科学通报 2008 年 第 53 卷 第 1 期: 74 ~ 82
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

二溴卡宾与乙醛 C—H 键插入反应的密度泛函理论计算

李志锋[①], 杨声[①], 吕玲玲[①], 卢小泉[②], 康敬万[②]

① 天水师范学院生命科学与化学学院, 天水 741001;
② 西北师范大学化学化工学院, 甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070
E-mail: sciresli@163.com

2007-06-03 收稿, 2007-10-24 接受
甘肃省教育厅科研基金(批准号: 0708-11)和天水师范学院科研基金(批准号: TSA0604)资助项目

摘要 采用密度泛函理论在 B3LYP/6-31G(d)水平上研究了卡宾 CH_2 及二溴卡宾 CBr_2 与乙醛 CH_3CHO 中 C—H 键的插入反应机理, 用频率分析和内禀反应坐标法(IRC)对过渡态进行了验证, 计算了各物种的 CCSD(T)/6-31G(d)及CCSD(T)/6-31G(d,p)单点能量. 结果表明, CH_2 与 CH_3CHO 插入反应主产物为丙醛(^{H}P1), 而 CBr_2 与 CH_3CHO 插入反应的两条主反应通道都在单重态势能面中, 单重态 CBr_2 既可以发生与 C_α—H 键的插入反应 Ⅰ(1), 也可以发生与 C_β—H 键插入的反应 Ⅱ(1). 用经 Wigner 校正的 Eyring 过渡态理论分别计算了反应 Ⅰ(1)及 Ⅱ(1)在 100~2200 K 温度范围内的热力学与动力学性质. 在 101325 Pa 下, 反应 Ⅰ(1)及 Ⅱ(1)进行的适宜温度范围分别为 250~1750 及 250~1600 K. 在 250~1000 K 的温度范围内, 反应 Ⅰ(1)与其竞争反应 Ⅱ(1)的反应速率及平衡转化率差别很大, 具有很好的选择性, 更有利于二溴卡宾插入乙醛 C_α—H 键生成产物 P1 的反应 Ⅰ(1)的发生, 而在 1000~1600 K 范围内, 反应没有明显的选择优势.

关键词
二溴卡宾
乙醛
插入反应
密度泛函理论
热力学与动力学性质

卡宾化学因其在有机理论上的重要性以及在药物和张力小环等复杂化合物合成上的广泛应用, 多年来一直备受人们的广泛关注[1~4]. 目前, 人们已对卡宾与碳碳双键、碳氮双键等多重键的反应及卡宾的环加成反应进行了系统的研究[5~7]. 有关卡宾与O—H键的插入反应研究也在逐步深入[8,9], 例如, Fang等人[9]运用量子化学方法对亚烷基卡宾与甲醇O—H键的插入反应进行了研究. 卡宾与C—H键的插入反应是现代有机化学反应中最令人感兴趣的反应之一. 人们已对卡宾与烃类及其他有机物中C—H键的插入反应进行了研究[3,10,11], 林启君等人[12~14]对卡宾与醚类有机化合物C—H键的插入反应也进行了系统的理论研究. 量子化学计算方法是研究化学反应机理的一种有效手段[15~17], 人们采用量子化学计算方法, 利用经Wigner校正的Eyring过渡态理论和统计热力学方法研究反应的热力学与动力学性质[15,18], 并取得了一些有意义的结果. 在有关卡宾与碳氢键插入反应的研究中, 简单醛类是很好的研究对象, 有关乙醛与C—H键的插入已有报道[19], 但迄今为止, 人们对卡宾与醛类化合物C—H键插入反应的实验和理论研究甚少. 前文[20]用量子化学计算方法系统研究了单重态二溴卡宾与甲醛C—H键的插入反应. 为了进一步探求卡宾与醛类化合物碳氢键的插入反应规律, 并理解其反应的热力学与动力学性质, 本文在B3LYP/6-31G(d)水平上对单重态CH_2及单、三重态CBr_2与CH_3CHO的插入反应机理进行了探讨, 研究了二溴卡宾与乙醛反应的热力学与动力学性质, 以使人们对卡宾与醛类化合物C—H键的插入反应过程有一个系统而深刻的认识.

1 计算方法

利用Gaussian 2003 程序, 考虑到密度泛函理论(DFT)在几何构型优化和过渡态计算中的可靠性[21], 我们在B3LYP/6-31G(d)水平上对反应势能面上各驻点的构型进行了全参数优化, 在 6-31G(d)及 6-31G(d,

p)基组水平上计算了反应势能面上各物种的CCSD(T)单点能量，同时用内禀反应坐标(IRC)和频率分析方法对过渡态进行了确认. 另外，在MP2/6-31G(d)水平下优化的主反应通道各物种的构型参数与B3LYP/6-31G(d)水平下的一致，进一步说明主反应通道中各型体IM1.1，TS1.1，P1，IM4.1，TS4.1及P4真实存在. 本文根据统计热力学方法和用Wigner校正的Eyring过渡态理论，利用自编程序，计算反应的热力学函数的变化和反应速率常数$k(T)$.

2 结果与讨论

考虑了卡宾与乙醛中α-C的C—H键(C_α—H)及β-C的C—H键(C_β—H)的两种插入方式，为了叙述方便，把卡宾C记为C*. 同时，我们考虑了二溴卡宾与乙醛插入反应的单重态及三重态反应势能面，其中三重态势能面不重要，所以主要介绍单重态势能面.

2.1 单重态势能面

(1) 二溴卡宾与乙醛的插入反应. 二溴卡宾插入反应中部分反应物种的优化构型及势能剖面分别如图1和2所示. 相应构型的能量及过渡态的唯一虚频率列于表1，图1中斜体参数为MP2/6-31G(d)方法的计算结果.

反应Ⅰ：单重态二溴卡宾与乙醛 C_α—H 键的插入反应.

二溴卡宾与乙醛 C_α—H 键插入生成 P1 的反应[反应Ⅰ(1)]路径为 Path 1. 由图1和2可以看出，CBr_2与CH_3CHO接近，先形成前期复合物IM1.1，其中C*与CH_3CHO中将被插入的C_α—H键上的碳原子C2相距0.3239 nm，C_α—H键键长为0.1120 nm，这是一不稳定的中间复合物，能量比分离的CBr_2与CH_3CHO能量之和低13.2 kJ·mol^{-1}，IM1.1中C*—C2键的键电荷值仅为0.01，二溴卡宾与乙醛只有很弱的相互作用. 随着CBr_2与CH_3CHO的进一步靠近，形成反应的过渡态TS1.1. 在TS1.1构型中，C*—C2间距为0.2474 nm，被插入的C_α—H键拉长为0.1604 nm，键电荷值为0.08，而H10与C*则相距0.1160 nm，键电荷值为0.26，这说明过渡态与产物P1态构型较为相似. TS1.1有唯一的虚频率690i，根据TS1.1的内禀反应坐标(IRC)的计算结果和所得初始平衡构型的进一步优化可知，TS1.1连接着IM1.1和P1. 该途径主要是2, 4—H的转移和C*—C2键的缩短成键过程.

从势能面图2上看，P1异构化为P2和P3的反应[反应Ⅰ(2)]途径均有较高的势垒，且速控步骤过渡态与反应物的能量基本相等，所以P1异构化为P2和P3的途径Path2和Path3将难以发生.

综上所述，单重态CBr_2与乙醛C_α—H键插入反应的主要通道为生成P1的反应Ⅰ(1). Kollmar和Jeziorek等人[22,23]设想卡宾与烃中碳氢键的插入反应机理可分成两步，第一步为亲电反应，第二步为亲核反应. 林启君等人[12~14]对卡宾与醚类C—H键的插入进行研究后指出，其插入反应为一亲电-亲核过程. 在反应Ⅰ(1)中，体系分子片CBr_2中3个原子占有的NPA[24,25]电荷之和由起始的0.000变为–0.048，再由–0.048变到–0.404，最后由–0.404变到–0.351，这说明反应Ⅰ(1)具有亲电-亲核的反应特征. 从优化结构图1可以看出，从反应物R开始，历经IM1.1→TS1.1→P1，卡宾C*原子完成了sp^2到sp^3杂化的转变.

反应Ⅱ：单重态二溴卡宾与乙醛 C_β—H 键的插入反应.

二溴卡宾与乙醛 C_β—H 键插入生成 P4 的反应[反应Ⅱ(1)]路径为 Path 4. 由图1和2可以看出，CBr_2与CH_3CHO接近，形成前期复合物IM4.1，其中C*与CH_3CHO中将被插入的C_β—H键上的碳原子C1相距0.4433 nm，C_β—H键键长为0.1098 nm，这也是一不稳定的中间复合物，能量比分离的CBr_2与CH_3CHO能量之和低13.8 kJ·mol^{-1}，IM4.1中C*—C1键的键电荷值为0.00，和IM1.1相比，反应二溴卡宾与乙醛的相互作用更弱. 随着CBr_2与CH_3CHO的进一步靠近，形成过渡态TS4.1. 在过渡态TS4.1构型中，C*—C1间距缩短为0.2447 nm，键电荷值为0.06，被插入的C_β—H键拉长为0.1497 nm，而H7与C*则相距0.1190 nm，键电荷值为0.26，这说明过渡态与产物P4态构型较为相似. TS4.1有唯一的虚频率(902i)，根据TS4.1的内禀反应坐标(IRC)计算结果和所得初始平衡构型的进一步优化可知，TS4.1连接着IM4.1和P4. 该途径主要是1, 4—H的转移和C*—C1键的缩短成键过程.

从图2可以看出，P4异构化分解为P5和P6的反应[反应Ⅱ(2)]途径均有较高的势垒，且速控步骤过渡态与反应物的能量相当，所以P4异构化分解为P5和P6的途径Path 5和Path 6的可能性减小.

综上所述，单重态CBr_2与CH_3CHO中C_β—H键插入的主要通道为生成P4的反应Ⅱ(1). 在反应Ⅱ(1)中，体系分子片CBr_2中3个原子占有的NPA电荷之

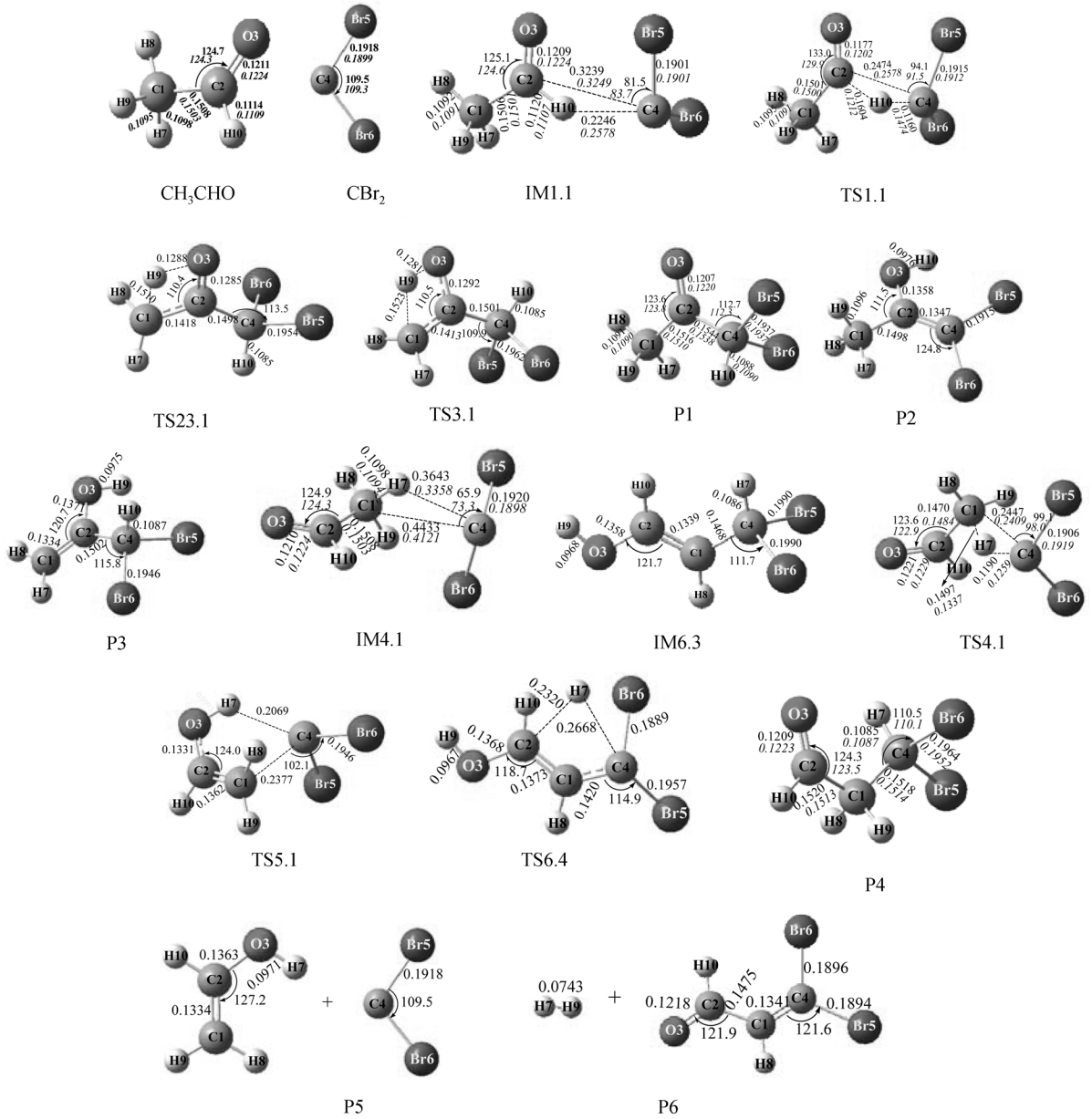

图 1 单重态 CBr_2 与 CH_3CHO 插入反应中部分物种的构型示意图

键长: nm, 键角: (°)

和由反应物 CBr_2 中的 0.000 变为 IM4.1 中的 0.007, 该过程可认为是亲核过程; 随即, 分子片 CBr_2 的电荷之和由 IM4.1 中的 0.007 变到 TS4.1 中的–0.165, 最后由–0.165 变为产物 P4 中的–0.308, 该过程可认为是一亲电过程, 这说明反应 II (1)具有亲核-亲电的反应特征. 在此过程中, 从 R→IM4.1, 分子片 CBr_2 流出的电荷布居数为 0.007, 而在接受电荷的乙醛分子片中, 除被插入的 C_β—H 键中的 H7 原子的电荷布居由反应物乙醛分子中的 0.252 变为了 0.247 外, 其他原子的电荷布居基本未变, 说明该亲核过程主要是 CBr_2 分子片中的电子流向了乙醛分子片中的 H7 原子; 从 IM4.1 开始, 历经 TS4.1 到生成产物 P4, 与卡宾平面垂直的空的卡宾 p 轨道从指向被插入的 C_β—H 键偏 H4 原子逐渐转到基本正指向 C1 原子, 该过程有利于 IM4.1 中高负电荷布居的 C1(–0.783)将电子逐渐流入低正电荷布居的分子片 CBr_2 (0.07)的空 p 轨道,

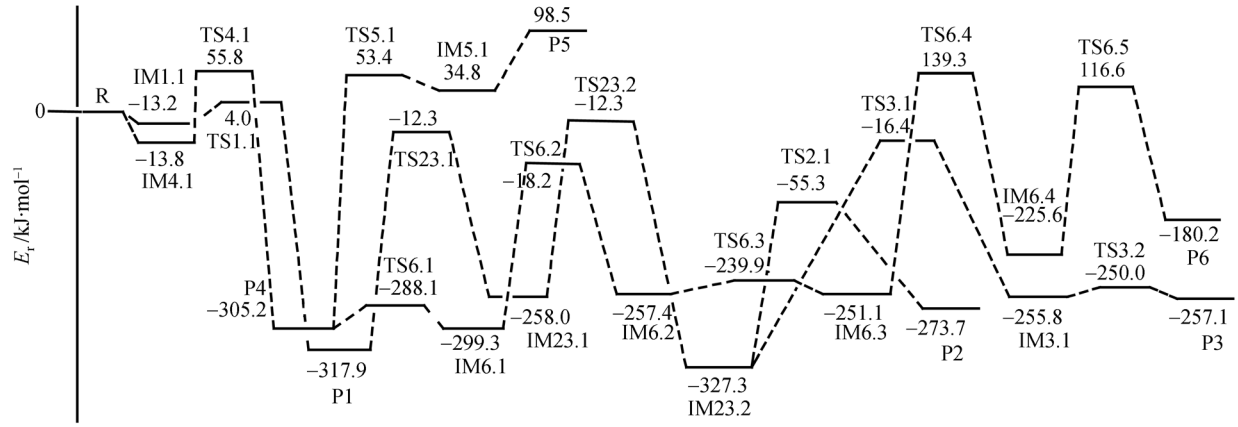

图 2　单重态 CBr_2 与 CH_3CHO 插入反应的能量变化示意图

CCSD(T)/6-31G(d, p)能量

表 1　单重态 CBr_2 与 CH_3CHO 插入反应中部分物种的总能量(E_t(a.u.))和相对能量(E_r/kJ · mol^{-1})及过渡态势垒($E^{\neq}$/kJ · mol^{-1})[a)]

物种	B3LYP/6-31G(d)		CCSD(T)/6-31(d)		CCSD(T)/6-31(d, p)			ν/cm^{-1}
	E_t	E_r	E_t	E_r	E_t	E_r	$E^{\neq}$	
R1+R2	−5335.17164	0.0	−5331.23497	0.0	−5331.26807	0.0		
IM1.1	−5335.17638	−12.4	−5331.23987	−12.9	−5331.27310	−13.2		
IM4.1	−5335.17461	−7.8	−5331.23999	−13.2	−5331.27334	−13.8		
IM6.3	−5335.25948	−230.6	−5331.32671	−240.9	−5331.36371	−251.1		
TS1.1	−5335.16727	11.5	−5331.23090	10.7	−5331.26653	4.1	17.26	690i
TS23.1	−5335.17371	−5.4	−5331.23625	−3.4	−5331.23622	−12.3	305.53	2249i
TS3.1	−5335.17486	−8.5	−5331.23780	−7.4	−5331.27433	−16.4	310.85	2247i
TS4.1	−5335.14868	60.3	−5331.21099	63.0	−5331.24682	55.8	69.63	902i
TS5.1	−5335.15231	50.8	−5331.21080	63.6	−5331.24775	53.4	358.56	111i
TS6.4	−5335.11974	136.3	−5331.17895	147.1	−5331.21503	139.3	390.36	665i
P1	−5335.28543	−298.8	−5331.35605	−317.9	−5331.38914	−317.9		
P2	−5335.26802	−253.0	−5331.33550	−263.9	−5331.37231	−273.7		
P3	−5335.25980	−231.5	−5331.32892	−246.7	−5331.36599	−257.1		
P4	−5335.27906	−282.0	−5331.35135	−305.6	−5331.38432	−305.2		
P5	−5335.14628	66.6	−5331.23405	2.4	−5331.23053	98.5		
P6	−5335.17164	−168.2	−5331.30649	−187.8	−5331.33671	−180.2		

a) $E_t = E_{species}$+ZPE, $E_r = E_t - E$(R1+R2)

至产物 P4 中, C1 和分子片 CBr_2 的电荷布居分别为 −0.602 和 −0.308, 完成了亲电过程. 从优化构型图 1 可以看出, 从反应物 R 开始, 历经 IM4.1→TS4.1→P4 过程, 卡宾碳原子 C*完成了从 sp^2 到 sp^3 杂化的转变.

从以上讨论可知, 单重态二溴卡宾与乙醛插入反应有两条通道, 一是卡宾碳原子 C*与乙醛 C_α—H 键插入发生反应 Ⅰ(1)生成 P1 的通道 Path 1, 另一是 C*插入乙醛 C_β—H 键发生反应 Ⅱ(1)生成 P4 的通道 Path 4. Path 1 和 Path 4 均为一过渡态一中间体过程, 这与二溴卡宾和甲醛的插入反应一致. 从此两个反应的势垒高低可以清楚地看出, C*与乙醛 C_α—H 键插入生成 P1 的反应更容易发生. 从前面讨论可知, 卡宾 C*与乙醛 C_α—H 键及 C_β—H 键的插入分别具有亲电-亲核与亲核-亲电的特点, 在反应 Ⅰ(1)中, C2 原子的高正电荷布居(IM1.1: 0.427; TS1.1: 0.577; P1: 0.552)导致其亲核反应容易发生, 而在反应 Ⅱ(1)中, 从 IM4.1 开始, 虽然卡宾空的 p 轨道逐渐正指向高负电子布居的 C1 原子, 有利于 C1 原子中的电子向空 p 轨道的流入, 但毕竟在此过程中 CBr_2 分子片的电荷布居一直为负, 对电子从 C1 到空 p 轨道的流入有一定的延滞作用, 故 CBr_2 与 C_β—H 键插入的反应 Ⅰ(1)势垒高并不偶然, 这也是对前文反应机理分析的进

一步证实.

(2) 卡宾与乙醛的插入反应. 卡宾插入反应中部分反应物种的优化构型及势能剖面分别如图 3 和 4 所示. 从图可以看出, 与反应 II (1)相似, 首先经一无能垒过程, 卡宾与乙醛形成前期复合物 IM1, IM1 再经过一 17.3 kJ·mol^{-1} 的小势垒过渡态 TS1, 生成中间体 IM2, 此过程放热 477.2 kJ·mol^{-1}. IM2 可通过 TS2 进一步异构化为与 P4 具有相似构型的产物 ^{H}P1, 此过程主要是二面角 D4123 的变化过程. ^{H}P1 再经过 4,3-H 的转移和∠412 的减小, 生成产物 ^{H}P2. 可以看出, 虽然 TS3 较反应物的能量低 135.7 kJ·mol^{-1}, 但该过程的势垒较高(347.1 kJ·mol^{-1}), 所以 ^{H}P1 异构化为产物 ^{H}P2 的可能性减小, 但产物中 ^{H}P2 也有一定的比例.

图 4 表明, 卡宾与乙醛中 C—H 的插入也存在生成产物 ^{H}P3(与 P1 构型相似)和 ^{H}P4(与 P6 构型相似)的反应通道, ^{H}P3 可进一步异构化为 ^{H}P5 和 ^{H}P6(与 P3 构型相似), 但这些反应通道中速控步骤的能垒很高(400 kJ·mol^{-1} 以上), 且速控步骤中过渡态的能量与反应物的相当, 故卡宾与乙醛插入生成 ^{H}P3~6 的程度减小, 丙醛 ^{H}P1 是卡宾与乙醛的插入反应的主反应产物, 次要产物是 ^{H}P2.

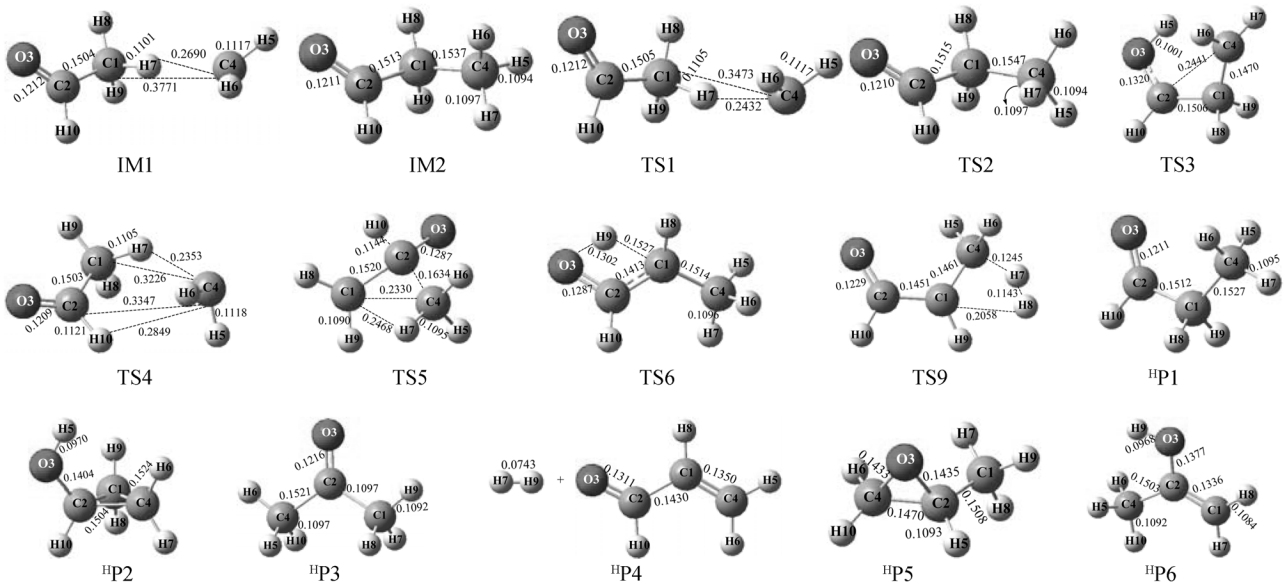

图 3 CH_2 与 CH_3CHO 中 C—H 插入反应部分物种的构型示意图(键长: nm)

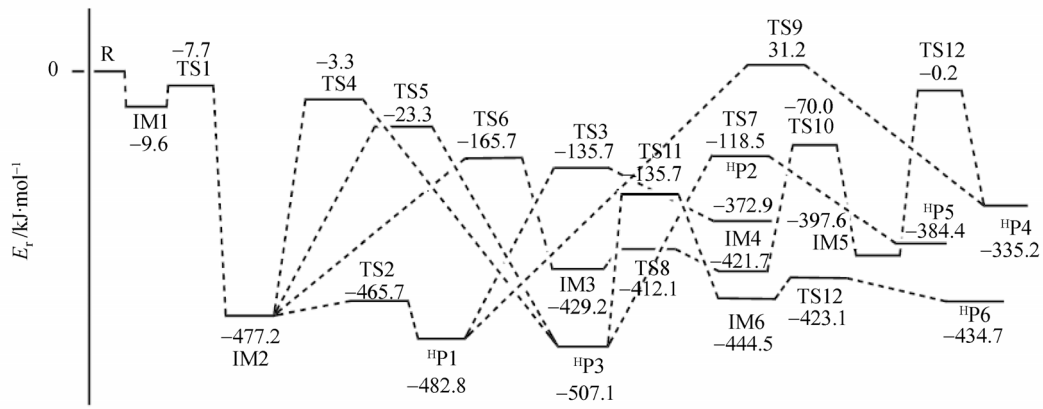

图 4 CH_2 与 CH_3CHO 中 C—H 键插入反应的能量变化示意图

CCSD(T)/6-31G(d, p)能量

NPA分析表明，过程 R→IM1→TS1→IM2 中体系分子片 CH_2 的电荷之和的变化过程为 0.00→0.015→0.013→–0.203. 因此，卡宾 CH_2 与乙醛 CH_3CHO 的插入反应具有亲核-亲电的反应特征. 从图 3 可以看出，随着 C1 与 C4 的相互靠近成键，键长和键电荷值变化分别为 IM1(0.3771 nm)→TS1(0.3473 nm)→IM2(0.1537 nm)和 IM1(0.01)→TS1(0.11)→IM2(0.34). 从反应物 R 开始至中间体 IM2，卡宾碳原子完成了从 sp^2 到 sp^3 杂化的转变.

2.2 三重态势能面

三重态二溴卡宾与乙醛 C_α—H 插入反应中部分反应物种的优化构型及势能剖面分别如图 5 和 6 所示.

从图 5 和 6 可以看出，三重态 CBr_2 与 CH_3CHO 首先形成一中间体 ^{3}IM1，释能 17.4 kJ·mol^{-1}，^{3}IM1 越过一 26.4 kJ·mol^{-1} 的势垒，生成产物 ^{3}P1，^{3}P1 可进一步或异构化、或异构化分解为产物 ^{3}P2，^{3}P3 及 ^{3}P4. 由于 ^{3}P1 进一步反应分别经历过渡态 ^{3}TS2，^{3}TS3 及 ^{3}TS4 时，需翻越的势垒较高，且过渡态能量均高于反应物 100 kJ·mol^{-1} 以上，对后续反应的进行没有贡献，故 ^{3}P1 后续反应进行的可能性减小. 相比之下，^{3}P1 发生逆反应的势垒较小(139.6 kJ·mol^{-1})，一旦有 ^{3}P1 生成，^{3}P1 又较快地经过逆反应过程分解为反应物 R. 因此，相对于单重态势能面来说，三重态 CBr_2 与 CH_3CHO 中 C_α—H 键的插入对整个反应的贡献不大. 我们没有得到三重态 CBr_2 与 CH_3CHO 中 C_β—H 插入反应的势能面，这可能是因为和单重态 CBr_2 相比，三重态 CBr_2 中 C 原子的较高负电子布居(–0.2973)与荷负电的乙醛 C1 原子之间具有更强的静电斥力的缘故. 因此，我们认为三重态二溴卡宾与乙醛 C—H 的插入反应不重要，以下热力学与动力学性质的讨论只针对单重态二溴卡宾与乙醛 C—H 的插入反应.

2.3 反应 Ⅰ(1)及 Ⅱ(1)的热力学与动力学性质

由图 2 和 4 可知，生成产物 P1 的反应 Ⅰ(1)及 P4 的反应 Ⅱ(1)的速控步骤分别为 IM1.1→TS1.1→P1

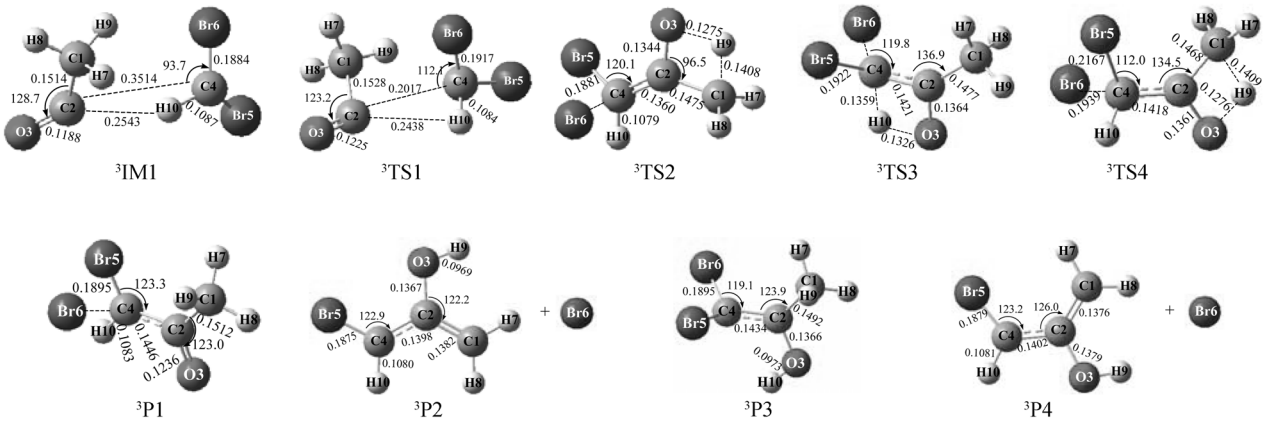

图 5 三重态 CBr_2 与 CH_3CHO 中 C_α—H 插入反应部分物种的构型示意图

键长: nm，键角: (°)

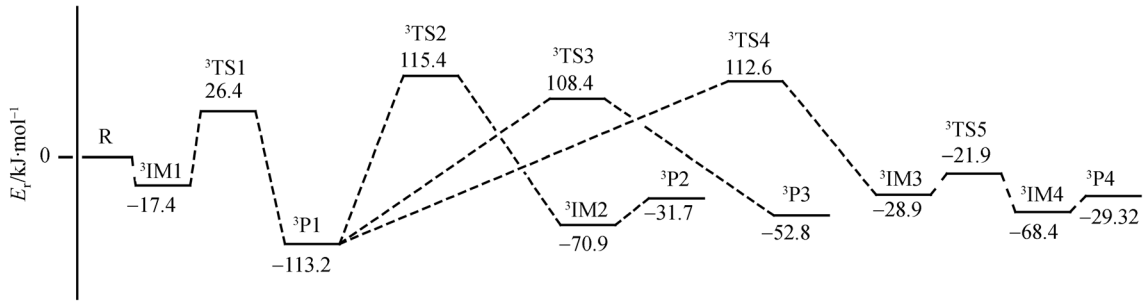

图 6 三重态 CBr_2 与 CH_3CHO 中 C_α—H 键插入反应的能量变化示意图

CCSD(T)/6-31G(d, p)能量

及 IM4.1→TS4.1→P4, 在 1 atm(101325 Pa)和不同温度下, 根据统计热力学方法和用 Wigner 校正的 Eyring 过渡态理论计算得到的反应Ⅰ(1)及Ⅱ(1)的热力学函数改变值、体系标准摩尔活化熵$\Delta_r^{\neq}G_m^{\ominus}$、标准摩尔活化焓$\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$、频率因子 A 及 Wigner 校正因子 g 分别列于表 2 和 3.

由表 2 和 3 可以看出, 101325 Pa 时, 在所研究的温度范围内, 反应Ⅰ(1)及Ⅱ(1)均是一熵减少且放热的反应, 其自发温度范围分别为 100~1750 和 100~1600 K. 在低温时, 反应Ⅰ(1)及Ⅱ(1)的 Wigner 因子 g 较大, g 的引入校正了 Eyring 过渡态理论中未考虑到钻穿效应而导致计算结果偏低的缺陷, 而在所研究的温度范围内, 频率因子A 基本保持不变, 表明反应Ⅰ(1)及Ⅱ(1)均具有典型的 Arrhenius 反应特征. 由于过渡态 TS1.1 和 TS4.1 分别比中间体 IM1.1 和 IM4.1 的构型紧凑, 所以反应Ⅰ(1)和Ⅱ(1)相应的$\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}$均为负值.

图 7(a)和(b)分别为反应Ⅰ(1)及Ⅱ(1)的平衡常数 K 的对数值 log$K$ 及速率常数 k 的对数值 log$k$ 随温度 T

表 2 单重态 CBr_2 与 CH_3CHO 中 C_α—H 键插入反应Ⅰ(1)的热力学性质 a)

T/K	R→P1 [Ⅰ(1)-total]			IM1.1→TS1.1→P1 [Ⅰ(1)-rate]							
	$\Delta H^{\ominus}$	$\Delta G^{\ominus}$	$\Delta S^{\ominus}$	$\Delta H^{\ominus}$	$\Delta G^{\ominus}$	$\Delta S^{\ominus}$	$\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$	$\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}$	$\Delta_r^{\neq}G_m^{\ominus}$	g	A
100	−300.930	−284.407	−165.223	−287.897	−284.145	−37.518	22.561	−33.003	25.861	1.0412	3.01×10^{10}
250	−301.625	−259.061	−170.258	−290.611	−277.024	−54.348	21.038	−42.890	31.761	1.0066	3.48×10^{10}
400	−301.098	−233.612	−168.715	−292.441	−268.337	−60.262	20.193	−45.572	38.422	1.0026	3.93×10^{10}
550	−299.822	−208.501	−166.037	−293.604	−259.087	−62.759	19.431	−47.192	45.387	1.0014	4.28×10^{10}
700	−298.136	−183.801	−163.336	−294.389	−249.580	−64.013	18.628	−48.482	52.565	1.0008	4.55×10^{10}
850	−296.225	−159.491	−160.863	−294.957	−239.926	−64.742	17.775	−49.585	59.922	1.0006	4.76×10^{10}
1000	−294.185	−135.528	−158.656	−295.413	−230.154	−65.259	16.869	−50.565	67.433	1.0004	4.92×10^{10}
1150	−292.058	−111.883	−156.674	−295.799	−220.350	−65.608	15.916	−51.453	75.087	1.0003	5.05×10^{10}
1300	−289.874	−88.519	−154.888	−296.107	−210.484	−65.864	14.929	−52.258	82.864	1.0002	5.14×10^{10}
1450	−287.645	−65.406	−153.268	−296.390	−200.601	−66.061	13.902	−53.006	90.761	1.0002	5.22×10^{10}
1600	−285.376	−42.530	−151.779	−296.624	−190.682	−66.213	12.849	−53.696	98.764	1.0002	5.29×10^{10}
1750	−283.079	−19.870	−150.405	−296.855	−180.729	−66.358	11.770	−54.342	106.869	1.0001	5.34×10^{10}
1900	−280.760	2.597	−149.135	−297.039	−170.773	−66.456	10.670	−54.945	115.065	1.0001	5.38×10^{10}

a) $\Delta H^{\ominus}$: kJ·mol^{-1}, $\Delta G^{\ominus}$: kJ·mol^{-1}, $\Delta S^{\ominus}$: J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$: kJ·mol^{-1}, $\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}$: J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta_r^{\neq}G_m^{\ominus}$: kJ·mol^{-1}

表 3 单重态 CBr_2 与 CH_3CHO 中 C_β—H 键插入反应Ⅱ(1)的热力学性质 a)

T/K	R→P4 [Ⅱ(1)-total]			IM4.1→TS4.1→P4 [Ⅱ(1)-rate]							
	$\Delta H^{\ominus}$	$\Delta G^{\ominus}$	$\Delta S^{\ominus}$	$\Delta H^{\ominus}$	$\Delta G^{\ominus}$	$\Delta S^{\ominus}$	$\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$	$\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}$	$\Delta_r^{\neq}G_m^{\ominus}$	g	A
100	−284.402	−267.491	−169.108	−276.444	−271.159	−52.851	66.538	−33.003	69.957	1.0703	4.21×10^{10}
250	−285.523	−241.362	−176.644	−279.786	−261.353	−73.735	64.243	−42.890	76.418	1.0112	3.03×10^{10}
400	−285.486	−214.824	−176.657	−282.162	−249.640	−81.305	62.847	−45.572	84.113	1.0044	3.48×10^{10}
550	−284.570	−188.456	−174.753	−283.691	−237.167	−84.589	61.928	−47.192	92.250	1.0023	3.93×10^{10}
700	−283.105	−162.421	−172.405	−284.683	−224.349	−86.191	61.190	−48.482	100.612	1.0014	4.28×10^{10}
850	−281.320	−136.733	−170.102	−285.366	−211.345	−87.083	60.497	−49.585	109.132	1.0010	4.55×10^{10}
1000	−279.343	−111.382	−167.961	−285.859	−198.241	−87.618	59.788	−50.565	117.772	1.0007	4.76×10^{10}
1150	−277.240	−86.337	−166.002	−286.235	−185.069	−87.97	59.034	−51.453	126.523	1.0005	4.92×10^{10}
1300	−275.055	−61.573	−164.217	−286.529	−171.855	−88.211	58.234	−52.258	135.376	1.0004	5.05×10^{10}
1450	−272.813	−37.064	−162.585	−286.765	−158.609	−88.383	57.38	−53.006	144.324	1.0003	5.14×10^{10}
1600	−270.521	−12.791	−161.081	−286.959	−145.342	−88.511	56.482	−53.696	153.361	1.0003	5.22×10^{10}
1750	−268.200	11.266	−159.695	−287.125	−132.055	−88.611	55.540	−54.342	162.490	1.0002	5.29×10^{10}

a) $\Delta H^{\ominus}$: kJ·mol^{-1}, $\Delta G^{\ominus}$: kJ·mol^{-1}, $\Delta S^{\ominus}$: J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$: kJ·mol^{-1}, $\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}$: J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta_r^{\neq}G_m^{\ominus}$: kJ·mol^{-1}

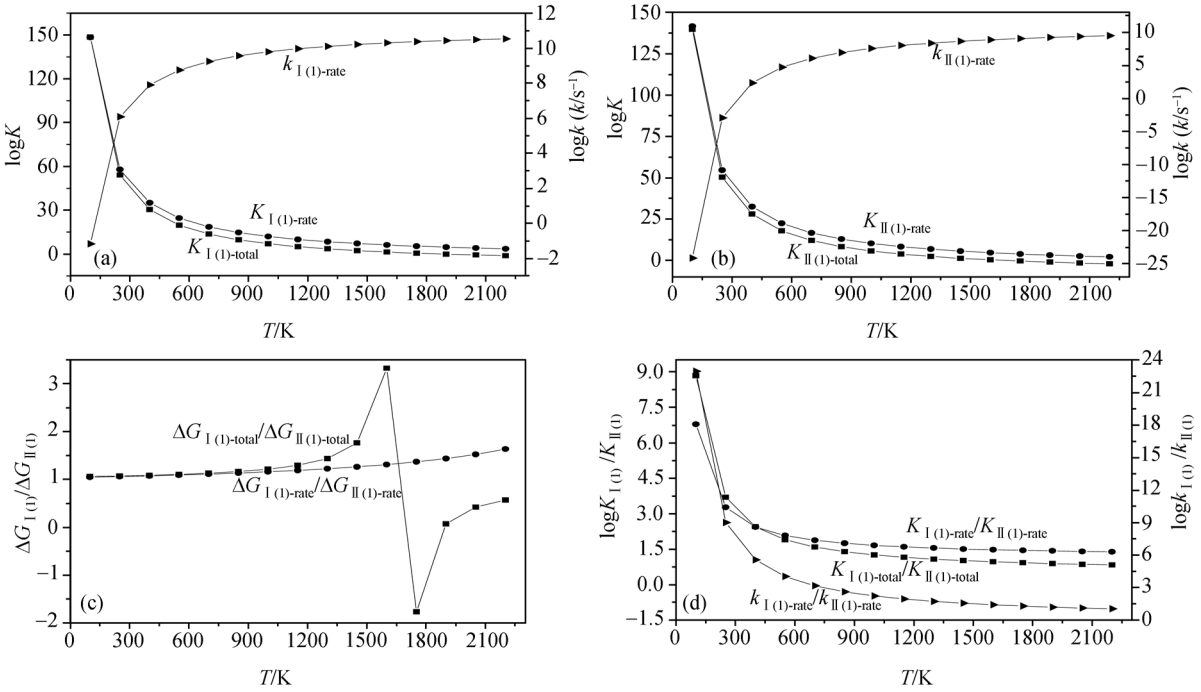

图 7　反应平衡常数 K, 速率常数 k, $K_{Ⅰ(1)}/K_{Ⅱ(1)}$, $k_{Ⅰ(1)}/k_{Ⅱ(1)}$ 的对数值及$\Delta G_{Ⅰ(1)}/\Delta G_{Ⅱ(1)}$随温度 T 的变化曲线

的变化曲线. 从图可以看出, 随着温度的升高, 反应Ⅰ(1)及Ⅱ(1)的平衡常数 K 均逐渐减小, 而速率常数 k 逐渐增大, 当 T 分别大于 1750 K 和 1600 K 时, R→P1 和 R→P4 的 log$K$<0, 而当 T<250 K 时, 反应 IM1.1→TS1.1→P1 和 IM4.1→TS4.1→P4 的 k 值也已很小, 表明反应Ⅰ(1)和反应Ⅱ(1)在低温下具有热力学优势而高温下具有动力学优势. 综合分析, 在 101325 Pa 下, 反应Ⅰ(1)和Ⅱ(1)发生的适宜温度范围分别为 250~1750 和 250~1600 K, 如此条件下, 反应不但具有较大的自发趋势和平衡转化率, 也具有较快的反应速率.

图 7(c)为$\Delta G_{Ⅰ(1)\text{-total}}/\Delta G_{Ⅱ(1)\text{-total}}$及$\Delta G_{Ⅰ(1)\text{-rate}}/\Delta G_{Ⅱ(1)\text{-rate}}$与反应温度 T 的关系图. 可以看出, 温度对$\Delta G_{Ⅰ(1)\text{-rate}}/\Delta G_{Ⅱ(1)\text{-rate}}$及$\Delta G_{Ⅰ(1)\text{-total}}/\Delta G_{Ⅱ(1)\text{-total}}$的影响不大, 在所研究的温度范围内, 在相同温度下, 反应Ⅰ(1)和Ⅱ(1)的自发趋势并无显著性差异.

图 7(d)为 $K_{Ⅰ(1)\text{-rate}}/K_{Ⅱ(1)\text{-rate}}$, $K_{Ⅰ(1)\text{-total}}/K_{Ⅱ(1)\text{-total}}$ 及 $k_{Ⅰ(1)\text{-rate}}/k_{Ⅱ(1)\text{-rate}}$ 的对数值与反应温度 T 的关系图. 从图可以看出, 温度对反应Ⅰ(1)及Ⅱ(1)的平衡常数 K 及速率常数 k 均有很大影响. 当温度为 100 K 时, $K_{Ⅰ(1)\text{-rate}}$, $K_{Ⅰ(1)\text{-total}}$ 和 $k_{Ⅰ(1)\text{-rate}}$ 分别约为 $K_{Ⅱ(1)\text{-rate}}$, $K_{Ⅱ(1)\text{-total}}$ 和 $k_{Ⅱ(1)\text{-rate}}$ 的 10^7, 10^9, 10^9 倍. 随着温度升高, $K_{Ⅰ(1)\text{-rate}}/K_{Ⅱ(1)\text{-rate}}$, $K_{Ⅰ(1)\text{-total}}/K_{Ⅱ(1)\text{-total}}$和$k_{Ⅰ(1)\text{-rate}}/k_{Ⅱ(1)\text{-rate}}$逐渐减小, 当温度 T = 1000 K 时, 其值均接近于 1, 而当温度进一步升高时, 其值几乎不再变化, 在此条件下, 对于反应Ⅱ(1)来说, Ⅰ(1)的反应速率已无优势可言.

综上分析, 在所研究的温度范围内, 生成 P1 的反应Ⅰ(1)与生成 P4 的反应Ⅱ(1)相互竞争, 在低温下, 反应Ⅰ(1)与反应Ⅱ(1)的平衡转化率和反应速率相差很大, 在保证反应Ⅰ(1)有足够大的反应速率的情况下, 综合考虑, 在 250~1000 K 的温度范围内, 更有利于单重态二溴卡宾插入乙醛 C_α—H 键生成产物 P1 的反应Ⅰ(1)的发生, 而在 1000~1600 K 的温度范围内, 反应Ⅰ(1)及Ⅱ(1)没有明显的选择优势.

另外, 将卡宾及二溴卡宾与乙醛中 C—H 键的插入反应速率进行了对比. 在 101325 Pa 和 298.15 K 下, 卡宾与乙醛甲基氢的插入反应速率分别约为二溴卡宾与乙醛中甲基氢及 C_α—H 插入反应速率的 10^{11} 倍和 10^5 倍, 表明卡宾与乙醛中 C—H 的插入反应更容易发生, 这与图 2 和 4 的结论一致.

参考文献

1 Houk K N, Rondan N G, Cielo S, et al. Theoretical studies of the structures and reactions of substituted carbonyl ylides. J Am Chem Soc, 1980, 102(5): 1504—1512[DOI]

2 Gill H S, Landgrebe J A. Selective formation and trapping of dihalocarbonyl ylides derived from dihalocarbenes and substituted benzaldenhydes. J Org Chem, 1983, 48(7): 1051—1055[DOI]

3 Díaz-Requejo M M, Belderraín T R, Nicasio M C, et al. Intermolecular copper-catalyzed carbon-hydrogen bond activation via carbene insertion. J Am Chem Soc, 2002, 124(6): 896—897 [DOI]

4 Hilt G, Galbiati F. Regioselective carbene insertion on polysubstituted dihydroaromatic compounds. Org Lett, 2006, 8(10): 2195—2198[DOI]

5 Seyferth D, Burlitch J M, Minasz R J, et al. Halomethyl-metal compounds. Ⅱ. The preparation of gem-dihalocyclopropanes by the reaction of phenyl(trihalomethyl)mercury compounds with olefins. J Am Chem Soc, 1965, 87(19): 4259—4270

6 Seyferth D, Tronich W. Reactions of phenyl(bromodichloromethyl)mercury. Preparation of perchlorothiirane. J Am Chem Soc, 1969, 91(8): 2138—2139

7 Peng L, Li Q S, Fang W H, et al. Theoretical study on cycloaddition of singlet dichlorocarbene with formaldehyde, acetaldehyde and benzaldehyde and subsequent rearrangement reactions. Chem Phys Lett, 2003, 382(1): 126—132 [DOI]

8 Morilla M E, Molina M J, Díaz-Requejo M M, et al. Copper-catalyzed carbene insertion into O-H bonds: High selective conversion of alcohols into ethers. Organometallics, 2003, 22(14): 2914—2918[DOI]

9 Fang R, Geng Z Y, Wang Y C, et al. Theoretical study of the insertion reaction of CH_3O-H by singlet alkylidenecarbenes. Chem Phys Lett, 2005, 414(1-3): 174—179[DOI]

10 Gordon M S, Gano D R. *Ab initio* study of the insertions of methylene and silylene into methane, silane, and hydrogen. J Am Chem Soc, 1984, 106(19): 5421—5425[DOI]

11 Bach R D, Su M D, Aldabbagh E, et al. A theoretical model for the orientation of carbene insertion into saturated hydrocarbons and the origin of the activation barrier. J Am Chem Soc, 1993, 115(22): 10237—10246[DOI]

12 林启君, 冯大诚, 马万勇, 等. 卡宾与醚 C—H 键插入反应的理论研究(Ⅱ)—二氯卡宾和二氟卡宾与二甲醚的插入反应. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1427—1431

13 冯大诚, 林启君, 马万勇, 等. 卡宾与醚 C—H 键插入反应的理论研究(Ⅲ)—CX_2(X=H, F, Cl)与甲乙醚 C—H 键插入反应. 高等学校化学学报, 2000, 21(11): 1708—1712

14 林启君, 冯大诚, 戚传松. 卡宾与醚 C—H 键插入反应的理论研究(Ⅳ)—CX_2(X=H, F, Cl)与甲基苄基醚 C—H 键插入反应. 高等学校化学学报, 2000, 21(12): 1922—1924

15 卢秀慧, 武卫荣, 于海彬, 等. 二甲基亚烷基卡宾与丙酮环加成反应机理的理论研究. 科学通报, 2005, 50(16): 1693—1699

16 耿志远, 姚琨, 王永成, 等. 亚烷基锗烯与环氧乙烷及环硫乙烷抽提氧和硫反应的量子化学研究. 中国科学 B 辑: 化学, 2007, 37(2): 127—135

17 Xu Z F, Lin M C. Computational studies on the kinetics and mechanisms for NH_3 reactions with ClO_x (x = 0—4) radicals. J Phys Chem A, 2007, 114(4): 584—590[DOI]

18 Chen X Y, Zhao C X, Ping Y, et al. Theoretical study of reactions between MH (M=B, Al) and the H_2S molecule. Int J Quant Chem, 2001, 85(3): 127—135[DOI]

19 Kuninobu Y, Nishina Y, Nakagawa C, et al. Rhenium-catalyzed insertion of aldehyde into a C-H bond: Synthesis of isobenzofuran derivatives. J Am Chem Soc, 2006: 128 (38): 12376—12377 [DOI]

20 李志锋, 吕玲玲, 康敬万, 等. CBr_2 与 CH_2O 插入反应机理的密度泛函理论研究. 科学通报, 2007, 52(8): 880—885

21 Su M D, Chu S Y. Density functional study of some germylene insertion reactions. J Chem Soc, 1999, 121(17): 4229—4237[DOI]

22 Kollmar H. Insertion reaction of a nucleophilic carbene. A molecular orbital theoretical study. J Am Chem Soc, 1978, 100(9): 2660—2664

23 Jeziorek D, Zurawski B. *Ab initio* calculations including electron correlation for the minimum energy path of the $(^1A_1)$ CH_2+$(^1\Sigma_g^+)H_2$ →$(^1A_1)$ CH_4 insertion reaction. Int J Quant Chem, 1979, 16(2): 277—297

24 Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. Natural population analysis. J Chem Phys, 1985, 83(2): 735—746[DOI]

25 Reed A E, Weinhold F. Natural localized molecular orbitals. J Chem Phys, 1985, 83(4): 1736—1740[DOI]