

几个 P - ylide 反应机理的量子拓扑研究*

曾艳丽, 郑世钧**, 孟令鹏

(河北师范大学计算量子化学研究所, 石家庄 050091)

摘要: 采用 MP2(FC)/6 - 311 ++ G(d,p) 对磷叶立德和类磷叶立德自由基反应机理进行了探讨。优化了中间体、过渡态和产物的几何构型, 并采用内禀反应坐标法进行追踪。侧重从量子拓扑学的角度, 对反应过程中各点进行电子密度拓扑分析, 讨论了反应过程中化学键的断裂、生成和化学键的变化规律。上述两个反应都经历三员环过渡态, 找到了这类反应的能量过渡态和结构过渡态。

关键词: 磷叶立德; 类磷叶立德自由基; 结构过渡态; 能量过渡态

中图分类号: O641 **文献标识码:** A

1 前言

CH_2PH_3 、 $\text{CHPH}_3(\cdot)$ 分别被称为磷叶立德(ylide)和类磷叶立德自由基, 它们分别是反应(I)、反应(II)的中间体。磷叶立德作为一类重要的有机反应中间体, 在有机化学的理论和应用上有重要价值, 与其反应性能密切相关的叶立德热力学稳定性以及 C - P 键属性的研究始终受到高度重视^[1,2], 这两个反应的动力学过程曾有文献报导^[3,4]。两个反应都是先形成一个中间体, 再经过一个过渡态, 最终到达产物。



在本文中, 侧重讨论从中间体、过渡态到产物这一段历程, 优化了中间体、过渡态、产物的构型。从过渡态出发, 分别向中间体、产物方进行 IRC 跟踪, 确定其反应机理, 并对反应过程中的各点进行电子密度拓扑分析, 讨论反应过程中化学键的变化情况, 以期对这类反应有更深入的研究。

2 计算方法

采用 MP2(FC)/6 - 311 ++ G(d,p) 对反应(I)、反应(II)中间体、过渡态和产物的构型进行优化。在 MP2(FC)/6 - 311 ++ G(d,p) 水平上利用内禀反应坐标法对反应途径追踪^[5], 并用它来判断反应的协同性和分步性, 单点计算采用 B3LYP/6 - 311 ++ G(d,p)。上述计算均采用 Gaussian - 94 完成, 利用 Gaussian - 94 程序^[6]及我们自行编制的电子密度拓扑分析程序 GTA - 91^[7]对反应过程中的若干点进行电子密度拓扑分析。

* 河北省自然科学基金资助课题。

** 通讯联系人, 电话: (0311)3834262 - 63208, Email: zhengsj@hebtu.edu.cn

收稿日期: 2000 - 05 - 29; 修回日期: 2000 - 09 - 29。

3 计算结果与讨论

采用 MP2(FC)/6-311++G** 优化了中间体、过渡态、产物的构型,如图 1 所示。发现反应(I)中过渡态(TS-1)构型与文献^[3]报道的有所差异,文献给出的是 C_1 、 P_2 、 H_3 形成三员环结构,我们优化得到的过渡态 C_1 、 P_2 、 H_3 并没有形成三员环结构,中间体(IM-1)、产物(P-1)的几何构型具有 C_s 对称性;反应(II)中过渡态构型与文献中报道的基本相同,中间体(IM-2)的几何构型为 C_1 对称性、产物(P-2)的几何构型为 C_s 对称性。TS-1、TS-2 为 C_1 对称性。

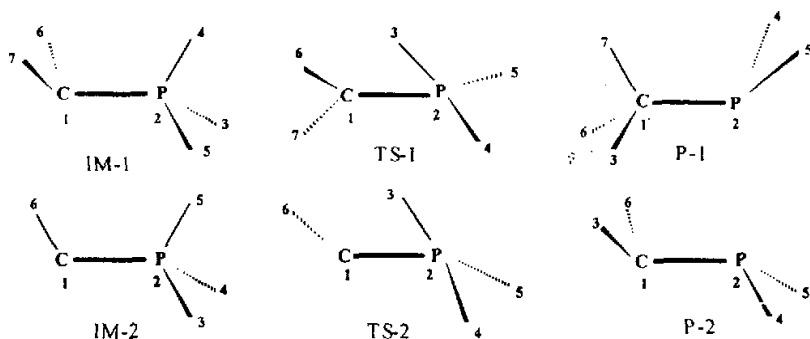


图1 反应 I、II 中间体、过渡态、产物的构型

Fig.1 Geometries of the reactants, the transition states and the products in reactions I and II

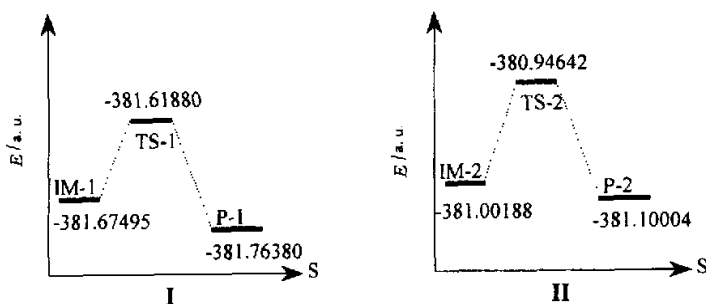


图2 反应 I、II 中间体、过渡态、产物势能面

Fig.2 Potential energy curves on the IRC paths of the reactions

对优化得到的过渡态进行振动分析,分别有一个虚频,为 -1005.31 和 -1517.99 cm^{-1} , 从而证明确实是过渡态,其构型参数见表 1。从 TS-1、TS-2 出发,分别向前、向后进行 IRC 追踪。对反应(I)和(II),过渡态都和中间体、产物相连接,说明计算得到的过渡态是正确的。对两个反应,从中间体,到过渡态、产物,都只有 P_2-H_3 键的断裂和 C_1-H_3 键的生成,其它的化学键均未发生断裂。在两个反应的 P_2-H_3 的断裂和 C_1-H_3 的生成过程中,都有 $C_1-P_2-H_3$ 三员环生成。

表1 过渡态构型参数键长/ \AA ,键角/ $^\circ$
Table 1 Geometry parameters of the transition states

TS-1	TS-1	TS-2	TS-2
$R(21) = 1.7338$	$A(521) = 110.8427$	$R(21) = 1.7421$	$A(321) = 62.0534$
$R(32) = 1.4847$	$A(612) = 113.5589$	$R(32) = 1.4584$	$A(421) = 110.1900$
$R(42) = 1.4450$	$A(712) = 127.3475$	$R(42) = 1.3918$	$A(521) = 134.5846$
$R(52) = 1.3985$	$D(4213) = 163.7003$	$R(52) = 1.4347$	$A(612) = 108.9932$
$R(61) = 1.0825$	$D(5213) = -85.1386$	$R(61) = 1.0991$	$D(4213) = 95.6166$
$R(71) = 1.0883$	$D(6123) = -54.1644$		$D(5213) = -134.5261$
$A(321) = 65.4625$	$D(7123) = 139.5790$		$D(6123) = 78.7302$
$A(421) = 119.9507$			

Note: R denotes bond length, A bond angle, and D dihedral angle.

值得注意的是,从IRC计算结果表明:在反应(I)、(II)中虽然只有 H_3 发生迁移、 P_2-H_3 键的断裂及 C_1-H_3 键生成,但两个反应中涉及到了C-P键的旋转。P-ylide(IM-1)和类P-ylide自由基(IM-2)的C-P键虽然有 π 键特征,转动势垒却很小。对反应(II),IRC计算结果表明,由于C-P键的旋转,使IM-2中 C_1 、 P_2 、 H_5 、 H_6 接近于共平面,而不是文献^[4]中认为的 C_1 、 P_2 、 H_3 、 H_6 接近于共平面的构型。

4 反应过程的电子密度拓扑分析

对反应(I)、(II)中的各点进行电子密度拓扑分析,结果分别列于表2、表3。根据Bader等人提出的分子中原子的电子密度拓扑分析理论,一个分子的电子密度分布的拓扑性质取决于电荷密度的梯度矢量场 $\nabla\rho(r)$ 和Laplacian量 $\nabla^2\rho(r_c)$ 。一般来讲, $\rho(r_c)$ 越大,该化学键的强度越强。电荷密度的Laplacian量 $\nabla^2\rho$ 是 $\rho(r_c)$ 的二阶导数,并且有 $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$,此处 λ_i 为键鞍点处电荷密度的Hessian矩阵本征值。如果Hessian矩阵的三个本征值为一正两负,记作(3,-1)关键点,称为键鞍点(BCP),表明两原子间成键。如果相邻的两个原子之间存在着成键作用,那么一定有一条从键鞍点出发连接两原子的键径存在。如果三个本征值为两正一负,记作(3,+1)关键点,称为环鞍点(RCP),它的存在有利于体系中形成环状结构^[8]。从表2可以看到,从反应物R-1到过渡态TS-1, P_2-H_3 键未发生断裂、 C_1-H_3 键未生成,在反应通过TS-1后,到达 $S = +0.59$ 时,出现了一个环鞍点,即出现一个 Δ 型的过渡结构,从 $S = +0.6$,环鞍点消失, P_2-H_3 键断裂、 C_1-H_3 键开始生成,直到产物P-1。从表3可以看到,从反应物R-2到过渡态TS-2, P_2-H_3 键也未断裂、 C_1-H_3 键未生成,在反应通过TS-2后,到达 $S = +0.4$ 时,出现了一个环鞍点,出现一个 Δ 型的过渡结构,在此点之后,环鞍点消失, P_2-H_3 键断裂、 C_1-H_3 键开始生成,直到产物P-2。定义两个反应过程的出现 Δ 型的过渡结构的点为“结构过渡态”(STS)。为便于比较,我们称传统意义上的过渡态为“能量过渡态”(ETS),能量过渡态(ETS)与本文提到的“结构过渡态”(STS)并不总是重合于一点。对于反应(I),文献^[3]中给出的过渡态构型含有 $C_1-P_2-H_3$ Δ 型三员环。由本文的研究可知,反应(I)中的能量过渡态并不具有 Δ 型结构,而结构过渡态具有三员环结构。所以文献^[3]所认为的能量过渡态构型是不正确的。

表 2 反应(1)中反应途径上各种构型关键点的拓扑性质
Table 2 Topological character at the critical points on IRC in reaction I

S	ρ	Eigen. of the Hessian Matrix			$\nabla^2 \rho$	ϵ
		λ_1	λ_2	λ_3		
C₁-P₂ bond						
-3.6	0.1915	-0.2738	-0.1848	0.6188	0.1602	0.4848
-3.0	0.1931	-0.2789	-0.1857	0.6586	0.1939	0.5020
-2.0	0.1901	-0.2690	-0.1812	0.6215	0.1712	0.4843
-1.0	0.1828	-0.2507	-0.1851	0.5820	0.1461	0.3543
+0.0	0.1735	-0.2216	-0.1971	0.5739	0.1552	0.1243
+0.3	0.1712	-0.2130	-0.2014	0.5856	0.1712	0.0577
+0.4	0.1711	-0.2137	-0.2024	0.5876	0.1715	0.0556
+0.5	0.1700	-0.2087	-0.2036	0.5908	0.1785	0.0248
+0.59	0.1698	-0.2082	-0.2044	0.5946	0.1820	0.0185
+0.6	0.1694	-0.2074	-0.2041	0.5922	0.1807	0.0158
+0.7	0.1690	-0.2075	-0.2034	0.5928	0.1819	0.0199
+0.8	0.1685	-0.2083	-0.2021	0.5924	0.1820	0.0309
+1.0	0.1678	-0.2105	-0.1998	0.5884	0.1781	0.0534
+2.0	0.1667	-0.2228	-0.1974	0.5231	0.1029	0.1285
+3.0	0.1600	-0.2107	-0.1839	0.3871	-0.0075	0.1461
+4.0	0.1511	-0.1878	-0.1670	0.2436	-0.1113	0.1241
+4.3	0.1512	-0.1879	-0.1671	0.2445	-0.1105	0.1243
P₂-H₃ bond						
-3.6	0.1714	-0.2682	-0.2576	0.5043	-0.0215	0.0412
-3.0	0.1715	-0.2683	-0.2574	0.5123	-0.0314	0.0424
-2.0	0.1711	-0.2598	-0.2526	0.4889	-0.0236	0.0286
-1.0	0.1621	-0.2232	-0.2023	0.2795	-0.1460	0.1033
+0.0	0.1377	-0.1933	-0.1491	0.0981	-0.2443	0.2963
+0.3	0.1249	-0.1781	-0.1076	0.1183	-0.1674	0.6558
+0.4	0.1218	-0.1741	-0.1043	0.1221	-0.1563	0.6688
+0.5	0.1170	-0.1664	-0.0615	0.1245	-0.1034	1.7040
+0.59	0.1151	-0.1633	-0.0422	0.1240	-0.0815	2.8730
C₁-H₃ bond						
+0.59	0.1153	-0.1957	-0.0399	0.2616	0.0261	3.9080
+0.6	0.1186	-0.2067	-0.0653	0.2775	0.0054	2.1640
+0.7	0.1257	-0.2279	-0.1043	0.2986	-0.0336	1.1850
+0.8	0.1341	-0.2513	-0.1398	0.3168	-0.0743	0.7972
+1.0	0.1538	-0.3063	-0.2115	0.3578	-0.1650	0.4478
+2.0	0.2624	-0.6536	-0.6078	0.4634	-0.7981	0.0754
+3.0	0.2764	-0.7046	-0.6910	0.4612	-0.9596	0.0196
+4.0	0.2784	-0.7135	-0.7073	0.4612	-0.9596	0.0087
+4.3	0.2789	-0.7155	-0.7094	0.4611	-0.9638	0.0086
Ring points						
+0.59	0.1139	-0.1717	0.0182	0.1696	0.1139	

表3 反应(II)中反应途径上各种构型关键点的拓扑性质
Table 3 Topological character at the critical points on IRC in reaction II

S	ρ	Eigen. of the Hessian Matrix			$\nabla^2 \rho$	ϵ
		λ_1	λ_2	λ_3		
C₁-P₂ bond						
-3.15	0.1831	-0.2146	-0.1996	0.3508	-0.0634	0.0751
-2.5	0.1828	-0.2165	-0.1973	0.3279	-0.0859	0.0974
-2.0	0.1807	-0.2147	-0.1898	0.2945	-0.1100	0.1312
-1.0	0.1770	-0.2039	-0.1807	0.2376	-0.1470	0.1286
+0.0	0.1751	-0.1968	-0.1837	0.2769	-0.1036	0.0716
+0.3	0.1744	-0.2008	-0.1789	0.3166	-0.0631	0.1221
+0.4	0.1744	-0.2023	-0.1779	0.3265	-0.0537	0.1371
+0.5	0.1745	-0.2039	-0.1771	0.3355	-0.0455	0.1512
+0.6	0.1745	-0.2056	-0.1766	0.3442	-0.0380	0.1643
+0.7	0.1747	-0.2075	-0.1763	0.3524	-0.0314	0.1765
+0.8	0.1748	-0.2093	-0.1765	0.3659	-0.0199	0.1854
+1.0	0.1753	-0.2146	-0.1777	0.3788	-0.0135	0.2076
+2.0	0.1773	-0.2425	-0.1881	0.4847	0.0540	0.2893
+3.0	0.1739	-0.2466	-0.1899	0.5262	0.0897	0.2988
+4.0	0.1651	-0.2265	-0.1812	0.4709	0.0631	0.2501
+4.43	0.1620	-0.2189	-0.1764	0.4427	0.0474	0.2406
P₂-H₃ bond						
-3.15	0.1696	-0.2601	-0.2475	0.4650	-0.0426	0.0512
-2.5	0.1683	-0.2534	-0.2443	0.4484	-0.0493	0.0373
-2.0	0.1681	-0.2512	-0.2428	0.4528	-0.0413	0.0346
-1.0	0.1744	-0.2460	-0.2255	0.4039	-0.0677	0.0907
+0.0	0.1482	-0.2107	-0.1490	0.0834	-0.2763	0.4135
+0.3	0.1332	-0.1986	-0.0917	0.1180	-0.1723	1.1650
+0.4	0.1291	-0.1935	-0.0606	0.1281	-0.1260	2.1920
C₁-H₃ bond						
+0.4	0.1262	-0.2111	-0.0366	0.2603	0.0126	4.4760
+0.5	0.1341	-0.2373	-0.0975	0.2967	-0.0391	1.4340
+0.6	0.1438	-0.2654	-0.1446	0.3204	-0.0896	0.8351
+0.7	0.1547	-0.2969	-0.1436	0.3433	-0.1900	0.5625
+0.8	0.1666	-0.3310	-0.2357	0.3654	-0.2013	0.4047
+1.0	0.1923	-0.4098	-0.3331	0.4055	-0.3375	0.2301
+2.0	0.2693	-0.6708	-0.6555	0.4537	-0.8725	0.0233
+3.0	0.2783	-0.7132	-0.7013	0.4546	-0.9599	0.0169
+4.0	0.2823	-0.7346	-0.7144	0.4548	-0.9943	0.0282
+4.43	0.2830	-0.7395	-0.7152	0.4540	-1.0010	0.0340
Ring points						
+0.4	0.1256	0.1992	0.0248	-0.1972	0.0268	

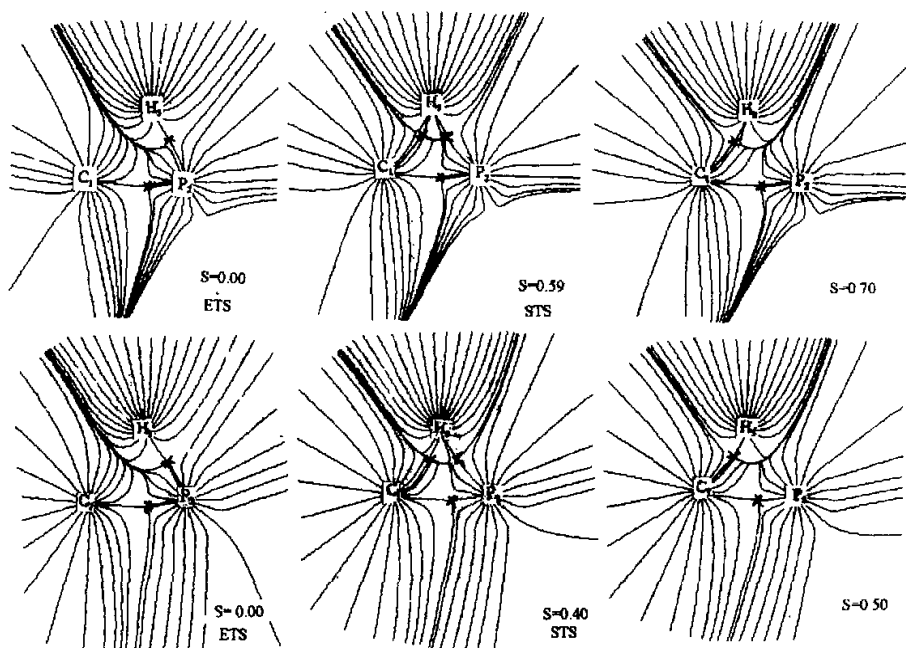


图3 反应 I、II 能量过渡态、结构过渡态电子密度梯度径图
Fig 3 Gradient path of density surface on the reaction paths

对于本文中研究的两个反应,结构过渡态(分别对应于 $S = +0.59$, $S = +0.4$)都出现在能量过渡态(对应于 $S = 0.0$)之后。本文作者在研究 A - B - C 线型基元反应时提出,对于放热基元反应,结构过渡态出现在能量过渡态之后,对于吸热基元反应,结构过渡态出现在能量过渡态之前^[9]。本文研究的两个反应都是放热基元反应,结构过渡态都出现在能量过渡态之后,说明对于非线性基元反应,本文作者曾提出的结论同样适用。

对所研究的两个反应,从中间体,经过能量过渡态,结构过渡态,到产物的过程中, C - P 键键鞍点的电荷密度 ρ 值的总体变化趋势都是由大到小,说明在此过程中, C - P 键的强度呈逐渐减弱的趋势。P₂ - H₃ 键键鞍点的 ρ 值的总体变化趋势都是由大到小,说明在此过程中, P₂ - H₃ 键的强度逐渐减弱的趋势,表明了该化学键由强到弱,直到最后断裂的过程。对 C₁ - H₃ 键,从结构过渡态到产物的过程中,其键鞍点的 ρ 值的总体变化趋势都是由小到大,说明在此过程中, C₁ - H₃ 键的强度呈逐渐增强的趋势,表明了该化学键逐渐生成的过程。从表 2 和表 3 中各化学键键鞍点的 Laplacian 量的变化趋势来看,两个反应中 P₂ - H₃ 键键鞍点处的 Laplacian 量均为负值,其变化趋势都是由大逐渐变小,到结构过渡态之前,又有所增大,说明在反应过程中, P₂ - H₃ 键的共价性由弱到强,到结构过渡态附近,又开始减弱。两个反应中 C₁ - H₃ 键键鞍点的 Laplacian 量在结构过渡态附近均为正值,接近于零,随着反应从结构过渡态向产物的方向进行, Laplacian 量逐渐变为负值,并逐渐变小,说明在此过程中 C₁ - H₃ 键的共价性逐渐增强。反应(I)的 C - P 键的键鞍点的 Laplacian 量呈现由正到负,由大到小的趋势, C - P 键由中间体的较强的离子性,到离子性逐渐减弱,最后到产物时表现出共价性。反应(II)的 C - P

键的键鞍点的 Laplacian 量呈现出由负到正,由小到大的趋势,C-P 键由中间体的较强的共价性,到共价性逐渐减弱,最后到产物时表现出较弱的离子性。从表 2 和表 3 中的椭圆度 ε 的变化规律来看,两个反应中从中间体,经过能量过渡态,到结构过渡态,P₂-H₃ 键的 ε 呈逐渐增大的趋势,从结构过渡态到产物,C₁-H₃ 键的 ε 逐渐减小的趋势。反应(I)中 C-P 键的 ε 值呈现出由大到小再增大的变化,最小点为结构过渡态附近($S=0.59, S=0.6$),反应(II)中 C-P 键的 ε 值呈现出由小到大再到小,再到大的变化规律,最小点为结构过渡态附近($S=0.0$)。两个反应中 C-P 键的 ε 都是在能量过渡态和结构过渡态附近较小,从而说明在反应经历结构过渡态,即 P₂-H₃ 键断裂、C₁-H₃ 键生成的过程中,C-P 键的 π 性很弱,主要表现为 σ 性。

5 结 论

1. 对于所研究的两个反应,在它们的能量过渡态之后都存在一个 Δ 型的过渡结构。对反应(I),由本文研究可知,文献^[3]中所给 C₁-P₂-H₃ Δ 型过渡态构型不准确。具有 Δ 型的过渡结构为结构过渡态(STS),而不是传统意义上的能量过渡态(ETS)。

2. 对于所研究的两个反应,反应过程中都涉及到了 C-P 键的旋转,与“磷叶立德和类磷叶立德自由基中 C-P 键的转动势垒都很小”的观点是一致的。

3. 两个反应从中间体经过过渡态到达产物这一段历程都为放热基元反应,其结构过渡态均出现在能量过渡态之后,与作者曾提出的“对于放热基元反应,结构过渡态出现在能量过渡态之后”的结论相一致。

4. 所研究的两个反应中 C-P 键的 Laplacian 量变化规律不同。反应(I)的 C-P 键的由中间体有较强的离子性,到离子性逐渐减弱,最后到产物时表现出共价性。反应(II)的 C-P 键由中间体的较强的共价性,到共价性逐渐减弱,最后到产物时表现出较弱的离子性。

5. 所研究的两个反应中 C-P 键的椭圆度最小值都出现在能量过渡态和结构过渡态附近。对反应(I),中间体的 C-P 键 π 性较强,产物的 C-P 键 σ 性较强。对反应(II),中间体的 C-P 键 σ 性较强,产物的 C-P 键 π 性较强。

6. 两个反应中 P₂-H₃ 键和 C₁-H₃ 键的各拓扑指标的变化趋势分别相同。

参 考 文 献

- [1] Schlosser M, Jenny S B. *Heteroatom Chem.*, 1990, 1: 151
- [2] Albright T A, Gordon D, Freeman W J, Schweizer E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98: 6249
- [3] Yates B F, Bouma W J, Radom L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 2250
- [4] Zhi Xiang Wang, Ming Bao Huang, *J. Phys. Chem.*, 1999, 103: 265
- [5] Ishida K, Morokuma K, Komomicki A. *J. Chem. Phys.*, 1977, 66: 2153
- [6] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Gill P M W, Johnson B G, Robb M A, Cheeseman J R, Keith T A, Petersson G A, Montgomery J A, Raghavachari K, Al-Laham M A, Zakrzewski V G, Ortiz J V, Foresman J B, Peng C Y, Ayala P Y, Wong M W, Andres J L, Replogle E S, Gomperts 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* (Revision D.1), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995
- [7] Zheng S J, Cai X H, Meng L P. *QCPE-661. QCPE Bull.*, 1995, 15: 25
- [8] Bader R F W. *Chem. Rev.*, 1991, 91: 893
- [9] Zheng S J, Meng L P, Cai X H, et al. *J. Comput. Chem.*, 1997, 18: 1167

Quantum Topological Analysis of Two P – ylide Reactions*

Zeng Yanli, Zheng Shijun**, Meng Lingpeng

(*Institute of Computational Quantum Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091*)

Abstract The reaction paths for P – ylide and P – ylide – like radical were discussed. The investigation of the topological properties of the chemical bonds was emphasized on. The following conclusions are given: After the energy transition states (ETS), Δ type transition structures appear in both of the two reactions. The mistakes in the previous paper by Brain F. Yates are pointed out and corrected: The Δ type transition structures are the “structure transition state” (ETS), not the “energy transition state” (STS). For the two exothermic elementary reactions, the structure transition states (STS) both appear after the energy transition states (ETS), which are consistent with the conclusions we have given before. According to the topological properties, the changing trends of the P_2-H_3 bonds and C_1-H_3 bonds are consistent in both the P – ylide and the P – ylide – like radical reactions.

Key words P – ylide, P – ylide – like radical, Structure transition states, Energy transition states

P

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei province.

** To whom correspondence should be addressed, Email address: zhengsj@hebtu.edu.cn