

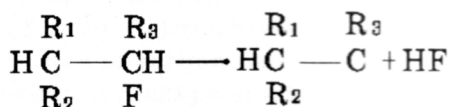
## 烷基氟化物消除氟化氢反应的取代基效应—2

李庆明 方德彩 傅孝愿\*

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

关键词: 烷基氟化物, 氟化氢, 消除反应, 取代基效应

实验发现卤代烷既可以发生 1-1 消除卤化氢的反应也可以发生 1-2 消除卤化氢的反应<sup>[1]</sup>. 究竟那种消除反应占优势, 主要由取代基团决定. 我们曾对氟代烷 1-2 热消除反应的取代基效应进行了研究<sup>[2]</sup>. 本文对氟代烷 1-1 热消除氟化氢反应取代基效应进行研究. 反应式为



式中  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  为取代基, 所研究的几个反应物分别为

- |  |  |  |
|--|--|--|
| (1) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ ;              | (2) $\text{R}_1 = \text{F}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ ;    | (3) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{F}$ ;  |
| (4) $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ ; | (5) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{CH}_3$ ; | (6) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{CN}$ ; |
| (7) $\text{R}_1 = \text{CN}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ ;   | (8) $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{NH}_2$ ; | (9) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{NH}_2$ |

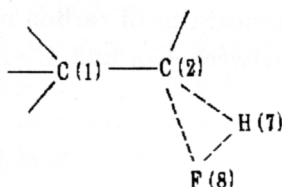


图 1 氟代乙烷及其取代物 1-1 热消除氟化氢的过渡态的主要原子编号

Fig.1 The numbering system of atoms in the transition states for 1-1 elimination reactions of fluoroethane and substituted fluoroethanes

对反应物的平衡态和 1-1 热消除反应的过渡态, 用 RHF 能量梯度法, 在 3-21G 基组水平上优化; 用振动分析确认所优化的过渡态有一个且只有一个负本征值. 计算用 GAUSSIAN 86 程序在 VAX station 4000/60 工作站上完成.

我们的研究表明<sup>[3]</sup>, 虽然氟代乙烷的 1-1 热消除反应产物是开壳层单线态卡宾, 但在其消除反应的过渡态中, 基态组份占 98%. 因此这些反应的过渡态是可以 用 RHF 来描述的.

对上述烷基氟化物, 1-1 热消除反应优化的过渡态构型的主要参数见表 1, 表 1 中的各原子标号如图 1.

表 1 中的数据表明: 引入吸电子基团  $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$  使得过渡态中  $\text{C}(2)-\text{F}(8)$  键缩短 (见表 1 中第 2,3,6,7 列); 推电子基团  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$  的取代使得过渡态中  $\text{C}(2)-\text{F}(8)$  键伸长 (第 4,5,8,9 列)。以上四种取代基均使得过渡态中  $\text{H}(7)-\text{F}(8)$  键伸长。取代基对消除反应活化位垒的影响见表 2。

表 1 不同取代基的氟代乙烷 1-1 热消除反应过渡态构型的主要参数  
Table 1 The chief optimized geometric parameters of the transition states for 1-1 elimination reactions of fluoroethane and substituted fluoroethanes

	$R_a^*$	$R_b$	$R_c$	$R_d$	$R_e$	$R_f$	$R_g$	$R_h$	$R_i$
$\text{C}(1)-\text{C}(2)$	1.4940	1.4725	1.4823	1.4931	1.4923	1.4948	1.5024	1.4892	1.4921
$\text{C}(2)-\text{H}(7)$	1.3502	1.3517	1.2653	1.3446	1.3225	1.3240	1.3572	1.3406	1.1436
$\text{C}(2)-\text{F}(8)$	1.9417	1.8869	1.9170	1.9685	1.9923	1.8881	1.8847	1.9969	2.0804
$\text{F}(8)-\text{H}(7)$	1.0821	1.0857	1.1464	1.0887	1.1019	1.1035	1.0824	1.0968	1.3306
$\angle 721$	119.29	117.30	121.23	118.66	116.98	118.50	118.45	115.64	115.39
$\angle 821$	104.59	102.47	101.76	104.34	104.42	103.32	102.33	100.79	99.58
$\angle 827$	32.50	34.40	35.25	31.83	31.27	34.90	34.37	31.16	35.68

\* $R_a = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ ,  $R_b = \text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$ ,  $R_c = \text{CH}_3\text{CHF}_2$ ,  $R_d = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ ,  $R_e = \text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ ,  
 $R_f = \text{CH}_3\text{CHFNCN}$ ,  $R_g = \text{CH}_2\text{CNCH}_2\text{F}$ ,  $R_h = \text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{F}$ ,  $R_i = \text{CH}_3\text{CHFNH}_2$

表 2 不同取代基对氟代乙烷 1-1 消除反应的活化位垒 ( $E_a$ ) 的影响  
Table 2 The effect of the substituents on the barrier height ( $E_a$ ) for 1-1 elimination reaction of fluoroethanes

	$R_a^*$	$R_b$	$R_c$	$R_d$	$R_e$	$R_f$	$R_g$	$R_h$	$R_i$
$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	369.5	433.5	306.9	365.6	357.3	354.1	383.2	370.3	250.3

$R_a$  etc. as Table 1

由表 2 中的数据可以看出, 虽然在没有取代基的情况下氟代乙烷的 1-1 热消除相对于其 1-2 消除是难以实现的 [3], 但在被一定的取代基 (如  $\text{NH}_2$  基) 取代后, 1-1 热消除是可能的。这主要是因为  $\text{NH}_2$  的  $\alpha$  取代使得在 TS 时,  $\text{NH}_2$  中的 N 与  $\text{C}(2)$  间距离明显缩短 (从反应物的  $1.4607\text{\AA}$  到过渡态的  $1.3009\text{\AA}$ ), 因而过渡态较稳定, 反应易进行。表 2 中的数据表明  $\text{NH}_2$  在  $\alpha$  位的取代可使 1-1 消除反应的活化位垒降低, 其值与  $\text{NH}_2$  在相同位置取代的 1-2 消除反应相近 ( $266.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 所以 1-1 和 1-2 消除可以相互竞争。最近的实验研究 [1] 与我们的这一结论相符。

### 参 考 文 献

- 1 Rakestraw D J, Holmes B E. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **95**:3968
- 2 李庆明, 方德彩, 傅孝愿. 物理化学学报, 待发表.
- 3 李庆明, 方德彩, 傅孝愿. 科学通报, **1993**, **38**(15):1440

## Theoretical Study on the Substituent Effect of the Elimination of Hydrogen Fluoride from Ethyl Fluoride-2

Li Qingming Fang Decai Fu Xiaoyuan\*

(Chemistry Department, Beijing Normal University, Beijing 100875)

**Abstract** The substituent effect of the 1-1 elimination reaction of hydrogen fluoride from ethyl fluoride have been studied by *ab initio* method at the HF/3-21G level. The reactants are  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CHFCN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CNCH}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHFNH}_2$  and their reaction barriers are 369.5, 433.5, 306.9, 365.6, 357.3, 354.1, 383.2, 370.3, 250.3  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectively. It can be concluded that the 1-1 elimination reaction of  $\text{CH}_3\text{CHFNH}_2$  is the easiest to proceed. This conclusion can be rationalized by its characteristic transition state geometry.

**Keywords:** Methyl fluoride, Hydrogen fluoride, Elimination reaction, Substituent effect