

休克尔分子轨道方法与量子化学计算相结合理解链状共轭体系的 $H[1,j]\sigma$ 迁移反应*

赵容浩 朱荣秀** 张冬菊**

(山东大学化学与化工学院 山东济南 250100)

摘要 σ 迁移反应是本科化学类专业基础化学中的重要内容, 其反应的区域选择性是教学的重点。以戊二烯衍生物为例, 讨论其 $H[1,j]\sigma$ 迁移反应及其区域选择性。应用休克尔分子轨道(HMO)理论, 导出了最简单 $4n+1$ 和 $4n-1$ 型链状共轭体系(即 $n=1$) 的 π 分子轨道能级和波函数; 用量子化学方法计算了戊二烯衍生物 $H[1,3]\sigma$ 迁移和 $H[1,5]\sigma$ 迁移的过渡态结构及其相对能量, 验证了戊二烯衍生物在加热条件下将发生 $H[1,5]\sigma$ 迁移而不是 $H[1,3]\sigma$ 迁移。

关键词 HMO 方法 FMO 理论 $H[1,j]\sigma$ 迁移 DFT 计算

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2022120163

σ 迁移反应^[1] (Sigmatropic reaction) 是化学类各专业教材《有机化学》^[2-3] 和《结构化学》^[4-6] 中的重要教学内容, 是指反应物分子内一个 σ 键沿共轭体系从一个位置转移到另一个位置的反应。许多著名的重排反应, 如 Ylide 重排、Witting 重排、Cope 重排、Claisen 重排等, 均涉及 σ 键的迁移过程。该类反应的区域选择性^[7] 是教学内容的重点, 多数教材根据前线轨道理论, 基于共轭体系的最高占据分子轨道(HOMO)定性理解在加热或光照条件下反应的区域选择性。图1以5个碳原子共轭体系的 $H[1,j]\sigma$ 迁移为例, 给出了共轭体系的 HOMO 以及 $H[1,3]\sigma$ 异面迁移和 $H[1,5]\sigma$ 同面迁移的示意图^[8]。

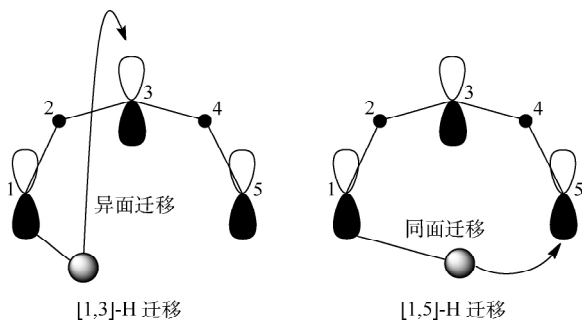


Fig. 1 Schematic HOMO and $H[1,3]\sigma$ antarafacial and $H[1,5]\sigma$ suprafacial migrations in a conjugated system

图1 共轭体系的 HOMO 及 $H[1,3]\sigma$ 异面迁移与 $H[1,5]\sigma$ 同面迁移示意图

显然, 共轭体系 HOMO 的组成是理解 σ 迁移反应区域选择性的关键。另外, 阐明反应的过渡态

结构也是加深对该类反应理解的关键。笔者将以图2所示的戊二烯衍生物(R)为例, 首先应用休克尔分子轨道(HMO)方法导出共轭体系的 π 分子轨道及其示意图, 据此定性理解反应在加热及光照条件下的产物; 然后通过量子化学方法分别研究基态 $H[1,3]\sigma$ 迁移和 $H[1,5]\sigma$ 迁移过程, 寻找相关的过渡态结构, 比较其结构参数和相对能量, 获得理解反应区域选择性的定量信息。

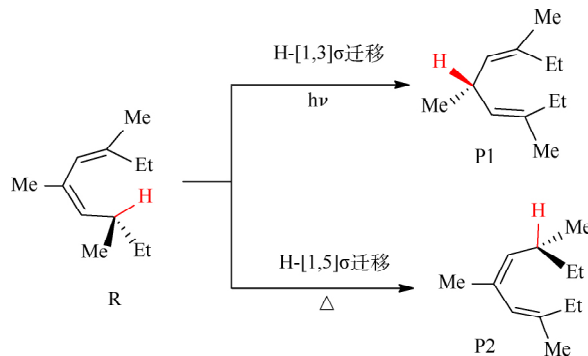


Fig. 2 $H[1,3]\sigma$ and $H[1,5]\sigma$ migrations of a pentadiene derivative (R)

图2 戊二烯衍生物(R)的 $H[1,3]\sigma$ 迁移和 $H[1,5]\sigma$ 迁移

1 π 电子体系的能级和分子轨道

如图2所示, $H[1,3]\sigma$ 和 $H[1,5]\sigma$ 迁移分别是氢原子在3个和5个碳原子构成的共轭体系上迁移, 即构成共轭体系 π 电子数分别属于 $4n-1$ 和 $4n+1$ 型体系。因此, 需要分别求解由3个和5个 π 电子构成的共轭体系, 表示为 π_3^3 (三中心三电子) 和 π_5^5 (五中心五电子)。下面以 π_3^3 为例, 给出

* 国家自然科学基金(22273051); 山东省高等教育本科教学改革研究项目(Z2022169); 山东大学教育教学改革研究项目(2022Y072)

** 通信联系人, E-mail: rxzhu@sdu.edu.cn; zhangdj@sdu.edu.cn

π 分子轨道的求解过程。

根据分子轨道理论, 将 π 分子轨道写成 3 个碳原子 $2p_z$ 轨道 (用 φ 表示) 的线性组合:

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 \quad (1)$$

使用线性变分法求解 (1) 式, 得到其本征值线性方程组, 用矩阵表示为:

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (2)$$

使线性方程组有非零解, 需要其系数行列式为零, 即:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

根据休克尔 (Hückel) 假定求解 (3) 式, 得:

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad E_2 = \alpha, \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

代入 (2) 式, 并结合归一化条件 ($c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$), 可得到关于 c_1 、 c_2 、 c_3 的 3 组系数, 然后将其分别代入 (1) 式, 即可得到如下 3 个 π 分子轨道:

$$\psi_1 = 0.5\varphi_1 + 0.707\varphi_2 + 0.5\varphi_3$$

$$\psi_2 = 0.707\varphi_1 - 0.707\varphi_3$$

$$\psi_3 = 0.5\varphi_1 - 0.707\varphi_2 + 0.5\varphi_3$$

其中, ψ_1 为成键轨道, ψ_2 为非键轨道, ψ_3 为反键轨道。

同理, 可得到 π_5^5 共轭体系的 5 个 π 分子轨道

及其能级分别为:

$$\psi_1 = 0.289\varphi_1 + 0.5\varphi_2 + 0.577\varphi_3 + 0.5\varphi_4 + 0.289\varphi_5$$

$$\psi_2 = 0.5\varphi_1 + 0.5\varphi_2 - 0.5\varphi_4 - 0.5\varphi_5$$

$$\psi_3 = 0.577\varphi_1 - 0.577\varphi_3 + 0.577\varphi_5$$

$$\psi_4 = 0.5\varphi_1 - 0.5\varphi_2 + 0.5\varphi_4 - 0.5\varphi_5$$

$$\psi_5 = 0.289\varphi_1 - 0.5\varphi_2 + 0.577\varphi_3 - 0.5\varphi_4 + 0.289\varphi_5$$

$$E_1 = \alpha + 1.732\beta, E_2 = \alpha - \beta, E_3 = \alpha, E_4 = \alpha + \beta, E_5 = \alpha - 1.732\beta$$

其中 ψ_1 和 ψ_2 为成键轨道, ψ_3 为非键轨道, ψ_4 和 ψ_5 为反键轨道。

这些轨道中的组合系数表示对应原子轨道对 π 分子轨道的贡献, 绝对值越大, 其贡献越大。将这些分子轨道根据其组合系数的正负及相对大小, 将其示于图 3, 其中基态的 HOMO 轨道即是有机化学教材中在解释 $H[1, j]\sigma$ 迁移反应时给出的轨道图像^[2]。

2 $H[1, 3]\sigma$ 和 $H[1, 5]\sigma$ 迁移规律

根据图 3 所示的 π 分子轨道示意图, 基于体系最高占据轨道 (HOMO) 的对称性, 即可定性理解 π 电子共轭体系分别在加热和光照条件下的 $H[1, j]\sigma$ 迁移反应规律。对于 $H[1, 3]\sigma$ 迁移, 根据 π_3^3 体系的 π 分子轨道 (图 3 (a)), 基态时 ψ_2 为体系的最高占据轨道 (HOMO), 组成该轨道的两端碳原子 p_z 轨道符号相反, $H[1, 3]\sigma$ 同面迁移是对称性禁阻的, 只能发生异面迁移, 而异面迁移将涉及较大的构型畸变, 活化能较高, 在加热条件下不能发生。在光照条件下, 电子被激发, ψ_3 成为 HO-

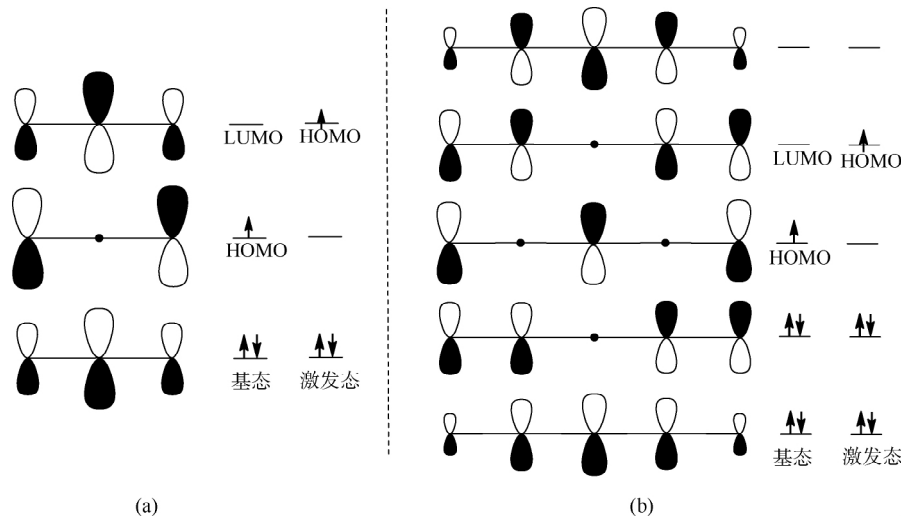


Fig 3 Schematic diagram of π -molecular orbitals calculated by HMO method: (a) π_3^3 system, (b) π_5^5 system

图 3 HMO 法计算的 π 分子轨道示意图: (a) π_3^3 体系, (b) π_5^5 体系

MO, 其两端碳原子 p_z 轨道符号相同, $H[1,3]\sigma$ 同面迁移变成对称性允许的, 反应容易发生。

对于 $H[1,5]\sigma$ 迁移, π_5^5 体系的 HOMO 的对称性与 π_3^3 相反, 加热条件下, 体系处于基态, ψ_3 为体系的 HOMO, 其两端碳原子 p_z 轨道符号相同, 因此 $H[1,5]\sigma$ 同面迁移容易发生。光照条件下, ψ_1 成为体系的 HOMO, 两端碳原子 p_z 轨道符号相反, $H[1,5]\sigma$ 同面迁移禁阻, 只能发生 $H[1,5]\sigma$ 异面迁移。

可以证明, 图 3 中展示的 π 电子体系基态 HOMO 轨道的对称类型可以分别推广到 $4n-1$ 和 $4n+1$ 型链状共轭体系, 在加热条件下其 $H[1,j]\sigma$ 迁移反应的区域选择性取决于基态共轭体系的 HOMO 关于共轭平面的对称性。对于 $4n-1$ 型共轭体系, π 电子数为 3, 7, 11..., 基态时的 HOMO 关于共轭体系平面是反对称的, 两端碳原子之间同面氢迁移是对称性禁阻的, 而异面氢迁移是对称性允许的。对于 $4n+1$ 型共轭体系, π 电子数为 5, 9, 13..., H 原子在两端碳原子之间迁移的规律恰好相反, 加热条件下, 同面氢迁移对称性允许, 反应容易发生, 而光照条件下, 只能发生异面迁移。

3 量子化学计算

量子化学计算已成为研究化学反应的重要手段^[9-10], 为帮助学生加深对 $H[1,j]\sigma$ 迁移反应的认识和理解, 以图 2 所示的戊二烯衍生物为例, 使

用气相模型计算了基态势能面上的氢迁移过程, 给出了基态势能面上 $H[1,3]\sigma$ 迁移和 $H[1,5]\sigma$ 迁移的过渡态结构, 分析了其结构特征, 比较了它们的相对能量。量子化学计算研究基于密度泛函理论, 结构优化和频率计算均使用 B3LYP 泛函^[11] 和 6-31G(d,p) 标准基组^[12], 已确认过渡态 (一级鞍点) 有且仅有一个虚频。全部计算使用 Gaussian 16^[13] 程序包完成。

4 量子化学计算结果

图 4 给出了 $H[1,3]\sigma$ 和 $H[1,5]\sigma$ 迁移反应的能量曲线示意图。TS1 表示 $H[1,3]\sigma$ 异面迁移的过渡态, 为四中心环状过渡态, 其中 C^1-H 键 (0.151 nm) 正在断裂、 C^3-H 键 (0.141 nm) 正在形成, 同时 C^1-C^2 键 (0.149 nm) 正在由单键变为双键、 C^2-C^3 键 (0.149 nm) 正由双键变为单键。TS2 是 $H[1,5]\sigma$ 同面迁移的过渡态, 为六中心环状过渡态, 氢原子正在从 C^1 到 C^5 迁移, 其中 C^1-H 和 C^5-H 键长均为 0.142 nm, C^1-C^2 键 (0.143 nm) 和 C^3-C^4 键 (0.140 nm) 正在由单键变为双键、 C^2-C^3 键 (0.140 nm) 和 C^4-C^5 键 (0.143 nm) 正在由双键变为单键。与反应物相比, 环状过渡态结构中 C^1-H 和 $C-C$ 双键明显变长、而 $C-C$ 单键明显变短, 表明过渡态中相关 $C-H$ 和 $C-C$ 键正在重新组合, 实现从反应物到产物的转化。

计算结果表明, TS1 的 Gibbs 自由能比 TS2

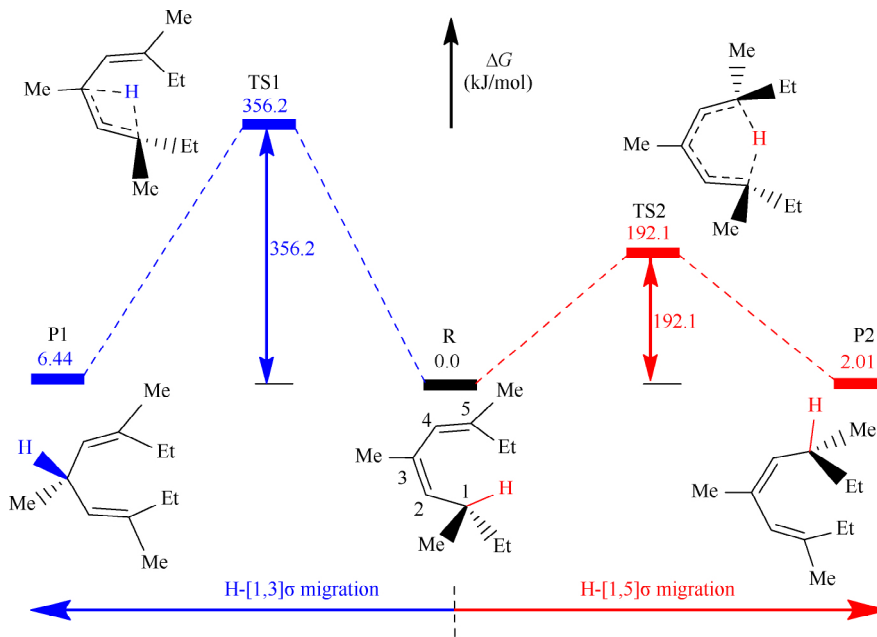


Fig 4 $H[1,3]\sigma$ and $H[1,5]\sigma$ migration reactions on the ground-state potential energy surface

图 4 基态势能面上 $H[1,3]\sigma$ 和 $H[1,5]\sigma$ 迁移反应

高 164.01 kJ/mol, 表明基态时 $H[1,3]\sigma$ 迁移明显比 $H[1,5]\sigma$ 迁移困难, 在加热条件下, 将得到 $H[1,5]\sigma$ 迁移产物。虽然 $H[1,3]\sigma$ 异面迁移是对称性允许的, 但在迁移过程中较大的构型畸变以及较大的四元环张力, 导致过渡态能量升高, $H[1,3]\sigma$ 不能发生。这与上述基于 HOMO 分析的结果一致。应该注意, 由于本文计算使用的理论水平较低, 计算的能垒偏高, 仅适用于比较 $H[1,3]\sigma$ 迁移和 $H[1,5]\sigma$ 迁移的相对能量, 精确的能垒需要使用高水平理论计算完成。

5 结语

基于休克尔分子轨道理论, 导出了 π_3^3 和 π_5^5 链状共轭体系的近似 π 分子轨道, 其 HOMO 和 LUMO 的对称性可推广到 $4n-1$ 和 $4n+1$ 型链状共轭体系, 有助于学生理解有机化学教材中定性描述的链状共轭体系的轨道图像。以戊二烯衍生物的氢迁移反应为例, 用前线轨道理论定性解释了加热条件下氢迁移反应的区域选择性, 并通过量子化学计算给出了反应的过渡态结构和相对能量。本文研究思路可扩展到共轭体系的其他周环反应, 如电环化反应、环加成反应、 $C[i,j]\sigma$ 迁移反应等。

参 考 文 献

- [1] Hoffmann R, Woodward R B. *Journal of Chemical Education*, 1965, 87 (19): 4388-4389
- [2] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 411-415
- [3] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 5 版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 176-177
- [4] 孙宏伟. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 2016: 152-154
- [5] 李炳瑞. 结构化学. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2011: 133-138
- [6] 郭用猷, 张冬菊, 刘艳华. 3 版. 物质结构基本原理. 北京: 高等教育出版社, 2015: 113-117
- [7] Woodward R B, Hoffmann R. *Journal of Chemical Education*, 1965, 87 (2): 395-397
- [8] Fukui K. *Accounts of Chemical Research*, 1971, 4 (2): 57-64
- [9] 李海蓓, 戚明颖, 宋萃, 等. 化学教育(中英文), 2023, 44 (4): 36-40
- [10] 刘晓东, 冉鸣, 潘文慧. 化学教育, 2016, 37 (15): 46-50
- [11] Becke A D. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98 (7): 5648-5652
- [12] Petersson G A, Bennett A, Tensfeldt T G, et al. *Journal of Chemical Physics*, 1988, 89 (4): 2193-2218
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 16*, Revision A. 03. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2016

Understanding the Regioselectivity of $H[1,j]\sigma$ Migrations Using HMO Theory and Quantum Chemical Calculations

ZHAO Rong-Hao ZHU Rong-Xiu** ZHANG Dong-Ju**

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract σ -migration reactions are the important teaching content in basic chemistry courses for undergraduate chemistry majors, and the regioselectivity of the reactions is a key point to teaching and learning. In this paper, the $H[1,j]\sigma$ migration reactions of a pentadiene derivative and their regioselectivity are discussed. Based on the Hückel molecular orbital method, the energy levels and molecular orbitals of π electrons in the simplest $4n+1$ and $4n-1$ linear conjugated systems are derived, which rationalizes the regioselectivity of the $H[1,j]\sigma$ migrations of the pentadiene derivative under heating and light conditions. The structures and relative energies of the transition states of 1,3- and 1,5-H migrations of the pentadiene derivative are calculated by performing density functional theory calculations, and the calculated results verify that the pentadiene derivative prefers to perform the 1,5-H migration rather than the 1,3-H migration.

Keywords HMO theory; FMO theory; $H[1,j]\sigma$ migration; DFT calculations