

## 苯基及取代苯基四唑异构反应的量子化学研究\*

徐文媛 洪三国 彭以元 李永红 王 姓

(江西师范大学化学系, 南昌 330027)

关键词: 异构化, 过渡态, 反应途径

与四唑相同, 对位取代苯基四唑有两种异构体 (见图 1)。几十年来, 实验工作者对这类化合物在医药和农业等方面的应用研究表现出浓厚兴趣<sup>[1-4]</sup>。最近, 我们用从头计算和 PM3 等方法研究了四唑两种异构体间异构化反应的机理<sup>[5]</sup>。为了探明这类反应的取代基效应, 本文报导用 PM3 方法<sup>[6]</sup>研究苯基及三种对位取代苯基 ( $p\text{-R-C}_6\text{H}_4$ ) 四唑异构体间异构化反应的结果。

研究过程中, 对於异构体 (I) 和 (II) 用能量梯度法全优化计算; 过渡态 TS 用本征矢跟踪 EF (eigenvector following) 法全优化, 并经振动分析计算验证; 最后, 对反应途径 ( $R=H$ ), 用内禀反应坐标 (IRC) 理论<sup>[7]</sup>作了剖析。结果表明: (1) 异构体 (I) 比异构体 (II) 稳定, 反应能差  $\Delta E=(E(\text{II})-E(\text{I}))$  分别为 12.416(H), 13.160(CH<sub>3</sub>), 11.035(Cl) 和 6.647(NO<sub>2</sub>) kJ·mol<sup>-1</sup>; (2) 苯环上对位取代基 R 对过渡态结构影响甚小, 但对反应能差  $\Delta E$  和活化能  $E_a$  有一定的影响, 当 R 为给电子的 CH<sub>3</sub> 时,  $\Delta E$  和  $E_a$  增大; 当 R 为吸电子的 Cl 和 NO<sub>2</sub> 时,  $\Delta E$  和  $E_a$  均下降。

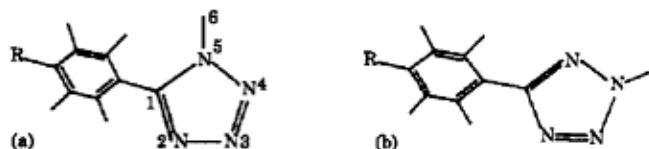


图 1 (a) 异构体 (I); (b) 异构体 (II)

Fig.1 (a) tautomer(I); (b)tautomer (II)  
(R=H, CH<sub>3</sub>, Cl and NO<sub>2</sub>)

### 1 苯基四唑异构体间的异构化反应

为了讨论的方便起见, 将反应体系进行统一的原子编号 (见图 1(a))。全优化所得异构体 (I) 和 (II) 的几何构型参数列在表 1 中。与四唑的几何构型参数<sup>[5]</sup>相比, 苯基的引入对其构型的影响甚小。分子中所有原子均处于同一平面, 这样可能有利于共轭大  $\pi$  键的形成。表 2 列出了经振动零点能校正后的异构化反应能差, 比较其值可知异构体 (I) 比 (II) 要稳定 ( $\Delta E=E(\text{II})-E(\text{I})=12.416$  kJ·mol<sup>-1</sup>), 与四唑异构反应的研究结果一致。

表 1 异构体 (I)、(II) 和过渡态 (TS) 的几何构型参数

Table 1 Geometric parameters of tautomer(I), (II) and TSs

Parameters	Tautomer(I)	Tautomer(II)	TS1	TS2	TS3	TS4
Bond lengths(nm)						
$r(2-1)$	0.1364	0.1399	0.1386	0.1386	0.1386	0.1385
$r(3-2)$	0.1326	0.1283	0.1296	0.1296	0.1296	0.1296
$r(4-3)$	0.1279	0.1339	0.1307	0.1307	0.1307	0.1308
$r(5-4)$	0.1358	0.1343	0.1401	0.1401	0.1400	0.1394
$r(6-5)$	0.0990	0.2062	0.1456	0.1457	0.1457	0.1458
$r(6-4)$	0.2058	0.0990	0.1446	0.1446	0.1446	0.1453
Bond angles( $^{\circ}$ )						
$\angle 3-2-1$	109.47	109.71	110.19	110.19	110.18	110.14
$\angle 4-3-2$	110.59	107.56	109.69	109.70	109.66	109.55
$\angle 5-4-3$	107.71	110.79	108.29	108.30	108.33	108.46
$\angle 6-5-4$	121.67					
$\angle 6-4-3$		125.71	132.38	132.25	132.47	133.20
Dihedral angles( $^{\circ}$ )						
$\angle 4-3-2-1$	0.00	0.00	4.85	4.86	4.85	4.77
$\angle 5-4-3-2$	0.00	0.00	-3.14	-3.13	-3.15	-3.13
$\angle 6-5-4-3$	180.00					
$\angle 6-4-3-2$		180.00	-70.91	-70.91	-70.93	-71.10

表 2 反应的能差和活化能值

Table 2 Energy differences and activation energies of reaction

	R=H	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>
$E^*/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	12.416	13.160	11.035	6.647
$E_s^*/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	234.101	234.311	233.599	232.031

\* values adjusted by zero-point energy of vibration

选择  $r(6-4)$  为主反应坐标, 用极小能量途径法寻找过渡态 TS1 的初始构型, 然后用本征矢跟踪法 (EF) 进行全优化计算. 收敛的构型参数也列在表 1 中, 其关键部位构型为非平面型 ( $\angle 6-4-3-2=70.91^{\circ}$ ). 振动分析计算表明, TS1 力常数矩阵的全部本征值中只有一个是负的, 并且与该负本征值相联系的虚振动模式矢量 (如图 2 所示) 展示了从 TS1 走向异构体 (I) 和 (II) 的趋势. 这说明优化所得 TS1 是可信的. 经振动零点能校正后的活化能为  $234.101 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 高于四唑异构化的活化能 ( $213.417 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>. 这或许是四唑环偏离苯基平面以及其本身的扭曲而导致的离域能的损失大于四唑异构化反应仅因四唑环的扭曲而引起的损失所致.

表 3 N<sub>4</sub>、N<sub>5</sub> 原子上净电荷随质量-权重坐标 S 的变化 (单位: |e|)Table 3 Net charges of atom N<sub>4</sub> and N<sub>5</sub> along IRC pathway

S	-6.4	-6.0	-4.0	-2.0	TS	2.0	4.0	5.20
$q_4$	0.2888	0.2589	0.1929	0.0627	-0.1101	-0.1487	-0.1962	-0.2042
$q_5$	-0.2388	-0.2201	-0.1992	-0.1671	-0.1385	0.0932	0.1213	0.2628

从过渡态 TS1 出发, 进行内禀反应坐标 (IRC) 理论的计算, 得到了图 3 所示的 IRC 途径势能曲线. IRC 途径的最终结果得到了异构体 (I) 和 (II), 进一步表明全优化所得 TS1 是真实的. 沿 IRC 途径, 从异构体 (I) 到异构体 (II),  $N_4$  和  $N_5$  原子上净电荷的变化情况体现在表 3 中. 仔细分析不难看出: 随着反应的正向进行, 有电荷从  $N_5$  转移到  $N_4$  上. 这或许是该异构化反应的物理实质.

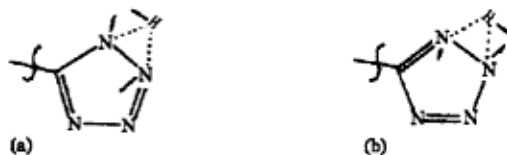


图 2 虚振动模式: (a)TS1→(I); (b)TS2→(II)

Fig.2 Modes of imaginary vibration

(a) towards reactants; (b)towards products

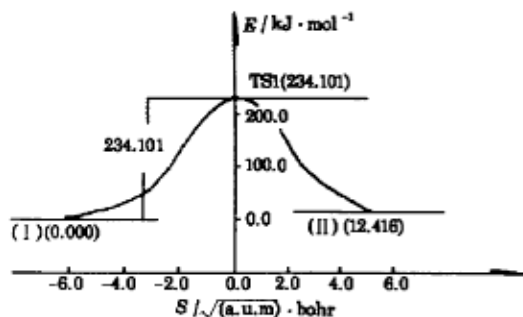


图 3 异构化反应的 IRC 途径

Fig.3 IRC pathway of tautomeric reaction

( $S$  is mass-weighted coordinate)

## 2 苯环上对位取代基效应

为了考虑苯环上对位取代基  $R$  对异构化反应的影响, 用同样的方法和步骤对  $R$  为  $CH_3$ 、 $Cl$  和  $NO_2$  基团的异构化反应作了平行研究. 能量梯度法全优化了异构体 (I) 和 (II) 的结构, 所得几何构型参数 (从略) 表明对位取代基  $R$  对四唑环结构的影响甚小. 计算的反应能差 (经振动零点能校正) 分别为  $13.160(CH_3)$ ,  $11.035(Cl)$  和  $6.647(NO_2) kJ \cdot mol^{-1}$ . 与  $R=H$  相比较, 当取代基为给电子基 ( $CH_3$ ) 时, 反应能差有所增大; 当取代基为吸电子基 ( $Cl$  和  $NO_2$ ) 时, 反应能差有所下降, 且具有较强吸电子能力的  $NO_2$  比具有较弱吸电子能力的  $Cl$  要影响大, 反应能差降低得较多.

经振动分析验证了的本征矢跟踪法优化所得的过渡态  $TS2(R=CH_3)$ ,  $TS3(R=Cl)$  和  $TS4(R=NO_2)$  的几何构型参数也列在表 1 中. 仔细分析各过渡态构型的参数值发现, 苯环上引入对位取代基对过渡态结构几乎无影响 (最大键长变化为  $0.0007 nm$ , 最大角度变化为  $0.27^\circ$ ). 考虑振动零点能校正, 异构化反应的活化能  $E_a$  分别为  $234.311(CH_3)$ ,  $233.599(Cl)$  和  $232.031(NO_2) kJ \cdot mol^{-1}$ . 比较可知, 给电子基  $CH_3$  使质子转移异构化的活化能升高; 吸电子基则使该异构化反应的活化能值下降. 这一变化规律与可能的反应实质——随着质子  $H$  的迁移, 有电荷从  $N_5$  转移至  $N_4$ ——是相符合的. 吸电子基有利于这种电荷转移, 活化能下降; 给电子基不利于这种电荷转移, 活化能上升.

## 参 考 文 献

- 1 Butler R N. *Adv Heterocycl. Chem.*, 1977, 21:323
- 2 Kazanskii V B. *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1990:2261
- 3 Ivashkevick O A, Gaponik P N, Koren A O, Bubel O N, Fronchek E V. *Int. J. Quant. Chem.*, 1992, 43:813
- 4 Koren A O, Gaponik P N, Ostrovskii V A. *Int. J. Chem. Kinetics*, 1995, 27:919
- 5 Li Yonghong(李永红), Xu Wenyuan(徐文媛), Hong Sangguo(洪三国). *Jiangxi Shifan Daxue Xuebao* (江西师范大学学报), to press
- 6 Stewart J J P. *J. Comp. Chem.*, 1989, 10:209
- 7 Fukui K. *J. Phys. Chem.*, 1970, 74:416

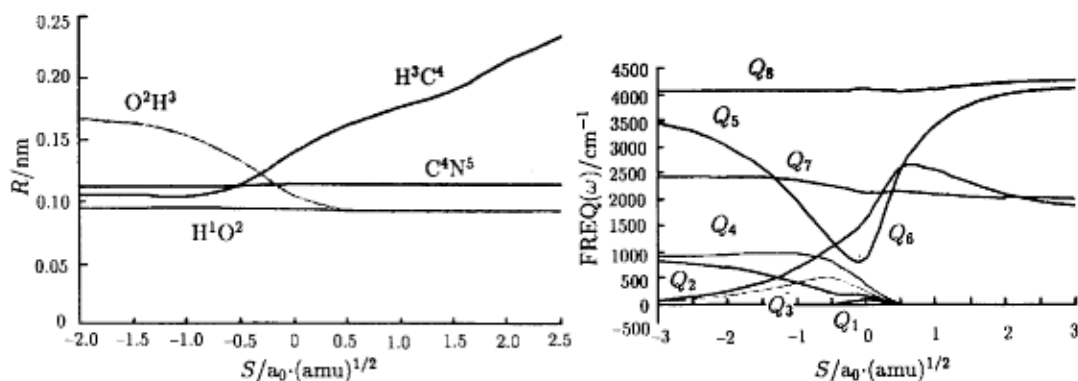
### Quantum Chemical Study on the Tautomeric Reaction of *p*-R-phenyltetrazoles

Xu Wenyuan Hong Sangguo Peng Yiyuan Li Yonghong Wang Sheng  
(Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

**Abstract** PM3 method has been applied to study the tautomeric reactions of *p*-R-phenyltetrazoles. The results obtained show that these tautomeric reactions are all endothermic. The activation energies of the tautomeric reactions are 234.101(H), 234.311(CH<sub>3</sub>), 233.599(Cl) and 232.031(NO<sub>2</sub>) kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively. The reaction has higher activation energy when R is an electron-donating group, and has lower activation energy when R is an electron-attracting group.

**Keywords:** Tautomerism, Transition state, Reaction pathway

[勘误] 本刊 1997 年 13 卷第 9 期第 770-771 页图 3 和图 4 有误, 特更正如下:



Received 1997-03-26, revised 1997-05-12. Correspondent: Hong Sangguo.