

多硝基甲烷 Mannich 碱稳定性的理论研究

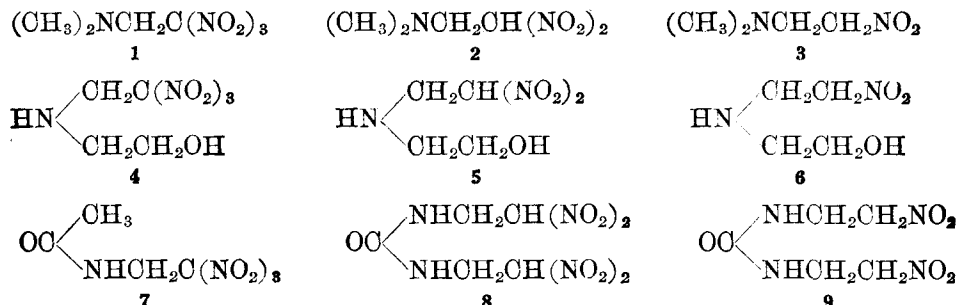
唐泽华** 肖鹤鸣*

(华东工学院化学系, 南京, 210014)

用 MNDO SCF-MO 方法全优化了系列多硝基甲烷 Mannich 碱的几何构型, 计算了它们的电子结构. 在胺、醛组分相同时, 标题物 $\text{>N-CH}_2\text{-Y}$ 的特征键 $\text{CH}_2\text{-Y}$ 的键级随酸组分亲核性的增强而增大. 该 $\text{CH}_2\text{-Y}$ 键级较小是造成 Mannich 碱在溶液中不稳定的重要原因. C-NO_2 键的键级在分子中较小, 可能是热或光解等受激分解的引发键. 从电子结构特征上阐明了以硝仿为酸组分的 Mannich 碱稳定性较差的原因.

基于分子轨道计算, 前文^[1,2] 建议用 G_s 和 A_s 值理论指标分别地度量多硝基甲烷 Mannich 反应中间体的亲核和亲电性, 指出其具有广义酸碱的相对软硬特征; 并结合反应中心前线轨道之间的相互作用, 对多硝基甲烷 Mannich 反应的可行性进行了探讨和判别, 与软硬酸碱理论一致. 本文是多硝基甲烷 Mannich 反应理论研究的第三报. 在对系列反应产物——Mannich 碱的几何构型进行全优化的基础上, 分析了它们的电子结构特征, 讨论了它们的稳定性和电子结构之间的关系.

本文所研究的 9 个 Mannich 碱是:



以上 9 个 Mannich 碱, 有的是实际存在的稳定分子, 有的是为了总结结构-性能关系而虚拟的. 以结构式 **7** 代替结构 $\text{OC}[\text{NHCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3]_2$ 进行了计算研究; 因后者受源程序和机时所限难以优化构型. 但该替代计算研究并不影响本文的结论.

计算方法和结果

由于本文所研究的系列 Mannich 碱的分子都较大, 故运用 Dewar 的 SCF-MNDO^[3] 半经验 MO 方法进行计算. 为减小系统误差、增加计算结果的可靠性, 以 Pople 标准构型参数^[4] 为初始值对分子几何构型用能量梯度法进行了全优化. 计算用 Fortran 77 语言 QCPE 源程序在本院 MV-8000 机上完成. 所需经验参数如轨道指数等由程序自动供给. 所耗 CPU 机时相当多. 某些输出结果列于表 1 和表 2.

1990 年 2 月 10 日收到. ** 本院 87 级博士生.

表1 Mannich 碱1—9的 MNDO 计算结果(Wiberg 键级 W_{A-B})

W_{A-B}	1	2	3	4	5	6	7	8	9
W_{N-CH_2}	0.9932	0.9726	0.9516	1.0029	0.9867	0.9738	0.9472	0.9453	0.9330
W_{CH_2-Y}	0.7687	0.9146	0.9323	0.8824	0.9244	0.9540	0.8668	0.9179	0.9454
$W_{C-NO_2}^*$	0.7573			0.7624			0.7608		
	0.7665	0.7798		0.7676	0.7802		0.7637	0.7824	
	0.7706	0.7860	0.7920	0.7628	0.7871	0.7881	0.7691	0.7845	0.7925

* Mannich 碱表示为 $>N-CH_2-Y$; $W_{C-NO_2}^*$ 为 Y 中 C—NO₂ 键的键级。

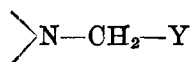
表2 化合物1—6的 MNDO 计算结果(前沿 MO 能级及其差值, LUMO 中 C—NO₂^{*} 的 C、N—AO 系数)

能级、系数	1	2	3	4	5	6
E_{HOMO} (eV)	-11.0459	-10.7656	-10.0752	-11.4705	-11.2285	-10.8786
E_{LUMO} (eV)	-2.0940	-1.2922	-0.2767	-2.1346	-1.3347	-0.2814
ΔE (eV)	8.9519	9.4734	9.7985	9.3359	9.8938	10.5372
O	2s	0.2539	0.1673	0.0040	-0.1764	0.1539
	2p _x	0.3359	0.1900	0.0000	0.2867	-0.0280
	2p _y	0.1267	0.1376	0.0000	-0.2977	-0.1449
	2p _z	0.1593	-0.2159	0.0000	-0.1051	0.2890
N	2s	-0.2774	-0.1726	0.0000	-0.0733	0.1005
	2p _x	0.2602	0.1381	0.0000	0.1960	-0.0545
	2p _y	-0.0099	0.3847	0.0011	-0.1699	-0.0751
	2p _z	-0.1356	-0.2173	0.6746	-0.1888	0.5312
N	2s	-0.1925	-0.1834		0.2167	0.2254
	2p _x	0.2704	0.2472		0.1884	-0.0317
	2p _y	0.1823	0.2151		-0.0477	-0.1852
	2p _z	0.1268	-0.1350		0.0991	0.1405
N	2s	-0.01879			0.1989	
	2p _x	0.1054			0.2787	
	2p _y	0.1990			-0.3025	
	2p _z	-0.0456			-0.0351	

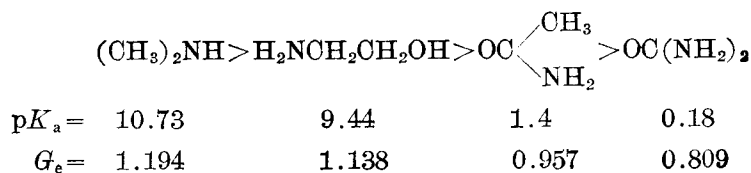
* 化合物1和4中有 O(NO₂)₂, 2和5中有 O(NO₂)₂, 3和6中有 O—NO₂, 故在 LUMO 中分别地可示出 3、2和1个 N 原子的价 AO 系数。

讨 论

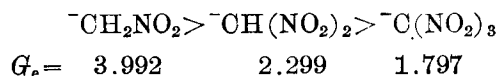
Mannich 碱的特征键强度和反应组分的亲核性 为简便以下列通式表示 Mannich 碱:



其中 $>N$ 、 $-CH_2-$ 和 Y 分别来自胺、醛和酸三个反应组分。本文研究的 9 个 Mannich 碱中醛组分均为 HCHO, 胺组分及其亲核性(以 pK_b 或 G_e 值度量^[1])递减顺序为:



酸组分依次为一、二和三硝基甲烷, 其亲核性递减顺序为:



前人依据经验推断: 酸组分的亲核性愈大 CH_2-Y 键愈稳定; 胺组分亲核性愈大 $>\text{N}-\text{CH}_2$ 键愈稳定。酸和胺组分的结构直接影响所生成特征键的稳定性以及 Mannich 碱的稳定性^[5-7]。

由表 1 MNDO 计算结果可见, 当胺、醛组分相同时, Mannich 碱特征键 CH_2-Y 的键级为 **3**(0.932) > **2**(0.915) > **1**(0.769); **6**(0.954) > **5**(0.924) > **4**(0.882); **9**(0.945) > **8**(0.918) > **7**(0.867)。这与酸组分亲核性递减次序相一致。键级作为键强度的度量与该键的稳定性紧密联系, 这里从理论上对“酸组分亲核性愈大 CH_2-Y 键愈稳定”的经验规律提供了支持。同时发现特征键 $>\text{N}-\text{CH}_2$ 的键级与酸组分的亲核性以相反次序递变, 即 **1** > **2** > **3**; **4** > **5** > **6**; **7** > **8** > **9**, 但键级数值改变甚小。

当醛、酸组分相同时, 由表 1 可见, 特征键 $>\text{N}-\text{CH}_2$ 的键级并不与胺组分的亲核性平行地递变, 而是 **4** > **1** > **7**; **5** > **2** > **8**; **6** > **3** > **9**。其 CH_2-Y 键级亦呈较乱变化趋势。足见胺组分的亲核性与特征键强度之间并无简单规律性联系。

至于特征键的稳定性, 除与该键的键强度有关外, 尚需综合考虑 Mannich 碱分子的整体结构(如原子上净电荷、原子间的相互作用)以及所处外界环境, 不是仅由胺组分碱性所能决定的。

Mannich 碱在溶液中的稳定性 Mannich 碱在溶液中的分解(亦即 Mannich 反应之逆过程)通常示为:



经典有机电子理论认为胺基 N 上孤对电子转移可促其分解, 即胺组分亲核性(碱性)越强, Mannich 碱越不稳定, 如以二甲胺为胺组分的 Mannich 碱 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ 就不稳定。然而却不能解释 Mannich 碱 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ 何以较稳定。足见单独考虑某一组分对特征键($-\text{CH}_2-\text{Y}$)稳定性的影响进而判别整个 Mannich 碱的稳定性是很不够的。应当综合地考虑组分之间是否能发生轨道相互作用以及这种作用导致生成 Mannich 碱的特征键强度和产物的整体结构。文献[2]在讨论反应中心前线轨道相互作用时, 发现亚甲基二甲胺碳正离子 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2^+$ (软酸)和三硝基甲烷碳负离子 $\bar{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$ (硬碱)之间符合成键三原则, 似能生成稳定产物——但这与实验事实正相反; 那么何以 Mannich 碱 **1** 难以获得? 参见表 1: **1** 的 CH_2-Y 键级为 0.7681, 较之由“软-软” $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2^+ \text{ 和 } \bar{\text{C}}\text{H}_2\text{NO}_2]$ 生成之 **3** 的 CH_2-Y 键级(0.9323)小得多; 两者的(原子上净电荷) Q_C 和 Q_Y 分别为(0.1786, 0.0712)和(0.1716, 0.0401); 加之 **1** 的分解产物 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2^+$ 和 $\bar{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$ 均能在溶液中稳定存在; 故 **1** 较 **3** 不稳

定而易于分解。这里说明尽管“软酸-硬碱”中间体间的反应有较强作用趋势(符合成键三原则),但作用的效果造成**1**的特征键却是不稳定的。文献[1]从研究反应中间体出发,综合考虑了反应物三组分对中间体能否发生作用以及作用效果的影响,得出符合软硬酸碱原理的关于 Mannich 碱稳定性的规律:即“软-软”、“硬-硬”能反应得到稳定产物;而“软-硬”或“硬-软”则难以反应获得稳定产物,在这里得到进一步证实。

表1中以硝仿为酸组分的 Mannich 碱(**1**, **4**, **7**)的特征键均相对地较弱(即 $\text{CH}_2\text{—Y}$ 键级较小)。若胺组分含供电基团使 N 上电子云密度增加,则将促使 Mannich 碱特征键 $\text{CH}_2\text{—Y}$ 的断裂以及增长了逆反应产物(即中间体正、负离子)的稳定性,这可能就是当酸组分 Y 为

$\bar{\text{O}}(\text{NO}_2)_3$ 时, $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}^1 \end{matrix} \text{NCH}_2\text{—Y}$ 型 Mannich 碱一般均不太稳定的原因。

Mannich 碱的受激稳定性 某些 Mannich 碱可直接作为炸药,有些则需经硝化制成炸药。研究炸药的热、光或冲击波等受激稳定性很重要。比较表1中数据发现:各化合物分子中均以 O—NO_2 键的键级最小,表明该键相对较弱,热解可能从 O—NO_2 键的断裂开始。实验表明,对于含偕二硝基和硝仿基的化合物,热解常从 O—NO_2 键断裂开始,该键可能是热解引发键^[8,9]。随着分子中 NO_2 增多, O—NO_2 键级减小,亦即 **3**(0.7920) > **2**(0.7829) > **1**(0.7648); **6**(0.7881) > **5**(0.7837) > **4**(0.7643); **9**(0.7925) > **8**(0.7835) > **7**(0.7645)。似可预示含硝仿基炸药(**1**, **4**, **7**)受热易分解,含偕二硝基的(**2**, **5**, **8**)次之,**3**, **6**和**9**的热稳定性较好。这些推断与近期的实验及理论研究相符^[8-12]。

表2列出化合物**1—6**的 HOMO 和 LUMO 能级以及 LUMO 的组成——分子中 O—NO_2 的 O 和 N 原子的价 AO 系数。比较能级差 $\Delta E (= E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ 发现,随 O 上所连 NO_2 数增多 ΔE 减小,如 **3**(9.7985 eV) > **2**(9.4734 eV) > **1**(8.9519 eV); **6**(10.5372 eV) > **5**(9.8938 eV) > **4**(9.3359 eV)。这表明含硝仿基的 Mannich 碱基态分子在受外界强刺激(光、冲击波等)作用时易变到激发态。

比较表2中各分子的 LUMO 组成,发现随 O 上 NO_2 增多, O—NO_2 中的 O 和 N 原子的价 AO 贡献增大;预示 LUMO 上若占有电子则将会削弱 O—NO_2 键强度,从而使该键易于断裂。为证明这一点,我们计算了标题物**1—9**的第一激发态(三态)的电子结构(见表3)。表3说明,无论是 Wiberg 键级还是 Mulliken 键级,都展现了与其基态时完全相同的变化趋势。综上所述,可预示标题物的受激稳定性也将呈如下递减次序,即 **3** > **2** > **1**; **6** > **5** > **4**; **9** > **8** > **7**。当然这有待于实践进一步证明。

表3 Mannich 碱**1—9**激发态的 CNDO/2 结果(Wiberg 键级 W_{AB} 和 Mulliken 键级 M_{AB})

键级	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$W_{\text{O—NO}_2}$ ($M_{\text{O—NO}_2}$)	0.9261 (0.5526)			0.8972 (0.5413)			0.8898 (0.5447)		
	0.9059 (0.5492)	0.9356 (0.5664)		0.8886 (0.5447)	0.9398 (0.5674)		0.9036 (0.5474)	0.9173 (0.5562)	
	0.9092 (0.5531)	0.9152 (0.5591)	0.9484 (0.5733)	0.7481 (0.4928)	0.9239 (0.5586)	0.9467 (0.5723)	0.9061 (0.5515)	0.9214 (0.5594)	0.9455 (0.5720)

* 为节省篇幅,表2中未列出**7**、**8**和**9**的相应结果;它们的 ΔE 和 LUMO 中 O—NO_2 的 O、N 价 AO 系数也呈现相同于(**1—6**)的递变顺序。

致谢: 本工作承肖学忠教授和江元生教授指导和本院计算站提供方便, 顺致谢忱!

参 考 文 献

- [1] Xiao, He-Ming; Tang, Ze-Hua; *Acta Chemica Sinica English Edition*, **1989**, 289.
- [2] 肖鹤鸣, 唐泽华, 化学物理学报, **1990**, 3(1), 13.
- [3] Dewar, M. J. S.; Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4899.
- [4] Pople, J. A.; Beveridge, D. L. 著, 江元生译, “分子轨道近似方法理论”, 科学出版社, 北京, **1970**, 第 115 页.
- [5] Feuer, H. 主编, 李惠黎译, “硝基和亚硝基化学”, 国防工业出版社, 北京, **1988**, 第 307 页.
- [6] 周发歧, 陈博仁, 曾敏修, 北京工业学院学报, **1981**, (1), 46.
- [7] 曾敏修, 邵 协, 兵工学报(火炸药专集), **1981**, (2), 1.
- [8] Oyumi, Y.; Brill, T. B.; Rheingold, A. L., *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 4324.
- [9] Oyumi, Y.; Brill, T. B., *Combust. Flame*, **1985**, 62, 225.
- [10] 陈博仁, 肖鹤鸣, 李永富, 高等学校化学学报, **1988**, 9, 907.
- [11] 云主惠, 张 成, 兵工学报(火炸药专集), **1986**, (1), 8.
- [12] 肖鹤鸣, 王遵尧, 姚剑敏, 化学学报, **1985**, 43, 14.

Theoretical Studies on Stability of the Mannich Bases from Polynitromethanes

Tang, Ze-Hua Xiao, He-Ming*

(Department of Chemistry, East China Institute of Technology, Nanjing, 210014)

Abstract

The geometries and electronic structures of a series of the title compounds have been completely optimized and calculated respectively. For the same HCHO and amine components, the bond order of the specific $\text{CH}_2\text{—Y}$ bond in molecule of the Mannich base ($\text{>N—CH}_2\text{—Y}$) from polynitro-methanes increases with the increasing of nucleophilicity of the acid components. The unstability of the Mannich base in aqueous solution results from small bond order of the $\text{CH}_2\text{—Y}$ bond. The C—NO_2 bond order in each title compounds is the smallest, and the C—NO_2 bond is probably the initiating bond for thermodecomposition, photo-dissociation and other kinds of decomposition. The unstability of the Mannich base with gem-trinitro group and their derivatives was explored in detail at the level of electronic structure.