烯烃亲电加成机理的量子化学研究

——非共轭烯烃加成速度的控制因素

张建成　刘新厚　　刘若庄

（中国科学院感光化学研究所）（北京师范大学化学系）

Hammett 方程在烯烃亲电加成中取得了很大成功，而应用 Taft 方程解释脂肪族非共轭烯烃在亲电加成中的结构活性关系却只获得有限的成功，改进 Taft 关系的努力迄今进展不大[1]. 取代基对加成速度的影响迄今一直是用双键上电荷数量的增减和电子云的变形来解释，但这种观点并无充分的实验和理论根据.

我们应用 CNDO/2 方法计算了 22 个非共轭烯烃的电荷分布、分子轨道及其能量. 然后应用微扰理论的观点讨论此种计算结果，并根据文献中的反应速度数据分析阐明非共轭烯烃加成速度的控制因素. 结果表明：烯烃亲电加成反应按其控制反应速度因素的不同可以分为两类，当中间体是桥环正离子 $R-\overset{\diagup X \diagdown}{\overset{+}{C}H-CH_2}$ (I) 时，控制因素是双键的 π 电子云可极化率 P_B；当中间体是非环碳正离子 $R-\overset{+}{C}H-CH_2X$ (II) 时，速度控制因素是某一不饱和碳原子的 π 电子云可极化率 P_A（P_A 和 P_B 按下面的公式 (1) 和 (2) 计算）.

方　　法

根据 Klopman[2] 的一般化微扰理论，在下列几个条件下：(1) 给体—受体间静电作用很小；(2) 受体分子主要用一个空轨道 (LUMO) 参与部分键合作用；(3) 共振积分改变 $\Delta\beta_{st}$ 近似地为常数；(4) 取受体参加作用的空轨道的能量为零点.

这时给体—受体间的微扰能为

$$\Delta E \approx k \sum_{m}^{占} \frac{(C_s^m)^2}{E_m} \propto P_A = 2 \sum_{m}^{占} \frac{(C_s^m)^2}{E_m}, \tag{1}$$

式中 P_A 与 Fukui[3] 对 HMO 法所提的超离位度的物理意义相近，即 P_A 表示给体—受体间发生部分键合作用时，给体双键的某个原子的 π 电子云的给电子能力，我们称 P_A 为原子 s 的 π 电子云可极化率. 若受体与双键的两个碳原子都发生部分键合作用且 $\Delta\beta_{s_1t} = \Delta\beta_{s_2t}$，则类似于式 (1) 有

$$\Delta E \propto 2 \sum_{m}^{占} \frac{(C_{s_1}^m + C_{s_2}^m)^2}{E_m} = P_B. \tag{2}$$

P_B 表示整个双键的 π 电子云的给电子能力，我们称 P_B 为 π 键电子云可极化率.

根据反应速度的阿仑尼乌兹公式，$\log K$ 与 $-\Delta E_{活化}$ 成正比，而根据微扰理论，$\Delta E_{微扰}$ 越

本文 1979 年 4 月 28 日收到.

大则 $\Delta E_{活化}$ 越小，因此 $\log K$ 与 $\Delta E_{活化}$ 应成线性关系．根据公式(1)和(2)，$\log K$ 应与 P_A 或 P_B 成线性关系．

结 果 和 讨 论

我们的计算表明，烯烃取代基的推拉电子能力与不饱和碳原子上的电荷数量及电子云的变形状况均无平行关系．由于篇幅的限制，电荷的数目没有在表中列出．其余结果列于表1中．

表1 烯烃可极化率与取代基常数的关系

烯 烃	σ^*	P_{A_1}	P_B	烯 烃	$\Sigma I\times 10$	P_{A_1}	P_B
n-$C_4H_9CH{=}CH_2$	−0.13	1.93	6.99	$H_2C{=}CH_2$	0	1.72	6.86
$C_2H_5CH{=}CH_2$	−0.10	1.93	6.98	$MeCH{=}CH_2$	−0.09	1.93	6.98
$CH_3CH{=}CH_2$	0	1.93	6.98	c-$MeCH{=}CHMe$	−0.18	1.82	7.08
$HOCH_2CH{=}CH_2$	0.56	1.89	6.88	t-$MeCH{=}CHMe$	−0.18	1.83	7.10
$ClCH_2CH{=}CH_2$	1.05	1.86	6.77	$Me_2C{=}CH_2$	−0.18	2.15	7.10
$Cl_2CHCH{=}CH_2$	1.94	1.77	6.51	$Me_2C{=}CHMe$	−0.27	2.03	7.19
$CF_3CH{=}CH_2$		1.51	6.25	$Me_2C{=}CMe_2$	−0.36	1.91	7.25

注 1.σ^* 为 Taft 取代基常数，ΣI 为烯烃的几个甲基的诱导效应指数[4]之和，P_{A_1} 为没有或较少取代基的不饱和碳原子的 π 电子云可极化率．

注 2.另外9个二烷基乙烯的 P_{A_1} 和 P_B 值分别与结构相应的异丁烯或丁烯-2的计算值相近．

表1和图1表明，σ^*——P_{A_1}，σ^*——P_B 和 ΣI——P_B 之间均存在线性关系，相关系数 r 均为0.991．唯一颠倒之处是乙烯和丙烯醇的次序，而文献数据[5,6]表明，在烯烃亲电加成反应中，丙烯醇的活性一般大于乙烯，即与H相比—CH_2OH 是给电子基团，这与我们的计算结果一致．

Schmid[7] 早已指出，在过渡态不同的两类加成反应中，取代基对反应速度的影响是明显不同的．可见此两类反应分别为不同的因素所控制．过渡态是桥环离子时，反应速度将同时与两个不饱和碳原子的性质有关．烯烃与卤素、RSCl、RCO_3H、H_2CrO_4 等的反应属此类．我们

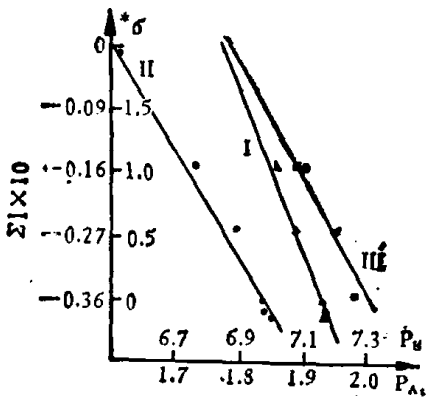

图1 取代基常数与可极化率的线性关系

I(▲)σ^*——P_{A_1}；II(●)σ^*——P_B；III(■)$\Sigma I\times 10$——P_B

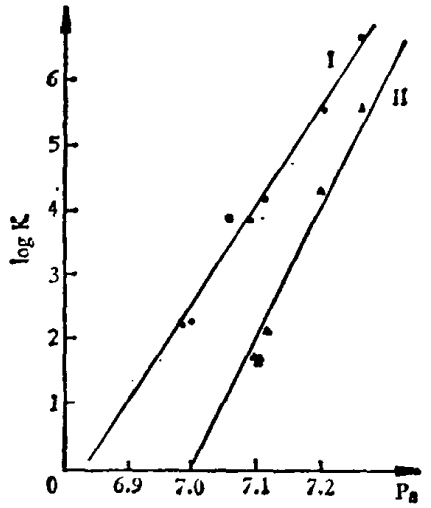

图2 $\log K$ 与 P_B 的线性关系

I(●)Br_2；II(▲)Cl_2

发现在这类反应中 $\log K$ 与 P_B 之间存在良好、广泛的线性关系，这如表 2 及图 2 和图 3 所示。在取代基不同的单取代烯烃中亦存在此种线性关系，相关系数也在 0.95 以上。

在经过非环过渡态的加成反应中，速度对数与 P_B 既无线性关系，也无平行关系。烯烃的酸催化水合及与醇、卤化氢等的反应属此类。烯烃与 Hg^{++}、Tl^{+++} 及 $Tl(OAc)_2^+$ 反应的过渡态尚未确定[8]，且知不能用 Taft 方程表示其结构活性关系[8]。我们发现此类反应中 $\log K$ 与 P_{A_1} 成线性关系，如表 3 及图 4 所示。因此我们认为其过渡态是非环的。烯烃水合反应速度也主要依赖于 P_{A_1}，但其结构活性关系更为复杂，将另文讨论。

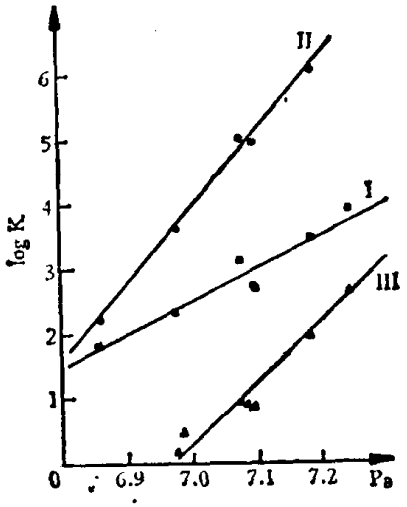

图 3　log K 与 P_B 的线性关系

I(■)RSCl; II(●)RCO_3H; III(▲)H_2CrO_4

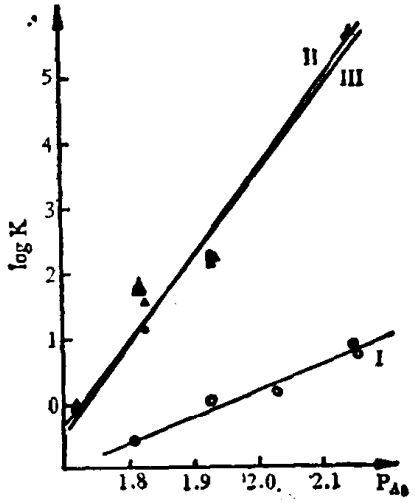

图 4　log K 与 P_{A_1} 的线性关系

I(○)Hg^{++}; II(●)Tl^{+++}; III(▲)$Tl(OAc)_2^+$

表 2　烯烃亲电加成的 log K 与 P_B 的关系

速度对数 / 加成试剂 / 烯烃	Br_2 log K	Cl_2 log K	RSCl log K	RCO_3H log K	H_2CrO_4 log K	P_B
$CH_2{=}CH_2$	0.48		1.81	2.28		6.86
$MeCH{=}CH_2$	2.26		2.31	3.62		6.98
$EtCH{=}CH_2$		0			0.18	6.98
$n\text{-}C_4H_9CH{=}CH_2$	2.30				0.47	6.99
$Me_2C{=}CH_2$	4.21	1.76	2.74	4.96	0.86	7.10
$c\text{-}MeCH{=}CHMe$	3.90	1.80	3.11	4.97	0.93	7.08
$c\text{-}EtCH{=}CHEt$	3.94					7.05
$t\text{-}MeCH{=}CHMe$		1.70	2.64			7.10
$MeEtC{=}CH_2$		2.20				7.11
$c\text{-}MeCH{=}CHEt$				4.98		7.07
$t\text{-}MeCH{=}CHPr$					0.91	7.09
$Me_2C{=}CHMe$	5.60	4.04	3.48	6.09	1.96	7.19
$Me_2C{=}CMe_2$	6.74	5.63	3.89		2.67	7.25
参考文献	8	8	8	9	10	

总之，在立体效应不起主要作用的情况下，$\log K$ 与 P_B 或 P_A 之间的线性关系是广泛存在的。烯烃与 CrO_2Cl_2、ISCN、$ClHC{:}$、$Cl_2C{:}$ 及 NOCl 等亲电试剂的反应，$\log K$ 与 P_B 之间亦

存在线性关系，相关系数一般也在 0.95 以上。

表 3　烯烃反应速度与 P_A 的关系

速度 / 加成试剂 / 对数 / 烯烃	Hg^{++} log K	Tl^{+++} log K	$Tl(OAc)_2^+$ log K	P_{A_1}	P_B
MeCH═CH_2		2.22	2.18	1.93	6.98
c-MeCH═CHMe		1.76	1.78	1.82	7.08
t-MeCH═CHMe		1.13	1.54	1.83	7.10
Me_2C═CH_2		5.60	5.66	2.15	7.10
Me_2C═CHMe	0.20			2.03	7.19
EtCH═CH_2	0	2.21	2.20	1.93	6.98
EtMeC═CH_2	0.86			2.15	7.11
n-PrMeC═CH_2	0.77			2.15	7.13
c-EtCH═CHEt	−0.60			1.81	7.05
CH_2═CH_2		0	0	1.72	6.86
参考文献	8	8	8		

结　论

（1）π 键或其中某原子的电荷数量和电荷分布状况不是非共轭烯烃亲电加成速度的控制因素。

（2）取代基对烯烃亲电加成速度的影响主要表现在改变烯烃的 P_A 与 P_B 值，推电子基团使烯烃的 P_{A_1} 和 P_B 增大，拉电子基团使 P_{A_1} 和 P_B 变小，取代基常数与 P_B 或 P_{A_1} 成线性关系。

（3）非共轭烯烃亲电加成速度的控制因素是 P_A 或 P_B，当过渡态是桥环离子时，log K 与 P_B 成线性关系；当过渡态是非环离子时，log K 与 P_{A_1} 成线性关系。

参　考　文　献

[1] Schmid, G. H. et al., *J. Org. Chem.*, **43** (1978), 3: 460.
[2] Klopman, G. et al., *Theor. chim. Acta.*, **8**(1967), 165.
[3] Fukui K. et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **27** (1954), 423.
[4] 蒋明谦等，化学学报，**28** (1962), 5: 275.
[5] Atkinson, J. R., *J. Chem. Soc.*, 1963, 3260.
[6] Bythell, N. J. et al., *J. Chem. Soc.*, 1938, 179.
[7] Schmid, G. H. et al., *Can. J. Chem.*, **51** (1973), 15:2463.
[8] Saul Patai Supplement A, *The Chemistry of Double Bonded Functional Groups*, Part 2., London, 1977, 725—912.
[9] Swern, D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69** (1947), 1692.
[10] Awasthy, A. K. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969), 991.