中国科学 B辑:化学 2008 年 第 38 卷 第 11 期: 989 ~ 998
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

二氯卡宾与甲醇及甲硫醇插入与氢抽提反应的量子化学计算

李志锋[①*], 朱元成[①], 李会学[①], 刘新文[①], 卢小泉[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
* 联系人, E-mail: zflitsnu@163.com

收稿日期: 2008-03-01; 接受日期: 2008-10-05
国家自然科学基金(批准号: 20335030)、甘肃省教育厅科研基金(批准号: 0708-11)和天水师范学院重点学科基金项目资助

摘要 利用密度泛函和自然键轨道理论及电子密度拓扑分析方法, 对单、三重态 CCl_2 与 CH_3MH(M=O, S)中 C—H 和 M—H 键的插入反应及抽提氢反应进行了研究. 在 B3LYP/6-311G(d, p)水平上优化了势能面上构型, 并以频率分析和内禀反应坐标法进行了确认. 计算了各物种的 CCSD(T)/6-311G(d, p)能量. 结果表明, 主反应通道主要发生在单重态势能面中, 单重态 CCl_2 既可以与 C—H 及 M—H 键发生插入反应, 存在四条主反应通道, 分别生成 **P1** [CH_3OCHCl_2, 反应 I (1)], **P3**[Cl_2HCCH_2OH, 反应 I (2)]和 **P5**[CH_3SCHCl_2, 反应 II (1)], **P7**[Cl_2HCCH_2SH, 反应 II (2)], 也可以与 CH_3MH 发生抽提氢反应, 分别生成 **P4**[CH_2O+CH_2Cl_2, 反应 I (3)]和 **P8**[CH_2S+CH_2Cl_2, 反应 II (3)]. 同时, 存在三重态 CCl_2 与 CH_3SH 插入生成 ^{3}**P4**[CH_3SCHCl+Cl]的反应通道. 进一步对反应通道上的关键点进行了自然键轨道和电子密度拓扑分析.

关键词
卡宾
醇
DFT
NBO
AIM
插入
抽提

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]. 卡宾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. 有关卡宾与烃类及其他化合物中C—H键和O—H的插入反应已见于报道[8~13]. 量子化学计算方法是研究化学反应机理的一种有效手段[14~16], 但迄今为至, 对卡宾与醇类及其衍生物中的抽提氢反应及C—H键, O—H键和S—H键插入反应的实验和理论研究并不多见. 近年来, 分子中的原子理论(AIM)被成功的应用于分子的电子结构, 化学键和化学微观反应机理等的研究[16~18]. 文献[3,9,10]用量子化学计算方法系统研究了二卤卡宾CX_2(X=Cl, Br)与甲醛及乙醛中C—H 键的插入反应机理, 取得了一些有意义的结果. 为了进一步全面探求卡宾的插入及抽提反应规律, 本文从理论上对单、三重态 CCl_2 与甲醇 CH_3OH 及甲硫醇 CH_3SH 中 C—H 键和 M—H(M=O, S)键的插入及其抽提氢反应机理进行了详细探讨, 并进行了 NBO 和 AIM 分析, 以求人们对卡宾反应有一个深刻而全面的认识.

1 计算方法

采用密度泛函理论(DFT), 利用 Gaussian03 程序, 在 B3LYP/6-311G(d, p)水平上对反应势能面上各驻

点的构型进行了优化, 用内禀反应坐标(IRC)和频率分析方法对过渡态进行了确认, 并计算了反应势能面上各物种的 CCSD(T)/6-311G(d, p)单点能量. 文中有关 NBO 分析用 NBO5.0 程序完成, 有关电子密度拓扑分析用 AIM2000 程序完成.

2 结果与讨论

2.1 单重态势能面

2.1.1 二氯卡宾 CCl_2 与甲醇 CH_3OH 的反应

考虑了二氯卡宾 CCl_2 与甲醇 CH_3OH 及甲硫醇 CH_3SH 中 C－H 键, M－H(M=O,S)键的两种插入模式. 各构型优化示意图及势能面剖面图分别如图 1~3 所示, 相应能量如表 1 所示.

(1) CCl_2 与 O－H 键的插入反应[反应 I (1)]

NBO 分析进一步证实了 CH_3OH 中 O 原子以 sp^3 杂化($sp^{2.90}$). O 原子的 4 个 sp^3 杂化轨道中 2 个单电子占据轨道分别与 H6 及 C1 成键, 另外两个被孤对电子所占据的杂化轨道的伸展方向与 C1O2H6 面具有相同的夹角, O 上的两对孤对电子均可以与垂直与卡宾分子平面的空 p 轨道形成σ→p 配位作用, 形成镜像对映异构中间体 **1** 及 **1′**, 由于以 **1** 及 **1′**为反应前期复合物得到的反应路径完全一致, 因此我们只以前期复合物 **1** 进行反应机理说明. 如图 1 和 2 所示, CCl_2 与 CH_3OH 的靠近是一个释能过程(释能 16 kJ·mol^{-1}). 在中间体 **1** 中, O2—C7 键长为 0.2480 nm, C1—O2 键长较 CH_3OH 中拉长 0.0005 nm, 与卡宾平面垂直的卡宾 2p 空轨道正对着富电子 O2 原子(NPA: –0.680), 有利于 O2 原子上的电子向卡宾空轨道的流入. NBO 分析表明, **1** 中 O2 原子的孤电子对与σ*(C7—Cl8)反键存在着较强的 LP(O2)→σ*(C7—C18)供-受电子作用(图 4(a)), 二级稳定化能 $E^{(2)}$为 58 kJ·mol^{-1}, 有利于中间体 **1** 的生成. 随着 O2—C7 键的缩短及 O2—H6 键的拉长, C7 原子与 H6 原子之间的作用加强, 至过渡态 $\mathbf{TS_{1\text{-}P1}}$ 中, C7 与 H6 之间已有一定的相互作用, 构型中主要为σ(C7—H6)与σ*(O2—C7)之间的供-受电子作用(图 4(b)), 二级稳定化能 $E^{(2)}$很高(283 kJ·mol^{-1}), 该过程伴随着 O2—H6 的断裂和 O2—H7 及 C7—H6 的形成. 至产物 **P1** 中, 完成了 2,7-H 的迁移, 其中 O2—H7 和C7—H6 键键长分别为 0.1352 和 0.1090 nm, 标志着O2—H7 和C7—H6 已完全形成. 过程 **1**→$\mathbf{TS_{1\text{-}P1}}$ →**P1** 的势垒为 57 kJ·mol^{-1}, 至**P1** 有 294 kJ·mol^{-1} 的能量放出. 从图 1 及 2 可以看出, 随着**P1** 中H5 和H6 的相互靠近, **P1** 越过过渡态 $\mathbf{TS_{P1\text{-}P2}}$ 生成 **P2** [CCl_2OCH_2+H_2], 此过程的能垒高达 347 kJ·mol^{-1}, **P1** 难以异构化分解为**P2**, CCl_2 与CH_3OH中O—H键的插入终止于产物**P1**. Benson[19]及Francisco[20]小组对二甲醚CH_3OCH_3的实验及理论研究表明, CH_3OCH_3中C—O键的直接键分解过程需要克服 339 kJ·mol^{-1} 的能垒. 在我们所研究的体系中, **P1** 直接键分解成产物 **P1-1**(CH_3+$CHCl_2O$)和**P1-2**(CH_3O+$CHCl_2$)的能垒较高(在 259 kJ·mol^{-1} 以上), 所以**P1** 的直接键分解过程发生困难. 另外, 此二键分解过程不存在过渡态, 这和Francisco等对二甲醚的理论研究结果一致. 同时, 在B3LYP/6-311G (d, p)//CCSD(T)/6-311G(d, p)水平上, 我们对CH_3OCH_3中C－O键的直接键分解过程进行了验证计算, 得到的能垒为 359 kJ·mol^{-1}, 这与文献中报道的 339 kJ·mol^{-1} 仅有 20 kJ·mol^{-1} 的差距.

(2) CCl_2 与 C－H 键的插入反应[反应 I(2)]

计算表明, CH_3OH 中 H4 和 H5 的 NPA 电荷布居均为 0.145, 而 C1—H5 及 C1—H4 的σ*反键轨道中电子占有数均为 0.022, 这有利于 CCl_2 中 LP(C7)与CH_3OH 中σ*(C1—H5)及σ*(C1—H4)的相互作用, 形成 CCl_2 与 C－H 键的插入反应镜像对映异构体 **2** 及 **2′**, 我们以 **2** 为 CCl_2 与 CH_3OH 中 C－H 的插入反应前期复合物进行讨论. 在构型 **2** 中, 二氯卡宾分子片与甲醇分子片中主要作用为LP(C7)与σ*(C1—H5)之间的供-受电子作用, 虽然 LP(C7)与σ*(C1—H5)之间的能差较小, 有利于两者之间的相互作用, 但因 LP(C7)与σ*(C1—H5)的电子云是如图 4(c)所示的侧面 “重迭”, 因此LP(C7)→σ*(C1—H5)的电子转移对体系稳定化贡献较小($E^{(2)}$为 4 kJ·mol^{-1}). 生成中间体 **2** 时释能 8 kJ·mol^{-1}, 对后续反应的推动具有一定作用. 随着分子片 CCl_2 与 CH_3OH 的进一步靠近, C7 与 H5 之间的距离缩短为 $\mathbf{TS_{2\text{-}3}}$ 中的 0.1142 nm, C1—H5 键拉长为 0.1597 nm. $\mathbf{TS_{2\text{-}3}}$ 中的主要作用为LP(O2)与σ*(C1—C7)的供-受电子作用, $E^{(2)}$为 173 kJ·mol^{-1}(图 4(d)); 次要作用为σ(C1—C7)→σ*(C7—H5), 二级稳定化能 $E^{(2)}$为

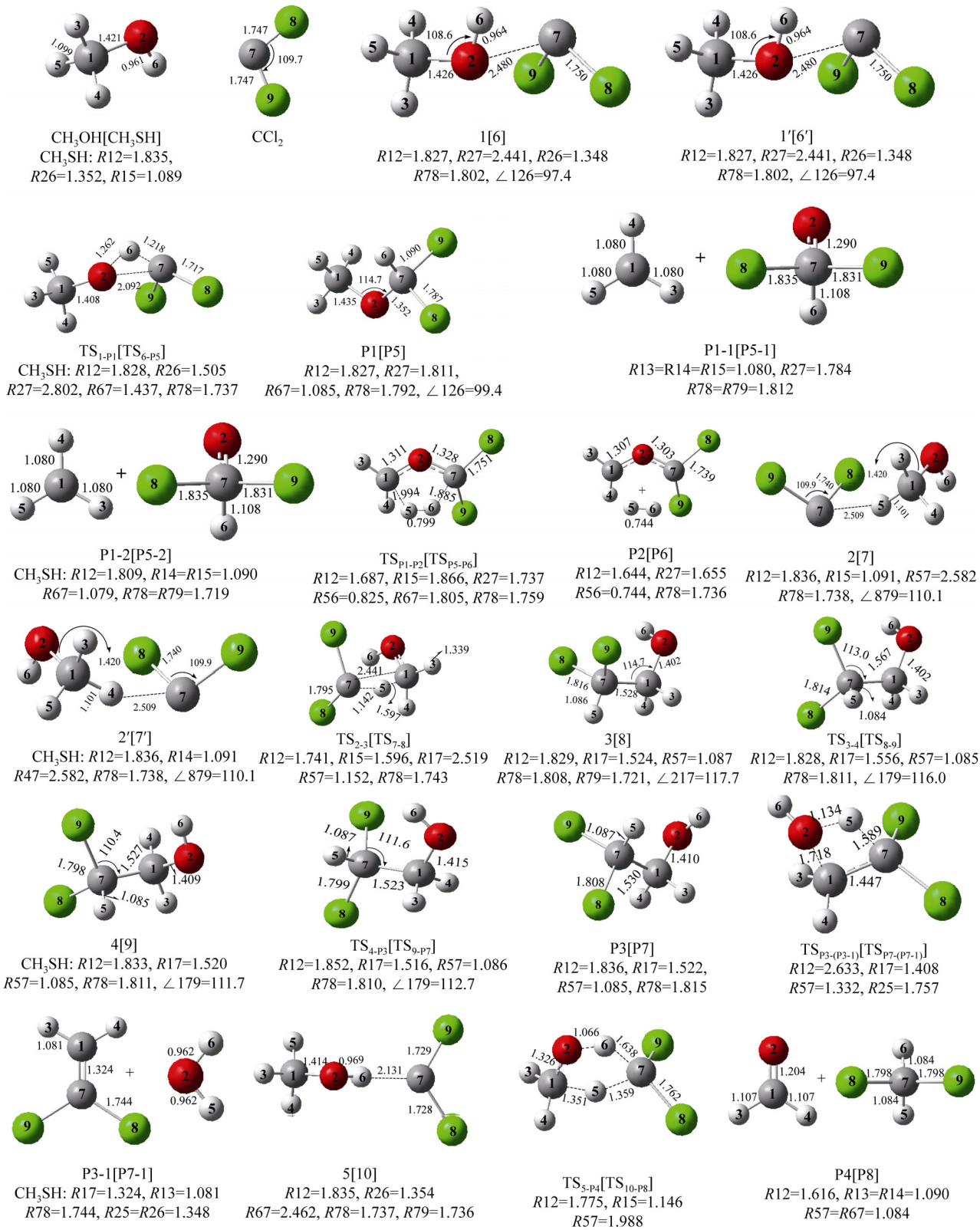

图 1 单重态 CCl_2 与 CH_3OH 及 CH_3SH 反应中各构型的示意图(键长：$\times10^{-1}$ nm，键角：°)

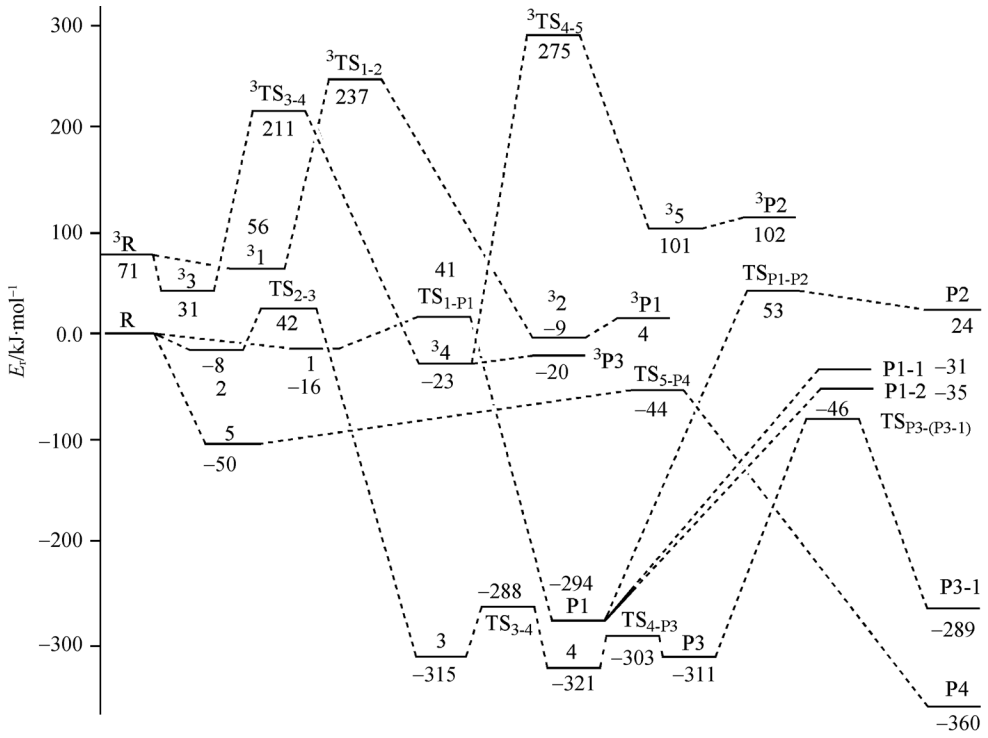

图 2　CCl_2 与 CH_3OH 反应的势能面图

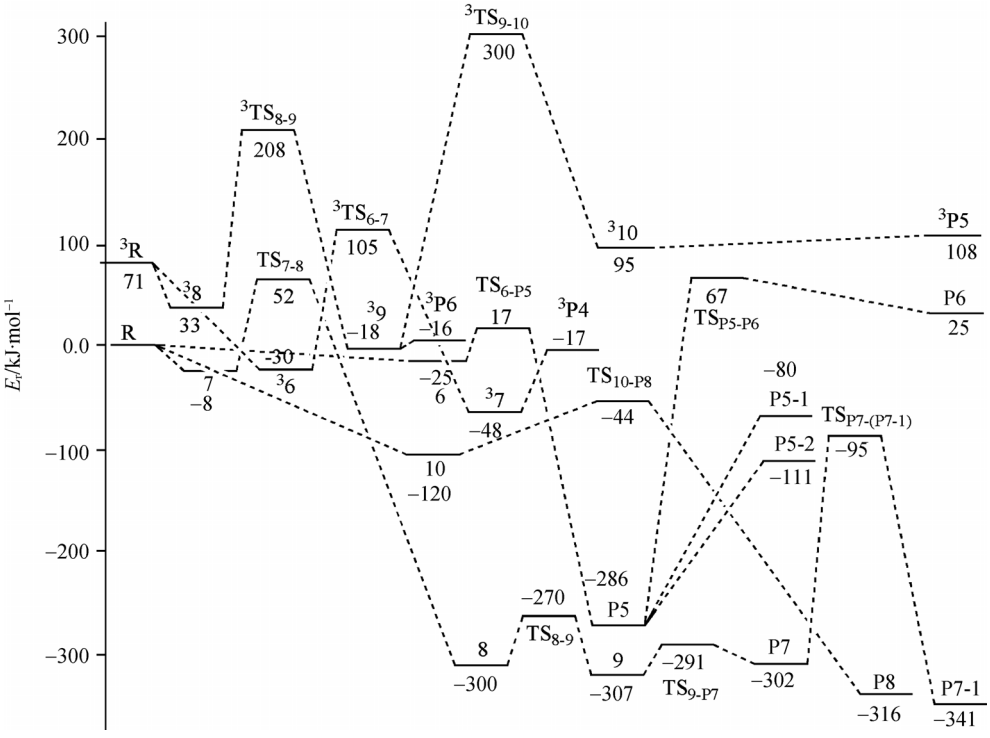

图 3　CCl_2 与 CH_3SH 反应的势能面图

表 1 CCl_2 与 CH_3OH 反应中各构型的相对能量(kJ·mol^{-1})

物种	B3LYP/6-311G(d, p)	CCSD(T)/6-311G(d,p)	物种	B3LYP/6-311G(d, p)	CCSD(T)/6-311G(d,p)
R	0	0	$TS_{4\text{-}P3}$	−288	−303
1	−19	−16	$TS_{P3\text{-}(P3\text{-}1)}$	−25	−46
2	−5	−8	$TS_{5\text{-}P4}$	6	−44
3	−299	−315	P1	−290	−294
4	−306	−321	P1-1	13	−31
5	−15	−50	P1-2	12	−35
$TS_{1\text{-}P1}$	29	41	P2	36	24
$TS_{P1\text{-}P2}$	54	53	P3	−295	−311
$TS_{2\text{-}3}$	40	42	P3-1	−251	−289
$TS_{3\text{-}4}$	−276	−288	P4	−292	−360

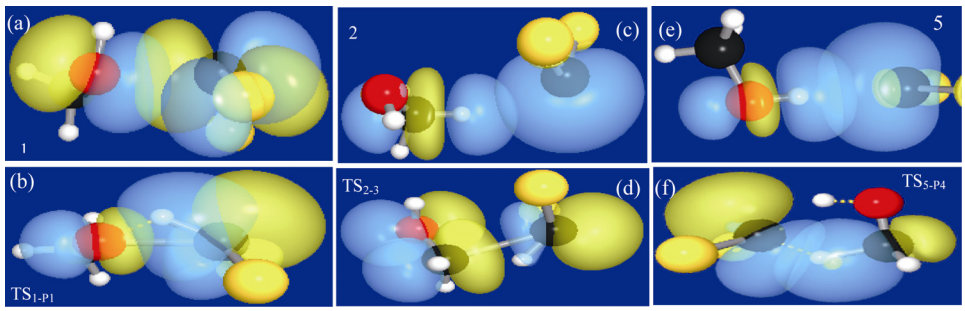

图 4 电子转移的 3D 图

172 kJ·mol^{-1}. 在此作用下, 二面角 D2179 由−39.6°变为−61.0°, C1－C7 及 C1－O2 键分别缩短和拉长为 0.1528 和 0.1402 nm, 至中间体 **3**, 完成了 1,7-H 的转移, 该步骤放出 315 kJ·mol^{-1} 的能量. CCl_2 与 CH_3OH 中 C－H 键插入反应的速控步骤为具有 50 kJ·mol^{-1} 势垒的过程 **2**→**$TS_{2\text{-}3}$**→**3**. 进一步发生二面角 D2179 从−61.0°(**3**)到−1.0°(**$TS_{3\text{-}4}$**)和 64.4°(**4**)的变化及 D6279 从−5.2°(**4**)→60.9°(**$TS_{4\text{-}P3}$**)→120.0°(**P3**)的变化, 构型 **3** 异构化为产物 **P3**, 至此, CCl_2 完成了与 CH_3OH 中 C－H 键的插入反应 I (2). 图 5(a)为过程 **2**→**$TS_{2\text{-}3}$**→**3** 的

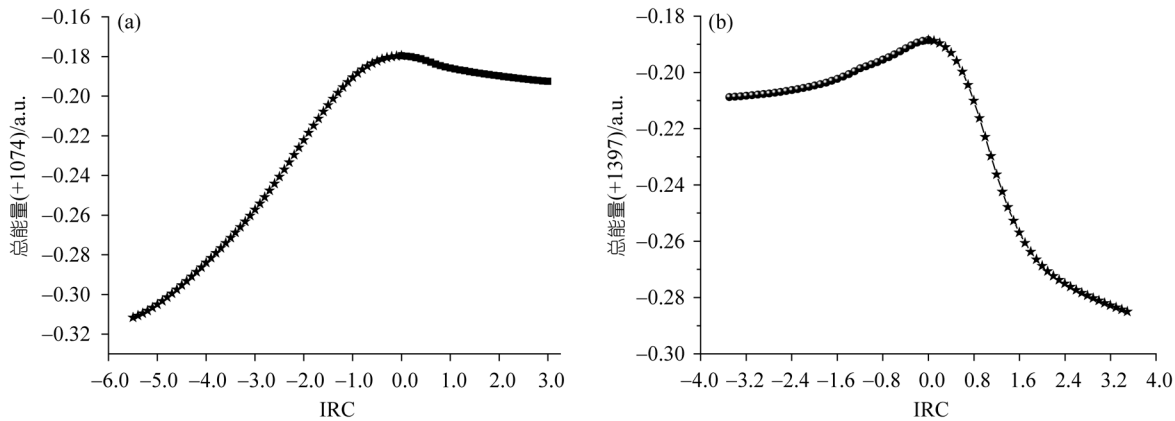

图 5 过程 2→$TS_{2\text{-}3}$→3(a)及 5→$TS_{5\text{-}P4}$→P4(b)的 IRC 图

IRC 图, 说明 **$TS_{2\text{-}3}$** 正确的连接着中间体 **2** 及 **3**.

从图 2 可以看出, 产物 **P3** 比 **P1** 的能量低约 17 kJ·mol^{-1}, 这可能是由于虽然在 **P3** 及 **P1** 构型中 O2 及C1 原子均为 sp^3 杂化, p 轨道参与σ成键成分基本相等, 但在 **P1** 及 **P3** 中, O 原子分别居于 **P1** 及 **P3** 分子的"中心"位及"端"位, 根据价层电子对互斥理论(VSEPR), **P1** 中 O 原子上未参与成键的两对孤电子对之间及与相邻基团之间具有较大的斥力, 相对来说, **P3** 中的斥力较小, 因而其较 **P1** 稳定, 能量较低.

另外, 产物 **P3** 可依途径 **P3**→**$TS_{P3\text{-}(P3\text{-}1)}$**→**P3-1** 发生分解消除反应, 生成产物 **P3-1**[H_2O+CH_2Cl_2], 虽然此过程中的过渡态 **$TS_{P3\text{-}(P3\text{-}1)}$**较反应物的能量低 46 kJ·mol^{-1}, 但其发生的能垒高达 265 kJ·mol^{-1}, 不利于后续反应的进行, 因此, **P3** 是反应Ⅰ(2)的主要产物.

从反应势垒上看, 与反应物相比, 生成 **P3** 的反应势垒比生成 **P1** 的反应势垒高 1 kJ·mol^{-1}, 与前驱物相比, 生成 **P3** 的反应比生成 **P1** 的反应势垒高 7 kJ·mol^{-1}, 但 **P3** 较 **P1** 稳定, 故生成 **P1** 及 **P3** 的反应I(1)及 I(2)是一对竞争反应.

(3) CCl_2 与 CH_3OH 的氢抽提反应[反应Ⅰ(3)]

对 CCl_2 与 CH_3OH 的 H 抽提反应进行了研究. 如图 1 所示, 首先是 CCl_2 进攻 CH_3OH 中的 H6 原子, 主要发生了 LP_1(C7)→σ*(H6—O2)的电子传递($E^{(2)}$为 33 kJ·mol^{-1})(图 4(e)), 形成了具有 C_s 对称性的前期复合物 **5**, 放出 50 kJ·mol^{-1} 的能量. 随后发生∠127 从 108.9°到 74.6°的变化, 形成了一具有五元环结构的过渡态 **$TS_{5\text{-}P4}$**, **$TS_{5\text{-}P4}$** 中存在着很强的σ(C1—H5)→LP_1*(C7)的电子传递作用(图 4(f)), $E^{(2)}$高达 523 kJ·mol^{-1}. 此步骤仅有 6 kJ·mol^{-1} 的能垒. 随后经过一强放热过程, 甲基氢(H5)和羟基氢(H6)被同时抽提, 生成产物 **P4**(CH_2O+CH_2Cl_2). 图 5(b)为过程 **5**→**$TS_{5\text{-}P4}$**→**P4** 的 IRC 图(限于篇幅, 其他过程的 IRC 图未列出).

在反应Ⅰ(1), Ⅰ(2)及Ⅰ(3)中, 分别历经 **R**→**1**→**$TS_{1\text{-}P1}$**→**P1**, **R**→**2**→**$TS_{2\text{-}3}$**→**3**, **R**→**5**→**$TS_{5\text{-}P4}$**→**P4**, CCl_2 分子片中 3 个原子的 NPA 电荷之和变化为 0.000→−0.091→−0.009→0.040, 0.000→−0.019→−0.400→−0.269 和 0.000→0.016→−0.256→−0.432, 说明CCl_2与CH_3OH中O—H及C—H键的插入反应均为一亲电-亲核过程, 这与Kollmar[21]和林启君等[8]分别对卡宾与烃及醚类化合物中C—H键插入为一亲电-亲核过程的结论一致, 也与CBr_2 与CH_3CHO中C_α—H插入反应的研究结果相符[10], 而其抽提氢的反应为亲核-亲电过程. 二氯卡宾C7 原子的杂化形式依次分别为 sp$^{1.37}$(CCl_2)→sp$^{1.43}$(**1**)→sp$^{2.04}$(**$TS_{1\text{-}P1}$**)→sp$^{2.63}$(**P1**), sp$^{1.37}$(CCl_2)→sp$^{1.42}$(**2**)→ sp$^{1.72}$(**$TS_{2\text{-}3}$**)→ sp$^{2.72}$(**3**)和 sp$^{1.37}$(CCl_2)→sp$^{1.48}$(**5**)→sp$^{1.86}$(**$TS_{5\text{-}P4}$**)→sp$^{2.66}$(**P4**), 至产物 **P1,** 中间体 **3** 及抽提氢产物 **P4**, 卡宾 C7 原子基本完成了从近似 sp^2 杂化到 sp^3 杂化的转变, 这一点也通过优化图 1 得到了证实.

对单重态 CCl_2 与甲硫醇 CH_3SH 的插入及抽提氢反应进行了研究. 由图 1 及图 3 可以看出, 和 CCl_2 与 CH_3OH 的反应相似, 单重态 CCl_2 与 CH_3SH 的主反应通道也有三条, 分别是生成产物 **P5**(CH_3SCHCl_2) [反应Ⅱ(1): 插入 S—H 键], **P7**(Cl_2HCCH_2SH)[反应Ⅱ(2): 插入 C—H 键]和 **P8**(CH_2S+CH_2Cl_2)[反应Ⅱ(3): 抽提H]的反应. 其中 CCl_2 与 S—H 及 O—H 键的插入都经两步完成. 首先, S 原子和卡宾 C7 原子间以单向的σ→p 弱配位作用相结合, 甲硫醇中 S 上的电子流向二氯卡宾中的空 p 轨道, 形成中间体 **6**, 无能垒的放热 25 kJ·mol^{-1}; 然后经过环状过渡态 **$TS_{6\text{-}P5}$** 生成产物 **P5**. 该途径中 CCl_2 分子片的 NPA 电荷之和变化为 0.000(CCl_2) →−0.369(**6**)→−0.082(**$TS_{6\text{-}P5}$**)→−0.391(**P5**). CCl_2 与 CH_3SH 中 C—H 键的插入反应也为一个三中间体三过渡态过程. 该过程主要是 1,7-H 的转移和 C1—C7 键的形成过程, 同时也伴随着二面角 D2179 和 D6279 的变化, 最后生产物 **P7**. 此过程中 CCl_2 分子片中 3 个原子的 NPA 电荷变化为 0.000(CCl_2)→−0.004(**7**)→−0.283(**$TS_{7\text{-}8}$**)→−0.239(**8**). 以上分析表明, 反应Ⅱ(1)及Ⅱ(2)也具有亲电-亲核的反应特征. 不同的是在构型 **1** 及 **6** 中, CCl_2 分子片的 NPA 电荷布居相差较大(相差 0.278), 构型 **6** 中 CCl_2 分子片具有更高的负电荷, 这可能是因为 S 原子较 O 原子电负性较弱而利于电子向卡宾空 p 轨道流入的缘故. 相对来说, CCl_2 与 CH_3SH 之间的抽提氢反应Ⅱ(3)较其插入反应拥有更低能量的初始中间体 **10**、能垒过渡态 **$TS_{10\text{-}P8}$** 及抽提产物 **P8**, 因此抽提氢反应Ⅱ(3)较插入反应Ⅱ(1)及Ⅱ(2)更容易发生. 反应Ⅱ(3)过程中的 NPA 电荷计算表明, CCl_2 与 CH_3SH 之间的抽提氢反应具有

亲核-亲电的反应特点.

2.1.2 反应通道入口处构型的电子密度拓扑分析

根据Bader等[22,23]提出的电子密度拓扑分析理论, 一个分子中电子密度分布的拓扑性质取决于电子密度的梯度矢量场$\nabla\rho(\boldsymbol{r})$和Laplacian 量$\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$. 一般来说, 键鞍点处电子密度$\rho(\boldsymbol{r}_c)$的大小与化学键的强弱有关, $\rho(\boldsymbol{r}_c)$越大, 说明该化学键的强度越大; 反之, 如果$\rho(\boldsymbol{r}_c)$越小, 说明该化学键的强度越小. 键鞍点处的Laplacian 量$\nabla^2\rho(\boldsymbol{r}_c)$反映了化学键的性质, 若$\nabla^2\rho(\boldsymbol{r}_c)<0$, $\boldsymbol{r}_c$点的电荷浓集, 并且该值越负, 化学键的共价性越强; $\nabla^2\rho(\boldsymbol{r}_c)>0$, $\boldsymbol{r}_c$点的电荷发散, 并且该值越正, 化学键的离子性越强. 椭圆度($\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2-1$)可用来描述化学键的$\pi$特性, ε越大说明化学键的π性越强, $\varepsilon\to0$ 说明化学键是典型的σ 键.

体系的化学键结构可用体系电子密度分布拓扑性质的分子图进行直观体现. CCl_2 与 CH_3SH 及 CH_3OH 插入反应入口处各构型具有相似的分子图, 限于篇幅, 图 6 只给出了 CCl_2 与 CH_3SH 反应中部分构型的分子图(键中的圆点表示临界点). 从图可以看出, 分子图中存在着两类临界点: (3, +1)环鞍点[RCP]和(3, −1)键鞍点[BCP], 前者的存在表示在体系中有环状结构, 后者则表明两原子之间有成键作用. 表 2 列出了单重态 CCl_2 与 CH_3OH 反应通道入口处构型部分键键鞍点处的电子密度 $\rho(\boldsymbol{r}_c)$和拉普拉斯量$\nabla^2\rho(\boldsymbol{r}_c)$的计算结果. 可以看出, 在反应物 CH_3OH 中, 被插入的 O2—H6 及 C1—H5 键的成键临界点(BCP)电荷密度分别为 0.370 和 0.276, 而在构型 **1** 及 **2** 中, O2—H6 及 C1—H5 键的成键临界点(BCP)电荷密度分别减小为 0.367 和 0.275, O2—C7 和 C7—H5 键的成键临界点(BCP)电荷密度分别为 0.026 和 0.010, 表明从反应物到中间体 **1** 及 **2**, O2—H6 及 C1—H5 键减弱, 而 O2 与 C7 及 C7 与 H5 间已存在相互作用. 在 $\mathbf{TS_{1\text{-}P1}}$ 及 $\mathbf{TS_{2\text{-}3}}$ 中, O2—H6 及 C1—H5 键成键临界点电荷密度分别进一步减小为 0.157 和 0.086, 而 C7—H5 键成键临界点电荷密度进一步增大为 0.233. 至产物 **P1** 及中间体 **3** 中, O2—H6 和 C1—H5 键完全断裂而形成了 O2—C7(BCP: 0.307)和 C7—H5 键 (BCP: 0.291). 反应入口处构型中部分成键临界点电荷密度的变化情况, 和图 1 中相关构型对应键长的变化相互佐证.

表 2 中拉普拉斯量$\nabla^2\rho(\boldsymbol{r}_c)$的计算值表明, 构型 **1** 中的 O2—C7 键, $\mathbf{TS_{1\text{-}P1}}$ 中的 O2—H6 键, **2** 中 C7—H5 键, **5** 及 $\mathbf{TS_{5\text{-}P4}}$ 中的 H6—C7 键的离子键居于主要地位, 而其他键中的主要作用是共价作用. 在 $\mathbf{R\to1\to TS_{1\text{-}P1}}$, $\mathbf{R\to2\to TS_{2\text{-}3}}$ 和 $\mathbf{R\to5\to\ TS_{5\text{-}P4}}$ 过程中, O2—H6, C1—H5 和 H6—C7 键 BCP 处$\nabla^2\rho(\boldsymbol{r}_c)$值的符号由负到正和

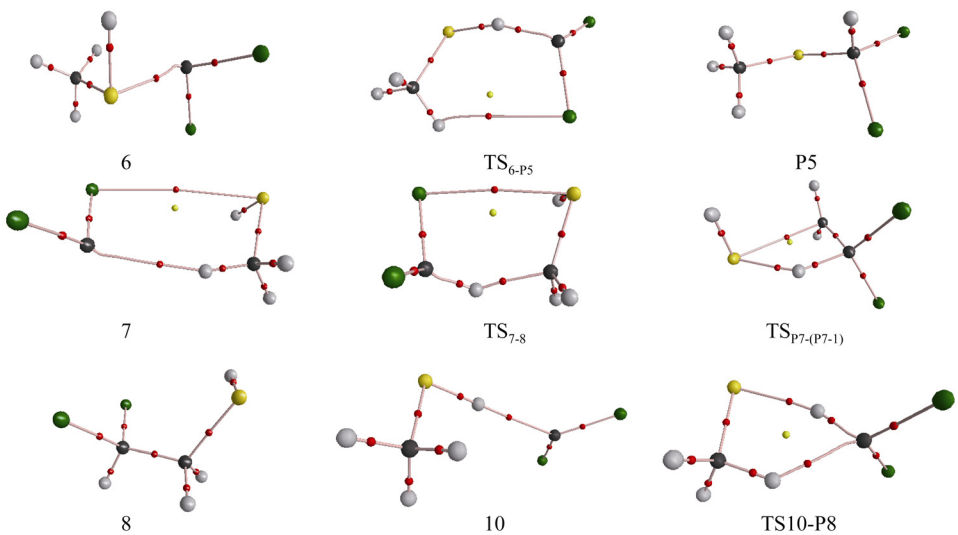

图 6 CCl_2 与 CH_3SH 反应通道中部分构型的分子图

表 2　CCl_2 与 CH_3OH 反应入口处主要化学键键鞍点处电子密度拓扑性质

键	CH_3OH			1			$TS_{1\text{-}P1}$			P1		
	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	ε	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	ε	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	ε	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	ε
O2—C7	–	–	–	0.026	0.079	0.337	—	—	—	0.307	–0.662	0.087
O2—H6	0.370	-2.478	0.029	0.367	-2.530	0.023	0.157	0.018	0.198	—	—	—
C7—H6	–	–	–	–	–	–	0.194	–0.407	0.091	0.294	–1.047	0.010
键		CH_3OH			2			$TS_{2\text{-}3}$			3	
C1—C7	–	–	–	–	–	–	—	—	—	0.251	–0.589	0.044
C1—H5	0.276	-0.927	0.043	0.275	-0.916	0.042	0.086	0.002	0.092	—	—	—
C7—H5	–	–	–	0.010	0.027	0.077	0.233	-0.626	0.097	0.291	–1.032	0.013
键		CH_3OH			5			$TS_{5\text{-}P4}$			P4	
C1—H5	0.276	–0.927	0.043	0.275	–0.917	0.042	0.140	–0.184	0.008	—	—	—
O2—H6	0.370	–2.478	0.029	0.361	–2.461	0.027	0.262	–1.218	0.030	—	—	—
H5—C7	–	–	–	–	–	–	0.146	–0.191	0.032	0.292	–1.104	0.013
H6—C7	–	–	–	0.023	0.061	0.000	0.077	0.028	0.045	0.292	–1.104	0.013

由正到负的改变标明, 随着反应进行, O2—H6, C1—H5 和 H6—C7 化学键的键型分别由共价型向离子型和由离子型向共价型发生了转变. 计算得到的反应椭圆度$\varepsilon\to0$, 表明这些键是典型的σ 键.

同时, 我们计算了 CCl_2 与 CH_3SH 反应入口处各构型主要键的电子密度拓扑性质, 其变化规律和 CCl_2 与 CH_3OH 的变化规律一致, 进一步对应了 CCl_2 与 CH_3SH 及 CH_3OH 反应机理的相似性, 限于篇幅的原因, 我们没有列出具体的计算结果.

2.2　三重态势能面

对三重态 CCl_2 与 CH_3OH 及 CH_3SH 的反应进行了计算, 优化构型及势能面如图 7 和图 2 及图 3 所示.

从图可以看出, 过渡态 ^{3}**TS$_{1\text{-}2}$**, ^{3}**TS$_{3\text{-}4}$** 及 ^{3}**TS$_{8\text{-}9}$** 比各自的反应物能量高出 137 kJ·mol^{-1} 以上, 因此, 和单重态势能面相比, 三重态 CCl_2 与 CH_3OH 的反应及与 CH_3SH 中生成 ^{3}**P5** 和 ^{3}**P6** 的反应不占优势. 相对来说, 三重态 CCl_2 与 CH_3SH 反应过渡态 ^{3}**TS$_{6\text{-}7}$** 则具有较低的能量(比反应物仅高出 34 kJ·mol^{-1}), 其反应势垒也较低(135 kJ·mol^{-1}), 因此, 在三重态势能面中, 相对来说, 生成 ^{3}**P4** 的反应容易发生. 在 ^{3}**6** 中, 主要存在着 S2 原子的两对孤对电子 LP_1(S2)及 LP_2(S2)向 σ*(H6—C7)较弱的电子转移, 稳定化能 $E^{(2)}$分别为 1 和 5 kJ·mol^{-1}.

近年来, 反应体系势能面间 “系间串越”现象的理论研究引起了人们的广泛关注[24,25]. 从图 2 及图 3 可以看出, CCl_2 与CH_3OH及CH_3SH各自反应的单、三重态势能面之间并没有发生明显的交叉现象, 因此, CCl_2+CH_3OH及CCl_2+CH_3SH体系中单、三重态势能面间发生交叉的可能性不大.

3　结论

运用 B3LYP, CCSD(T), NBO 及 AIM 理论中的电子密度拓扑分析方法对单、三重态 CCl_2 与 CH_3OH 及 CH_3SH 中 M—H(M=O, S)和 C－H 键的插入及其抽提氢反应进行了研究, 得到了生成 **P1**[反应Ⅰ(1)], **P3**[反应Ⅰ(2)], **P5**[反应Ⅱ(1)]和 **P7**[反应Ⅱ(2)]的四条插入主反应通道和两条抽提氢反应通道[生成 **P4**, 反应Ⅰ(3); 生成 **P8**, 反应Ⅱ(3)]. 单、三重态势能面间不存“系间串越”现象, 反应路径上部分构型的电子密度拓扑性质进一步证实了反应路径的可靠性.

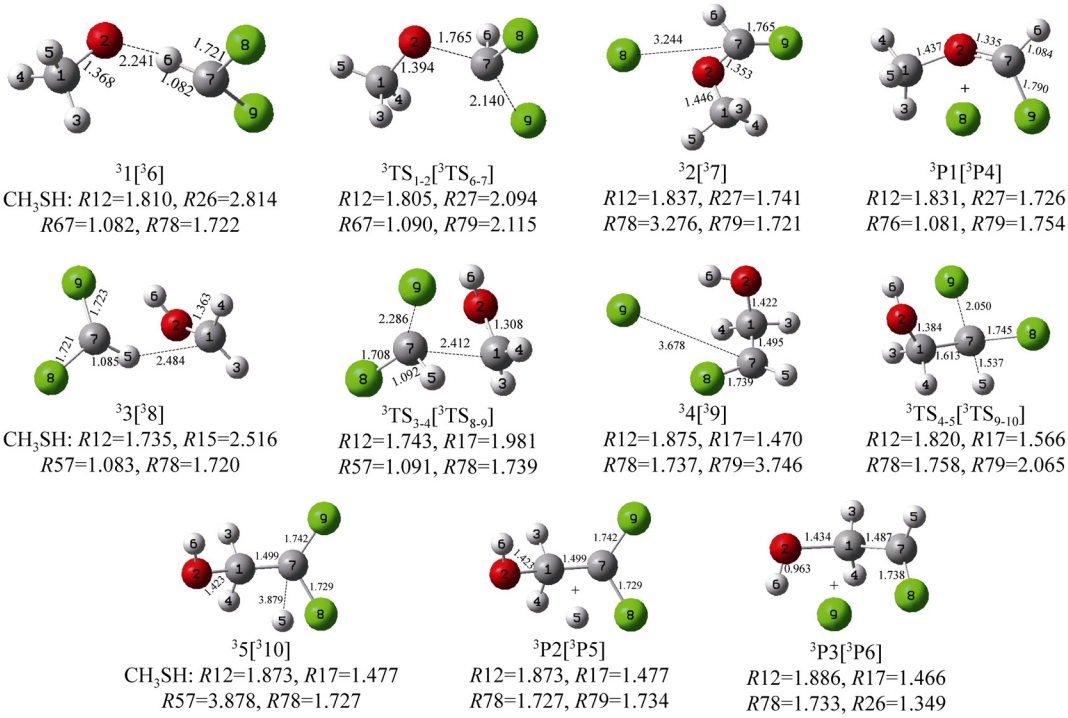

图 7 三重态 CCl_2 与 CH_3OH 及 CH_3SH 反应的构型优化示意图(键长：$\times10^{-1}$ nm，键角：°)

参考文献

1 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]

2 Seyferth D, Burlitch J M, Minasz R J, Mui J Y P, Simmons H D, Treiber A J H, Dowd S R. 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[DOI]

3 李志锋, 吕玲玲, 康敬万. CCl_2 与 CH_2O 插入反应机理及热力学与动力学特性的理论研究. 化学学报, 2007, 65(11): 1019—1026

4 Seyferth D, Darragh K V. Halomethyl-metal compounds. XXXI. Phenyl(fluorodichloromethyl)mercury. A useful source of fluoro-chlorocarbene. J Org Chem, 1970, 35(5): 1297—1302[DOI]

5 Sosa C, Schlegel H B. Carbene and silylene insertion reactions. *Ab initio* calculations on the effects of fluorine substitution. J Am Chem Soc, 1984,106(20): 5847—5852[DOI]

6 Gano D R, Gordon M S, Boatz J A. *Ab initio* study of some methylene and silylene insertion reactions. J Am Chem Soc, 1991, 113(18): 6711—6718[DOI]

7 Bach R D, Su M D, Aldabbagh E, Andres J L, Schlegel B. 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]

8 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

9 李志锋, 吕玲玲, 康敬万, 卢小泉. 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

10 李志锋, 杨声, 吕玲玲, 等. 二溴卡宾乙醛 C—H 键插入反应的密度泛函理论计算. 科学通报, 2008, 53(1): 74—82

11 Brinker U H, Lin G, Xu L, Smith W B, Mieusset J L. Dihalocarbene insertion reactions into C－H bonds of compounds containing

small rings: mechanisms and regio- and stereoselectivities. J Org Chem, 2007, 72(22): 8434—51[DOI]
12 Yao K, Geng Z Y, Wang Y C, Jia B L. Insertion of singlet alkylidenecarbenes into O—H bond of water: A theoretical prediction. J Mol Struct (Theochem), 2007, 821(1-3): 106—115
13 Fang R, Geng Z, Y, Wang Y C, Zhao C Y, Yang L Z, Zhang X H. Theoretical study of the insertion reaction of CH_3O—H by singlet alkylidenecarbenes. Chem Phys Lett, 2005, 414(1-3): 174—179[DOI]
14 耿志远, 姚琨, 王永成, 放冉, 张兴辉, 贾宝丽. 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
15 Pearson J K, Boyd R J. Density functional theory study of the reaction mechanism and energetics of the reduction of hydrogen peroxide by ebselen, ebselen diselenide, and ebselen selenol. J Phys Chem A, 2007, 111(16): 3152—3160[DOI]
16 Wojtulewski S, Grabowski S J. Blue-shifting C—H···Y intramolecular hydrogen bonds－DFT and AIM analysis. Chem Phys, 2005, 309(2): 183—188[DOI]
17 Li X Y, Fan H M, Meng L P, Zeng Y L, Zheng S J. Theoretical investigation on stability and isomerizations of CH_3SO isomers. J Phys Chem A, 2007, 111(12): 2343—2350[DOI]
18 Zeng Y L, Meng L P, Li X Y, Zheng S J. Topological characteristics of electron density distribution in SSXY-XSSY(X or Y=F, Cl, Br, I) isomerization reactions. J Phys Chem A, 2007, 111(37): 9093—9101[DOI]
19 Benson S W. Pyrolysis of dimethyl ether. J Chem Phys, 1956, 25(1): 27—31[DOI]
20 Francisco J S, Nash J J. Unimolecular decomposition pathways of dimethyl ether: an ab initio study. J Phys Chem A, 1998, 102(1): 236—241[DOI]
21 Kollmar H. Insertion reaction of a nucleophilic carbene. A molecular orbital theoretical study. J Am Chem Soc, 1978, 100(9): 2660—2664[DOI]
22 Bader R F W. Atom in Molecules—— A Quantum Theory, Oxford: Oxford University Press, 1990
23 Bader R F W. A quantum theory of molecular structure and its applications. Chem Rev, 1991, 91(5): 893—928[DOI]
24 Li T H, Wang C M, Liu X Y, Xie X G. A theoretical study on the gas phase reaction of La^+ with CS_2. J Mol Struct (Theochem), 2008, 861(1-3): 142—146
25 Wang Y C, Chen D P, Geng Z Y, Zhang J H. Theoretical study of activation Fe—O bond of FeO^+ by CO in the gas phase. J Mol Struct (Theochem), 2008, 858(1-3): 26—30