

亚硝基化合物与甲醛的反应机理和溶剂效应的理论研究

郑天龙, 黎安勇

(西南大学化学化工学院, 重庆 400715)

摘要 采用密度泛函方法 B3LYP/6-311 + + G(*d, p*)研究了亚硝基苯 $C_6H_5-N=O$ 和 2-甲基-2-亚硝基丙烷 $(CH_3)_3C-N=O$ 与甲醛分别在气相和溶剂中的反应机理. 在气相中均找到两条反应通道, 即协同机理和分步机理, 均生成实验产物氧肟酸, 而且分步机理均为优势通道; 除 2-甲基-2-亚硝基丙烷的反应没有协同途径外, 在溶剂中反应机理与气相中的类似. 采用导电极化连续介质模型分别研究了在乙腈与水溶液中反应的溶剂化效应, 发现这些溶剂可降低反应的活化能, 但降低的程度比较小, 反应速率变化不大.

关键词 密度泛函理论方法; 亚硝基苯; 2-甲基-2-亚硝基丙烷; 甲醛; 溶剂效应; 极化连续介质模型

中图分类号 O643.12

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)10-2059-06

亚硝基化合物 $R_3C-N=O$ 是典型的双亲(亲电和亲核)试剂^[1,2], 亚硝基在大多数加成反应中作为亲电试剂, 而作为亲核试剂的反应比较少. 典型的亲核反应有亚硝基苯和 2-甲基-2-亚硝基丙烷与醛类的反应. 理论研究表明, 在气相和水溶液中, N 与 O 都是亲核反应中心^[1]. 但是用不同的理论方法计算亲核反应指数, 给出的结果不同. 用轨道导出电荷(包括 Mulliken 布居分析 MPA 与自然布居分析 NPA)计算的亲核指数表明 O 是更强的亲核端, 而用静电势导出电荷(MKS, CHelp 与 CHelpG)计算的亲核指数表明 N 为更强的亲核端.

氧肟酸由于在医药和工业中的应用, 特别是作为铁载体或铁载体的模板受到特别关注^[3,4]. 已有亚硝基苯在水中与乙醛酸的 $C=O$ 基反应, 或在酸性水介质中与甲醛反应生成对应的氧肟酸的报道^[5,6]. 脂肪族亚硝基化合物也能与甲醛反应生成氧肟酸^[2]. 这些反应基本类似于含 N 试剂(如胺、羟胺等)对羰基的亲核加成反应. 反应的第一步是 $-N=O$ 基团对羰基 $-C=O$ 的亲核加成, 生成两性离子中间体; 接下来在酸催化下经历质子转移与消除, 最终生成氧肟酸^[7~9]. 本文从理论上研究了在气相与不同极性的溶剂中亚硝基苯和 2-甲基-2-亚硝基丙烷与甲醛的反应机理及溶剂效应.

1 理论方法

对气相中的反应物、中间体、过渡态和产物的几何结构进行了全优化, 并对所有过渡态进行内禀反应坐标(IRC)计算, 以确证其正确性并找出关联它的反应物和产物. 用 AIM2000 程序^[10]对所有反应物种进行电子密度拓扑分析. 依据 $E_T(30)$ ^[11]值和标准介电常数 ϵ 值选取两种不同溶剂: 乙腈和水 ($\epsilon = 37.64, 78.39$), 采用导电极化连续介质模型(CPCM)计算溶剂效应, 环境条件为 298.15 K 与 1.01×10^5 Pa. 计算均采用密度泛函理论(DFT)方法 B3LYP/6-311 + + G(*d, p*)并在 Gaussian 03 程序包中完成.

2 结果与讨论

2.1 气相反应机理

在气相中, 亚硝基苯和 2-甲基-2-亚硝基丙烷与甲醛的反应首先都形成一个分子间复合物 IM1, 然

收稿日期: 2008-05-06.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20873013)资助.

联系人简介: 黎安勇, 男, 博士, 教授, 主要从事量子化学研究. E-mail: aylifnsy@swu.edu.cn

后都经历两个途径生成相应的产物氧脞酸: (1) 协同机理, 即一步氢迁移反应, 从 IM1 经过渡态 TS1 生成产物 P; (2) 分步机理, 它是两步氢迁移反应, 先从 IM1 经过渡态 TS2 生成中间体 IM2, 然后经过渡态 TS3 生成产物 P. 图 1 给出了优化得到的所有反应物种的稳态结构, 并用箭头标出了反应机理(用 A 代表亚硝基苯的反应, 用 B 代表 2-甲基-2-亚硝基丙烷的反应). 表 1 给出了各物种的重要结构参数, 表 2 给出了 AIM 分析的结果, 表 3 列出了各物种的能量. 文献[1]中采用同样的方法给出 2-甲基-2-亚硝基丙烷的两种构型, 第一种构型的 $-N=O$ 与叔丁基的一个 $C-C$ 键平行, 第二种构型的 $-N=O$ 平分叔丁基的两个 $C-C$ 键的夹角. 频率分析表明, 第一种是稳定态构型, 第二种是过渡态构型. 因此采用第一种构型研究其与甲醛的反应.

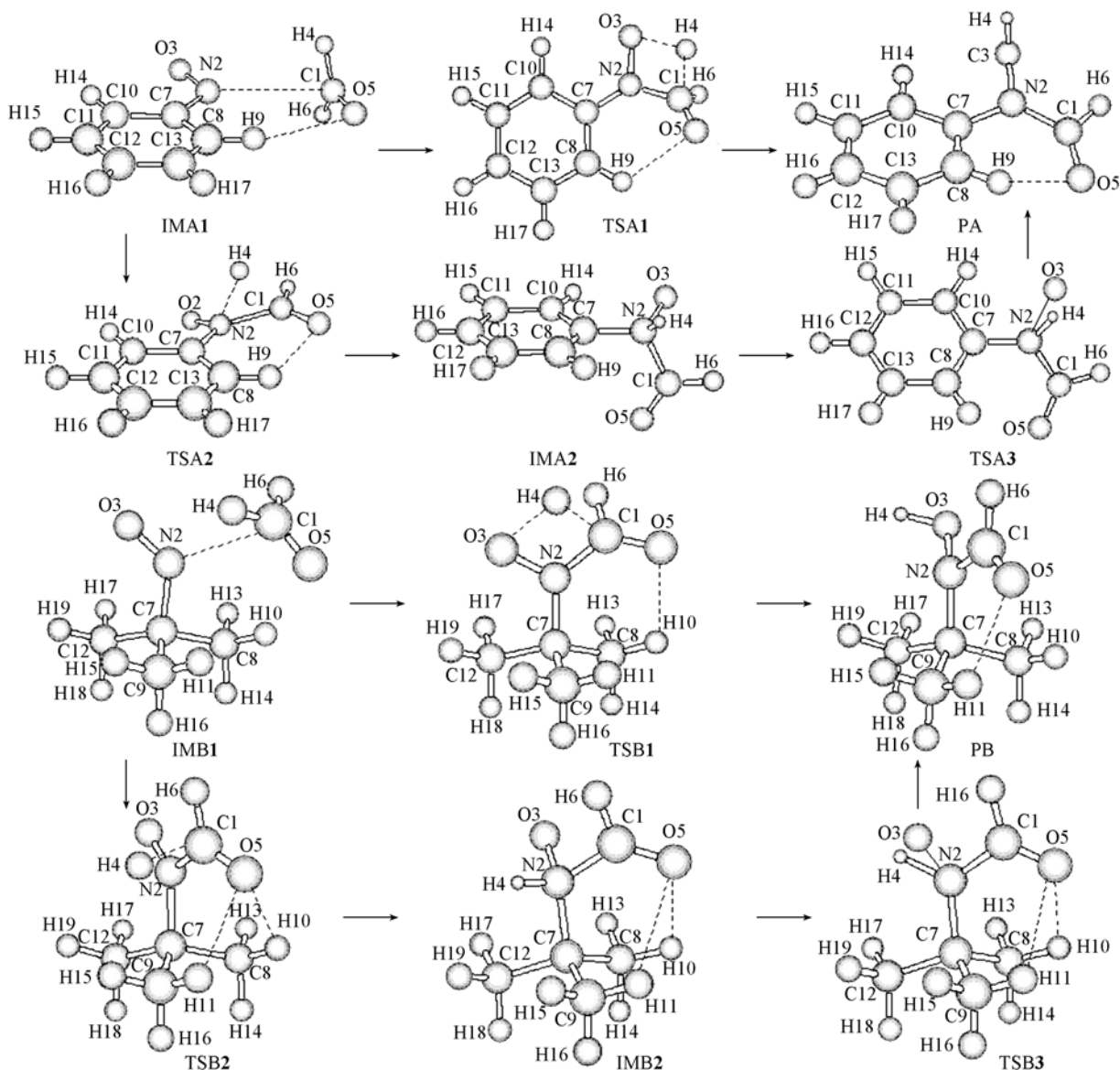


Fig. 1 Optimized structures of all species in the gas phase reaction

亚硝基苯和甲醛通过分子间作用 $N2 \cdots C1$ 和氢键 $C8-H9 \cdots O5$ 形成分子间复合物 IM1; 这两个分子间键形成一个六元环, 其作用能为 7.79 kJ/mol , 如表 3 所示. 与之对比, 2-甲基-2-亚硝基丙烷与甲醛的分子间复合物 IM1 中只有 $N2 \cdots C1$ 间相互作用, 相互作用能为 6.31 kJ/mol , 可见 $N2 \cdots C1$ 作用比氢键 $C8-H9 \cdots O5$ 强很多. 各分子间键的临界点 (BCP) 与环临界点 (RCP) 的电子密度 ρ 与拉普拉斯 $\nabla^2 \rho$ 数据见表 2.

2.1.1 协同机理 H4 从甲醛的 C 原子上直接迁移到亚硝基的氧原子上, 中间经历一个四元环状过渡态 TS1. 从 IM1 到 TS1 有几个变化: (1) $C1N2$ 共价键已经形成. 如表 1 所示, TS1 中该键长为 0.14

nm, 产物 P 的该键长为 0.138 nm, 两者差别很小. 表 2 的电子密度拓扑分析结果表明, TS1 中 C1N2 之间的键临界点的电子密度 $\rho > 0.1$ a. u., 而 $\nabla^2\rho < 0$, 根据 Bader 的分子中原子 (AIM) 理论可知这个键是共价键. (2) H4C1 键逐渐拉长, 约为 0.136 nm, 比 IM1 中 CH 的键长增加 0.026 nm; H4O3 距离逐渐缩短, 约为 0.157 nm. H4C1 键临界点数据满足 $\rho > 0.1$ a. u., 而 $\nabla^2\rho < 0$, 因此仍然是共价键; 而 H4...O3 之间的键临界点数据满足 $\rho < 0.1$ a. u., $\nabla^2\rho > 0$, 因此它是闭壳层相互作用, 即是分子间氢键. (3) 形成 C1N2O3H4 的四元环: AIM 分析指出, 在此环中存在一个 RCP, 其电子密度 $\rho \approx 0.066$ a. u., $\nabla^2\rho \approx 0.32$ a. u. 对于亚硝基苯的反应, 甲醛的 C=O 在整个反应过程中与苯环平面的二面角都比较小, 如表 1 数据所示, 因此存在 C8—H9...O5 与相应的环 O5C1N2C7C8H9, 如表 2 数据所示. 对 2-甲基-2-亚硝基丙烷的反应, TS1 中存在氢键 C8—H10...O5 与相应的环 O5C1N2C7C8H10, 而产物中存在 C9—H11...O5 氢键与相应的环 O5C1N2C7C9H11, 可见从 IM1 到产物, C=O 基相对于叔丁基 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 发生了转动.

Table 1 Structural parameters of all species in the gas phase reactions*

Molecule	C1N2	C1O5	N2O3	H4C1	H4N2	H4O3	α	β	γ	δ
IMA1	0.2939	0.1205	0.1215	0.1106	0.2938	0.3492	-179.7	0.2	0.2710	0.1
TSA1	0.1422	0.1236	0.1324	0.1363	0.1779	0.1565	144.3	-34.1	0.2468	-4.1
TSA2	0.1501	0.1215	0.1254	0.1413	0.1430	0.2237	-158.5	16.1	0.2191	-17.8
IMA2	0.1516	0.1187	0.1379	0.2106	0.1030	0.1995	-109.3	13.8	0.3618	84.5
TSA3	0.1446	0.1193	0.1520	0.2158	0.1106	0.1345	-153.8	-15.1	0.2734	60
PA	0.1381	0.1210	0.1403	0.2849	0.1902	0.0968	-172.7	-11.1	0.2326	31
IMB1	0.2952	0.1205	0.1201	0.1106	0.2946	0.3513	-180.0	0	0.3153	0.3153
TSB1	0.1405	0.1244	0.1325	0.1360	0.1775	0.1580	142.2	-26.7	0.2989	0.2538
TSB2	0.1488	0.1222	0.1242	0.1386	0.1478	0.2290	-154.3	39.2	0.2329	0.2652
IMB2	0.1496	0.1192	0.1378	0.2074	0.1032	0.1990	-109.8	14.7	0.2577	0.2454
TSB3	0.1430	0.1198	0.1539	0.2142	0.1114	0.1321	-145.6	-9.6	0.2394	0.2638
PB	0.1379	0.1213	0.1419	0.2869	0.1910	0.0965	-162.1	-19.6	0.2338	0.2801

* α and β are respectively the dihedral angles O5C1N2O3 and O5C1N2O7; γ and δ are respectively the distance O5...H9 and the dihedral angle C1N2C7C8 for the reaction of $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$, or the distances O5...H11 and O5...H10 for the reaction of $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}$. The units of bond length and angle are nm and degree, respectively.

Table 2 Electron density (a. u.) and Laplace (a. u.) at the BCPs and RCPs

Molecule	$\rho(\text{C1N2})$	$\nabla^2\rho(\text{C1N2})$	$\rho(\text{H}_4\text{X})^a$	$\nabla^2\rho(\text{H}_4\text{X})^a$	$\rho(\text{HB})^b$	$\nabla^2\rho(\text{HB})^b$	$\rho(\text{R})^b$	$\nabla^2\rho(\text{R})^b$
RA	—	—	0.2756	-0.9366	—	—	—	—
IMA1	0.0105	0.0341	0.2774	-0.9491	0.0050	0.0162	0.0039	0.0139
TSA1	0.2787	-0.6691	0.1397	-0.2096	0.0107	0.0372	0.0096	0.0470
TSA2	0.2382	-0.4846	0.1368	-0.0106	0.0181	0.0844	0.0114	0.0616
IMA2	0.2423	-0.5439	0.3360	-1.5943	—	—	—	—
TSA3	0.2751	-0.7428	0.2486	-0.9222	—	—	—	—
PA	0.3024	-0.7908	0.3651	-2.5269	0.0148	0.0533	0.0113	0.0600
RB	—	—	0.2756	-0.9366	—	—	—	—
IMB1	0.0103	0.0333	0.2770	-0.9461	—	—	—	—
TSB1	0.2913	-0.7285	0.1400	-0.2055	0.0099	0.0333	0.0094	0.0416
TSB2	0.2460	-0.5295	0.1363	-0.0840	0.0145,	0.0500,	0.0111,	0.0551,
IMB2	0.2537	-0.6191	0.3355	-1.5578	0.0081,	0.0275,	0.0079,	0.0329,
TSB3	0.2850	-0.8040	0.2442	-0.8409	0.0092,	0.0335,	0.0090,	0.0397,
PB	0.3093	-0.8672	0.3684	-2.5536	0.0116,	0.0400,	0.0097,	0.0462,
					0.0130,	0.0455,	0.0107,	0.0519,
					0.0084,	0.0309,	0.0083,	0.0345,
					0.0148,	0.0514,	0.0113,	0.0560,

a. Results of the bond H4C1 for RA, IMA1, RB, IMB1 and TSB2; or of the bond H4N2 for TSA2, IMA2, TSA3, IMB2 and TSB3; or of the bond H4O3 for PA and PB; or of the bonds H4C1 and H4O3 for TSA1 and TSB1. *b.* HB = O5...H9 and R = ring O5C1N2C7C8H9 for $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$, or HB = O5...H11 and O5...H10 and R = rings O5C1N2C7C9H11 and O5C1N2C7C8H10 for $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}$.

Table 3 Energies E_R and dipole moment μ ($C \cdot m$) of all species, and activation energies of transition states E_{TS} in gas phase and solvents (E : kJ/mol)

Solvent	Species	E_R	E_{TS}	$\mu \times 10^{30}$	Solvent	Species	E_R	E_{TS}	$\mu \times 10^{30}$
$\epsilon = 1$	IMA1	-7.79		11.3	$\epsilon = 1$	IMB1	-6.31		7.7
Vacuum	IMA2	7.12		14.0	Vacuum	IMB2	-13.05		14.3
	TSA1	211.21	219.00	12.0		TSB1	464.30	470.61	10.3
	TSA2	138.17	145.96	10.3		TSB2	121.64	127.95	9.7
	TSA3	96.11	88.99	7.3		TSB3	84.83	97.88	8.3
	PA	-133.91		11.3		PB	-129.62		12.0
$\epsilon = 37.64$	IMA1	-1.55		20.7	$\epsilon = 37.64$	IMB1	-18.10		14.0
$E_T(30) = 46.0$	IMA2	-7.94		18.7	$E_T(30) = 46.0$	IMB2	-40.87		18.3
Ethanol	TSA1	212.22	213.77	15.7	Ethanol	TSB1	—	—	—
	TSA2	142.83	144.38	12.7		TSB2	106.34	124.44	11.7
	TSA3	96.01	103.95	10.3		TSB3	69.10	109.97	10.0
	PA	-136.2		15.0		PB	-148.94		15.3
$\epsilon = 78.39$	IMA1	-1.55		20.7	$\epsilon = 78.39$	IMB1	-18.15		13.7
$E_T(30) = 63.1$	IMA2	-8.55		18.7	$E_T(30) = 63.1$	IMB2	-42.11		18.3
Water	TSA1	212.19	213.74	16.0	Water	TSB1	—	—	—
	TSA2	142.81	144.36	12.7		TSB2	105.95	124.10	11.7
	TSA3	95.61	104.16	10.3		TSB3	68.25	110.36	10.3
	PA	-136.26		15.0		PB	-149.61		15.3

2.1.2 分步机理 H4 首先从甲醛的 C 原子迁移到亚硝基 N 原子上, 形成中间体 IM2; 然后再从亚硝基 N 原子迁移到 O 原子上, 形成产物氧肟酸. 协同机理可看作是亚硝基 $-N=O$ 对甲醛的 $-C-H$ 键的插入反应, 而分步机理先是亚硝基的 N 原子对甲醛的 $C-H$ 键的插入反应, 接着进行 H 原子的迁移. 在第一步反应中: (1) 在过渡态 TS2 时 $C1-N2$ 共价键已经形成, 如表 1 所示, 该键长约为 0.15 nm; 表 2 中的数据表明该键是典型的共价键; 在以后直到产物的反应过程中, 该键的共价特征保持不变, 并且从 IM2 开始逐渐增强和缩短. (2) $H4-C1$ 键逐渐拉长, 而 $H4-N2$ 距离逐渐缩短. 在过渡态 TS2 时, 表 2 的数据表明, 对于亚硝基苯的反应, $H4-C1$ 键已经断开, 而 $H4-N2$ 的共价键已经形成; 但对于 2-甲基-2-亚硝基丙烷的反应, $H4-C1$ 键仍未断开, 还具有共价键的特征, 而 $H4-N2$ 键尚未形成. (3) IRC 分析与电子密度拓扑分析表明, 对于亚硝基苯的反应, 从 IM1 到 TS2 主要是 $C1N2$ 共价键的形成与 H 的迁移, 体系的其它部分基本不发生变化, 比如 $C8-H9 \cdots O5$ 氢键与相应的环仍然存在. 二面角 γ 有适当的增大, 表明 $-C=O$ 不再与苯环共平面, 而是位于苯环的上方, 但并未导致氢键的断裂和环的破坏. 但从 TS2 到 IM2, 除了已经形成的共价键 $H4-N2$ 进一步缩短外, 主要的变化是二面角 γ 从 -17.8° 变化到 84.5° , 即 $-C=O$ 从苯环的上方转动到下方基本上与苯环垂直的位置, 这是由于 N 原子的成键特征发生显著变化造成的. 此时 $H9 \cdots O5$ 氢键与相应的环都被破坏. 对于 2-甲基-2-亚硝基丙烷的反应, 从 IM1 到 TS2, 随着 $C1-N2$ 共价键的形成, 两个氢键 $C8-H10 \cdots O5$ 和 $C9-H11 \cdots O5$ 与相应的环也形成, 它们一直保持到 IM2 以及 TS3 的形成; 从 TS2 到 IM2, 主要是共价键 $H4-N2$ 的形成.

在第二步氢迁移过程中, 主要的变化是 $H4N2$ 键逐渐拉长并断裂, $H4-O3$ 距离逐渐缩短并导致 HO 键形成. 对于两个反应, 直到过渡态 TS3, $H4N2$ 键并未断裂, 仍具有共价键的典型特征, 如表 2 所示. 对于亚硝基苯的反应, $-C=O$ 与苯环的夹角逐渐减小, 直到产物夹角 31° , 从而导致氢键 $C8-H9 \cdots O5$ 与相应的环的形成. 对于 2-甲基-2-亚硝基丙烷的反应, $C=O$ 基相对于叔丁基 $(CH_3)_3C$ 发生了转动, 使得氢键 $C9-H11 \cdots O5$ 缩短而氢键 $C8-H10 \cdots O5$ 断裂, 如表 1 与表 2 所示.

2.2 气相反应的活化能垒与反应活性

两个反应中以各自反应物总能量为零点计算的各种物种的能量 E_R 列于表 3, 图 2 显示出气相反应中各通道的能量变化. 在气相中, 对于两个反应, 协同机理的过渡态 TS1 的活化能 219.0 和 470.6 kJ/mol 比分步机理的过渡态 TS2 和 TS3 的活化能都大, 因此分步机理是最优途径. 而分步机理中, TS2 的活化能为 146.0 和 128.0 kJ/mol, 比 TS3 的活化能 89.0 和 97.9 kJ/mol 高, 因此第一步氢迁移是决速

步骤.

反应的能量图表明, 连接到亚硝基上的取代基不同, 反应活性不同. 对于协同机理, 亚硝基苯的反应速率更大, 其活化能不到2-甲基-2-亚硝基丙烷的活化能的一半; 而对于分步机理, 2-甲基-2-亚硝基丙烷的反应速率更大, 其速率控制步骤的活化能比亚硝基苯的活化能低 18 kJ/mol.

叔丁基具有给电子诱导效应, 使得亚硝基 N 原子的电子密度增大, 从而使2-甲基-2-亚硝基丙烷的 N 原子的亲核性增加. 苯基具有吸电子诱导效应, 使亚硝基 N 原子的电子密度减小, 从而使亚硝基苯的 N 原子的亲核性减小. 其次, 共振作用使得亚硝基苯的 C7—N2 键具有部分双键特征, 其键长 0.1441 nm 明显小于2-甲基-2-亚硝基丙烷的该键长度 0.1521 nm. N 原子的孤对电子与苯环的 σ^* (C7C10) 的超共轭大于与叔丁基上 σ^* (C7C12) 的超共轭, 导致亚硝基苯的 N 孤对轨道占据 (1.9667) 小于2-甲基-2-亚硝基丙烷的 N 孤对轨道占据 (1.9716). 这些效应都削弱了亚硝基苯中氮原子的亲核性, 从而使其优势反应通道速控步骤的能垒比2-甲基-2-亚硝基丙烷的相应能垒高. 这个结果已经被实验证实. 实验发现^[1,2,7,8], 在水溶液中, 2-甲基-2-亚硝基丙烷和亚硝基苯与醛类反应的第一步是亚硝基的 N 原子对羰基 C 的亲核进攻. 在同样的实验条件下, 2-甲基-2-亚硝基丙烷与乙醛酸的反应速率比亚硝基苯快 2.6 倍.

2.3 溶剂效应

根据 $E_T(30)$ 值, 溶剂大体可以分 3 类: (1) 非质子非极性溶剂, $E_T(30) = 30 \sim 40$; (2) 非质子极性溶剂, $E_T(30) = 40 \sim 47$; (3) 质子性溶剂, $E_T(30) = 47 \sim 63$. 我们选取了乙腈与水两种溶剂研究溶剂效应对反应的影响. 用 CPCM 方法优化了沿反应途径各稳态构型的几何结构并进行了频率计算, 表 3 中列出了各物种的能量和偶极矩以及各基元反应的活化能; 在溶剂中各物种的结构参数与气相相差不大.

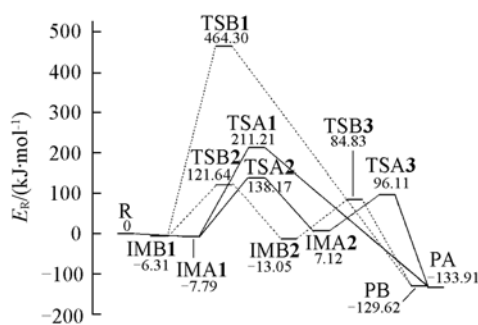
在两种溶剂中, 亚硝基苯与甲醛的反应机理和气相一样, 都存在两条反应通道, 即协同机理和分步机理; 而2-甲基-2-亚硝基丙烷与甲醛的反应只存在分步机理, 溶剂效应使协同机理消失. 分步机理中, 第一步仍然是速率控制步骤. 在两个反应中, 各物种的能量和偶极矩以及活化能随溶剂的变化都很小; 但与气相反应相比, 各物种的偶极矩都有所增大, 然而在能量变化上两个反应有所区别. 对于亚硝基苯的反应, 液相与气相相比, IM1 能量增大约 6 kJ/mol, IM2 能量降低约 15 kJ/mol, TS1 与 TS2 能量分别增大 1 与 4.6 kJ/mol, 而 TS3 能量基本不变; 结果协同机理的活化能降低约 5 kJ/mol, 其反应速率增大, 而分步机理的第一步活化能只降低约 1 kJ/mol, 第二步活化能增大, 其反应速率变化很小. 对于2-甲基-2-亚硝基丙烷的反应, 液相与气相相比, 所有物种的能量都降低; 分步机理中, 第一步的活化能降低 3 kJ/mol, 第二步活化能增大 12 kJ/mol, 反应速率变化也很小. 总之, 在没有酸催化的情况下, 溶剂对这两个反应的影响很小, 但溶剂对脂肪类取代物和芳香类取代物的影响是明显不同的.

3 结 论

本文用 B3LYP/6-311 + G(d,p) 和 CPCM 方法研究了亚硝基苯和2-甲基-2-亚硝基丙烷与甲醛在气相及乙腈和水两种溶剂中的反应机理. 结果表明: (1) 在气相中两个反应都有两个通道, 其中分步机理是优势通道; (2) 在没有酸催化时, 反应对溶剂效应不敏感; (3) 无论在气相还是在溶剂中, 优势通道速控步骤的活化能都比较高, 约 144 和 124 kJ/mol, 因此在没有酸催化的情况下, 该体系在室温下无明显反应. (4) 无论在气相还是溶剂中, 2-甲基-2-亚硝基丙烷的亲核加成比亚硝基苯容易.

参 考 文 献

[1] Pilepić V., Uršić S. J. Mol. Struct. (Theochem.) [J], 2001, 538: 41—49



- [2] Uršič S. . *Helv. Chim. Acta*[J], 1993, **76**: 131—138
- [3] Musser J. H. , Kreft A. F. , Bender R. H. W. , *et al.* . *J. Med. Chem.* [J], 1990, **33**(1): 240—245
- [4] Crunbliss A. L. . *Coord. Chem. Rev.* [J], 1990, **105**: 155—179
- [5] Corbett M. D. , Corbett B. R. . *J. Org. Chem.* [J], 1980, **45**: 2834—2839
- [6] Kronja J. , Matijević S. , Uršič S. . *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* [J], 1987: 463
- [7] Pilepić V. , Uršič S. . *Tetrahedron Lett.* [J], 1994, **35**: 7425—7428
- [8] Uršič S. , Lovrek M. , Vinković Vršek I. , *et al.* . *J. Chem. Soc. , Perkin Trans.* [J], 1999, **2**: 1295—1297
- [9] Moss R. A. , Zheng F. , Sauers R. R. , *et al.* . *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2001, **123**: 8109—8116
- [10] Bader R. W. . *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*[M], Oxford: Clarendon Press, 1990
- [11] Reichardt C. . *Solvent Effects in Organic Chemistry*[M], New York: Verlag Chemie Weinheim, 1979

Theoretical Studies on Mechanism and Solvent Effects of Reactions of Nitrosobenzene and 2-Methyl-2-nitrosopropane with Formaldehyde

ZHENG Tian-Long, LI An-Yong*

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China*)

Abstract The DFT method B3LYP/6-311 + + G(*d,p*) was used to study mechanism of reactions of nitrosobenzene and 2-methyl-2-nitrosopropane with formaldehyde in gas phase and solvents. In gas phase, there are two reaction paths, the concerted and stepwise mechanisms, both of which produce the experimental product, hydroxamic acid; the stepwise mechanism is predominant. The solvent effects were studied with the conductor-like polarizable continuum model respectively in the solvents acetonitrile and water, and we found that the solvent effects reduce the activation energy, but the reduction is small, these reactions are not sensitive to the solvent polarity.

Keywords Density function theory method; Nitrosobenzene; 2-Methyl-2-nitrosopropane; Formaldehyde; Solvent effect; Polarizable continuum model

(Ed. : Y, I)