

研究简报 ·

2,2-二氟-1-溴-1-锂乙烯的结构及重排反应的理论研究

刘奉岭* 陶景聪 于淑媛 王海燕*

(山东师范大学化学系 济南 250014)

摘要 用量子化学中的密度泛函 DFT 方法,在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平上研究了 2,2-二氟-1-溴-1-锂乙烯 $F_2C=CLiBr$ 的结构.结果表明, $F_2C=CLiBr$ 有 2 种平衡结构,其中只有 1 种是稳定的.对稳定的平衡结构,找到了其可能的重排反应过渡态,根据计算得到的重排反应势垒,解释了氟原子只从溴原子对位发生迁移的原因.

关键词 2,2-二氟-1-溴-1-锂乙烯, DFT, B3LYP/6-31G(d,p), 重排反应, 势垒

Theoretical Studies on the Structure and Rearrangement Reaction of $F_2C=CLiBr$

LIU, Feng-Ling* TAO, Jing-Cong YU, Shu-Yuan WANG, Hai-Yan

(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014)

Abstract Structures and stabilities of $F_2C=CLiBr$ have been determined by using DFT method at B3LYP/6-31G(d,p) level. The results show that $F_2C=CLiBr$ has two equilibrium geometries, but only one is stable structure. The transition-states of rearrangement reaction of the stable structure of $F_2C=CLiBr$ have been determined, and the potential barriers of rearrangement reactions have been obtained at B3LYP/6-31G(d,p) level. According to these barriers, the reason that F atom in the *trans* position with respect to the Br atom migrates almost exclusively has been explained here.

Keywords $F_2C=CLiBr$, DFT, B3LYP/6-31G(d,p), rearrangement reaction, potential barrier

由于 - 卤素原子取代的 1-烯基锂具有类似卡宾的性质,在有机合成中表现出了潜在的应用前景,目前已成为化学研究中的前沿^[1~7]. 该类物质不稳定的主要原因是发生重排反应生成炔烃. 实验发现,重排反应中只有 1-位上卤素原子的对位基团发生迁移,而邻位基团不迁移. 为什么这类分子的重排反应中,只发生 1-位上卤素原子对位基团的迁移,而邻位基团不迁移呢? 文献^[2]从该类物质晶体结构的键角大小给出了解释,但并未涉及到反应的本质. 就文献检索情况得知,到目前为止尚未见对该反应机理的理论解释. 为此,本文以 2,2-二氟-1-溴-1-锂乙烯 $F_2C=CLiBr$ 为例,采用量子化学中的密度泛函 DFT 方法,在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平上,优化得到了该分子的结构,找到了其最稳定的平衡构型,详细研究了其最稳定平衡构型重排反应. 结果发现 1-位上卤素原子的对位基团发生迁移,即本文中溴原子 Br 对位的氟

原子 F 发生迁移时,反应势垒比其邻位基团迁移要低. 因此溴原子 Br 对位的氟原子 F 发生迁移,是该分子发生重排反应的主要途径. 这从本质上解释了 - 卤素原子取代的 1-烯基锂重排反应的选择性问题,对深入了解 2,2-二氟-1-溴-1-锂乙烯 $F_2C=CLiBr$ 的结构和重排反应的实质提供了有用的信息.

1 计算模型与计算方法

由于密度泛函(DFT)中的 B3LYP 方法广泛应用于量子化学计算^[8,9],因此本研究对 2,2-二氟-1-溴-1-锂乙烯 $F_2C=CLiBr$ 的平衡构型及反应过渡态的计算,均采用密度泛函(DFT)中的 B3LYP/6-31G(d,p)^[10]方法进行全参数优化,并通过振动频率的计算,对各平衡构型和过渡态构型进行确

* E-mail: 12981735@sina.com

Received August 7, 2003; revised and accepted December 5, 2003.

山东省自然科学基金(No. Y2002G11)资助项目

证.全部量子化学计算工作在 Pentium 1.5 G 计算机上用 Gaussian 94^[11]程序完成.在计算得到反应过渡态的基础上,采用内禀反应坐标 IRC 方法,确证了过渡态与反应物和产物的对应关系.

2 计算结果及讨论

2.1 $F_2C=CLiBr$ 的几何构型及异构化的过渡态

在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平上,对 $F_2C=CLiBr$ 可能的构型进行了全优化,结果发现它有 2 种平衡构型,同时优化得到了这 2 种平衡构型之间相互转化的过渡态构型.所有这些构型在图 1 中给出.各个构型的能量见表 1.

图 1 的构型 3 是构型 1 和 2 之间相互转化的过渡态,它唯一的虚频率为 47.0i,它的所有原子都在同一个平面上,能量比构型 1 高 128.41 kJ·mol⁻¹,比构型 2 只高 1.91 kJ·mol⁻¹.由此可知,构型 2 无论从热力学还是动力学角度来说,都是不稳定的,它很容易异构化成热力学上稳定的构型 1.因此, $F_2C=CLiBr$ 只能以构型 1 的形式存在.

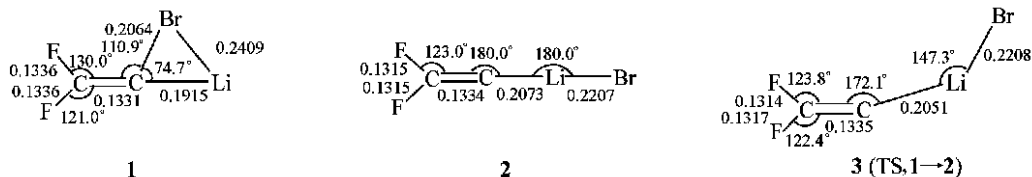


图 1 在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平上得到的 $F_2C=CLiBr$ 平衡及相互转化过渡态构型(键长: nm, 键角: °)

Figure 1 Equilibrium and tautomerism transition state geometries of $F_2C=CLiBr$ determined at B3LYP/6-31G(d,p) level (bond in nm, angle in degree)

表 1 图 1 中各种构型在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平上的能量

Table 1 Energies of geometries in Figure 1 determined at B3LYP/6-31G(d,p) level

Geometry	Energy/ a. u.	ZPE/ (kJ·mol ⁻¹)	Relative energy ^a / (kJ·mol ⁻¹)
1	- 2855.09132	44.30	0
2	- 2855.04195	41.18	126.50
3 (TS, 1→2)	- 2855.04102	40.63	128.41

^a Relative energies to geometry 1 including zero-point vibrational corrections.

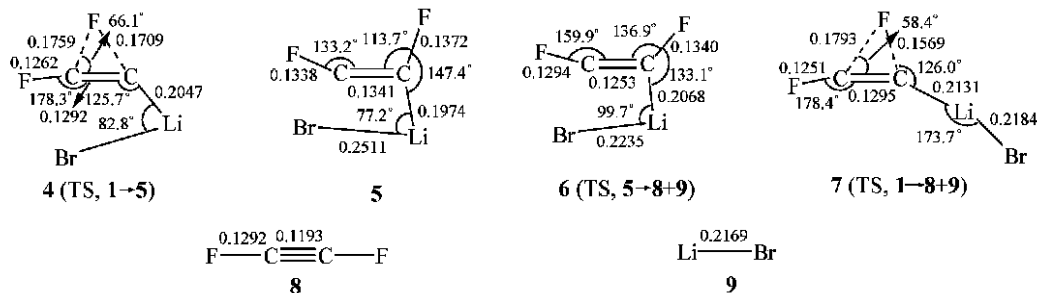


图 2 $F_2C=CLiBr$ 分解反应的过渡态、产物构型(键长: nm, 键角: °)

Figure 2 Geometries of transition state and products of decomposition reaction of $F_2C=CLiBr$ (bond in nm, angle in degree)

为了验证过渡态构型 3 与平衡构型 1 和 2 的连接是正确的,以构型 3 为起点,步长为 0.10 amu^{1/2} bohr,在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平上,向前后两个方向进行了 Internal Reaction Coordinates (IRC) 计算,两个方向各优化扫描了 25 个点,从各个点的构型变化来看,过渡态与平衡构型的连接是正确的.

2.2 $F_2C=CLiBr$ 分解反应的研究

既然 2,2-二氟-1-溴-1-锂乙烯 $F_2C=CLiBr$ 只有构型 1 能够存在,构型 1 分解的难易就决定了其稳定程度.因此,要了解 $F_2C=CLiBr$ 的稳定程度,需要研究该分子的分解反应.对于 $F_2C=CLiBr$ 的分解,生成的产物是二氟乙炔 $FC\equiv CF$ 和溴化锂 $LiBr$.为此本文采用密度泛函方法,在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平上,研究了 $F_2C=CLiBr$ 分解反应的可能途径,结果发现其分解有两条途径,一是溴原子 Br 对位的氟原子 F 发生迁移,先经过一个过渡态生成一种中间体,中间体快速反应生成最终产物;二是溴原子 Br 邻位的氟原子 F 发生迁移,经过一个过渡态生成最终的产物. $F_2C=CLiBr$ 分解反应的过渡态、中间体及产物的结构在图 2 中给出,这些构型的能量见表 2.

表2 图2中各种构型在B3LYP/6-31G(d,p)水平上的能量

Table 2 Energies of geometries in Figure 2 determined at B3LYP/6-31G(d,p) level

Geometry	Energy/ a. u.	ZPE/ (kJ mol ⁻¹)	Relative energy ^a / (kJ mol ⁻¹)
4 (TS, 1 5)	- 2854.99809	34.73	235.21
5	- 2855.07166	42.14	49.45
6 (TS, 5 8+9)	- 2855.04689	39.87	112.23
7 (TS, 1 8+9)	- 2854.98791	34.94	262.14
8	- 275.73672	34.24	
9	- 2579.31362	3.55	

^a Relative energies to geometry 1 in Figure 1 including zero-point vibrational corrections.

图2中的构型4,是构型1中溴原子Br对位的氟原子F发生迁移的过渡态,它只有一个虚频率648.5i.该构型中,所有原子都在同一个平面上.但构型1通过该过渡态发生迁移并不直接生成产物FC=CF和LiBr,而是先生成一中间产物构型5,再经过过渡态6生成产物FC=CF和LiBr.构型5是一个中间体,所有振动频率全为正值.构型6只有一个虚频率203.6i,它是构型5与产物FC=CF和LiBr之间的过渡态.

构型7是构型1中溴原子Br邻位的氟原子F发生迁移的过渡态,它只有一个虚频率371.8i.该构型中,当F原子发生迁移时,由于F和Br原子都带负电荷,存在相互排斥作用,导致Br原子远离发生迁移的F原子,从而成为图中的构型7.在该构型中,Br和Li原子的变化都较大,因此其能量较高,考虑零点能后比构型4高26.93 kJ mol⁻¹.

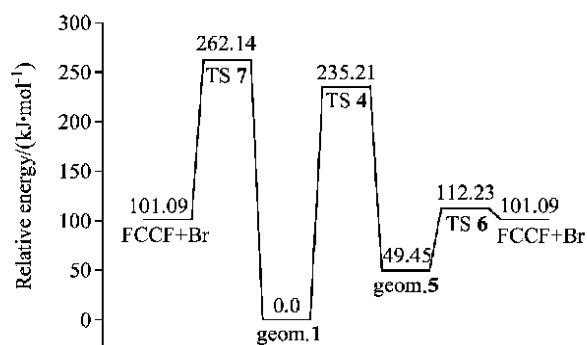
图2中的构型8和9,是F₂C=CLiBr的分解产物FC=CF和LiBr,它们都是直线形分子.

为了验证分解反应的各个过渡态和反应物、产物的连接是正确的,以过渡态为起点,步长为0.10 amu^{1/2}·bohr,在B3LYP/6-31G(d,p)水平上,向前后两个方向进行了IRC计算,各优化扫描了25个点,从各个点的构型变化来看,过渡态与平衡构型的连接是正确的.

为了了解F₂C=CLiBr分解反应中各步的能量变化,在图3中给出了F₂C=CLiBr分解反应中各物种的相对能量.由图3可以看出,F₂C=CLiBr中溴原子Br邻位的氟原子F发生迁移是一步反应,其活化势垒为262.14 kJ mol⁻¹.而溴原子Br对位的氟原子F发生迁移需要两步,但第一步是决速步骤,它决定着该途径反应的快慢,这一步的活化势垒是235.21 kJ mol⁻¹.若假定经过TS4和TS7反应的速率常数中A因子近似相等,则这两条途径的速率之比为:

$$\frac{k_{TS4}}{k_{TS7}} = \frac{\exp(-\frac{235210}{8.314 \times T})}{\exp(-\frac{262140}{8.314 \times T})} = \exp(\frac{3239}{T}) \quad (1)$$

根据式(1)可以计算出,当温度为400 K时,通过溴原子Br对位的氟原子F发生迁移占整个F₂C=CLiBr分解反应的99.97%,由此可知F₂C=CLiBr的分解反应,几乎全部按溴原子Br对位氟原子F的迁移途径进行.

图3 F₂C=CLiBr分解反应中各物种能量变化图Figure 3 Relative energies of species of decomposition reaction of F₂C=CLiBr

3 讨论

2,2-二氟-1-溴-1-锂乙烯F₂C=CLiBr虽然有2种平衡构型,但只有一种是稳定结构.该稳定结构可以发生重排,分解生成FC=CF和LiBr.但分解反应的活化能比较高,这可能与F—C键键能较大,难以断裂有关.在F₂C=CLiBr的分解反应中有2条途径,一是溴原子Br对位的氟原子F发生迁移,二是溴原子Br邻位的氟原子F发生迁移,本文计算结果表明即使在400 K,溴原子Br对位的氟原子F发生迁移的速率,占整个重排分解反应速率的99.97%.因此F₂C=CLiBr的分解反应几乎只能通过该途径进行.

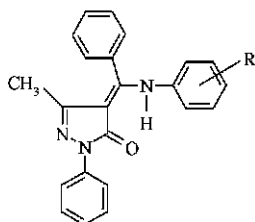
References

- Regitz, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 725.
- Braun, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 431.
- Aleksandr, K.; Richard, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7039.
- Burdon, J.; Coe, P. L.; Haslock, I. B.; Powell, R. L. *Chem. Commun.* **1996**, 49.
- Liu, F.-L. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 744 (in Chinese). (刘奉岭, 化学学报, **2002**, 60, 744.)
- Maercker, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1023.

- 7 Liu, F.-L.; Tao, J.-C.; Wang, H.-Y.; Yu, S.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 941 (in Chinese).
(刘奉岭, 陶景聪, 王海燕, 于淑媛, 化学学报, **2003**, *61*, 941.)
- 8 Liu, Y.-J.; Huang, M.-B.; Zheng, S.-J. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 267 (in Chinese).
(刘亚军, 黄明宝, 郑世钧, 化学学报, **2002**, *60*, 267.)
- 9 Guo, Y.-S.; Yu, Z.-H.; Jin, X.-L. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 228 (in Chinese).
(郭彦伸, 虞忠衡, 金祥林, 化学学报, **2002**, *60*, 228.)
- 10 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- 11 Frisc, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, 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.; Chen, W.; 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*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.

(A0308075 SONG, J. P.; LU, Z. S.)

Condensed Reaction and Antibacterial Activity of Schiff Base from PMBP with Chloroaniline and Its Complexes



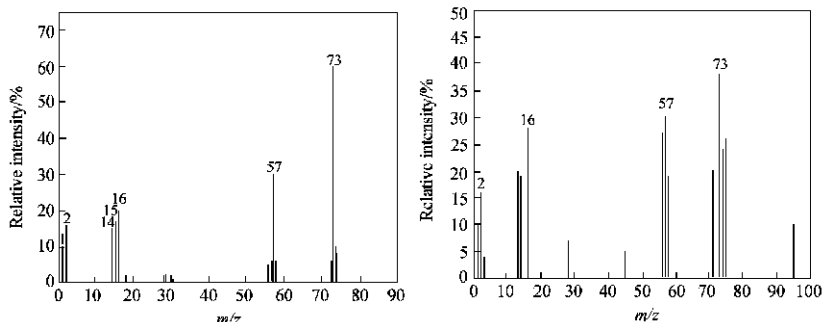
R = *o*-Cl, *m*-Cl, *p*-Cl, 2,4-di-Cl

YANG, Yun; WANG, JirLing; LI, Ai-Xiu;
QIAO, Yan Hong; MIAO, FangMing

Acta Chimica Sinica **2004**, 62 (7), 720

The synthesis, structure characterization and antibacterial activity of Schiff base condensed from PMBP and chloroanilines and their complexes are reported. The calculation of the quantum chemistry shows the reaction mechanism of the condensation reaction. The antibacterial activity tests indicate that the ligands and their complexes have good antibacterial activities against *E. coli* and *S. aureus*, in which the Co(II) complex is the best.

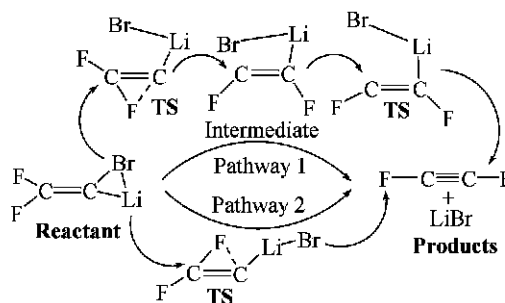
A Model for Destruction of the Methyl Silicone Rubber Net-structure after the Synergistic Radiation of Proton and Electrons



Synergistic radiation effect on methyl silicone rubber of protons and electrons was investigated. The energy of protons and electrons was chosen as 150 keV, and the fluence 10^{16} cm^{-2} . The gas product is $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O})\text{CH}_3$ after synthesized radiation. The quantum chemistry calculation indicated that the macro-molecule chains in the silicone rubbers could be fractured by a direct attack of H^+ to the oxygen in the chains. This process was an only exothermic channel, giving out the heat of 655.34 kJ/mol. No stable transition states and intermediate products were formed, except for the fractured pieces of the chains. The calculation result was in agreement with the gas product $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O})\text{CH}_3$ formed by synergistic radiation of proton and electrons.

ZHANG, Li-Xin; XU, Zhou; HE, Shi-Yu
Acta Chimica Sinica **2004**, 62 (7), 725

Theoretical Studies on the Structure and Rearrangement Reaction of $\text{F}_2\text{C}=\text{CLiBr}$



LIU, Feng-Ling; TAO, Jing-Cong; YU, Shu-Yuan; WANG, Hai-Yan
Acta Chimica Sinica **2004**, 62 (7), 729

The rearrangement reaction of $\text{F}_2\text{C}=\text{CLiBr}$ has been investigated by using DFT at B3LYP/6-31G(d,p) level. It has two pathways, and the pathway 1 is a favorable pathway.