

本期目录 | 下期目录 | 过刊浏览 | 高级检索

[打印本页] [关闭]

论文

2-苄基-2-乙氧羰基环戊烷氧离子差向异构化的密度泛函研究

冯华升, 田宇, 孙竹芳, 王文军, 胡志彪, 谢伦嘉

北京化工研究院基础部, 北京 100013

摘要:

在B3LYP/6-311+G(*d,p*)水平计算了2-苄基-2-乙氧羰基环戊醇顺反异构体和**在强碱性条件下脱去醇羟基上的氢后形成的相应负离子的构象及能量**. 计算结果表明, 2-苄基-2-乙氧羰基环戊烷氧负离子的稳定构象为环戊环开环, 一端形成醛基, 另一端形成碳负离子与酯羰基共同构成的共轭负电中心. 其中, 醛基与酯羰基形成的反式构象的负离子能量比顺式构象的负离子能量低7 57 kJ/mol, 而构象翻转的活化能仅为3 05 kJ/mol, 说明构象翻转为热力学控制的反应, 顺式构象即能够自发翻转呈反式构象, 解释了在Williamson醚合成反应中顺、反构型翻转的现象.

关键词: 2-苄基-2-乙氧羰基环戊醇; 差向异构化; Williamson醚合成; 密度泛函理论

Density Functional Theory Study for Epimerization of 2-Benzyl-2-ethoxycarbonyl-cyclopentanol Ion

FENG Hua-Sheng, TIAN Yu, Sun Zhu-Fang, WANG Wen-Jun, HU Zhi-Biao, XIE Lun-Jia*

Fundamental Research Department, Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China

Abstract:

DFT studies were carried out in order to investigate the epimerization of 2-benzyl-2-ethoxyl-carbonyl-cyclopentanol in etherified reaction. Stationary structures and energy were obtained at the B3LYP/6-311+G(*d,p*) level. The loop will open when 2-benzyl-2-ethoxycarbonyl-cyclopentanol lose a H⁺, the —C—O⁻ group will turn into a aldehyde group, and the other carbon atom and the carbonyl composite a conjugate negative center. The energy of the *trans* conformation of the anion is 7 57 kJ/mol lower than the *cis* conformation, and the energy barrier of the conformation invert is only 3 05 kJ/mol. It shows the conformation invert reaction is controlled by thermodynamics and will happen easily. The result can explain the epimerization of 2-benzyl-2-ethoxycarbonyl-cyclopentanol in Williamson ether synthesis.

Keywords: 2-Benzyl-2-ethoxycarbonyl-cyclopentanol; Epimerization; Williamson ether synthesis; Density functional theory(DFT)

收稿日期 2009-07-28 修回日期 网络版发布日期

DOI:

基金项目:

通讯作者: 谢伦嘉, 男, 教授, 主要从事有机合成, 介孔材料应用和石油化工相关研究. E-mail:

xielunjia@brici.ac.cn

作者简介:

参考文献:

- [1]Morini G., Albizzati E., Balbontin G., et al.. *Macromolecules*[J], 1996, 29: 5770
- [2]Xie L. J., Wang W. J., Zhao S. Y., et al.. 一种含环戊基的醚类化合物及其合成方法的应用, CN 1597650[P], 2005
- [3]Xie L. J., Wang W. J., Zhao S. Y., et al.. *Chem. Abstr.*[J], 2006, 144: 170691
- [4]HU Zhi-Biao(胡志彪). M. S. Thesis, Beijing Research Institute of Chemical Industry[D], Beijing, 2005: 51—53
- [5]WANG Wen-Jun(王文军), HU Zhi-Biao(胡志彪), ZHAO Si-Yuan(赵思源), et al.. Epimerization of 2-Alky-2-ethoxycarbonyl-cyclopentanol in Williamson Synthesis(石油化工)[J], 2008, 37(Suppl.): 221—223
- [6]Parr R. G., Yang W.. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York: Oxford

扩展功能

本文信息

Supporting info

PDF(297KB)

[HTML全文]

([\\${article.html_WenJianDaXiao}](#) KB)

参考文献[PDF]

参考文献

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

2-苄基-2-乙氧羰基环戊醇; 差向异构化; Williamson醚合成; 密度泛函理论

本文作者相关文章

PubMed

文章评论

反馈人	<input type="text"/>	邮箱地址	<input type="text"/>
反馈标题	<input type="text"/>	验证码	<input type="text"/> 7423