

α -氯甲硫醚自由基的构型和推拉效应

李卫星*

周洵钧

(浙江工学院化学工程系, 杭州 310014) (杭州大学化学系, 杭州 310028)

蔡国强

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: α -氯甲硫醚 自由基 推拉效应

推拉效应 (captodative effect) 指的是, 当自由基中心原子上同时连有推电子基及吸电子基时, 该自由基具特殊稳定性的现象^[1,2]。近年来, 许多化学工作者对此产生了很大的兴趣。研究该效应的方法, 主要有理论计算及实验考察。Crans^[3]、Leroy^[4]等用 *ab initio* 法首先计算了一些简单有机自由基的推拉效应。Pasto最近探讨了动力学及热力学推拉效应^[5]。我们对氨基酸自由基作过考察, 发现其有较大的推拉效应^[6]。

最近, 我们对 α -氯甲硫醚自由基的稳定性进行了 *ab initio* 计算。结果表明其热力学推拉效应值 ΔE_a^\ddagger 及动力学推拉效应值 ΔE_s^\ddagger 都小于零。我们先在STO-3G水平寻找分子及自由基的最稳定结构, 再用4-31G基组对最稳定构型等进行优化。所有计算是在VAX 835型计算机上进行的, 所用程序为Gaussian-82程序。

1 构型的研究

对于 α -氯代硫醚来说, 因为同一碳原子上连有氯原子及硫原子, 产生了一种独特的结构, 所以在有机合成中具有许多引人注意的特征^[7]。对 α -氯甲硫醚自由基结构的 *ab initio* 研究及推拉效应的探讨尚未见报导。对该自由基而言, 自由基中心碳原子上连有推电子基—SCH₃和吸电子基—Cl, 按照推拉效应的概念, 可能有推拉效应。因此, 我们用 *ab initio* 法研究了 α -氯甲硫醚及其自由基的结构, 这对于进一步探讨这一类化合物及其反应特性具有一定的意义。

1.1 α -氯甲硫醚的构型

该化合物的编号如图1所示。固定甲基, 转动两面C₁-S₂-C₆-Cl₉, 使氯原子与H₅呈重叠型、交叉型及反式共平面等四种初始结构。我们在STO-3G水平对这些结构进行全构型优化, 找到两个低能结构。然后, 在4-31G水平, 对它们进行全构型优化, 结果见图1。1a的能量最低, 两面角C₁-S₂-C₆-Cl₉在60°左右时最稳定。

1.2 α -氯甲硫醚自由基的构型

该自由基结构的 *ab initio* 研究尚未见报导。我们设想该自由基可有图 2 中的几种可能结构，同其母体分子一样，用 STO-3G 基组对 2a~2f 等进行全构型优化，发现 2b 的能量最低。然后，以 4-31G 基组对 2b 等进行全构型优化，找到两个稳定结构 2b' 和 2c'。前者能量较低。它们的结构参数列于图 3 之中。在 2b' 中，两面角 Cl-C-S-C 的度数也在 60° 左右。其它有关分子及自由基的最优结构的能量见表 1。

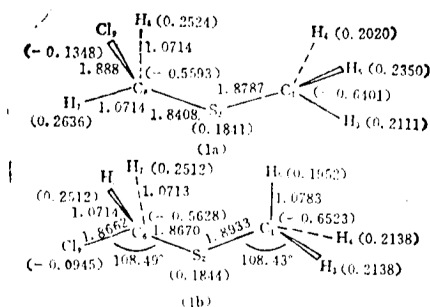


图 1 α -氯甲硫醚的结构 (4-31G 水平)
Fig.1 Structures of α -chloromethyl sulfide (4-31G Level)

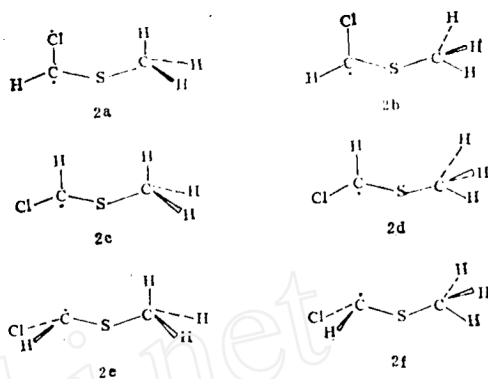
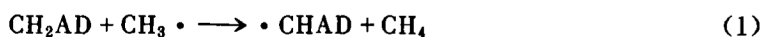


图 2 α -氯甲硫醚自由基的可能结构
Fig.2 Possible structures of α -chloromethyl sulfide radical

2 自由基推拉效应值 ΔE_{od} 的计算

双取代甲基自由基的推拉效应值按下式计算。



$$\Delta E_{s(\cdot\text{CHAD})} = E(\cdot\text{CHAD}) + E(\text{CH}_4) - E(\text{CH}_2\text{AD}) - E(\cdot\text{CH}_3) \quad (2)$$

ΔE_s 为自由基的稳定化能。 ΔE_{od} 的定义为

$$\Delta E_{od} = \Delta E_{s(\cdot\text{CHAD})} - \Delta E_{s(\cdot\text{CH}_2\text{A})} - \Delta E_{s(\cdot\text{CH}_2\text{D})} \quad (3)$$

如果 E 为最稳定构型的能量， ΔE_{od} 称为热力学推拉效应值，用 ΔE_{od}^T 表示。如果式 (1) 代表某一基元反应， CH_2AD 及 $\cdot\text{CHAD}$ 的构型是相关、特定的。这样的 ΔE_{od} 称为动力学推拉效应值^[5]，用 ΔE_{od}^K 表示。式 (1) 中的 A 代表吸电子取代基， D 为推电子取代基。

2.1 α -氯甲硫醚自由基的热力学推拉效应值 ΔE_{od}^T 的计算

从构型优化及表 1 中的数据可知，对于 α -氯甲硫醚来说， 1a 最稳定；对于其自由基而言， 2b' 最稳定。因此，在 4-31G 水平， α -氯甲硫醚自由基的热力学推拉效应值为

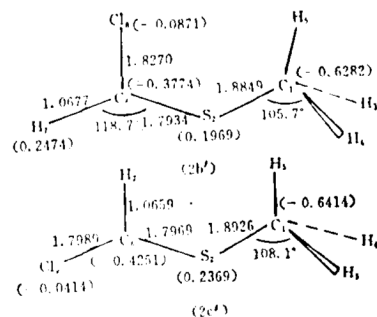


图 3 α -氯甲硫醚自由基的结构 (4-31G)
Fig.3 Optimized structures of α -chloromethyl sulfide radical (at 4-31G Level)



$$\begin{aligned} \Delta E_{cd}^T &= \Delta E_s(\dot{C}l\dot{C}H_2SCH_3) - \Delta E_s(\cdot CH_2SCH_3) - \Delta E_s(\cdot CH_2Cl) \\ &= -12.04 - (-12.07 + 2.47) = -2.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

所以, α -氯甲硫醚自由基在基态有较小的额外的稳定化能。

2.2 α -氯甲硫醚自由基动力学推拉效应值 ΔE_{cd}^K 的计算

最近, Pasto 报导了一些自由基的动力学推拉效应值^[5]。 α -氯甲硫醚自由基的 ΔE_{cd}^K 计算如下:



$$\Delta E_{cd}^K = -13.68 - (-12.07 + 2.47) = -4.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7)$$

因此, 该自由基的动力学推拉效应值也小于零。式(1)是夺氢反应, 与构型的关系很大^[5]。可以通过实验观察到自由基的动力学稳定化能。

3 结果和讨论

从图1及图3可以看出, α -氯甲硫醚自由基中的 $\cdot C-S$ 键及 $C-Cl$ 键的键长比其分子中相应的键长要短; 对于分子及其自由基, $Cl-C-S-C$ 形成的两面角 60° 左右时的结构较稳定。

对 α -氯甲硫醚自由基来说, 在基态, 其推电子基($-SCH_3$)及吸电子基($-Cl$)的协同作用产生较小的额外稳定化能。动力学推拉效应值亦小于零。因此, 我们的计算结果表明 α -氯甲硫醚自由基具有较小的推拉效应值。Pasto认为吸电子基团的吸电子能力越大, 对自由基的稳定作用贡献越大, 较小的 ΔE_{cd} , 可能是由于氯取代基吸电子的能力不够强, 但负的推拉效应值说明, α -氯代硫醚这一类化合物可望发生脱氢二聚等推拉化合物^[1,2]所具有的特征反应。

表1 用于计算 α -氯甲硫醚自由基推拉效应的数据
Table 1 Data for captodative effect calculation of $Cl\dot{C}H_2SCH_3$

| Formular | $E/a.u.$ | Config. | $\Delta E_s/kJ \cdot mol^{-1}$ | $\Delta E_{cd}/kJ \cdot mol^{-1}$ | Process |
|---------------------|----------|---------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| $ClCH_2SCH_3$ | -934.567 | 1a | | | |
| $ClCH_2SCH_3$ | -934.559 | 1b | | | |
| CH_3SCH_3 | -476.165 | | | | |
| CH_3Cl | -498.543 | | | | |
| CH_3 | -40.140 | | | | |
| $Cl\dot{C}H_2SCH_3$ | -933.937 | 2b' | -12.04 | -2.44 | 1a \rightarrow 2b' |
| $Cl\dot{C}H_2SCH_3$ | -933.930 | 2c' | -13.68 | -4.08 | 1b \rightarrow 2c' |
| $\dot{C}H_2SCH_3$ | -475.534 | | -12.07 | | |
| $\dot{C}H_2Cl$ | -497.907 | | | | |
| $\dot{C}H_3$ | -39.505 | | | | |

参 考 文 献

- 1 Viche H G, Janousek Z, Merenyi R, Stalla L. *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18 (5):148
- 2 李卫星. 化学通报, 1988 (6):19
- 3 Crans D, Clark T, Schleyer P V R. *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21:3681
- 4 Leroy G, Peeters D. *J. Mol. Structure (THEO CHEM)*, 1981, 85:133
- 5 Pasto D J, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110:8164
- 6 李卫星, 周洵钧, 蔡国强, 俞庆森. 科学通报, 1991 (11):827
- 7 Dilworth B M, Mckerverey M A. *Tetrahedron Lett.*, 1986, 42:3731

STRUCTURES OF α -CHLOROMETHYLSULFIDE RADICAL AND ITS CAPTODATIVE EFFECT

Li Weixing*

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang Institute of Technology,
Hangzhou 310014)

Zhou Xunjun

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Cai Cuoqiang

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

ABSTRACT

α -chlorosulfide is one of the important organosulfur compounds. In this article, the structural parameters of α -chloromethylsulfide and its free radical are calculated by *ab initio* method at STO-3G and 4-31G levels. The Cl-C-S-C dihedral angles of the most stable structures both for the molecule and the free radical are about 60° . However the bond length of \dot{C} -S bond and C-Cl bond in free radical are shorter than those in molecule. The ΔE_{cd}^K and ΔE_{cd}^T are -4.08 and -2.44 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively, it means that the electron-donating group, SCH_3 , and electron-withdrawing group, Cl, lead to a minute extra stabilization, when they are bearing on the same carbon atom.

Keywords: Free radical, α -chloromethylsulfide, Captodative effect