

# 有机铈化合物互变异构反应机理的理论研究

白云, 王福冬, 王长生

(辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

**摘要** 采用 B3LYP 方法研究了有机铈化合物  $(\text{Me})_2(\text{NHR}_3)\text{Re}(=\text{CHR}_1)(=\text{NR}_2)$  与  $(\text{Me})_2(\text{NHR}_3)\text{Re}(=\text{CR}_1)(\text{NHR}_2)$  之间的异构化反应机理 ( $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu}^t$ )。确定了相应的过渡态结构和反应活化能。结果表明, 分子内氢转移过程所需活化能很大; 两个反应物分子间的氢转移过程需要的活化能也较大; 分子与水间氢转移需要的活化能较小, 分子与 HCl 间氢转移需要的活化能最小。结果还表明, 对所研究的四种途径, 取代基对反应活化能的影响相同,  $\text{R}_1 = \text{Me}$  或  $\text{Bu}^t$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{Bu}^t$  时反应活化能最小, 并且取代基对反应活化能的影响存在加和性。

**关键词** 有机铈化合物; 互变异构; 氢转移

**中图分类号** O641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)07-1443-05

高氧化态金属有机化合物  $\text{LnM}=\text{CR}$  和  $\text{LnM}=\text{CR}_2$  由于具有独特的结构和成键性质以及在有机合成和催化方面的重要作用, 已引起人们的极大兴趣。高氧化态过渡金属有机化合物中存在的  $\alpha$ -氢原子在  $\alpha$ -碳原子间的转移反应是形成金属-碳多键的基本反应步骤<sup>[1]</sup>。Chen 等<sup>[2]</sup>观测到了  $\alpha$ -氢原子在亚烷基和炔基之间的转移, 即在烯基化合物  $(\text{Bu}^t\text{CH}_2)\text{W}(=\text{CHBu}^t)_2(\text{SiBu}^t\text{Ph}_2)$  和炔基化合物  $(\text{Bu}^t\text{CH}_2)_2\text{W}(=\text{CBu}^t)(\text{SiBu}^t\text{Ph}_2)$  之间存在着化学平衡。Edwards 等<sup>[3]</sup>发现有机金属化合物  $(\text{Bu}^t\text{CH}_2)\text{ClRe}(\text{NDBu}^t)(\text{NBu}^t)(\text{CHBu}^t)$  中的  $\alpha$ -氢原子转移到氮原子上生成金属-碳三键化合物  $(\text{Bu}^t\text{CH}_2)\text{ClRe}(\text{NDBu}^t)(\text{NHBu}^t)(=\text{CBu}^t)$ 。我们曾研究了取代基对过渡金属 W, Mo, Re 有机化合物分子内  $\alpha$ -氢转移反应活化能的影响<sup>[4~6]</sup>。本文进一步对有机铈化合物的互变异构反应进行了研究, 考察了有机铈化合物分子内的  $\alpha$ -氢原子的转移反应、有机铈化合物分子与水分子之间的氢转移反应、有机铈化合物分子与 HCl 分子间的氢转移反应以及有机铈化合物双分子间的氢原子转移反应, 比较了分子内氢转移反应以及三种分子间氢转移反应的反应活化能, 深入探讨了有机铈化合物异构化反应机理。

## 1 计算方法

采用密度泛函理论 B3LYP 方法<sup>[7~12]</sup>, 探讨了有机铈化合物氢转移异构化的反应机理。图 1 给出了 9 个异构化反应。对每个异构化反应考虑四种不同途径: (I) 铈-碳双键化合物分子经由分子内氢转移生成铈-碳三键化合物; (II) 铈-碳双键化合物与水分子作用, 经由分子间氢转移生成铈-碳三键化合物; (III) 铈-碳双键化合物与 HCl 分子作用, 经由分子间氢转移生成铈-碳三键化合物; (IV) 两个铈-碳双键化合物分子作用, 经由分子间氢转移生成铈-碳三键化合物。图 1 中  $\text{R}_1, \text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  代表三个不同的位置。固定其中任意两个取代基, 只改变一个位置上的取代基, 寻找反应的过渡态 TSa, TSb, TSc 和 TSd, 计算反应活化能。比较途径 (I), (II), (III) 和 (IV) 的反应活化能, 从而确定最有利于异构化进行的反应途径。计算中对金属铈采用 LanL2DZ 基组和赝势, 其它原子采用 6-31G(d) 基组, 优化得到各个异构体和过渡态的结构, 并进行频率计算以便确定所得结构是正确的。对所得结构使用 B3LYP 方法, 金属铈采用 SDDAll 基组和赝势, 并考虑  $f$  轨道<sup>[13]</sup>, 其它原子使用 6-311 + G(d,p) 基组进行单点能计算以获得更为精确的能量。本文中所有相对能量均是考虑零点能校正后的单点能结果。

收稿日期: 2007-07-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20573049)和辽宁省教育厅基金(批准号: 2004C019)资助。

联系人简介: 王长生, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事理论和计算化学研究。E-mail: chwangcs@lnnu.edu.cn

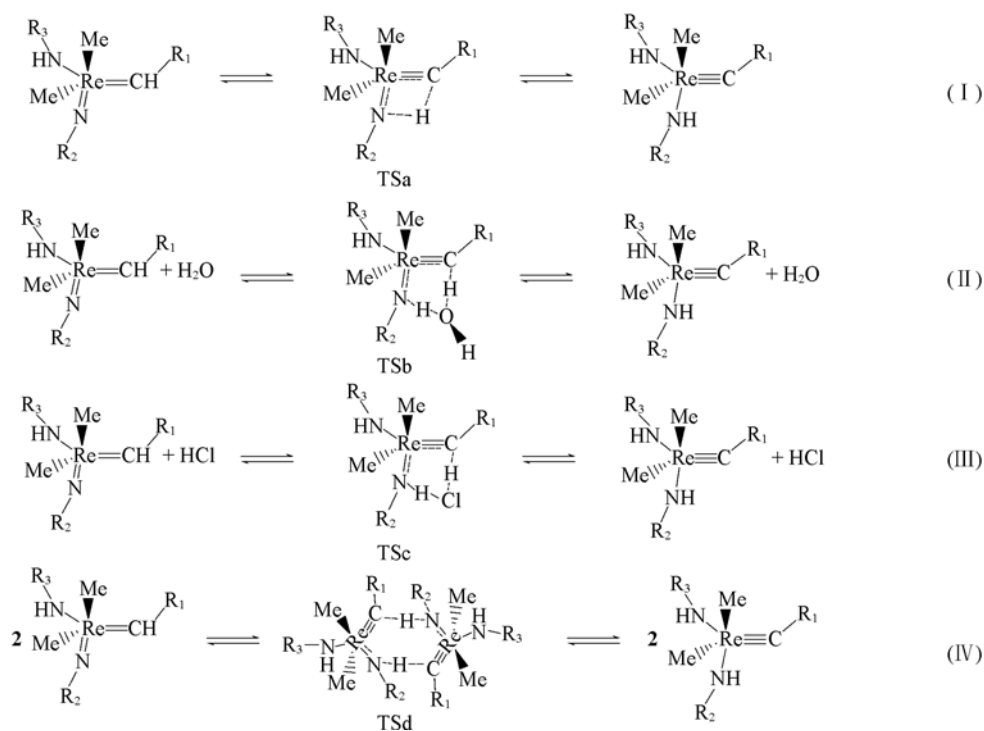


Fig. 1 Nine types of isomerization reactions

1.  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{H}$ ; 2.  $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{H}$ ; 3.  $R_1 = \text{Bu}'$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{H}$ ; 4.  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{Me}$ ,  $R_3 = \text{H}$ ; 5.  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{Bu}'$ ,  $R_3 = \text{H}$ ; 6.  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{Me}$ ; 7.  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{Bu}'$ ; 8.  $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{Me}$ ; 9.  $R_1 = \text{Bu}'$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{Bu}'$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子内氢转移反应(途径 I)

表 1 中第 5 列是 9 个分子内氢转移反应的反应活化能, 第 9 列给出了 9 个反应反应前后的能量变化, 负值表示是放热反应. 在反应 1, 2 和 3 中, 只有  $R_1$  位置上的取代基不同. 由表 1 知, 当  $R_1$  为 H, Me 和  $\text{Bu}'$  时, 计算得到的分子内氢转移反应的反应活化能分别为 228.6, 204.0 和 200.6 kJ/mol. 其中  $R_1 = \text{H}$  时, 氢转移反应的活化能最大(228.6 kJ/mol). 与  $R_1$  为 H 时相比, 当  $R_1$  为 Me 和  $\text{Bu}'$  时, 反应活化能分别降低了 24.6, 28.0 kJ/mol. 在反应 1, 4 和 5 中, 只有  $R_2$  位置上的取代基不同. 当  $R_2$  为 H, Me 和  $\text{Bu}'$  时, 反应活化能分别为 228.6, 249.1, 246.2 kJ/mol. 其中  $R_2 = \text{H}$  时, 氢转移反应的活化能最小(228.6 kJ/mol). 在反应 1, 6 和 7 中只有  $R_3$  位置上的取代基不同. 当  $R_3$  为 H, Me 和  $\text{Bu}'$  时, 反应活化能分别为 228.6, 223.6, 209.0 kJ/mol. 其中  $R_3 = \text{Bu}'$  时, 氢转移反应的活化能最小.

Table 1 Activation energies  $\Delta E_a$  and reaction energies  $\Delta E$  for the nine reactions through the four different pathways(kJ/mol)

Reaction	Substituent			$\Delta E_a$				$\Delta E$
	$R_1$	$R_2$	$R_3$	Path ( I )	Path ( II )	Path ( III )	Path ( IV )	
1	H	H	H	228.6	112.4	36.8	165.9	48.5
2	Me	H	H	204.4	94.9	11.3	140.5	25.4
3	$\text{Bu}'$	H	H	200.6	93.2	12.1		20.9
4	H	Me	H	249.1	135.4	53.9	219.4	75.2
5	H	$\text{Bu}'$	H	246.2	137.1	51.8		70.1
6	H	H	Me	223.6	112.0	31.8	167.6	18.8
7	H	H	$\text{Bu}'$	209.0	103.0	20.9		-11.0
8	Me	H	Me	197.0	91.5	5.4	136.3	-4.6
9	$\text{Bu}'$	H	$\text{Bu}'$	180.0	82.8	0.8		-40.0

由表 1 中数据推测, 当  $R_1$  和  $R_3$  均为 Me 时的活化能比反应 2 和 6 的低(反应 2 和 6 中  $R_1$  和  $R_3$  只

有一个是 Me, 而另一个是 H). 为此设计了反应 8, 优化其过渡态结构并计算其活化能. 结果表明, 反应 8 的活化能为 197.0 kJ/mol, 比反应 2 和反应 6 的低. 比较反应 1, 2, 6 和 8 发现, 由 Me 取代  $R_1$  位置的 H, 活化能降低了 24.6 kJ/mol(反应 1 和 2). 由 Me 取代  $R_3$  位置的 H, 活化能降低了 5.0 kJ/mol(反应 1 和 6). 而  $R_1$  和  $R_3$  位置上的 H 同时被 Me 取代, 活化能降低了 31.6 kJ/mol(反应 1 和 8), 约等于(24.6 + 5) kJ/mol, 因此推断取代基对活化能的影响具有加和性. 为进一步验证这种加和性, 设计了反应 9. 与反应 1 相比, 反应 9 中  $R_1$  和  $R_3$  的位置同时由 H 变为了 Bu'. 由反应 1 和 3 知,  $R_1$  的位置由 H 变为 Bu', 活化能降低了约 28 kJ/mol, 由反应 1 和 7 可知,  $R_3$  位置由 H 变成 Bu', 活化能降低约 19.6 kJ/mol, 由此预测反应 9 的活化能应比反应 1 降低(28 + 19.6) kJ/mol. 反应 1 的活化能是 228.6 kJ/mol, 所以预测反应 9 的活化能约为 181.0 kJ/mol. 计算结果表明, 反应 9 的活化能为 180.0 kJ/mol, 与预测的 181.0 kJ/mol 相符. 对所有 9 个分子内氢转移反应, 由反应物到过渡态,  $C^\alpha-H^\alpha$  键伸长,  $Re-C^\alpha-H^\alpha$  键角减小. 如对反应 8, 由反应物 8R 到过渡态 8TSa,  $C^\alpha-H^\alpha$  键由反应物中的 0.1094 nm 伸长到过渡态中的 0.1544 nm(图 2),  $Re-C^\alpha-H^\alpha$  键角由反应物中的 116.9° 减小至过渡态中的 66.3°(图 2), 减小了 50.6°. 过渡态 8TSa 中  $Re-C^\alpha-H^\alpha$  键角偏离反应物相应数值较大表明, 过渡态 8TSa 中存在较大张力, 所以活化能很高(197.0 kJ/mol). 比较  $Re-C^\alpha-H^\alpha$  键角减小的数值发现, 对分子内氢转移反应 1~9, 由反应物到过渡态,  $R_2 = Bu'$ (反应 5)和  $R_2 = Me$ (反应 4)时  $Re-C^\alpha-H^\alpha$  键角减少最多, 分别为 58.5°和 58.1°, 这两个反应的活化能也最大, 分别为 246.2 和 249.1 kJ/mol. 当  $R_1$  和  $R_3$  同为 Bu'时(反应 9),  $Re-C^\alpha-H^\alpha$  键角减少最少, 为 46.1°, 活化能也较小, 为 180.0 kJ/mol.

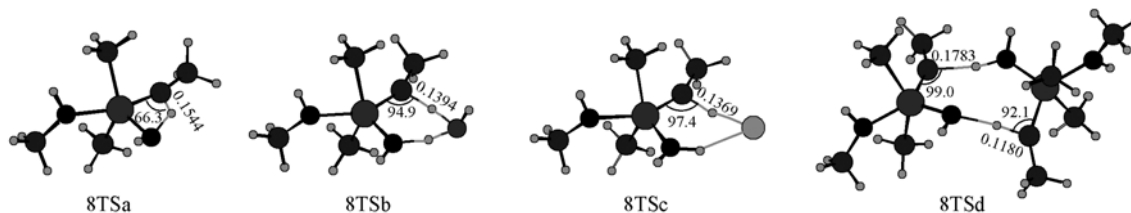


Fig. 2 Optimized structures of the reactant and transition states for reaction 9

Bond lengths are in nm, bond angles are in degree.

## 2.2 反应物与水分子间氢转移反应(途径 II)

如果反应体系中有水分子, 氢转移可能通过途径 II 完成. 一个水分子与有机铈化合物生成一个复合物, 复合物经过一个六元环的过渡态,  $H^\alpha$  从  $C^\alpha$  原子转移到水分子的 O 原子上, 同时 O 原子上一个 H 原子转移到有机铈化合物中的 N 原子上. 表 1 中第 6 列是相应反应的活化能.

对经由水分子发生的氢转移反应(途径 II), 在反应 1, 2 和 3 中, 只有  $R_1$  位置上的取代基不同. 由表 1 可知, 当  $R_1$  为 H, Me 和 Bu' 时, 计算所得活化能分别为 112.4, 94.9, 93.2 kJ/mol. 其中  $R_1 = H$  时, 氢转移反应的活化能(112.4 kJ/mol)最大. 与  $R_1$  为 H 时相比,  $R_1$  为 Me 或 Bu' 时, 氢转移活化能分别降低 17.5, 19.2 kJ/mol. 在反应 1, 4 和 5 中, 只有  $R_2$  位置上的取代基不同. 当  $R_2$  为 H, Me 和 Bu' 时, 计算所得活化能分别为 112.4, 135.4, 137.1 kJ/mol. 其中  $R_2 = H$  时, 氢转移反应的活化能(112.4 kJ/mol)最小. 在反应 1, 6 和 7 中, 只有  $R_3$  位置上的取代基不同. 当  $R_3$  为 H, Me 和 Bu' 时, 计算得到的活化能分别为 112.4, 112.0, 103.0 kJ/mol. 其中  $R_3 = Bu'$  时, 氢转移反应的活化能(103.0 kJ/mol)最小. 可以推测, 对经由途径 II 的氢转移反应, 当  $R_1$  和  $R_3$  都是 Me 时活化能要比反应 2, 6 的低. 为此设计了反应 8 并对其活化能进行计算. 计算结果表明, 反应 8 的活化能仅为 91.5 kJ/mol. 对经由途径 II 的氢转移反应, 取代基对活化能的影响也存在加和性. 例如比较反应 1, 2, 6 和 8 发现,  $R_1$  位置由 Me 取代 H(反应 1 和 2), 活化能降低 17.5 kJ/mol;  $R_3$  位置由 Me 取代 H(反应 1 和 6), 活化能降低 0.4 kJ/mol. 而  $R_1$  和  $R_3$  位置同时由 Me 取代 H(反应 1 和 8), 活化能降低了 20.9 kJ/mol, 约等于(17.5 + 0.4) kJ/mol. 为了进一步验证这种加和性, 设计了反应 9. 与反应 1 相比, 反应 9 中  $R_1$  和  $R_3$  位置同时由 H 变为了 Bu'. 由反应 1 和 3 可知  $R_1$  位置由 H 变为了 Bu', 活化能将降低约 19.2 kJ/mol; 由反应 1 和 7 可知,  $R_3$  位置由 H 变为了 Bu', 活化能将降低约 9.4 kJ/mol. 由此预测反应 9 的活化能应比反应 1

降低 $[(19.2 + 9.4) = 28.6]$  kJ/mol, 反应 1 的活化能是 112.4 kJ/mol, 所以预测反应 9 的活化能约为 83.8 kJ/mol. 计算结果表明, 反应 9 的活化能为 82.8 kJ/mol, 与预测的 83.8 kJ/mol 相符. 以上结果表明, 在  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  位置上, 取代基 H, Me, Bu' 对经由途径 II 的氢转移活化能的影响与对分子内氢转移(途径 I)反应活化能的影响一致,  $R_1$  为 Me 或 Bu',  $R_2$  为 H,  $R_3$  为 Bu' 时反应活化能最小. 对分子与水间氢转移反应 1~9 中的每一个反应, 由反应物到过渡态, Re—C $^{\alpha}$ —H $^{\alpha}$  键角减小的数值都比分子内氢转移反应相应值小约 30°. 例如, 反应物 8R 中的 Re—C $^{\alpha}$ —H $^{\alpha}$  键角为 116.9°, 过渡态 8TSa 中的 Re—C $^{\alpha}$ —H $^{\alpha}$  键角为 66.3°(途径 I, 图 2), 过渡态 8TSb 中的 Re—C $^{\alpha}$ —H $^{\alpha}$  键角为 94.9°(途径 II, 图 2); 由反应物到过渡态, 途径(I)中的 Re—C $^{\alpha}$ —H $^{\alpha}$  键角减小 50.6°, 途径(II)中的 Re—C $^{\alpha}$ —H $^{\alpha}$  键角减小 22.0°. 表明过渡态 1TSb~9TSb 中的张力小, 反应的活化能较小(82.8~137.1 kJ/mol). 当  $R_1$  和  $R_3$  同为 Bu' 时(途径 II), Re—C $^{\alpha}$ —H $^{\alpha}$  键角减少最小, 仅为 18.1°, 活化能也较小(82.8 kJ/mol). 结果还表明, 分子与水间氢转移比相应分子内氢转移所需的活化能低约 100.0 kJ/mol. 如对于反应 9, 分子内过程的活化能为 180.0 kJ/mol, 而分子间过程的活化能仅为 82.8 kJ/mol.

### 2.3 反应物与 HCl 分子间氢转移反应(途径 III)

如果反应体系中存在 HCl 分子, 氢转移可能通过途径(III)完成. 一个 HCl 分子与有机铈化合物生成一个复合物, 复合物经过一个六元环的过渡态, HCl 分子的 H 原子转移到有机铈化合物中的 N 原子上, H $^{\alpha}$  从 C $^{\alpha}$  原子转移到 HCl 分子的 Cl 原子上. 表 1 中第 7 列是相应反应的活化能.

对经由途径 III 发生的氢转移反应, 在反应 1, 2 和 3 中, 只有  $R_1$  位置上的取代基不同. 当  $R_1$  为 H, Me 和 Bu' 时, 计算得到的活化能分别为 36.8, 11.3, 12.1 kJ/mol(表 1). 其中  $R_1 = H$  时, 氢转移反应最大的活化能为 36.8 kJ/mol. 与  $R_1$  为 H 时相比, 当  $R_1$  为 Me 或 Bu' 时, 氢转移活化能分别降低了 25.5, 24.7 kJ/mol. 在反应 1, 4 和 5 中, 只有  $R_2$  位置上的取代基不同. 当  $R_2$  为 H, Me 和 Bu' 时, 计算得到的活化能分别为 36.8, 53.9, 51.8 kJ/mol. 其中  $R_2 = H$  时, 氢转移反应有最小的活化能为 36.8 kJ/mol. 在反应 1, 6 和 7 中, 只有  $R_3$  位置上的取代基不同. 当  $R_3$  为 H, Me 和 Bu' 时, 计算得到的活化能分别为 36.8, 31.8, 20.9 kJ/mol. 其中  $R_3 = Bu'$  时, 氢转移反应有最小的活化能为 20.9 kJ/mol.

由表 1 可见, 对经由途径(III)进行的分子间氢转移反应, 取代基对活化能的影响也存在加和性; 在  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  位置上, 取代基 H, Me, Bu' 对反应物分子与 HCl 间氢转移活化能的影响与对分子内氢转移及分子与 H<sub>2</sub>O 间氢转移活化能的影响一致,  $R_1$  为 Me 或 Bu',  $R_2$  为 H,  $R_3$  为 Bu' 时活化能最小.

分子与 HCl 间氢转移反应过渡态 1TSc~9TSc 中 Re—C $^{\alpha}$ —H $^{\alpha}$  键角偏离反应物中相应数值比过渡态 1TSb~9TSb 中 Re—C $^{\alpha}$ —H $^{\alpha}$  键角偏离的还小(图 2), 表明 1TSc~9TSc 中的张力更小, 所需活化能也更小(0.8~53.9 kJ/mol). 计算结果还表明, 分子与 HCl 间氢转移比相应分子内氢转移所需活化能低约 190.0 kJ/mol, 比相应分子与水间氢转移所需活化能低约 80.0 kJ/mol. 例如反应 9, 分子内反应的活化能为 180.0 kJ/mol, 分子与水间反应的活化能为 82.8 kJ/mol, 而分子与 HCl 间反应的活化能更小, 仅为 0.8 kJ/mol, 可以在低温下快速完成.

### 2.4 反应物分子间氢转移反应(途径 IV)

图 1 中途径(IV)表明, 两个有机铈化合物分子可能通过形成八元环过渡态实现  $\alpha$ -C 原子上的氢向 N 上的转移. 二聚体分子间氢转移反应体系较大, 所以只对表 1 中的 5 个较小体系进行研究.

在反应 1 和 2 中, 只有  $R_1$  位置上的取代基不同. 当  $R_1$  为 H, Me 时, 计算得到的活化能分别为 165.9, 140.5 kJ/mol(见表 1). 其中  $R_1 = H$  时, 氢转移反应的活化能较大.  $R_1$  为 Me 时, 氢转移反应活化能为 140.5 kJ/mol, 降低了 25.4 kJ/mol. 在反应 1 和 4 中, 只有  $R_2$  位置上的取代基不同. 当  $R_2$  为 H, Me 时, 反应活化能分别为 165.9, 219.4 kJ/mol. 其中  $R_2 = H$  时,  $\alpha$ -氢转移反应的活化能较小. 在反应 1 和 6 中, 只有  $R_3$  位置上的取代基不同. 当  $R_3$  为 H, Me 时计算得到的反应活化能分别为 165.9, 167.6 kJ/mol, 比较接近. 这表明,  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  位置的取代基 H 和 Me 对二聚体分子间氢转移反应活化能的影响与对经由途径 I, II, III 的氢转移反应活化能的影响一致. 设想两个有机铈化合物分子间分步氢转移反应, 即一次转移一个氢原子. 将所有 5 个过渡态结构(1TSd, 2TSd, 4TSd, 6TSd, 8TSd)在

保持其中一个氢转移条件下旋转  $90^\circ$  使另一个氢转移不能同时发生. 在此基础上寻找过渡态结构, 结果发现, 找到的过渡态结构与旋转前的一样, 说明一次转移一个氢的机理不成立.

比较四种反应途径的反应活化能发现, 途径(IV)的反应活化能比途径(I)的小, 但是比途径(II)和途径(III)的大, 这表明若反应体系含有水或者 HCl,  $(\text{Me})_2(\text{NHR}_3)\text{Re}(=\text{CHR}_1)(=\text{NR}_2)$  和  $(\text{Me})_2(\text{NHR}_3)\text{Re}(\equiv\text{CR}_1)(\text{HNR}_2)$  之间的异构化反应容易通过途径(II)或通过途径(III)完成.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Schrock R. R. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1974, **96**(21): 6796—6797
- [ 2 ] Chen T. , Wu Z. , Li L. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**(51): 13519—13520
- [ 3 ] Edwards D. S. , Biondi L. V. , Ziller J. W. , *et al.* . Organometallics [J], 1983, **2**(11): 1505—1513
- [ 4 ] WANG Chang-Sheng(王长生), LIU Yang(刘阳), QI Xue-Jie(齐学洁). Acta Chimica Sinica(化学学报) [J], 2004, **62**(16): 1503—1508
- [ 5 ] WANG Chang-Sheng(王长生), GAO Kun(高坤), ZHANG Yan(张艳), *et al.* . Acta Chimica Sinica(化学学报) [J], 2005, **63**(15): 1383—1390
- [ 6 ] WANG Fu-Dong(王福冬), GAO Kun(高坤), WANG Chang-Sheng(王长生). Acta Chimica Sinica(化学学报) [J], 2007, **65**(20): 2211—2216
- [ 7 ] Becke A. D. . J. Chem. Phys. [J], 1993, **98**(7): 5648—5652
- [ 8 ] Miehlich B. , Savin A. , Stoll H. . Chem. Phys. Lett. [J], 1989, **157**(3): 200—206
- [ 9 ] Lee C. , Yang W. , Parr G. . Phys. Rev. B [J], 1988, **37**(2): 785—789
- [ 10 ] Choi S. , Lin Z. , Xue Z. . Organometallics [J], 1999, **18**(26): 5488—5495
- [ 11 ] Liu H. C. , Wang C. S. , Guo W. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(14): 3794—3798
- [ 12 ] Liu H. C. , Zhang X. N. , Wang C. S. , *et al.* . J. Phys. Chem. A [J], 2004, **108**(16): 3356—3366
- [ 13 ] Ehlers A. W. , Bohme M. , Dapprich S. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J], 1993, **208**(1/2): 111—114

## A Theoretical Study on Isomerization Mechanism Between Organorhenium Alkylidene and Alkylidyne Complexes

BAI Yun, WANG Fu-Dong, WANG Chang-Sheng\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

**Abstract** A theoretical study on the isomerization mechanism between organorhenium alkylidene and alkylidyne complexes  $(\text{Me})_2(\text{NHR}_3)\text{Re}(=\text{CHR}_1)(=\text{NR}_2)$  and  $(\text{Me})_2(\text{NHR}_3)\text{Re}(\equiv\text{CR}_1)(\text{HNR}_2)$ , where  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu}^t$ , were carried out with the density functional theory B3LYP method. The optimal structures of the transition states were located and the activation energies were calculated. The calculation results indicate that the intramolecular hydrogen transfer process is kinetically unfavorable because the high activation energies exists whatever the substituent is. The intermolecular hydrogen transfer process between two alkylidene complexes is less favorable either. The hydrogen transfer process between the alkylidene complex and the water molecule is favorable. The most favorable process is the hydrogen transfer process between the alkylidene complex and the chlorine hydride molecule where the chlorine hydride molecule acts as a bridge or a catalyst. The calculation results suggest that the effects of substituents on the reaction barriers of hydrogen transfer processes are almost the same for all the four processes considered in this work. For each process the most preferable substituents are the methyl or *t*-butyl group for  $\text{R}_1$ , the hydrogen atom for  $\text{R}_2$ , and *t*-butyl group for  $\text{R}_3$ . The calculation results also show that the additivity exists for the effects of substituents on the barriers of the  $\alpha$ -hydrogen transfer reactions.

**Keywords** Organorhenium complex; Isomerization; Hydrogen transfer

(Ed. : Y, I)