

# 吡啶光氯化反应机理的量子化学研究

郝金库 杨恩翠 王万得 赵小军 曹映玉 王玉新

(天津师范大学化学与生命科学学院 天津 300074)

**摘 要** 半经验 PM3 方法和从头算 DFT B3LYP/3-21G\*, 6-31G\* 方法分别研究了氯自由基与吡啶分子发生加成反应的反应机理。生成邻、间、对氯代吡啶三条不同反应途径 PM3 方法优化得到两个过渡态, 而从头算方法中只优化得到一个过渡态。但两种方法的研究结果均表明: 三条反应途径中生成 2-氯吡啶的过渡态能量和活化能最低, 因此反应优先生成 2-氯吡啶, 与实验结果一致。

**关键词** 吡啶 光氯化 反应机理 PM3 从头算

## The Quantum Study on the Photochemical Chlorination Mechanism of Pyridine

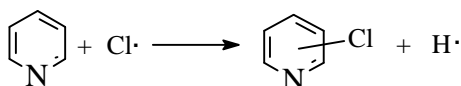
HAO Jinku, YANG Encui, WANG Wande, ZHAO Xiaojun,  
CAO Yingyu, WANG Yuxin

(School of Chemistry and Life Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300074)

**Abstract** The addition mechanism of pyridine reacting with chlorine radical has been studied theoretically by semi-empirical PM3 and ab initio DFT B3LYP/3-21G\*, 6-31G\* methods. For three different reaction paths leading to ortho, meta, para-chloropyridine, two transition states have been located by PM3 on each reaction path, while only one transition state by ab initio, however both methods give the same results: the energy of transition state and activation barrier on producing 2-chloropyridine are the lowest among three reaction paths, so 2-chloropyridine is obtained priorly, which agrees with the experimental results.

**Key words** Pyridine, Photochemical chlorination, Reaction mechanism, PM3, ab initio

20 世纪 90 年代以来,以吡啶、氯代吡啶和其它含氮大环共轭体系为中间体的具有高生物活性的杀虫剂、杀菌剂、除草剂的开发异常活跃<sup>[1,2]</sup>。吡啶常压气相光氯化反应一步合成 2-氯吡啶是国内外开发研究的新技术<sup>[3]</sup>。为更好地控制该反应,需要对反应机理进行深入、细致的研究。文献检索未发现国内外有关该反应机理的理论和实验研究报道。以吡啶和氯气为原料进行常压气相光氯化反应合成 2-氯吡啶是一个以 Cl· 为起始的自由基反应, 根据氯代位置的不同可能存在邻、间、对位三条不同的反应通道。Cl· 直接进攻吡啶环的 C 原子发生加成消除反应生成氯代吡啶是可能的反应机理之一<sup>[4,5]</sup>。本文首先对加成消除机理即



郝金库 男, 56 岁, 从事催化与量子化学的研究。 E-mail: [haoyou@eyou.com](mailto:haoyou@eyou.com)

国家重点科技攻关项目 (95160101)

2001-02-19 收稿, 2001-05-09 修回

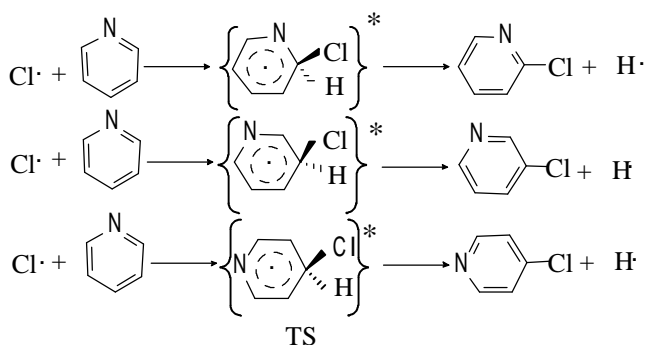
进行量子化学研究。

## 1 计算方法

使用 MOPAC6.0<sup>[6]</sup>软件包中 PM3<sup>[7]</sup>方法和 Gaussian94 程序<sup>[8]</sup>中密度泛函 B3LYP 方法, 对反应体系所涉及的反应物、产物、自由基等物种的平衡几何构型不加任何对称性的限制进行优化, 寻找不同反应路径可能存在的过渡态并对过渡态进行振动分析, 其所对应的虚振动频率正负向分别指向反应物和产物。比较不同反应通道的过渡态能量高低, 并对反应热和活化能进行计算。由过渡态进行内禀反应坐标(IRC)反应路径解析。所有计算均在 pentium550 微机上进行。

## 2 结果与讨论

常压气相吡啶光氯化反应, 是  $\text{Cl}_2$  被光激发形成的  $\text{Cl}\cdot$  与吡啶分子的反应。加成消除反应机理生成邻、间、对位氯代产物的反应为:



寻找  $\text{Cl}\cdot$  和吡啶生成邻、间、对位氯代产物反应的过渡态 (TS), 研究反应过程且可以比较反应生成不同产物动力学的选择性。

### 2.1 反应过渡态的几何构型

PM3 计算结果表明: 生成不同氯代产物的每一条反应路径上分别得到两个过渡态 (TS1, TS2)。从过渡态 TS1 所对应的虚振动方向出发进行构型全优化计算负方向得到反应物络合物, 正方向得到中间体 (IM); 由过渡态 TS2 所对应的虚振动方向出发进行构型全优化计算的结果正好相反, 即正负方向分别得到产物络合物和中间体; 而且从过渡态 TS1 和 TS2 构型全优化计算得到的中间体具有完全相同的几何构型。过渡态和中间体主要的几何构型参数见表 1, 过渡态的原子编号如图 1。

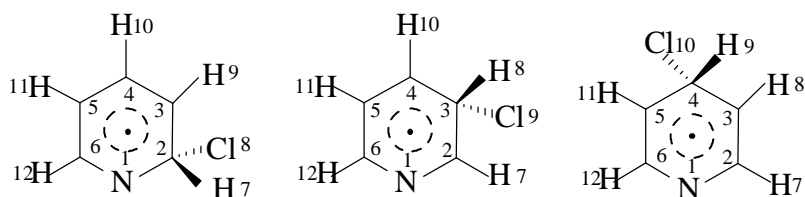


图1 吡啶光氯化反应邻、间、对位过渡态的原子编号

表 1 邻、间、对位过渡态、中间体选定原子的构型参数(r/nm,a,d/°)

反应路径	参数	TS1	IM	TS2
邻位	<i>r</i> C2-C18	0.2284	0.1806	0.1763
	<i>r</i> C2-H7	0.1099	0.1116	0.1603
	<i>a</i> H7C2C3	123.1	107.7	105.4
	<i>a</i> C18C2C3	76.4	111.0	120.1
	<i>d</i> C18C2C3N1	101.3	120.8	-171.3
	<i>d</i> H7C2C3N1	-170.2	-121.9	123.9
	力常数	-0.08		-1.65
	虚频率	-317.5		-1231.0
	<i>r</i> C3-C19	0.2422	0.1802	0.1742
	<i>r</i> C3-H8	0.1096	0.1117	0.1096
间位	<i>a</i> C19C3C2	108.1	107.8	119.5
	<i>a</i> H8C3C2	120.2	110.0	107.5
	<i>d</i> C19C3C2N1	74.1	121.6	-119.6
	<i>d</i> H8C3C2N1	-176.8	-122.4	172.7
	力常数	-0.05		-2.42
	虚频率	-107.2		-1528.0
	<i>r</i> C4-C110	0.2294	0.1807	0.1699
	<i>r</i> C4-H9	0.1098	0.1117	0.1604
	<i>a</i> C110C4C3	77.7	108.1	119.9
	<i>a</i> H9C4C3	120.9	110.0	109.9
对位	<i>d</i> C19C4C3C2	-99.2	-122.4	-173.2
	<i>d</i> H10C4C3C2	172.7	121.7	70.5
	力常数	-0.05		-2.99
	虚频率	-107.1		-1736.0

与半经验 PM3 计算得到加成消除反应生成不同氯代吡啶反应存在两个过渡态不同, 从头算 B3LYP/3-21G\*和 6-31G\*基组上优化只得到一个过渡态。B3LYP/3-21G\*计算得到的过渡态主要构型参数见表 2。

表 2 吡啶光氯化反应 2(邻)、3(间)、4(对)位过渡态构型参数(r/nm,a,d/°)

2-氯化吡啶 <sup>a</sup>		3-氯化吡啶 <sup>a</sup>		4-氯化吡啶 <sup>a</sup>	
<i>r</i> C2H7	0.1767	<i>r</i> C3C18	0.1777	<i>r</i> C4C19	0.1786
<i>r</i> C2C18	0.1792	<i>r</i> C3H9	0.1796	<i>r</i> C4H10	0.1340
<i>a</i> H7C2C3	95.8	<i>a</i> C18C3C4	118.9	<i>a</i> C19C4C5	119.1
<i>a</i> C18C2C3	117.4	<i>a</i> H9C3C4	96.0	<i>a</i> H10C4C5	111.7
<i>d</i> C4C3C2N1	-8.2	<i>d</i> C4C3C2N1	8.5	<i>d</i> C5C4C3C2	-6.0
<i>d</i> C5C4C3C2	2.5	<i>d</i> C5C4C3C2	-8.7	<i>d</i> C6C5C4C3	3.4
<i>d</i> H7C2C3C4	95.4	<i>d</i> C18C3C4C5	168.4	<i>d</i> C19C4C5C6	151.0
<i>d</i> C18C2C3C4	-168.4	<i>d</i> H9C3C4C5	-94.6	<i>d</i> H10C4C5C6	-58.0

邻、间、对位过渡态的虚振动频率分别为 1045.0cm<sup>-1</sup>i, 1009.0cm<sup>-1</sup>i 和 2389.0cm<sup>-1</sup>i。对邻位反应过渡态进行了 B3LYP/6-31G\*水平的计算, 结果见表 3, 过渡态对应的虚频率为 1040.0cm<sup>-1</sup>i。

表 3 B3LYP/6-31G\*计算得到的邻位反应过渡态的几何构型参数

键长/nm		键角/°		两面角/°	
<i>r</i> N1C2	0.1339	<i>a</i> C3C2N1	123.8	<i>d</i> C4C3C2N1	-9.4
<i>r</i> C2C3	0.1418	<i>a</i> C4C3C2	117.3	<i>d</i> C5C4C3C2	2.9
<i>r</i> C3C4	0.1386	<i>a</i> C5C4C3	119.2	<i>d</i> C6C5C4C3	2.0

<i>r</i> C4C5	0.1380	<i>a</i> C6C5C4	118.3	<i>d</i> H7C2C3C4	94.0
<i>r</i> C5C6	0.1397	<i>a</i> H7C2C3	95.3	<i>d</i> Cl8C2C3C4	-168.6
<i>r</i> C2H7	0.1774	<i>a</i> Cl8C2C3	117.4	<i>d</i> H9C3C4C5	-180.3
<i>r</i> C2Cl8	0.1783	<i>a</i> H9C3C4	122.5	<i>d</i> H10C4C5C6	-177.0
<i>r</i> C3H9	0.1084	<i>a</i> H10C4C5	120.8	<i>d</i> H11C5C6N1	181.0
<i>r</i> C4H10	0.1086	<i>a</i> H11C5C6	120.3	<i>d</i> H12C6C5C4	176.7
<i>r</i> C5H11	0.1085	<i>a</i> H12C6C5	120.5		
<i>r</i> C6H12	0.1088				

## 2.2 不同产物反应活化能与邻位反应势能随反应进程的变化

表 4 给出半经验 PM3 计算不同反应路径沿反应坐标相应过渡态以及中间体的能量, 所有数据都经零点能校正。

表 4 不同氯代产物反应相关驻点的能量 (单位 kJ/mol)

驻 点	邻 位	间 位	对 位
反应物	-110369.5	-110369.5	-110369.5
反应物络合物	-110400.3	-110397.1	-110398.5
TS1	-110381.9	-110377.4	-110380.6
IM	-110432.8	-110436.3	-110434.7
TS2	-110293.6	-110282.3	-110285.7
产物络合物	-110298.6	-110314.5	-110326.1
产物	-110325.5	-110322.3	-110323.0
活化能 $E_1$	18.4	19.8	17.9
活化能 $E_2$	139.2	154.0	148.9

由表 4 可见, 第一过渡态的能量邻位最低, 其次为对位和间位。第二过渡态的能量仍以邻位最低, 其次为对位和间位。第二过渡态的能量远高于第一过渡态, 是该反应的主过渡态。由中间体与第二过渡态能量的差值计算活化能  $E_2$  邻位最低, 为 139.2 kJ/mol, 其次为对位和间位, 比较不同反应路径的活化能, 反应优先生成 2-氯吡啶。得到 2-氯吡啶路径上各驻点的势能变化如图 2 所示。

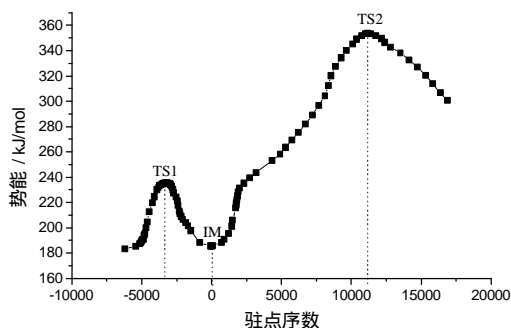


图 2 邻位反应路径各驻点的势能变化曲线

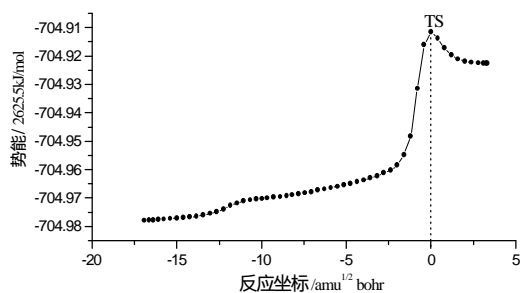


图 3 邻位反应路径势能随反应坐标的变化曲线

表 5 给出从头算 B3LYP/3-21G\* 基组上优化得到不同产物反应体系能量、反应热和反应活化能数值, 所有数据都经零点能校正。

表 5 不同反应路径总能量、反应热及活化能 (kJ/mol)

驻 点	邻 位	间 位	对 位
反应物(吡啶+Cl <sup>-</sup> )	-1850645.8	-1850645.8	-1850645.8
过渡态	-1850531.2	-1850527.2	-1850441.8
产物(氯代吡啶+H <sup>+</sup> )	-1850562.7	-1850557.2	-1850558.5
反应热	83.1	88.6	87.3
活化能	114.6	118.6	204.0

由表 5 数据分析,在三条反应通道中,邻位过渡态的能量最低,为-1850531.2 kJ/mol;其次为间位和对位。由过渡态与反应物总能量的差值计算反应活化能以邻位反应的能垒最低,为114.6kJ/mol,其次为间位和对位。根据过渡态能量和反应活化能数值的高低判断,吡啶光氯化反应优先生成 2-氯吡啶。从头算 B3LYP/6-31G\*基组邻位反应路径势能随反应坐标变化曲线如图 3。

### 3 结论

PM3 方法和 B3LYP/3-21G\*方法计算结果表明:吡啶光氯化反应加成机理邻、间、对位不同反应路径中邻位过渡态的能量最低且邻位产物反应的活化能最低。分别为 139.2、114.6kJ/mol,从能量角度分析,反应优先生成 2-氯吡啶,与实验结果一致<sup>[5]</sup>。

### 参考文献

- [1] Kamei N, Nishiwaki F. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP:01308254, 1989.
- [2] Yamaguchi S, Ogasahara J, Hata H. Offen.DE:4344793, 1994.
- [3] Okada S, Hata H, Sakamoto J et al. Kokai Tokkyo Koho. JP:03284667, 1991.
- [4] Anthony MC, Waltz W L, Mezey P G. J. Chem. 1982.,60(7):813.
- [5] 赵增国, 张 和, 王桂林 等. 化学通报, 1998,(9):35.
- [6] Stewart J J P. Quantum Chem.Prog.Exch.Bull., 1990,10:86.
- [7] Stewart J J P. J. Comput. Chem., 1989,10:209.
- [8] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B. Gaussian94, Revision A. 1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.