

由从头算 Hartree-Fock MO 法对叔丁基过氧化氢与 N, N-二甲苯胺反应机理的探讨*

井本 稔

(关西大学工学部, 大阪, 日本)

酒井章吾

(分子科学研究所, 冈崎, 日本)

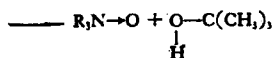
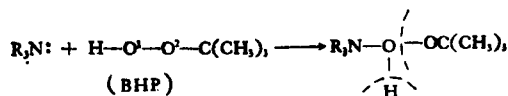
冯新德 丘坤元

(北京大学化学系)

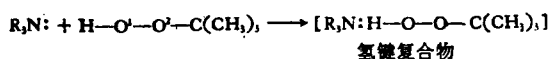
摘 要

本文由从头算 Hartree-Fock (STO-3G) MO 法来探讨叔丁基过氧化氢(BHP)与 N,N-二甲苯胺 (DMA) 的反应机理。该反应是由如下三种反应组成的。(1) DMA 的 N 攻击 BHP 的 O¹ 而形成 N-氧化物(方式 1); (2) 生成氢键复合物(方式 2); (3) 由 DMA 的 N 攻击 BHP 的 O² 而生成自由基(方式 3)。上列三种的微扰能量经计算结果分别为 0.2276、0.1687、0.2056 eV。因此, 我们可得此三种反应机理的结论。

冯、丘等二十年来对叔丁基过氧化氢 (BHP) 和叔胺引发体系的反应做了很多的研究^[1]。首先得到了很高的产量的叔胺氧化物。例如, 将 BHP 和三乙胺以 1:1 的摩尔比混合, 放置 2—5 日则可得到 75% 的 (C₂H₅)₃N → O。另外, BHP 和 R₃N 也能使乙烯类单体进行自由基聚合。冯对这些反应机理以下述的方式 1 和方式 2 来说明。



方式 1 (见文献 [1])



方式 2 (见文献 [1])

井本对于 BHP 和 N, N-二甲苯胺 (DMA) 的反应, 以前线分子轨道的立场, 做了一些初步的研究^[2]. 由于它是根据米沢以扩展的 Hückel 法的计算结果^[3], 其中有许多假设. 而本文是根据从头算 Hartree-Fock (STO-3G) MO 法, 由酒井对 BHP 和 DMA 的反应的计算结果而对 BHP 和 DMA 的反应加以研究讨论^[4].

BHP 和 DMA 的电子状态

根据 Hartree-Fock 能量斜率法^[5], 使用 GAUSSIAN-80^[6] 和 IMSPACK^[7], 而决定了 DMA (图 1) 和 BHP (图 2) 的构造.

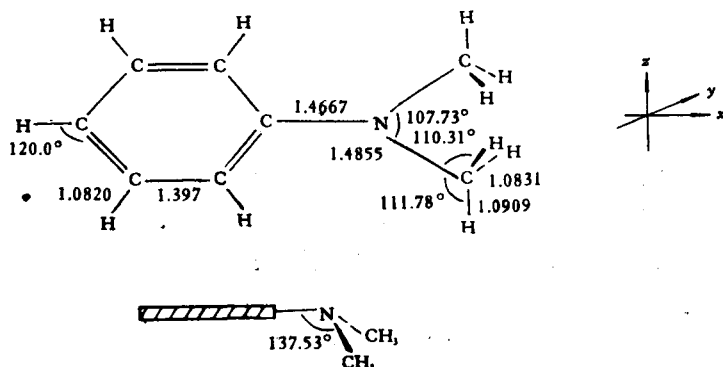


图 1 DMA 的构造*

* 原子间距的单位为 Å, 将 DMA 的苯基固定, 并使其它各部分的总能量为极小;

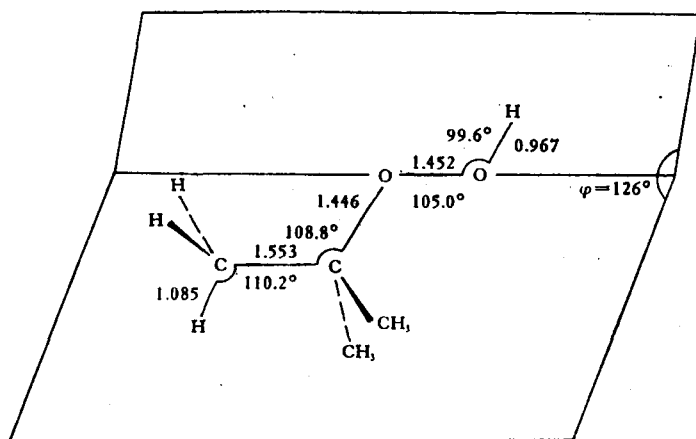


图 2 BHP 的构造**

** 原子间距的单位为 Å, $R(O-C)$ 、 $R(O-H)$ 、 $R(O-O)$, 角度 $\theta(OOC)$ 、 $\theta(OOH)$ 、 $\varphi(126^\circ)$ 为根据 Goddard^[8] 所计算的 CH_3OOH 的数值; 并使其它各部分的总能量为极小.

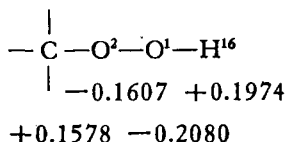
由计算得到的结果, 将有关 BHP 和 DMA 反应数值记述如下:

1. 关于 DMA

HOMO 的能量水准: -6.1968 eV; N 的真正荷电: -0.2656 eV; N 的有关 HOMO 的系数: $2S$ 0.2003, $2P_x$ 0.5597, $2P_y$ -0.1480 , $2P_z$ 0.0000.

2. 关于 BHP

LUMO 的能量水准: +12.2772 eV; 真正荷电: 单位 e



有关 LUMO 的系数:

	O ¹	O ²	H ¹⁶
2P _x	-0.0467	2P _x - 0.2435	1s 0.1843
2P _y	+0.0961	2P _y + 0.0010	
2P _z	-0.7375	2P _z - 0.6778	

BHP 和 DMA 的反应

1. 经由方式 1 的反应

这是 DMA 中 N 的非共享电子对与 O¹ 配位而进行的反应。根据前线分子轨道法, 由 DMA 的 HOMO 和 BHP 的 LUMO 的作用而加以决定。全微扰能量 ΔE 是按 Klopman 的式 (1)^[9] 而计算的。

$$\Delta E = \underbrace{-\frac{Q_r \cdot Q_s}{R_{rs} \cdot \epsilon}}_{\text{库仑项}} + \underbrace{\frac{2(C_r \cdot C_s \cdot \Delta\beta)^2}{|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|}}_{\text{微扰项}} \quad (1)$$

此计算式中, r 为反应试剂(即 DMA), s 为基质(即 BHP), 公式也表示了两者的反应点。 Q_r 为 N 的电荷/ e , Q_s 为 O¹ 的电荷/ e , R_{rs} 为两反应点的距离, ϵ 为溶剂的介电常数(如苯 $\epsilon = 2.3$)。一般 N \rightarrow O 的距离为 1.2 Å 左右^[10], 在此假设为 1.75 Å。根据 Houk 的报告^[11], 此时所呈现的作用能量 $-\Delta\beta = 4.82\text{eV}$ 。微扰项中的 C_r 、 C_s 分别为 N 的 HOMO 系数和 O¹ 的 LUMO 系数。

根据前节的计算结果, 我们可知 O¹ 的 2P_x 轨道和 DMA 的 N 的 2P_x 轨道相混合。也就是说, 我们可以将其想像为如图 3 所示。所以, 式 (1) 中的 ΔE 可计算出。以 $1e^2/m = 14.3999 \times 10^{-4}\text{eV}$ 代入库仑项。

$$\text{库仑项} = \frac{-(-0.2656)(-0.2080)}{1.75 \times 10^{-10} \times 2.3} = -0.1976 \text{ eV}$$

$$\text{微扰项} = \frac{2 \times (0.5597 \times 0.7375 \times 4.82)^2}{|-6.1968 - 12.2772|} = 0.4252 \text{ eV}$$

$$\therefore \Delta E = -0.1976 + 0.4252 = 0.2276 \text{ eV}$$

所以, 在方式 1 中, BHP 的 O¹ 和 DMA 的 N 的开始反应是有可能的。

2. 方式 2 中氢键复合物的生成

这是 DMA 的 HOMO 的 N 和 BHP 的 LUMO 的 H¹⁶ 的反应。根据式 (1) 可计算 ΔE 的数值。按照 Dulmage 的计算结果^[12], 将 $R_{\text{N-H}}$ 设定为 2 Å, 微扰项的 $\Delta\beta$ 不知其大小, 可稍大的设定为 2 eV。即便如此微扰项的数值仍是非常小而可忽略, 因此上述的假设是可以的。

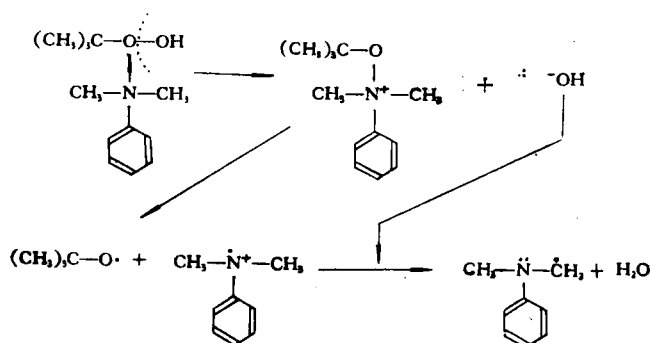
$$\text{库仑项} = - \frac{(-0.2656)(+0.1974)}{2 \times 10^{-10} \times 2.3} = 0.1641 \text{ eV}$$

$$\text{微扰项} = \frac{2(0.1843 \times 0.5597 \times 2)^2}{|-6.1968 - 12.2772|} = 0.0046 \text{ eV}$$

因此, 我们可知 DMA 和 BHP 以氢键结合形成的复合体几乎是完全由库仑项决定的。

3. 方式 3 中生成 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ 的探讨

冯以方式 2 来表示叔丁基自由基 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ 的生成。另外如果 DMA 的 N 和 BHP 的 O^2 进行反应的话, 如方式 3 所示, 则也可生成 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ 自由基。这与 DMA 和过氧化苯甲酰的反应机理完全相似^[13]。这反应的形态如图 4 所示。也可以用式 (1) 而将这反应的全微扰能 ΔE 计算出来。



方式 3 (见井本^[13])

$$\text{库仑项} = - \frac{(-0.2656)(-0.1607)}{1.75 \times 10^{-10} \times 2.3} = -0.1527 \text{ eV}$$

$$\text{微扰项} = \frac{2(0.5597 \times 0.6778 \times 4.82)^2}{|-6.1968 - 12.2772|} = 0.3592 \text{ eV}$$

$$\therefore \Delta E = -0.1527 + 0.3592 = 0.2065 \text{ eV}$$

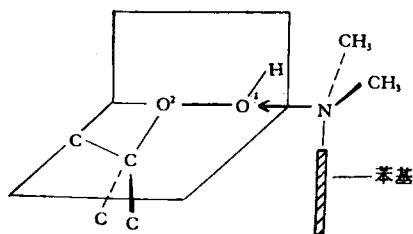


图 3 方式 1 中反应的状态
(但 DMA 也可能为上下颠倒)

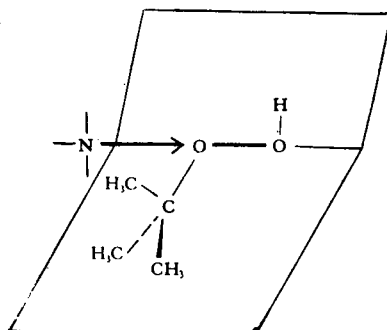


图 4 方式 3 中反应的形态

由此可见, DMA 的 N 和 BHP 的 O^2 反应是可能的。但与 O^1 的反应相比较, 在与 O^2 的反应时还需要考虑叔丁基的立体障碍。

依据从头算 Hartree-Fock (STO-3G) MO 法计算出 BHP 和 DMA 的电子状态, 并

对这两者的反应进行了讨论。由 Klopman 的式 (1) 而计算出的全微扰能得出下列的结论。R—O—O—H \cdots NR₃ 的生成, 主要是由库仑项来决定, $\Delta E = 0.1687\text{eV}$ (参照方式 2); R—O—O—H 的反应, 生成 R₃N \rightarrow O, 由微扰项决定, $\Delta E = 0.2276\text{eV}$



(参照方式 1); R—O—O—H 的反应, 由微扰项决定, $\Delta E = 0.2065\text{eV}$ (参照方式 3)。综上所述, 我们得出: DMA 和 BHP 的反应是由这三种反应同时进行的。

参 考 文 献

- [1] 冯新德、丘坤元、毛善庆、王德信, 高分子通讯, 1965, 7, 96; 冯新德、丘坤元, 科学通报, 1966, (4), 166; Feng, X. D., "Preprints, The 2nd China-Japan Symposium on Radical Polymerization", Beijing, 1982, 14; Qiu, K. Y., *ibid.*, 104; Sun, Y. H., Qiu, K. Y. and Feng, X. D., *ibid.*, 110; Feng, X. D., "Proceedings, IUPAC-Macro 82", Amherst, 1982, 117; Cao, W. X. and Feng, X. D., *J. of Science, Beijing*, 1980, 25, 217, 647.
- [2] 井本稔, 化学, 1983, 38, 36.
- [3] 米沢貞次郎、山本治、加藤博史、福井謙一, 日本化学会誌, 1966, 87, 26.
- [4] 冯新德等, 使用 N, N-二甲基对甲苯胺, 发现它较 DMA 有更强的反应。
- [5] Komornicki, A., Ishida, K., Morokuma, K., Ditchfield, R. and Conrad, M., *Chem. Phys. Letters* 1977, 45, 595.
- [6] Binkley, J. S., Whiteside, R. A., Knrshnan, R., Seeger, R., Defrees, D. J., Schlegel, H. B., Kahn, L. R. and Pople, J. A., QCPE program 406.
- [7] Morokuma, K., Kato, S., Kitaura, K., Ohmine, I., Sakai, S. and Obara, S., IMS Computer Center Library Program 1980 (0372).
- [8] Bair, R. A. and Goddard III, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 2719.
- [9] Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 223.
- [10] 如在 CH₃-C \equiv N \rightarrow O 为 1.217 Å, 在 CH₃NO 为 1.22 Å (日本化学会编, «化学便览, 基础编 II», 丸善, 1975, 1387, 1396)
- [11] Houk, K. N., Sims, J., Watts, C. R. and Luskus, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 7301.
- [12] Dulmage, W. J., *Acta Cryst.*, 1951, 4, 330.
- [13] a) Imoto, M. and Choe, S., *J. Polym. Sci.*, 1955, 15, 485;
b) 井本稔、仲矢忠雄, «有機反応論上» 東京化学同人, 1982, 488;
c) 酒井章吾、井本稔、大岩正芳, 日本化学会投稿中。

MECHANISM OF THE REACTION OF t-BUTYL HYDROPEROXIDE WITH N, N-DIMETHYL ANILINE BASED ON THE AB INITIO HARTREE-FOCK MO METHOD

Minoru Imoto

(Kansai University, Osaka Japan)

Shogo Sakai

(Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan)

Feng Xinde and Qiu Kunyuan

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

Using the parameters which were obtained by ab initio HF (STO-3G) MO method, the mechanism of the reaction of t-butyl hydroperoxide (BHP) with N, N-dimethyl aniline (DMA) was discussed. The reaction is composed of three different reactions as follows:

1. Attack of N of DMA on O¹ of BHP to give a N-oxide (Scheme 1, in Text),
2. Formation of a hydrogen bond type complex (Scheme 2, in Text).
3. Attack of N of DMA on O² of BHP to give free radicals (Scheme 3, in Text).

The perturbation energies which were calculated by the Klopman's equation (Eq. (1) in Text) were 0.2276, 0.1687 and 0.2065 eV in the cases of (1), (2) and (3), respectively.

Accordingly, it was concluded that all the reactions may proceed simultaneously.