

• 研究论文 •

全氟烷基磺酸酯 C—O 键断裂的同面 S_N2 反应

郭 丽^a 虞忠衡^{*a} 朱士正^b 陈庆云^b

(^a中国科学院化学研究所分子动态和稳态国家重点实验室 北京 100080)

(^b中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘要 用密度泛函理论研究了 CF₃SO₃CF₂CF₃+F⁻的碳氧键断裂反应的机理. 首先, 用 DFT 方法优化了反应物、中间体、过渡态、产物的平衡构型, 分析了碳氧键断裂反应的势能面变化. 发现在 S_N2 反应机理中, 除了 S—O 断裂 S_N2 反应外, 引起 C—O 键断裂的同面进攻也是一个可能的反应途径. 理论计算表明, 最终反应的产物是受热力学控制的, S—O 键的断裂绝对地优于 C—O 的断裂. 因此, C—O 断裂的同面机理虽然是可能的, 但却难以被实验观察到. 本文还讨论了端基 —CF₃ 在同面 S_N2 反应中的邻位效应, 以及基组对这个效应的影响.

关键词 反应机理; DFT 方法; 全氟磺酸酯; 同面 S_N2 反应

Front-Side S_N2 Reaction, CF₃SO₃CF₂CF₃+F⁻, Leading to the C—O Cleavage

GUO, Li^a YU, Zhong-Heng^{*a} ZHU, Shi-Zheng^b CHEN, Qing-Yun^b

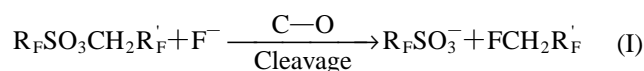
(^a State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable & Stable Species, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(^b Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract The front-side S_N2 reaction, CF₃SO₃CF₂CF₃+F⁻, leading to the C—O cleavage was studied using DFT. The reactant complex, transition state, product complex and products, including their vibration frequencies, were optimized and calculated at B3LYP/6-311G^{**} level. The potential energy surface for the front-side S_N2 reaction was investigated, showing that the front-side S_N2 mechanism is possible. However, as shown by computation, the products are thermodynamically controlled, and the S—O cleavage is predominates over the C—O cleavage. As a result, it is difficult for the products resulting from the C—O cleavage to be detected experimentally. Meanwhile, the neighboring effect of the —CF₃ group on the front-side S_N2 mechanism was found.

Keywords reaction mechanism; DFT method; perfluorosulfonate; the front-side S_N2 reaction

全氟和多氟烷基磺酸酯比氢型磺酸酯要活泼得多, 是一个极好的离去基团和烷基化试剂, 它们的反应机理与羧酸酯的 S_N2 机理相似^[1]. 实验发现, 多氟磺酸烷基酯与亲核试剂(例如 F⁻)反应时, 无例外地进攻 α-碳, 导致 C—O 键的断裂^[2].

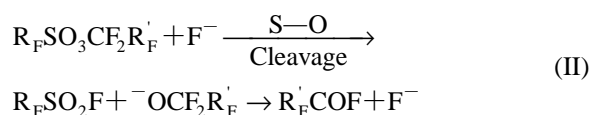


但在全氟磺酸全氟烷基酯 R_FSO₃CF₂R'_F 的亲核取代反应(II)中, 由于多氟链 α-碳上的两个氟原子的屏蔽作用, 亲核试剂只能进攻硫, 从而得到唯一的 S—O 键断裂的产物^[3].

* E-mail: yuzh@iccas.ac.cn

Received September 13, 2004; revised November 4, 2004; accepted January 25, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 20276023, 20032010 and 20472088)资助项目.



为了解释和探索这类化学反应的化学专一性, 本课题组利用从头算方法和密度泛函理论(DFT)研究了全氟烷基磺酸酯($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$)和多氟烷基磺酸酯($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{-CH}_2\text{CF}_3$)与氟离子(F^-) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的所有可能的途径, 发现这些竞争反应包括: S-O 断裂的背式 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应, C-O 断裂的背式和同面 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应. 本文仅报道全氟烷基磺酸酯 C-O 键断裂的同面 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应.

根据杂化轨道理论, 直到 1992 年 March^[1]还断言同面 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应是不可能的. 其后, 实验和理论化学家发现^[4-9], 同面 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应是可能的. 因此, 理论发现 C-O 键断裂的全氟磺酸酯的同面 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应, 以及解释它的实验观察的困难性(即化学专一性)具有一定的理论意义.

1 理论计算方法

全氟磺酸酯的晶体结构尚未见报道, 为了确定合理的计算方法, 对反应物 $\text{R}(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CF}_2\text{CF}_3)$ 分别用 HF, DFT 和 MP2 三种方法结合不同的基组进行优化. 各种方法优化的平衡构象见图 1.

可以看出, 各种方法优化所得的反应物的构象是一致的, 二面角 $\text{S}(2)-\text{O}(3)-\text{C}(4)-\text{C}(5)$ 接近 180° , 相邻

基团都处于交叉的构象. 根据各种方法计算的几何参数, 再结合文献报道^[10], 本文中的反应络合物(RC-C)、过渡态(TS-C)、产物络合物(PC-C)和产物(P1-C, P2-C)的构型优化, 频率的分析以及能量的计算都采用 DFT 法(在上述符号 RC-C 和下面将出现的符号 RC-S 中, -C 和 -S 表示 RC 为 C-O 键断裂和 S-O 断裂的反应络合物, 其余类同). 反应络合物, 产物络合物和产物的频率全部为正, 过渡态只有一个虚频. 然后, 从过渡态出发的内禀反应坐标计算^[11]连接了两边的稳定点, 证明了反应途径的合理性. 本文所有的计算工作用 Gaussian 98 程序^[12]完成.

2 结果和讨论

2.1 C-O 键断裂的同面亲核进攻

表 1 列出了同面进攻的各物种的能量和反应活化能. 作为比较, 还列出了 S-O 键断裂的各物种的能量和反应活化能.

全氟磺酸酯的亲核取代反应属于双分子反应^[2,3]. 根据反应动力学的碰撞理论, 在表 1 三个可能的反应途径中, 反应物 $\text{R}_F\text{SO}_3\text{CF}_2\text{R}'_F$ [记作 PS]与 F^- 之间的双分子碰撞因子 A 应该相等, 如果 [PS]和 $[\text{F}^-]$ 表示反应物的浓度, 这三个反应的反应速度可以用式(1)和(2)表达.

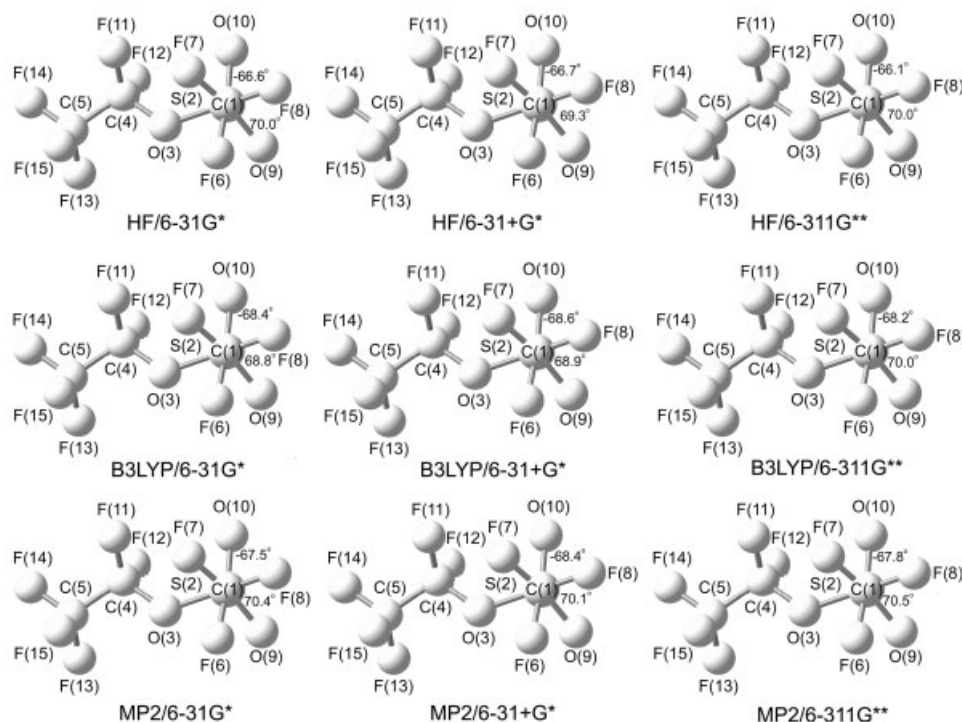


图 1 不同理论方法优化的反应物的[键 $\text{C}(1)-\text{S}(2)$ 方向]Newman 投影图

Figure 1 Newman projections [looking down $\text{C}(1)-\text{S}(2)$ bond] of the reactant geometries obtained from the geometry optimizations using various methods

表 1 不同方法和基组算得的反应络合物和过渡态的能量 E 和反应活化能 E^*
 Table 1 Total energies E and activation energies E^* for RC and TS in the C—O and S—O cleavage reactions

	Method and basis set	Reaction complex $E/\text{hartree}$	Transition state $E/\text{hartree}$	Activation energy $E^*/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Frontside C—O bond cleavage reaction	B3LYP/6-31+G*	-1636.7580029 (0.054728) ^a	-1636.7407597 (0.053338)	41.782
Frontside C—O bond cleavage reaction	B3LYP/6-311G**	-1637.0556049 (0.054726)	-1637.0518925 (0.054191)	8.374
Backside C—O bond cleavage reaction	MP2/6-31+G*	-1633.269819	-1633.2682029	4.259
Backside C—O bond cleavage reaction	B3LYP/6-31+G*	-1636.7482598 (0.054955)		
Backside C—O bond cleavage reaction	B3LYP/6-311G**	-1637.040305 (0.055211)		
Backside S—O bond cleavage reaction	B3LYP/6-31+G*	-1636.8377769 (0.054347)	-1636.8352143 (0.054110)	6.129
Backside S—O bond cleavage reaction	B3LYP/6-311G**	-1637.1465249 (0.055370)	-1637.1436135 (0.055137)	7.059

^a Zero-point energies in parentheses.

$$v = k[\text{PS}][\text{F}^-] \quad (1)$$

$$k = A_e^{-E^*/RT} \quad (2)$$

根据表 1, 除了 B3LYP/6-31+G*外, 三个反应途径的活化能都很小, 而且非常接近. 因此企图用活化能 E^* 来解释化学专一性的实验事实是不可能的. 但是从反应络合物 RC 到反应过渡态 TS 的反应却可以看作是单分子反应, 它的反应速率可用式(3)表示:

$$v = -d[\text{RC}]/dt = k[\text{RC}] \quad (3)$$

以 S—O 键断裂和 C—O 断裂的同面 S_N2 反应为例, 由式(3)可以得到式(4)和(5).

$$v_s/v_{cf} = (k_s/k_{cf})([\text{RC-S}]/[\text{RC-C}(\text{F})]) \quad (4)$$

$$k_s/k_{cf} = (A_s/A_{cf})e^{-(E_s^*-E_{cf}^*)/RT} \quad (5)$$

根据化学平衡常数 K 的热力学表达式, 可以得到:

$$[\text{RC-S}]/[\text{RC-C}] = K = e^{-(H_s-H_{cf})/RT} + K_\infty \quad (6)$$

在式(5)~(6)中, E_s^* 和 E_{cf}^* 分别是 S—O 和 C—O 断裂(同面进攻)反应的活化能, H_s 和 H_{cf} 分别是反应络合物 RC-S 和 RC-C 的焓; K 是两个反应络合物 RC-S 与 RC-C 之间的平衡常数, v_s/v_{cf} 和 k_s/k_{cf} 分别是这两个竞争反应的化学反应速率比和速率常数比. 如果不考虑积分常数, 由式

(4)~(6), 可以得到式(7).

$$v_s/v_{cf} \approx (A_s/A_{cf})e^{[-(E_s^*-E_{cf}^*)-(H_s-H_{cf})]/RT} \quad (7)$$

根据碰撞理论, 单分子反应的碰撞因子 $A_s = A_c = 1$ ^[13]. 在 B3LYP/6-311G** 水平下, $(H_s - H_{cf}) = -195.30$ kJ/mol, $(E_s^* - E_{cf}^*) = -2.1$ kJ/mol, $|H_s - H_{cf}| \gg |E_s^* - E_{cf}^*|$. 因此, 反应的产物应该是由热力学控制的, 取决于 RC-S 和 RC-C 的相对稳定性. 由于 $|H_s - H_{cf}| \gg 0$, 所以 $v_s \gg v_{cf}$. 另外根据表 1, $H_{cb} - H_{cf} = 41.69$ kJ/mol (B3LYP/6-311G**), 其中 H_{cb} 是 C—O 断裂的背式进攻的前驱络合物的焓. 背式进攻的 C—O 断裂的 S_N2 反应是热力学更为不利的反应. 所以, 在反应产物中只能发现 S—O 键断裂的产物.

根据图 2, 氟阴离子[F(16)]从 C(4)—O(3)键的同面[键角 $\angle F(16)-C(4)-O(3) = 76.7^\circ$], 但从 C(4)—F(12)键的背面[$\angle F(16)-C(4)-F(12) = 176.4^\circ$]进攻碳原子 C(4), 形成 RC-C. 在 RC-C 中, 二面角 $F(16)-C(4)-O(3)-S(2) = -176.4^\circ$, $F(12)-C(4)-O(3)-S(2) = 5.9^\circ$, $F(16)\cdots C(4)$ 的距离是 0.2064 nm, C(4)—F(12) 键则由反应物中的 0.1342 nm 增长到 0.1464 nm, 其余的键长键角变化不大. 受氟离子的影响, 末端三氟甲基 C(5)F₃ 围绕 C(4)—C(5)键旋转, 使得 C(5)F₃ 与 C(4)F₂O(3)几乎处于重叠构象[$\angle F(16)-C(5)-F(15) = 175.7^\circ$]. 与反应物相比, $\angle C(1)-S(2)-O(3)$ 由 96.5° 减小到 90.8° , $C(1)-S(2)-O(3)-C(4)$ 的二面角由 107.7° 增加到 175.8° , 这四个原子几乎共平面.

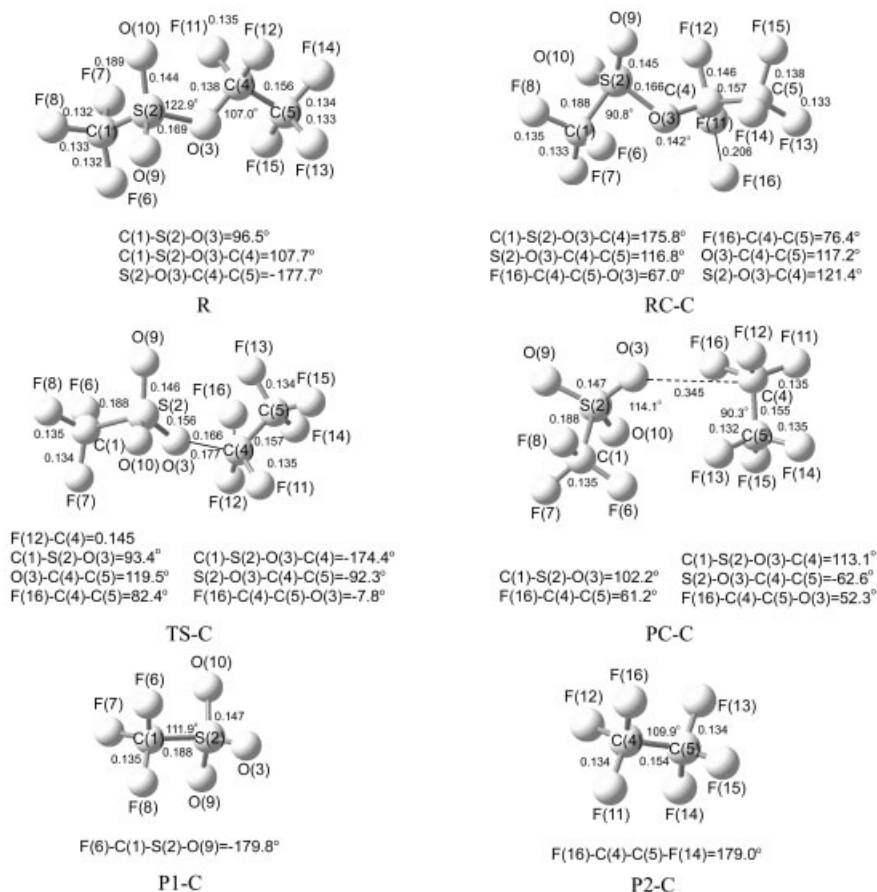
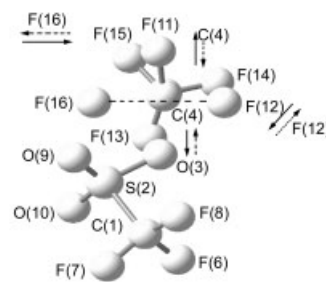


图2 B3LYP/6-311G**优化算得的 RC-C, TS-C 和 PC-C 的平衡构型

Figure 2 Reactant complex (RC-C), transition state (TS-C), product complex (PC-C) and products (P1-C, P2-C) in the C-O cleavage reaction, and their geometrical data obtained from optimization at B3LYP/6-311G** level (bond length in nm, bond angle and dihedral angle in degree)

随着 F(16)···C(4)距离的缩短及 C(4)—O(3)键的加长(见图 2), RC-C 活化成过渡态. 在 TS-C 中, 不仅键长发生改变, 而且构象也发生明显的变化. 二面角 C(5)—C(4)—O(3)—S(2)从 RC-C 中的 -116.8° 转变成 92.3°, F(16)—C(4)—O(3)—S(2)由 -176.4° 变化到 -7.8°. 同时, \angle F(16)—C(4)—O(3)由 RC-C 中的 76.8° 增大到 TS-C 中的 82.4°. 特别是, 与反应中心构型有关的二面角 F(12)—C(4)—C(5)—O(3) 由 RC-C 中的 109.3° 减小到 86°, F(11)—C(4)—C(5)—O(3)由 RC-C 中的 -143.0° 增大到 -171.1°, F(16)—C(4)—C(5)—O(3) 由 -80.7° 减小到 -60.7°, 但是 C(5)—C(4)—F(11)—F(12)由 -109.8° 稍微减小到 -104.4°. 这说明, 反应中心 C(4)的构型是朝 F(12)方向翻转的, TS-C 似乎是背式进攻 C(4)的氟自交换反应的过渡态. 但是, 根据过渡态虚频的位移矢量(图式 1), 过渡态唯一的虚频主要来自 F(16)—C(4)和 C(4)—O(3)键的伸缩振动. 在振动过程中, 尽管 F(11)和 F(12)也发生位移, 但 C(4)—F(12)和 C(4)—F(11)键的键长似乎是不变的. 因此, TS-C 还是应该属于 C—O 键断裂的同面 S_N2 反应的过渡态.



图式 1 过渡态虚频的振动模式

Scheme 1 Mode of the vibration with the imaginary frequency in TS-C

在过渡态 TS-C 中, 随着 F(16)—C(4)键长缩短到 0.1661 nm, C(4)—O(3)增长到 0.1770 nm, F(16)与 C(4)之间的相互作用进一步增强. 但是 TS-C 不能直接生成产

	B3LYP/6-311G**	B3LYP/6-31+G*
Frequencies	-293.3550	-294.2865
Red. masses	17.0280	16.8749
Frc consts	0.8634	0.8611
IR intensity	153.4895	199.2885
Raman activity	0.0000	0.0000

物, 还需要经过产物络合物. 在 PC-C 中, F(16)与 C(4)原子已经成键, $F(16)-C(4)=0.1320$ nm, 同时, C(4)与 O(3)之间的接触距离变成了 0.3498 nm, 相互作用已经很弱. 另外在 PC-C 中, 各基团之间都处于交叉构象, 其结构参数和产物比较相近(图 2).

2.2 碳氧键断裂反应的势能面变化

根据 B3LYP 方法计算的物种的相对能量, 图 3 给出了同面碳氧键断裂反应的势能面变化. 可以看出, 同面碳氧键断裂反应的逆反应活化能(301.33 kJ/mol)比正反应的(8.37 kJ/mol)大得多, 这说明碳氧键断裂反应是不可逆的. 因此, 在这类亲核取代反应中, 同面进攻也是一个可能的途径.

2.3 邻位基团效应

邻位基团 C(5)F₃ 也参与了同面 S_N2 反应. 在 RC-C 中, 似乎形成了一个由 F(16), C(4)和 C(5)组成的三元环, 同时 C(5)—F(15)键的键长也有明显的增长. 例如, 在图 4(A)中, 原子 F(16)与 C(4)和 C(5)之间的距离非常接近, 分别是 0.2064 和 0.2279 nm. 尤其是, $\angle C(4)-F(16)-C(5)=42.0^\circ$, $\angle F(16)-C(4)-F(12)=176.4^\circ$, $\angle F(16)-C(5)-F(15)=171.0^\circ$, 而且对应的键长 $C(5)-F(15)$ (0.1381 nm) $>$ $C(5)-F(13)$ (0.1334 nm) \approx $C(5)-F(14)$ (0.1332 nm). 此外, 图 4(A)和 4(B)的数据表明, 邻位基

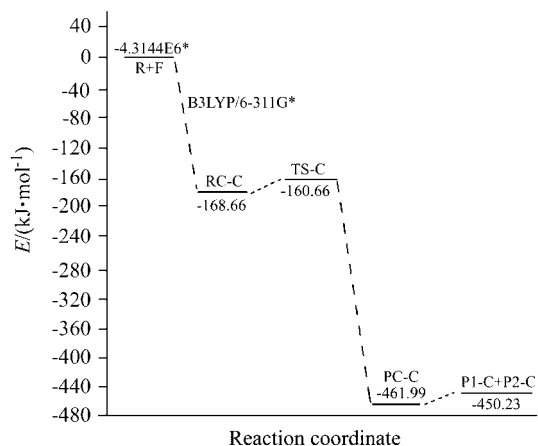


图 3 $CF_3SO_3CF_2CF_3$ 和 F^- 的碳氧键断裂反应的势能面变化 (*表示体系总能量)

Figure 3 Potential surfaces of $CF_3SO_3CF_2CF_3 + F^-$ reaction (*denotes total energy)

团效应的强度与基组的选择有关. 在 $6-31+G^*$ 水平下, 邻位基团效应似乎更强烈些. 例如, 图 4(B)中的键长 $C(5)-F(15)=0.1387$ nm, 比图 4(A)中的稍长; 但图 4(B)中的键长 $F(16)-C(4)=0.2428$ nm 却比图 4(A)中的长. 相反, 在 TS-C 中, B3LYP/6-31+G* 水平下的邻位效应却比较小. 在图 4(D)中, 3 个键 [$C(5)-F(14)$, $C(5)-F(15)$ 和 $C(5)-F(13)$] 的键长差别约为 0.0007 nm, 这个差别比图 4(C)中的(约为 0.0046 nm)小.

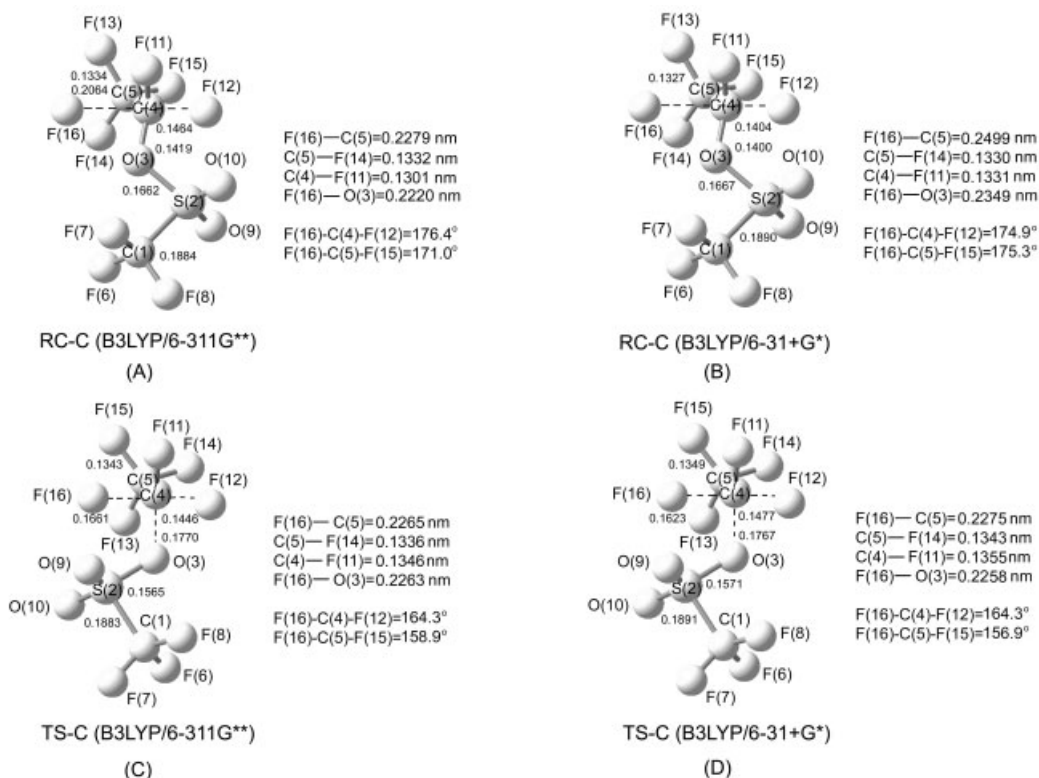


图 4 同面 S_N2 反应中的邻位基团效应

Figure 4 Neighboring effect of the group $-C(5)F_3$ on the front-side S_N2 reaction resulting in the C—O cleavage

References

- 1 March, J. *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, New York, **1992**.
- 2 Chen, Q.-Y.; Zhu, R.-X.; Li, Z.-Z.; Wang, S.-D.; Huang, W.-Y. *Acta Chim. Sinica* **1982**, *40*, 337 (in Chinese).
(陈庆云, 朱蓉仙, 李宗珍, 王珊娣, 黄维垣, 化学学报, **1982**, *40*, 337.)
- 3 Chen, Q.-Y.; Zhu, S.-Z. *Acta Chim. Sinica* **1983**, *41*, 1044 (in Chinese).
(陈庆云, 朱士正, 化学学报, **1983**, *41*, 1044.)
- 4 Uggerud, E. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7084.
- 5 Uggerud, E. *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *182/183*, 13.
- 6 Goh, S. K.; Marynick, D. S. *Organometallics* **2002**, *21*, 2262.
- 7 Bichelhaup, M. F.; Ziegler, T.; Schleyer, P. R. *Organometallics* **1995**, *14*, 2288.
- 8 Brooks, P. R.; Harris, S. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4220.
- 9 Glukhovtsev, M. N.; Pross, A.; Schlegel, H. B.; Bach, R. D.; Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11258.
- 10 Foresman, J. B.; Frisch, E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussssian, Inc., Prittsburgh PA, **1996**, p. 115, p. 121.
- 11 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- 12 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Pople, J. A. *Gaussian 98W*, A. 7, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1998**.
- 13 Castellan, G. W. *Physical Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Japan, Tokyo, **1964**.

(A0409132 SONG, J. P.)