

吡啶光氯化反应过渡态和反应途径的量子化学研究

郝金库* 杨恩翠 赵增国
王桂林 曹映玉 王玉新

(天津师范大学化学与生命科学学院 天津 300074)

摘要 用量子化学 B3LYP 方法在 3-21G* 水平上优化吡啶光氯化反应加成取代反应机理生成邻、间、对位氯代吡啶不同反应途径的过渡态并对反应热和活化能进行了计算. 对邻位反应途径进行了 IRC 反应路径解析. 计算结果表明邻位反应途径过渡态的能量最低, 为 -704.830027 a.u., 生成 2-氯吡啶所需的活化能最低, 为 114.60 kJ/mol. 光氯化反应主要产物为 2-氯吡啶, 与实验结果一致. IRC 反应路径显示在反应过程中 C(2)—H(7) 键的断裂和 C(2)—Cl(8) 键的生成是协同但不是同步的.

关键词 从头算, 反应机理, 吡啶, 光氯化

Quantum-chemical Study of Transition States and Reaction Pathways of Photochemical Chlorination of Pyridine

HAO Jin-Ku* YANG En-Cui ZHAO Zeng-Guo
WANG Gui-Lin CAO Ying-Yu WANG Yu-Xin

(School of Chemistry and Life Science, Tianjin Normal University, Tianjin, 300074)

Abstract The mechanism of photochemical chlorination of pyridine has been investigated using density functional theory (DFT) at the B3LYP/3-21G* level. The transition states for three possible reaction paths are obtained and verified by vibration analysis. IRC calculation is carried out for formation of 2-chloropyridine. By comparing the calculated barriers, it is found that the activation energy for formation of 2-chloropyridine is 114.60 kJ/mol, which is the lowest among the three reaction pathways. Therefore, the main product should be 2-chloropyridine. This is in agreement with the experimental result. The IRC calculation shows that the breaking of C(2)—H(7) and the forming of C(2)—Cl(8) are concerted but not synchronous.

Keywords *ab initio*, reaction mechanism, pyridine, photochemical chlorination

20 世纪 90 年代以来, 以吡啶、氯代吡啶和其它含氮大环共轭体系为中间体的具有高生物活性的杀虫剂、杀菌剂、除草剂的开发异常活跃^[1,2]. 吡啶常压气相光氯化反应一步合成 2-氯吡啶是国内外开发研究的新技术, 该工艺技术路线简单, 转化率高,

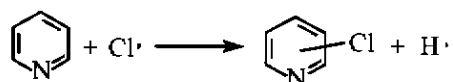
但反应控制点多, 易发生聚合焦化等副反应^[3]. 为更好的控制该反应, 需要对反应机理进行深入、细致的研究. 文献检索未发现国内外有关该反应机理的理论和实验研究报道. 以吡啶和氯气为原料进行常压气相光氯化反应合成 2-氯吡啶是一个以 Cl· 为

* E-mail: haoeyou@eyou.com

收稿日期: 2000-09-30, 修回日期: 2000-12-18, 定稿日期: 2001-01-18, 国家八五重点科技攻关项目 (85-504-21-01) 资助

(Received September 30, 2000. Revised December 18, 2000. Accepted January 18, 2001)

起始的自由基反应,根据氯代位置的不同可能存在邻、间、对位三条不同的反应途径,Cl·直接攻击吡啶环的C原子发生加成取代反应生成氯代吡啶是可能的反应机理之一^[4,5],本文首先对加成取代机理进行量子化学研究。



1 计算方法

在半经验 PM3 计算得到加成取代反应生成不同氯代吡啶反应过渡态几何构型基础上^[6],用分子轨道理论 *ab initio* 中密度泛函 B3LYP^[7,8]方法在 3-

21G* 基组上优化得到不同反应途径的过渡态几何构型,进行力常数振动分析,比较不同反应途径的过渡态能量高低,并对反应热和活化能进行计算。从邻位过渡态出发进行内禀反应坐标 IRC 反应路径解析,步长为 0.04 amu^{1/2}bohr,全部工作均使用 Gaussian 94 程序^[9]在 pentium pro 550 微机上进行的。

2 结果与讨论

2.1 过渡态的几何构型及虚振动频率

与半经验 PM3 计算得到加成取代反应生成不同氯代吡啶反应存在两个过渡态不同^[6],*ab initio* B3LYP/3-21G* 基组上优化只得到一个过渡态。邻、间、对位过渡态的原子编号见图 1,其主要的构型参数见表 1。

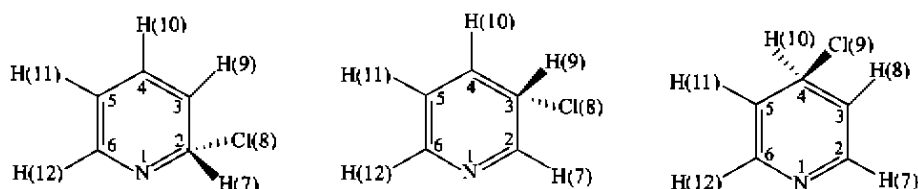


图 1 吡啶光氯化反应邻、间、对位过渡态的原子编号

Fig. 1 The numbering systems for transition states of the photochemical chlorination of pyridine

表 1 吡啶光氯化反应邻、间、对位过渡态主要构型参数 (键长;Å, 键角及两面角;°)

Table 1 The selected structure parameters for transition states (Bond length; Å, bond angle and dihedral angle; °)

2 - chloropyridine		3 - chloropyridine		4 - chloropyridine	
$r_{C(2)H(7)}$	1.7665	$r_{C(3)Cl(8)}$	1.7765	$r_{C(4)Cl(9)}$	1.7858
$r_{C(2)Cl(8)}$	1.7915	$r_{C(3)H(9)}$	1.7961	$r_{C(4)H(10)}$	1.3402
$\alpha_{H(7)C(2)C(3)}$	95.8	$\alpha_{Cl(8)C(3)C(4)}$	118.9	$\alpha_{Cl(9)C(4)C(5)}$	119.1
$\alpha_{C(8)C(2)C(3)}$	117.4	$\alpha_{H(9)C(3)C(4)}$	96.0	$\alpha_{H(10)C(4)C(5)}$	111.7
$d_{C(4)C(3)C(2)N(1)}$	-8.196	$d_{C(4)C(3)C(2)N(1)}$	8.548	$d_{C(5)C(4)C(3)C(2)}$	-6.002
$d_{C(5)C(4)C(3)C(2)}$	2.466	$d_{C(5)C(4)C(3)C(2)}$	-8.679	$d_{C(6)C(5)C(4)C(3)}$	3.377
$d_{H(7)C(2)C(3)C(4)}$	95.41	$d_{Cl(8)C(3)C(4)C(5)}$	168.4	$d_{Cl(9)C(4)C(5)C(6)}$	151.0
$d_{Cl(8)C(2)C(3)C(4)}$	-168.4	$d_{H(9)C(3)C(4)C(5)}$	-94.59	$d_{H(10)C(4)C(5)C(6)}$	-58.0

不同反应途径过渡态几何构型除反应部位原子的几何构型变化显著外,其它原子构型变化不明显。邻、间、对位过渡态都只有一个虚振动频率,分别为 1045.1712 cm⁻¹i, 1009.7464 cm⁻¹i 和 2389.6605

cm⁻¹i;其所对应的简正振动模式分别指向反应物和产物,从而进一步确定为各反应途径的过渡态。

2.2 不同反应途径总能量、反应热及活化能(包括零点能校正)

表 2 不同反应路径总能量、反应热及活化能

Table 2 The total energies, reaction heats and activation energies for different reaction paths

驻点	邻位	间位	对位
反应物(吡啶 + Cl ⁺) (a.u.)	-704.873676	-704.873676	-704.873676
过渡态(a.u.)	-704.830027	-704.828493	-704.795969
产物(氯代吡啶 + H ⁺) (a.u.)	-704.842009	-704.839919	-704.840419
反应热(kJ/mol)	83.14	88.63	87.32
活化能(kJ/mol)	114.60	118.63	204.02

由表 2 数据分析,在三条反应途径中,邻位过渡态的能量最低,为 -704.830027 a.u.,其次为间位和对位过渡态,如果以邻位过渡态的能量作为能量零点,间位和对位过渡态的能量分别比邻位过渡态的能量高 4.03 和 89.42 kJ/mol. 由过渡态与反应物总能量的差值计算反应活化能以邻位反应的能垒最低,为 114.60 kJ/mol,其次为间位和对位. 根据过渡态能量和反应活化能数值的高低判断,吡啶光氯化反应优先生成 2-氯吡啶,与实验结果一致^[5].

2.3 邻位反应路径 IRC 解析

从邻位过渡态出发进行内禀反应坐标 IRC 反应路径解析,步长为 0.04 amu^{1/2}bohr 势能随反应坐标变化曲线如图 2,相关键长、键角和两面角随反应坐标变化曲线如图 3~5.

与半经验 PM3 计算得到加成取代反应生成不同氯代吡啶反应存在两个过渡态不同, *ab initio* B3LYP/3-21G* 基组上优化得到的过渡态大体对应 PM3 计算的第二过渡态,反应坐标为 -11.8 处拐点所示的驻点几何构型对应 PM3 计算的第一过渡态^[6].

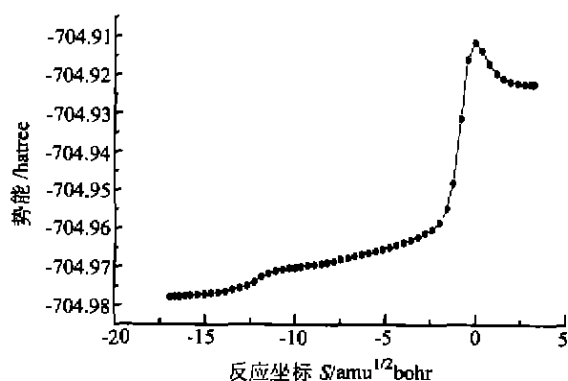


图 2 势能随反应坐标的变化曲线图

Fig. 2 The curve of potential energy vs reaction coordinate

势能随反应坐标 S 变化曲线表明:在 $-2.385 < S < 0$ 区域内,势能变化显著,这主要是 C(2)—H(7) 键长和两面角 C(4)C(3)C(2)N(1), C(5)C(4) -

C(3)C(2)的变化所致. 在此区域内, C(2)—H(7) 的键长由过渡态的 1.55903 Å 缩短为 1.10312 Å, 比吡啶邻位碳氢键长 0.01850 Å; C(4)C(3)C(2)与 C(3) - C(2)N(1)间的两面角由 -8.196° 增加到 -27.312° ; C(5)C(4)C(3)和 C(4)C(3)C(2)间的两面角由 3.936° 增加到 9.942° .

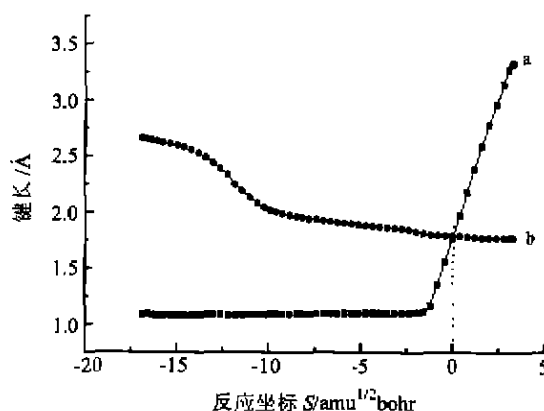


图 3 键长随反应坐标变化曲线

a: C(2)—H(7), b: C(2)—Cl(8)

Fig. 3 The curves of bond length vs reaction coordinate

C(2)—H(7), C(2)—Cl(8) 键长变化曲线表明在整个反应过程中 C(2)—H(7) 和 C(2)—Cl(8) 键长的变化是协同但不是同步的,主要表现为 C(2)—H(7) 键长变化较大时 C(2)—Cl(8) 键长只有很小的变化 ($-2.385 < S < 3.330$), 在 C(2)—Cl(8) 键长有较明显变化时 C(2)—H(7) 键长几乎保持不变 ($-16.913 < S < -2.385$), 过渡态的 C(2)—H(7) 键长为 1.76650 Å, C(2)—Cl(8) 键长为 1.79150 Å. 从键长分析过渡态构型靠近产物, 与 Hammond 提出的“吸热反应的过渡态靠近产物”的假设一致^[10].

H(7)C(2)C(3)和 Cl(8)C(2)C(3)间的键角在整个反应进程中协同变化, H(7)C(2)C(3)由过渡态的 95.78° 变化到反应物的 120.34° , Cl(8)C(2)C(3)由过渡态的 117.39° 变化到 118.23° , 可认为分别对应于反应物和产物.

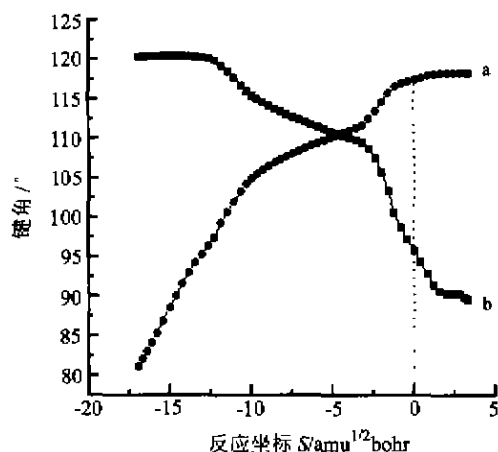


图4 键角随反应坐标的变化曲线

a: Cl(8)C(2)C(3), b: H(7)C(2)C(3)

Fig.4 The curves of bond angle vs reaction coordinate

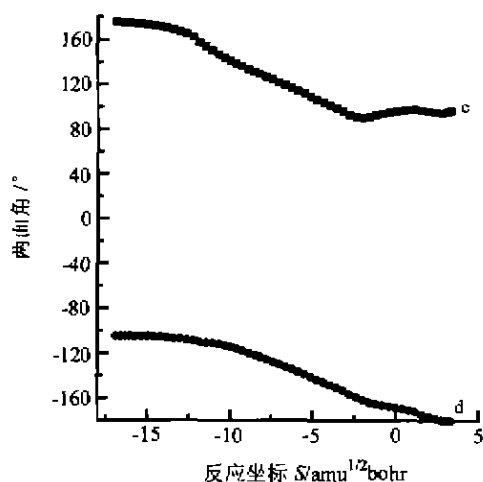
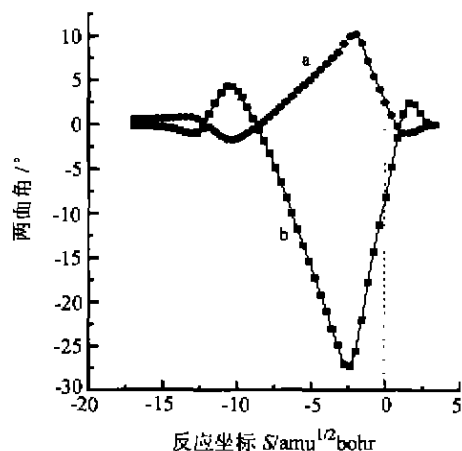


图5 两面角随反应坐标的变化曲线

a: C(4)C(3)C(2)N(1), b: C(5)C(4)C(3)C(2)
c: H(7)C(2)C(3)C(4), d: Cl(8)C(2)C(3)C(4)

Fig.5 The curves of dihedral angle vs reaction coordinate

两面角的变化曲线表明: C(4)C(3)C(2)与 C(3)C(2)N(1)的两面角, C(5)C(4)C(3)与 C(4)C(3)C(2)的两面角变化方向是相反的, 变化趋势是相同的, 而且在反应过程中往复变化最终向反应物及产物方向分别优化到 0° , 为一平面骨架构型. Cl(8)C(2)C(3)和 C(2)C(3)C(4)之间的两面角在反应进程中均匀变化, 由反应物的 -104.92° 增加到过渡态的 -168.35° 最终到 -179.96° , 与吡啶环骨架处于同一平面. H(7)C(2)C(3)C(4)四原子间的两面角由过渡态的 95.41° 优化到反应物的 175.64° 和产物的 96.13° .

2.4 邻位反应路径上驻点各原子的净电荷

邻位反应路径上驻点各原子的净电荷变化如图

6.

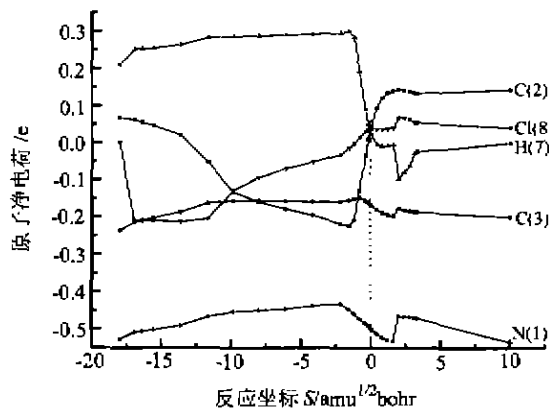


图6 原子净电荷随反应坐标的变化曲线

Fig.6 The curves of the atomic net charge vs reaction coordinate

上图表明在反应开始时, 氯自由基吸引电子的倾向明显, 其净电荷由 0 变为 -0.2 , 之后电荷几乎不变, 此过程中 H(7), N(1), C(3) 的电荷不断减少, C(2) 的电荷不断的增加, 即与 C(2) 相邻原子的电荷不断转移到 C(2) 上以便其与 Cl(8) 成键, 在过渡态附近, C(2) 的电荷减少, N(1), H(7), C(3) 的电荷增加, 这是因为随着 C(2)—Cl(8) 键的生成, 整个体系恢复为平面构型, 共轭作用占主导, 电子云平均分配, 共轭体系中的 N 原子表现吸引电子的倾向, 电子云向吡啶环骨架上转移, 氯原子净电荷降低. 氯原子净电荷由增加到减少的变化是氯原子诱导效应吸引电子和 $p-\pi$ 共轭效应电荷平均分布随构型变化以及共轭体系中含 N 原子的结果.

综上所述, 得出以下结论:

1. 吡啶光氯化反应加成机理邻、间、对位不同反应途径中邻位过渡态的能量最低且邻位反应的活化

能最低为 114.60 kJ/mol, 故从能量角度分析反应优先生成 2-氯吡啶, 与实验结果一致。

2. 邻位反应路径 IRC 解析显示过渡态构型靠近产物, 在反应过程中 C(2)—H(7) 键的断裂与 C(2)—Cl(8) 的生成是同步不同时的, 在键长变化的同时键角及两面角作相应的调整。

3. 氯自由基与吡啶分子反应过程中氯原子净电荷增加到减少的变化对应于反应体系的构型随反应坐标经历平面、反应 C 原子四面体、平面构型的变化, 是氯原子诱导效应吸引电子和 p- π 共轭电荷平均分布等相互作用的结果。

4. 根据本文的理论研究结果, 在实验工作中我们选择了适当的光源和适宜的反应体系稀释剂, 提高了反应生成邻位氯代吡啶的选择性和转化率。

References

1. Noboru, K.; Fuminori, N. *JP 01 308 254*, 1989 [*Chem. Abstr.* 1992, 112, 178699].
2. Shigenobu, Y.; Johji, O.; Hiroyuki, H. *Ger. Offen. DE*, 4 344 793, 1994 [*Chem. Abstr.* 1994, 121, 108545].
3. Shuhei, O.; Hiroyuki, H.; Junichi, S.; Ryoichi, T. *JP 03 284 667*, 1991 [*Chem. Abstr.* 1992, 116, 174012].
4. Anthony, M. C.; Walz, W. L.; Mezey, P. C. *Can. J. Chem.*, 1982, 60(7), 813.
5. Zhao, Z. - G.; Zhang, H.; Wang, G. - L.; Hao, J. - K. *Huaxue Tongbao*, 1998, 9, 35 (in Chinese).
6. Yang, E. - C. *M. S. Thesis*, Tianjin Normal University, Tianjin, 2000 (in Chinese).
7. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 9173.
8. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785.
9. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Peterson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; W. Chen, Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Comperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head - Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; *Gaussian 94*, Revision E. 1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
10. Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 334.

(Ed. SHEN Hong)

(DONG Hua - Zhen)