 等[3]的报道. 他们是为了研究 DNA 的 epoxide 反应，用 *ab initio* 法研究了酸催化时 H_2O 对环氧乙烷的置换反应，通过比较顺式和反式反应产物的相对稳定性，得出了反应按顺式进行(即从位于 C—C 键的氧原子一边向碳原子进攻)的结论. 他们将其归之于可能有分子内氢键的形成之故. 这个反应机理同历来的实验结果相违背，并且仅从产物的相对稳定性来推断反应机理说服力也不强.

本文基于 SCF MO *ab initio* 法，用能量梯度优化方法研究了胺基负离子同环氧乙烷的反应：

1985 年 3 月 20 日收到. 部分内容曾在第二届全国量子化学论文报告会上报告(1983，长春).

首先用能量梯度法，辅以 Murtagh 和 Sargent[4] 的可变尺度法，优化出了反应物环氧乙烷、NH_2^- 和产物 $NH_2CH_2CH_2O^-$ 的平衡几何构型. 再按照反式进攻方式，用"线性内坐标途径法"[5]求得过渡态的初始几何构型. 用 Powell[6] 的对能量梯度的 Euclidean 范数 σ 求极小的方法优化这个初始几何构型，得到过渡态的构型. 然后基于 MINDO/3 法求得了这个过渡态的力常数矩阵，该力常数矩阵有、且仅有一个负本征值，确证了这个优化所得到的几何构型为过渡态. 使用 *ab initio* 法，STO-3G 基组计算了反应的位垒高度为 44.50 kJ·mol^{-1}，逆反应的位垒高度为 254.01 kJ·mol^{-1}. 由过渡态和反应产物的几何构型，可以认为 NH_2^- 基本上是沿环氧乙烷的"弯键"方向进攻的. 最后还按 Morokuma 等[7]的能量分解方案，将活化配合物(即过渡态)看作变形后的反应物间形成的"超分子"，将这个形成"超分子"的相互作用能按照物理意义进行分解. 由分解所得的能量分量知，这个反应中静电作用与电荷迁移作用的贡献大体相近.

方 法 和 计 算

据文献[2]，位能 E 的梯度 $\boldsymbol{g}$ 的分量 g_i 可写为：

$$g_i=\frac{\partial E}{\partial x_i}=\sum_{r,s}D_{rs}\left\langle r\left|\frac{\partial h}{\partial x_i}\right|s\right\rangle+2\sum_{r,s}D_{rs}\left\langle\frac{\partial r}{\partial x_i}|h|s\right\rangle+2\sum_{r,s,t,u}D_{rs}D_{tu}$$
$$\times\left[\left(\frac{\partial r}{\partial x_i}\,s|tu\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial r}{\partial x_i}\,u|ts\right)\right]-T_r\left(R\frac{\partial \boldsymbol{S}}{\partial x_i}\right)+\frac{\partial\Omega}{\partial x_i}$$

其中：x_i——核的笛卡尔坐标；D_{rs}——密度矩阵元，$D_{rs}=2\sum_{k=1}^{\infty}C_{rk}C_{sk}^*$；$r$, s, t, u——STO 的标号；h——单电子 Hamilton，$h=-\frac{1}{2}\nabla^2-\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_\alpha}$；$(rs|tu)$——双电子积分$(rs|tu)=\iint r^*(1)\cdot s(1)\frac{1}{r_{12}}t^*(2)u(2)d\tau_1 d\tau_2$；$R=C\varepsilon C^+$，$C$——MO 系数矩阵；$S$——重迭积分矩阵；$\Omega$——核排斥能，$\Omega=\sum_{\alpha>\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$.

反应物、产物和过渡态，以及可能出现的中间体都是位能面上的驻点，即满足：

$$g_i=0,\quad i=1,2,\cdots,3N.$$

其中 N 为体系中原子的个数. 除过渡态外，这些驻点(反应物、产物和中间体)也是位能面上的能量极小点. 得到位能梯度 g_i 后，可用对能量求极小的可变尺度求法得. 本文使用 Murtagh 和 Sargent[4] 的可变尺度法：

$$\boldsymbol{X}^{n+1}=\boldsymbol{X}^n-a_nA^n\boldsymbol{g}^n$$

其中：$\boldsymbol{X}$——核坐标向量；n, $n+1$——表示第 n 次和第 $n+1$ 次得到的值；a_n——可调常数；A——一个对称矩阵，由递推公式得到.

过渡态在 $3N-7$ 个方向上(对于非线性体系)是极小，而在反应坐标方向上是极大，所以不能用求能量极小的方法(如可变尺度法)优化，而需使用 Powell[6] 提出的，对能量梯度的 Euclidean 范数 σ($\sigma=\sum_i g_i^2\geqslant 0$)求极小的方法，选过渡态邻近的点做初始几何构型. 从这个初始几何构型进行优化，找到 $\sigma=0$ 的点，然后在该点求力常数矩阵及其本征值. 若力常数矩阵有、且仅有一个负本征值，则该点为鞍点(过渡态).

用对 σ 求极小的方法求过渡态几何构型，对初始几何构型的选取要求较为苛刻，且没有实验几何构型做参照. 为了克服这个困难，Komornicki 和 McIver[5] 提出了"线性内坐标途径

法”. 该法是在反应物和产物之间定义一组共同的内坐标 $\boldsymbol{X}_R$ 和 $\boldsymbol{X}_P$, 由下式:

$$\boldsymbol{X}(\lambda)=\boldsymbol{X}_R+\lambda(\boldsymbol{X}_P-\boldsymbol{X}_R)$$

使 λ 线性地由零变为 1, 则 $\boldsymbol{X}$ 由反应物的坐标 $\boldsymbol{X}_R$ 线性地变为产物坐标 $\boldsymbol{X}_P$, 计算每个 $\boldsymbol{X}(\lambda)$ 值时的能量 E 和 σ, 取 E 最大和 σ 最小的 $\boldsymbol{X}(\lambda)$ 值做为过渡态初始几何构型 ($\boldsymbol{X}$ 是由体系各个核坐标构成的列向量).

由此得到的初始几何构型用 Powell 的方法求出 $\sigma=0$ 的点后, 一般还需验证该点是否为鞍点, 即力常数矩阵(力常数即能量的二阶导数)是否有、且仅有一个负本征值. 在用分析法求得能量的一阶导数 g_i 后, 一般用数值方法求得力常数矩阵 F, 其矩阵元为:

$$F_{ij}=F_{ji}=\frac{\partial g_i}{\partial x_j}=\frac{1}{2h}[g_i(x_1, x_2, \cdots, x_j+h, \cdots, x_{3N})-g_i(x_1, x_2, \cdots, x_j-h, \cdots, x_{3N})]$$

其中 h 一般取 0.01 a.u.. 然后求出 F 的本征值.

为了进一步了解在过渡态时环氧乙烷与 NH_2^- 的相互作用, 可以将过渡态看成是两者构型变形的相互作用的产物. 按照 Morokuma[7] 提出的对分子间相互作用能进行能量分解的方案, 可将相互作用能分解为静电(ES)、极化(PL)、交换(EX)、电荷迁移(CT)和偶合(MIX)项, 由过渡态的相互作用能的能量分量的相对大小, 可对该反应的本质进行定性的讨论.

本文求得过渡态和进行能量分解是使用日本分子科学研究所 (IMS) 基于 Gaussian 70 程序补充改进的大型 *ab initio* 程序 IMSPAK. 优化使用 STO-2G 基组, 在 STO-2G 优化的基础上, 用 STO-3G 基组计算反应能量和进行能量分解, 使用程序上所带的标准基组参数.

在验证过渡态的几何构型时, 用 MINDO/3[8] 求得了由 *ab initio* 得到的过渡态的力常数矩阵. 所使用的程序为作者改编的可进行化学反应研究的 MINDO/3 程序.

所有计算工作在兵器工业部 Siemens 7760 计算机上进行.

结 果 和 讨 论

反应物和产物的几何构型 图 1 给出了由 *ab initio*, STO-2G 基组, 梯度优化求得的环氧乙烷、NH_2^- 和反应产物 $NH_2CH_2CH_2O^-$ 的平衡几何构型.

由图 1a 可看出, 理论求得的环氧乙烷的几何构型与实验对应极好. 对于 NH_2^- 理论求得的键角与实验值有差别, 这是由于实验不易测准离子的几何构型.

$NH_2CH_2CH_2O^-$ 的几何构型无实验可对照. 同环氧乙烷相比, C—O 键有了较大缩短(从 1.43 缩短到 1.31 Å), 而 C—C 键却有了较大增长(从 1.48 增到 1.65 Å). $NH_2CH_2CH_2O^-$ 中的 C—O 键较之一般乙醇的 C—O 键要短, 这是由于当体系为负离子时, 氧上带有较多的负电荷(−0.56 个电子), 增强了 C, O 原子间的静电相互作用.

过渡态几何构型和 NH_2^- 进攻方向 将由“线性内坐标途径法”得到的 E 最大、σ 最小的点做为初始几何构型, 优化得到 $\sigma=0$ 的“点”, 用 MINDO/3 方法求得该点的力常数矩阵. 该力常数矩阵有、且仅有一个负本征值, 求得相应于这个负本征值的虚频率为 821 iom^{-1}, 确认该 $\sigma=0$ 的“点”即为过渡态. 图 2 给出了过渡态的几何构型.

将过渡态几何构型同反应物和产物的几何构型相比可以看出, 过渡态的各个键长和键角大都在反应物与产物的键长、键角之间, 但较偏向于反应物, 从环氧乙烷同 NH_2^- 亲核置换的角度看, 该反应是放热反应(参见下面给出反应物、产物的能量值).

过渡态和产物的 ∠CCN 有相近的值(过渡态为 109.2°, 产物为 108.0°), 这说明在反应

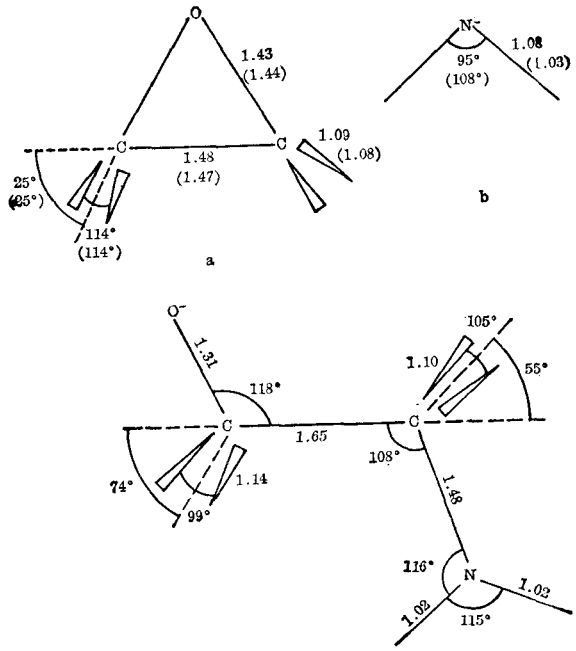

图 1 环氧乙烷(a)、NH_2^-(b)和$NH_2CH_2CH_2O^-$(c)的几何构型

键长单位为 Å; 括号中为实验值[9]

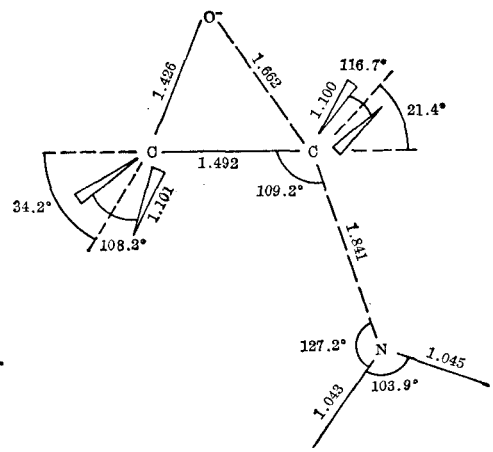

图 2 过渡态几何构型(单位同图 1)

达到过渡态以后的过程中,NH_2^- 攻击环氧乙烷的碳原子是沿大致不变的方向进行的. 对于负离子进攻环氧乙烷, 是沿环氧乙烷的"弯键"方向, 还是沿 O—C 键的延伸线方向, 在有机化学上有不同看法. 由环氧乙烷的几何构型, ∠OCC=59.0°, 若 NH_2^- 沿 O—C 键的延伸线进攻, 则 ∠CCN 应约为 121.0°,而我们求出的进攻方向约为 ∠CCN=109°,这约为正四面体碳的键的夹角,所以得知 NH_2^- 基本上是沿环氧乙烷的弯键方向进攻.

反应能量及能量分解结果 由以上 STO-2G 求出的反应物、产物和过渡态的几何构型,用 STO-3G 算出分子的总能量为: 环氧乙烷 −150.928335 a.u.; NH_2^- −54.583586 a.u.; 过渡态 −205.494981 a.u.; $NH_2CH_2CH_2O^-$ −205.591680 a.u.. 则这个亲核置换反应的位垒仅为 44.50 kJ·mol^{-1}, 同实验得到的这个反应易于进行的结论吻合. 逆反应的位垒为 254.01 kJ·mol^{-1}.

将过渡态看作由变形后的反应物形成的"超分子", 将这个"超分子"的相互作用能按照 Morokuma 的能量分解方案进行分解, 所得能量分量如下: ΔE 44.50 kJ·mol^{-1}; ΔE_{DEF}* 153.84(13.69+140.15)kJ·mol^{-1}**; ΔE_{INT}*** −109.34 kJ·mol^{-1}; 静电 ES −128.59 kJ·mol^{-1}; 极化 PL −53.96 kJ·mol^{-1}; 交换 EX 413.79 kJ·mol^{-1}; 电荷迁移 CT −173.30 kJ·mol^{-1}; 偶合项 MIX −167.27 kJ·mol^{-1}.

由这些能量分量数值可以看出, 在过渡态时, 由于电荷迁移产生相互吸引作用(CT)和由静电相互作用 (ES) 引起的吸引作用是使能量降低的主要原因. 反应分子的变形和相互作用分子的交换排斥(EX,即成对电子间的排斥)使反应产生了位垒. 反应分子在形成过渡态时自

* ΔE_{DEF} 为变形能, 定义为变形后的孤立分子与处于平衡几何构型时的孤立分子的能量差. ** NH_2^- 和环氧乙烷的变形能, *** ΔE_{INT} 为相互作用能,满足 $\Delta E=\Delta E_{DEF}+\Delta E_{INT}$.

身的电子云的变形（极化相互作用 PL）也对能量的降低有不可忽略的贡献．电荷迁移相互作用和静电相互作用对于加速反应的进行有差不多相同的贡献．在能量分解中的偶合项(MIX)是用 (Morokuma 所建议的能量分解法（根据物理模型的一种近似)分不开的一项，且无明确直观的物理含义．前人用此法研究各种问题时、对此项也都未加讨论，但可以从除 MIX 项以外的各项的相对大小来半定量地估计各种作用的相对贡献的大小．

本文的主要内容曾以研究通讯形式发表[10]．在通讯发表后，Fujimoto 等报道了他们用 *ab initio* 法研究 F^- 进攻环氧乙烷的结果[11]，所得过渡态及主要结论与本文相似，为本文的结果提供了佐证．

中国医学科学院药物研究所梁晓天教授建议了这一有趣的课题，并对化学背景和计算结果与作者进行了深入的讨论；日本京都大学米泽教授和日本分子科学研究所诸熊教授慷慨提供了 IMSPAK 计算机程序，诸熊先生还对计算结果与作者进行过有益的讨论，在此致以诚挚的谢忱．

本工作是中国科学院科学基金资助的课题．

参 考 文 献

[1] Parker, R. E.; Isaacs, N. S., *Chem. Rev.*, **1959**, *59*, 737.
[2] Pulay, P., *Mol. Phys.*, **1969**, *17*, 197; Idem, *Ibid*, **1971**, *21*, 329.
[3] Politzer, P.; Daiker, K. C.; Ester, V. M.; Baughman, M., *Int. J. Quantum Chem. (Quantum Biolo. Symp.)*, **1978**, *5*, 291.
[4] Murtagh, B. A.; Sargent, R. W. H., *Comput. J.*, **1970**, *13*, 185.
[5] Komornicki, A.; McIver, J. W. Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 5798.
[6] Powell, M. J. D., *Comput. J.*, **1965**, *7*, 303.
[7] Kitaura, K.; Morokuma, K., *Int. J. Quantum Chem.*, **1976**, *10*, 325.
[8] Bingham, R. C.; Dewar, M. J. S.; Lo, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 1285.
[9] Turner, T. E.; Howe, J. A., *"Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions"*, ed. by Sutton, L. E., The Chemical Society, London, **1965**, p. M82s.
[10] Yu, J. -G.; Liu, R. -Z., *Kexue Tongbao*, **1984**, *29*, 988.
[11] Fujimoto, H.; Hataue, I.; Koga, N.; Yamasaki, T., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 5339.

Quantum Chemical Study on the Transition State of the Reaction of Ethylene Oxide with Amino Anion

Yu Jian-Guo Liu Ruo-Zhuang*

(*Quantum Chemistry Group, Dept artment of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing*)

Abstract

In this paper, the transition state structure for the ring opening of ethylene oxide initiated by the trans attack of NH_2^- ion has been studied by *ab initio* MO method. The geometries of the reactants and product have been optimized by a variable metric method making use of the energy gradient technique. Using Powell's method, by minimization of the Euclidean norm σ of the gradients, the structure of the transition state was obtained. The structure of the transition state has been further confirmed by finding out that there is one and only one negative eigenvalue of the force constant matrix. The vibration frequency corresponding to the reaction coordinate is 821 i cm^{-1}. The activation energy so calculated is 44.50 kJ·mol^{-1}. According to the geometries of transition state and product, it can be concluded that NH_2^- attacks ethylene oxide along the direction of the bent bond approximately. The interaction energy between the two reactants in the transition state has been decomposed with Morokuma's scheme. From the relative magnitudes of the energy components it can be seen that both the electrostatic energy and the charge transfer energy play important role in the transition state.