

國立中正大學  
化學暨生物化學系

碩士論文

環鹵烷雙分子親核取代( $S_N2$ )與消去(E2)反  
應的理論研究

Theoretical study on the gas-phase ion-molecule  
 $S_N2$  and E2 reactions of halides of cycloalkanes

姓名：呂宛珊 (Wan-Sam Lu)

學號：601260046

指導教授：胡維平 (Wei-Ping Hu) 博士

中華民國一百零四年七月

## 謝誌

在化學暨生物化學所兩年多的學習過程，隨著論文順利的完成，即將劃上句點。首先誠摯感謝指導教授胡維平老師的悉心指導與栽培，在碩士生涯中老師往往在我迷失研究方向時指點我正確方向，還教導我許多處事態度跟方法，不僅培養我求學態度與學術知識，還讓我學習到人生處事道理，對於日後必是受益無窮，再次感謝我的恩師，胡維平教授。

在實驗室中，感謝家瑜、承成、柏均、建良學長在學術上的指正、教導及均溢、維宏、崇恩學弟在研究上的幫助，也感謝曾經協助過我的朋友及同學在兩年多的碩士生活可以互相鼓勵、切磋。

在生活上，感謝我父母及家人讓我上研究所，尤其是家母對我的關心及照顧，真是辛苦您了。感謝我的朋友，鑑勳、莫柔、伯彰、宗育、有志、民韋及支持我的朋友在我研究時間之外一起聊天、聚餐讓我在研究生生涯中減少許多煩悶及不安心情。其中最感謝子芳、皇賓、銘華、詩芸不斷的給我鼓勵、支持、並協助我完成學業並讓我在研究的生活變得絢麗多彩。

# 目錄

中文摘要.....	I
Abstract: .....	III
第一章 Theoretical study on the gas-phase ion-molecule $S_N2$ and E2 reactions of $SH^-$ with halides of cycloalkanes.....	1
1.1 摘要 .....	1
1.2 前言 .....	2
1.3 計算方法 .....	6
1.3.1 動力學同位素效應:.....	6
1.3.2 以 capture rate constants 公式計算 KIEs:.....	8
1.4 結果與討論 .....	10
1.4.2 結構比較 .....	10
1.4.2.1 $RCl + SH^-$ 系統結構比較.....	10
1.4.2.2 $RCl + SH^-$ 的非環鹵烷類與環鹵烷結構比較 .....	16
1.4.2.3 $RBr + SH^-$ 與 $RI + SH^-$ .....	17
1.4.3 能量比較 .....	19
1.4.3.1 $RCl + SH^-$ 能量比較.....	20
1.4.3.1 $S_N2$ 與 E2 反應能量及反應能障比較 .....	23

1.4.4 速率常數比較 .....	26
1.4.5 分析 KIE 的貢獻 .....	28
1.5 結論 .....	33
1.6 參考資料 .....	35
第二章 Theoretical study on the gas-phase ion-molecule $S_N2$ and E2 reactions of $CN^-$ with halides of cycloalkanes .....	98
2.1 摘要 .....	98
2.2 前言 .....	99
2.2 計算方法 .....	101
2.3 結果與討論 .....	102
2.3.1 能量比較 .....	102
2.3.1.2 $RCl + CN^-$ 能量比較 .....	103
2.3.1.3 $RBr + CN^-$ 能量比較 .....	104
2.3.1.4 $RI + CN^-$ 能量比較 .....	104
2.3.2 結構比較 .....	105
2.3.2.1 $RX + CN^-$ ( $X=Cl, Br, I$ ) 結構比較 .....	106
2.3.3 分析 KIE 的貢獻來源 .....	108
2.3.3.1 分析 $RCl + CN^-$ 的 KIE 貢獻來源 .....	108

2.3.3.2 分析 $\text{RBr}+\text{CN}^-$ 與 $\text{RI}+\text{CN}^-$ 的 KIE 貢獻來源.....	110
2.3.3.2. $\text{RX}+\text{CN}^-$ 系統的 KIE 預測 .....	111
2.3.4 反應速率常數比較 .....	112
2.4 結論 .....	114
2.5 參考資料 .....	116
第三章 Comparison on the gas-phase identity exchange $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction energetics and kinetic isotope effects of cyclic and noncyclic alkyl halides .....	174
3.1 摘要 .....	174
3.2 前言 .....	175
3.3 計算方法 .....	178
3.4 結果與討論 .....	178
3.4.1 反應能量、反應能障與速率比較 .....	179
3.4.2 分析 KIE 的貢獻來源.....	181
3.4.2.1 Translational Contribution.....	181
3.4.2.2 Rotational Contribution .....	181
3.4.2.3 Vibrational Contribution.....	182
3.5 結論 .....	184
3.5 參考資料 .....	185

## 中文摘要

本論文共有三章，重點在探討環鹵烷與非環鹵烷與陰離子的親核基的消去 (nucleophilic elimination, E2) 及親核取代 (nucleophilic substitution, S<sub>N</sub>2) 反應的競爭性以及動力學同位素效應的比較。

第一章中我們討論  $RX + SH^-$  (R=ethyl (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), isopropyl (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), tert-butyl (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), cyclopentyl (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>), cyclohexyl (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), n-propyl (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), n-butyl (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), n-pentyl (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), n-hexyl (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>); X=Cl、Br、I), 研究結果顯示以上反應除了 R 為 tert-butyl 時以及與 RX 為 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>I 時會進行 E2 反應，其餘系統均較容易進行 S<sub>N</sub>2 反應。當 R 為 cyclopentyl, S<sub>N</sub>2 反應與 E2 反應的反應能障相差僅約 0.5 kcal/mol ~ 2.6 kcal/mol, 兩反應路徑間有競爭的可能性。

第二章討論的主題為  $RX + CN^-$  (R=ethyl (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), isopropyl (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), tert-butyl (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), cyclopentyl (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>), cyclohexyl (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), n-propyl (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), n-butyl (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), n-pentyl (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), n-hexyl (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>); X=Cl、Br、I), 研究結果顯示，當 R 為 cyclopentyl, E2 反應較容易進行，C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>X (cyclopentyl, X=Cl、Br、I) + CN<sup>-</sup> 系統的 E2 反應數率常數高於 S<sub>N</sub>2 反應常數約 1.6~15.6 倍。當 R 為 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>(cyclohexyl, Cl、Br、I) 系統的 E2 反應數率常數高於 S<sub>N</sub>2 反應常數約 2.6~6 倍。由計

算出的反應速率常數來看，當 R 為  $C_5H_9X$  (cyclopentyl) +  $CN^-$  及  $C_6H_{11}$  (cyclohexyl, Cl, Br, I) +  $CN^-$  系統時，反應雖然可能以 E2 反應為主，但兩種反應路徑應該會互相競爭。

在第三章中我們探討環鹵烷與非環鹵烷的  $S_N2$  反應能障差異，為避免不同的反應能量造成干擾，此章主要討論 identity exchange 反應。我們將探討各種環鹵烷與非環鹵烷的、反應能障、速率常數、同位素效應的差異性、以及環張力對於  $S_N2$  的影響。此章中研究的反應為  $RX+X^-$  (R=ethyl ( $C_2H_5$ ), isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ ); X=Cl, Br, I)，我們計算得到的結果顯示當 R group 為環戊烷基時其  $S_N2$  反應性卻高於當 R group 為異丙烷基，如在  $C_5H_9Cl$  (Chlorocyclopentane) +  $Cl^-$  的反應能障(4.4 kcal/mol)低於  $C_3H_7Cl$  (2-Chloropropane) +  $Cl^-$  反應能障(6.3 kcal/mol)約 1.9 kcal/mol，顯示當環戊烷的反應中，環張力並沒影響  $S_N2$  反應性。我們預測出的 KIEs 在環鹵烷與非環鹵烷呈現些許的 normal 效應，但在環鹵烷反應中 KIEs 會較非環鹵烷略高。

## Abstract

This thesis consists of three chapters. We studied the bimolecular nucleophilic substitution ( $S_N2$ ) and bimolecular elimination (E2) reactions of cyclic and noncyclic alkyl halides.

In Chapter 1, we studied  $RX + SH^-$  (R=ethyl ( $C_2H_5$ ), isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ ), n-propyl ( $C_3H_7$ ), n-butyl ( $C_4H_9$ ), n-pentyl ( $C_5H_{11}$ ), n-hexyl ( $C_6H_{13}$ ); X=Cl, Br, I). For reactions of  $C_4H_9X$  (tert-butyl, X=Cl, Br, I) +  $SH^-$  and  $C_5H_9I$  (Iodocyclopentane) +  $SH^-$ , the elimination reactions were favored. The substitution reactions were the most feasible pathway for the other reactions. When the reactant is cyclopentyl halide, the differences in barrier heights between substitution and elimination reactions ranged from 0.5 to 2.6 kcal/mol. The elimination reactions would compete with the substitution reactions.

In chapter 2, we studied  $RX + CN^-$  (R=ethyl ( $C_2H_5$ ), isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ ), n-propyl ( $C_3H_7$ ), n-butyl ( $C_4H_9$ ), n-pentyl ( $C_5H_{11}$ ), n-hexyl ( $C_6H_{13}$ ); X=Cl, Br, I) reactions. According to theoretical study of transition state theory (TST), the elimination reactions were favored over the substitution reactions for the  $C_5H_9X$  (cyclopentyl, X=Cl, Br, I) +  $CN^-$ . Especially, the rate constants of the elimination reactions were higher than those of the



substitution reactions by 1.6 to 15.6 times for the reactions of  $C_5H_9X$  (cyclopentyl,  $X=Cl, Br, I$ ) +  $CN^-$ . The rate constants of the elimination reactions were higher than those of the substitution reactions by 2.6 to 6 times for the reactions of  $C_6H_{11}X$  (cyclohexyl,  $X=Cl, Br, I$ ) +  $CN^-$ . The substitution and the elimination pathways are competitive for the reactions of  $C_5H_9X$  and  $C_6H_{11}X$ .

In Chapter 3, we studied the identity exchange  $S_N2$  reactions of  $RX + X^-$  ( $R=ethyl (C_2H_5)$ , isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ ),  $X=Cl, Br, I$ ). The energy barrier of  $C_5H_9Cl + Cl^-$  (4.4kcal/mol) is lower than that of  $C_3H_7Cl + Cl^-$  (6.3 kcal/mol) by 1.9 kcal/mol. The deuterium KIEs of both cyclic and noncyclic halides were predicted to be normal with those of cyclic halides being slightly higher.

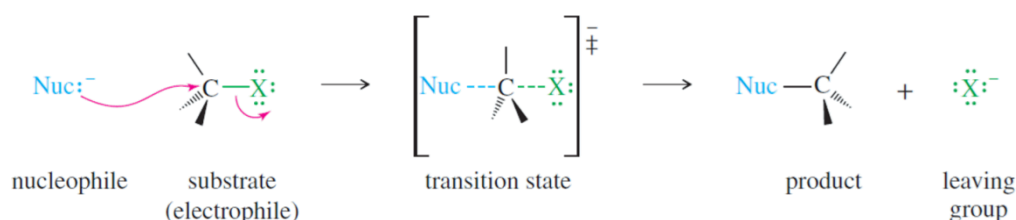
# 第一章 Theoretical study on the gas-phase ion-molecule $S_N2$ and E2 reactions of $SH^-$ with halides of cycloalkane.

## 1.1 摘要

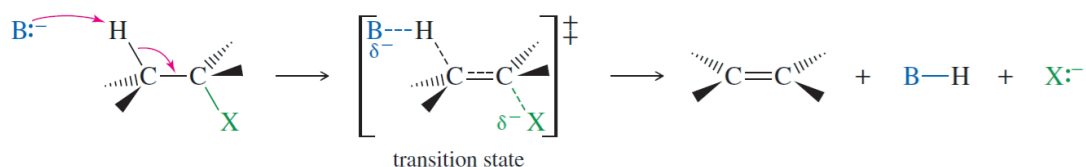
本章中我們以理論計算探討在氣態下  $RX + SH^-$  ( $R$ =ethyl ( $C_2H_5$ ), isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ ), n-propyl ( $C_3H_7$ ), n-butyl ( $C_4H_9$ ), n-pentyl ( $C_5H_{11}$ ), n-hexyl ( $C_6H_{13}$ );  $X=Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ ) 系統的  $S_N2$  反應(bimolecular nucleophilic substitution)及 E2 反應( bimolecular elimination)。結構最佳化與頻率計算的方法使用 MP2/aug-cc-pVDZ，並以 MP2/aug-cc-pVDZ 的結構計算 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 單點能量。在一般傳統化學上，當反應的鹵烷分子愈小愈無碳鏈分支時，愈容易進行  $S_N2$  反應路徑。在我們的計算中，當反應物為  $C_5H_9X$  (cyclopentyl,  $X=Cl$ 、 $Br$ )， $S_N2$  反應速率常數分別為 E2 反應速率常數的 3.8 及 2.4 倍，在  $C_5H_9I$  (cyclopentyl) +  $SH^-$  時則 E2 反應速率常數高於  $S_N2$  反應速率常數 6 倍，當  $R$  為  $C_5H_9X$  (cyclopentyl,  $X=Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ ) +  $SH^-$  時， $S_N2$  反應路徑與 E2 反應路徑有互相競爭的可能。

## 1.2 前言

在有機化學與計算化學中，氣態雙分子取代反應  $S_N2$  (bimolecular nucleophilic substitution) 和消去反應 E2(bimolecular elimination) 已有相當多的研究<sup>1-9</sup>，但關於環鹵烷的  $S_N2$  與 E2 反應的研究並不多<sup>10</sup>。直碳鏈鹵烷與環鹵烷比較起來，環鹵烷由於立體障礙較大許多而使  $S_N2$  反應性下降，可能使  $S_N2$  與 E2 機制具有競爭性。在  $S_N2$  反應過程中<sup>11</sup>，當親核基(nucleophile) 進行攻擊而形成過渡態時，結構由  $sp^3$  混成換成類似  $sp^2$  混成構型(scheme 1)，造成產物立體結構反轉，因此  $S_N2$  反應較易受立體障礙的影響，當 nucleophile 所攻擊的碳原子取代基越多，可能會造成較大的立體障礙使反應較不易進行，一般認為  $S_N2$  反應性為  $Me > 1^\circ > 2^\circ \gg 3^\circ$ 。在 E2 反應過程中並無造成結構反轉(scheme 2)，較不受立體障礙的影響，其反應性相對於  $S_N2$  :  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 。



**Scheme 1.** The reaction of bimolecular nucleophilic substitution



**Scheme 2.** The reaction of bimolecular elimination

$S_N2$  和 E2 在實驗上由於相同的反應物及產生相同的陰離子，在氣態反應中是很難分辨出為  $S_N2$  反應或 E2 反應<sup>12-15</sup>。近三十年來的研究結果顯示，deuterium kinetic isotope effects (KIEs) 可辨別出主要的反應機制。大多數的  $S_N2$  反應呈現 invers KIEs ( $k_H/k_D \approx 0.7-1.0$ )<sup>16-22</sup> 而 E2 反應則呈現較高的 normal KIEs ( $k_H/k_D \approx 2-6$ )<sup>17,23-25</sup>。在過去理論計算的研究上常使用 TST 理論來計算  $S_N2$  反應速率常數與動力學同位素效應<sup>16-30</sup>。從先前經驗得知當反應能障非常低(very low) 的時候 ( $< -7$  kcal/mol) 或以 TST 理論預算出速率高於  $10^{-9}$   $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，反應瓶頸可能並不在反應過渡態上，而是決定於碰撞頻率；由於 deuterium 取代前後的碰撞頻率差異不大，因此類型反應 KIEs 通常接近於 1，若是用 TST 理論來模擬此類型反應則會因為反應能障過低，得到過高的反應速率常數， $\text{KIE}^{\text{TST}}$  也會比實驗值來的小。當 TST 理論預算出反應速率常數趨近  $10^{-9}$   $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，大約等於碰撞速率時，我們將以 ion-dipole capture rate constants 公式配合 TST 來計算反應速率常數，例如使用 Canonical Unified Theory (CUS) 理論。當反應的 reaction efficiency  $< 10\%$  時，通常可以直接利用 TST 理論模擬反應速率常數。

我們在先前的研究中<sup>31</sup>發現  $\text{HS}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  和  $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  的  $\text{S}_{\text{N}}2$  反應能障 相較於其他  $\text{S}_{\text{N}}2$  反應偏高(如 Table 1)，較有可能產生穿隧效應以及與 E2 的競爭反應，因此本章中我們將選擇  $\text{SH}^-$  為 nucleophile 來討論環鹵烷與非環鹵烷的反應系統。

	$\text{S}_{\text{N}}2$		E2	
	Barrier height ( $V^\ddagger$ )	Reaction energy ( $\Delta E_{\text{rxn}}$ )	$V^\ddagger$	$\Delta E_{\text{rxn}}$
$\text{ClO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	-7.1(-6.8) <sup>a</sup>	-24.4(-23.2)	0.0(-3.5)	-2.8(-5.5)
$\text{BrO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	-6.7(-6.5)	-23.8(-22.8)	0.1(-3.5)	-1.1(-4.0)
$\text{HS}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	-2.8(-2.6)	-26.2(-24.4)	9.6(6.0)	-2.7(-6.4)
$\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	-2.3(-1.9)	-41.3(-38.9)	8.4(5.0)	-7.3(-9.5)

<sup>a</sup>Energy in the parentheses including the zero-point energy

**Table 1.** Calculated reaction energetics and barrier energetics (in kcal/mol) of the  $\text{S}_{\text{N}}2$  and E2 pathways for the ethyl halide systems at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ level

本章中將討論環鹵烷與非環鹵烷反應， $RX + SH^-$  ( $R = \text{ethyl (C}_2\text{H}_5\text{)}, \text{isopropyl (C}_3\text{H}_7\text{)}, \text{tert-butyl (C}_4\text{H}_9\text{)}, \text{cyclopentyl (C}_5\text{H}_9\text{)}, \text{cyclohexyl (C}_6\text{H}_{11}\text{)}, \text{n-propyl (C}_3\text{H}_7\text{)}, \text{n-butyl (C}_4\text{H}_9\text{)}, \text{n-hexyl (C}_5\text{H}_{11}\text{)}, \text{n-hexyl (C}_6\text{H}_{13}\text{)}$ )； $X = \text{Cl, Br, I}$ ，並探討以上反應系統的  $S_N2$  與  $E2$  的反應能量、能障，並以傳統過渡態理論(transition state theory, TST)計算其反應速率常數和 deuterium 取代的動力學同位素效應(kinetic isotope effects, KIEs)。



### 1.3 計算方法

本章論文的電子結構計算主要以 MP2<sup>32</sup> 理論搭配 aug-cc-pVDZ<sup>33</sup> 基底函數 (氯原子和硫原子的基底函數為 aug-cc-pV(D+d)Z<sup>34</sup> ; 碘原子的為 aug-cc-pVDZ-pp<sup>35</sup>) 來計算各個反應物、生成物及過渡態結構與振動頻率<sup>31</sup>。高階能量則在 MP2/aug-cc-pVDZ 結構下計算 CCSD(T)<sup>36</sup>/aug-cc-pVTZ<sup>37</sup> (氯原子和硫原子的 basis sets 為 aug-cc-pV(T+d)Z ; 碘原子的 basis sets 為 aug-cc-pVTZ-pp) 的單點能量。電子結構計算所使用的計算軟體為 Gaussian 09<sup>38</sup>。

反應速率常數及動力學同位素效應(kinetic isotope effect, KIEs) 的計算主要是根據過渡態理論 (transition state theory, TST):

$$k^{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_R} e^{-\Delta V^\ddagger / k_B T} \quad (1)$$

$h$  : Planck constant

$q^\ddagger$  : partition functions per unit volume of the transition state

$q_R$  : partition functions per unit volume of the reactants

$\Delta V^\ddagger$  : barrier height

#### 1.3.1 動力學同位素效應:

動力學同位素效應通常定義成較輕同位素的反應速率常數除以較重的同位素反應速率常數:

$$\text{KIE} = k^{\text{light}} / k^{\text{heavy}} \quad (2)$$

以本研究來說，以 deuterium 為  $k_D/k_H$ 。

為了進一步分析，我們依據公式將 deuterium KIE 分解為 translational、rotational 以及 vibrational 的貢獻<sup>19,21,29,30</sup>:

$$\text{KIE}^{\text{TST}} = \frac{k_H}{k_D} = \eta_{\text{trans}} \eta_{\text{rot}}^{\neq} \eta_{\text{vib}}^{\neq} \quad (3)$$

$$\eta_{\text{trans}} = \left( \frac{m^D}{m^H} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \eta_{\text{trans}} &= (m_d^D / m_d^H)^{3/2} [(m_i + m_d^H) / (m_i + m_d^D)]^{3/2} \\ &= \left[ \frac{(m_i + m_d^H) + 1}{(m_i + m_d^D) + 1} \right]^{3/2} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\eta_{\text{rot}}^{\neq} = \left[ \frac{(\det \mathbf{I})_H^{\neq} (\det \mathbf{I})_D^R}{(\det \mathbf{I})_D^{\neq} (\det \mathbf{I})_H^R} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$\eta_{\text{vib}}^{\neq} = \frac{q_{\text{vib},H}^{\neq} q_{\text{vib},D}^R}{q_{\text{vib},D}^{\neq} q_{\text{vib},H}^R} \quad (7)$$

$m^H$  : reduced mass of the unsubstituted system

$m^D$  : reduced mass of the substituted system

$\det \mathbf{I}$  : determinant of moment of inertia

$q_{\text{vib}}$  : vibrational partition function

並再將 vibrational contribution 貢獻分為 low-, mid-, 和 high 頻率的振

動頻率貢獻<sup>17</sup>:



$$\eta_{vib}^{\ddagger} = \eta_{low}^{\ddagger} \eta_{mid}^{\ddagger} \eta_{high}^{\ddagger}$$

在本論文中，由於有些系統 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應路徑會互相競爭，因此我們將以計算所得之反應速率常數來預估在實驗上可觀察到的 KIE 值：

$$\frac{S_{N2} \text{ 速率常數}}{E2+S_{N2} \text{ 速率常數}} \times S_{N2} \text{ 反應 KIE} + \frac{E2 \text{ 速率常數}}{E2+S_{N2} \text{ 速率常數}} \times E2 \text{ 反應 KIE} \quad (8)$$

### 1.3.2 以 capture rate constants 公式計算 KIEs:

當反應能障非常低 (< -7 kcal/mol) 時或以 TST 計算出來的反應速率趨近 10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>，反應瓶頸可能不在於過渡態，我們以 ion-dipole capture rate constants 公式來計算碰撞反應速率常數及 KIEs :

$$k^{cap} = c(T) k_L \quad (9)$$

$$k_L = 2\pi q(\alpha/m)^{1/2} \quad (10)$$

$c$  : function of temperature

$k_L$  : Langevin-Stevenson rate constant<sup>40</sup>

$q$  : charge of the ion

$\alpha$  : polarizability of the neutral molecule

$m$  : reduced mass ( $m = m_i m_d / (m_i + m_d)$ ,  $m_i$  and  $m_d$  are the mass of the ion and the dipole)

以 1980 年 Celli 等<sup>39</sup>所發表的 capture rate constants 公式為例：

$$k^{cap} = k_L \left( 1 + \frac{P^2}{4} \right)^{1/2} \quad (11)$$

$$P = \frac{\mu}{(\alpha k_B T)^{1/2}} \quad (12)$$

$\mu$  : dipole moment of the neutral molecule

$k_B$  : Boltzmann constant

$T$  : absolute temperature

而經由此公式計算的 KIE 則表示為  $KIE^{cap}$  :

$$KIE^{cap} = k_L^{light} / k_L^{heavy} = \left( m^{heavy} / m^{light} \right)^{1/2} \quad (13)$$

若同位素取代的部分是在 alkyl halide 上，則  $KIE^{cap}$  又可以寫成：

$$\begin{aligned} KIE^{cap} &= \left( m_d^{heavy} / m_d^{light} \right)^{1/2} \left[ \left( m_i + m_d^{light} \right) / \left( m_i + m_d^{heavy} \right) \right]^{1/2} \\ &= \left[ \frac{\left( m_i / m_d^{light} \right) + 1}{\left( m_i / m_d^{heavy} \right) + 1} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (14)$$

從公式我們可以得知，對於這種反應能障很低的反應， $KIE^{cap}$  的值都會略大於 1，和實驗上測量的結果是相同的。而我們也利用碰撞速率常數來計算 reaction efficiency :

$$f = k^{expt} / k^{cap} \quad (15)$$

$k^{expt}$  : experimental rate constant (若無實驗值的反應速率常數則以 TST 理論計算出來的速率常數代替)

## 1.4 結果與討論

在本章中我們研究了  $RX$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) +  $\text{SH}^-$  ( $R = \text{ethyl (C}_2\text{H}_5\text{)}, \text{isopropyl (C}_3\text{H}_7\text{)}, \text{tert-butyl (C}_4\text{H}_9\text{)}, \text{cyclopentyl (C}_5\text{H}_9\text{)}, \text{cyclohexyl (C}_6\text{H}_{11}\text{)}, \text{n-propyl (C}_3\text{H}_7\text{)}, \text{n-butyl (C}_4\text{H}_9\text{)}, \text{n-hexyl (C}_5\text{H}_{11}\text{)}, \text{n-hexyl (C}_6\text{H}_{13}\text{)}$ ) 的 substitution 反應和 anti-elimination 反應共五十四種組合。Table 2, Table 3 及 Table 4 分別列出了  $\text{RCl} + \text{SH}^-$ ,  $\text{RBr} + \text{SH}^-$  與  $\text{RI} + \text{SH}^-$  系統反應。為了更詳細探討環鹵烷及非環鹵烷的反應，我們在 Figures 1-3 中列出了 substitution 反應能量趨勢圖，Figures 4-6 列出了 anti-elimination 反應能量趨勢圖。本章論文在接下來的結果與討論以  $\text{RCl} + \text{SH}^-$ ,  $\text{RBr} + \text{SH}^-$  及  $\text{RI} + \text{SH}^-$  系統為主討論 substitution 反應路徑與 elimination 反應路徑的結構、能量以及反應速率常數與動力學同位素效應。

### 1.4.2 結構比較

各反應的反應物、生成物、的結構示意圖列於 Figures 7-25，各分子結構中的鍵長、鍵角數據則列於 Table 5-7。

#### 1.4.2.1 $\text{RCl} + \text{SH}^-$ 系統結構比較

在 Table 5 中及 Figures 7-15 是  $\text{RCl} + \text{SH}^-$  的 substitution 及 anti-elimination 反應系統在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下得到的最佳化

結構，在  $C_2H_5Cl + SH^-$  的  $S_N2$  反應下，反應過渡態結構相較於反應物  $C_2H_5Cl$ ，C-Cl 鍵明顯的增長，C-Cl 鍵在過渡態為  $2.255 \text{ \AA}$  相較於  $C_2H_5Cl$   $1.801 \text{ \AA}$  增長  $0.454 \text{ \AA}$ ，而反應物  $C_2H_5Cl$  結構的 C-C 鍵、 $1C_\alpha-3H$ 、 $1C_\alpha-4H$ 、 $1C_\beta-4H$  相較於過渡態結構則鍵長是縮短。尤其  $C_\alpha-H$  縮短更是明顯，由  $C_\alpha-H$  鍵長由  $1.099 \text{ \AA}$  到最佳化過渡態結構縮短  $0.015 \text{ \AA}$ 。而  $C_\beta-H$  鍵長由反應物  $1.103 \text{ \AA}$  到過渡態結構縮短  $0.005 \text{ \AA}$ ，縮短的量並不明顯。而在 E2 反應時，C-Cl 和  $2C_\beta-7H$  (從 Figure 7，可看到當進行 anti-elimination 反應時，此 H 為 nucleophile 所攝取的 anti- 位的 H) 都有明顯增長的現象。從反應物  $C_2H_5Cl$  到優化後 E2 過渡態結構  $1C-8Cl$  由  $1.801 \text{ \AA}$  增長到  $2.283 \text{ \AA}$ ，增長了  $0.482 \text{ \AA}$ ； $2C-7H$  鍵則由  $1.103 \text{ \AA}$  增長為  $1.434 \text{ \AA}$ ，增長了  $0.331 \text{ \AA}$ ，而  $1C-2C$ 、 $1C_\alpha-3H$ 、 $1C_\alpha-4H$  從反應物到過渡態結構，鍵長都會縮短，但在  $S_N2$  反應時  $1C_\alpha-3H$ 、 $1C_\alpha-4H$  鍵長縮短的現象較 E2 反應時明顯。在  $C_2H_5Cl + SH^-$  進行 anti-elimination 反應時，由反應物到過渡態結構  $1C_\alpha-3H$ 、 $1C_\alpha-4H$  鍵長僅由  $1.099 \text{ \AA}$  與  $1.099 \text{ \AA}$  分別縮短到  $1.092 \text{ \AA}$  及  $1.093 \text{ \AA}$ ，只縮短  $0.007 \text{ \AA}$  和  $0.006 \text{ \AA}$ 。

在  $C_3H_7Cl$  (2-Chloropropane) +  $SH^-$  的  $S_N2$  反應下 (Table 5 和 Figure 8)，鍵長變化量與  $C_2H_5Cl + SH^-$  系統的趨勢非常相似。在進行  $S_N2$  反應過渡態結構相較於反應物  $C_3H_7Cl$  (2-Chloropropane)，C-Cl

鍵明顯的增長，C-Cl 鍵在過渡態為 2.297 Å 相較於反應物 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (2-Chloropropane) 1.816 Å 增長 0.481 Å。而 1C-2C、1C<sub>α</sub>-4H、2 C<sub>β</sub>-7H 鍵長相較於過渡態結構則鍵長是縮短，尤其 1C<sub>α</sub>-4H 縮短更是明顯，由 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (2-Chloropropane) 1.100 Å 到 1.080 Å，縮短了 0.020 Å。而 2C<sub>β</sub>-7H 鍵長從反應物結構到過渡態結構，並無變化。鍵角 ∠2C-1C-3C，由反應物 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (2-Chloropropane) 到過渡態結構從 113.061° 增大為 117.329° 增加了 4.319°。而在 E2 反應時，1C-11Cl 和 2C<sub>β</sub>-7H (從 Figure 9，此 H 為 nucleophile 所擷取的 anti- 位的 H) 都有明顯增長的現象。從反應物 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (2-Chloropropane) 到優化的 E2 過渡態結構 1C-11Cl 由 1.801 Å 增長到 2.347 Å，增長了 0.546 Å；2C-7H 鍵則由 1.103 Å 增長為 1.422 Å，增長了 0.319 Å，而 1C-2C、1C<sub>α</sub>-4H 從反應物到過渡態結構，鍵長都有縮短，但在 S<sub>N</sub>2 時 1C<sub>α</sub>-4H 縮短的現象較 E2 明顯。在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + SH<sup>-</sup> 進行 anti-elimination 反應時，由反應物到過渡態結構 1C<sub>α</sub>-4H 鍵長僅由 1.100 Å 縮短到 1.095 Å，只縮短 0.005 Å。而鍵角 ∠2C-1C-3C，由反應物 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (2-Chloropropane) 到過渡態結構，鍵角從 113.06° 增大為 118.35°，增大了 5.29°，相較於 S<sub>N</sub>2 角度變化較多。

在 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (tert-butyl chloride) + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應下 (Table 5 和 Figure 9)。S<sub>N</sub>2 反應過渡態結構相較於反應物 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (tert-butyl

chloride), C-Cl 鍵明顯的增長, 1C-14Cl 鍵在過渡態為 1.829 Å 相較於反應物 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (tert-butyl chloride) 2.422 Å 增長 0.593 Å 相較於 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + SH<sup>-</sup> (C-Cl 鍵增長量 0.454 Å) 及 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + SH<sup>-</sup> 的 substitution 系統 (C-Cl 鍵增長量 0.481 Å) C-Cl 鍵增長量較大。此系統的 1C-2C 鍵、2C<sub>β</sub>-7H、3C<sub>β</sub>-10H 相較於過渡態結構則鍵長是縮短, 縮短的鍵長變化並不大。2C<sub>β</sub>-7H 鍵長由反應物 1.103 Å 到過渡態結構縮短了 0.004 Å, 鍵長並無明顯變化。鍵角 ∠2C-1C-3C, 由反應物 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (tert-butyl chloride) 到過渡態結構從 111.513° 增大為 119.525° 增加了 8.012°。而在 E2 反應時, 1C-14Cl 和 2C<sub>β</sub>-7H (從 Figure 11, 此 H 為 nucleophile 所擷取的 anti- 位的 H) 都有明顯增長的現象。從反應物 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (tert-butyl chloride) 到優化的 E2 過渡態結構 1C-14Cl 由 1.829 Å 增長到 2.411 Å, 增長了 0.582 Å 相較 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + SH<sup>-</sup> (C-Cl 鍵增長量 0.546 Å) C-Cl 鍵變增長較明顯; 2C<sub>β</sub>-7H 鍵則由 1.103 Å 增長為 1.407 Å, 增長了 0.304 Å。而 1C-2C 從反應物到過渡態結構, 鍵長有縮短。鍵角 ∠2C-1C-3C 由反應物 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (tert-butyl chloride) 到過渡態結構, 鍵角變化從 111.51° 增大為 116.94° 增加了 0.43°, 相較於 S<sub>N</sub>2 角度變化較少。

在環鹵烷系統為 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane) + SH<sup>-</sup> 在 S<sub>N</sub>2 反應下 (Table 10)。S<sub>N</sub>2 過渡態結構相較於反應 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane),

C-Cl 鍵明顯的增長，C-Cl 鍵在過渡態為 2.296 Å 相較於反應物 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane) 1.816 Å 增長 0.480 Å 與 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (2-Chloropropane)+ SH<sup>-</sup>的 S<sub>N</sub>2 反應 (C-Cl 鍵增長量 0.481Å)變化量相似。除了 1C-2C 鍵長無變化，鍵長 1C<sub>α</sub>-6H、2 C<sub>β</sub>-8H 相較於過渡態結構則鍵長縮短，1C<sub>α</sub>-6H 縮短比 2 C<sub>β</sub>-8H 明顯。1C<sub>α</sub>-6H 鍵長由反應物 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl(Chlorocyclopentane)1.099 Å 縮短到 1.082 Å ，縮短了 0.017 Å。而 2C<sub>β</sub>-8H 只由反應物 1.105 Å 到過渡態結構縮短為 1.097 Å ，僅縮短了 0.008 Å ，縮短的量並不明顯。鍵角 ∠2C-1C-5C，由反應物 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl(Chlorocyclopentane)到過渡態結構從 103.167° 增大為 110.063° 增加了 7.896°。而在 E2 反應時，1C-15Cl和 2C<sub>β</sub>-8H (從 Figure 10，此 H 為 nucleophile 所擷取的 anti- 位的 H)都有明顯增長的現象。從反應物 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane) 到優化的 E2 過渡態結構 1C-15Cl 由 1.816 Å 增長到 2.302Å，增長了 0.486 Å ；2C<sub>β</sub>-8H 鍵則由 1.105Å 增長為 1.393Å，增長了 0.288 Å。而 1C-2C、1C<sub>α</sub>-6H 從反應物到過渡態結構都有縮短。但在 S<sub>N</sub>2 時 1C<sub>α</sub>-6H 縮短的現象較 E2 縮短較明顯。在 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane)+ SH<sup>-</sup> 進行 anti-elimination 反應時，由反應物到過渡態結構 1C<sub>α</sub>-6H 鍵長由 1.099 Å 縮短到 1.093Å，只縮短 0.006Å。而鍵角 ∠2C-1C-5C，由反應物 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane)到過渡態結構，鍵角從 103.17° 增加為 107.22°，

增加了  $4.05^\circ$ ，相較於  $S_N2$  鍵角  $\angle 2C-1C-5C$  角度變化較少。

在環鹵烷系統為  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane) +  $SH^-$  的  $S_N2$  反應下 (Table 11)。在進行  $S_N2$  反應過渡態結構相較於反應物  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane)，C-Cl 鍵明顯的增長，C-Cl 鍵在過渡態為  $2.339 \text{ \AA}$  相較於反應物  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane)  $1.82 \text{ \AA}$  增長  $0.519 \text{ \AA}$ 。C-Cl 鍵長變化量在不同系統有明顯差異，相較於環鹵烷  $C_5H_9Cl$  (Chlorocyclopentane) +  $SH^-$  的  $S_N2$  反應 (C-Cl 鍵增長量  $0.48 \text{ \AA}$ )、 $C_2H_5Cl + SH^-$  的  $S_N2$  反應 (C-Cl 鍵增長量  $0.454 \text{ \AA}$ )、 $C_3H_7Cl$  (Chloropropane) +  $SH^-$  的  $S_N2$  反應 (C-Cl 鍵增長量  $0.481 \text{ \AA}$ )，C-Cl 鍵長增長量較大；但相較於  $C_4H_9Cl$  (tert-butyl chloride) +  $SH^-$  的  $S_N2$  反應 (C-Cl 鍵增長量  $0.593 \text{ \AA}$ )，C-Cl 鍵長增長量較小。鍵長  $1C-2C$ 、 $1C_\alpha-7H$ 、 $2C_\beta-9H$  相較於過渡態結構則鍵長縮短， $C_\alpha-H$  縮短比  $C_\beta-H$  明顯。 $1C_\alpha-7H$  鍵長由  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane)  $1.1 \text{ \AA}$  縮短到  $1.079 \text{ \AA}$ ，縮短了  $0.021 \text{ \AA}$ 。而  $2C_\beta-9H$  只由反應物  $1.107 \text{ \AA}$  到過渡態結構縮短為  $1.102 \text{ \AA}$ ，僅縮短了  $0.005 \text{ \AA}$ ，縮短的鍵長並不明顯。鍵角  $\angle 2C-1C-6C$ ，由反應物  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane) 到過渡態結構，從  $111.99^\circ$  增大為  $118.054^\circ$  增加了  $6.064^\circ$ 。而在 E2 反應時， $1C-18Cl$  和  $2C_\beta-9H$  (從 Figure 11，此 H 為 nucleophile 所擷取的 anti- 位的 H) 都有明顯增長的現象。從反應物  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane) 到優化



的 E2 過渡態結構 1C-18Cl 由 1.82Å 增長到 2.32Å，增長了 0.5 Å；2C<sub>β</sub>-9H 鍵則由 1.107Å 增長為 1.367Å，增長了 0.26 Å。而 1C-2C、1C<sub>α</sub>-7H 從反應物到過渡態結構，鍵長都有縮短。但在 S<sub>N</sub>2 時 1C<sub>α</sub>-7H 縮短的現象較 E2 明顯。在 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl (Chlorocyclohexane) + SH<sup>-</sup> 進行 anti-elimination 反應時，由反應物到過渡態結構 1C<sub>α</sub>-7H 鍵長僅由 1.1 Å 縮短到 1.095Å，只縮短 0.005Å。而鍵角 ∠2C-1C-6C，由反應物 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl (Chlorocyclohexane) 到過渡態結構，鍵角從 111.99° 增加為 117.53°，增加了 5.54°，相較於 S<sub>N</sub>2 鍵角 ∠2C-1C-6C 角度變化較少。

#### 1.4.2.2 RCl + SH<sup>-</sup> 的非環鹵烷類與環鹵烷結構比較

Figure 12 -15 分別為 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (1-Chloropropane) + SH<sup>-</sup>，C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (1-Chlorobutane) + SH<sup>-</sup>，C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl (1-Chloropentane) + SH<sup>-</sup>，C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl (1-Chlorohexane) + SH<sup>-</sup>，的 S<sub>N</sub>2 與 E2 的示意圖，並在 Table 5 列出詳細的結構訊息。由 Table 5 中，在 S<sub>N</sub>2 反應下鹵素取代在一號碳的直碳鏈，C-Cl 鍵長從反應物到反應過渡態的最佳化結構大約增長 0.426 Å ~0.431Å，顯示直碳鏈的碳數增加對於 C-Cl 鍵長並無影響。相較於環鹵烷，C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl (1-Chloropentane) + SH<sup>-</sup>(C-Cl 鍵長變化量 0.427 Å) 及 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl (1-Chlorohexane) + SH<sup>-</sup>(C-Cl 鍵長變化量 0.426 Å) 的 C-Cl 鍵長從反應物到過渡態變化量較 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane)

+ SH<sup>-</sup> (C-Cl 鍵長變化量 0.48 Å) 及 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl (Chlorocyclohexane) + SH<sup>-</sup> (C-Cl 鍵長變化量 0.519 Å) 小。

在 E2 反應下反應為 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (1-Chloropropane) + SH<sup>-</sup>，C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (1-Chlorobutane) + SH<sup>-</sup>，C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl (1-Chloropentane) + SH<sup>-</sup>，C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl (1-Chlorohexane) + SH<sup>-</sup> 的 C<sub>β</sub>-H 鍵長從反應物到過渡態結構分別增長量為 0.307 Å、0.327 Å、0.329 Å、0.33 Å。相較於環鹵烷，C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl (1-Chloropentane) + SH<sup>-</sup> 及 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl (1-Chlorohexane) + SH<sup>-</sup> 的 C<sub>β</sub>-H 鍵長從反應物到過渡態變化量較 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane) + SH<sup>-</sup> (C<sub>β</sub>-H 鍵長變化量 0.288 Å) 及 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl (Chlorocyclohexane) + SH<sup>-</sup> (C<sub>β</sub>-H 鍵長變化量 0.26 Å) 大。

#### 1.4.2.3 RBr + SH<sup>-</sup> 與 RI + SH<sup>-</sup>

在前 2 小節探討 RCl + SH<sup>-</sup> 系統的 substitution 與 anti-elimination 的反應物與過渡態結構的比較，已詳細探討過。再來針對 RBr + SH<sup>-</sup> 系統與 RI + SH<sup>-</sup> 系統來進行探討，分別由 Table 6-7 及 Figure 16-25 可觀察到在 S<sub>N</sub>2 反應及 E2 反應時 C-X (X=Br、I) 鍵長、C<sub>α</sub>-H、C<sub>β</sub>-H 鍵長變化跟 RCl + SH<sup>-</sup> 系統趨勢相同。除了當取代基置換成 Br 時，反應物 RBr 的 C-Br 鍵長及反應物 RI 的 C-I 鍵長相較於 RCl 的 C-Cl 鍵長增長量要大(如 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl 的 C-Cl 鍵長為 1.801 Å；C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br 的 C-Br 鍵長為:1.959 Å；C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I 的 C-I 鍵長為 2.167 Å)，而造成由反應物到過

渡態結構變化量較 RCl 鍵長從反應物到過渡態結構變化量有些許差異。在  $C_2H_5Cl + SH^-$  的  $S_N2$  系統中，C-Cl 鍵長過渡態結構相對於反應物增長 0.454 變為 2.255 Å，1C-2C 鍵長過渡態結構相對於反應物縮短 0.006 變為 1.515 Å；在  $C_2H_5Br + SH^-$  的  $S_N2$  系統中，C-Br 鍵長過渡態結構相對於反應物增長 0.411 變為 2.37 Å，1C-2C 鍵長過渡態結構相對於反應物縮短 0.006 變為 1.515 Å；在  $C_2H_5I + SH^-$  的  $S_N2$  系統中，C-I 鍵長過渡態結構相對於反應物增長 0.37 Å 變為 2.537 Å，1C-2C 鍵長過渡態結構相對於反應物縮短 0.006 變為 1.523 Å。在  $C_2H_5Cl + SH^-$  的 E2 系統中，C-Cl 鍵長在過渡態結構相對於反應物結構增長 0.482 變為 2.283 Å，1C-2C 鍵長在過渡態結構相對於反應物結構縮短 0.114 變為 1.407 Å，而在  $C_2H_5Br + SH^-$  的 E2 系統中，C-Br 鍵長在過渡態結構相對於反應物結構增長 0.454 變為 2.413 Å，1C-2C 鍵長在過渡態結構相對於反應物結構縮短 0.111 變為 1.41 Å；在  $C_2H_5I + SH^-$  的  $S_N2$  系統中，C-I 鍵長在過渡態結構相對於反應物結構增長 0.421 Å 變為 2.588 Å，1C-2C 鍵長在過渡態結構相對於反應物結構縮短 0.107 變為 1.416 Å，因此當取代基由 Cl 置換成 Br 或 I 時 C-Cl、C-Br、C-I 鍵長變化量些許差異，但趨勢是相同的，而其他鍵長變化量及趨勢都大同小異。

在 normal 結構中(鹵素取代在一號碳上)，鍵長變化趨勢相同，而

隨著取代元素越大則變化量越小，如在  $S_N2$  反應時 C-X 鍵長(X=Cl、Br、I)從反應物結構到過渡態結構變化量都有增加的趨勢，如  $C_3H_7Cl$  (1-Chloropropane) +  $SH^-$  反應從反應物結構到過渡態結構 C-Cl 鍵增長 0.431 Å； $C_3H_7Br$  (1-Bromopropane) +  $SH^-$  反應從反應物結構到過渡態結構 C-Br 鍵增長 0.385 Å； $C_3H_7I$  (1-Iodopropane) +  $SH^-$  反應從反應物結構到過渡態結構 C-I 鍵增長 0.342 Å。 $C_\alpha$ -H 鍵長與 C-X 鍵長有相同的趨勢，但現象並不明顯， $C_\beta$ -H 鍵長從反應物到過渡態結構則無變化。Normal 結構變化在 E2 反應中， $C_\beta$ -H 鍵長變化隨著取代鹵素越大則變化越小，如  $C_\beta$ -H 鍵長從反應物到過渡態結構變化量當  $C_3H_7Cl$  (1-Chloropropane) +  $SH^-$  反應  $C_\beta$ -H 鍵長增長 0.307 Å； $C_3H_7Br$  (1-Bromopropane) +  $SH^-$  反應  $C_\beta$ -H 鍵長增長 0.275 Å； $C_3H_7I$  (1-Iodopropane) +  $SH^-$  反應  $C_\beta$ -H 鍵長增長 0.25 Å。

### 1.4.3 能量比較

在 Table 2-4，我們將列出環鹵烷及非環鹵烷個反應的  $S_N2$  與 E2 反應能量及反應能障由 MP2/aug-cc-pVDZ 及以 MP2/aug-cc-pVDZ 為結構的高階理論方法 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 所計算，單位: kcal/mol，並討論各個系統的差異，以下章節的能量討論將以 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ 所計算出的反應能量及反

應能障為主。為了更詳細分析能量將 substitution 反應做成趨勢圖為 Figure 1-3；anti-elimination 反應的趨勢圖為 Figure 4-6。Figure 1~6 的反應能障與反應能量由 MP2/aug-cc-pVDZ 為結構並以 CCSD(T)/aptz 方法計算得之，此反應能量與反應能障已包含單點能量 (ZPE)。由於當取代基為 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I (n-propyl)、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (n-butyl)、C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (n-pentyl)、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (n-hexyl)，反應能障及反應能量差異並不大，因此並沒有將以上反應列入 Figure 1~6 中。

#### 1.4.3.1 RX+SH<sup>-</sup>能量比較

在 Table 2 列出 RCl + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 與 E2 的反應能量及反應能障能量。在 Figure 1. 中可觀察到此五個反應的反應能量都相當類似(-17.0 kcal/mol ~ -18.4 kcal/mol)，可得知此反應能障的差距並非來自反應能量，而反應能量都差不多，原因在於此五個反應在反應過程為 C-Cl 鍵的破壞、並生成 C-S 鍵，負電都由 Cl<sup>-</sup> 轉移到 SH<sup>-</sup>，所以可預期反應能量是相當接近，而計算結果也與預期相符。此五個反應的反應能障差距主要是來自於立體障礙，依照傳統化學觀念上，進行 S<sub>N</sub>2 反應時，S<sub>N</sub>2 的反應性與立體障礙越大反應能障越大，反應性越低。如 Figure 1. 最低的反能障反應為 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + SH<sup>-</sup> 為 1.4 kcal/mol，反應能量最高的反應為 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (2-Chloropropane) + SH<sup>-</sup> 為 14 kcal/mol，整整有十倍差距。在直碳鏈趨勢跟傳統的 S<sub>N</sub>2 反應趨勢相同，反應能障

大小分別為  $C_4H_9Cl$  (tert-butyl chloride) +  $SH^-$  系統(14 kcal/mol) >  $C_3H_7Cl$  (2-Chloropropane) +  $SH^-$  系統(3.9 kcal/mol) >  $C_2H_5Cl$  +  $SH^-$  系統(1.4 kcal/mol)；而在環鹵烷系統能障大小則為  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane) +  $SH^-$  (3.9kcal/mol) >  $C_5H_9Cl$  (Chlorocyclopentane) +  $SH^-$  (2.4kcal/mol)。環鹵烷系統的反應能障則介於直碳鏈反應能障之間。所計算出來的結果跟一般傳統上化學觀念相同，在進行  $S_N2$  反應時，反應能障的差距與反應物的立體障礙成正比，當立體障礙越大所造成的反應能障則越大。而立體障礙的效應，可以把它看成是從反應物到過渡態型變的變化量，型變大所造成較大的反應能障。我們發現  $RCl + SH^-$ 、 $RBr + SH^-$  及  $RI + SH^-$  反應的 C-Cl、C-Br、C-I 從反應物到過渡態的結構中，當鍵長增長程度愈大，反應能障愈大，如 Figure 26，型變與反應能障有線性關係。

在 Figure 4. 中呈現  $RCl + SH^-$  (R= $C_2H_5$  (Chloroethane)、 $C_3H_7$  (iso-propyl)、 $C_4H_9$ (tert-butyl)、 $C_5H_9$  (cyclopentyl)，和  $C_6H_{11}$  (cyclohexyl)) 的 E2 反應。同樣的我們可以觀察到這五個系統的 E2 的反應能量相差並不大(-2.1 kcal/mol~-0.3 kcal/mol)，但反應能障能量相差很大(5.0 kcal/mol~10.2 kcal/mol)，可說明反應能障並非因反應能量的影響而改變。在 E2 反應，化學的觀念上越直鏈的碳鏈且碳鏈越小沒有分支，反應能障要比  $S_N2$  高許多，使  $S_N2$  反應較有利。隨著分

支增加，E2 會較有競爭性。由趨勢圖可觀察到在 E2 反應下當碳鏈為直碳鏈，分支越多 E2 的反應性則會隨之上升。但在環鹵烷類時， $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane) +  $SH^-$  反應能障大  $C_5H_9Cl$  +  $SH^-$  反應能障 3.3 kcal/mol，環鹵烷類的反應能障趨勢與  $S_N2$  相同。直碳鏈的 E2 反應在直碳鏈當分支越多，則反應能障下降。但在環鹵烷時則是立體障礙較大的  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane) +  $SH^-$  反應能障較大，所以在 E2 反應時，反應能障與立體障礙相關性並不高。在  $S_N2$  與 E2 反應時，當取代基換為 Br、I 時，整體的反應能量與反應能障由於 C-Br 與 C-I 鍵能較 C-Cl 弱，使整體反應能量當為 Br 取代較 Cl 取代時能量下降約 4.1 kcal/mol ~ 5.5 kcal/mol；當為 I 取代時較 Cl 取代時能量下降約 7.5 kcal/mol ~ 11.4 kcal/mol。RBr +  $SH^-$  與 RI +  $SH^-$  的趨勢與 RCl +  $SH^-$  的趨勢相同，如在  $S_N2$  反應路徑時反應能障由大排到小分別為  $C_4H_9Br$  (tert-butyl bromide) +  $SH^-$ 、 $C_6H_{11}Br$  (Bromocyclohexane) +  $SH^-$ 、 $C_3H_7Br$  (2-Bromopropane) +  $SH^-$ 、 $C_5H_9Br$  (Bromocyclopentane) +  $SH^-$ 、 $C_2H_5Br$  (Bromoethane) +  $SH^-$ ；在 E2 反應路徑時，反應能障由大排到小分別為  $C_2H_5Br$  (Bromoethane) +  $SH^-$ 、 $C_3H_7Br$  (2-Bromopropane) +  $SH^-$ 、 $C_6H_{11}Br$  (Bromocyclohexane) +  $SH^-$ 、 $C_4H_9Br$  (tert-butyl bromide) +  $SH^-$ 、 $C_5H_9Br$  (Bromocyclopentane) +  $SH^-$  在。而當由 Br 取代置換成 I 取代其反應趨勢如同 Cl 取代置換成 Br 取代。

在反應為 1-Chloropropane + SH<sup>-</sup>、1-Chlorobutane + SH<sup>-</sup>、  
1-Chloropentane + SH<sup>-</sup>、1-Chlorohexane + SH<sup>-</sup> 的反應物隨碳鏈長度增加個別的 S<sub>N</sub>2 反應與 E2 反應的反應能量與反應能障並沒有太大的變化，如 1-Chloropropane + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應能障為 0.004 kcal/mol、  
1-Chlorobutane + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應能障為 -0.6 kcal/mol、1-Chloropentane + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應能障為 -0.7 kcal/mol、1-Chlorohexane + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應能障為 -0.8 kcal/mol。當鹵素取代置換為 Br、I 時也具有相同的現象。在氣態模擬中 S<sub>N</sub>2 反應下，環鹵烷與非環鹵烷的 reaction well ion-dipole complex 與 product well ion-dipole complex 的能量沒有差別，如 Figure 28-33。



#### 1.4.3.1 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應能量及反應能障比較

在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + SH<sup>-</sup> 系統中 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應能障相差 8.8 kcal/mol；  
C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (2-Chloropropane) + SH<sup>-</sup> 系統中 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應能障相差 4.8 kcal/mol；  
C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (tert-butyl Chloride) + SH<sup>-</sup> 系統中 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應能障相差 6.7 kcal/mol；  
C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane) + SH<sup>-</sup> 系統中 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應能障相差 2.6 kcal/mol；  
C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl (Chlorocyclohexane) + SH<sup>-</sup> 系統中 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應能障相差 2.8 kcal/mol。當為直碳鏈時除了 tert-butyl 系統外，反應都較趨向進行 S<sub>N</sub>2 反應，而反應能障相差也很大，E2 較無競爭的可能性，但當反應物為環鹵烷類 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應能



障相差變小，顯示  $S_N2$  與 E2 與直碳鏈相比較有競爭的可能。而當系統為 Br 取代，整體  $RBr + SH^-$  系統由於 C-Br 較 C-Cl 鍵能較弱，使整體反應能障與反應能量下降約 4.1 kcal/mol ~ 5.5 kcal/mol。

$C_2H_5Br + SH^-$  系統中  $S_N2$  與 E2 反應能障相差 8.6 kcal/mol； $C_3H_7Br$

(2-Bromopropane) +  $SH^-$  系統中  $S_N2$  與 E2 反應能障相差 4.4 kcal/mol；

$C_4H_9Br$  (tert-butyl Bromide) +  $SH^-$  系統中  $S_N2$  與 E2 反應能障相差

7.9 kcal/mol； $C_5H_9Br$  (Bromocyclopentane) +  $SH^-$  系統中  $S_N2$  與 E2 反

應能障相差 2.0 kcal/mol； $C_6H_{11}Br$  (Bromocyclohexane) +  $SH^-$  系統中

$S_N2$  與 E2 反應能障相差 2.8 kcal/mol。雖然  $C_2H_5Br + SH^-$  系統與

$C_3H_7Br$  (2-Bromopropane) +  $SH^-$  系統  $S_N2$  與 E2 能障差距相差變小，

但主要還是以  $S_N2$  反應能障較低，而在反應為  $C_3H_7X$  (1-propyl halides)

+  $SH^-$ 、 $C_4H_9X$  (1-butyl halides) +  $SH^-$ 、 $C_5H_{11}X$  (1-pentyl halides) +

$SH^-$ 、 $C_6H_{13}X$  (1-hexyl halides) +  $SH^-$  (X=Cl、Br、I) 反應， $S_N2$  反應的

反應能障低於 E2 反應的反應能障約 7.5 kcal/mol~11.7 kcal/mol，反應

路徑偏向進行  $S_N2$  反應。

而在環鹵烷系統中  $C_5H_9Br$  (Bromocyclopentane) +  $SH^-$  系統的  $S_N2$

反應能障與 E2 反應能障差距較小更有競爭的可能性。而在  $C_6H_{11}Br$

(Bromocyclohexane) +  $SH^-$  系統則是以  $S_N2$  的反應能障較低。由 Table 4.

探討  $RI + SH^-$  反應系統，在  $C_2H_5I + SH^-$  系統中  $S_N2$  與 E2 反應能障

相差 7.9 kcal/mol;  $C_3H_7I$  (2-Iodopropane) +  $SH^-$  系統中  $S_N2$  與 E2 反應能障相差 3.8 kcal/mol;  $C_4H_9I$  (tert-butyl Iodide)+  $SH^-$  系統中  $S_N2$  與 E2 反應能障相差 9.3 kcal/mol;  $C_5H_9I$  (Iodocyclopentane)+  $SH^-$  系統中  $S_N2$  與 E2 反應能障相差 0.5 kcal/mol;  $C_6H_{11}I$ (Iodocyclohexane) +  $SH^-$  系統中  $S_N2$  與 E2 反應能障相差 2.4 kcal/mol。在  $RI + SH^-$  系統相較於  $RCl + SH^-$  與  $RBr + SH^-$  系統中，除了  $C_4H_9I + SH^-$  系統  $S_N2$  與 E2 的反應能障差距變大，其餘的反應系統  $S_N2$  與 E2 反應能障差距都較小，尤其在  $C_5H_9I + SH^-$  系統中，反應能障分別為 -3.2 kcal/mol 與 -2.7 kcal/mol， $S_N2$  與 E2 反應能障相距並不大，使  $S_N2$  與 E2 反應會較  $C_5H_9Cl$  (Chlorocyclopentane)+  $SH^-$  系統和  $C_5H_9Br$ (Bromocyclopentane) +  $SH^-$  系統相較於  $C_5H_{11}Cl$  (1-Chloropentane)+  $SH^-$  系統和  $C_5H_{11}Br$ (1-Bromopentane) +  $SH^-$  反應更有競爭的可能性。

#### 1.4.4 速率常數比較

藉由傳統的過渡態理論(TST)來計算  $RX + SH^-$  ( $R$ =ethyl ( $C_2H_5$ ), isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ ) n-propyl ( $C_3H_7$ ), n-butyl ( $C_4H_9$ ), n-hexyl ( $C_5H_{11}$ ), n-hexyl ( $C_6H_{13}$ );  $X=Cl, Br, I$ ) 系統的  $S_N2$  與  $E2$  的反應速率(Table 14) , 計算過渡態理論的能障能障能量則是帶入 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (MP2/aug-cc-pVDZ 為結構) 所計算的反應能障能量來求得反應速率常數。而當反應速率常數經由過渡態理論(TST)計算數值小於  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  或反應能障小於  $-4 \text{ kcal/mol}$  時, 我們將計算碰撞理論速率並計算 reaction efficiency , 並確保反應瓶頸在過渡態上 (reaction efficiency  $< 10\%$  , 如 Table 15) 。

我們將其中五個反應, 分別為  $C_2H_5I + SH^-$ 、 $C_3H_7I$  (2-Iodopropane) +  $SH^-$ 、 $C_5H_9I$  (Iodocyclopentane) +  $SH^-$ 、 $C_6H_{11}I$  (Iodocyclohexane) +  $SH^-$  , 及  $C_2H_5Br$  (bromoethane) +  $SH^-$  此五個  $S_N2$  反應以及  $C_5H_9I$  (Iodocyclopentane) +  $SH^-$  的  $E2$  反應, 由於此六個反應反應速率常數接近  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  , 因此我們將探討這六個系統的反應瓶頸是否位在過渡態上, 由 Table 15. , 發現四個  $S_N2$  反應系統  $C_3H_7I$  (2-Iodopropane)+  $SH^-$ 、 $C_5H_9I$  (Iodocyclopentane) +  $SH^-$ 、 $C_6H_{11}I$  (Iodocyclohexane) +  $SH^-$  , 及  $C_2H_5Br$  (bromoethane) +  $SH^-$  的 reaction

efficiency 分別為 0.01、0.01、0.001、0.06。及 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>I (Iodocyclopentane) + SH<sup>-</sup> 的 E2 反應的 reaction efficiency 為 0.03。此五個反應的 reaction efficiency < 10% 確定此五個反應反應瓶頸於過渡態上，而 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I + SH<sup>-</sup> 此反應由於反應碰撞速率常數快於反應速率常數，使得反應物 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I 和 SH<sup>-</sup> 兩個分子一碰撞後即產生反應，反應瓶頸並非在過渡態上。

在傳統化學反應，在小分子並無分支的反應物偏向進行 S<sub>N</sub>2 反應，由 Table 14，在我們的實驗中在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>X + SH<sup>-</sup>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>X (2-propyl halides) + SH<sup>-</sup>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>X (1-propyl halides) + SH<sup>-</sup>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>X (1-butyl halides) + SH<sup>-</sup>、C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>X (1-pentyl halides) + SH<sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>X (1-hexyl halides) + SH<sup>-</sup> (X=Cl、Br、I) 系統時，S<sub>N</sub>2 反應速率常數大於 E2 反應反應速率常數，反應偏向進行 S<sub>N</sub>2 反應。尤其在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>X + SH<sup>-</sup> (X=Cl、Br、I)，S<sub>N</sub>2 反應速率常數遠大於 E2 反應速率常數 6~7 order。而在分支較多的 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>X (tert-butyl halides, X=Cl、Br、I) + SH<sup>-</sup> 系統中，則是以 E2 反應速率常數快於 S<sub>N</sub>2 反應，反應偏向進行 E2 反應。當反應為 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>X (cyclopentanyl halides) + SH<sup>-</sup> 時且取代基為 Cl、Br 時，S<sub>N</sub>2 反應速率常數為 E2 反應速率常數的 2.4~3.8 倍；當取代基為 I 時，E2 反應速率常數為 S<sub>N</sub>2 反應速率常數的 6.5 倍，在五圓環時 S<sub>N</sub>2 反應速率常數與 E2 反應速率常數相差不大，因此當反應物為

Cyclopentanyl halides 時， $S_N2$  與 E2 反應會有互相競爭的可能性。當反應為  $C_6H_{11}X$  (cyclohexyl halides,  $X=Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ ) +  $SH^-$  時，反應偏向進行  $S_N2$  反應， $S_N2$  反應速率常數大於 E2 反應速率常數約 1 order。

#### 1.4.5 分析 KIE 的貢獻

我們將以 MP2/aug-cc-pVDZ 為結構利用過渡態理論(TST)計算出的反應速率常數除以反應中的 H 全部取代為 deuterium (除了 nucleophile 的  $HS^-$  中的 H 不取代)計算求得 KIEs。由 Table 8 ~ 10 及 Table 11 ~ 13 分別為  $RX + SH^-$  ( $R=ethyl (C_2H_5)$ , isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ ) n-propyl ( $C_3H_7$ ), n-butyl ( $C_4H_9$ ), n-hexyl ( $C_5H_{11}$ ), n-hexyl ( $C_6H_{13}$ );  $X=Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ ) 系統的  $S_N2$  及 E2 的同位素效應(KIEs)。並將同位素效應細分為 translational contribution、rotational contribution、vibrational contribution。為了進一步分析我們在將 vibrational contribution 分為低頻(low-)、中頻(mid-)、高頻(high-)的貢獻。Table 8 為  $RCl + SH^-$  系統在  $S_N2$  反應的同位素分析，translational 的貢獻相差並不大(1.03~1.04)，由於 translation 貢獻只受到質量的影響，取代前後並無明顯的差異，使在環鹵烷與非環鹵烷系統的同位素分析 translational 貢獻大同小異。rotational 貢獻，隨著對稱性減少，從  $R=ethyl (C_2H_5)$ , isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ )，rotational 貢獻隨之下

降由 1.26~1.12；normal 結構(鹵素取代在第一號碳)，n-propyl (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), n-butyl (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), n-hexyl (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), n-hexyl (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)則介於 1.22~1.27，rotational 貢獻相較於異構物大。無論為環鹵烷與非環鹵烷系統 rotational 貢獻呈現 normal，此原因由受到轉動慣量的影響，當 deuterium 取代後反應物轉動慣量增加的量大於過渡態轉動慣量增加的量。在 vibrational 貢獻中，環鹵烷系統 vibrational 較鹵烷系統的 vibrational 貢獻來的高。當 R group 為 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 時 vibrational 相較於其他系統呈現較低的貢獻(0.86)，主要是由於在進行 S<sub>N</sub>2 反應路徑時，C<sub>α</sub> 的軌域混成由 sp<sub>3</sub> 混成轉變為 sp<sub>2</sub> 混成，導致 C<sub>α</sub>-H 鍵略為縮短導致振動頻率上升，當為 deuterium 取代時振動頻率上升的量較少，而導致呈現 invers 貢獻，隨著碳數越多 C<sub>α</sub>-H 鍵減少而導致 vibrational 貢獻上升。而隨著碳數的增加，rotational 貢獻下降(1.26~1.12)、vibrational (1.03~1.18)貢獻上升，兩者互相抵消的結果，使得 RCl+SH<sup>-</sup>的 S<sub>N</sub>2 反應 KIE 相差並不大(1.03~1.18)。

在 Table 8 五個反應中，為了找出 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (tert-butyl chloride)+ SH<sup>-</sup> 系統無 C<sub>α</sub>-H 鍵但 vibrational 貢獻較 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (2-Chloropropane)+ SH<sup>-</sup> 系統低，及 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane)+ SH<sup>-</sup> 的 vibrational 貢獻較其他系統貢獻來的高，我們再將 vibrational 貢獻細分為 low-、mid- 與 high- frequency。在 mid-frequency 可以發現在 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (tert-butyl

chloride) + SH<sup>-</sup>的系統中較各系統的貢獻來的小，是由於在 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (tert-butyl chloride) + SH<sup>-</sup>在取代前由反應物到過渡態 C-Cl 和 C<sub>β</sub>-H 鍵振動頻率 1181.72 下降 1078.95; deuterium 取代後反應物到過渡態 C-Cl 和 C<sub>β</sub>-H 鍵振動頻率由 1035.55 下降到 868.36，由於 deuterium 取代後下降量較多，而造成 middle 較 invers。在 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane) + SH<sup>-</sup> 系統 low-frequency 與 high-frequency 較其他反應來的高，所造成的 vibrational 貢獻較其他反應來的高。在當鹵素取代在一號碳的位子時，KIEs 會相較於異構物的 KIEs 來的低，如反應為 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane) + SH<sup>-</sup>的 KIEs 為 1.18，而 C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl (1-Chloropentane) + SH<sup>-</sup>的 KIEs 為 1.11，原因為 low- 與 high-的貢獻較低所造成的結果。

在 Table 17 為反應數率常數與同位素效應的實驗與理論計算的比較值，當反應為 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br (Bromoethane) + SH<sup>-</sup>與 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br (2-Bromopropane) + SH<sup>-</sup>計算值與實驗值分別為 1.07、1.08 與 1.02 ±0.06、0.91 ±0.05，其實驗出的 KIE 值與我們計算出的值相當接近，由於其餘系統經計算出的反應速率常數來看，反應速率太低已超過實驗儀器的偵測極限(10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)因此要藉由實驗測量其反應速率常數並不容易。依文獻<sup>31</sup>可得知我們可以以 MP2/aug-cc-pVDZ 得知此理論計算與實驗的 KIEs 具有較低的誤差，因此我們可以利用

MP2/aug-cc-pVDZ 理論來預測實驗值的 KIE。

在上一小節探討到，在環狀反應時  $S_N2$  與 E2 此反應會有互相競爭的情況，因此我們利用速率常數的比例來估計實驗上的同位素效應，如式(7)。在 Table 16 為  $C_5H_{11}X$  (Cyclopentyl) +  $SH^-$  及  $C_6H_{11}X + SH^-$  時預估實驗的 KIEs 值，當反應物為五圓環時，所估計出來的 KIEs (2.82~7.32)，當鹵素取代的原子量越大，由於  $S_N2$  反應與 E2 反應的反應速率常數愈接近，因此 KIEs 估計出來的值越高，當系統為  $C_5H_{11}I$  (Iodocyclopentane) +  $SH^-$  時，估計 KIEs 為 7.32。而當反應物為六圓環時，雖然系統主要為進行  $S_N2$  反應，E2 反應有些許的競爭性，故實驗上估計出來的 KIE 並非呈現  $S_N2$  的 KIEs，而是較高的 KIEs (1.7~1.98)。

由於 KIEs 為溫度的函數，因此我們將 Cyclopentyl halides +  $SH^-$  與 Cyclohexyl halides +  $SH^-$  的  $S_N2$ 、E2、預測的 KIEs 對時間作圖，圖中的溫度為 100 度~500 度，如 Figure 34-35。在 Figure 34 中，我們可以發現當溫度超過 200 度時，當溫度愈低預測的 KIEs 會愈大，是由於 E2 的 KIE 隨溫度降低呈現的較大的 KIE，但  $S_N2$  的 KIE 則受溫度下降上升的程度較 E2 的 KIEs 小。在反應為 Cyclopentyl halides +  $SH^-$  時，預測的 KIE 同時受  $S_N2$  與 E2 的 KIE 影響，而導致當溫度超過 200 度時溫度越低預測的 KIEs 愈大。在 Cyclohexyl halides +  $SH^-$



中(如 Figure 29)同樣受 E2 與  $S_N2$  的 KIEs 影響而造成在溫度超過 200 度時，當溫度愈低預測的 KIEs 愈大。但我們可以發現在低溫時，與 Cyclopentyl halides +  $SH^-$  相比，預測的 KIE 較偏離 E2 的 KIEs，是由於在 Cyclohexyl halides +  $SH^-$  反應中， $S_N2$  反應與 E2 反應雖然具有競爭性，但  $S_N2$  反應為 E2 反應路徑的 6~11 倍。



## 1.5 結論

本章節中，探討  $RX + SH^-$  ( $R$ =ethyl ( $C_2H_5$ ), isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ ), n-propyl ( $C_3H_7$ ), n-butyl ( $C_4H_9$ ), n-hexyl ( $C_5H_{11}$ ), n-hexyl ( $C_6H_{13}$ );  $X=Cl, Br, I$ ) 系統的  $S_N2$  (bimolecular nucleophilic substitution) 和消去反應 E2 (bimolecular elimination) 的動力學與熱力學。並以傳統過渡態理論 (transition state theory, TST) 計算其反應速率常數與 deuterium 取代的動力學同位素效應 (kinetic isotope effects, KIEs)。在高階理論計算中 CCSDT(T)/aug-cc-pVTZ 方法。在非鹵烷類中隨著甲基在  $C_\alpha$  取代越多， $S_N2$  反應性下降；E2 反應性上升。而在  $S_N2$  反應時，主要的反應路徑為斷裂  $C_\alpha$  與鹵素元素鍵結，並生成  $C_\alpha-S$  鍵，隨著  $C_\alpha$  與鹵素元素從反應物到過渡態結構的鍵長變化越大 (如 Figure 26)，所造成的反應能障越大；在 E2 反應時，此反應路徑主要是  $C_\beta-H$  的斷裂並生成  $SH_2$  分子，而從反應物到過渡態結構  $C_\beta-H$  隨著鍵長變化越大，所造成的反應能障則越大，此關係呈現線性 (如 Figure 27)。在環鹵烷  $C_5H_9X$  (Cyclopentanyl halides) +  $SH^-$  的  $S_N2$  與 E2 反應的反應能障差距較非環鹵烷系統要來的小，顯示五圓環系統的  $S_N2$  與 E2 反應較有競爭性。而在動力學方面也指出在  $C_5H_9X$  (Cyclopentyl halides) +  $SH^-$  的系統中，當鹵素取代原子量愈大時， $S_N2$  反應與 E2 反應更具有競

爭性，而當鹵素取代為 I 時，E2 反應速率常數大於  $S_N2$  反應速率常數 6.5 倍。我們預測  $C_5H_9X$ (cyclopentanyl halides) +  $SH^-$ ( $X=Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ ) 系統的 KIEs，在實驗中所看到的 KIEs 則介於  $S_N2$  與 E2 之間， $C_5H_9Cl$  (Chlorocyclopentane) +  $SH^-$  為 2.82； $C_5H_9Br$  (Bromocyclopentane) +  $SH^-$  為 3.48； $C_5H_9I$  (Iodocyclopentane) +  $SH^-$  為 7.32。在六圓環系統中，反應性較偏向於  $S_N2$  反應，但  $S_N2$  與 E2 的反應速率常數的差值比非環鹵烷類差值來的小( $C_2H_5Cl$  +  $SH^-$  的反應速率常數  $S_N2$  為  $4.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  和 E2 反應速率常數為  $4.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ； $C_6H_{11}Cl$  +  $SH^-$  的反應速率常數  $S_N2$  為  $1.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  和 E2 反應速率常數為  $1.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )，在六圓環上  $S_N2$  與 E2 有些許競爭的可能性。因此估計在實驗中反應可能一部分進行  $S_N2$  反應路徑或  $S_N2$  反應路徑，因此看到的 KIEs 並非為完全進行 E2 反應或  $S_N2$  反應路徑呈現的 KIEs，而是同時具有 E2 反應與  $S_N2$  反應的 KIEs 比例成分，因此若日後實驗能測出六圓環的 KIEs，我們估計預測出在實驗上所觀察到的六圓環 KIEs 分別為  $C_6H_{11}Cl$ (Chlorocyclohexane)+ $SH^-$  為 1.70； $C_6H_{11}Br$ (Bromocyclohexane) +  $SH^-$  為 3.48； $C_6H_{11}I$  (Iodocyclohexane) +  $SH^-$  為 7.32。

## 1.6 參考資料

1. Minato, T.; Yamabe, S. *J. Am Chem. Soc.* **1988**, *110* (14),4586-4593
2. Pabis, A.; Paluch, P.; Szala, J.; Paneth, P. *J. Am Chem. Soc.* **2008**, *5* (1), 33-36
3. Bento, A. P.; Sola, M.; Bickelhaupt, F. M. *J. J Chem Theory Comput.* **2008**, *4* (6), 929-940
4. DePuy, C. H.; Gronert, S.; Mullin, A.; Bierbaum, V. M. *J. Am Chem. Soc.* **1990**, *112* (24), 8650-8655
5. Sneen, R. A.; Robbins, H. M. *J. Am Chem. Soc.* **1969**, *91* (11), 3100-3101
6. J. M.; Jose, S. M.; Takashima, I. Ado. Phys. Org. Chem. **1985**, *21*, 197.
7. Wilbur, J. L.; Brauman, J. I. *J. Am Chem. Soc.* **1991**, *113* (25), 9699-9701
8. Bunnett, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1* (5), 225-235.
9. Gronert, S. *Chemical reviews* **2001**, *101* (2), 329-360.
10. Appolonova, S. A.; Ermolaeva, L. V.; Plemenkov, V. V. *Chemistry and computational simulation* **1999**
11. Wade Jr, L., Organic Chemistry, Chapter 6. **1987**, 218-279.
12. Wladkowski, B. D.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*,10643
13. Jones, M. E.; Ellison, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1645.
14. Lieder, C. A.; Brauman, J. I. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1975**,*16*, 307.
15. Gronert, S.; Fagin, A. E.; Okamoto, K.; Mogali, S.; Pratt, L. M. *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2004**, 126, 12977.
16. Gronert, S.; Depuy, C. H.; Bierbaum, V.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4009.
  17. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 860.
  18. Fang, Y.-R.; MacMillar, S.; Eriksson, J.; Kołodziejska-Huben, M.; Dybała-Defratyka, A.; Paneth, P.; Matsson, O.; Westaway, K. C. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4742.
  19. Zhao, X. G.; Tucker, S. C.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 826.
  20. Chen, J.-L.; Hu, W.-P. *J. Chin. Chem. Soc.* **2012**, 59, 1401.
  21. Davico, G. E. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 13112.
  22. Zhao, X.; Geng, Z.; Yang, H.; Wang, D.; Ding, W.; Liu, J. *Comp. Theor. Chem.* **2014**, 1031 (0), 69-75.
  23. de Koning, L. J.; Nibbering, N. M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1715.
  24. Villano, S. M.; Kato, S.; Bierbaum, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 736.
  25. Wu, Y.-R.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10168.
  26. Poirier, R. A.; Wang, Y.; Westaway, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2526.
  27. Garver, J. M.; Fang, Y.-R.; Eyet, N.; Villano, S. M.; Bierbaum, V. M.; Westaway, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3808.
  28. Zhao, X. G.; Tucker, S. C.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 826.
  29. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7797.
  30. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10726.
  31. Tsai, W.-C.; Hu, W.-P. *Molecules* **2013**, 18 (4), 4816-4843.

32. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
33. R.A. Kendall, T.H. Dunning, Jr. and R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 1992, *96*,6796
34. T.H. Dunning, Jr., K. A. Peterson and A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244
35. K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figen, H. Stoll, *J. Phys. Chem.* **2006**, *A110*, 13877.
36. Pople, J. A.; HeadGordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
37. T.H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
38. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; *et al.* *Gaussian 09, Revision A.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.
39. Celli, F.; Weddle, G.; Ridge, D. P. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 801.
40. Chesnavich, W. J.; Su, T.; Bowers, M. T. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2641.
41. Kuchitsu, K.; Graner, G. *Springer Verlag* **1998**.
42. Herzberg, G., *Van Nostrand, Reinhold*, **1966**.
43. Graner, G.; Kuchitsu, K., *Springer Science & Business Media* **2000**; Vol. 28
44. Kuchitsu (ed.), *Springer-Verlag, Berlin*, **1987**
45. Harmony, M. D.; Laurie, V. W.; Kuczkowski, R. L.; Schwendeman, R.; Ramsay, D.; Lovas, F. J.; Lafferty, W. J.; Maki, A. G., *J. Phys. Chem* **1979**, *8* (3), 619-722
46. Hellwege, KH and AM Hellwege (ed.). *Springer-Verlag. Berlin.* **1976**
47. Gronert, S.; DePuy, C. H.; Bierbaum, V. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (10), 4009-4010.

**Table 2.** Calculated reaction energetics (in kcal/mol) of various gas-phase S<sub>N</sub>2 and E2 reactions of RCl+SH<sup>-</sup>

Reaction	MP2/aug-cc-pVDZ		CCSD(T)/aptz//MP2/aug-cc-pVDZ	
	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (Chloroethane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	1.3 (1.2)	-21.8 (-20.5)	1.4 (1.4)	-19.7 (-18.4)
E2	11.7 (7.7)	3.1 (-1.2)	14.2 (10.2)	3.3 (-0.9)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl(2-Chloropropane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	3.8 (3.6)	-21.1 (-20.0)	4.1 (3.9)	-18.9 (-17.8)
E2	10.3 (6.2)	4.6 (0.6)	12.7 (8.7)	3.9 (-0.04)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl(1-Chloropropane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-1.3 (-0.7)	-21.8 (-20.5)	-0.6 (0.0)	-19.7 (-18.3)
E2	8.3 (4.7)	1.0 (-3.1)	11.5 (7.9)	1.0 (-3.01)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl(Tert-butyl chloride)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	15.5 (15.3)	-20.4 (-19.3)	14.2 (14.0)	-18.2 (-17.1)
E2	8.7 (5.1)	5.88 (2.1)	10.9 (7.3)	4.0 (0.3)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl(1-Chlorobutane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-1.9 (-1.3)	-21.9 (-20.6)	-1.1 (-0.6)	-19.7 (-18.4)
E2	7.8 (3.8)	1.2 (-2.7)	11.4 (7.4)	1.3 (-2.6)

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane)+ SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	1.8 (2.3)	-21.0 (-19.5)	2.2 (2.4)	-18.8 (-17.3)
<b>E2</b>	5.4 (1.8)	3.4 (-0.7)	8.7 (5.0)	1.9 (-2.1)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl (1-Chloropentane)+ SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-2.1 (-1.5)	-21.9 (-20.5)	-1.3 (-0.7)	-19.7 (-18.4)
<b>E2</b>	7.4 (3.4)	1.2 (-2.7)	11.0 (7.0)	1.3 (-2.5)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl (Chlorocyclohexane) + SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	5.3 (5.2)	-20.7 (-19.4)	5.6 (5.5)	-18.3 (-17.0)
<b>E2</b>	9.2 (5.4)	4.4 (0.5)	12.2 (8.3)	3.0 (-0.8)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl (1- Chlorohexane) + SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-2.3 (-1.6)	-21.9 (-20.5)	-1.5 (-0.8)	-19.7 (-18.4)
<b>E2</b>	7.1 (3.1)	1.2 (-2.6)	10.8 (6.8)	1.3 (-2.5)



**Table 3.** Calculated reaction energetics (in kcal/mol) of various gas-phase S<sub>N</sub>2 and E2 reactions of RBr+SH<sup>-</sup>

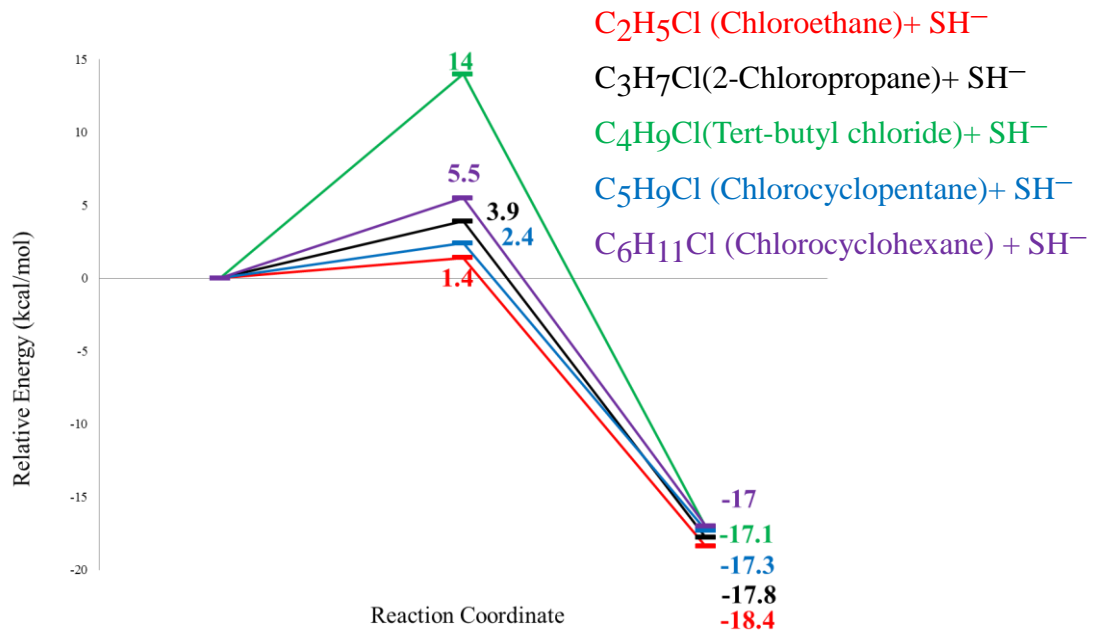
Reaction	MP2/aug-cc-pVDZ		CCSD(T)/aptz//MP2/aug-cc-pVDZ	
	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br (Bromoethane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-3.0 (-2.8)	-28.2 (-26.5)	-2.8 (-2.6)	-25.7 (-24.0)
E2	7.0 (3.4)	-3.4 (-7.2)	9.6 (6.0)	-2.7 (-6.4)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br(2-Bromopropane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-0.3 (-0.1)	-27.3 (-25.6)	-0.03 (0.1)	-24.72 (-23.0)
E2	5.5 (2.0)	-1.6 (-5.0)	8.1 (4.5)	-1.9 (-5.3)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br(1-Bromopropane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-5.3 (-4.8)	-28.0 (-26.5)	-4.8 (-4.3)	-25.4 (-23.9)
E2	3.4 (-0.4)	-5.2 (-9.0)	6.7 (2.9)	-4.7 (-8.6)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br(Tert-butyl bromide)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	12.3 (12.1)	-26.3 (-24.6)	10.9 (10.7)	-23.5 (-21.8)
E2	4.00 (0.6)	-0.03 (-3.2)	6.3 (2.8)	-1.2 (-4.4)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br(1-Bromobutane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-5.9 (-5.5)	-27.9 (-26.5)	-5.2 (-4.8)	-25.3 (-23.8)
E2	2.9 (-1.1)	-4.9 (-8.6)	6.5 (2.5)	-4.3 (-8.0)

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br (Bromocyclopentane)+ SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-1.8 (-1.5)	-26.7 (-24.9)	-1.4 (-1.2)	-24.0 (-22.2)
<b>E2</b>	0.9 (-2.5)	-2.3 (-6.0)	4.2 (0.8)	-3.3 (-7.0)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br (1-Bromopentane)+ SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-6.1 (-5.7)	-27.9 (-26.5)	-5.5 (-5.1)	-25.2 (-23.8)
<b>E2</b>	2.4 (-1.6)	-4.8 (-8.6)	6.2 (2.1)	-4.2 (-8.0)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br (Bromocyclohexane) + SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	1.5 (1.4)	-20.7 (-19.4)	1.6 (1.5)	-23.2 (-21.5)
<b>E2</b>	4.9 (1.3)	-1.1 (4.6)	7.9 (4.3)	-1.8 (-5.3)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br (1- Bromohexane) + SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-6.2 (-6.3)	-27.8 (-26.5)	-5.6 (-5.7)	-25.2 (-23.8)
<b>E2</b>	2.2 (-2.0)	-4.8 (-8.6)	6.0 (1.9)	-4.2 (-8.0)

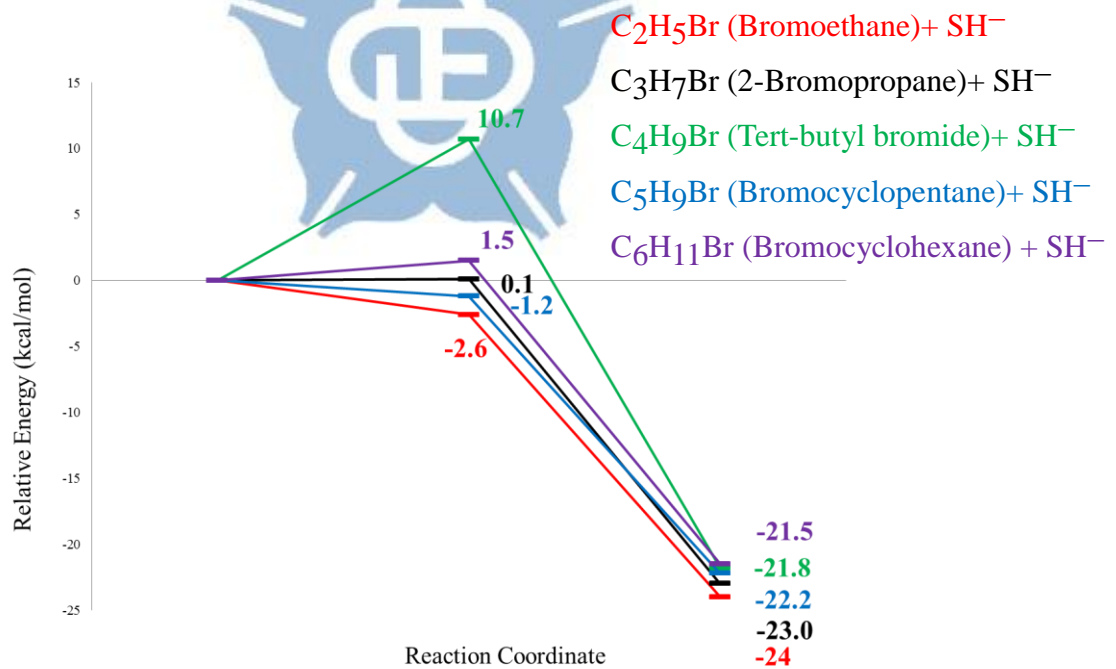
**Table 4.** Calculated reaction energetics (in kcal/mol) of various gas-phase S<sub>N</sub>2 and E2 reactions of RI+SH<sup>-</sup>

Reaction	MP2/aug-cc-pVDZ		CCSD(T)/aptz//MP2/aug-cc-pVDZ	
	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I (Iodoethane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-6.2 (-5.6)	-34.5 (-32.4)	-5.7 (-5.2)	-31.9 (-29.8)
E2	3.0 (-0.3)	-9.7 (-13.1)	6.0 (2.7)	-8.9 (-12.3)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I(2-Iodopropane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-3.4 (-3.2)	-33.9 (-31.9)	-3.1 (-2.8)	-31.3 (-29.3)
E2	1.4 (-1.8)	-8.1 (-11.2)	4.2 (1.0)	-8.5 (-11.6)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I(1-Iodopropane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-8.2 (-7.4)	-33.9 (-31.8)	-7.4 (-6.6)	-31.3 (-29.2)
E2	-0.7 (-3.7)	-11.1 (-14.4)	2.9 (-0.2)	-10.7(-13.9)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I(Tert-butyl iodide)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	10.2 (10.2)	-33.1 (-31.1)	8.4 (8.4)	-30.5 (-28.5)
E2	-0.1 (-3.3)	-6.8 (-9.6)	2.2 (-0.9)	-8.3 (-11.1)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I (1-Iodobutane)+ SH<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-8.7 (-7.9)	-33.7 (-31.6)	-7.8 (-7.1)	-31.1 (-29.0)
E2	-1.3 (-4.3)	-10.7 (-13.8)	2.7 (-0.4)	-10.1 (-13.2)

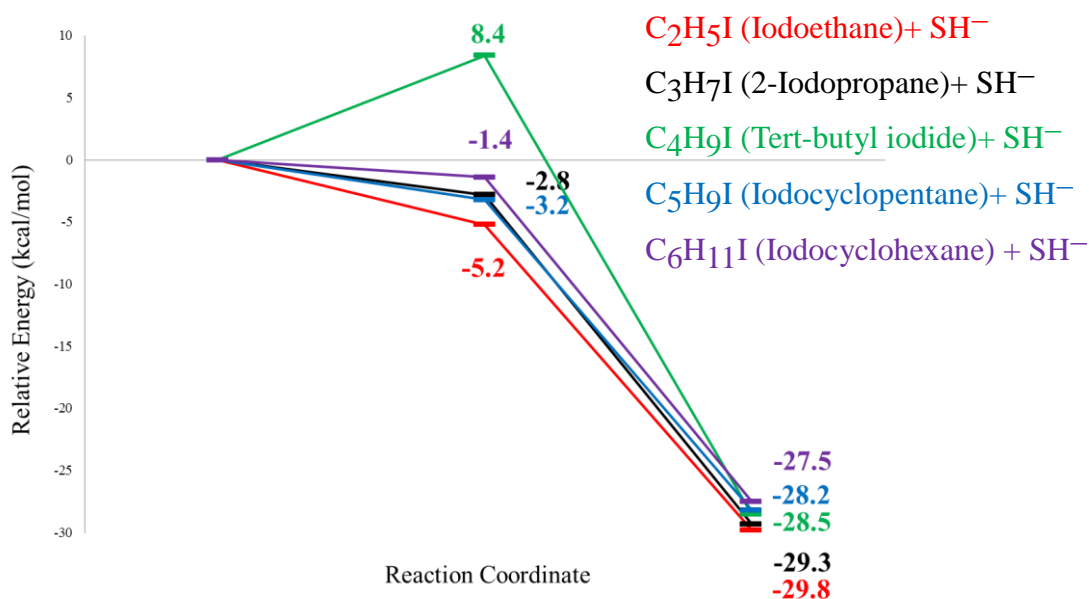
<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>I (Iodocyclopentane)+ SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-4.4 (-3.6)	-32.8 (-30.6)	-4.0 (-3.2)	-30.3 (-28.2)
<b>E2</b>	-3.1 (-6.3)	-8.4 (-11.7)	0.5 (-2.7)	-9.6 (-13.0)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I (1-Iodopentane)+ SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-8.9 (-8.1)	-33.6 (-31.5)	-8.1 (-7.3)	-31.0 (-28.9)
<b>E2</b>	-1.7 (-4.7)	-10.6 (-13.7)	2.3 (-0.7)	-10.1 (-13.2)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>I (Iodocyclohexane) + SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-1.4 (-1.4)	-32.2 (-31.1)	-1.4 (-1.4)	-29.6 (-27.5)
<b>E2</b>	1.2 (-2.1)	-7.1 (-10.2)	4.4 (1.0)	-8.2 (-11.3)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I (1- Iodohehexane) + SH<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-9.1 (-8.2)	-33.6 (-31.5)	-8.2 (-7.4)	-31.0 (-28.9)
<b>E2</b>	-1.9 (-4.9)	-10.5 (-13.6)	2.2 (-0.8)	-10.0 (-13.1)



**Figure 1.** RCl + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應能量及能障 (包含單點能量(ZPE))趨勢圖，  
 計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位:  
 kcal/mol)



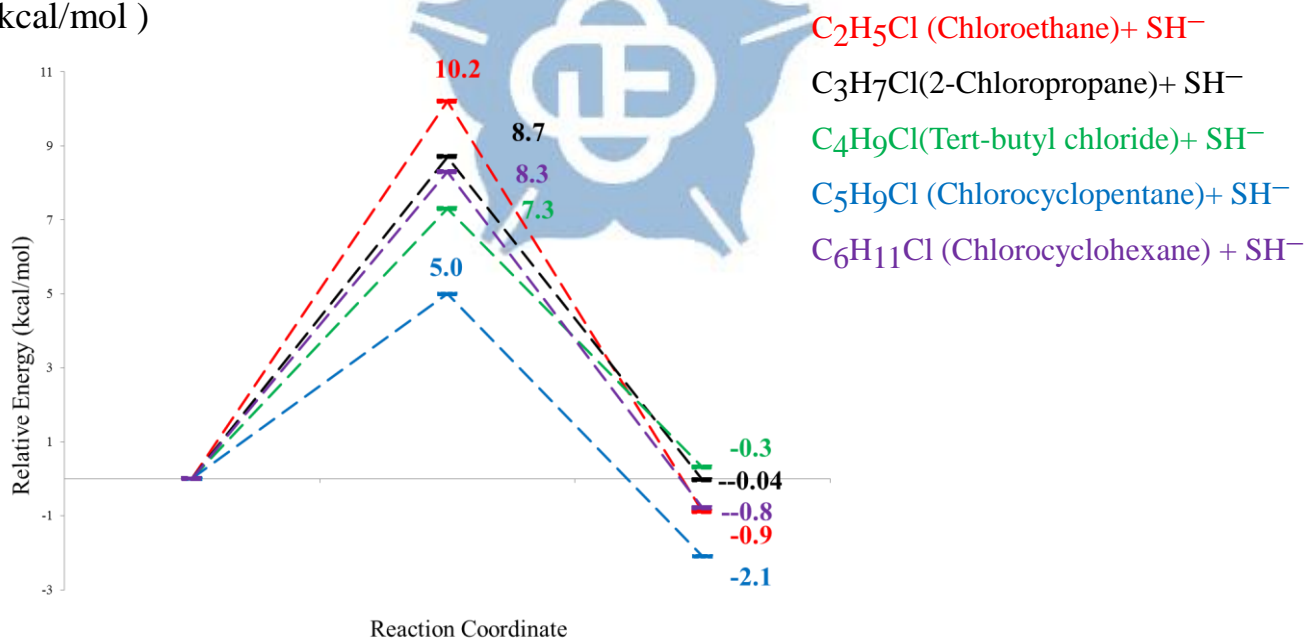
**Figure 2.** RBr + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應能量及能障 (包含單點能量(ZPE))趨勢圖。  
 計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位:  
 kcal/mol)



**Figure 3.** RI + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應能量及能障能量(包含單點能量(ZPE))趨勢圖，

計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位:

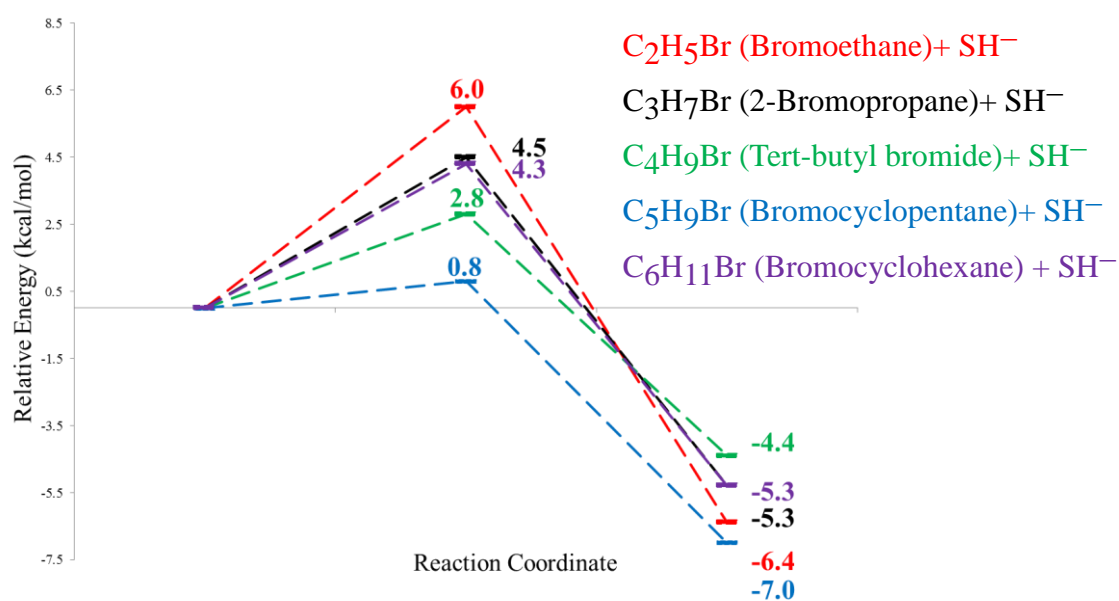
kcal/mol)



**Figure 4.** RCl + SH<sup>-</sup> 的 E2 反應能量及能障能量(包含單點能量(ZPE))趨勢圖。

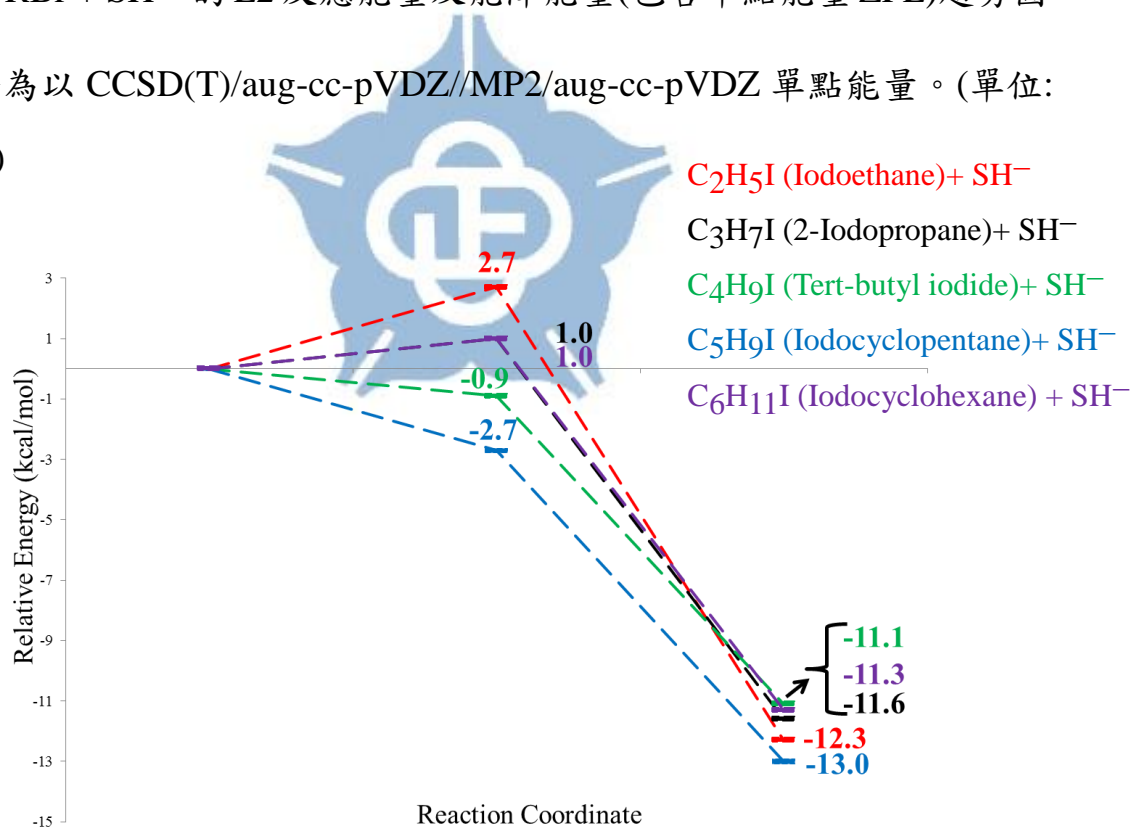
計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位:

kcal/mol)



**Figure 5.** RBr + SH<sup>-</sup> 的 E2 反應能量及能障能量(包含單點能量 ZPE)趨勢圖。

計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位: kcal/mol)



**Figure 6.** RI + SH<sup>-</sup> 的 E2 反應能量及能障能量(包含單點能量(ZPE))趨勢圖。

計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位: kcal/mol)

**Table 5.** Calculated structure of the gas-phase  $S_N2$  and E2 reactions of  $RCl+SH^-$  at MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å, and bond angles are in degrees.

$C_2H_5Cl + SH^-$	1C-8Cl	1C-2C	1C-3H	1C-4H	2C--7C	1C-9S	7H-9S	9S-10H
<b><math>C_2H_5Cl</math></b> (1-Chloroethane)	1.801	1.521	1.099	1.099	1.103			
$C_2H_5Cl_{exp}^a$	1.789	1.510	1.086	1.086	1.0894			
<b>TS<math>_S</math></b>	2.255	1.515	1.084	1.082	1.098	2.546		1.349
<b>TS<math>_E</math></b>	2.283	1.407	1.092	1.093	1.434		1.644	1.347
<b><math>C_2H_4</math></b> (1-Ethene)	<b>1C-2C</b>	<b>1C-3H</b>	<b>2C-5H</b>	<b><math>\angle 3H-1C-2C</math></b>	<b><math>\angle 3H-1C-4H</math></b>			
$C_2H_4$	1.349	1.093	1.093	121.35	117.29			
$C_2H_4_{exp}^b$	1.339	1.086	1.086	121.20	117.60			
<b><math>C_2H_5SH</math></b> (Ethanethiol)	<b>1C-8S</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-3H</b>	<b>1C-4H</b>	<b>8S-9H</b>			



<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH</b>	1.833	1.53	1.100	1.100	1.345			
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH_exp<sup>c</sup></b>	1.520	1.529	1.090	1.090	1.322			
<b>SH<sub>2</sub></b>	<b>1S-2H</b>	<b>1S-3H</b>	<b>∠3H-1S-2H</b>					
<b>SH<sub>2</sub></b>	1.349	1.344	92.36					
<b>SH<sub>2</sub>_exp<sup>b</sup></b>	1.328	1.328	92.20					
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl + SH<sup>-</sup></b> <b>(2-Chloropropane)</b>	<b>1C-11Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>1C-12S</b>	<b>7H-12S</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>	<b>12S-13H</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl</b>	1.816	1.524	1.100	1.103			113.06	
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.297	1.514	1.08	1.101	2.583		117.33	1.350
<b>TS_E2</b>	2.347	1.403	1.095	1.422		1.655	118.35	1.347
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b> <b>(1-Propene)</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-3C</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>					
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	1.351	1.506	124.52					

<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>_exp<sup>b</sup></b>	1.353	1.488	124.8					
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH (2-Propanethiol)</b>	<b>1C-11SH</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>	<b>1S-12H</b>		
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH</b>	1.840	1.529	1.102	1.04	111.71	1.346		
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH_exp<sup>d</sup></b>	1.849	1.52	1.091	1.091	113.60	1.345		
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl + SH<sup>-</sup> (1-Chloropropane)</b>	<b>1C-11Cl</b>	<b>1C-4H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-6H</b>	<b>∠5H-1C-4H</b>	<b>1C-12S</b>	<b>12S-6H</b>	<b>12S-13H</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl</b>	1.800	1.100	1.523	1.102	109.14			
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl_exp<sup>g</sup></b>	1.796	1.113	1.525	1.113				
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.231	1.083	1.518	1.101	118.16	2.543		1.349
<b>TS_E2</b>	2.279	1.095	1.405	1.409	115.01		1.660	1.347
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH (1-Propanethiol)</b>	<b>1C-11S</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>1C-5H</b>	<b>2C-6H</b>	<b>11S-12H</b>	<b>∠11S-1C-2C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH</b>	1.832	1.531	1.101	1.101	1.103	1.345	108.94	111.40
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH_exp<sup>d</sup></b>	1.82	1.529	1.090	1.090	1.092	1.336	108.6	111.70
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl<sup>+</sup> SH<sup>-</sup></b> (Tert-butyl chloride)	<b>1C-14Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>3C-10H</b>	<b>1C-15S</b>	<b>7H-15S</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>	<b>15S-16H</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl</b>	1.829	1.528	1.103	1.103			111.51	
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl_exp<sup>e</sup></b>	1.803	1.53	1.078	1.078			110.90	
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.422	1.523	1.099	1.096	2.69		119.53	1.351
<b>TS_E2</b>	2.411	1.403	1.407	1.11		1.669	116.94	1.347
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></b> (Iso-butene)	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4C</b>	<b>2C-5H</b>	<b>4C-10H</b>	<b>∠5H-2H-6H</b>	<b>∠C2-C1-C3</b>		
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></b>	1.353	1.510	1.094	1.10	117.65	122.08		
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>_exp<sup>f</sup></b>	1.330	1.507	1.088	1.072	118.50	122.35		
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH</b>	<b>1C-14S</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>14S-15H</b>	<b>∠C2-C1-C3</b>			

<b>(Tert-butyl thiol)</b>								
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH</b>	1.849	1.533	1.105	1.347	110.323			
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl + SH<sup>-</sup></b>								
<b>(1-Chlorobutane)</b>	<b>1C-14Cl</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>∠6H-1C-5H</b>	<b>1C-15S</b>	<b>15S-7H</b>	<b>15S-16H</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl</b>	1.801	1.100	1.523	1.103	109.195			
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl_exp<sup>f</sup></b>	1.78	1.110	1.533	1.110				
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.229	1.080	1.517	1.103	118.141	2.540		1.349
<b>TS_E2</b>	2.283	1.095	1.404	1.430	114.959		1.647	1.347
<b>1-Butene</b>								
<b>1-Butene</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>5H-1C-2C-7H</b>	<b>5H-1C-2C-3C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>	
<b>1-Butene</b>	1.351	1.095	1.093	1.099	179.882	1.318	124.669	
<b>1-Butene_exp<sup>f</sup></b>	1.342	1.090	1.090	1.090			125.4	
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH</b>								
<b>(1-Butanethiol)</b>	<b>1C-14S</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>14S-15H</b>	<b>∠14S-1C-2C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>

<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH</b>	1.833	1.531	1.101	1.101	1.105	1.345	108.894	111.902
<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl + SH<sup>-</sup></b> <b>(Chlorocyclopentane)</b>	<b>1C-15Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>1C-16S</b>	<b>8H-16S</b>	<b>∠2C-1C-5C</b>	<b>16S-17H</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl</b>	1.816	1.531	1.099	1.105			103.167	
<b>TS<sub>S<sub>N</sub>2</sub></b>	2.296	1.532	1.082	1.097	2.586		110.063	1.35
<b>TS<sub>E2</sub></b>	2.302	1.409	1.093	1.393		1.675	107.218	1.347
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b> <b>(Cyclopentene)</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-5C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>∠8H-3C-9H</b>				
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b>	1.352	1.514	1.094	106.588				
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>_exp<sup>f</sup></b>	1.35	1.518	1.085	109.5				
<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>SH</b> <b>(Cyclopentanethiol)</b>	<b>1C-15S</b>	<b>1C-5C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>15S-16H</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>		
<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>SH</b>	1.838	1.543	1.100	1.101	1.347	104.907		

<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl + SH<sup>-</sup></b> <b>(1-Chloropentane)</b>	<b>1C-17Cl</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-8H</b>	<b>∠7H-1C-6H</b>	<b>1C-18S</b>	<b>18S-8H</b>	<b>18S-19H</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl</b>	1.802	1.099	1.523	1.103	109.219			
<b>TS<sub>S<sub>N</sub>2</sub></b>	2.229	1.085	1.518	1.103	118.131	2.539		1.349
<b>TS<sub>E2</sub></b>	2.282	1.093	1.404	1.432	114.972		1.644	1.347

<b>1-Pentene</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-3C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>6H-1C-2C-8H</b>	<b>6H-1C-2C-3C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>
<b>1-Pentene</b>	1.351	1.505	1.095	1.093	1.098	179.936	1.494	124.625

<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>SH</b>	<b>1C-17S</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>17S-18H</b>	<b>∠17S-1C-2C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>SH</b>	1.833	1.531	1.101	1.101	1.105	1.345	108.873	111.864

<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl + SH<sup>-</sup></b> <b>(Chlorocyclohexane)</b>	<b>1C-18Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>1C-19S</b>	<b>9H-19S</b>	<b>∠2C-1C-6C</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl</b>	1.820	1.531	1.100	1.107			111.99

<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.339	1.52	1.079	1.102	2.577		118.054
<b>TS_E2</b>	2.32	1.41	1.095	1.367		1.708	117.532
<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub></b> (Cyclohexene)	<b>1C-2C</b>	<b>2C-3C</b>	<b>2C-8H</b>	<b>∠6C-1C-2C</b>	<b>∠10H-3C-9H</b>		
<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub></b>	1.355	1.513	1.097	123.242	106.045		
<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>_exp<sup>f</sup></b>	1.340	1.510	1.090	123.3	105.5		
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>SH</b> (Cyclohexanethiol)	<b>1C-18S</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>18S-19H</b>	<b>∠2C-1C-6C</b>	
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>SH</b>	1.346	1.538	1.102	1.108	1.346	110.763	
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl + SH<sup>-</sup></b> (1-Chlorohexane)	<b>1C-20Cl</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-8H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-9H</b>	<b>∠8H-1C-7H</b>	<b>1C-21S</b> <b>21S-9H</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl</b>	1.802	1.099	1.099	1.523	1.103	109.239	
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.228	1.084	1.085	1.518	1.103	118.126	2.539

<b>TS_E2</b>	2.283	1.095	1.093	1.404	1.433	114.982		1.643
<b>1-Hexene</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-3C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-8H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>7H-1C-2C-9H</b>	<b>7H-1C-2C-3C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>
<b>1-Hexene</b>	1.351	1.506	1.095	1.093	1.098	179.907	1.505	124.608
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>SH</b> <b>(1-Hexanethiol)</b>	<b>1C-20S</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-8H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>20S-21H</b>	<b>∠20S-1C-2C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>SH</b>	1.833	1.531	1.101	1.101	1.105	1.345	108.874	111.825

a-Experimental structure ref. 41

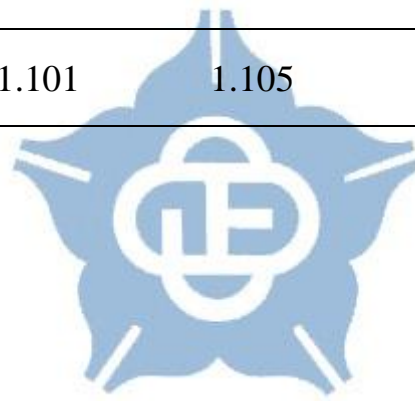
b-Experimental structure ref. 42

c-Experimental structure ref. 43

d-Experimental structure ref. 44

e-Experimental structure ref. 45

f-Experimental structure ref. 46





**Table 6.** Calculated structure of the gas-phase  $S_N2$  and E2 reactions of  $RBr+SH^-$  at MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å, and bond angles are in degrees.

<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br + SH<sup>-</sup></b> <b>(1-Bromoethane)</b>	<b>1C-8Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-3H</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C--7C</b>	<b>1C-9S</b>	<b>7H-9S</b>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br</b>	1.959	1.521	1.098	1.098	1.103		
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br_exp<sup>a</sup></b>	1.950	1.518	1.087	1.087	1.093		
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.370	1.515	1.084	1.083	1.098	2.585	
<b>TS_E2</b>	2.413	1.410	1.093	1.093	1.396		1.675

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br + SH<sup>-</sup></b> <b>(2-Bromopropane)</b>	<b>1C-11Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>1C-12S</b>	<b>7H-12S</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl</b>	1.975	1.523	1.100	1.104			113.17
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.419	1.514	1.080	1.101	2.610		117.16
<b>TS_E2</b>	2.474	1.407	1.095	1.391		1.682	118.07

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br + SH<sup>-</sup></b> <b>(1-Bromopropane)</b>	<b>1C-11Br</b>	<b>1C-4H</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-6H</b>	<b>∠5H-1C-4H</b>	<b>1C-12S</b>	<b>12S-6H</b>	<b>12S-13H</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br</b>	1.958	1.099	1.099	1.523	1.102	109.51			
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.343	1.084	1.085	1.519	1.102	117.76	2.583		1.349
<b>TS_E2</b>	2.403	1.095	1.094	1.410	1.377	114.74		1.689	1.347

<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br+ SH<sup>-</sup></b> <b>(Tert-butyl bromide)</b>	<b>1C-14Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>3C-10H</b>	<b>1C-15S</b>	<b>7H-15S</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br</b>	1.990	1.527	1.104	1.104			111.63
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.559	1.525	1.099	1.097	2.719		119.62
<b>TS_E2</b>	2.537	1.406	1.379	1.110		1.694	116.61

<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br + SH<sup>-</sup></b> <b>(1-Bromobutane)</b>	<b>1C-14Br</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>∠6H-1C-5H</b>	<b>1C-15S</b>	<b>15S-7H</b>	<b>15S-16H</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br</b>	1.959	1.099	1.099	1.522	1.103	109.56			

<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.341	1.084	1.085	1.518	1.103	117.74	2.58	1.349
<b>TS_E2</b>	2.408	1.095	1.094	1.408	1.395	114.70	1.675	1.347

---

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br + SH<sup>-</sup></b> <b>(Bromocyclopentane)</b>	<b>1C-15Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>1C-16S</b>	<b>8H-16S</b>	<b>∠2C-1C-5C</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br</b>	1.976	1.530	1.098	1.105			103.26
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.417	1.534	1.082	1.097	2.612		109.94
<b>TS_E2</b>	2.426	1.412	1.094	1.366		1.701	106.95

---

<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br + SH<sup>-</sup></b> <b>(1-Bromopentane)</b>	<b>1C-17Br</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-8H</b>	<b>∠7H-1C-6H</b>	<b>1C-18S</b>	<b>18S-8H</b>	<b>18S-19H</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br</b>	1.960	1.099	1.099	1.522	1.103	109.59			
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.341	1.084	1.086	1.518	1.103	117.73	2.578		1.349
<b>TS_E2</b>	2.407	1.095	1.094	1.408	1.397	114.71		1.672	1.347

---

<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br + SH<sup>-</sup></b> <b>(Bromocyclohexane)</b>	<b>1C-18Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>1C-19S</b>	<b>9H-19S</b>	<b>∠2C-1C-6C</b>		
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br</b>	1.985	1.531	1.100	1.107			111.99		
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.339	1.520	1.079	1.102	2.577		118.05		
<b>TS_E2</b>	2.320	1.410	1.095	1.367		1.708	117.53		

<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br + SH<sup>-</sup></b> <b>(1-Bromohexane)</b>	<b>1C-20Br</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-8H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-9H</b>	<b>∠8H-1C-7H</b>	<b>1C-21S</b>	<b>21S-9H</b>	<b>21S-22H</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br</b>	1.960	1.099	1.099	1.522	1.103	109.60			
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.341	1.084	1.086	1.518	1.103	117.72	2.578		1.349
<b>TS_E2</b>	2.407	1.095	1.094	1.408	1.399	114.72		1.671	1.347

<sup>a</sup>Experimental structure ref. 45

**Table 7.** Calculated structure of the gas-phase  $S_N2$  and E2 reactions of  $RI+SH^-$  at MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å, and bond angles are in degrees.

<b><math>C_2H_5I + SH^-</math></b>		<b>1C-8I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-3H</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>1C-9S</b>	<b>7H-9S</b>
<b>(Iodoethane)</b>								
<b><math>C_2H_5I</math></b>		2.167	1.523	1.098	1.098	1.103		
<b>TS_<math>S_N2</math></b>		2.537	1.517	1.085	1.084	1.099	2.619	
<b>TS_E2</b>		2.588	1.416	1.094	1.094	1.368		1.7

<b><math>C_3H_7I + SH^-</math></b>		<b>1C-11I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>1C-12S</b>	<b>7H-12S</b>	<b><math>\angle 2C-1C-3C</math></b>
<b>(2-Iodopropane)</b>								
<b><math>C_3H_7I</math></b>		2.184	1.525	1.1	1.105			113.00
<b>TS_<math>S_N2</math></b>		2.593	1.516	1.081	1.102	2.630		116.88
<b>TS_E2</b>		2.644	1.412	1.096	1.367		1.702	117.50

<b><math>C_3H_7I + SH^-</math></b>		<b>1C-11I</b>	<b>1C-4H</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-6H</b>	<b><math>\angle 5H-1C-4H</math></b>	<b>1C-12S</b>	<b>12S-6H</b>	<b>12S-13H</b>
<b>(1-Iodopropane)</b>										

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I</b>	2.166	1.099	1.099	1.524	1.102	109.52			
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.508	1.085	1.086	1.521	1.102	117.21	2.618		1.349
<b>TS_E2</b>	2.569	1.096	1.094	1.416	1.352	114.23		1.712	1.347
<hr/>									
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I+ SH<sup>-</sup></b> <b>(Tert-butyl iodide)</b>	<b>1C-14I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>3C-10H</b>	<b>1C-15S</b>	<b>7H-15S</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>		
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I</b>	2.200	1.528	1.106	1.106			111.45		
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.739	1.529	1.099	1.098	2.736		119.58		
<b>TS_E2</b>	2.705	1.411	1.358	1.111		1.713	116.03		
<hr/>									
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I + SH<sup>-</sup></b> <b>(1-Iodobutane)</b>	<b>1C-14I</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>∠6H-1C-5H</b>	<b>1C-15S</b>	<b>15S-7H</b>	<b>15S-16H</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I</b>	2.166	1.099	1.099	1.523	1.104	109.59			
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.506	1.085	1.087	1.520	1.103	117.19	2.614		1.349
<b>TS_E2</b>	2.574	1.096	1.094	1.414	1.369	114.22		1.698	1.347

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>I + SH<sup>-</sup></b> <b>(Iodocyclopentane)</b>	<b>1C-15I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>1C-16S</b>	<b>8H-16S</b>	<b>∠2C-1C-5C</b>		
<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>I</b>	2.185	1.531	1.099	1.106			103.12		
<b>TS<sub>S<sub>N</sub>2</sub></b>	2.593	1.537	1.083	1.098	2.627		109.74		
<b>TS<sub>E2</sub></b>	2.595	1.418	1.095	1.346		1.720	106.47		
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I + SH<sup>-</sup></b> <b>(1-Iodopentane)</b>	<b>1C-17I</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-8H</b>	<b>∠7H-1C-6H</b>	<b>1C-18S</b>	<b>18S-8H</b>	<b>18S-19H</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I</b>	2.166	1.099	1.099	1.523	1.103	109.61			
<b>TS<sub>S<sub>N</sub>2</sub></b>	2.506	1.085	1.087	1.521	1.103	117.19	2.612		1.349
<b>TS<sub>E2</sub></b>	2.573	1.096	1.095	1.414	1.371	114.24		1.695	1.347
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>I + SH<sup>-</sup></b> <b>(Iodocyclohexane)</b>	<b>1C-18I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>1C-19S</b>	<b>9H-19S</b>	<b>∠2C-1C-6C</b>		
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>I</b>	2.191	1.531	1.100	1.109			112.01		

<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.652	1.520	1.080	1.103	2.619		117.60
<b>TS_E2</b>	2.605	1.420	1.096	1.324		1.753	116.17

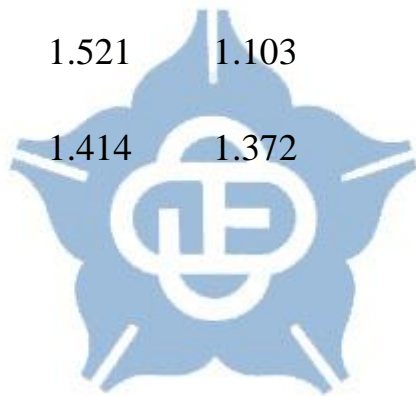
---

<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I+ SH<sup>-</sup></b>	<b>1C-20I</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-8H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-9H</b>	<b>∠8H-1C-7H</b>	<b>1C-21S</b>	<b>21S-9H</b>	<b>21S-22H</b>
---	---------------	--------------	--------------	--------------	--------------	------------------	---------------	---------------	----------------

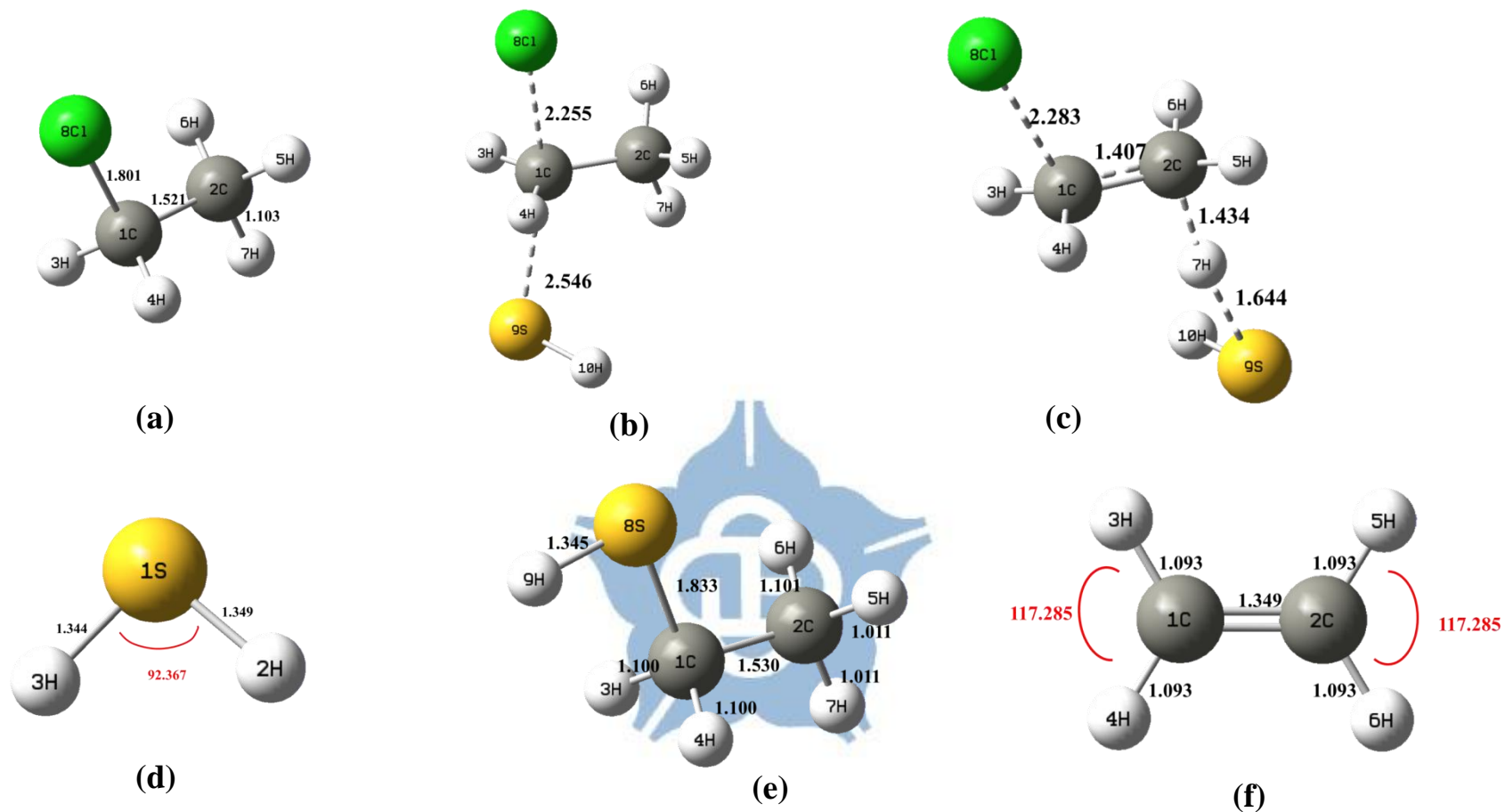
---

**(1-Iodohexane)**

<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I</b>	2.166	1.099	1.099	1.523	1.103	109.62			
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.505	1.085	1.087	1.521	1.103	117.18	2.612		1.349
<b>TS_E2</b>	2.574	1.096	1.095	1.414	1.372	114.25		1.693	1.347

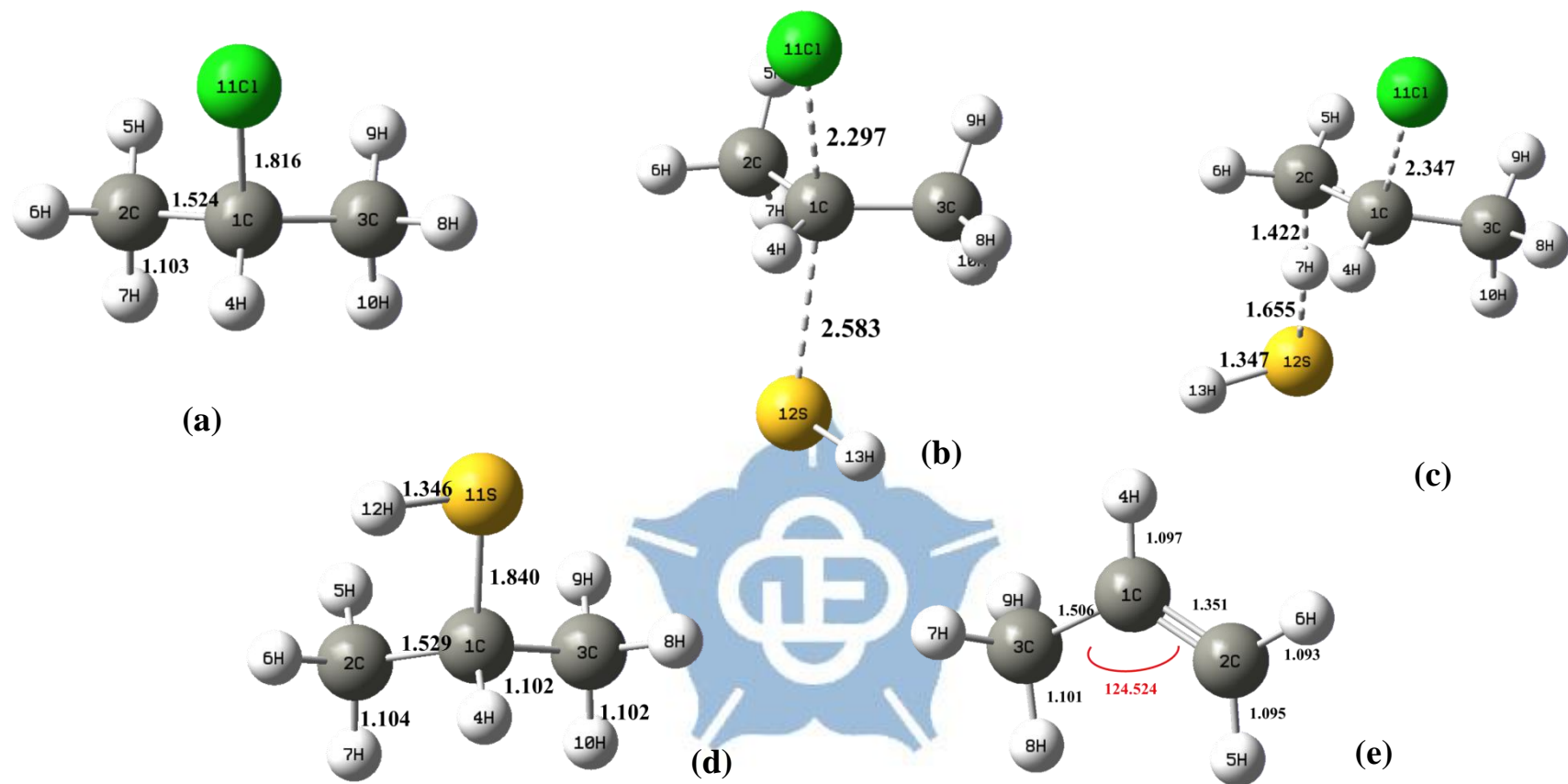




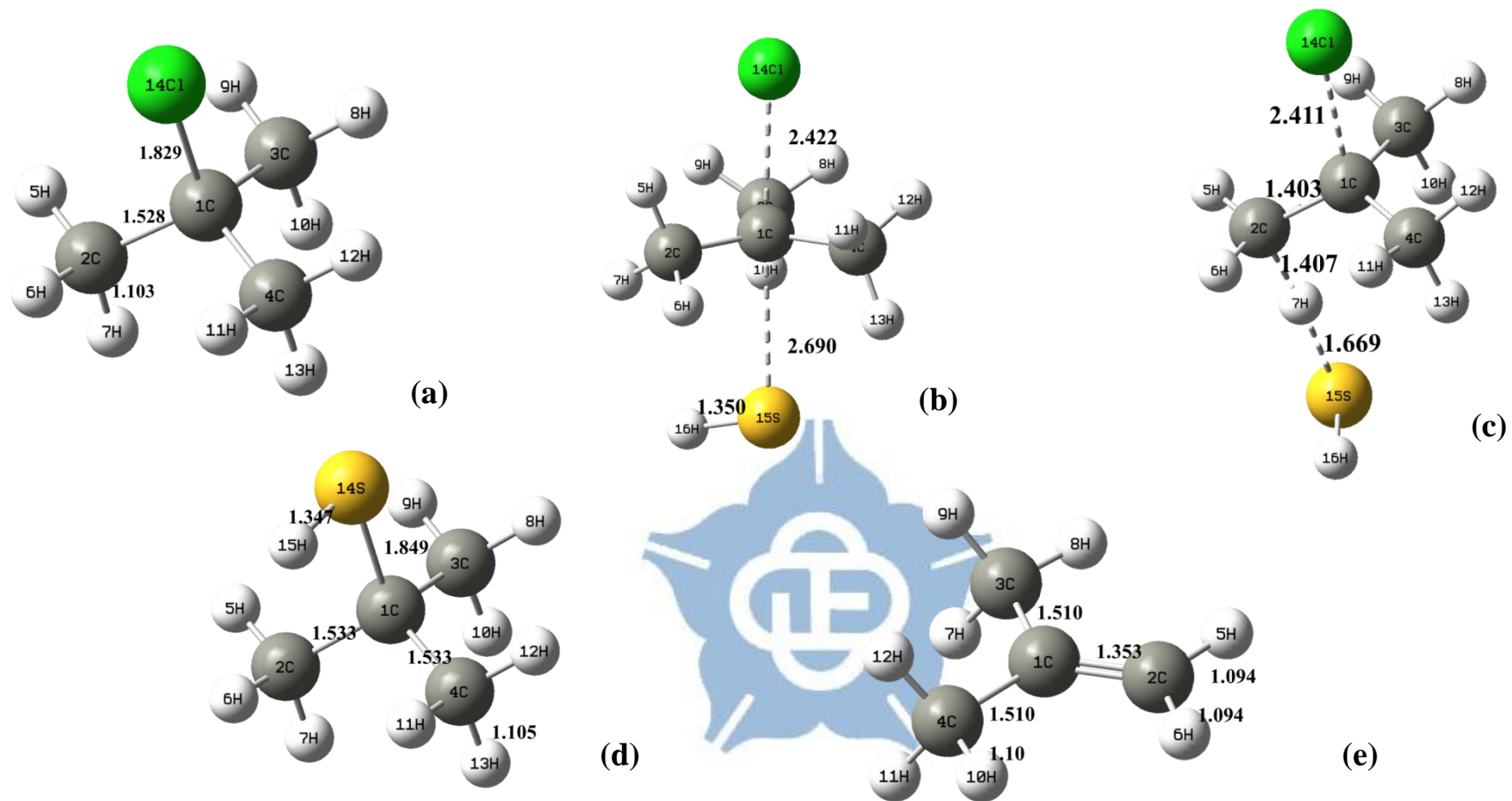


**Figure 7.** Calculated structures of the gas-phase  $\text{S}_{\text{N}}2$  and  $\text{E}2$  reactions of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{SH}^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level .

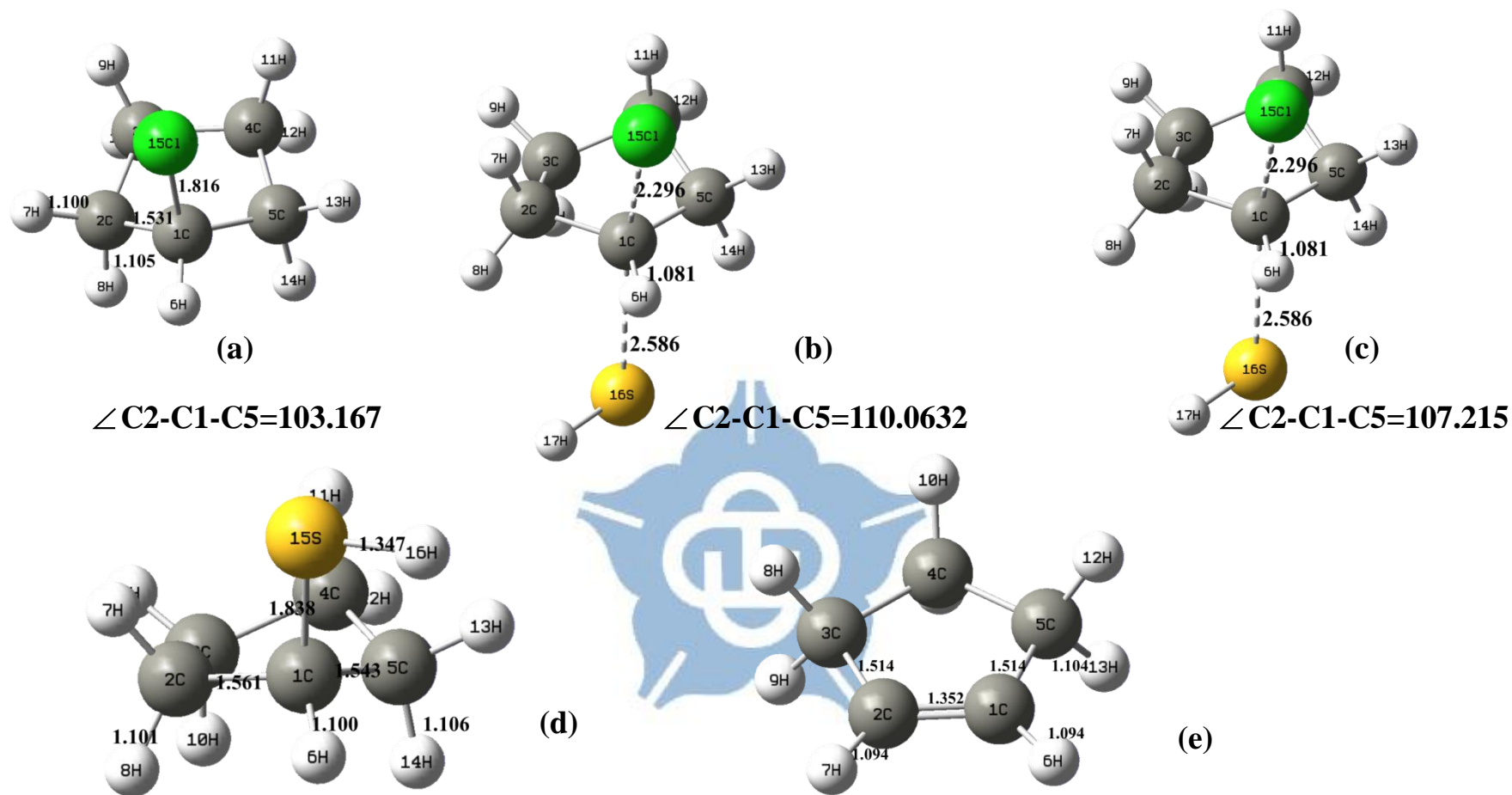
Bond lengths are in Å . (a) Reactant (b)  $\text{S}_{\text{N}}2$  TS (c)  $\text{E}2$  TS (d)  $\text{E}2$  product  $\text{SH}_2$  (e)  $\text{S}_{\text{N}}2$  product  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  (f)  $\text{E}2$  product  $\text{C}_2\text{H}_4$



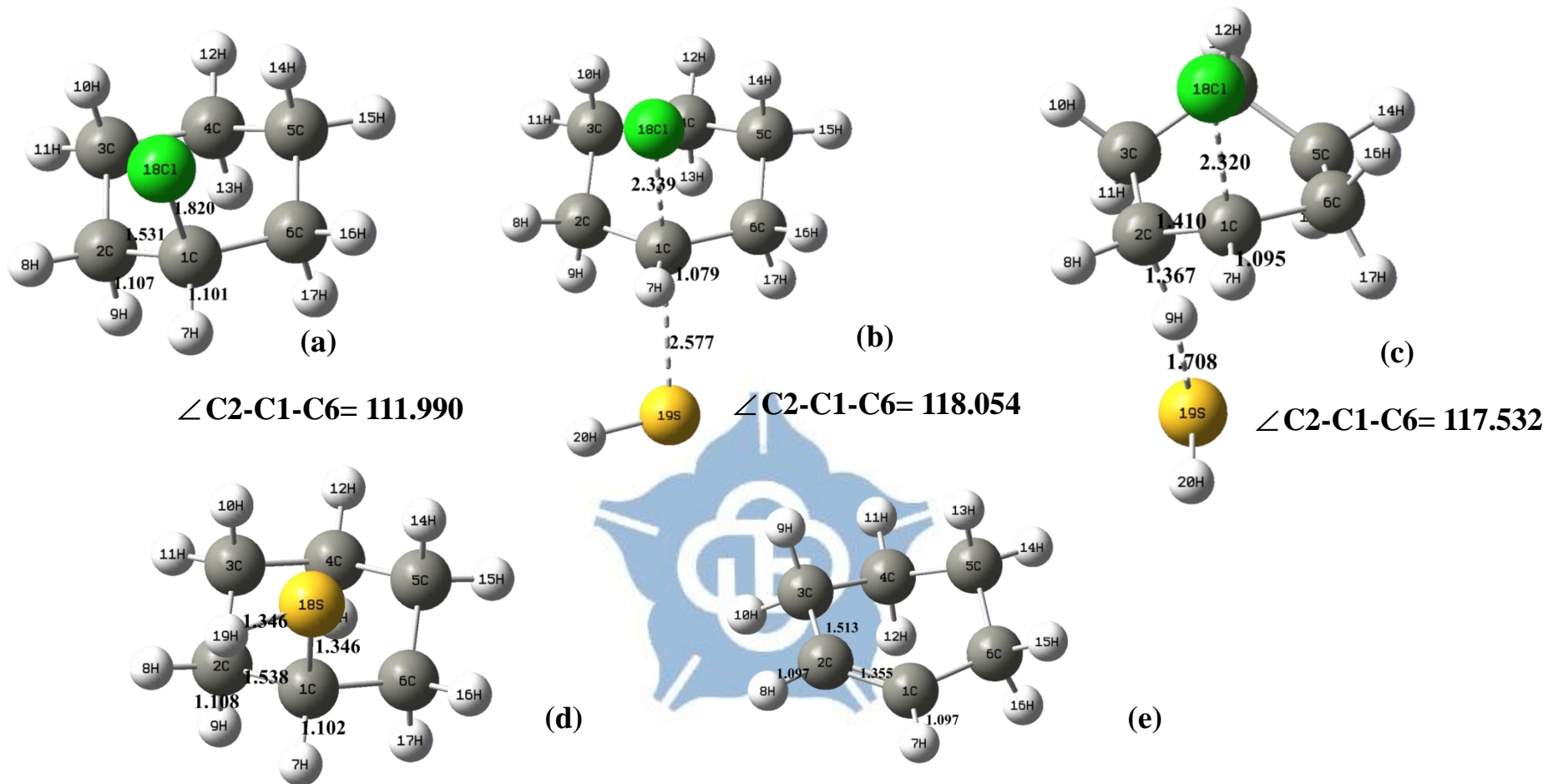
**Figure 8.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of the gas-phase  $C_3H_7Cl$  (2-Chloropropane) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ . Bond lengths are in Å . (a)  $C_3H_7Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  reaction TS (c)  $E2$  reaction TS (d)  $C_3H_7SH$  Reactant structure (e)  $C_3H_6$  product structure



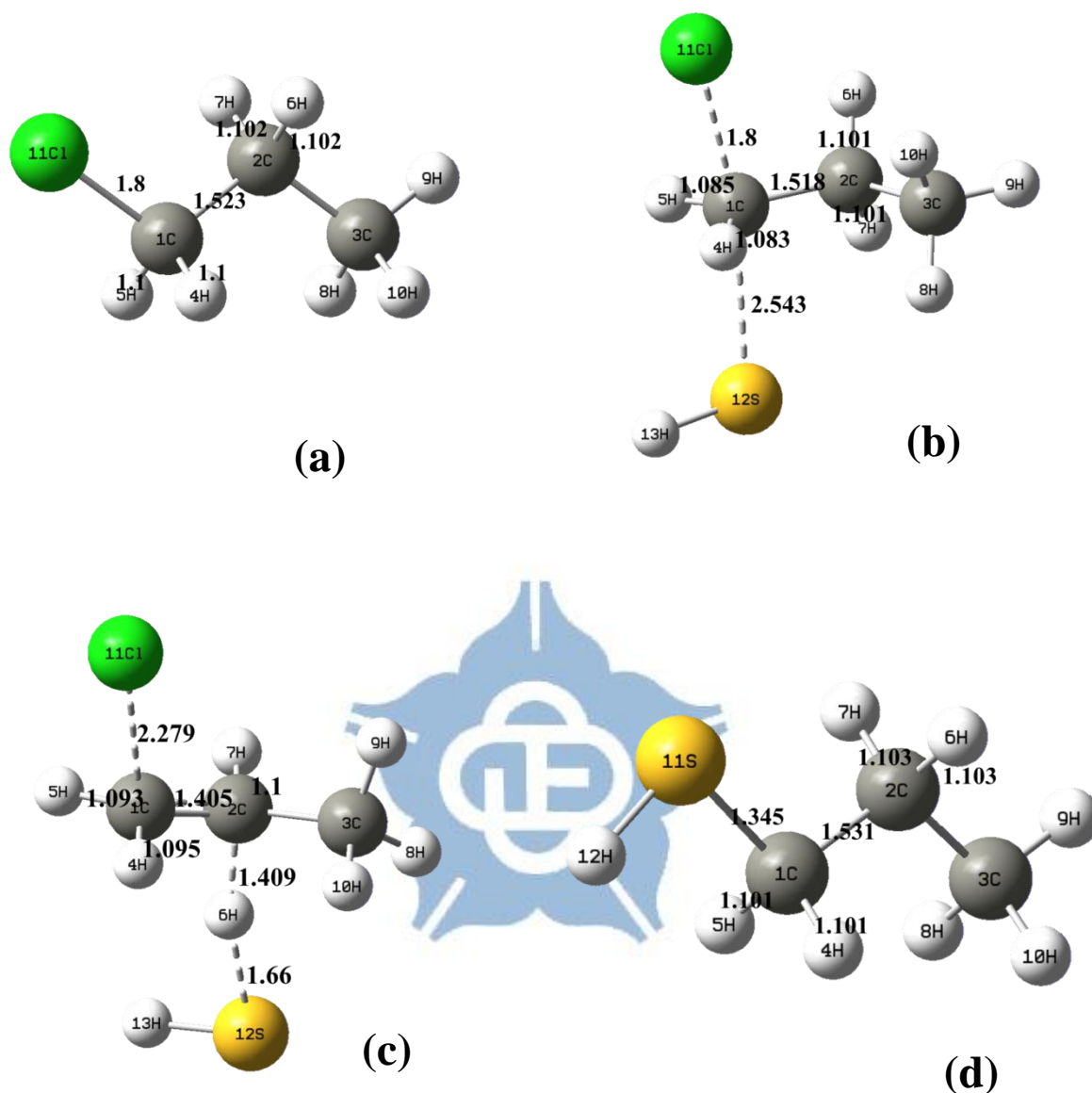
**Figure 9.** Calculated structures by the MP2/aug-cc-pVDZ of the gas-phase C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (tert-butyl chloride) + SH<sup>-</sup> S<sub>N</sub>2 and E2 reaction. Bond lengths are in Å. (a) Reactant (b) S<sub>N</sub>2 reaction TS (c) E2 reaction TS (d) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH Reactant structure (e) C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> product structure



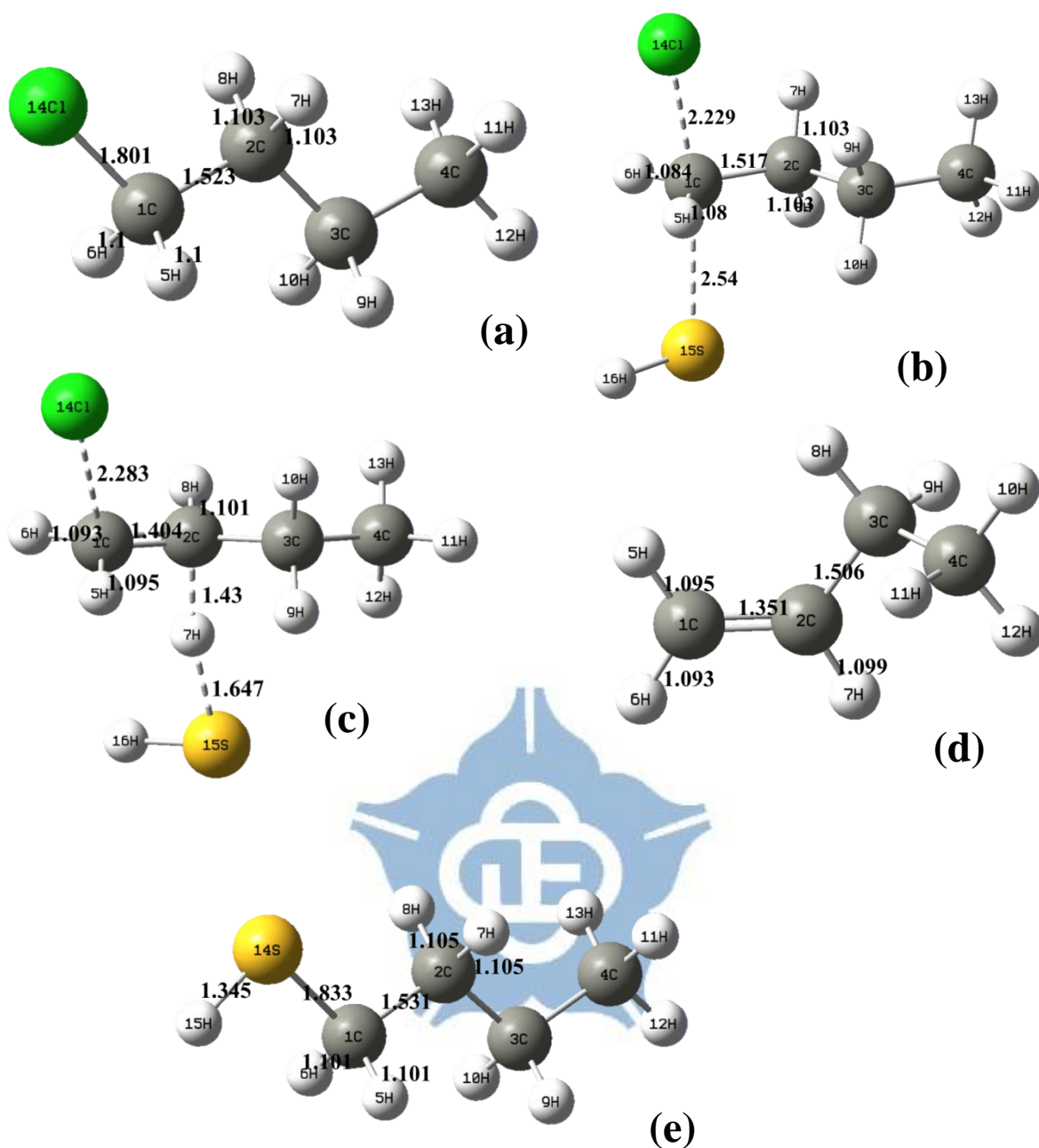
**Figure 10.** Calculated structures by the MP2/aug-cc-pVDZ of the gas-phase  $C_5H_9Cl$  (Chlorocyclopentane) +  $SH^-$   $S_N2$  and E2 reaction. Bond lengths are in Å. (a) Reactant (b)  $S_N2$  TS (c) E2 TS (d)  $S_N2$  product  $C_5H_9SH$  (e) E2 product  $C_5H_8$



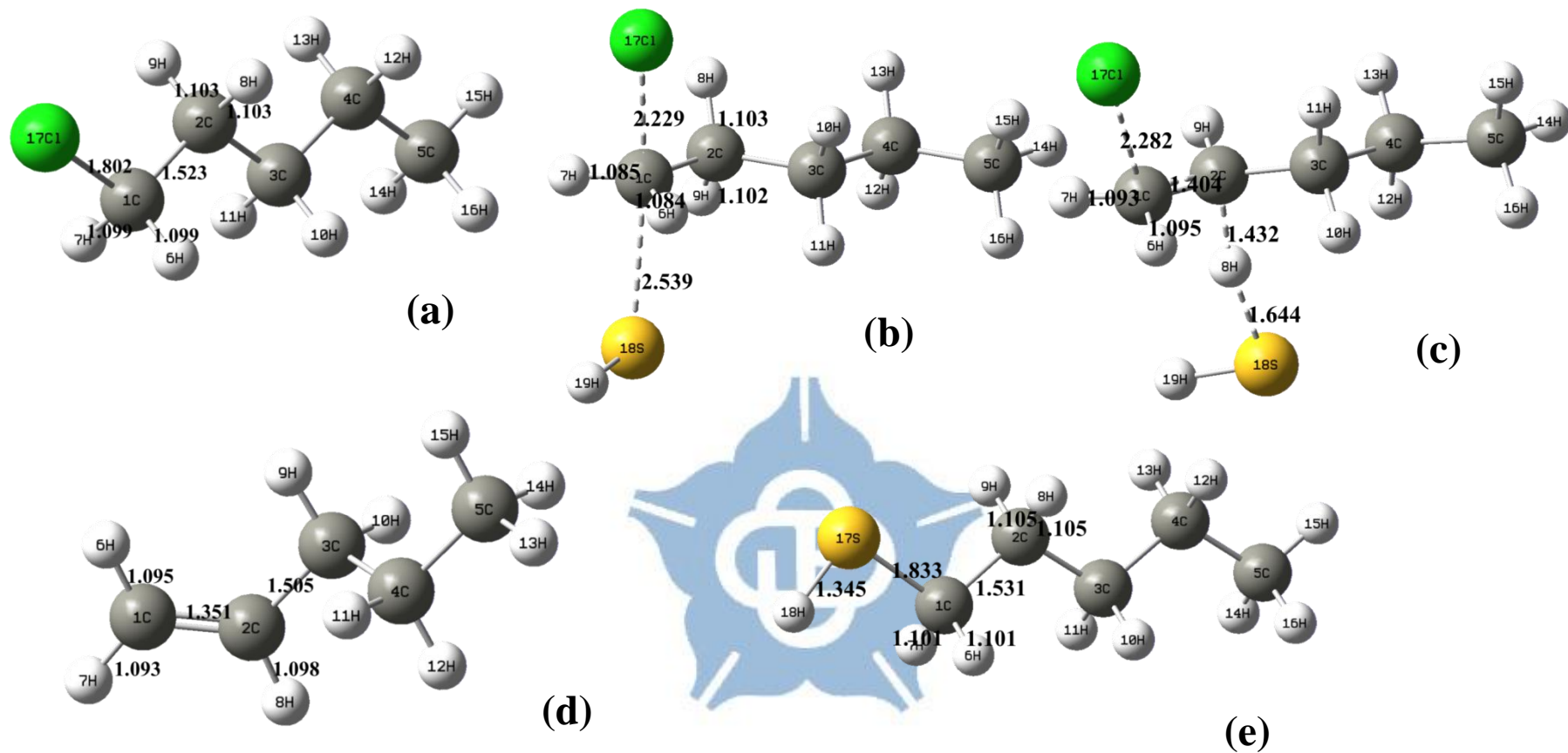
**Figure 11.** Calculated structures of the gas-phase  $\text{S}_{\text{N}}2$  and  $\text{E}2$  reaction of  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  (Chlorocyclohexane)+ $\text{SH}^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  Reactant (b) $\text{S}_{\text{N}}2$  TS (c)  $\text{E}2$  TS (a)  $\text{S}_{\text{N}}2$  product  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SH}$  (b) $\text{E}2$  product  $\text{C}_6\text{H}_{10}$



**Figure 12.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_3H_7Cl$  (1-Chloropropane) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_3H_7Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS (d)  $S_N2$  product Propanethiol.

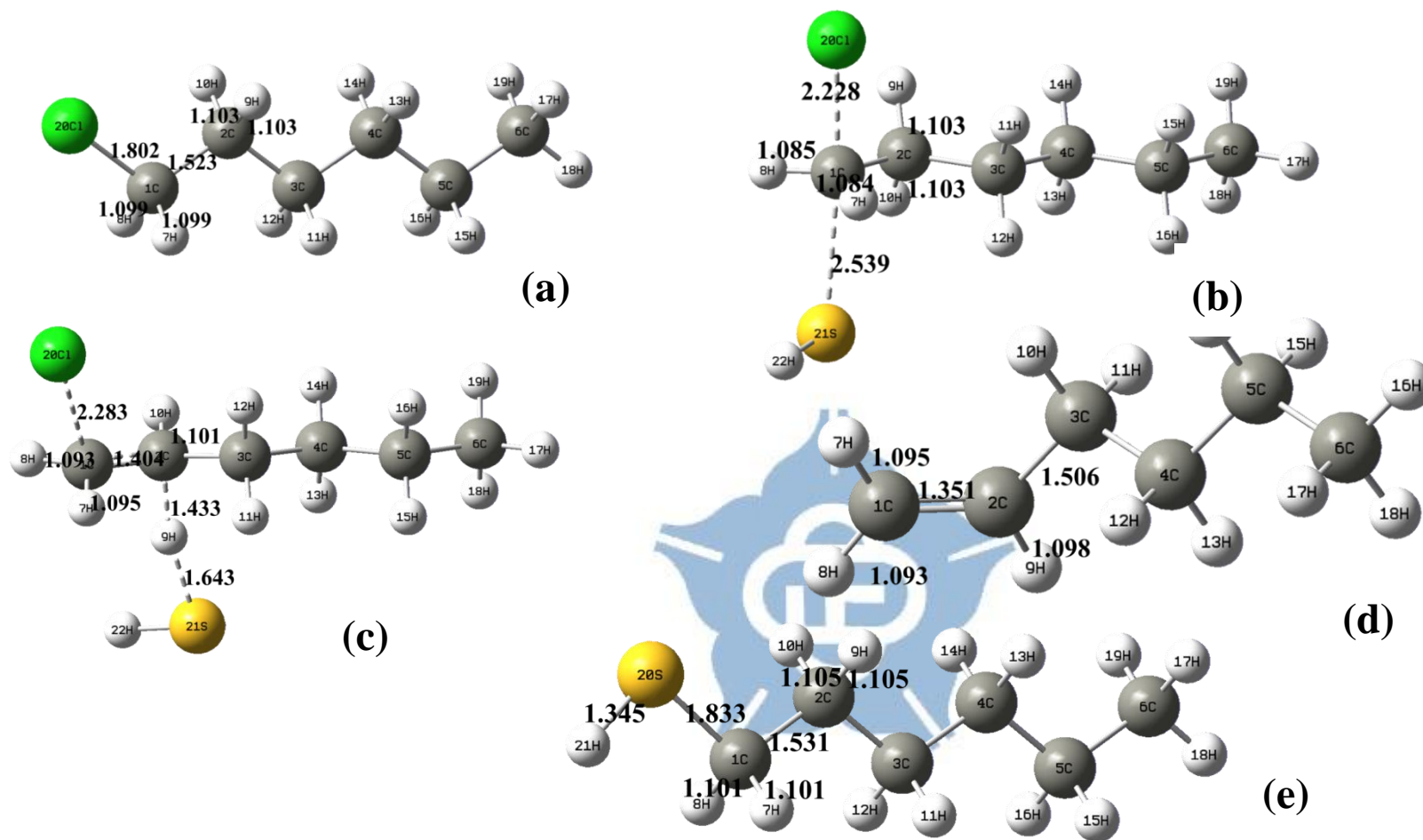


**Figure 13.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_4H_9Cl$  (1-Chlorobutane) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å (a)  $C_4H_9Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS (d)  $E2$  product 1-butane (e)  $S_N2$  product Butanethiol.

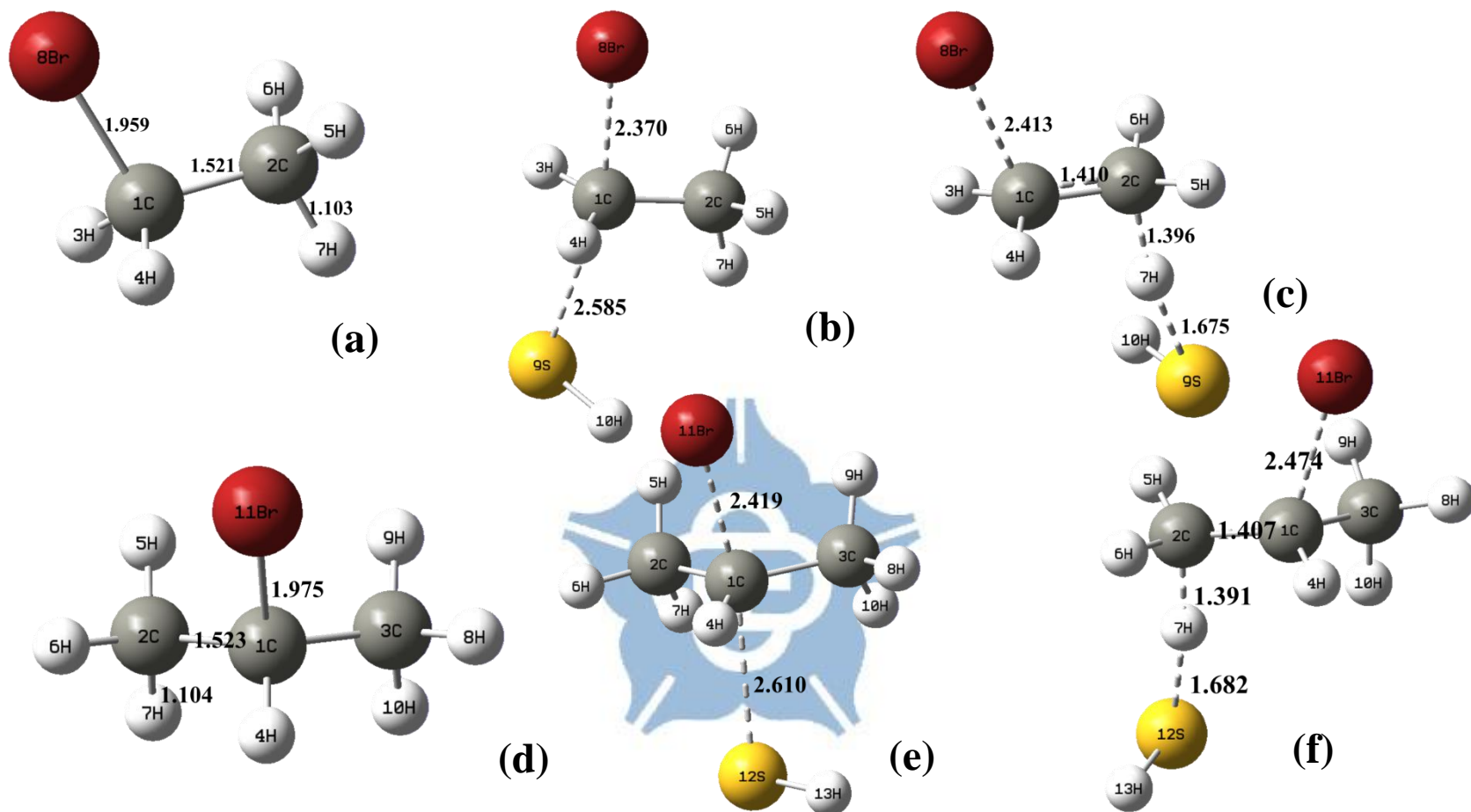


**Figure 14.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_5H_{11}Cl$  (1-Chloropentane) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_5H_{11}Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS (d)  $E2$  product 1-pentene (e)  $S_N2$  product Pentanethiol.





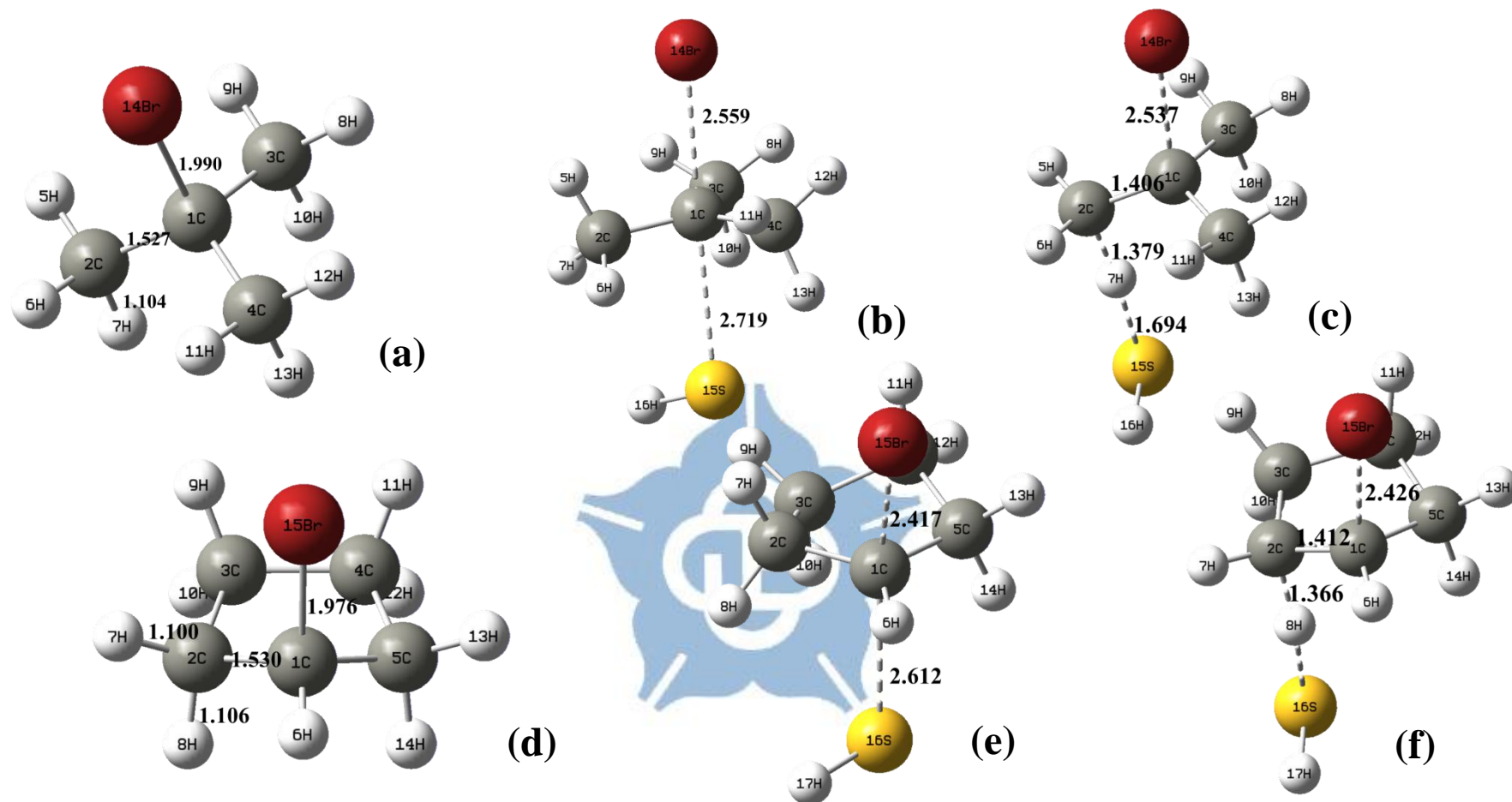
**Figure 15.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_6H_{13}Cl$  (1-Chlorohexane) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_6H_{13}Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS (d)  $E2$  product 1-hexene. (e)  $S_N2$  product hexanethiol.



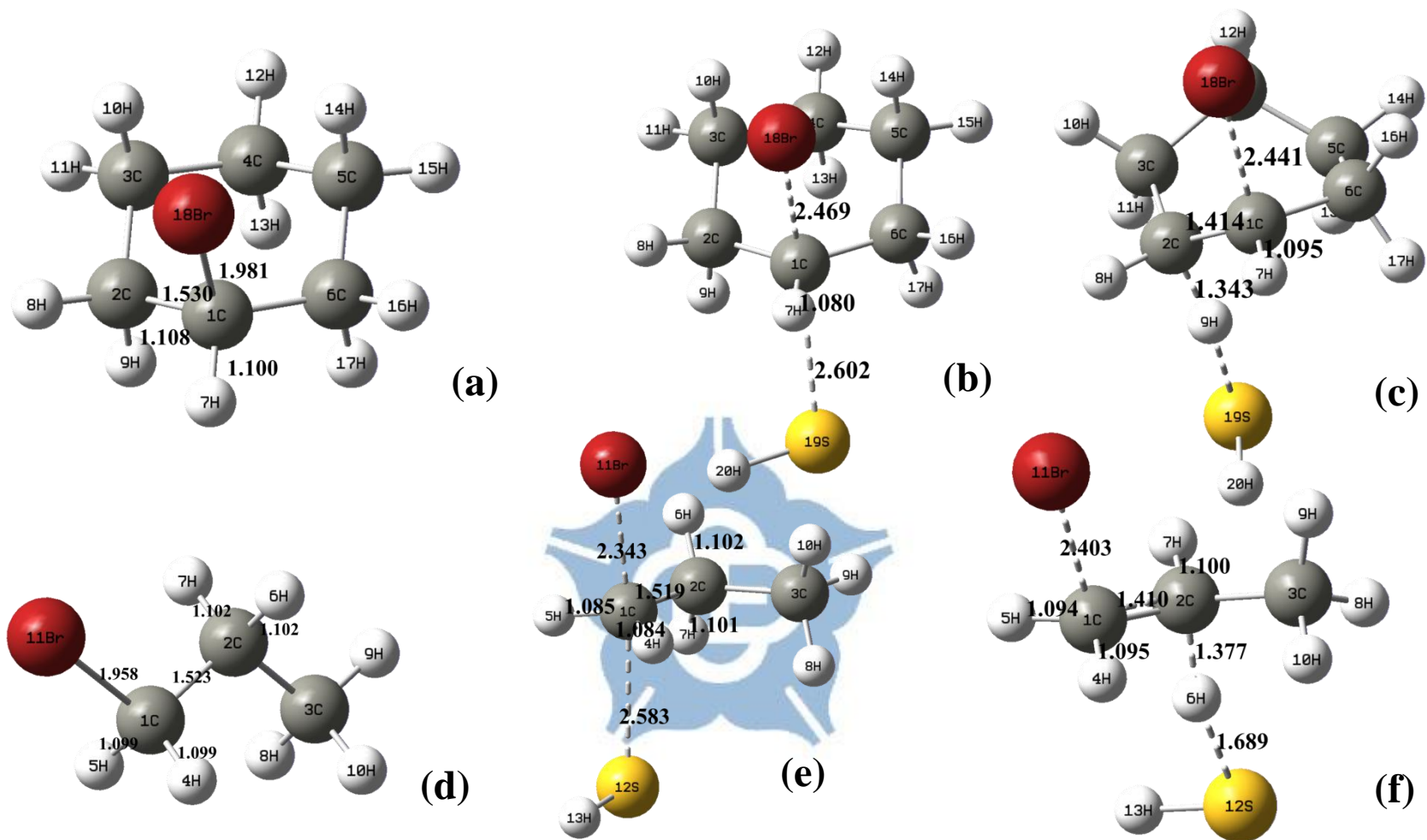
**Figure 16.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_2H_5Br + SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level.

Bond lengths are in Å. (a)  $C_2H_5Br$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_3H_7Cl$

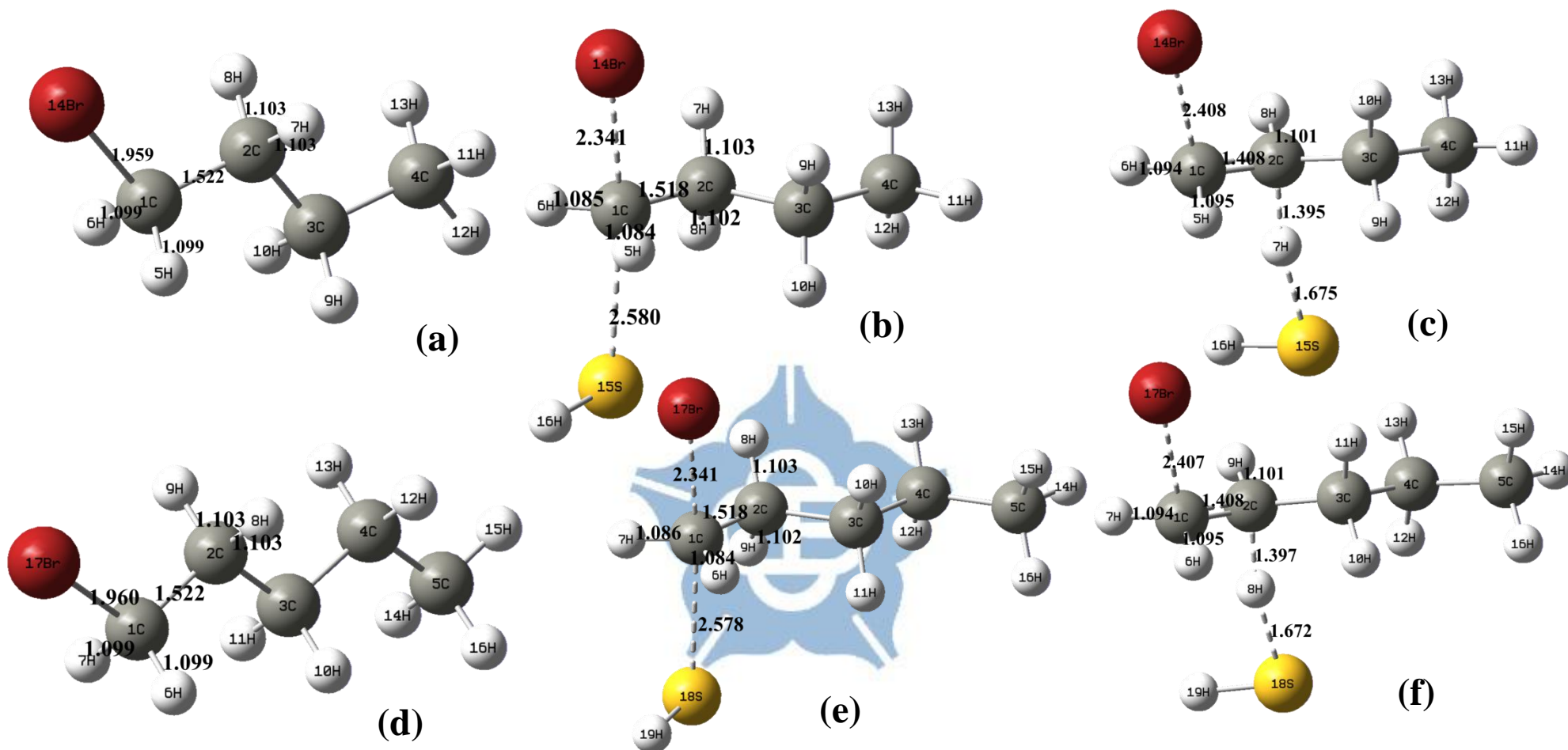
(2-Chloropropane) +  $SH^-$  (a)  $C_3H_7Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (e)  $E2$  TS.



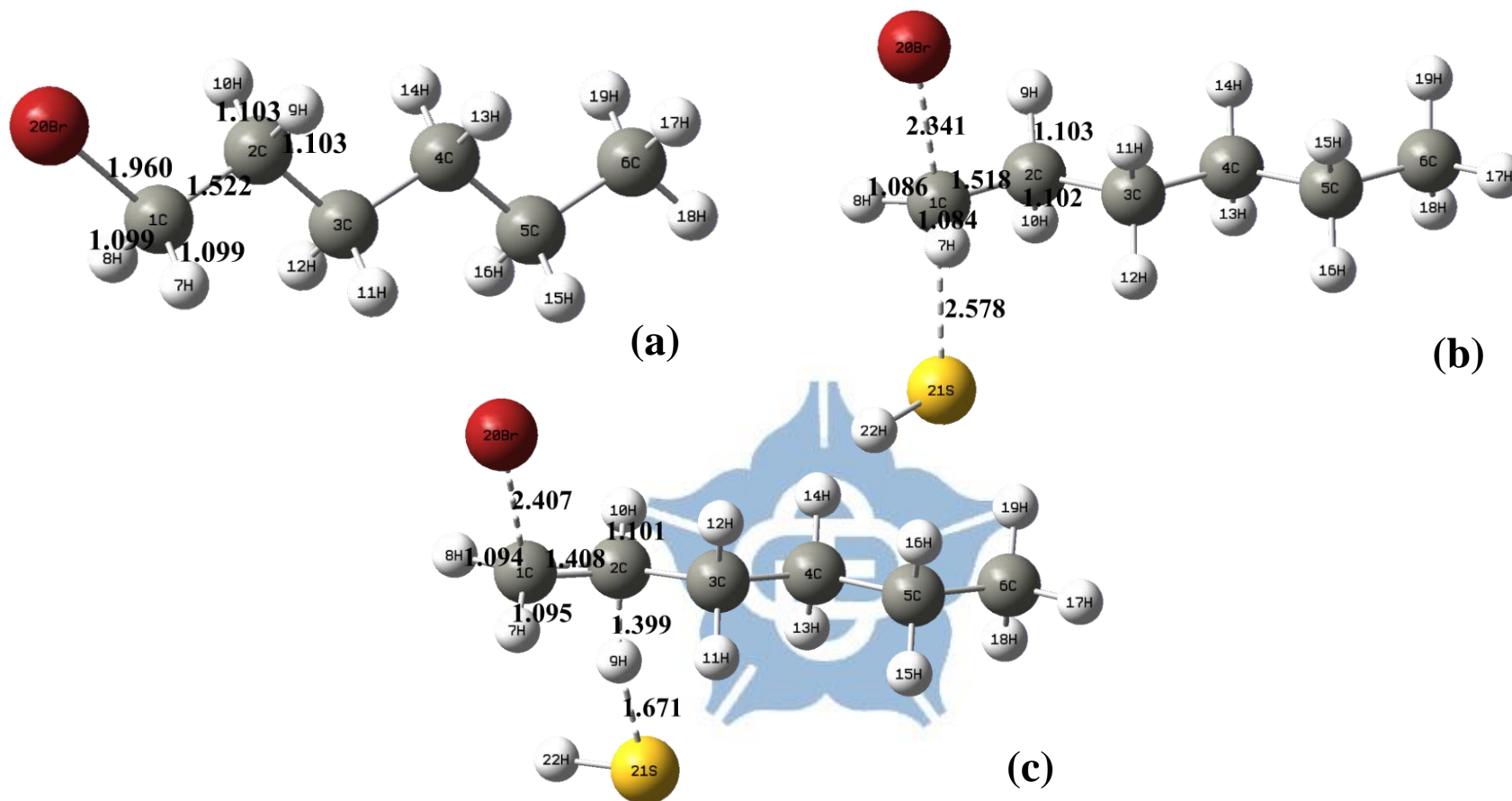
**Figure 17.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_4H_9Br$  (tert-butyl bromide) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å . (a)  $C_4H_9Br$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_5H_9Br$  (Bromocyclopentane) +  $SH^-$  (a)  $C_5H_9Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (e)  $E2$  TS.



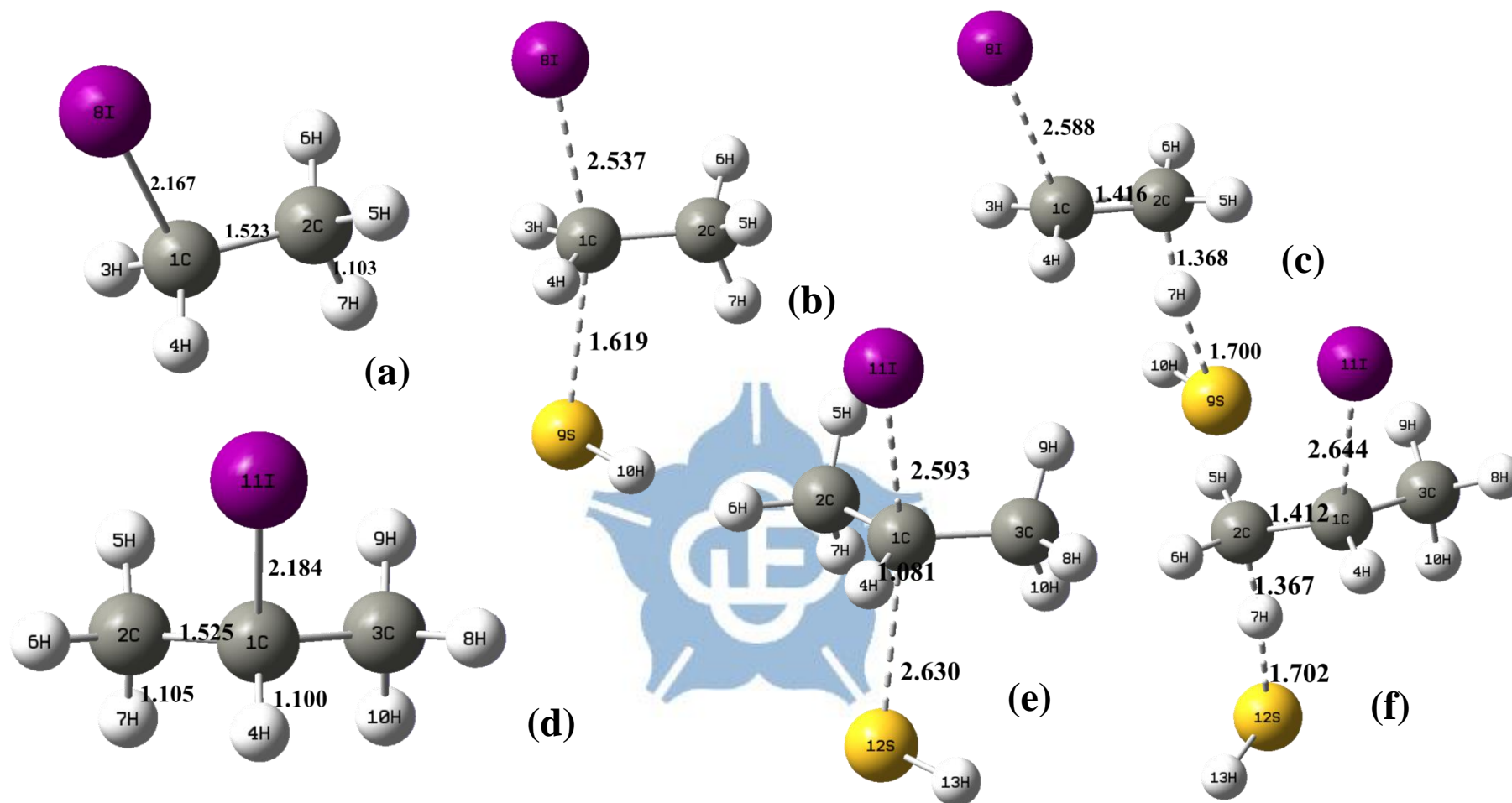
**Figure 18.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_6H_{11}Br$  (Bromocyclohexane) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level . Bond lengths are in Å .(a)  $C_5H_{11}Br$  Reactant (b) $S_N2$  TS (c) $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_3H_7Br$  (1-Bromopropane) +  $SH^-$  (d)  $C_3H_7Br$  Reactant (e) $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS.



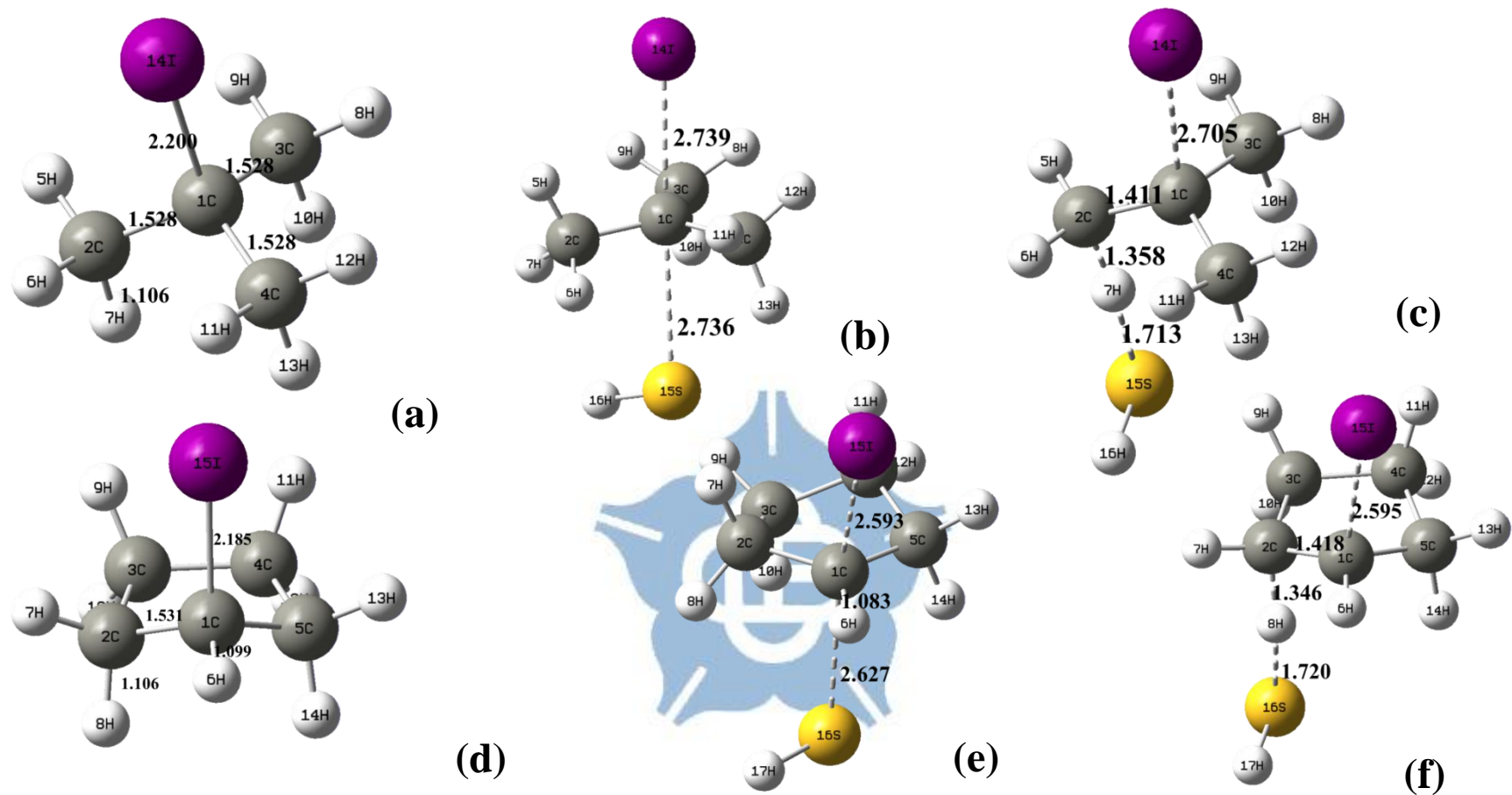
**Figure 19.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_4H_9Br$  (1-Bromobutane) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å (a)  $C_4H_9Br$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_5H_{11}Br$  (1-Bromopentane) +  $SH^-$  (d)  $C_5H_{11}Br$  Reactant (e)  $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS.



**Figure 20.** Calculated structures of the gas-phase S<sub>N</sub>2 and E2 reaction of C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br (1-Bromohexane) + SH<sup>-</sup> at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å (a) C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br Reactant (b) S<sub>N</sub>2 TS (c) E2 TS.

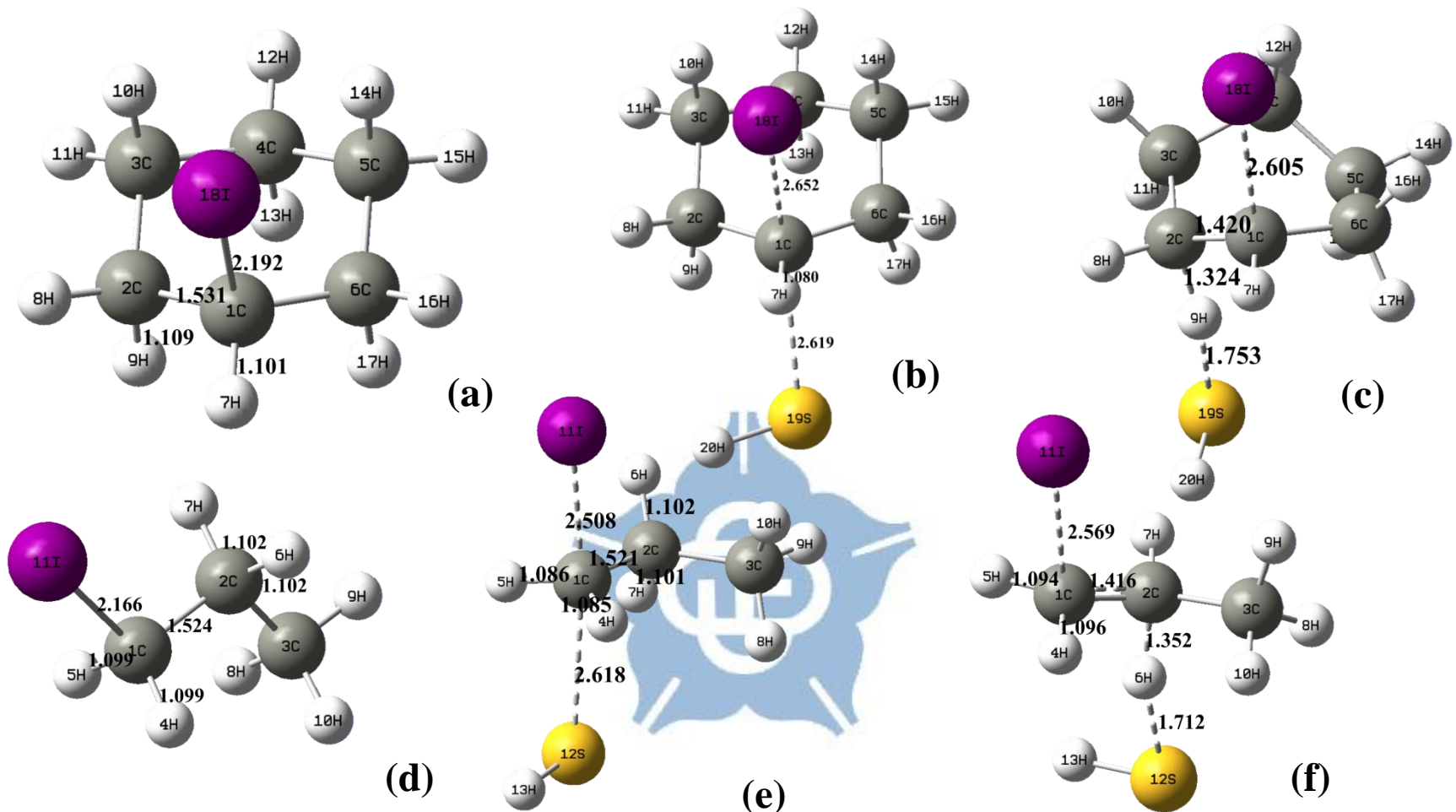


**Figure 21.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_2H_5I$  (Iodoethane) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å (a)  $C_2H_5I$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_3H_7I$  (2-Iodopropane) +  $SH^-$  (d)  $C_3H_7I$  Reactant (e)  $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS.

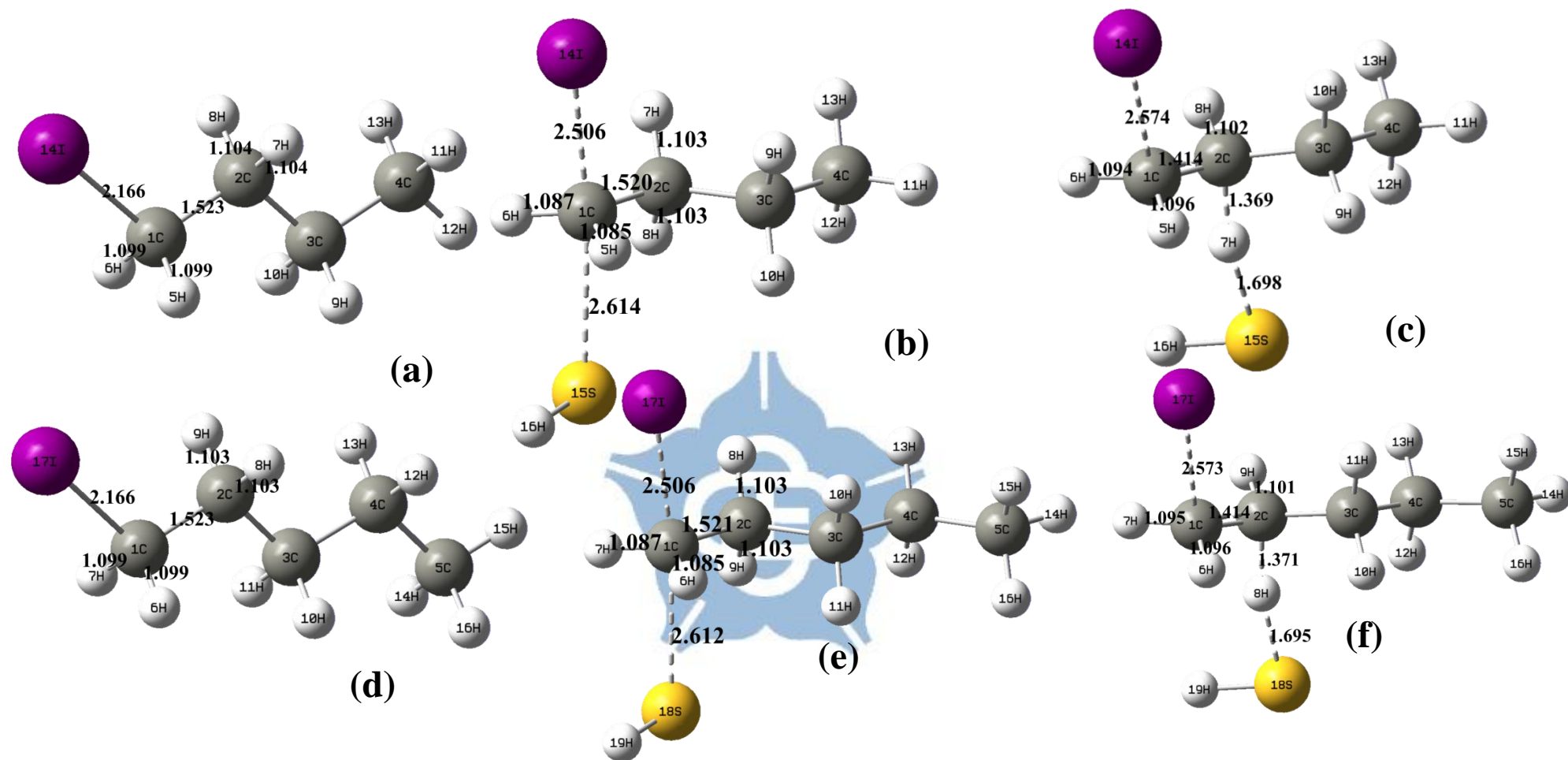


**Figure 22.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_4H_9I$  (tert-butyl Iodide) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_4H_9I$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_5H_9I$  (Iodocyclopentane) +  $SH^-$  (d)  $C_5H_9I$  Reactant (e)  $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS.

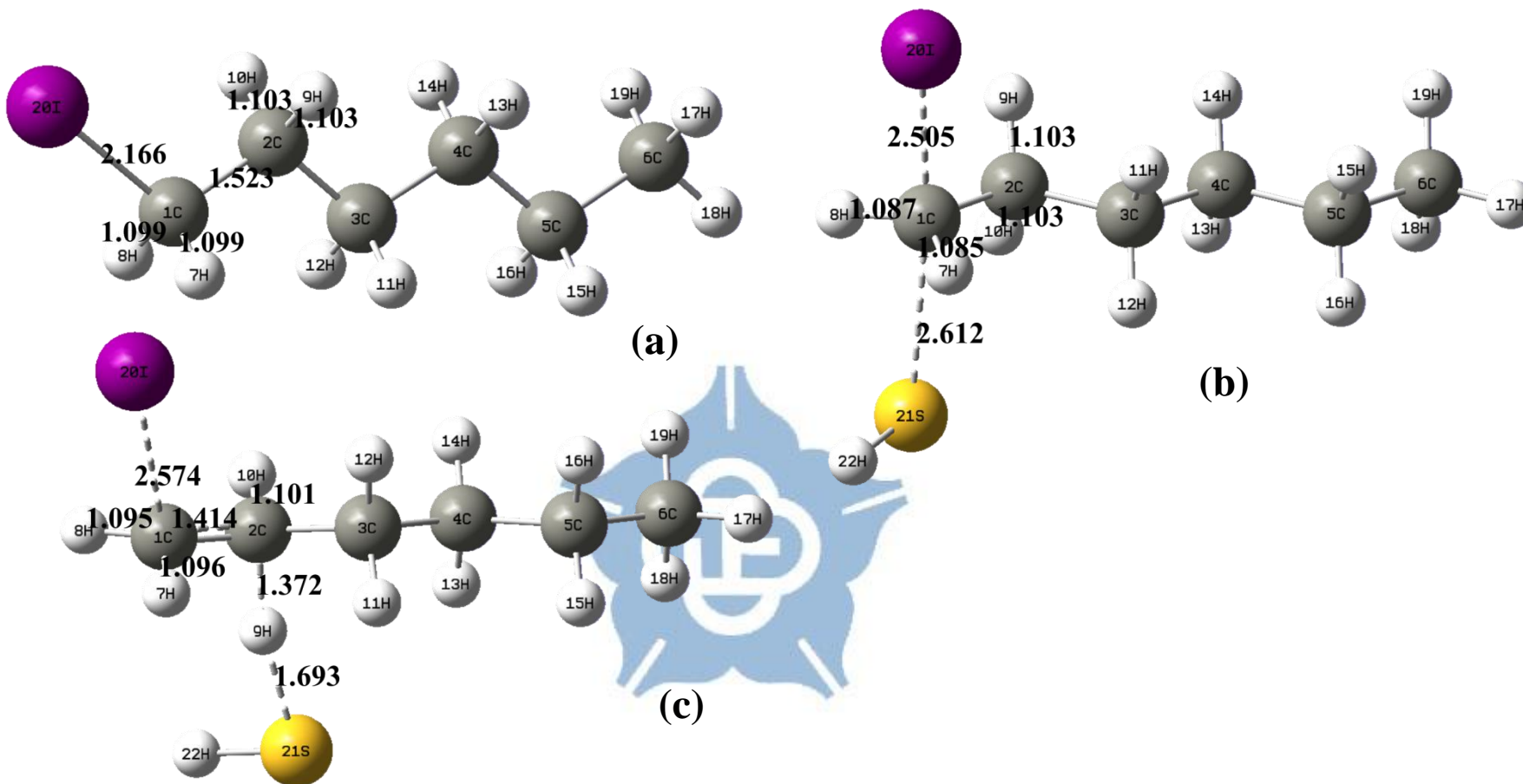




**Figure 23.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_6H_{11}I$  (Iodocyclohexane) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_6H_{11}I$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_3H_7I$  (1-Iodopropane) +  $SH^-$  (d)  $C_3H_7I$  Reactant (e)  $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS.



**Figure 24.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_4H_9I$  (1-iodobutane) +  $SH^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å (a)  $C_4H_9I$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reaction of  $C_5H_{11}I$  (1-Iodopentane) +  $SH^-$  (d)  $C_5H_{11}I$  Reactant (e)  $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS.



**Figure 25.** Calculated structures of the gas-phase S<sub>N</sub>2 and E2 reaction of C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I (1-iodohexane) + SH<sup>-</sup> at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å (a) C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I Reactant (b) S<sub>N</sub>2 TS (c) E2 TS.

**Table 8.** RCl + SH<sup>-</sup>的 S<sub>N</sub>2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

MP2/apdz	S <sub>N</sub> 2						KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl (Chloroethane)+ SH <sup>-</sup>	1.04	1.26	0.86	0.84	1.25	0.82	1.13
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl (2-Chloropropane)+ SH <sup>-</sup>	1.04	1.16	0.96	0.94	1.12	0.91	1.16
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl(1-Chloropropane)+ SH <sup>-</sup>	1.04	1.27	0.80	0.86	1.14	0.82	1.06
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl (Tert-butyl chloride)+ SH <sup>-</sup>	1.04	1.14	0.87	1.07	0.90	0.91	1.03
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl (1-Chlorobutane)+ SH <sup>-</sup>	1.04	1.23	0.87	0.82	1.28	0.83	1.11
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Cl (Chlorocyclopentane)+ SH <sup>-</sup>	1.03	1.13	1.02	0.94	1.20	0.90	1.18
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl (1-Chloropentane)+ SH <sup>-</sup>	1.03	1.23	0.87	0.80	1.30	0.83	1.11
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl (Chlorocyclohexane) + SH <sup>-</sup>	1.03	1.12	0.98	0.84	1.36	0.86	1.13
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl (1- Chlorohexane) + SH <sup>-</sup>	1.03	1.22	0.89	0.85	1.25	0.84	1.12

**Table 9.** RBr + SH<sup>-</sup>的 S<sub>N</sub>2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

MP2/apdz	S <sub>N</sub> 2						KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br (Bromoethane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.27	0.83	0.82	1.24	0.82	1.07
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br(2-Bromopropane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.17	0.91	0.91	1.15	0.87	1.08
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br(1-Bromopropane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.28	0.81	0.85	1.14	0.84	1.06
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br(Tert-butyl bromide)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.14	0.89	1.03	0.96	0.89	1.02
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br(1-Bromobutane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.24	0.87	0.83	1.24	0.85	1.10
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Br (Bromocyclopentane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.13	1.02	0.91	1.25	0.89	1.18
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br (1-Bromopentane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.24	0.88	0.80	1.28	0.85	1.11
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br(Bromocyclohexane) + SH <sup>-</sup>	1.02	1.12	1.00	0.83	1.39	0.86	1.14
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br (1- Bromohexane) + SH <sup>-</sup>	1.02	1.22	1.05	0.88	1.27	0.94	1.30

**Table 10.** RI + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

MP2/apdz	S <sub>N</sub> 2						KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I (Iodoethane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.27	0.78	0.81	1.22	0.79	1.00
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I (2-Iodopropane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.17	0.91	0.89	1.17	0.87	1.08
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I(1-Iodopropane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.28	0.75	0.74	1.24	0.81	0.97
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I (Tert-butyl ioide)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.13	0.87	1.01	0.98	0.88	1.00
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I (1-Iodobutane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.24	0.79	0.84	1.16	0.81	0.99
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> I (Iodocyclopentane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.13	0.91	0.89	1.23	0.83	1.04
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> I (1-Iodopentane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.24	0.77	0.80	1.20	0.80	0.97
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> I (Iodocyclohexane) + SH <sup>-</sup>	1.01	1.12	1.01	0.99	1.17	0.86	1.14
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> I (1- Iodohehexane) + SH <sup>-</sup>	1.01	1.21	0.78	0.88	1.11	0.80	0.96

**Table 11.** RCl + SH<sup>-</sup> 的 E2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

MP2/apdz	E2						KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl (Chloroethane)+ SH <sup>-</sup>	1.04	1.20	8.29	1.01	1.16	7.08	10.30
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl (2-Chloropropane)+ SH <sup>-</sup>	1.04	1.16	8.49	1.10	1.02	7.62	10.20
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl(1-Chloropropane)+ SH <sup>-</sup>	1.04	1.25	7.60	0.74	1.43	7.19	9.85
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl (Tert-butyl chloride)+ SH <sup>-</sup>	1.04	1.15	7.41	1.19	0.82	7.64	8.83
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl (1-Chlorobutane)+ SH <sup>-</sup>	1.04	1.23	8.94	0.78	1.50	7.64	11.38
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Cl (Chlorocyclopentane)+ SH <sup>-</sup>	1.03	1.13	7.51	0.87	1.11	7.77	9.06
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl (1-Chloropentane)+ SH <sup>-</sup>	1.03	1.24	9.13	0.77	1.53	7.78	11.69
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl (Chlorocyclohexane) + SH <sup>-</sup>	1.03	1.12	7.13	1.05	0.93	7.30	8.22
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl (1- Chlorohexane) + SH <sup>-</sup>	1.03	1.22	9.53	0.81	1.49	7.93	12.00

**Table 12.** RBr + SH<sup>-</sup> 的 E2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

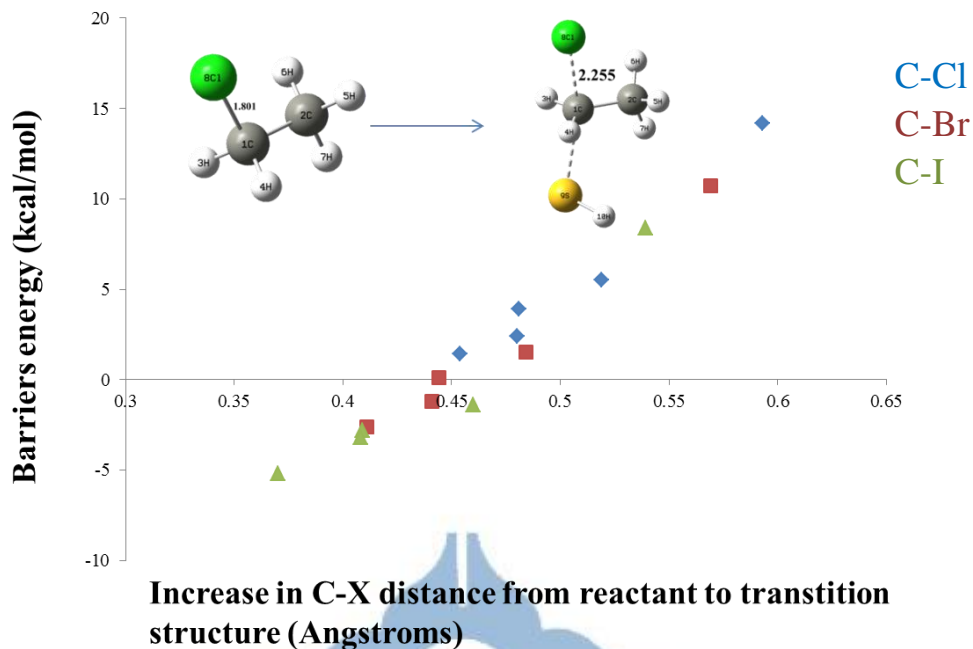
MP2/apdz	E2						KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br (Bromoethane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.20	7.64	0.99	1.11	6.97	9.31
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br(2-Bromopropane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.16	7.65	1.03	1.02	7.26	9.04
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br(1-Bromopropane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.26	7.90	0.73	1.43	7.57	10.10
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br(Tert-butyl bromide)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.15	7.26	1.12	0.87	7.50	8.47
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br(1-Bromobutane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.23	8.72	0.78	1.43	7.78	10.94
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Br (Bromocyclopentane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.13	7.78	0.95	1.05	7.79	8.92
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br (1-Bromopentane)+ SH <sup>-</sup>	1.02	1.24	8.93	0.77	1.46	7.93	11.29
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br (Bromocyclohexane) + SH <sup>-</sup>	1.02	1.12	6.80	1.01	0.93	7.24	7.72
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br (1- Bromohexane) + SH <sup>-</sup>	1.02	1.22	9.35	0.81	1.42	8.09	11.60



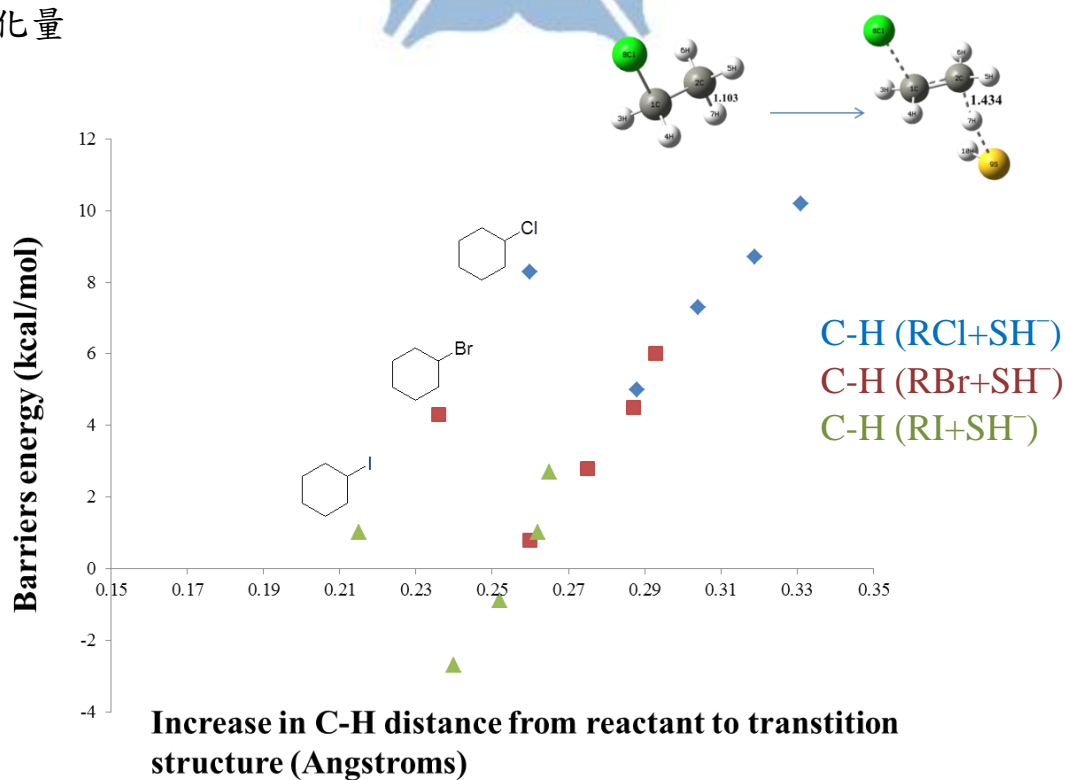
**Table 13.** RI + SH<sup>-</sup> 的 E2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

MP2/apdz	E2						KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I (Iodoethane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.19	7.14	0.98	1.04	6.94	8.59
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I (2-Iodopropane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.16	7.21	1.01	0.99	7.22	8.43
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I(1-Iodopropane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.26	6.35	0.71	1.27	7.00	8.05
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I(Tert-butyl iodide)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.14	6.88	1.07	0.87	7.41	7.93
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I (1-Iodobutane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.23	6.74	0.76	1.26	7.02	8.37
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> I (Iodocyclopentane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.12	7.31	0.94	1.01	7.71	8.29
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> I (1-Iodopentane)+ SH <sup>-</sup>	1.01	1.24	6.59	0.75	1.26	6.98	8.26
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> I (Iodocyclohexane) + SH <sup>-</sup>	1.01	1.11	6.28	0.98	0.90	7.15	7.06
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> I (1- Iodoheptane) + SH <sup>-</sup>	1.01	1.22	6.58	0.80	1.19	6.90	8.09

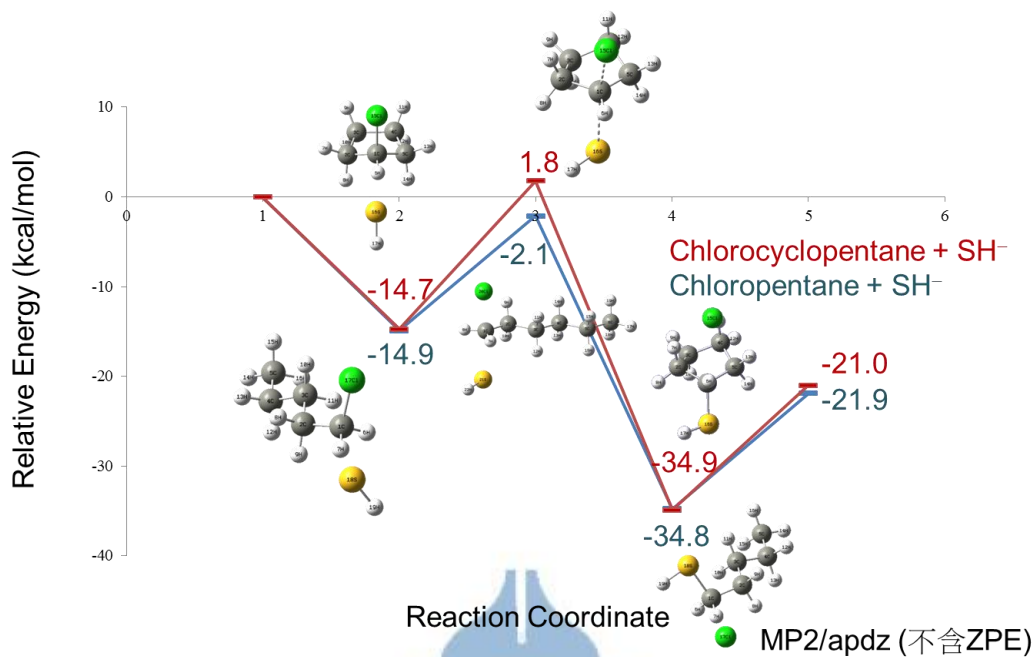
**Figure 26.** 反應能障與  $S_N2$  反應過程中  $C_\alpha-X$  ( $X=Cl, Br, I$ ) 鍵從反應物到過渡態結構鍵長增長量



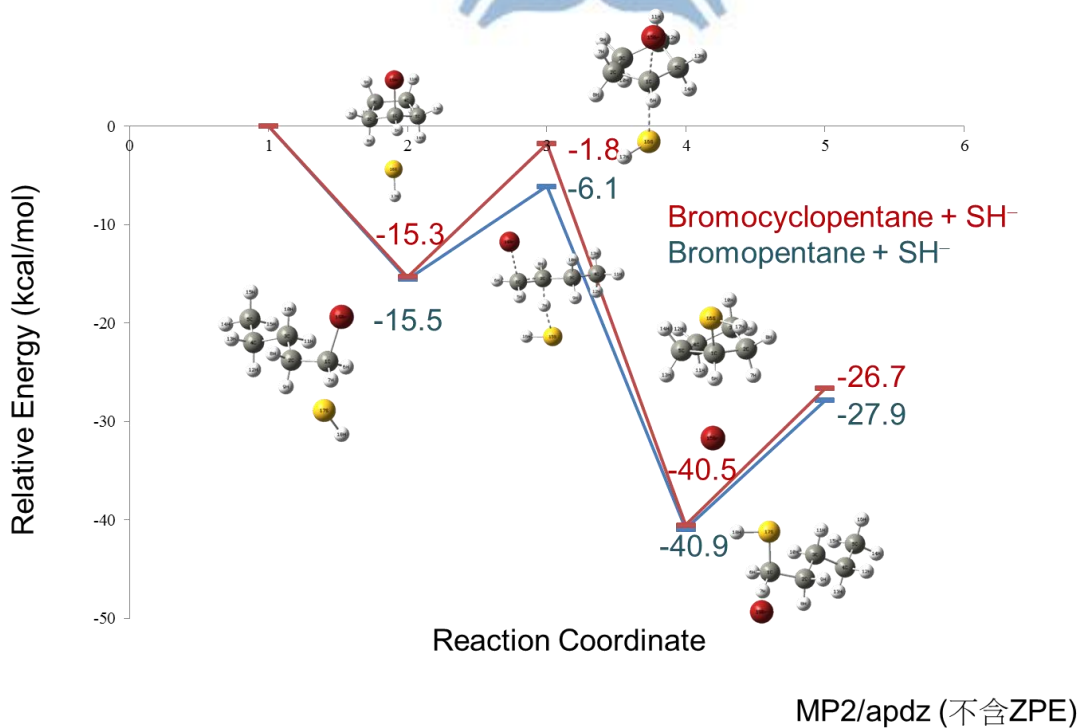
**Figure 27.** 反應能障與 E2 反應  $C_\beta-H$  斷裂鍵從反應物到過渡態結構鍵長增長變化量



**Figure 28.** Chlorocyclopentane + SH<sup>-</sup> 和 Chloropentane + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應趨勢圖。由 MP2/aug-cc-pVDZ(不含 ZPE)

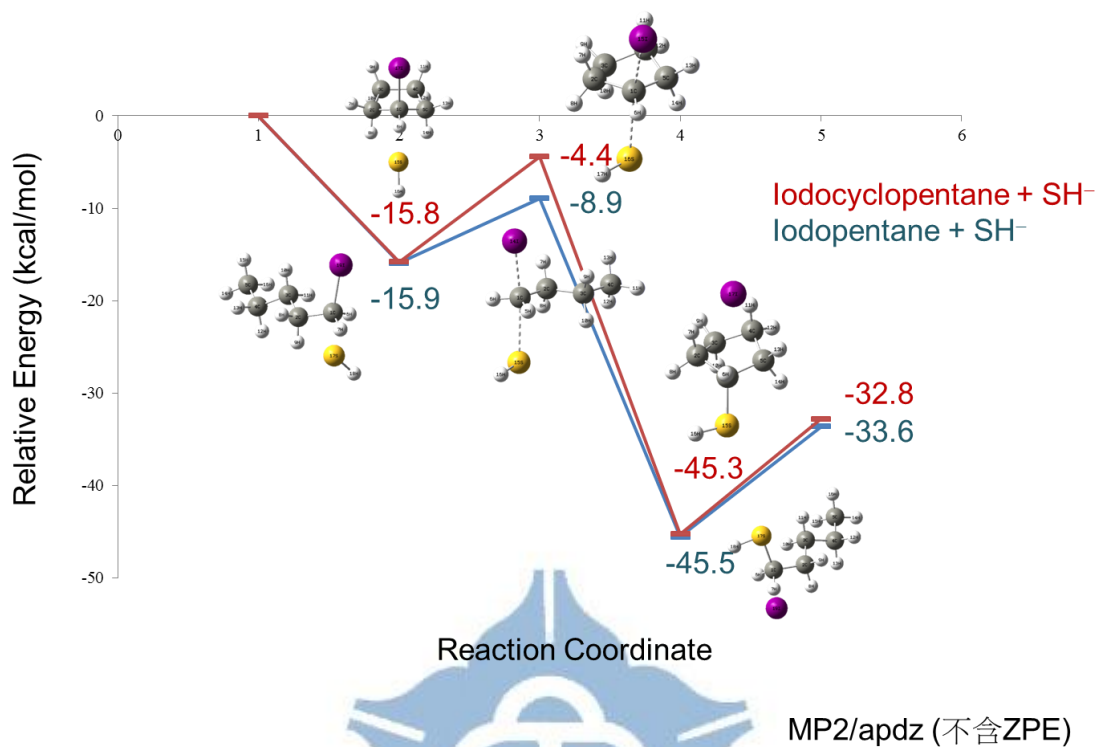


**Figure 29.** Bromocyclopentane + SH<sup>-</sup> 和 Bromopentane + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應趨勢圖。由 MP2/aug-cc-pVDZ (不含 ZPE)



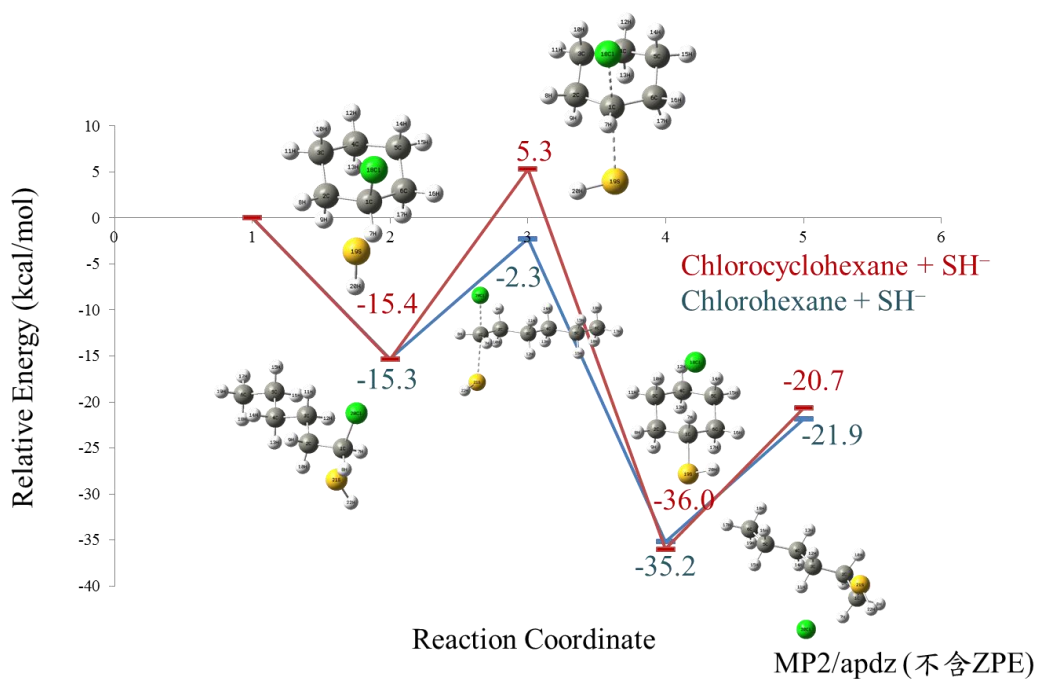
**Figure 30.** Iodocyclopentane + SH<sup>-</sup> 和 Iodopentane + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應趨勢

圖。由 MP2/aug-cc-pVDZ (不含 ZPE)



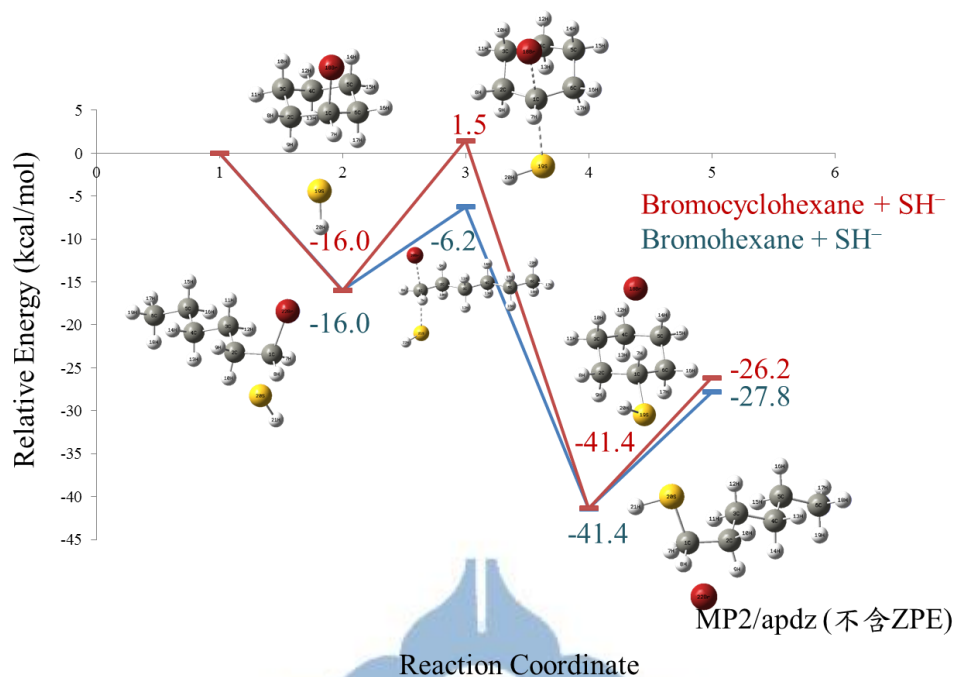
**Figure 31.** Chlorocyclohexane + SH<sup>-</sup> 和 Chlorohexane + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應趨勢

勢圖。由 MP2/aug-cc-pVDZ (不含 ZPE)



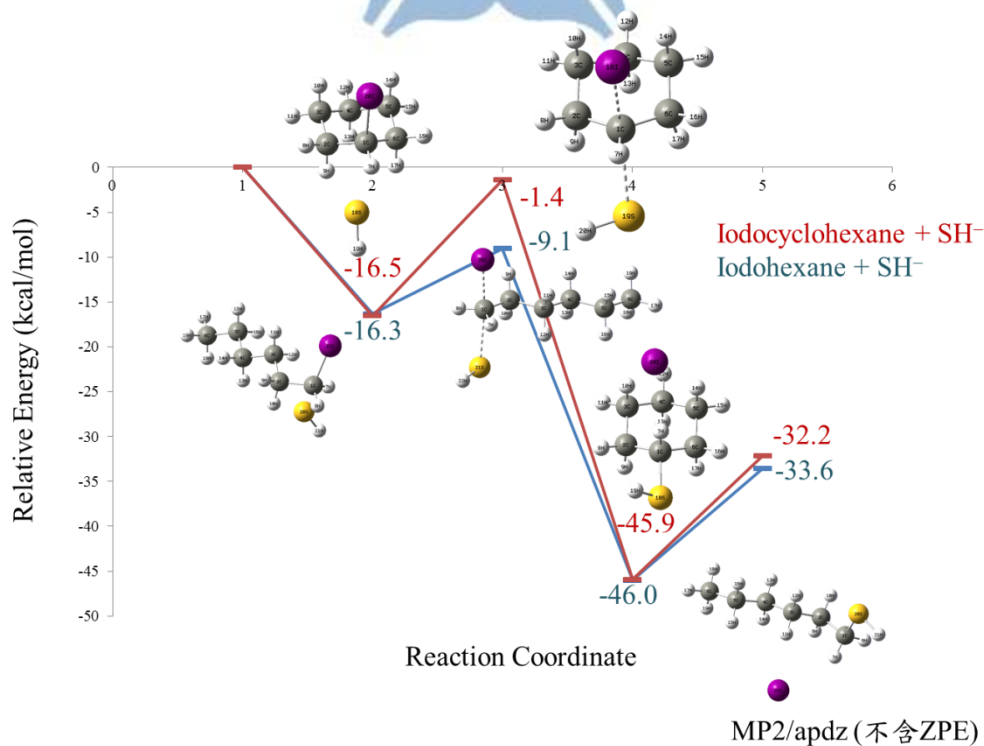
**Figure 32.** Bromocyclohexane + SH<sup>-</sup> 和 Bromohexane + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應趨勢

勢圖。由 MP2/aug-cc-pVDZ (不含 ZPE)



**Figure 33.** Iodocyclohexane + SH<sup>-</sup> 和 Iodohehexane + SH<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應趨勢圖。

由 MP2/aug-cc-pVDZ (不含 ZPE)



**Table 14.**  $RX + SH^-$  系統的  $S_N2$  及 E2 反應的速率常數(單位:  $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$ )

	<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>X + SH<sup>-</sup></b> (n-ethyl halides)		<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>X + SH<sup>-</sup></b> (iso-propyl halides)		<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>X + SH<sup>-</sup></b> (n-propyl halides)		<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>X + SH<sup>-</sup></b> (tert-butyl halides)		<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>X + SH<sup>-</sup></b> (n-butyl halides)	
	$S_N2$	E2	$S_N2$	E2	$S_N2$	E2	$S_N2$	E2	$S_N2$	E2
<b>X= Cl</b>	$4.2 \times 10^{-14}$	$4.5 \times 10^{-20}$	$3.8 \times 10^{-16}$	$1.1 \times 10^{-18}$	$2.5 \times 10^{-13}$	$1.4 \times 10^{-18}$	$3.9 \times 10^{-23}$	$1.0 \times 10^{-17}$	$6.9 \times 10^{-13}$	$5.2 \times 10^{-18}$
<b>X= Br</b>	$3.2 \times 10^{-11}$	$4.9 \times 10^{-17}$	$2.2 \times 10^{-13}$	$1.1 \times 10^{-15}$	$2.5 \times 10^{-10}$	$1.6 \times 10^{-15}$	$1.5 \times 10^{-20}$	$2.6 \times 10^{-14}$	$5.7 \times 10^{-10}$	$3.2 \times 10^{-14}$
<b>X= I</b>	$1.9 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-14}$	$2.9 \times 10^{-11}$	$1.9 \times 10^{-13}$	$1.2 \times 10^{-8}$	$5.9 \times 10^{-13}$	$5.9 \times 10^{-19}$	$1.3 \times 10^{-11}$	$2.5 \times 10^{-8}$	$6.8 \times 10^{-13}$
	<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>X + SH<sup>-</sup></b> (cyclopentyl halides)		<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>X + SH<sup>-</sup></b> (n-pentyl halides)		<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>X + SH<sup>-</sup></b> (cyclohexyl halides)		<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>X + SH<sup>-</sup></b> (n-hexyl halides)			
	$S_N2$	E2	$S_N2$	E2	$S_N2$	E2	$S_N2$	E2		
<b>X= Cl</b>	$5.7 \times 10^{-16}$	$1.5 \times 10^{-16}$	$1.0 \times 10^{-12}$	$1.4 \times 10^{-17}$	$1.6 \times 10^{-17}$	$1.4 \times 10^{-18}$	$1.3 \times 10^{-12}$	$2.2 \times 10^{-17}$		
<b>X= Br</b>	$5.9 \times 10^{-13}$	$2.5 \times 10^{-13}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$8.0 \times 10^{-14}$	$1.3 \times 10^{-14}$	$1.6 \times 10^{-15}$	$3.3 \times 10^{-9}$	$1.3 \times 10^{-13}$		
<b>X= I</b>	$1.7 \times 10^{-11}$	$1.1 \times 10^{-10}$	$3.9 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-12}$	$1.7 \times 10^{-12}$	$2.8 \times 10^{-13}$	$4.2 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-12}$		

**Table 15.** 實驗數率常數與 TST 所計算出的速率常數，和反應效率(Efficiency)。

$S_N2$	$k^{TST}$	$k^{exp}$	$k^{cap}$	$KIE^{TST}$	Efficiency
$C_2H_5I$ (Iodoethane)+ $SH^-$	$1.9 \times 10^{-09}$	—	$3.0 \times 10^{-09}$	1	0.63
$C_3H_7I$ (2-Iodopropane)+ $SH^-$	$2.9 \times 10^{-11}$	—	$3.2 \times 10^{-09}$	1.08	0.01
$C_5H_9I$ (Iodocyclopentane)+ $SH^-$	$1.7 \times 10^{-11}$	—	$3.3 \times 10^{-09}$	1.04	0.01
$C_6H_{11}I$ (Iodocyclohexane) + $SH^-$	$1.7 \times 10^{-12}$	—	$2.9 \times 10^{-09}$	1.14	0.001
$C_2H_5Br$ (Bromoethane)+ $SH^-$	$1.7 \times 10^{-12}$	$2.0 \times 10^{-10}$ <sup>a</sup>	$3.1 \times 10^{-09}$	1.07	0.06
E2					
$C_5H_9I$ (Iodocyclopentane)+ $SH^-$	$1.1 \times 10^{-10}$	—	$3.3 \times 10^{-09}$	7.31	0.03

<sup>a</sup>Experimental structure ref. 4

**Table 16.** 以反應速率常數預算  $C_5H_9X + SH^-$  與  $C_6H_{11}X + SH^-$  系統的實驗值 KIEs

預測 KIEs	$C_5H_9X$ (cyclopentyl halides) + $SH^-$	$C_6H_{11}X$ (cyclohexyl halides) + $SH^-$
X= Cl	2.82	1.70
X= Br	3.48	1.81
X= I	7.32	1.98

**Table 17.**  $RX + SH^-$  的反應速率常數實驗值與實驗值 KIEs

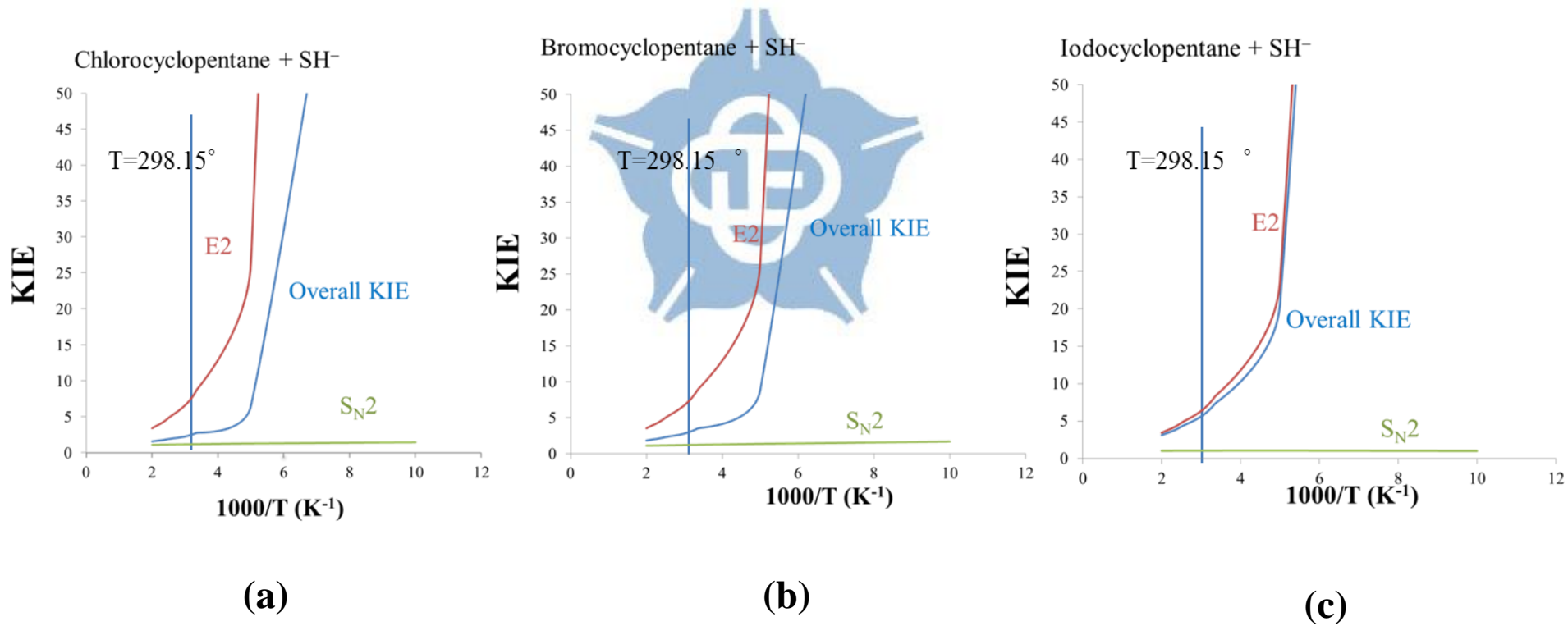
$S_N2$	$k^{TST}$	$k^{exp}$	$KIE^{TST}$	$KIE^{exp}$
$C_2H_5Cl$ (Chloroethane)+ $SH^-$	$4.2 \times 10^{-14}$	$< 1 \times 10^{-13}^a$	1.13	
$C_3H_7Cl$ (2-Chloropropane)+ $SH^-$	$3.8 \times 10^{-16}$	$< 1 \times 10^{-13}^a$	1.16	
$C_4H_9Cl$ (Tert-butyl chloride)+ $SH^-$	$3.9 \times 10^{-23}$	$< 1 \times 10^{-13}^a$	1.03	
$C_2H_5Br$ (Bromoethane)+ $SH^-$	$3.2 \times 10^{-11}$	$1.95 \pm 0.13 \times 10^{-10}^b$	1.07	$1.02 \pm 0.06^b$
$C_3H_7Br$ (2-Bromopropane)+ $SH^-$	$2.2 \times 10^{-13}$	$2.05 \pm 0.05 \times 10^{-12}^b$	1.08	$0.91 \pm 0.05^b$

<sup>a</sup>Experimental structure ref. 3

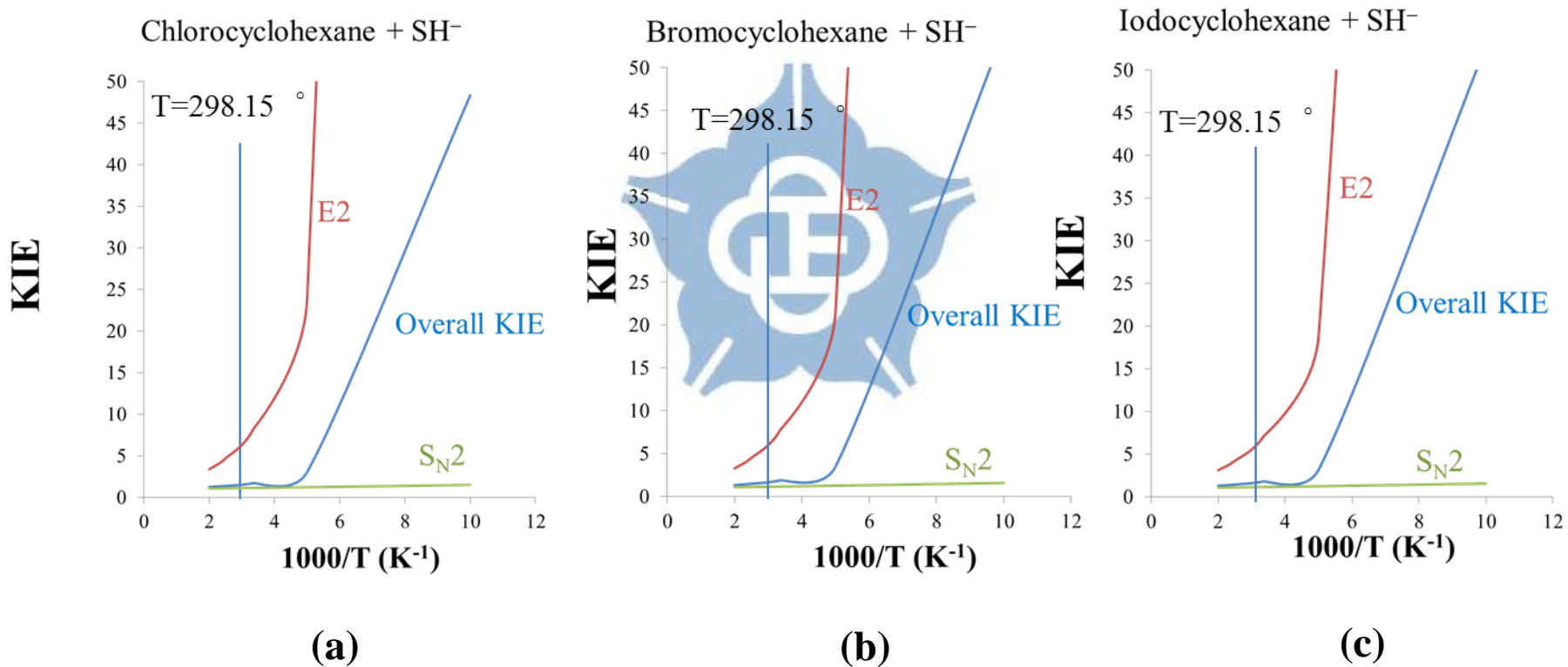
<sup>b</sup>Experimental structure ref. 47



**Figure 34.**以 TST 理論所預測的  $C_5H_9X$ (Cyclopentyl halides) +  $SH^-$  反應之 deuterium KIEs 與溫度的關係的  $S_N2$ 、 $E2$  與預測實驗的 KIEs 對時間做圖 (a) Chlorocyclopentane +  $SH^-$ (b) Bromocyclopentane +  $SH^-$ (c) Iodocyclopentane +  $SH^-$



**Figure 35.** 以 TST 理論所預測的  $C_6H_{11}X$ (Cyclohexyl halides) +  $SH^-$ 反應之 deuterium KIEs 與溫度的關係的  $S_N2$ 、 $E2$  與預測實驗的 KIEs 對時間做圖(a) Chlorocyclohexane +  $SH^-$  (b) Bromocyclohexane +  $SH^-$  (c) Iodocyclohexane +  $SH^-$



## 第二章 Theoretical study on the gas-phase ion-molecule $S_N2$ and E2

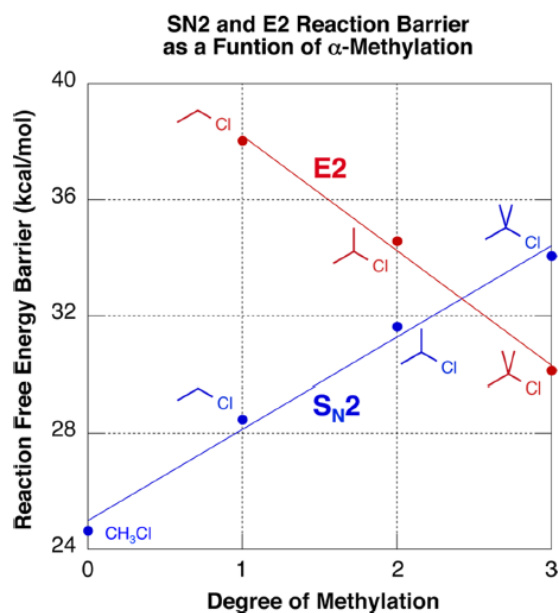
### reactions of $CN^-$ with halides of cycloalkane

#### 2.1 摘要

本章中我們從熱力學及動力學角度探討在氣態下  $RX + CN^-$  ( $R$ =ethyl ( $C_2H_5$ ), isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ ), n-propyl ( $C_3H_7$ ), n-butyl ( $C_4H_9$ ), n-pentyl ( $C_5H_{11}$ ), n-hexyl ( $C_6H_{13}$ );  $X=Cl, Br, I$ ) 系統的  $S_N2$  反應 (bimolecular nucleophilic substitution) E2 反應 (bimolecular elimination) 的反應能障、反應能量、同位素效應 (KIEs), 及反應速率常數。部分偏向進行  $S_N2$  反應, 在動力學結果顯示當 nucleophile 為  $CN^-$  時, 在反應物為 ethyl、isopropyl 符合一般傳統化學上, 當反應的鹵烷分子較小且無碳鏈分支時, 反應路徑越容易進行  $S_N2$  反應路徑的趨勢, 此趨勢與  $RX + SH^-$  反應相同; 但當反應物為  $C_5H_9X$  (cyclopentyl,  $X=Cl, Br, I$ ) 及  $C_6H_{11}$  (cyclohexyl), 反應偏向進行 E2 反應路徑, 但  $S_N2$  反應路徑與 E2 反應路徑的反應速率常數相差不大有互相競爭的可能。

## 2.2 前言

雙分子的親核取代 ( $S_N2$ )和消去 E2 在有機化學領域中一直被探討的題目 1-6, 而  $S_N2$  與 E2 反應當反應物立體障礙越大時有可能會互相競爭 7-13。在傳統化學中, 反應的鹵烷分子愈小越無分支時, 越容易進行  $S_N2$  反應, 對於立體障礙越大的鹵烷分子則不易進行  $S_N2$  反應<sup>14</sup>。許多文獻中曾探討  $C_\alpha$  取代及  $\alpha$ -effect 對於  $S_N2$  反應途徑及 E2 反應的影響性<sup>15-18</sup>, Veronica M. Bierbaum 團隊<sup>19</sup> 研究  $C_\alpha$  取代影響使  $S_N2$  與 E2 反應互相競爭, 當  $C_\alpha$  取代越多(立體障礙越大時), 且 KIEs 呈現越高的值, 代表反應主要為進行 E2 反應, 而當取代基為小分子如 methyl、ethyl 主要進行的反應為  $S_N2$  反應, 但研究指出有少部分機會進行 E2 反應的可能。研究中也顯示  $\alpha$ -effect 則在氣態反應時  $\alpha$ -nucleophiles 無明顯的影響<sup>18-19</sup>, 只在溶劑下的反應有所影響。Paul R. Rablen 研究團隊<sup>7</sup> 指出  $\alpha$ -methylation 不僅會造成  $S_N2$  的反應能障上升, 同時也會造成 E2 反應能障下降(如 Figure 1); 同時  $\beta$ -methylation 對於  $S_N2$  的反應能障影響較小, 而當  $\beta$ -methylation 甲基取代數增加則會降低 E2 的反應能障。



**Figure 1.** Effect of increasing  $\alpha$ -methylation on the barriers of  $S_N2$  and E2 reactions.ref 7

在許多反應中判別是  $S_N2$  和 E2 在有機化學是門重要的課題。在氣態反應中，由於相同反應物與攻擊基，以及產生相同的陰電離子，因此並不容易區分反應路徑，由於因為產物為相同陰電離子使質譜分析儀(Mass Analyzer)無法判別(進入質譜分析儀需要為帶電的分子，而另一為中性產物並不易進行分析，使分析更加困難)<sup>13</sup>。在同位素效應(KIEs)研究中<sup>20-21</sup>，反應途徑進行  $S_N2$  反應時，KIEs 通常呈現些許反同位素校應 (inverse KIEs $\approx 0.7\sim 1.0$ )<sup>22-25</sup>；進行 E2 反應途徑時，KIEs 則呈現非常高的 normal (KIEs $\approx 2\sim 6$ )<sup>23-28</sup>。因此利用同位素效應可區分  $S_N2$  反應及 E2 反應途徑。

在先前的研究中<sup>29</sup>， $HS^-+CH_3CH_2Br$  和  $CN^-+CH_3CH_2I$  的 barriers energy 相較於其他反應偏高，因此為了可以同時在環鹵烷及非環鹵烷系統中有效的使用過渡態計算(transition state theory,TST) 反應速率常數。在前一章我們已經探討  $HS^-$  的環鹵烷及非環鹵烷  $S_N2$  與 E2 反應，這章中我們

將探討以  $\text{CN}^-$  當親核基的環鹵烷與非環鹵烷系統。在  $\text{RX} + \text{HS}^-$  系統中，環鹵烷雖然  $\text{S}_{\text{N}}2$  與  $\text{E}2$  反應間有相當的競爭性，反應仍較偏向進行  $\text{S}_{\text{N}}2$  反應。這章中我們將探討  $\text{CN}^-$  系統對於環鹵烷與非環鹵烷系列的  $\text{S}_{\text{N}}2$  與  $\text{E}2$  反應，我們預期  $\text{E}2$  或許會有更高的競爭性。

本章中將討論環鹵烷與非環鹵烷反應， $\text{RX} + \text{CN}^-$  ( $\text{R} = \text{ethyl (C}_2\text{H}_5)$ ， $\text{isopropyl (C}_3\text{H}_7)$ ， $\text{tert-butyl (C}_4\text{H}_9)$ ， $\text{cyclopentyl (C}_5\text{H}_9)$ ， $\text{cyclohexyl (C}_6\text{H}_{11})$ )； $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ，並探討這些反應系統的  $\text{S}_{\text{N}}2$  與  $\text{E}2$  的反應能量、能障，並以傳統過渡態理論(transition state theory, TST)計算其反應速率常數和 deuterium 取代的動力學同位素效應(kinetic isotope effects, KIEs)。

## 2.2 計算方法

我們的電子結構計算主要以  $\text{MP}2^{37}$  理論，碳原子、氫原子及氮原子使用的基底函數為  $\text{aug-cc-pVDZ}^{38}$ ，氧原子為  $\text{aug-cc-pV(D+d)Z}^{39}$ ；碘原子為  $\text{aug-cc-pVDZ-pp}^{40}$ ，以此計算反應物、生成物及過渡態結構與振動頻率。高階能量則以  $\text{MP}2/\text{aug-cc-pVDZ}$  結構計算  $\text{CCSD(T)}^{40}/\text{aug-cc-pVTZ}$  (碳原子、氫原子及氮原子的基底函數為  $\text{aug-cc-pVTZ}$ ；氧原子的為  $\text{aug-cc-pV(T+d)Z}^{41}$ ；碘原子的為  $\text{aug-cc-pVTZ-pp}$ ) 單點能量來估計  $\text{S}_{\text{N}}2$  及  $\text{E}2$  兩路徑的反應能量及反應能障。所使用的計算軟體為 Gaussian 09<sup>42</sup>。

此外我們將以高階能量計算出來的單點能量估計出  $\text{S}_{\text{N}}2$  與  $\text{E}2$  的反應能，並以過渡態理論 (transition state theory, TST) 計算出反應速率常數。動

力學同位素效應(kinetic isotope effect, KIEs) 的計算主要是將反應物及過渡態氫原子全部取代氘原子，並以過渡態理論公式計算出以氘原子取代的反應之反應速率常數，並將反應物的 H 全部取代 deuterium 並以  $k_H/k_D$  公式計算出動力學同位素效應。

在本論文中，由於有些系統  $S_N2$  與 E2 反應路徑會互相競爭，因此我們將以計算所得之反應速率常數來預估在實驗上可觀察到的 KIE 值：

$$\frac{S_N2 \text{ 速率常數}}{E2+S_N2 \text{ 速率常數}} \times S_N2 \text{ 反應 KIE} + \frac{E2 \text{ 速率常數}}{E2+S_N2 \text{ 速率常數}} \times E2 \text{ 反應 KIE} \quad (3)$$

為了進一步分析，我們將 deuterium KIE 分解為 translational、rotational 以及 vibrational 的貢獻<sup>19,21,29,30</sup>，並再將振動頻率分為 low-, mid-, 和 high-頻率這三區段來討論。

## 2.3 結果與討論

### 2.3.1 能量比較

Table 1-3 分別列出  $RCl + CN^-$ 、 $RBr + CN^-$ ，以及  $RCl + CN^-$  ( $R = \text{ethyl (C}_2\text{H}_5\text{)}, \text{isopropyl (C}_3\text{H}_7\text{)}, \text{tert-butyl (C}_4\text{H}_9\text{)}, \text{cyclopentyl (C}_5\text{H}_9\text{)}, \text{cyclohexyl (C}_6\text{H}_{11}\text{)}, \text{n-propyl (C}_3\text{H}_7\text{)}, \text{n-butyl (C}_4\text{H}_9\text{)}, \text{n-hexyl (C}_5\text{H}_{11}\text{)}, \text{n-hexyl (C}_6\text{H}_{13}\text{)}$ ) 的  $S_N2$  與 E2 反應的反應能量與反應能障。以下討論的能量均為 CCSD(T)//aptz//MP2/aug-cc-pVDZ 所計算出的  $S_N2$  與 E2 的能量並加入零點能量(ZPE)的值(單位:kcal/mol)。

### 2.3.1.2 RCl + CN<sup>-</sup> 能量比較

Table 1、Figure 21 以及 Figure 24 分別列出 RCl + CN<sup>-</sup> 的能量值以及 S<sub>N</sub>2 和 E2 的能量趨勢圖。在傳統有機化學中，當反應物碳鏈越短且無分支時，反應越偏向進行 S<sub>N</sub>2 反應，而在我們的計算中也符合此趨勢。在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + CN<sup>-</sup> 反應中，S<sub>N</sub>2 反應路徑形成 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN 及 Cl<sup>-</sup>，而 E2 反應路徑則形成 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、HCN、及 Cl<sup>-</sup>。在 MP2/aug-cc-pVDZ 理論下 S<sub>N</sub>2 及 E2 反應是放熱反應，在 CCSD(T)/aptz//MP2/aug-cc-pVDZ 則 E2 為些許的吸熱，而兩種理論方法所計算出的結果都顯示較易進行 S<sub>N</sub>2 反應，且 S<sub>N</sub>2 與 E2 的反應能障相差 7.1 kcal/mol。而在 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (2-Chloropropane) + CN<sup>-</sup> 反應偏向進行 S<sub>N</sub>2 反應，但 S<sub>N</sub>2 反應能障卻只低於 E2 反應能障約 2.5 kcal/mol，顯示在分子愈大 S<sub>N</sub>2 反應可能與 E2 反應有競爭的可能性。而在反應為 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (Tert-butyl chloride) + CN<sup>-</sup> 時，由於反應物的反應中心碳接三個碳而使在進行 S<sub>N</sub>2 反應時具有較高立體障礙，使反應較偏向進行 E2 反應，在高階計算中 S<sub>N</sub>2 的反應能障高於 E2 的反應能障約 8 kcal/mol 當反應物為 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane)，S<sub>N</sub>2 的反應能障比 E2 的反應能障小 0.9 kcal/mol，而當反應物為更大的環鹵烷 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl (Chlorocyclohexane) + CN<sup>-</sup> 時，S<sub>N</sub>2 的反應能障低於 E2 反應能障 0.8 kcal/mol，顯示當反應系統為 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane) + CN<sup>-</sup> 以及 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl (Chlorocyclohexane) + CN<sup>-</sup>，S<sub>N</sub>2 與 E2 反應具有競爭的可能性。在 Figure 21 中我們可以很清楚的看到



reaction energy 在各個系統相當接近(-25.8 kcal/mol ~ -28.9 kcal/mol)，但各系統的 barrier energy 卻從 3.7 kcal/mol 到 16.3 kcal/mol，由此我們可以得知此反應能障的變化並非受到反應能量的影響。

### 2.3.1.3 RBr+CN<sup>-</sup> 能量比較

Table 2 中列出了 RBr+ CN<sup>-</sup>的 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應能量及反應能障。在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br(Bromoethane) + CN<sup>-</sup>以及 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br (2-Bromopropane)+ CN<sup>-</sup>系統反應偏向進行 S<sub>N</sub>2 反應路徑，S<sub>N</sub>2 反應能障能量分別大於 E2 反應能障能量 1.3 kcal/mol 與 2.4 kcal/mol。當反應系統為 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br (Tert-butyl bromide)時，由於反應物的立體障礙較大使得 S<sub>N</sub>2 反應的反應能障高於 E2 反應的反應能障達 8.8 kcal/mol，趨向進行 E2 反應路徑。在 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br (Bromopentane) + CN<sup>-</sup>反應系統，S<sub>N</sub>2 反應的反應能障僅小於 E2 反應的反應能障 0.5 kcal/mol；在 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br (Bromocyclohexane) + CN<sup>-</sup>，則 S<sub>N</sub>2 反應的反應能障小於 E2 反應的反應能障 0.9 kcal/mol，顯示當反應物為環鹵烷時，S<sub>N</sub>2 與 E2 較具有競爭性。將鹵素由 Cl 替換為 Br 時，整體反應能量與反應能障相較於 Cl 取代時的反應低，但系統進行 S<sub>N</sub>2 或 E2 反應途徑的趨勢相同。

### 2.3.1.4 RI+CN<sup>-</sup> 能量比較

Table 3 中列出了 RI + CN<sup>-</sup>的 S<sub>N</sub>2 和 E2 的反應能量及反應能障。

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I (Iodoethane) + CN<sup>-</sup>的反應中 S<sub>N</sub>2 反應能量為-44.5 kcal/mol 較

$C_2H_5Cl$  (Chloroethane) +  $CN^-$  (反應能量為  $-34.1$  kcal/mol) 是由於當發生  $S_N2$  時，反應過程皆為斷裂 C-X (X=Cl、Br、I)，並生成 C-CN 鍵，而當斷裂的鍵能較弱，所放的熱較多，C-I 鍵能較 C-Cl 弱，因此  $C_2H_5I + CN^-$  的  $S_N2$  反應能量較  $C_2H_5Cl$  (Chloroethane) +  $CN^-$  低；在環鹵烷系統與非環鹵烷系統從 Cl 取代替換成 I 取代反應能量約都下降 10 kcal/mol~12 kcal/mol，E2 的反應能量也有相同的趨勢，當鹵素取代由 Cl 換成 I 取代時反應能量也下降約 10 kcal/mol~12 kcal/mol；而當鹵素由 Cl 置換為 I 取代時，均使  $S_N2$  與 E2 反應的反應能障均下降 4 -6 kcal/mol。當反應物為  $C_2H_5I$ 、 $C_3H_7I$  (2-Iodopropane) 反應路徑趨向進行  $S_N2$ ，並且由表中發現當反應系統為  $C_2H_5I$  (Iodoethane) +  $CN^-$  的  $S_N2$  與 E2 反應能障差 6.7 kcal/mol，當反應系統  $C_3H_7I$  (2-Iodopropane) +  $CN^-$  的  $S_N2$  與 E2 反應能障相差 2.2 kcal/mol，使  $S_N2$  跟 E2 更有競爭的可能性；當反應為  $C_4H_9I$  (Tert-butyl iodide) +  $CN^-$  反應趨向進行 E2 反應，這些趨勢均符合我們傳統的有機化學概念。當反應物為環鹵烷類  $C_5H_9I$  (Iodocyclopentane) +  $CN^-$  反應能障 E2 反應低於  $S_N2$  反應 0.5 kcal/mol， $S_N2$  與 E2 反應路徑有可能都會進行；在  $C_6H_{11}I$  (Iodocyclohexane) +  $CN^-$  系統的反應能障為  $S_N2$  低於 E2 反應 0.4 kcal/mole，兩種反應路徑應該也都可能會進行。

### 2.3.2 結構比較

在 Table 4-6 中我們列出了  $RX$  (X=Cl、Br、I) +  $CN^-$  (R = ethyl ( $C_2H_5$ ))，

isopropyl (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), tert-butyl (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), cyclopentyl (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>), cyclohexyl (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), n-propyl (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), n-butyl (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), n-hexyl (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), n-hexyl (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) 的 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應以 MP2/aug-cc-pVDZ 計算出來的結構。並於 Figures 2-20 列出 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應中的靜態點的最佳化結構圖。

### 2.3.2.1 RX + CN<sup>-</sup> (X=Cl, Br, I) 結構比較

Table 4 列出了 RCl + CN<sup>-</sup> 的反應物、生成物、及過渡態結構最佳化的鍵長及鍵角，示意圖為 Figure 2-10，在 S<sub>N</sub>2 反應途徑下，從反應物到過渡態結構最佳化使 C-Cl 鍵增長，C<sub>α</sub>-H 縮短，而在不同的系統使 C-Cl 與 C<sub>α</sub>-H 鍵長的變化量有所不同。C-Cl 的增長量由高到低排列，反應分別為 Tert-butyl chloride + CN<sup>-</sup> (C-Cl 增長量 0.43 Å)、Chlorocyclohexane + CN<sup>-</sup> (C-Cl 增長量 0.511 Å)、Chlorocyclopentane + CN<sup>-</sup> (C-Cl 增長量 0.475 Å) 趨近 2-Chloropropane + CN<sup>-</sup> (C-Cl 增長量 0.475 Å)、Chloroethane + CN<sup>-</sup> (C-Cl 增長量 0.43 Å)，而當 Cl 取代在一號碳的 C-Cl 鍵長增長量則小於異構物系統，並且 C-Cl 增長量 (0.418 Å ~ 0.419 Å) 都相當接近。在 S<sub>N</sub>2 反應途徑下從反應物到過渡態會使 C<sub>α</sub>-H 鍵長縮短，在 RCl + CN<sup>-</sup> 系統下 C<sub>α</sub>-H 鍵長縮短約 0.016 Å ~ 0.022 Å，同時也使 C<sub>β</sub>-H 鍵長從反應物到過渡態些許縮短，C<sub>β</sub>-H 鍵長縮短量約為 0.004 ~ 0.008，相較於 C<sub>α</sub>-H 鍵長縮短的較小。而鹵素取代在一號碳的系統 C<sub>β</sub>-H 鍵長從反應物到過渡態則無任何變化。在 E2 反應途徑中，從反應物到過渡態使 C<sub>β</sub>-H 增長、C-C 鍵縮短，C<sub>α</sub>-H

鍵長也會有少量縮短。 $C_{\beta}$ -H 增長量由大到小，反應分別為 Chloroethane+  
CN<sup>-</sup> (0.355 Å)、1-Chlorohexane+ CN<sup>-</sup> (0.344 Å)、1-Chloropentane+ CN<sup>-</sup>  
(0.343 Å)、1-Chlorobutane+ CN<sup>-</sup> (0.342 Å)、2-Chloropropane+ CN<sup>-</sup>  
(0.342 Å)、1-Chloropropane + CN<sup>-</sup> (0.321 Å)、Chlorocyclopentane+ CN<sup>-</sup>  
(0.299 Å)、Chlorocyclohexane + CN<sup>-</sup>(0.277 Å)。 $C_{\alpha}$ -H 鍵長在各系統上則大  
約縮短 0.003 Å ~0.006 Å 之間，變化量不大。

Table 5 與 Table 6 分別列出 RBr + CN<sup>-</sup>與 RI + CN<sup>-</sup>的反應物、生成物、  
及過渡態結構最佳化的鍵長及鍵角。鍵長變化趨勢與 RCl + CN<sup>-</sup>趨勢相同，  
但鍵長變化量都較小。在 S<sub>N</sub>2 反應途徑，從反應物到過渡態結構， $C_{\alpha}$ -X  
(X=Cl、Br、I)增長、 $C_{\alpha}$ -H 鍵長縮短。在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl+ CN<sup>-</sup>(由反應物到過渡態  
結構 C-Cl 增長 0.43 Å)，當取代基置換成 Br 和 I 時，C-Br 增長 0.398 Å C-I  
增長 0.368 Å。因此鹵素置由 Cl 換成 Br，增長量下降 0.032 Å；當鹵素由  
Cl 置換成 I 增長量則下降 0.062 Å，隨著取代鹵素原子量增加從反應物到過  
渡態結構的 C-X 變化越小。 $C_{\alpha}$ -H 鍵長的縮短並沒有因為取代的鹵素不同  
而有所變化，如在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl+ CN<sup>-</sup>鍵長縮短 0.017 Å，在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br + CN<sup>-</sup> 鍵長  
縮短 0.015 Å，而在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I + CN<sup>-</sup>鍵長縮短 0.015 Å。在 E2 反應下，當鹵素  
取代基由 Cl 置換成 Br 時  $C_{\beta}$ -H 增長量約下降 0.029 Å ~0.004 Å，如 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl+  
CN<sup>-</sup>從反應物到過渡態  $C_{\beta}$ -H 鍵長增長 0.355 Å，而在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br+ CN<sup>-</sup>系統則  
增長 0.311 Å，因此在 ethyl 系統中以 Cl 取代的  $C_{\beta}$ -H 增長量較 Br 取代的

$C_{\beta}$ -H 多增長 0.044 Å；當鹵素取代基由 Cl 置換成 I 時從反應物到過渡態  $C_{\beta}$ -H 增長量約下降 0.05 Å ~0.075 Å，在 E2 反應下，從反應物到過渡態結構  $C_{\beta}$ -H 鍵長增長的程度會隨著鹵素取代基越大減少。

### 2.3.3 分析 KIE 的貢獻來源

本節中利用傳統過渡態理論(TST)計算本章節探討的  $RX + CN^{-}$  的  $S_N2$  與 E2 反應路徑在溫度為 298.15 度下的 KIE，我們將得反應物上的氫原子全部置換成氘原子來得到 deuterium KIE。並且在將 KIE 細分為 translational、rotational、vibrational 貢獻。為了進一步分析振動頻率對於 KIE 的影響，我們再將 vibrational 貢獻細分為 low、mid、high-frequency 的貢獻。在 mid-frequency 主要為 C-C 鍵和 C-X(X=Cl、Br、I) 鍵的 stretching；在 high-frequency 貢獻主要是由 C-H 鍵的 stretching。

#### 2.3.3.1 分析 $RCl + CN^{-}$ 的 KIE 貢獻來源

在 Table 7. 及 Table 10. 中我們列出  $RCl + CN^{-}$  的  $S_N2$  與 E2 反應路徑的 deuterium KIE 以及 translational、rotational、vibrational 貢獻和 low、mid、high-frequency 貢獻。在  $S_N2$  反應中，環鹵烷與非環鹵烷的 KIEs 都呈現些許的 inverse。原因是因為當直碳鏈的 rotational 貢獻要比環鹵烷的 rotational 貢獻來的 normal，而直碳鏈的 vibration 貢獻要比環鹵烷的 vibration 貢獻來的 inverse 兩者互相抵消所以差別不大。如  $C_5H_{11}Cl$

(1-Chloropentane) + CN<sup>-</sup>系統 S<sub>N</sub>2 反應路徑的 rotational 貢獻為 1.24 而 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane) + CN<sup>-</sup>系統 S<sub>N</sub>2 反應路徑的 rotational 貢獻為 1.13，原因是因為在 deuterium 取代後反應物到過渡態轉動慣量所增加的量大於 deuterium 取代前的量，而由於 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane) 反應物構型接近球形，使轉動慣量較 C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl (1-Chloropentane) 反應物增加的程度來的少。在進行 S<sub>N</sub>2 反應路徑時，RCl + CN<sup>-</sup>系統的 vibrational 貢獻呈現 inverse，由於從反應物到過渡態使 C-H 鍵長縮短，使振動頻率上升，在 deuterium 取代後振動頻率上升較取代前小，而造成 vibrational 貢獻為 inverse，使在 C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl (1-Chloropentane) + CN<sup>-</sup>系統 S<sub>N</sub>2 反應路徑為 0.86；而在反應物為 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane) + CN<sup>-</sup>系統 S<sub>N</sub>2 反應則為 0.9，此二效應互相抵銷的結果，而造成環鹵烷與非環鹵烷的 KIE 相差不大，其他系統的直碳鏈以及其異構物也有相同的結果(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (2-Chloropropane) + CN<sup>-</sup>與 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl (1-Chloropropane) + CN<sup>-</sup>系統的 S<sub>N</sub>2 反應路徑 KIE 分別為 1.01 及 0.97)。在 E2 反應下，RCl + CN<sup>-</sup>系統呈現非常高的 normal KIE (7.55~10.58，主要是由於進行 E2 反應路徑，nucleophile 攻擊 anti-C<sub>β</sub>-H，使反應物到過渡態結構 C<sub>β</sub>-H 增長，使頻率下降，而取代 deuterium 後下降的量小於取代前下降的量，造成呈現非常大的 normal vibrational 貢獻。在 E2 反應路徑下環鹵烷系統較於非環鹵烷系統的 KIE 小，是由於 rotational 和 vibration 貢獻加成的效果，使得環鹵烷系統呈現較高的 KIE，而在直碳鏈

與異構物系統中也有此趨勢，如  $C_4H_9Cl$  (1-Chlorobutane) +  $CN^-$  系統與  $C_4H_9Cl$  (tert-butyl chloride) +  $CN^-$  系統的 E2 反應路徑 KIE 分別為 10.0 及 8.81。

### 2.3.3.2 分析 $RBr + CN^-$ 與 $RI + CN^-$ 的 KIE 貢獻來源

當鹵烷中的鹵為 Br 時(如 Table 8)，在  $S_N2$  KIE 呈現 inverse 及些許的 normal (KIE=0.90~1.12)。環鹵烷與非環鹵烷呈現的 KIE 相當類似，由於非環鹵烷 rotational 貢獻高於環鹵烷，如  $C_5H_9Br$  (Bromocyclopentane) +  $CN^-$  系統 rotational 貢獻為 1.13； $C_5H_{11}Br$  (1-Bromopentane) +  $CN^-$  系統 rotational 貢獻為 1.24。在加上非環鹵烷 vibrational 貢獻低於環鹵烷的貢獻，如  $C_5H_9Br$  (Bromocyclopentane) +  $CN^-$  系統 vibrational 貢獻為 0.91； $C_5H_{11}Br$  (1-Bromopentane) +  $CN^-$  系統 vibrational 貢獻為 0.86。Vibrational 與 rotational 貢獻互相抵銷的結果，使環鹵烷與非環鹵烷的 KIE 相當接近。而 rotational 與 vibrational 貢獻形成的原因則與  $RCl + CN^-$  所探討的原因相同。在 E2 反應系統下(如 Table 11)，在  $RBr + CN^-$  系統較  $RCl + CN^-$  系統 KIE 來的小，主要原因來自於  $RBr + CN^-$  系統的 vibration 貢獻低於  $RCl + CN^-$  系統的 vibration 貢獻。而 E2 反應路徑呈現較高的 KIE 原因則與  $RCl + CN^-$  的原因相同。在  $RCl + CN^-$  時探討的環鹵烷與非環鹵烷，以及直碳鏈與異構物間的 KIE 差異與  $RBr + CN^-$  有相同的趨勢。

Table 9 及 Table 12 分別列出  $RI + CN^-$  系統的  $S_N2$  與 E2 反應路徑的

KIE，在  $S_N2$  反應路徑呈現些許的 inverse，而相較  $S_N2$  反應路徑 E2 反應路徑則具較高 normal KIE。RI +  $CN^-$  系統的 E2 反應路徑的 KIE 比 RBr +  $CN^-$  系統和 RCl +  $CN^-$  的 E2 反應路徑還要低，主要是由於 vibration 貢獻比起以上兩個系統要來的小的緣故。在 RI +  $CN^-$  系統中的環鹵烷與非環鹵烷和直碳鏈與異構物間的 KIEs 趨勢與 RBr +  $CN^-$  系統和 RCl +  $CN^-$  反應的趨勢相同，所形成的原因也相同。

### 2.3.3.2. RX + $CN^-$ 系統的 KIE 預測

如前所述在  $C_2H_5X + CN^-$  系統會傾向進行  $S_N2$  反應，因此實驗的 KIE 會偏向於  $S_N2$  的 KIE 數值 (Table 12)，在  $C_2H_5I + CN^-$  系統下，實驗所測出來的 KIE 值為  $0.89 \pm 0.02^{27}$ ，我們以 MP2/apdz 計算出的值為 0.92，與實驗值非常接近。 $C_4H_9I$  (Tert-butyl iodide) +  $CN^-$  系統應該以進行 E2 反應為主，我們預估此系統實驗的 KIE 值可能為 7.54，但由於現今實驗儀器的偵測極限為  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，因此要藉由實驗測量其反應速率及 KIE 並不容易，但我們還是可以理論計算的方式來預估在實驗上可能出現的 KIE 值。當反應物為  $C_5H_9X$  (cyclopentyl halides) 及  $C_6H_{11}X$  (cyclohexyl halides)，時由於  $S_N2$  與 E2 反應路徑都有可能進行，因此我們將依照反應速率常數的比例來預估  $C_5H_9$  (cyclopentyl halides) +  $CN^-$  反應及  $C_6H_{11}$  (cyclohexyl halides) +  $CN^-$  反應的 KIE 值，如  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclopentane) +  $CN^-$  反應 E2 反應路徑的 KIE 值為 7.55 (Table 10)，反應速率常數為  $5.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$



molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Table 13); S<sub>N</sub>2 反應路徑的 KIE 值為 0.96 (Table 7), 反應速率常數為 2.0×10<sup>-20</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Table 13)。此反應系統 E2 的反應速率常數為 S<sub>N</sub>2 的反應速率常數的 2.6 倍, 因此我們依照 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應路徑所佔的比例來預估實驗 KIE 如公式(3), 所預估出來的 KIE 值, 如 Table 14。因此預測實驗值上的 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl (Chlorocyclopentane) + CN<sup>-</sup> 系統的 KIE 值為 5.72, 並非為 Table 10 上所呈現 KIE 為 7.55 或者為 Table 7 呈現的 0.96。這是因為有可能同時進行 S<sub>N</sub>2 或 E2 反應路徑, 所推算出來的 KIE 值。

由於同位素效應(KIEs)為溫度的函數, 因此我們將 Cyclopentyl halides + CN<sup>-</sup> 與 Cyclohexyl halides + CN<sup>-</sup> 的 SN2、E2、預測 KIEs 對時間作圖, 如 Figure 27-28。圖中的溫度為 100 度~500 度, 而反應 Cyclopentyl halides + CN<sup>-</sup> 與 Cyclohexyl halides + CN<sup>-</sup> 由於反應偏向進行 E2 反應路徑, 因此預測出的 KIEs 受 E2 的 KIEs 影響, 而使具較高預測的 KIEs。在溫度低於 200 度時, 由於 E2 反應路徑隨溫度下降而 KIEs 劇烈上升, 導致預測出的 KIEs 在低於 200 度有劇烈的上升。

#### 2.3.4. 反應速率常數比較

Table 13 為 RX + CN<sup>-</sup> (R = ethyl (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), isopropyl (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), tert-butyl (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), cyclopentyl (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>), cyclohexyl (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), n-butyl halides (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), n-pentyl (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), n-hexyl (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>))。在溫度為 298.15 度下計算出來的 S<sub>N</sub>2 反應及 E2 反應的速率常數, 從這一系列的反應, 統整出當反應系統為

$C_2H_5X + CN^-$  以及  $C_3H_7X$  (iso-propyl halides) +  $CN^-$  ( $X=Cl, Br, I$ )，反應趨向進行  $S_N2$  反應，且  $C_3H_7X$  (n-propyl halides) +  $CN^-$  系統，鹵烷中的鹵素越大，愈可能使  $S_N2$  與 E2 反應互相競爭，在  $C_3H_7I$  (2-Iodopropane) +  $CN^-$  系統  $S_N2$  的反應速率常數為 E2 反應速率的 8 倍。在反應為  $C_5H_9X$  (Cyclopentyl halides) +  $CN^-$ ，E2 的反應速率常數為  $S_N2$  的反應速率常數的 1.6~16 倍。而  $C_6H_{11}X$  (Cyclohexyl halides) +  $CN^-$  反應與  $C_5H_9X$  (cyclopentyl halides) +  $CN^-$  反應趨勢相同，在  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane) +  $CN^-$ 、 $C_6H_{11}Br$  (Bromocyclohexane) +  $CN^-$  時 E2 的反應速率常數為  $S_N2$  的反應速率常數的 2.6 倍，在  $C_6H_{11}I$  (Iodocyclohexane) +  $CN^-$  時 E2 則為  $S_N2$  反應速率的 6 倍。在反應為 n-butyl halides +  $CN^-$ 、n-pentyl halides +  $CN^-$ 、n-hexyl halides，鹵素取代為 Cl 時  $S_N2$  反應的反應速率常數為 E2 反應的反應速率常數約 33~93 倍；鹵素取代為 Br、I 時  $S_N2$  反應的反應速率常數為 E2 反應的反應速率常數約 3.6~38 倍，當反應為直碳鏈時反應偏向進行  $S_N2$  反應，且當鹵素原子量越大時  $S_N2$  反應與 E2 反應速率常數有些許競爭性。

## 2.4 結論

在本章的研究中，我們探討  $RX + CN^-$  ( $R$ =ethyl ( $C_2H_5$ ), isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ ), n-propyl ( $C_3H_7$ ), n-butyl ( $C_4H_9$ ), n-hexyl ( $C_5H_{11}$ ), n-hexyl ( $C_6H_{13}$ );  $X=Cl, Br, I$ ) 系統的  $S_N2$  (bimolecular nucleophilic substitution) 和消去反應  $E2$  (bimolecular elimination) 的動力學與熱力學、同位素效應、反應速率常數。在前一章中討論的  $RX + SH^-$  系統中，反應偏向進行  $S_N2$  路徑(除了 Tert-butyl halides +  $SH^-$  ( $X=Cl, Br, I$ ) 系統外)。而在本章中，當反應物為 Ethyl halides、Iso-propyl halides 較易進行  $S_N2$  反應路徑，當反應物為 Tert-butyl halides 時，由於反應物較具立體障礙，而使反應較易進行  $E2$  反應。反應物為環鹵烷系統時，雖然  $S_N2$  的反應能障小於  $E2$  的反應能障。但計算所得之  $E2$  反應速率常數較  $S_N2$  反應速率常數大 1.6~15 倍，如在 Chlorocyclopentane +  $CN^-$  系統  $E2$  反應速率常數為  $S_N2$  反應速率常數的 1.6 倍，此原因主要是因為 vibration 貢獻，使得以反應過渡態理論與反應能障呈現不一樣的結果。在環狀結構中常溫下會  $S_N2$  反應路徑及  $E2$  反應路徑互相競爭。在  $C_2H_5I + CN^-$  系統下，理論計算出來的 KIE 值接近實驗值的 KIE 值。其餘反應系統由計算得到的反應速率來看，由於反應速率已低過實驗儀器的偵測極限 ( $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) 因此要藉由實驗測量其反應速率常數並不容易，而無法測得實驗的反應速率常數及 KIEs。雖然在目前的實驗無法測得反應速

率及 KIE，但由理論計算可預估出 KIE 及反應速率常數，在溫度為 298.15 度下，反應物為 Ethyl halides、Iso-propyl halides 時 KIE 呈現些許 inverse。而當反應物為環鹵烷時，由於  $S_N2$  反應與 E2 反應會互相競爭，而使實驗上呈現的 KIE 並非純的 E2 或  $S_N2$  反應的 KIE 值。如我們預測在未來實驗上可能觀察到  $C_5H_9X$  (cyclopentyl halides,  $X=Cl, Br, I$ ) +  $CN^-$  系統依鹵素取代分子量由大到小呈現的 KIE 分別為 5.72、7.02、7.37；在  $C_6H_{11}X$  (cyclohexyl halides,  $X=Cl, Br, I$ ) +  $CN^-$  依鹵素取代分子量由大到小呈現的 KIE 分別為 5.72、5.51、5.96。而預測 KIEs 隨著溫度降低而上升，當溫度低於 200 度時，預測的 KIEs 由於受到 E2 的 KIE 影響而會劇烈的上升。



## 2.5. 參考資料

1. Weinstock, J.; Pearson, R. G.; Bordwell, F. G., *J. Am Chem. Soc.* **1954**, 76, 4748-4749.
2. Li, Q.-g.; Xue, Y. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 10359-10366.
3. Kwart, H.; Gaffney, A. *J. Org. Chem* **1983**, 48, 4502-4508.
4. Bento, A. P.; Solà, M.; Bickelhaupt, F. M., *J Chem Theory Comput.* **2008**, 929-940.
5. Fang, Y.-R.; MacMillar, S.; Eriksson, J.; Kołodziejska-Huben, M.; Dybała-Defratyka, A.; Paneth, P.; Matsson, O.; Westaway, K. C. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4742.
6. Li, C.; Ross, P.; Szulejko, J. E.; McMahon, T. B., *J. Am. Chem. Soc* **1996**, 118, 9360-9367.
7. Rablen, P. R.; McLarney, B. D.; Karlow, B. J.; Schneider, J. E., *J. Org. Chem* **2014**, 79, 867-879.
8. DePuy, C. H.; Gronert, S.; Mullin, A.; Bierbaum, V. M. *J. Am. Chem. Soc* **1990**, 112, 8650-8655.
9. Kim, C. K.; Li, H. G.; Lee, B.-S.; Kim, C. K.; Lee, H. W.; Lee, I., *J. Org. Chem* **2002**, 67, 1953-1960.
10. Minato, T.; Yamabe, S. *J. Am. Chem. Soc* **1988**, 110, 4586-4593.
11. Snee, R. A.; Robbins, H. M., *J. Am. Chem. Soc* **1969**, 91, 3100-3101.
12. Bunnett, J. F., *Angew. Chem.int.Ed.* **1962**, 1, 225-235.
13. Gronert, S. *Chemical reviews* **2001**, 101, 329-360.
14. Wade Jr, L., *Organic Chemistry*, **1987**, 218-279.
15. Bordwell, F. G.; Mrozack, S. R., *J. Org. Chem* **1982**, 47, 3802-3803.
16. Bordwell, F. G.; Harrelson, J. A. *J. Am. Chem. Soc* **1989**, 111, 1052-1057.

17. Kim, Y.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113 , 9109-9114.
18. Ren, Y.; Yamataka, H., *J. Org. Chem* **2007**, 72 , 5660-5667.
19. Villano, S. M.; Eyet, N.; Lineberger, W. C.; Bierbaum, V. M., *J. Am. Chem. Soc* **2009**, 131 , 8227-8233.
20. Fang, Y.-r.; MacMillar, S.; Eriksson, J.; Kołodziejska-Huben, M.; Dybała-Defratyka, A.; Paneth, P.; Matsson, O.; Westaway, K. C., *J. Org. Chem* **2006**, 71 , 4742-4747.
21. Garver, J. M.; Fang, Y.-r.; Eyet, N.; Villano, S. M.; Bierbaum, V. M.; Westaway, K. C., *J. Am. Chem. Soc* **2010**, 132 , 3808-3814.
22. Gronert, S.; DePuy, C. H.; Bierbaum, V. M., *J. Am. Chem. Soc* **1991**, 113 , 4009-4010.
23. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G., *J. Am. Chem. Soc* **1996**, 118 , 860-869.
24. Zhao, X. G.; Tucker, S. C.; Truhlar, D. G., *J. Am. Chem. Soc* **1991**, 113 , 826-832.
25. Poirier, R. A.; Wang, Y.; Westaway, K. C., *J. Am. Chem. Soc* **1994**, 116 , 2526-2533.
26. De Koning, L. J.; Nibbering, N. M., *J. Am. Chem. Soc* **1987**, 109 , 1715-1722.
27. Villano, S. M.; Kato, S.; Bierbaum, V. M., *J. Am. Chem. Soc* **2006**, 128 , 736-737.
28. Wu, Y.-R.; Hu, W.-P., *J. Am. Chem. Soc* **1999**, 121 , 10168-10177.
29. Tsai, W.-C.; Hu, W.-P., *Molecules* **2013**, 18, 4816-4843.
30. Kuchitsu, K.; Graner, G., *Springer Verlag* **1998**.
31. Herzberg, G., *Van Nostrand, Reinhold*, **1966**.
33. Gronert, S.; DePuy, C. H.; Bierbaum, V. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 ,

4009-4010.

34. Hellwege, KH and AM Hellwege (ed.). *Springer-Verlag. Berlin. 1976*
35. Linstrom, P. J., Mallard, W. G., Eds. *NIST Chemistry WebBook*; National Institute of Standards and Technology, NIST Standard Reference Database Number 69, Gaithersburg, MD 20899.
36. Harmony, M. D.; Laurie, V. W.; Kuczkowski, R. L.; Schwendeman, R.; Ramsay, D.; Lovas, F. J.; Lafferty, W. J.; Maki, A. G., *J. Phys. Chem* **1979**, *8*, 619-722.
37. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
38. R.A. Kendall, T.H. Dunning, Jr. and R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*,6796.
39. T.H. Dunning, Jr., K. A. Peterson and A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244.
40. K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll, *J. Phys. Chem.* **2006**, *A110*, 13877.
41. T.H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
42. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; *et al. Gaussian 09, Revision A.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.

**Table 1.** Calculated reaction energetics (in kcal/mol) of various gas-phase S<sub>N</sub>2 and E2 reactions of RCl+CN<sup>-</sup>

Reaction	MP2/aug-cc-pVDZ		CCSD(T)/aptz//MP2/aug-cc-pVDZ	
	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (Chloroethane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	3.4 (3.6)	-34.1 (-32.6)	3.5 (3.7)	-30.4 (-28.9)
E2	12.4 (8.4)	2.3 (-0.7)	14.8 (10.8)	3.6 (0.6)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl(2-Chloropropane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	7.4 (7.3)	-32.0 (-30.5)	7.3 (7.2)	-28.5 (-27.0)
E2	11.3 (7.3)	3.9 (1.1)	13.7 (9.7)	4.2 (1.4)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl(1-Chloropropane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	5.5 (5.9)	-34.2 (-32.5)	5.8 (6.2)	-30.5 (-28.9)
E2	9.7 (5.7)	0.2 (-2.6)	12.7 (8.7)	1.3 (-1.6)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl(Tert-butyl chloride)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	18.2 (17.8)	-30.6 (-29.1)	16.6 (16.3)	-27.3 (-25.8)
E2	9.9 (5.9)	5.1 (2.6)	12.3 (8.3)	4.3 (1.7)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl(1-Chlorobutane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	4.8 (5.1)	-34.2 (-32.6)	5.23 (5.5)	-30.6 (-29.0)
E2	9.2 (5.2)	0.4 (-2.3)	12.5 (8.5)	1.6 (-1.1)



<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl (Chlorocyclopentane)+ CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	5.1 (5.4)	-32.4 (-30.7)	5.1 (5.3)	-28.9 (-27.2)
<b>E2</b>	6.9 (3.1)	2.6 (-0.2)	10.2 (6.4)	2.1 (-0.7)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl (1-Chloropentane)+ CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	4.7 (4.9)	-34.1 (-32.5)	5.2 (5.4)	-30.6 (-29.0)
<b>E2</b>	8.8 (4.8)	0.4 (-2.2)	12.2 (8.1)	1.5 (-1.1)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl (Chlorocyclohexane) + CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	9.6 (9.7)	-32.5 (-30.9)	9.3 (9.4)	-29.1 (-27.4)
<b>E2</b>	11.5 (7.4)	3.7 (1.0)	14.3 (10.2)	3.3 (0.6)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl (1-Chlorohexane) + CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	4.6 (4.8)	-34.1 (-32.5)	5.0 (5.2)	-30.6 (-29.0)
<b>E2</b>	8.6 (4.5)	0.4 (-2.2)	12.0 (7.9)	1.6 (-1.1)

**Table 2.** Calculated reaction energetics (in kcal/mol) of various gas-phase S<sub>N</sub>2 and E2 reactions of RBr+CN<sup>-</sup>

Reaction	MP2/aug-cc-pVDZ		CCSD(T)/aptz//MP2/aug-cc-pVDZ	
	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br (Bromoethane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-0.3 (0.01)	-40.6 (-38.6)	-0.3 (0.1)	-36.4 (-34.4)
E2	8.4 (4.9)	-4.2 (-6.7)	10.9 (7.4)	-2.4 (-5.0)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br(2-Bromopropane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	3.8 (4.0)	-38.2 (-36.1)	3.6 (3.7)	-34.3 (-32.2)
E2	7.2 (3.6)	-2.3 (-4.6)	9.7 (6.1)	-1.6 (-3.8)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br(1-Bromopropane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	2.0 (2.3)	-40.3 (-38.5)	2.2 (2.6)	-36.3 (-34.5)
E2	5.4 (1.5)	-5.9 (-8.6)	8.5 (4.5)	-4.5 (-7.1)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br(Tert-butyl bromide)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	15.2 (15.3)	-36.5 (-34.4)	13.5 (13.6)	-32.6 (-30.5)
E2	5.8 (2.4)	-0.8 (-2.7)	8.3 (4.8)	-1.0 (-2.9)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br(1-Bromobutane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	1.4 (1.5)	-40.2 (-38.5)	1.7 (1.8)	-36.2 (-34.5)
E2	4.9 (0.9)	-5.6 (-8.2)	8.3 (4.3)	-4.0 (-6.6)

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br (Bromocyclopentane)+ CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	1.9 (2.3)	-38.0 (-36.0)	1.7 (2.1)	-34.1 (-32.1)
<b>E2</b>	3.0 (-0.6)	-3.0 (-5.5)	6.2 (2.6)	-3.1 (-5.5)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br (1-Bromopentane)+ CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	1.3 (1.3)	-40.1 (-38.4)	1.6 (1.6)	-36.1 (-34.4)
<b>E2</b>	4.5 (0.4)	-5.6 (-8.2)	8.0 (3.9)	-4.0 (-6.6)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br (Bromocyclohexane) + CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	6.1 (6.3)	-38.0 (-36.0)	5.7 (5.8)	-33.9 (-31.9)
<b>E2</b>	7.6 (3.8)	-1.8 (-4.1)	10.5 (6.7)	-1.6 (-3.8)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br (1-Bromohexane) + CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	1.2 (1.1)	-40.1 (-38.5)	1.5 (1.4)	-36.1 (-34.5)
<b>E2</b>	4.3 (0.1)	-5.5 (-8.1)	7.8 (3.6)	1-3.9 (-6.6)

**Table 3.** Calculated reaction energetics (in kcal/mol) of various gas-phase S<sub>N</sub>2 and E2 reactions of RI+CN<sup>-</sup>

Reaction	MP2/aug-cc-pVDZ		CCSD(T)/aptz//MP2/aug-cc-pVDZ	
	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy	Barrier height (V <sup>‡</sup> )	Reaction energy
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I (Iodoethane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-2.9 (-2.5)	-46.8 (-44.5)	-2.6 (-2.1)	-42.6 (-40.3)
E2	5.2 (1.8)	-10.4 (-12.6)	8.0 (4.6)	-8.6 (-10.8)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I(2-Iodopropane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	1.2 (1.5)	-44.7 (-42.3)	1.1 (1.4)	-40.9 (-38.5)
E2	3.8 (0.4)	-8.9 (-10.8)	6.6 (3.2)	-8.2 (-10.1)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I(1-Iodopropane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-0.3 (0.4)	-46.3 (-43.9)	0.3 (0.9)	-42.2 (-39.8)
E2	1.9 (-1.4)	-11.9 (-13.9)	5.3 (1.9)	-10.4 (-12.5)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I(Tert-butyl iodide)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	13.5 (13.7)	-43.2 (-40.8)	11.4 (11.6)	-39.6 (-37.2)
E2	2.3 (-0.9)	-7.5 (-9.1)	4.9 (1.7)	-8.0 (-9.6)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I(1-Iodobutane)+ CN<sup>-</sup></b>				
S <sub>N</sub> 2	-0.8 (-0.3)	-46.0 (-43.6)	-0.2 (0.3)	-42.0 (-39.7)
E2	1.4 (-2.1)	-11.4 (-13.3)	5.1 (1.6)	-9.9 (-11.8)

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>I (Iodocyclopentane)+ CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-0.2 (0.3)	-44.1 (-41.8)	-0.3 (0.2)	-40.4 (-38.0)
<b>E2</b>	-0.4 (-3.8)	-9.1 (-11.3)	3.1 (-0.3)	-9.4 (-11.5)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I (1-Iodopentane)+ CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-0.9 (-0.4)	-45.9 (-43.5)	-0.3 (0.2)	-41.9 (-39.5)
<b>E2</b>	1.0 (-2.5)	-11.3 (-13.2)	4.7 (1.2)	-9.8 (-11.7)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>I (Iodocyclohexane) + CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	3.8 (4.1)	-44.0 (-41.6)	3.2 (3.5)	-40.3 (-37.9)
<b>E2</b>	4.4 (0.8)	-7.9 (-9.8)	7.5 (3.9)	-7.9 (-9.9)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>I (1-Iodohehexane) + CN<sup>-</sup></b>				
<b>S<sub>N</sub>2</b>	-1.0 (-0.5)	-45.8 (-43.4)	-0.4 (0.0)	-41.9 (-39.5)
<b>E2</b>	0.8 (-2.7)	-11.3 (-13.1)	-0.4 (-3.9)	-9.8 (-11.6)

**Table 4.** Calculated structure of the gas-phase  $S_N2$  and E2 reaction of  $RCl+CN^-$  at MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å, and bond angles are in degree.

$C_2H_5Cl + CN^-$ (1-Chloroethane)	1C-8Cl	1C-2C	1C-3H	1C-4H	2C--7C	1C-9C	7H-9C	9C-10N
$C_2H_5Cl$	1.801	1.521	1.099	1.099	1.103			
$C_2H_5Cl_{exp}^a$	1.789	1.510	1.086	1.086	1.0894			
TS_ $S_N2$	2.231	1.519	1.082	1.082	1.097	2.252		1.202
TS_E2	2.155	1.406	1.095	1.095	1.458		1.382	1.196
$C_2H_4$ (1-Ethene)	1C-2C	1C-3H	2C-5H	$\angle 3H-1C-2C$	$\angle 3H-1C-4H$			
$C_2H_4$	1.349	1.093	1.093	121.35	117.29			
$C_2H_4_{exp}^b$	1.339	1.086	1.086	121.2	117.6			
$C_2H_5CN$ (Ethanenitrile)	1C-8C (C-CN)	1C-2C	1C-4H	1C-3H	$\angle 4H-1C-3H$			

<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN</b>		1.475	1.539	1.101	1.101	107.34			
<b>CNH</b>	<b>1C-1N</b>	<b>1C-3H</b>	<b>∠1N-2C-3H</b>						
<b>CNH</b>	1.183	1.078	180.00						
<b>CNH_exp<sup>c</sup></b>	1.156	1.064	180.00						
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl + CN<sup>-</sup></b>		<b>1C-11Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>1C-12C</b>	<b>7H-12C</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>	<b>12C-13H</b>
<b>(2-Chloropropane)</b>									
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl</b>	1.816	1.524	1.100	1.103				113.06	
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.291	1.514	1.078	1.098	2.288			117.51	1.203
<b>TS_E2</b>	2.212	1.417	1.097	1.445		1.389		116.92	1.197
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>		<b>1C-2C</b>	<b>1C-3C</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>					
<b>(1-Propene)</b>									
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	1.351	1.506	124.52						
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>_exp<sup>b</sup></b>	1.353	1.488	124.80						

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CN</b> <b>(2-Propanenitrile)</b>	<b>1C-11C</b> <b>(C-CN)</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>				
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CN</b>	1.478	1.539	1.104	1.101	111.77				
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CN_exp<sup>c</sup></b>	1.481	1.522	1.091	1.092	113.00				

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl + CN<sup>-</sup></b> <b>(1-Chloropropane)</b>	<b>1C-11Cl</b>	<b>1C-4H</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-6H</b>	<b>∠5H-1C-4H</b>	<b>1C-12C</b>	<b>12C-6H</b>	<b>12C-13N</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl</b>	1.800	1.100	1.100	1.523	1.102	109.14			
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl_exp<sup>e</sup></b>	1.796	1.113	1.113	1.525	1.113				
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.219	1.083	1.083	1.525	1.102	117.35	2.278		1.202
<b>TS_E2</b>	2.170	1.097	1.094	1.416	1.423	113.84		1.401	1.197

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CN</b> <b>(1-Propanenitrile)</b>	<b>1C-11C</b> <b>(C-CN)</b>	<b>1C-4H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-6H</b>	<b>11C-12N</b>	<b>∠11C-1C-2C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CN</b>	1.473	1.103	1.541	1.102	1.187	12.04	111.069



<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl I+ CN<sup>-</sup></b> <b>(tert-butyl chloride)</b>	<b>1C-14Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>3C-10H</b>	<b>1C-15C</b>	<b>7H-15C</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>	<b>15C-16N</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl</b>	1.829	1.528	1.103	1.103			111.51	
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl_exp<sup>f</sup></b>	1.803	1.53	1.078	1.078			110.90	
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.409	1.526	1.099	1.096	2.354		119.55	1.203
<b>TS_E2</b>	2.269	1.416	1.431	1.110		1.398	115.54	1.197
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></b> <b>(iso-butene)</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4C</b>	<b>2C-5H</b>	<b>4C-10H</b>	<b>∠5H-2H-6H</b>	<b>∠C2-C1-C3</b>		
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></b>	1.353	1.510	1.094	1.100	117.65	122.08		
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>_exp<sup>d</sup></b>	1.330	1.507	1.088	1.072	118.50	122.35		
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CN</b> <b>(tert-Butylnitrile)</b>	<b>1C-14C</b> <b>(C-CN)</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>∠3C-1C-2C</b>				
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CN</b>	1.480	1.541	1.102	110.26				

<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl + CN<sup>-</sup></b> <b>(1-Chlorobutane)</b>	<b>1C-14Cl</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>∠6H-1C-5H</b>	<b>1C-15C</b>	<b>15C-7H</b>	<b>15C-16N</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl</b>	1.801	1.100	1.100	1.523	1.103	109.20			
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl_exp<sup>d</sup></b>	1.780	1.110	1.110	1.533	1.11				
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.220	1.083	1.083	1.524	1.103	117.45	2.276		1.202
<b>TS_E2</b>	2.158	1.097	1.095	1.417	1.445	113.56		1.384	1.197
<b>1-butene</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>5H-1C-2C-7H</b>	<b>5H-1C-2C-3C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>		
<b>1-butene</b>	1.351	1.095	1.093	1.099	179.882	1.318	124.67		
<b>1-butene_exp<sup>d</sup></b>	1.342	1.090	1.090	1.090			125.40		
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CN</b>	<b>1C-14C</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>14C-15N</b>	<b>∠14C-1C-2C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>		
<b>(1-Butanenitrile)</b>	<b>(C-CN)</b>								
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CN</b>	1.473	1.103	1.540	1.103	1.187	111.99	111.58		

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl + CN<sup>-</sup></b> <b>(Chlorocyclopentane)</b>	<b>1C-15Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>1C-16C</b>	<b>8H-16C</b>	<b>∠2C-1C-5C</b>	<b>16C-17N</b>	
<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl</b>	1.816	1.531	1.099	1.105			103.17		
<b>TS<sub>S<sub>N</sub>2</sub></b>	2.291	1.533	1.081	1.097	2.282		110.21	1.203	
<b>TS<sub>E2</sub></b>	2.191	1.420	1.095	1.404		1.409	106.02	1.197	
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b> <b>(Cyclopentene)</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-5C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>∠8H-3C-9H</b>					
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b>	1.352	1.514	1.094	106.59					
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>_exp<sup>d</sup></b>	1.350	1.518	1.085	109.50					
<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CN</b> <b>(Cyclopentanenitrile)</b>	<b>1C-15C</b> <b>(C-CN)</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>∠2C-1C-5C</b>	<b>∠7H-2C-8H</b>			
<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CN</b>	1.475	1.547	1.102	1.103	101.846	108.293			
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl + CN<sup>-</sup></b> <b>(1-Chloropentane)</b>	<b>1C-17Cl</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-8H</b>	<b>∠7H-1C-6H</b>	<b>1C-18C</b>	<b>18C-8H</b>	<b>18C-19N</b>

<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl</b>	1.802	1.099	1.099	1.523	1.103	109.22		
<b>TS<sub>S<sub>N</sub>2</sub></b>	2.220	1.083	1.083	1.524	1.103	117.46	2.275	1.202
<b>TS<sub>E2</sub></b>	2.156	1.097	1.095	1.417	1.446	113.55	1.381	1.197
<b>1-Pentene</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-3C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>6H-1C-2C-8H</b>	<b>6H-1C-2C-3C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>
<b>1-Pentene</b>	1.351	1.505	1.095	1.093	1.098	179.936	1.494	124.63
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl + CN<sup>-</sup></b> <b>(Chlorocyclohexane)</b>	<b>1C-18Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>1C-19C</b>	<b>9H-19C</b>	<b>∠2C-1C-6C</b>	<b>19C-20N</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl</b>	1.820	1.531	1.100	1.107			111.99	
<b>TS<sub>S<sub>N</sub>2</sub></b>	2.331	1.527	1.078	1.099	2.273		119.22	1.203
<b>TS<sub>E2</sub></b>	2.224	1.419	1.095	1.384		1.44	116.26	1.198
<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub></b> <b>(Cyclohexene)</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-3C</b>	<b>2C-8H</b>	<b>∠6C-1C-2C</b>	<b>∠10H-3C-9H</b>			
<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub></b>	1.355	1.513	1.097	123.24	106.04			

<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>_exp<sup>d</sup></b>	1.340	1.510	1.090	123.30	105.50				
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CN (Cyclohexanenitrile)</b>	<b>1C-18C (C-CN)</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>∠2C-1C-6C</b>	<b>∠8H-2C-9H</b>			
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CN</b>	1.477	1.547	1.104	1.105	110.55	107.50			
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl + CN<sup>-</sup> (1-Chlorohexane)</b>	<b>1C-20Cl</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-8H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-9H</b>	<b>∠8H-1C-7H</b>	<b>1C-21C</b>	<b>21C-9H</b>	<b>21C-22N</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl</b>	1.802	1.099	1.099	1.523	1.103	109.24			
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.220	1.083	1.083	1.524	1.103	117.46	2.274		1.202
<b>TS_E2</b>	2.155	1.097	1.095	1.418	1.447	113.55		1.380	1.197
<b>1-Hexene</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-3C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-8H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>7H-1C-2C-9H</b>	<b>7H-1C-2C-3C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>	
<b>1-Hexene</b>	1.351	1.506	1.095	1.093	1.098	179.907	1.505	124.61	
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CN (1-Hexanenitrile)</b>	<b>1C-20C (C-CN)</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-9H</b>	<b>20C-21N</b>	<b>∠20C-1C-2C</b>	<b>∠1C-2C-3C</b>		

---

**C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CN**

1.473

1.103

1.541

1.103

1.187

111.95

111.53

---

a. Experimental structure ref. 30

b. Experimental structure ref. 31

c. Experimental structure ref. 35

d. Experimental structure ref. 33

e. Experimental structure ref. 34

f. Experimental structure ref. 36



**Table 5.** Calculated structure of the gas-phase  $S_N2$  and E2 reaction of  $RBr+CN^-$  at MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å, and bond angles are in degree.

<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br + CN<sup>-</sup></b> <b>(1-Bromoethane)</b>	<b>1C-8Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-3H</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C--7C</b>	<b>1C-9C</b>	<b>7H-9C</b>	<b>9C-10N</b>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br</b>	1.959	1.521	1.098	1.098	1.103			
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>exp</sub><sup>a</sup></b>	1.950	1.518	1.087	1.087	1.093			
<b>TS<sub>S<sub>N</sub>2</sub></b>	2.357	1.519	1.083	1.083		2.285		1.203
<b>TS<sub>E2</sub></b>	2.308	1.421	1.095	1.095	1.414		1.420	1.197
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br + CN<sup>-</sup></b> <b>(2-Bromopropane)</b>	<b>1C-11Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>1C-12C</b>	<b>7H-12C</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>	<b>12C-13N</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br</b>	1.975	1.523	1.100	1.104			113.17	
<b>TS<sub>S<sub>N</sub>2</sub></b>	2.422	1.517	1.078	1.099	2.312		117.36	1.203
<b>TS<sub>E2</sub></b>	2.362	1.418	1.096	1.407		1.424		1.197

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br + CN<sup>-</sup></b> <b>(1-Bromopropane)</b>	<b>1C-11Br</b>	<b>1C-4H</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-6H</b>	<b>∠5H-1C-4H</b>	<b>1C-12C</b>	<b>12C-6H</b>	<b>12C-13N</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br</b>	1.958	1.099	1.099	1.523	1.102	109.51			
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.346	1.083	1.083	1.525	1.102	117.17	2.314		1.203
<b>TS_E2</b>	2.314	1.096	1.094	1.418	1.388	113.80		1.435	1.198

<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br + CN<sup>-</sup></b> <b>(tert-butyl bromide)</b>	<b>1C-14Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>3C-10H</b>	<b>1C-15C</b>	<b>7H-15C</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>	<b>15C-16N</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br</b>	1.990	1.527	1.104	1.104			111.63	
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.560	1.526	1.098	1.096	2.385		119.68	1.204
<b>TS_E2</b>	2.418	1.418	1.396	1.110		1.430	115.44	1.197

<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br + CN<sup>-</sup></b> <b>(1-Bromobutane)</b>	<b>1C-14Br</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>∠6H-1C-5H</b>	<b>1C-15C</b>	<b>15C-7H</b>	<b>15C-16N</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br</b>	1.959	1.099	1.099	1.522	1.103	109.56			



<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.347	1.083	1.083	1.523	1.103	117.26	2.312	1.203
<b>TS_E2</b>	2.306	1.097	1.095	1.419	1.405	113.58	1.421	1.198

---

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br + CN<sup>-</sup></b>	<b>1C-15Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>1C-16C</b>	<b>8H-16C</b>	<b>∠2C-1C-5C</b>	<b>16C-17N</b>
<b>(Bromocyclopentane)</b>								
<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br</b>	1.976	1.53	1.098	1.105			103.26	
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.422	1.534	1.081	1.097	2.306		110.14	1.203
<b>TS_E2</b>	2.335	1.422	1.095	1.373		1.443	105.93	1.198

---

<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br+ CN<sup>-</sup></b>	<b>1C-17Br</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-8H</b>	<b>∠7H-1C-6H</b>	<b>1C-18C</b>	<b>18C-8H</b>	<b>18C-19N</b>
<b>(1-Bromopentane)</b>									
<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br</b>	1.960	1.099	1.099	1.522	1.103	109.59			
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.347	1.083	1.083	1.523	1.103	117.28	2.310	1.203	
<b>TS_E2</b>	2.303	1.097	1.095	1.419	1.406	113.57	1.418	1.198	

---

<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br + CN<sup>-</sup></b>									
	<b>1C-18Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>1C-19S</b>	<b>9H-19S</b>	<b>∠2C-1C-6C</b>	<b>19C-20N</b>	
<b>(Bromocyclohexane)</b>									
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br</b>	1.985	1.531	1.100	1.107			111.99		
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.471	1.526	1.079	1.100	2.296		119.13	1.203	
<b>TS_E2</b>	2.364	1.421	1.095	1.355		1.472	115.97	1.199	
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br + CN<sup>-</sup></b>									
	<b>1C-20Br</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-8H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-9H</b>	<b>∠8H-1C-7H</b>	<b>1C-21C</b>	<b>21C-9H</b>	<b>21C-22N</b>
<b>(1-Bromohexane)</b>									
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br</b>	1.960	1.099	1.099	1.522	1.103		109.60		
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.347	1.083	1.083	1.524	1.103		117.28	2.309	1.203
<b>TS_E2</b>	2.303	1.097	1.095	1.419	1.407		113.57	1.417	1.198

<sup>a</sup>Experimental structure ref. 30

**Table 6.** Calculated structure of the gas-phase  $S_N2$  and E2 reaction of  $RI+CN^-$  at MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å, and bond angles are in degree.

<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I+ CN<sup>-</sup></b> <b>(Iodoethane)</b>	<b>1C-8I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-3H</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>1C-9C</b>	<b>7H-9C</b>	<b>9C-10N</b>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I</b>	2.167	1.523	1.098	1.098	1.103			
<b>TS_</b> $S_N2$	2.535	1.520	1.083	1.083	1.098	2.311		1.203
<b>TS_</b> E2	2.501	1.425	1.095	1.095	1.383		1.449	1.198

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I + CN<sup>-</sup></b> <b>(2-Iodopropane)</b>	<b>1C-11I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>1C-12C</b>	<b>7H-12C</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>	<b>12C-13N</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I</b>	2.184	1.525	1.100	1.105			113.00	
<b>TS_</b> $S_N2$	2.604	1.518	1.079	1.099	2.327		117.16	1.203
<b>TS_</b> E2	2.552	1.422	1.097	1.379		1.451	116.53	1.198

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I + CN<sup>-</sup></b> <b>(1-Iodopropane)</b>	<b>1C-11I</b>	<b>1C-4H</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-6H</b>	<b>∠5H-1C-4H</b>	<b>1C-12C</b>	<b>12C-6H</b>	<b>12C-13N</b>
---	---------------	--------------	--------------	--------------	--------------	------------------	---------------	---------------	----------------

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I</b>	2.166	1.099	1.099	1.524	1.102	109.52			
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.528	1.084	1.084	1.525	1.102	116.90	2.342	1.203	
<b>TS_E2</b>	2.497	1.097	1.095	1.423	1.362	113.48	1.464	1.198	
<hr/>									
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I+ CN<sup>-</sup></b>	<b>1C-14I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>3C-10H</b>	<b>1C-15C</b>	<b>7H-15C</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>	<b>15C-16N</b>	
<b>(Tert-butyl iodide)</b>	<hr/>								
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I</b>	2.2	1.528	1.106	1.106			111.45		
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.761	1.528	1.098	1.097	2.407		119.76	1.204	
<b>TS_E2</b>	2.607	1.422	1.371	1.111		1.455	115.05	1.198	
<hr/>									
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I + CN<sup>-</sup></b>	<b>1C-14I</b>	<b>1C-5H</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>∠6H-1C-5H</b>	<b>1C-15C</b>	<b>15C-7H</b>	<b>15C-16N</b>
<b>(1-Iodobutane)</b>	<hr/>								
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I</b>	2.166	1.099	1.099	1.523	1.104		109.59		
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.529	1.084	1.084	1.523	1.103		117.00	2.339	1.203

<b>TS_E2</b>	2.491	1.097	1.095	1.423	1.375	113.29	1.45	1.198
--------------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	------	-------

---

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>I + CN<sup>-</sup></b> <b>(Iodocyclopentane)</b>	<b>1C-15I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>1C-16C</b>	<b>8H-16C</b>	<b>∠2C-1C-5C</b>	<b>16C-17N</b>
--	---------------	--------------	--------------	--------------	---------------	---------------	------------------	----------------

---

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>I</b>	2.185	1.531	1.099	1.106			103.12	
------------------------------------	-------	-------	-------	-------	--	--	--------	--

<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.606	1.537	1.082	1.098	2.319		110.00	1.203
--------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	--	--------	-------

<b>TS_E2</b>	2.521	1.426	1.095	1.35		1.462	105.58	1.199
--------------	-------	-------	-------	------	--	-------	--------	-------

---

<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I + CN<sup>-</sup></b> <b>(1-Iodopentane)</b>	<b>1C-17I</b>	<b>1C-6H</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-8H</b>	<b>∠7H-1C-6H</b>	<b>1C-18C</b>	<b>18C-8H</b>	<b>18C-19N</b>
--	---------------	--------------	--------------	--------------	--------------	------------------	---------------	---------------	----------------

---

<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I</b>	2.166	1.099	1.099	1.523	1.103	109.61			
-------------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--	--	--

<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.529	1.083	1.083	1.524	1.103	117.02	2.336		1.203
--------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	-------	--	-------

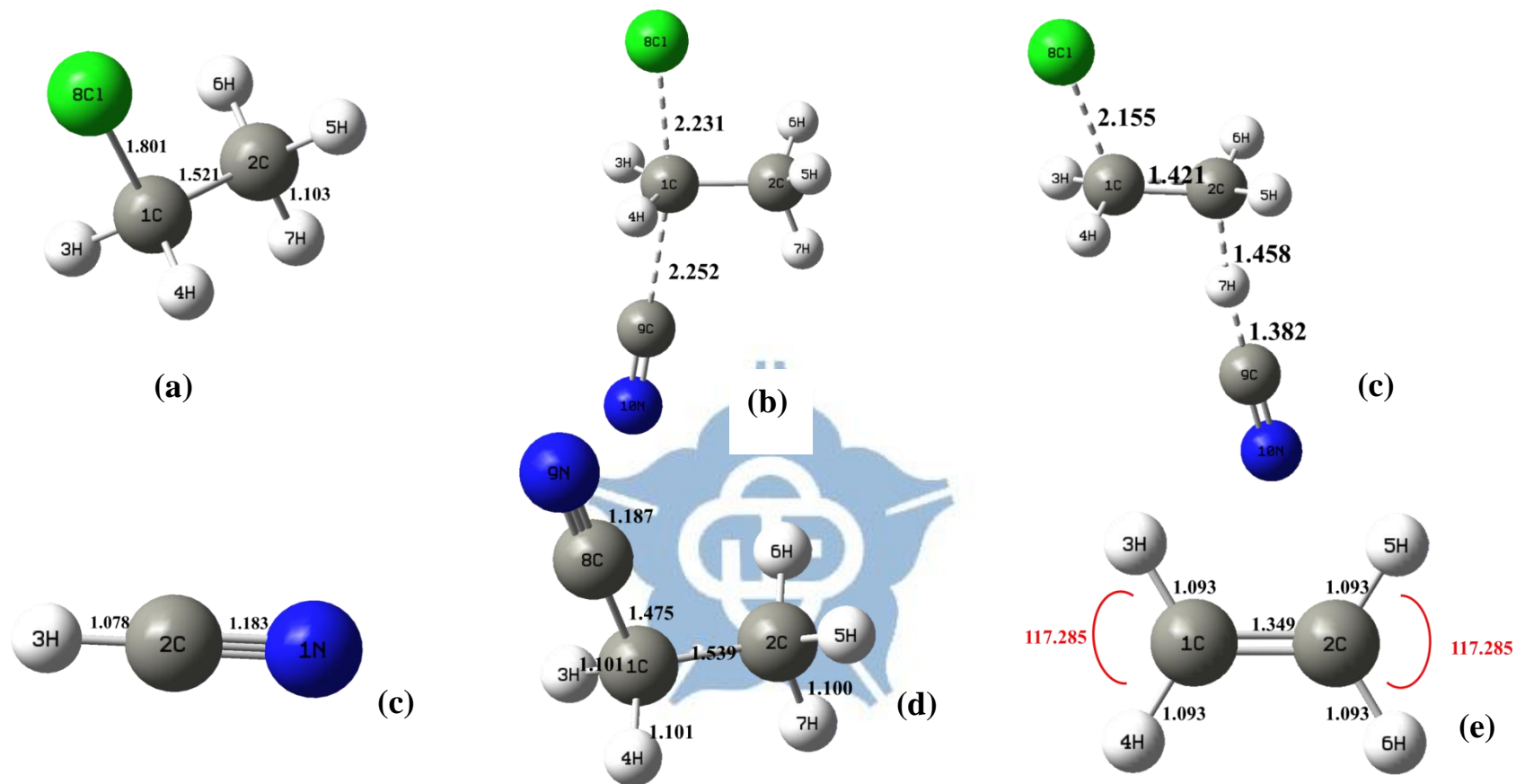
<b>TS_E2</b>	2.489	1.097	1.095	1.423	1.376	113.28		1.447	1.198
--------------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--	-------	-------

---

<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>I + CN<sup>-</sup></b> <b>(Iodocyclohexane)</b>	<b>1C-18I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>1C-19C</b>	<b>9H-19C</b>	<b>∠2C-1C-6C</b>	<b>19C-20N</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>I</b>	2.191	1.531	1.100	1.109			112.01	
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.665	1.526	1.079	1.100	2.311		118.94	1.203
<b>TS_E2</b>	2.544	1.425	1.096	1.336		1.496	115.36	1.199

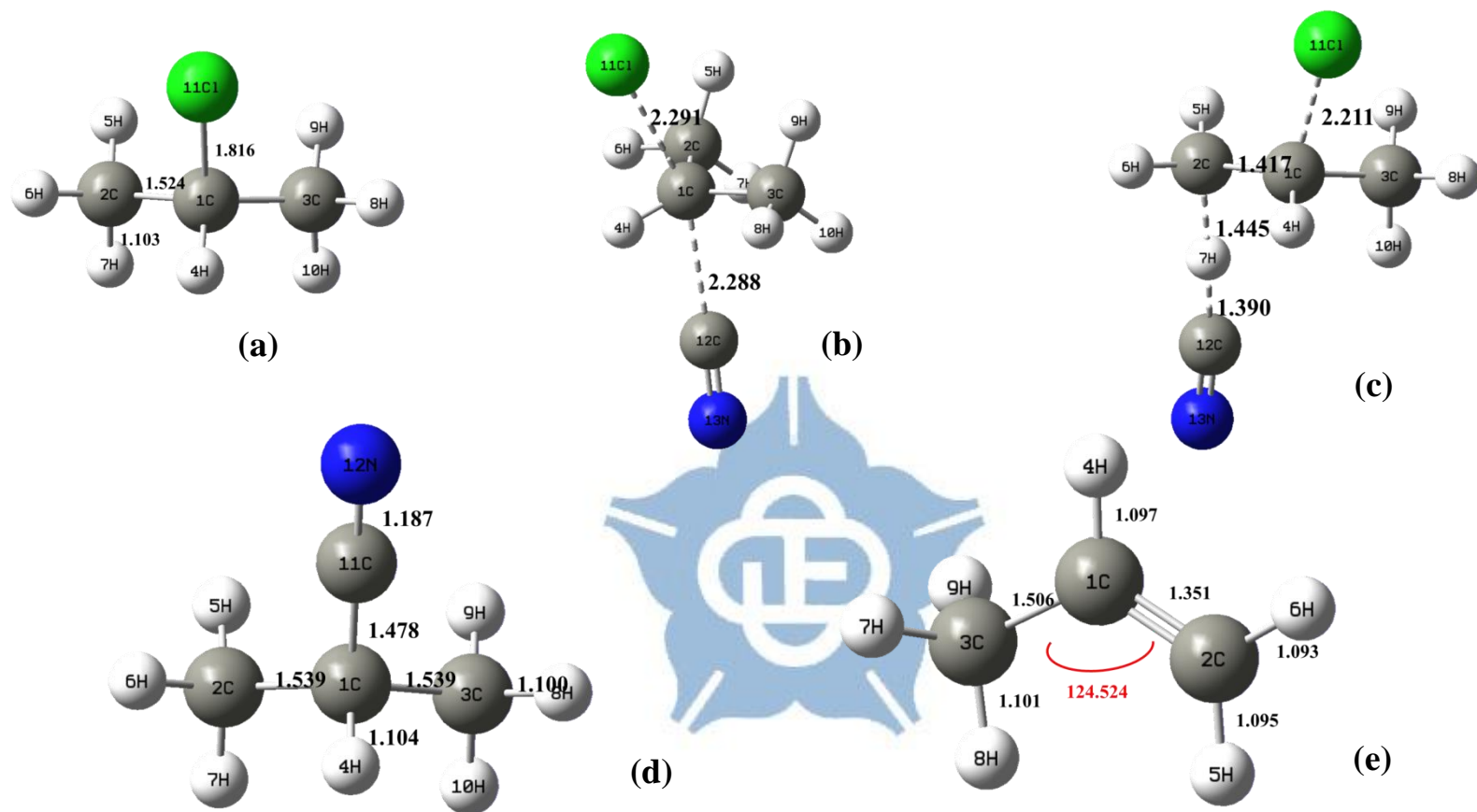
  

<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I + CN<sup>-</sup></b> <b>(1-Iodoheptane)</b>	<b>1C-20I</b>	<b>1C-7H</b>	<b>1C-8H</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-9H</b>	<b>∠8H-1C-7H</b>	<b>1C-21C</b>	<b>21C-9H</b>	<b>21C-22N</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I</b>	2.166	1.099	1.099	1.523	1.103	109.62			
<b>TS_S<sub>N</sub>2</b>	2.529	1.083	1.083	1.524	1.103	117.03	2.336		1.203
<b>TS_E2</b>	2.489	1.097	1.095	1.423	1.377	113.29		1.446	1.198



**Figure 2.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and E2 reactions of  $C_2H_5Cl + CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level.

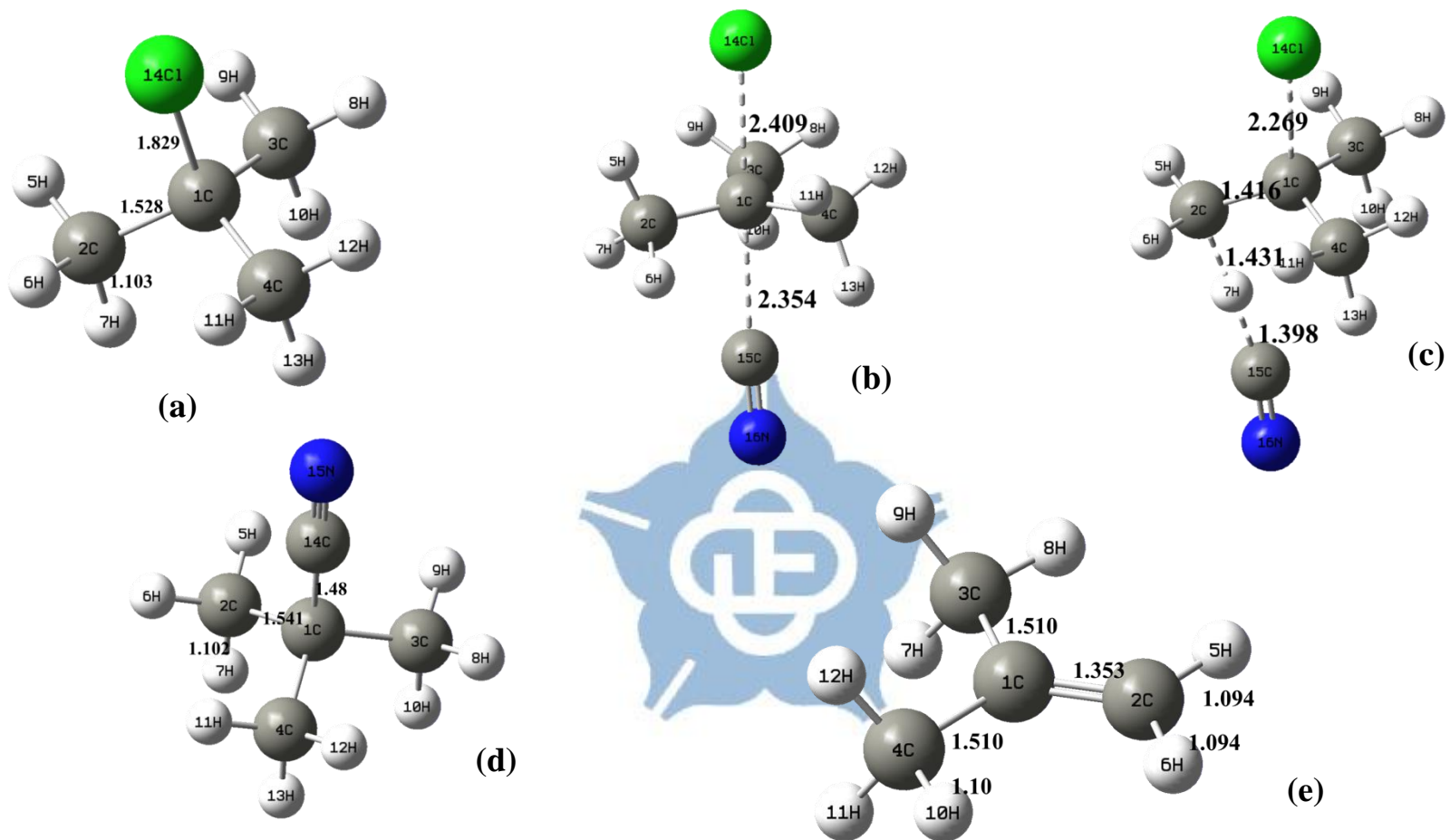
Bond lengths are in Å. **(a)**  $C_2H_5Cl$  Reactant **(b)**  $S_N2$  TS **(c)** E2 TS. **(d)** E2 product HCN **(e)**  $S_N2$  product  $C_2H_5CN$  **(f)** E2 product  $C_2H_4$ .



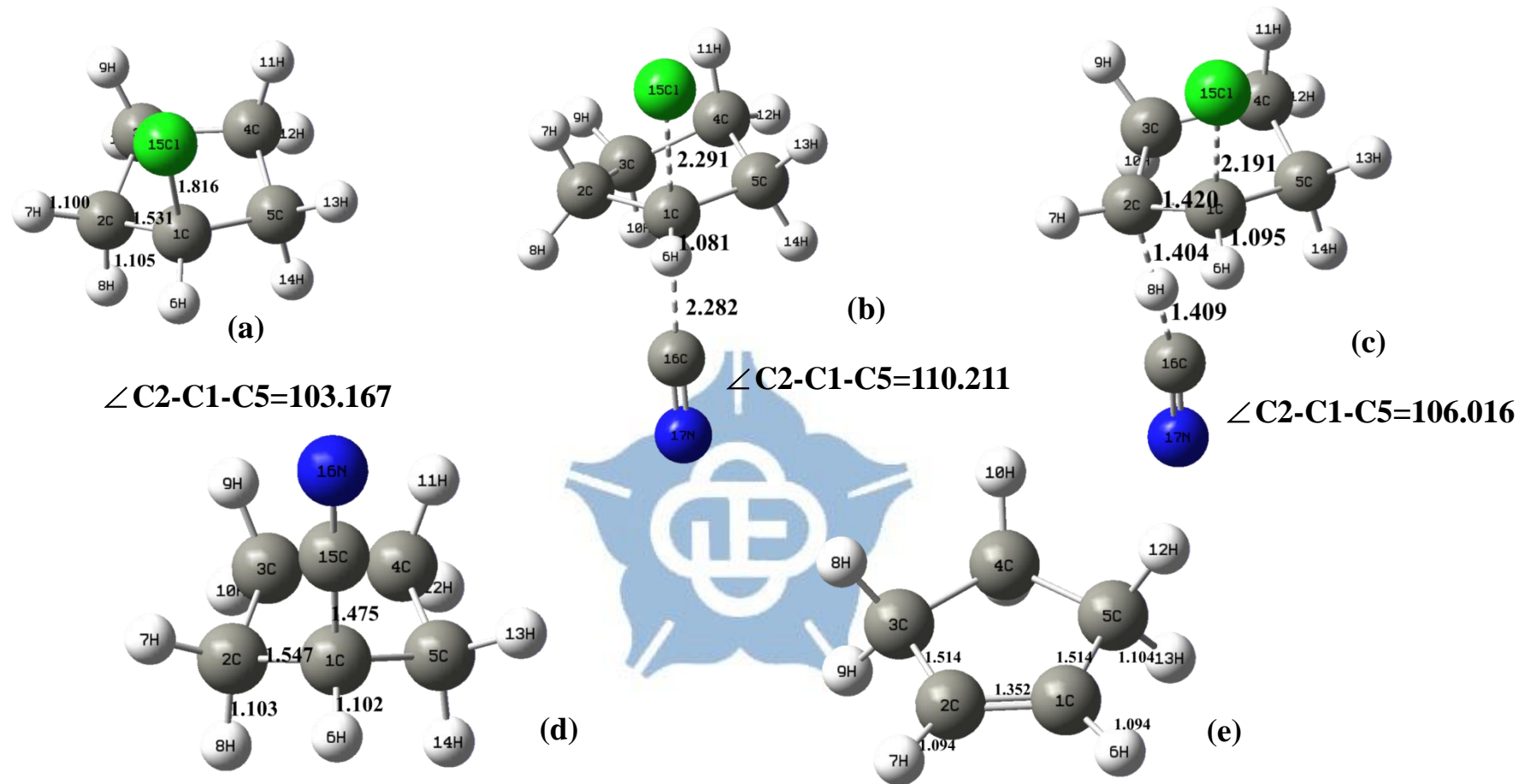
**Figure 3.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_3H_7Cl + CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level.

Bond lengths are in Å. (a)  $C_3H_7Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS. (d)  $S_N2$  product  $C_3H_7CN$  (e)  $E2$  product  $C_3H_6$ .

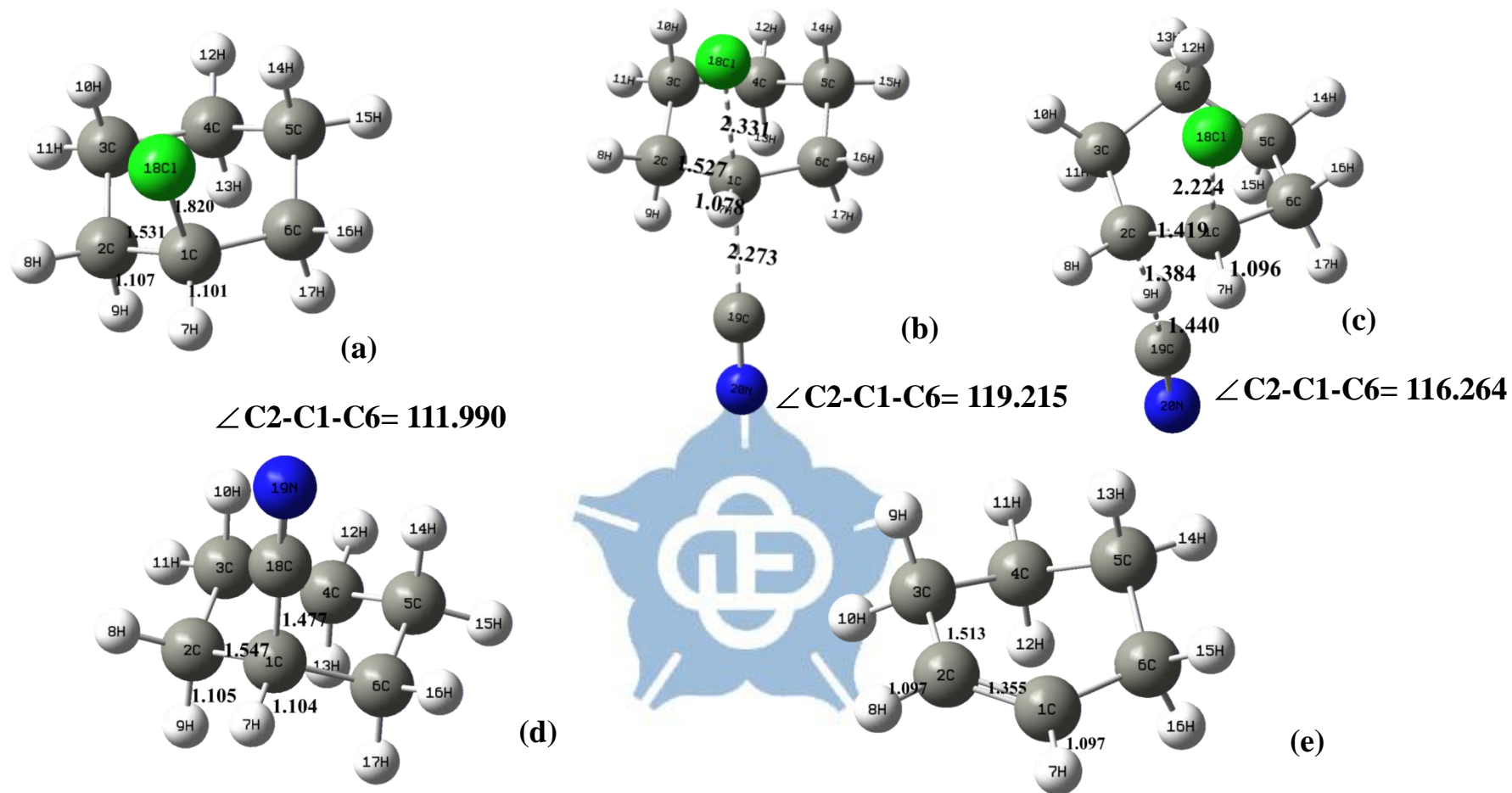




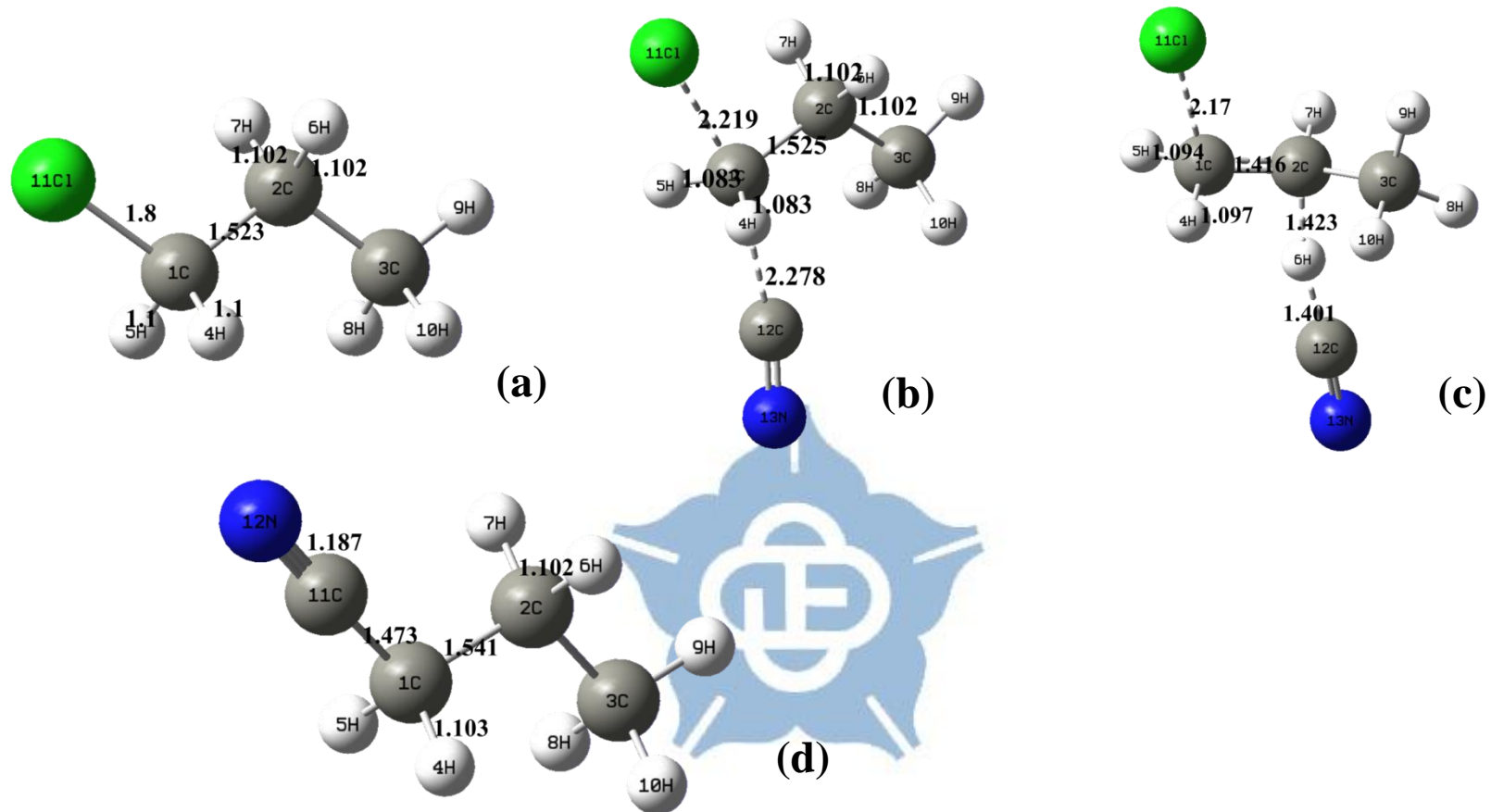
**Figure 4.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_4H_9Cl$  (Tert-butyl chloride)+  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å . **(a)**  $C_4H_9Cl$  Reactant **(b)** $S_N2$  TS **(c)** $E2$  TS. **(d)**  $S_N2$  product  $C_4H_9CN$  **(e)**  $E2$  product  $C_4H_8$ .



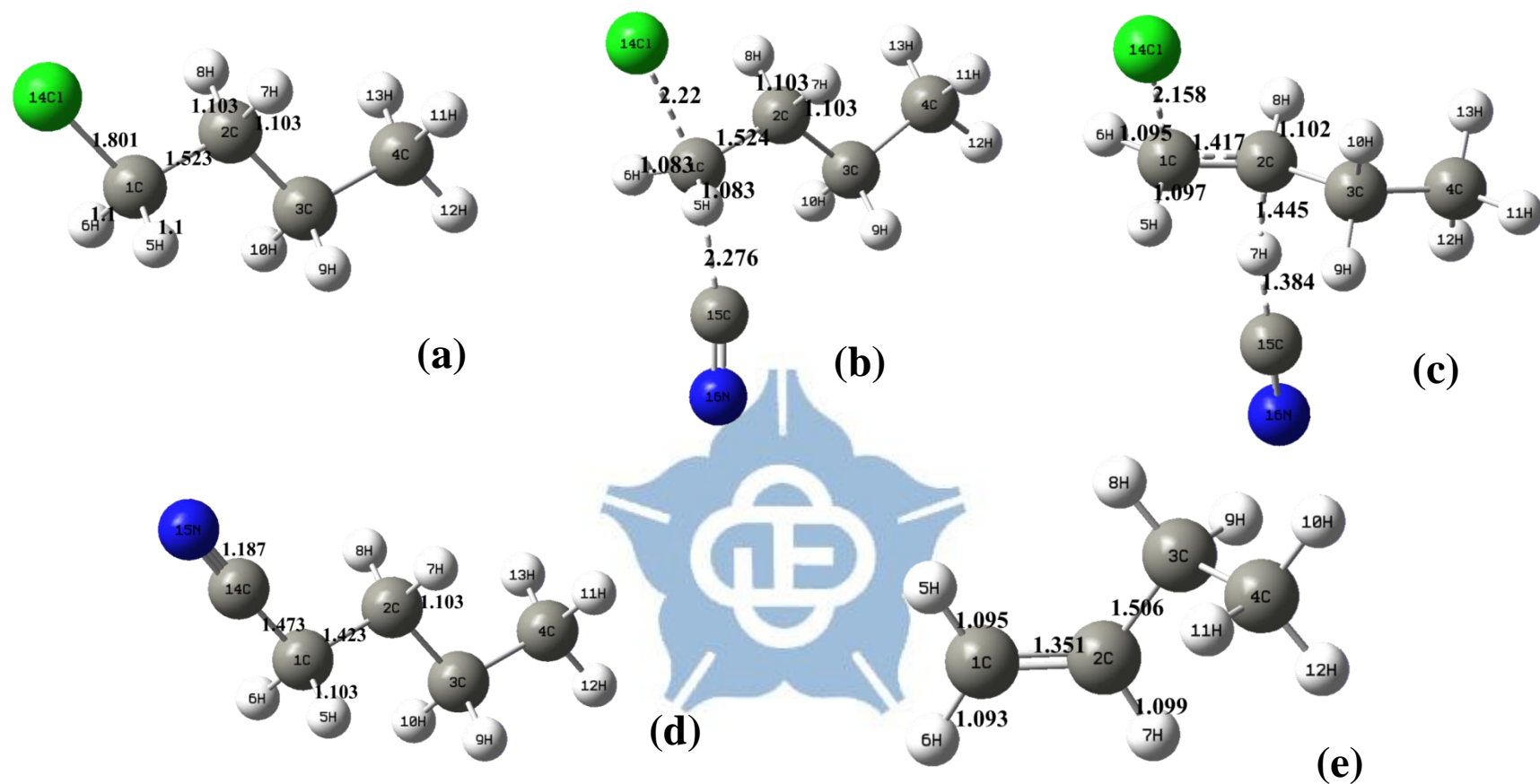
**Figure 5.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_5H_9Cl$  (Chlorocyclopentane)+  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_5H_9Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS (d)  $S_N2$  product  $C_5H_9CN$  (e)  $E2$  product  $C_5H_8$ .



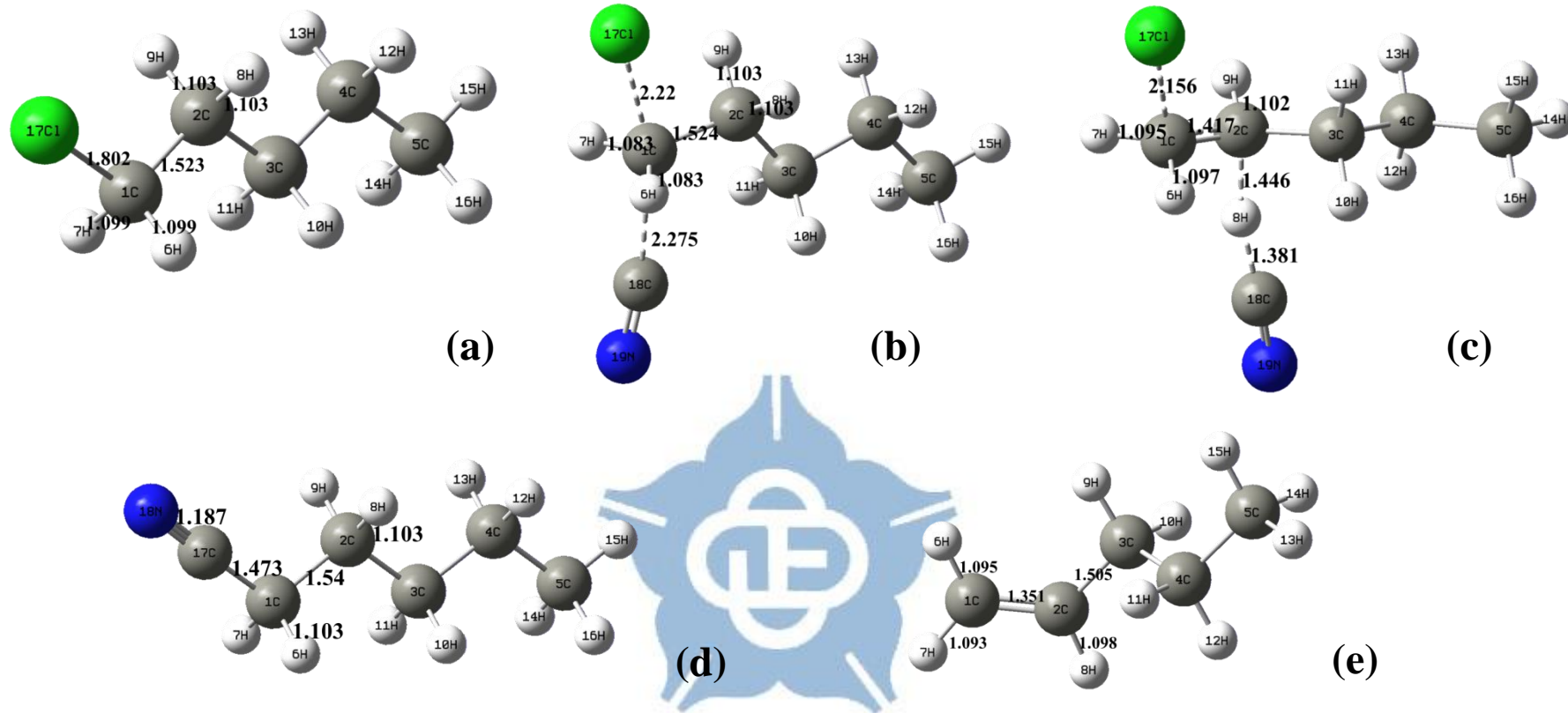
**Figure 6.** Calculated structures of the gas-phase  $\text{S}_{\text{N}}2$  and  $\text{E}2$  reactions of  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  (Chlorocyclohexane)+  $\text{CN}^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  Reactant (b)  $\text{S}_{\text{N}}2$  TS (c)  $\text{E}2$  TS (d)  $\text{S}_{\text{N}}2$  product  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CN}$  (e)  $\text{E}2$  product  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ .



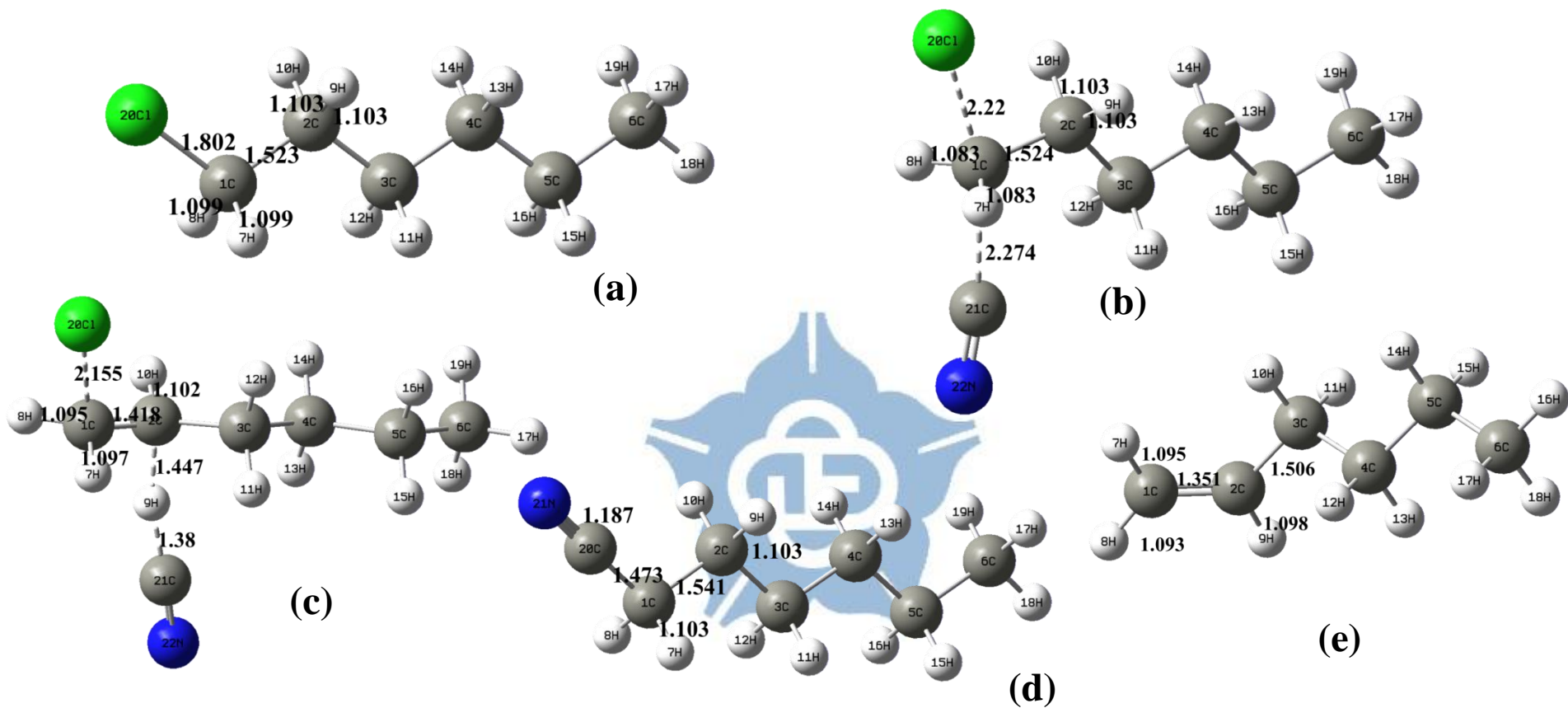
**Figure 7.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_3H_7Cl$  (1-Chloropropane) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_3H_7Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS (d)  $S_N2$  product Propanenitrile.



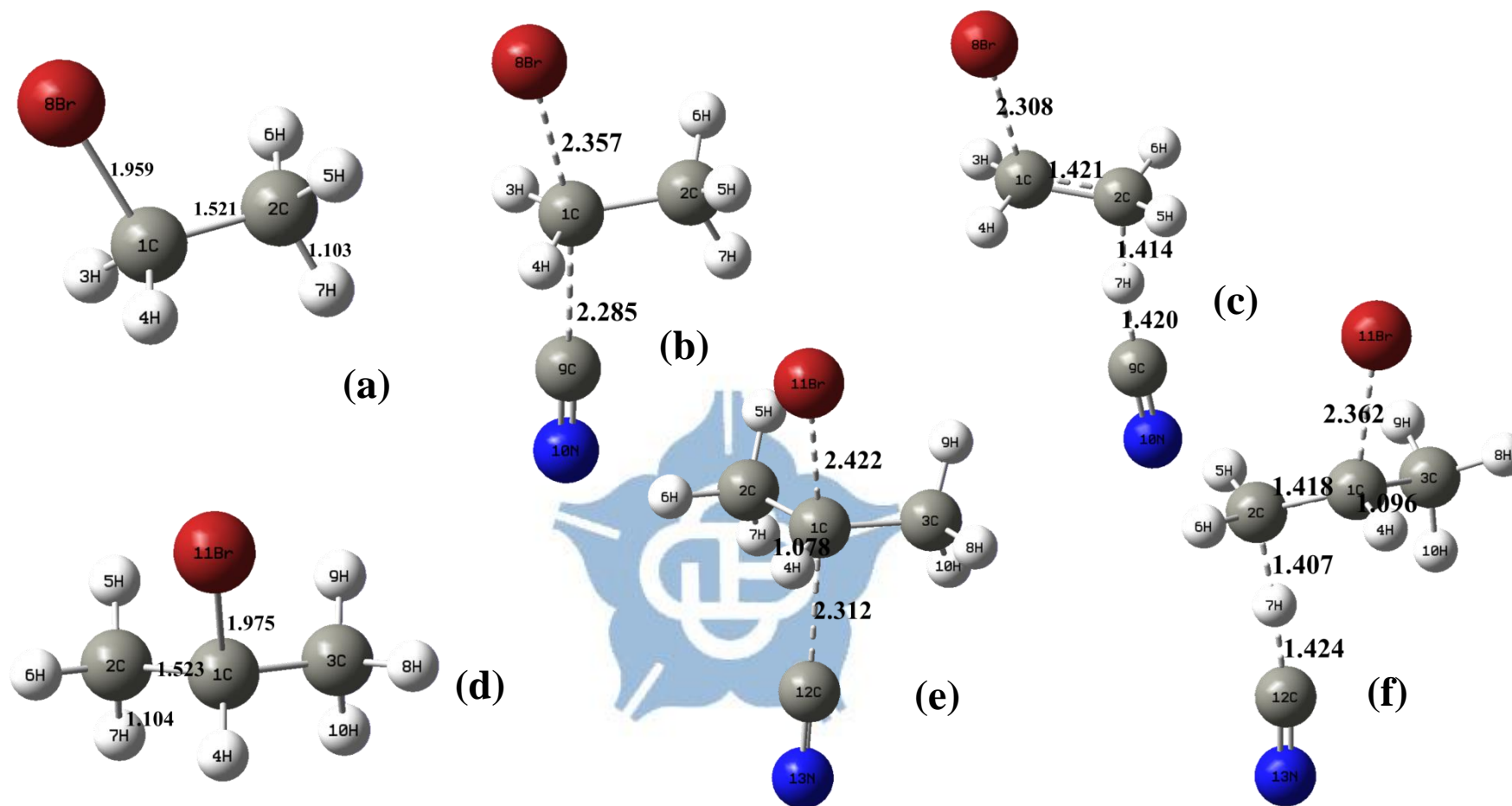
**Figure 8.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_4H_9Cl$  (1-Chlorobutane) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_4H_9Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS (d)  $S_N2$  product Butanenitrile (e)  $E2$  product 1-butane.



**Figure 9.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_5H_{11}Cl$  (1-Chloropentane) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_5H_{11}Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS (d)  $S_N2$  product Pentanethiol (e)  $E2$  product 1-pentene.

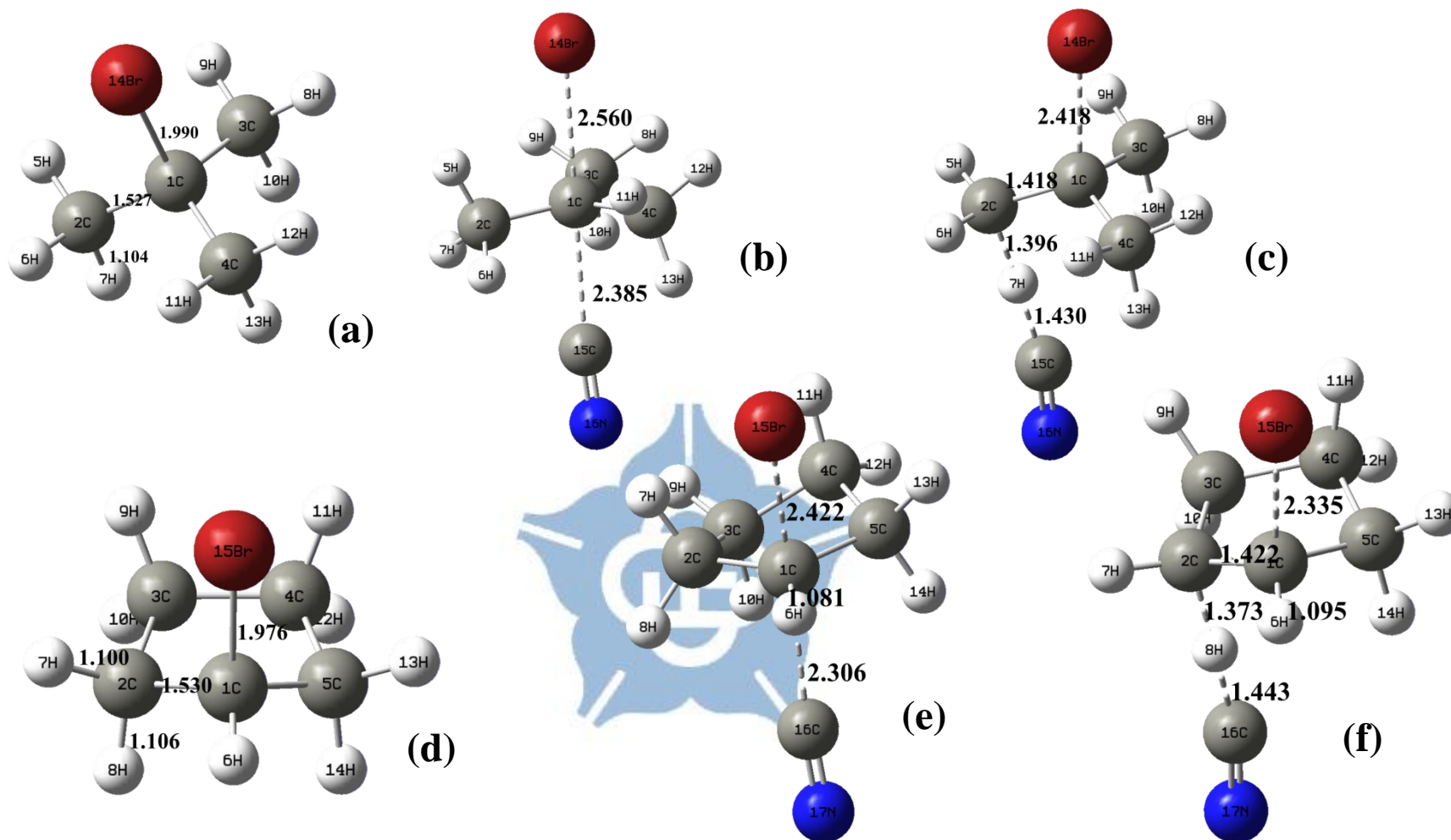


**Figure 10.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_6H_{13}Cl$  (1-Chlorohexane) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_6H_{13}Cl$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS (d)  $S_N2$  product hexanethiol (e)  $E2$  product 1-hexene.

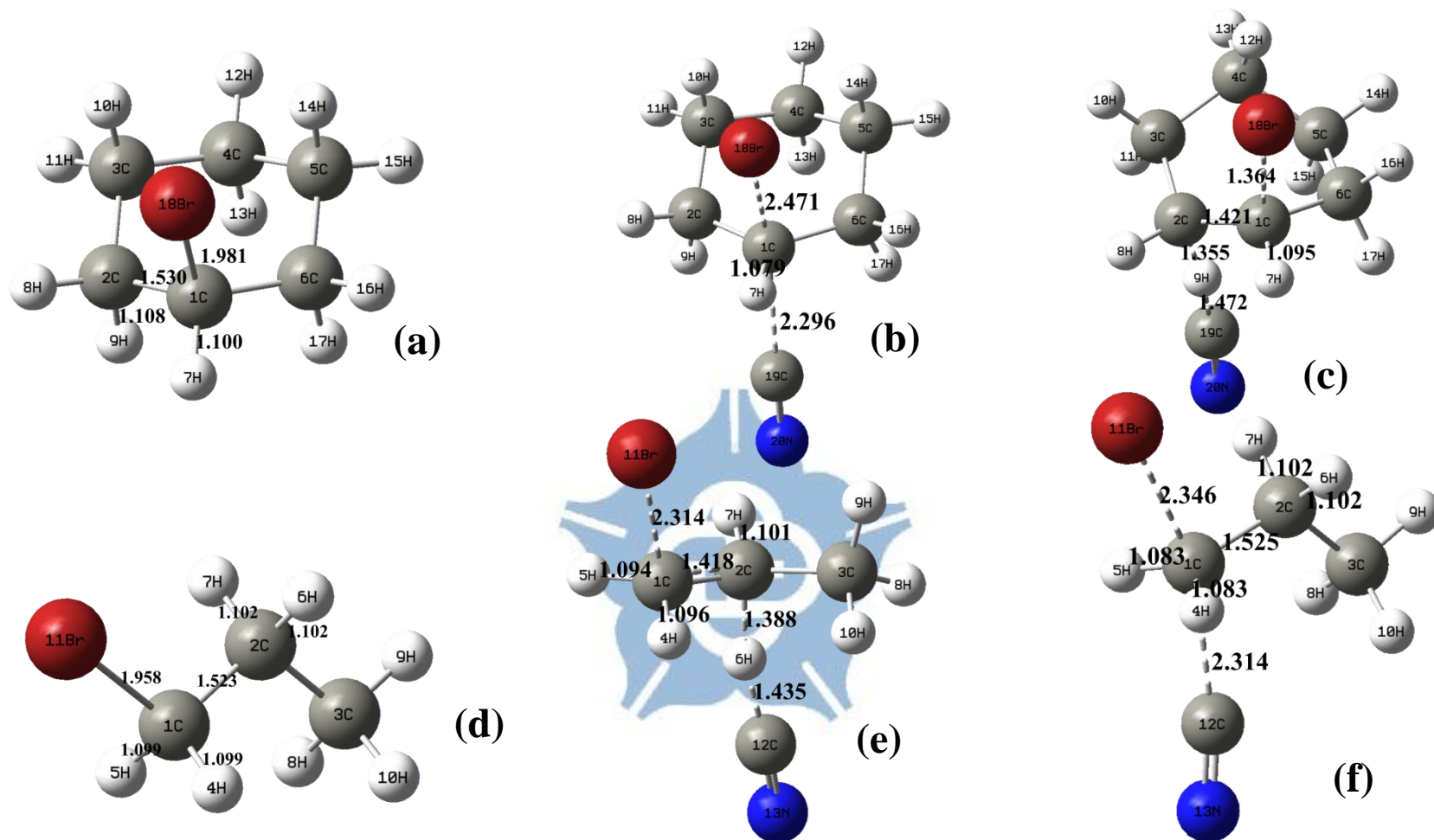


**Figure 11** . Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_2H_5Br$  (Bromoethane) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å .(a)  $C_2H_5Br$  Reactant (b) $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_3H_7Br$  (2-Bromopropane) +  $CN^-$ (d)  $C_3H_7Br$  Reactant (e) $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS .

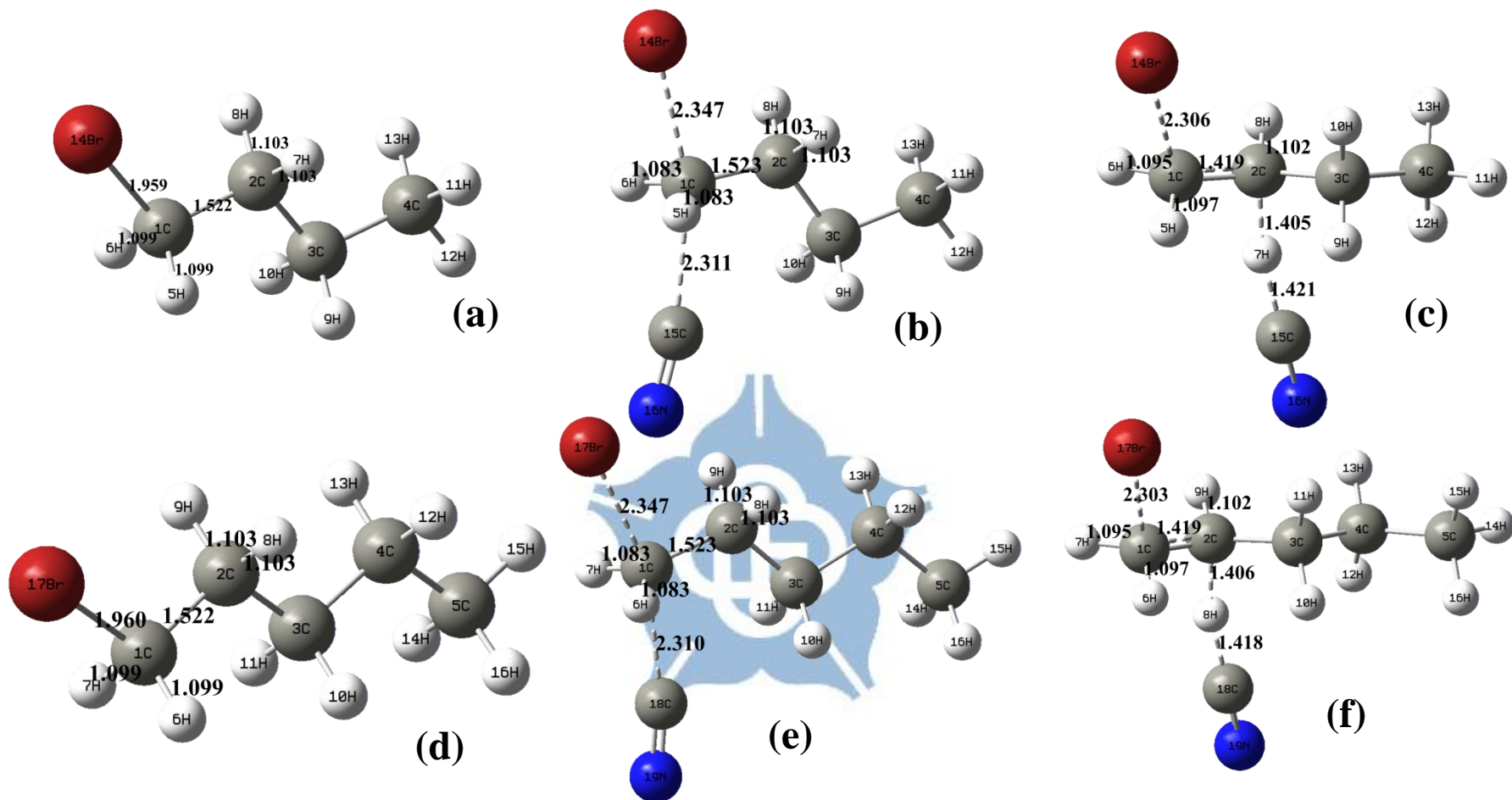




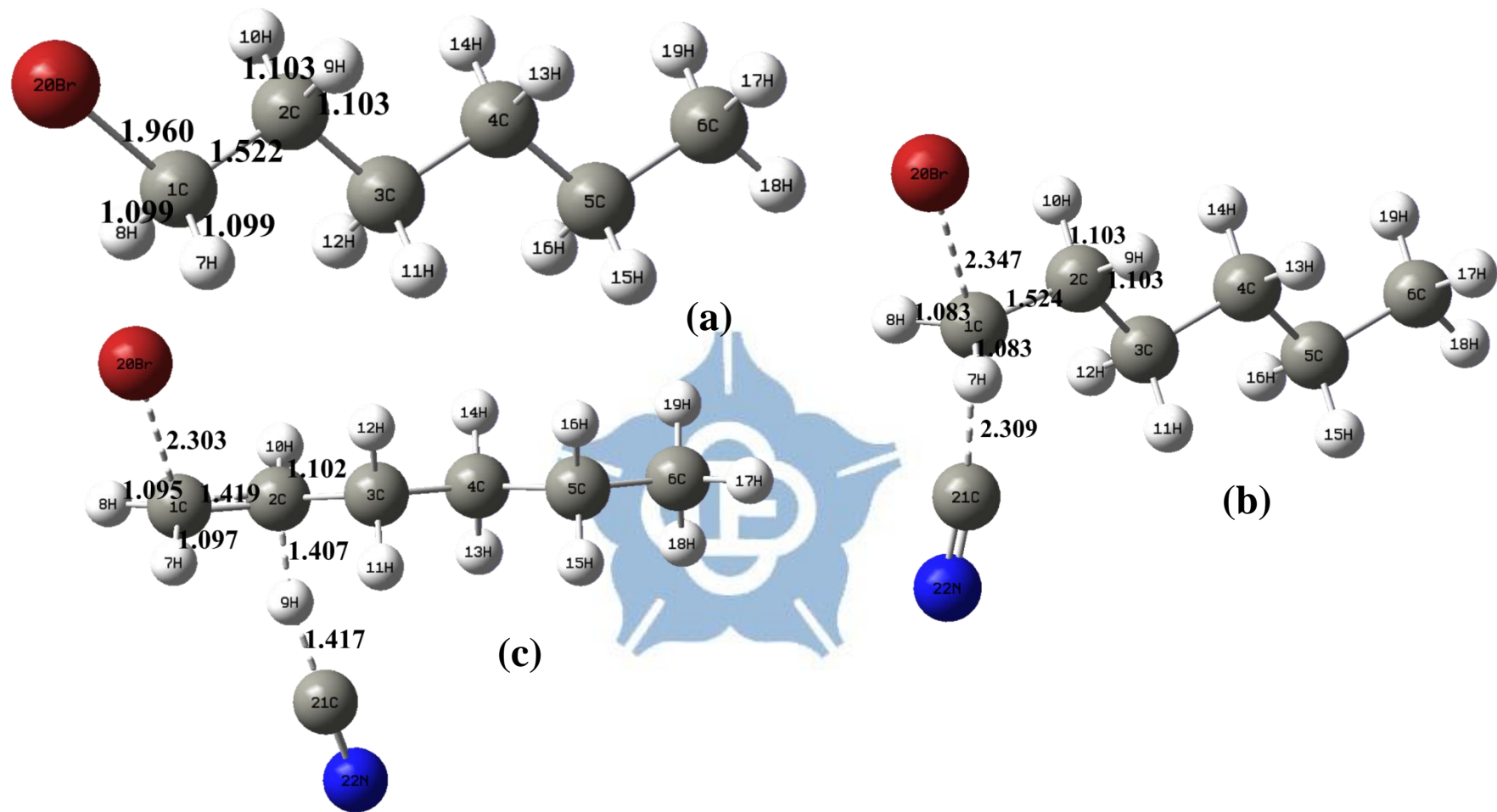
**Figure 12.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_4H_9Br$  (Tert-butyl Bromide) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å . (a)  $C_4H_9Br$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_5H_9Br$  (Bromocyclopentane) +  $CN^-$  (d)  $C_5H_9Br$  Reactant (e)  $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS .



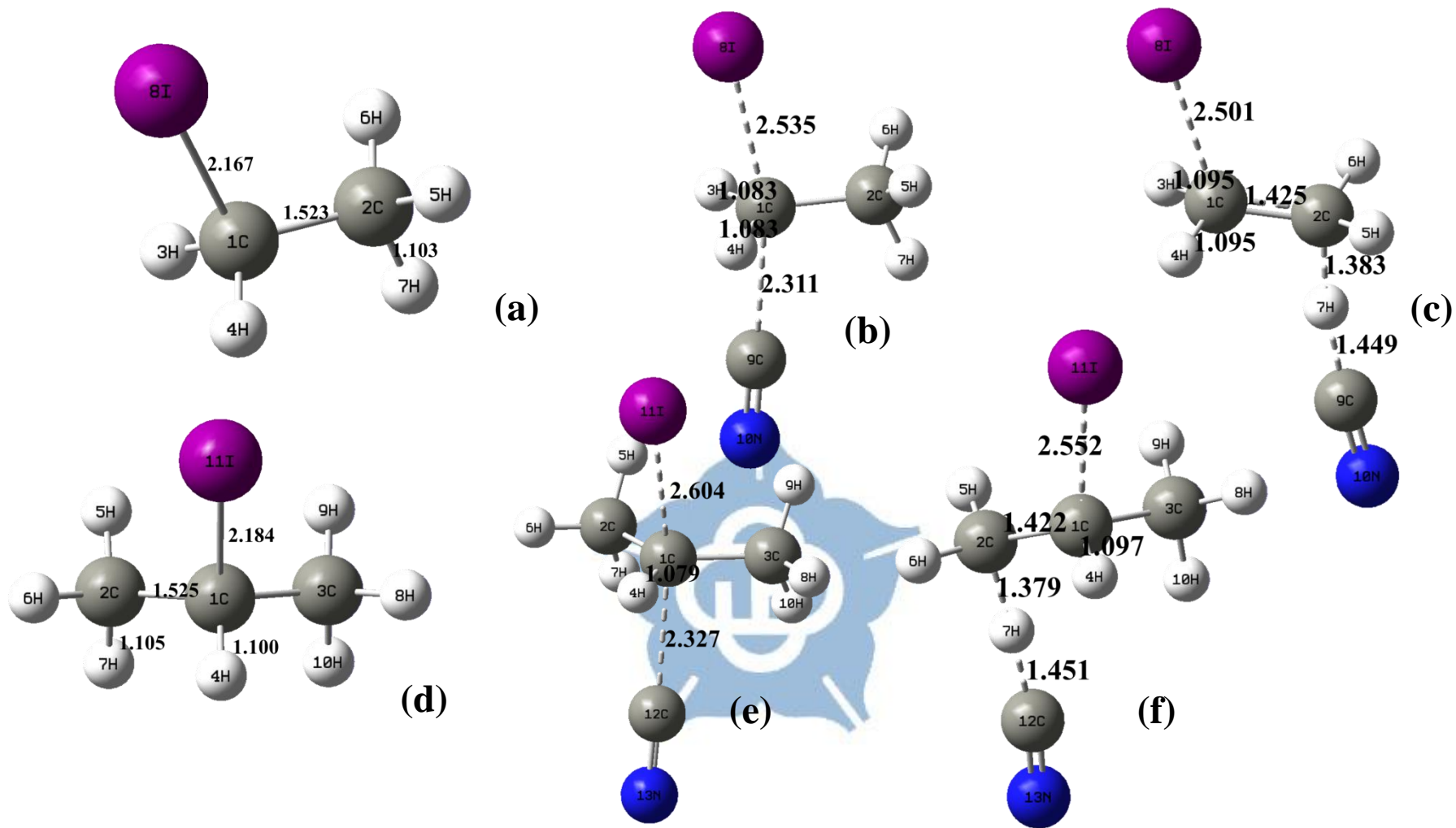
**Figure 13.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_6H_{11}Br$  (Bromocyclohexane) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_6H_{11}Br$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_3H_7Br$  (1-Bromopropane) +  $CN^-$  (d)  $C_3H_7Br$  Reactant (e)  $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS.



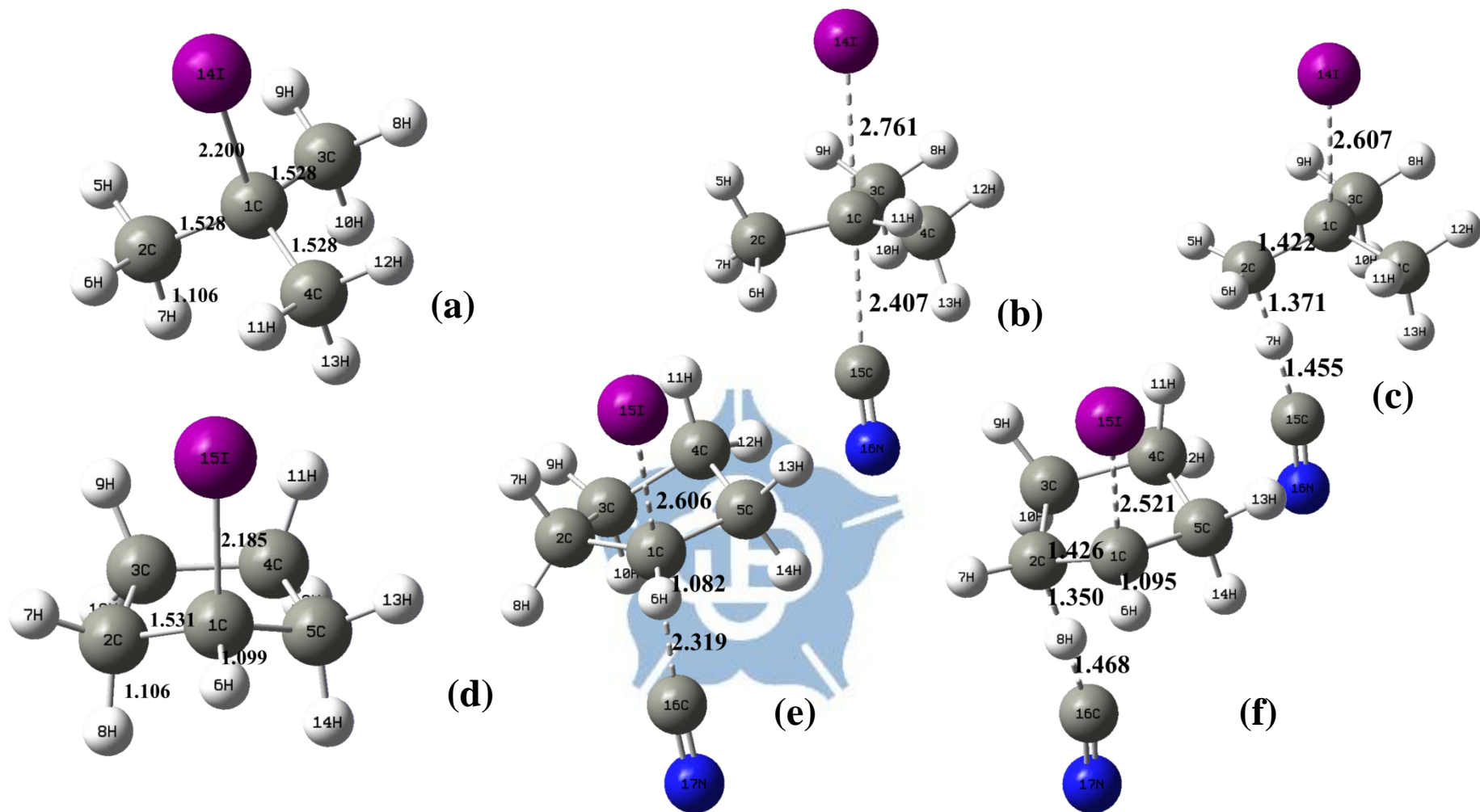
**Figure 14.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_4H_9Br$  (1-Bromobutane) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_4H_9Br$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_5H_{11}Br$  (1-Bromopentane) +  $CN^-$  (d)  $C_5H_{11}Br$  Reactant (e)  $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS.



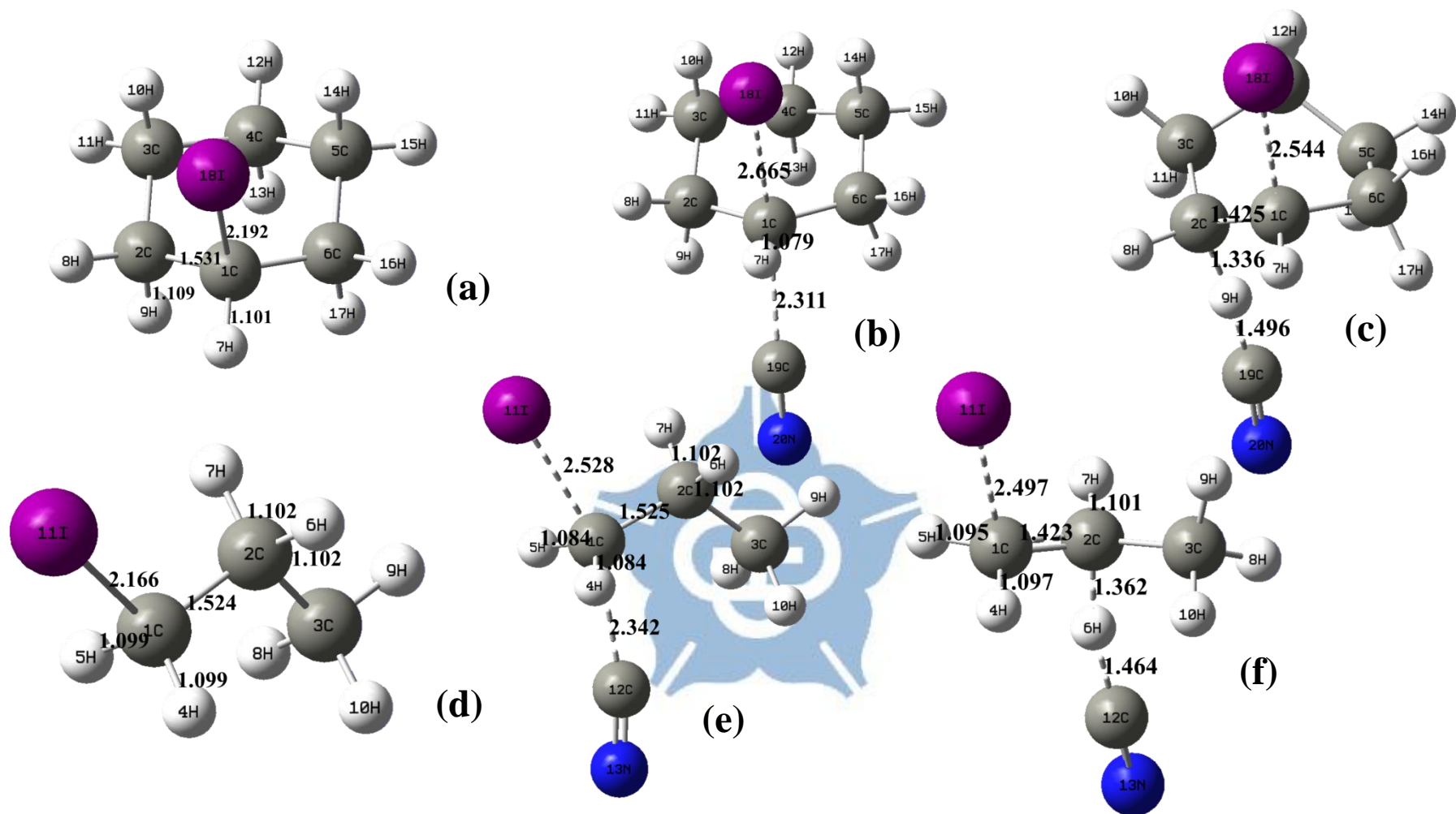
**Figure 15.** Calculated structures of the gas-phase S<sub>N</sub>2 and E2 reactions of C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br (1-Bromohexane) + CN<sup>-</sup> at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a) C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br Reactant (b) S<sub>N</sub>2 TS (c) E2 TS.



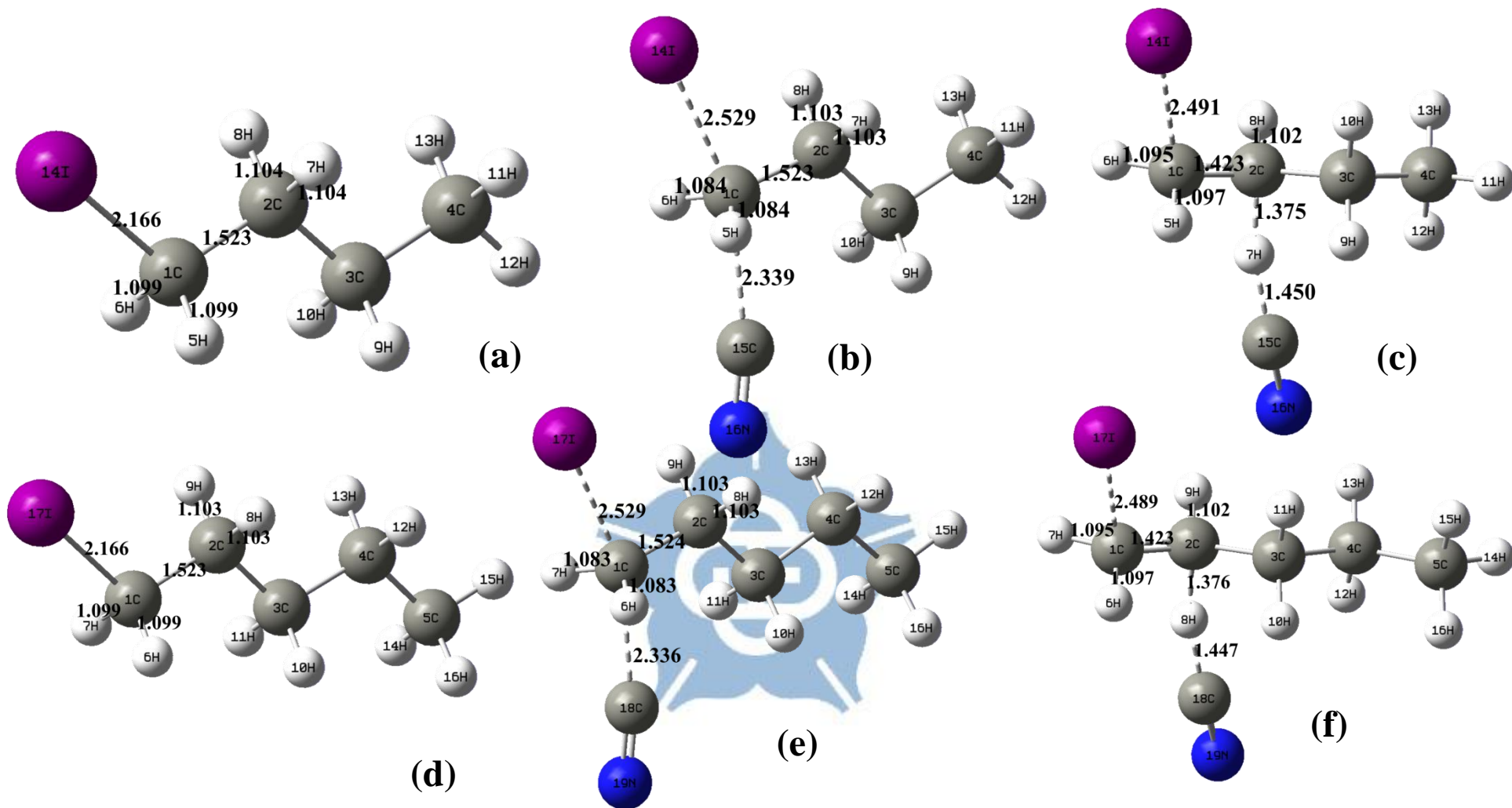
**Figure 16.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_2H_5I$  (Iodoethane) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. **(a)**  $C_2H_5I$  Reactant **(b)**  $S_N2$  TS **(c)**  $E2$  TS; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_3H_7I$  (2-Iodopropane) +  $CN^-$  **(d)**  $C_3H_7I$  Reactant **(e)**  $S_N2$  TS **(f)**  $E2$  TS



**Figure 17.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_4H_9I$  (Tert-butyl Iodide) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_4H_9I$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_5H_9I$  (Iodocyclopentane) +  $CN^-$  (d)  $C_5H_9I$  Reactant (e)  $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS.

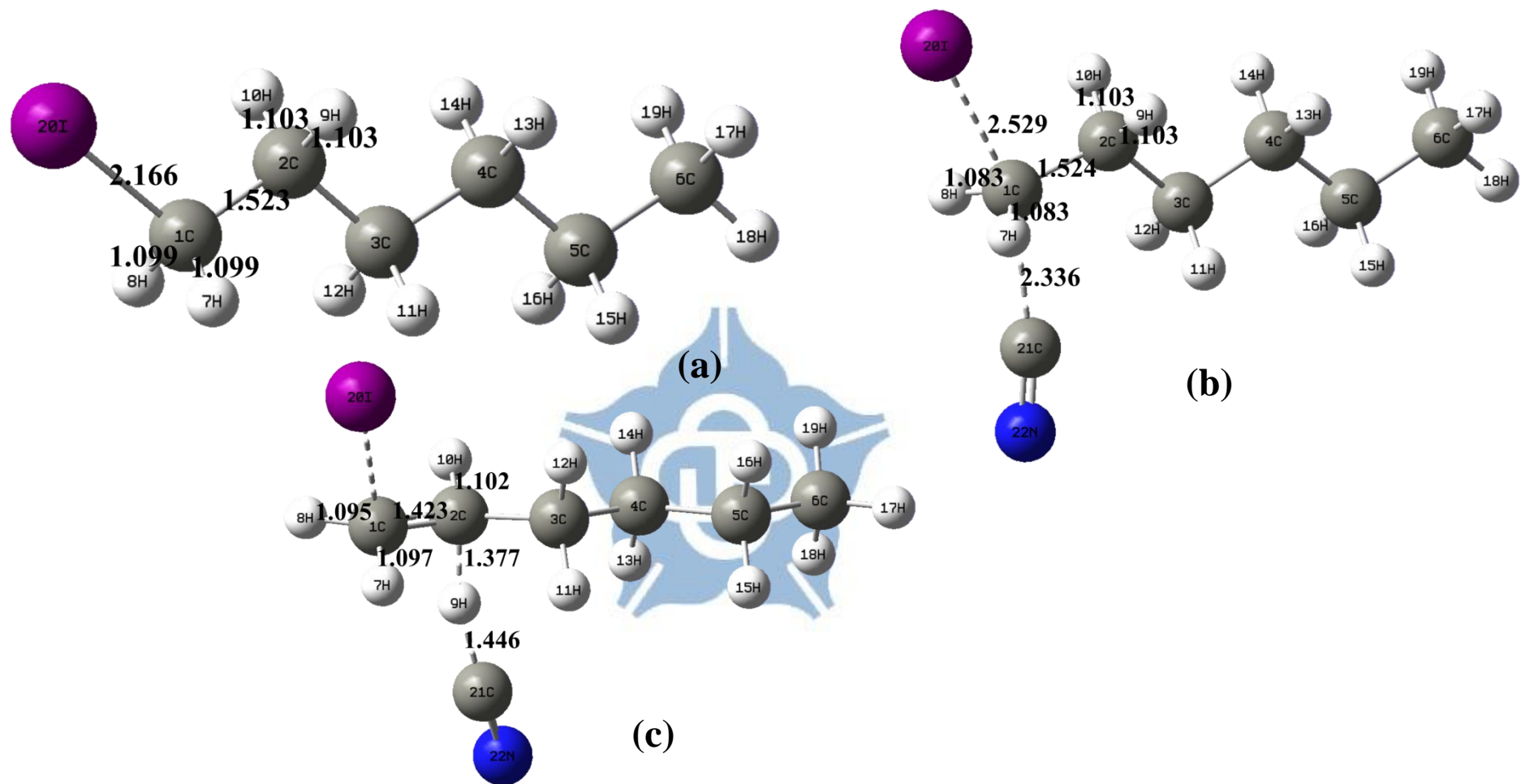


**Figure 18.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_6H_{11}I$  (Iodocyclohexane) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_6H_{11}I$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_3H_7I$  (1-Iodopropane) +  $CN^-$  (d)  $C_3H_7I$  Reactant (e)  $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS.

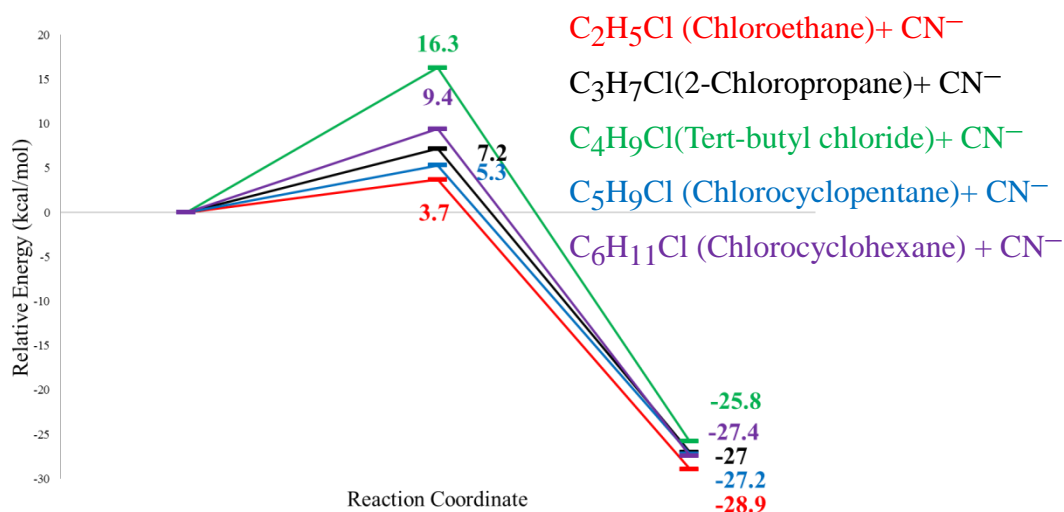


**Figure 19.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_4H_9I$  (1-Iodobutane) +  $CN^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $C_4H_9I$  Reactant (b)  $S_N2$  TS (c)  $E2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_5H_{11}I$  (1-Iodopentane) +  $CN^-$  (d)  $C_5H_{11}I$  Reactant (e)  $S_N2$  TS (f)  $E2$  TS.

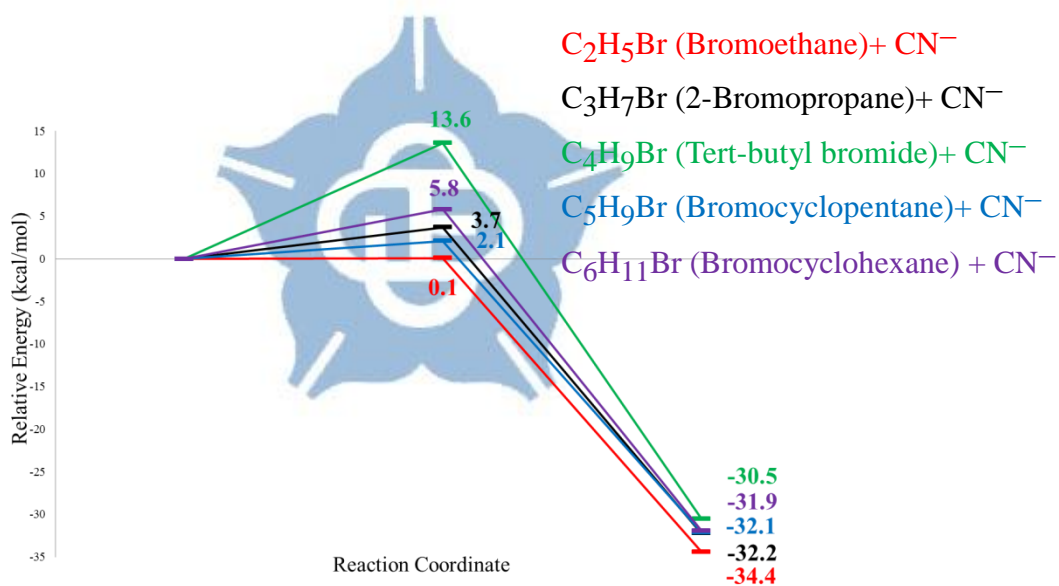




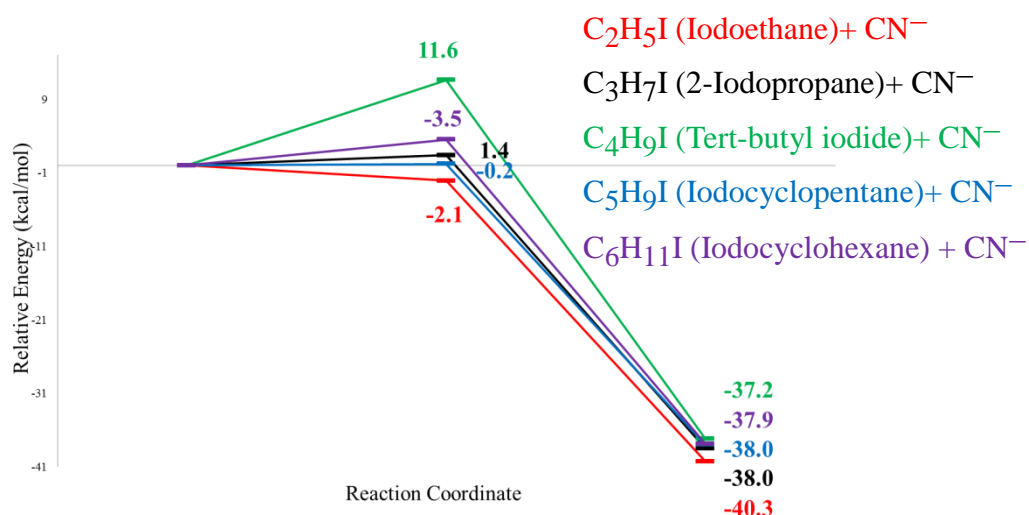
**Figure 20.** Calculated structures of the gas-phase S<sub>N</sub>2 and E2 reactions of C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I (1-Iodohexane) + CN<sup>-</sup> at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å . **(a)** C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I Reactant **(b)**S<sub>N</sub>2 TS **(c)** E2 TS.



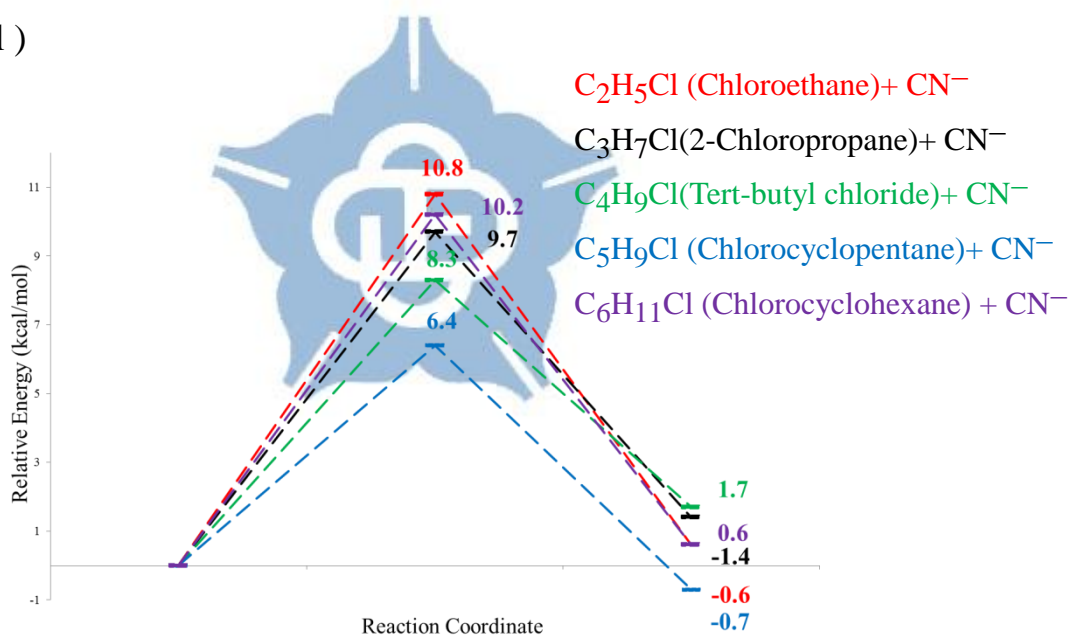
**Figure 21.** RCl + CN<sup>-</sup>的 S<sub>N</sub>2 反應能量及能障 (包含單點能量(ZPE))趨勢圖，計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位: kcal/mol)



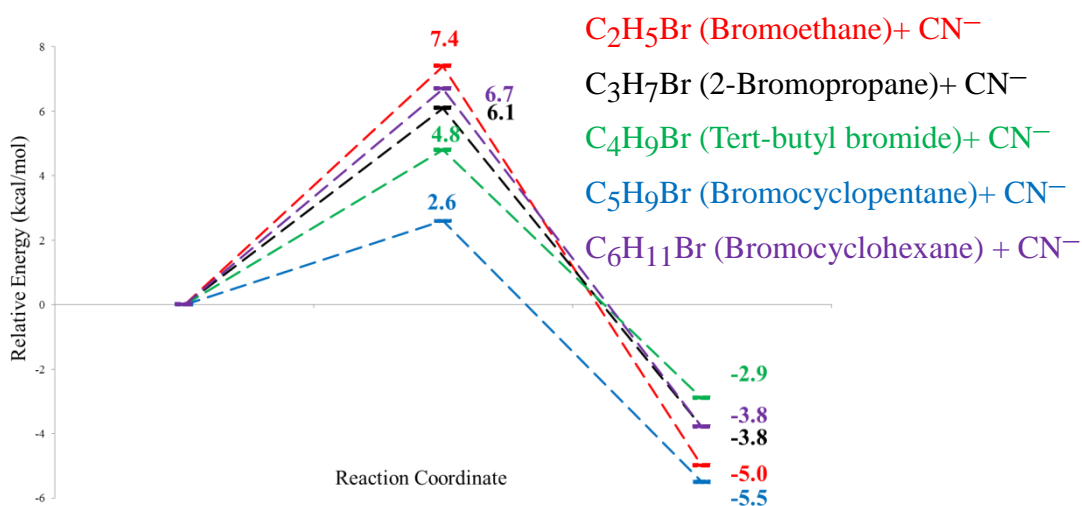
**Figure 22.** RBr + CN<sup>-</sup>的 S<sub>N</sub>2 反應能量及能障 (包含單點能量(ZPE))趨勢圖，計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位: kcal/mol)



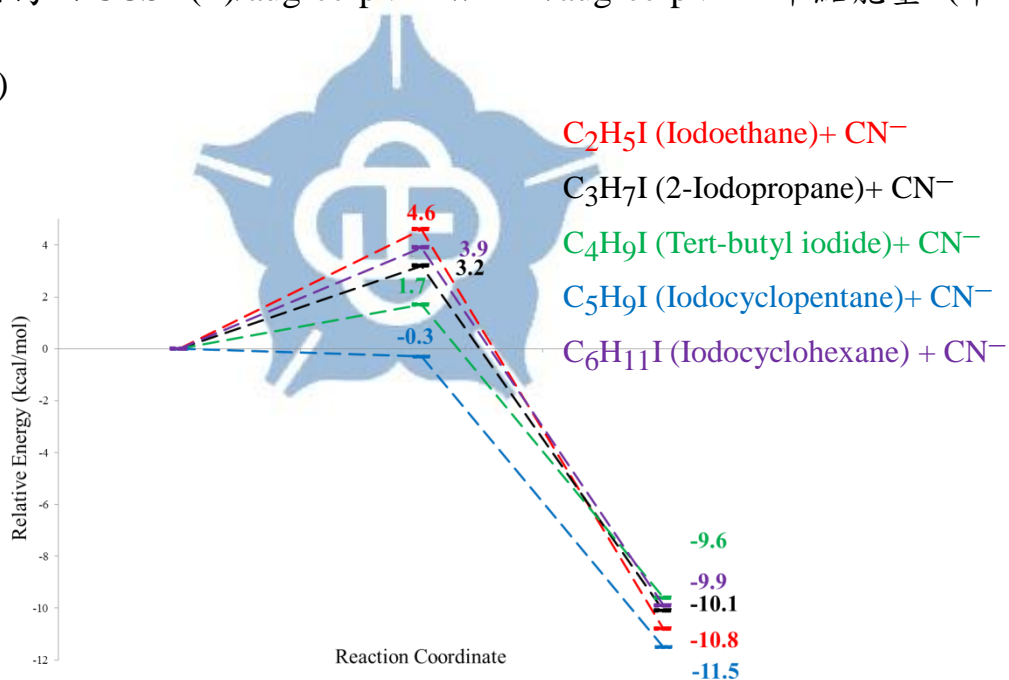
**Figure 23.** RI + CN<sup>-</sup>的 S<sub>N</sub>2 反應能量及能障能量(包含單點能量(ZPE))趨勢圖。計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位: kcal/mol )



**Figure 24.** RCl + CN<sup>-</sup>的 E2 反應能量及能障能量(包含單點能量(ZPE))趨勢圖。計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位: kcal/mol )



**Figure 25.** RBr +  $CN^-$  的 E2 反應能量及能障能量(包含單點能量(ZPE))趨勢圖。計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位: kcal/mol)



**Figure 26.** RI +  $CN^-$  的 E2 反應能量及能障能量(包含單點能量(ZPE))趨勢圖。計算方法為以 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 單點能量。(單位: kcal/mol)

**Table 7.** RCl + CN<sup>-</sup>的 S<sub>N</sub>2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

MP2/apdz	S <sub>N</sub> 2						KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl (Chloroethane)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.26	0.76	0.82	1.16	0.80	0.98
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl (2-Chloropropane)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.16	0.84	0.90	1.09	0.86	1.01
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl(1-Chloropropane)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.27	0.74	0.87	1.02	0.83	0.97
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl (Tert-butyl chloride)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.13	0.86	0.99	0.94	0.92	1.00
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl (1-Chlorobutane)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.23	0.84	0.98	1.02	0.84	1.06
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Cl (Chlorocyclopentane)+ CN <sup>-</sup>	1.02	1.13	0.90	0.88	1.18	0.86	1.05
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl (1-Chloropentane)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.24	0.86	0.93	1.08	0.85	1.09
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl (Chlorocyclohexane) + CN <sup>-</sup>	1.02	1.12	0.84	0.94	1.10	0.81	0.96
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl (1- Chlorohexane) + CN <sup>-</sup>	1.03	1.22	0.90	0.96	1.08	0.87	1.13

**Table 8.** RBr + CN<sup>-</sup>的 S<sub>N</sub>2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

MP2/apdz	S <sub>N</sub> 2						KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br (Bromoethane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.26	0.73	0.89	1.04	0.79	0.94
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br(2-Bromopropane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.17	0.79	1.02	0.95	0.82	0.94
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br(1-Bromopropane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.28	0.74	0.86	1.02	0.84	0.96
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br(Tert-butyl bromide)+ CN <sup>-</sup>	1.02	1.13	0.78	1.14	0.82	0.84	0.90
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br(1-Bromobutane)+ CN <sup>-</sup>	1.02	1.24	0.84	0.89	1.10	0.85	1.05
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Br (Bromocyclopentane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.13	0.91	1.05	1.00	0.86	1.04
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br (1-Bromopentane)+ CN <sup>-</sup>	1.02	1.24	0.86	0.92	1.08	0.87	1.08
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br(Bromocyclohexane) + CN <sup>-</sup>	1.01	1.12	0.85	1.04	1.00	0.81	0.96
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br (1- Bromohexane) + CN <sup>-</sup>	1.02	1.22	0.91	0.95	1.08	0.88	1.12

**Table 9.** RI + CN<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

MP2/apdz	S <sub>N</sub> 2						KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I (Iodoethane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.26	0.73	0.88	1.04	0.79	0.92
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I (2-Iodopropane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.17	0.79	1.01	0.97	0.81	0.93
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I(1-Iodopropane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.28	0.67	0.86	0.97	0.81	0.87
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I (Tert-butyl ioides)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.13	0.78	1.14	0.83	0.82	0.89
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I (1-Iodobutane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.24	0.75	0.90	1.03	0.80	0.93
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> I (Iodocyclopentane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.13	0.90	1.03	1.03	0.85	1.02
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> I (1-Iodopentane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.24	0.75	0.92	1.01	0.81	0.94
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> I (Iodocyclohexane) + CN <sup>-</sup>	1.01	1.12	0.84	1.00	1.05	0.80	0.95
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> I (1- Iodoheptane) + CN <sup>-</sup>	1.01	1.21	0.77	0.93	1.03	0.81	0.95

**Table 10.** RCl + CN<sup>-</sup> 的 E2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

MP2/apdz	E2						KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl (Chloroethane)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.19	7.40	1.23	0.80	7.50	9.10
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl (2-Chloropropane)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.15	7.63	1.28	0.75	7.94	9.08
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl(1-Chloropropane)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.25	7.40	0.85	1.09	7.94	9.52
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl (Tert-butyl chloride)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.14	7.47	1.33	0.67	8.33	8.81
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl (1-Chlorobutane)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.23	7.90	0.93	1.05	8.10	10.00
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Cl (Chlorocyclopentane)+ CN <sup>-</sup>	1.02	1.13	7.40	1.09	0.82	8.21	8.59
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl (1-Chloropentane)+ CN <sup>-</sup>	1.03	1.24	8.08	0.89	1.10	8.25	10.28
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl (Chlorocyclohexane) + CN <sup>-</sup>	1.02	1.12	6.60	1.14	0.77	7.53	7.55
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl (1- Chlorohexane) + CN <sup>-</sup>	1.03	1.22	8.46	0.97	1.04	8.41	10.58



**Table 11.** RBr + CN<sup>-</sup> 的 E2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

MP2/apdz	E2						KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br (Bromoethane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.19	6.42	1.23	0.73	7.11	7.75
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br(2-Bromopropane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.15	6.91	1.24	0.75	7.49	8.08
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br(1-Bromopropane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.25	7.17	0.85	1.06	7.91	9.12
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br(Tert-butyl bromide)+ CN <sup>-</sup>	1.02	1.14	6.64	1.28	0.68	7.68	7.67
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br(1-Bromobutane)+ CN <sup>-</sup>	1.02	1.23	7.71	0.91	1.04	8.12	9.62
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Br (Bromocyclopentane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.13	7.21	1.07	0.84	8.06	8.22
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br (1-Bromopentane)+ CN <sup>-</sup>	1.02	1.24	7.90	0.88	1.09	8.27	9.92
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br (Bromocyclohexane) + CN <sup>-</sup>	1.01	1.11	6.41	1.08	0.80	7.41	7.23
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br (1- Bromohexane) + CN <sup>-</sup>	1.02	1.22	8.28	0.98	1.00	8.43	10.22

**Table 12.** RI + CN<sup>-</sup> 的 E2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻。並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

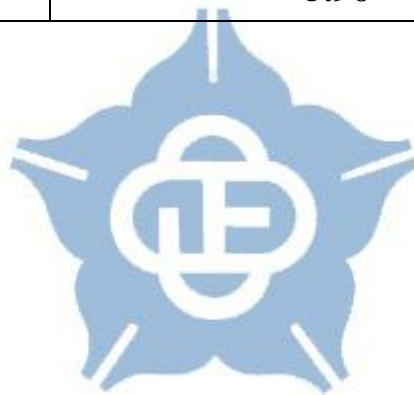
MP2/apdz	E2						KIE <sup>TST</sup>	KIE <sup>TST</sup>
	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I (Iodoethane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.18	6.56	1.20	0.76	7.20	7.82	0.89±0.02
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I (2-Iodopropane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.15	6.63	1.13	0.79	7.40	7.69	-
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I(1-Iodopropane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.25	5.85	0.84	0.96	7.29	7.38	-
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I(Tert-butyl iodide)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.13	6.38	1.23	0.69	7.54	7.29	-
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I (1-Iodobutane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.22	6.71	0.88	0.99	7.67	8.29	-
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> I (Iodocyclopentane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.12	6.89	1.05	0.83	7.91	7.78	-
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> I (1-Iodopentane)+ CN <sup>-</sup>	1.01	1.24	6.72	0.87	1.00	7.74	8.37	-
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> I (Iodocyclohexane) + CN <sup>-</sup>	1.01	1.11	6.09	1.15	0.73	7.28	6.80	-
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> I (1- Iodoheptane) + CN <sup>-</sup>	1.01	1.21	6.86	0.93	0.95	7.75	8.39	-

**Table 13.** RX + CN<sup>-</sup> 系統的 S<sub>N</sub>2 及 E2 反應的速率常數(單位: cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)

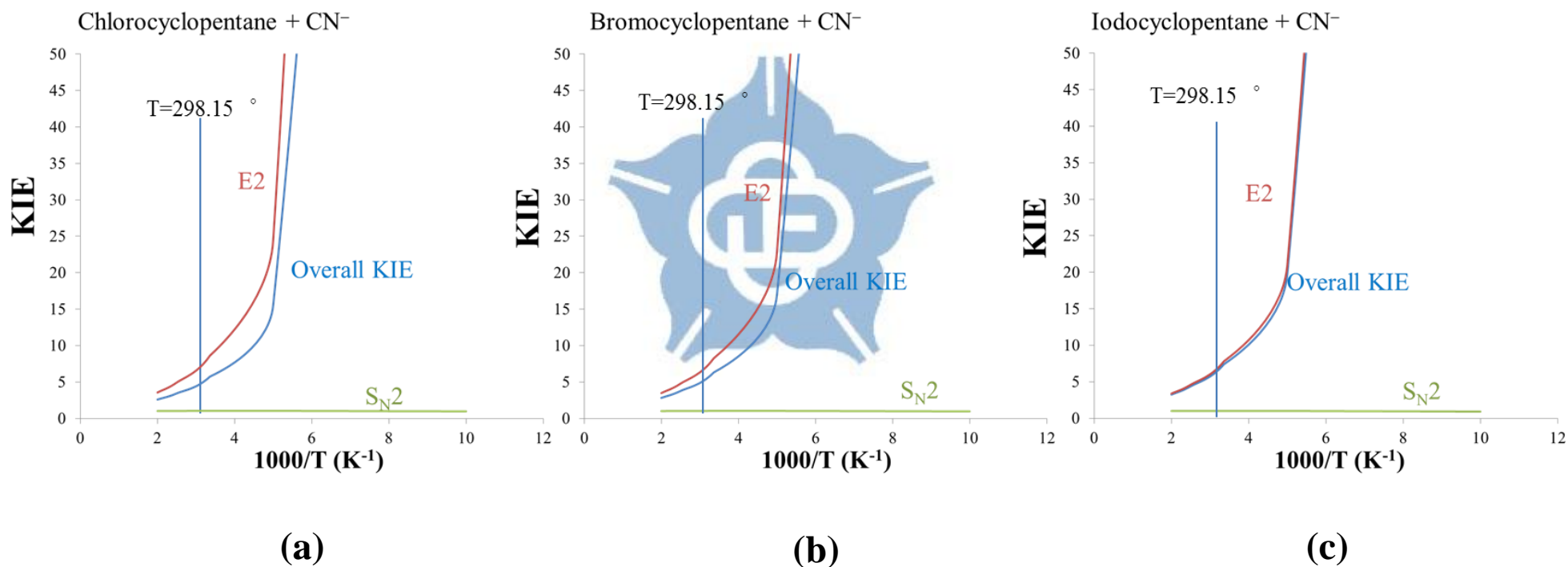
	<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>X + CN<sup>-</sup></b> (n-ethyl halides)		<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>X + CN<sup>-</sup></b> (iso-propyl halides)		<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>X + CN<sup>-</sup></b> (n-propyl halides)		<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>X + CN<sup>-</sup></b> (tert-butyl halides)		<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>X + CN<sup>-</sup></b> (n-butyl halides)	
	S <sub>N</sub> 2	E2	S <sub>N</sub> 2	E2	S <sub>N</sub> 2	E2	S <sub>N</sub> 2	E2	S <sub>N</sub> 2	E2
<b>X= Cl</b>	5.6×10 <sup>-16</sup>	6.7×10 <sup>-21</sup>	1.9×10 <sup>-18</sup>	6.7×10 <sup>-20</sup>	1.1×10 <sup>-17</sup>	3.3×10 <sup>-19</sup>	4.4×10 <sup>-25</sup>	6.7×10 <sup>-19</sup>	3.0×10 <sup>-17</sup>	3.2×10 <sup>-19</sup>
<b>X= Br</b>	2.4×10 <sup>-13</sup>	2.6×10 <sup>-18</sup>	6.1×10 <sup>-16</sup>	2.9×10 <sup>-17</sup>	2.9×10 <sup>-15</sup>	8.1×10 <sup>-16</sup>	5.5×10 <sup>-23</sup>	2.7×10 <sup>-16</sup>	8.2×10 <sup>-15</sup>	2.5×10 <sup>-16</sup>
<b>X= I</b>	1.1×10 <sup>-11</sup>	2.3×10 <sup>-16</sup>	3.4×10 <sup>-14</sup>	3.9×10 <sup>-15</sup>	4.6×10 <sup>-14</sup>	2.9×10 <sup>-14</sup>	1.8×10 <sup>-21</sup>	5.9×10 <sup>-14</sup>	1.1×10 <sup>-13</sup>	2.5×10 <sup>-14</sup>
	<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>X + CN<sup>-</sup></b> (cyclopentyl halides)		<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>X + CN<sup>-</sup></b> (n-pentyl halides)		<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>X + CN<sup>-</sup></b> (cyclohexyl halides)		<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>X + CN<sup>-</sup></b> (n-hexyl halides)			
	S <sub>N</sub> 2	E2	S <sub>N</sub> 2	E2	S <sub>N</sub> 2	E2	S <sub>N</sub> 2	E2		
<b>X= Cl</b>	8.0×10 <sup>-18</sup>	1.3×10 <sup>-17</sup>	3.9×10 <sup>-17</sup>	6.4×10 <sup>-19</sup>	2.0×10 <sup>-20</sup>	5.2×10 <sup>-20</sup>	5.4×10 <sup>-17</sup>	1.0×10 <sup>-18</sup>		
<b>X= Br</b>	2.5×10 <sup>-15</sup>	6.8×10 <sup>-15</sup>	1.2×10 <sup>-14</sup>	4.8×10 <sup>-16</sup>	9.1×10 <sup>-18</sup>	2.4×10 <sup>-17</sup>	1.5×10 <sup>-14</sup>	7.4×10 <sup>-16</sup>		
<b>X= I</b>	7.7×10 <sup>-14</sup>	1.2×10 <sup>-12</sup>	1.3×10 <sup>-13</sup>	4.4×10 <sup>-14</sup>	5.0×10 <sup>-16</sup>	3.0×10 <sup>-15</sup>	1.6×10 <sup>-13</sup>	2.6×10 <sup>-10</sup>		

**Table 14.** 預測  $C_5H_9X$ (cyclopentyl halides)+  $CN^-$ 及  $C_6H_{11}X$  (cyclohexyl halides) +  $CN^-$ 實驗 KIE 值

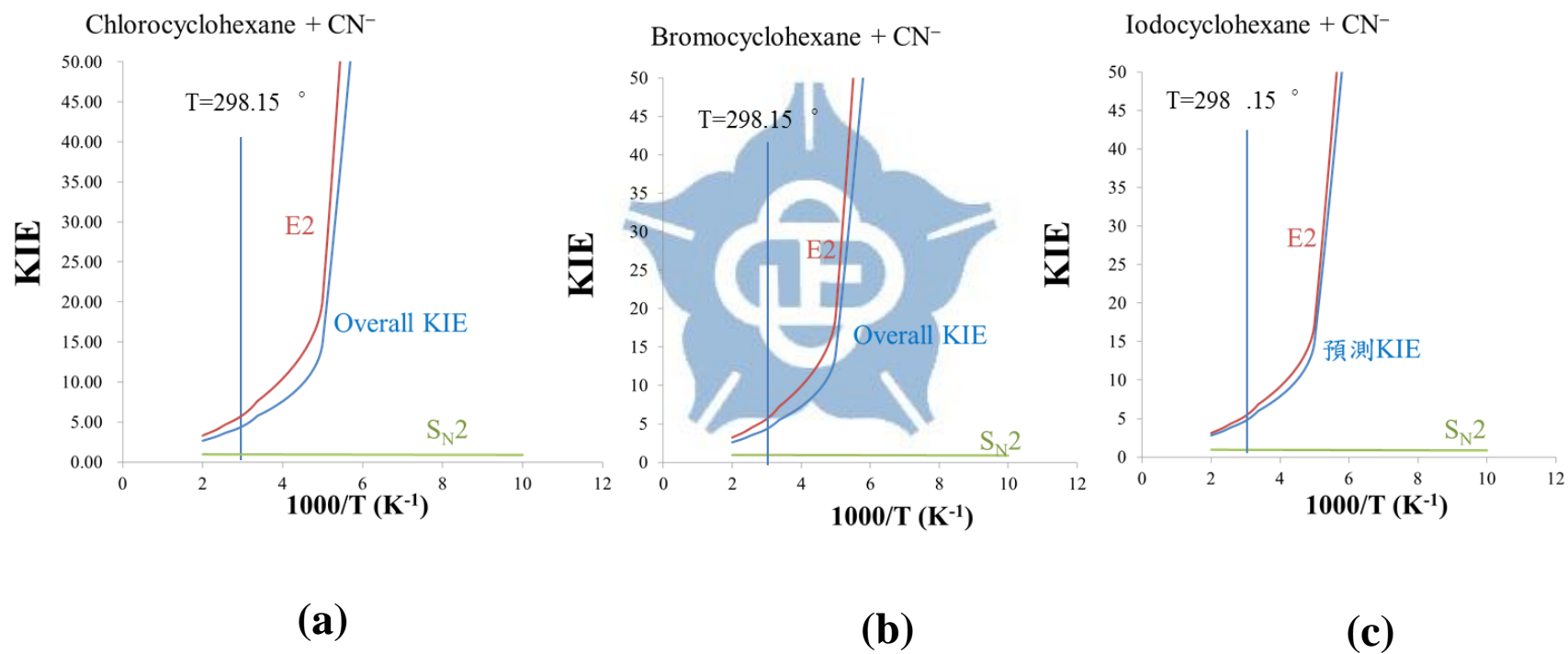
預測 KIEs	$C_5H_9X$ (cyclopentyl halides ) + $CN^-$	$C_6H_{11}X$ (cyclohexyl halides) + $CN^-$
X= Cl	5.72	5.72
X= Br	7.02	5.51
X= I	7.37	5.96



**Figure 27.** 以 TST 理論所預測的  $C_5H_9X$ (Cyclopentyl halides) +  $CN^-$ 反應之 deuterium KIEs 與溫度的關係的  $S_N2$ 、 $E2$  與預測實驗的 KIEs 對時間做圖 (a) Chlorocyclopentane +  $CN^-$ (b) Bromocyclopentane +  $CN^-$ (c) Iodocyclopentane +  $CN^-$



**Figure 28.** 以 TST 理論所預測的  $C_6H_{11}X$ (Cyclohexyl halides) +  $CN^-$ 反應之 deuterium KIEs 與溫度的關係的  $S_N2$ 、 $E2$  與預測實驗的 KIEs 對時間做圖(a) Chlorocyclohexane +  $CN^-$  (b) Bromocyclohexane +  $CN^-$  (c) Iodocyclohexane +  $CN^-$



### 第三章 Comparison on the gas-phase $S_N2$ reaction energetics and kinetic isotope effects of cyclic and noncyclic alkyl halides

#### 3.1 摘要

本章中我們以理論計算探討在氣態下  $RX + X^-$  ( $R$ =ethyl ( $C_2H_5$ ), isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ );  $X=Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ ) 系統的  $S_N2$  反應(bimolecular nucleophilic substitution)的反應能障、並以過渡態理論 TST 求得反應速率常數及同位素效應(KIEs)。

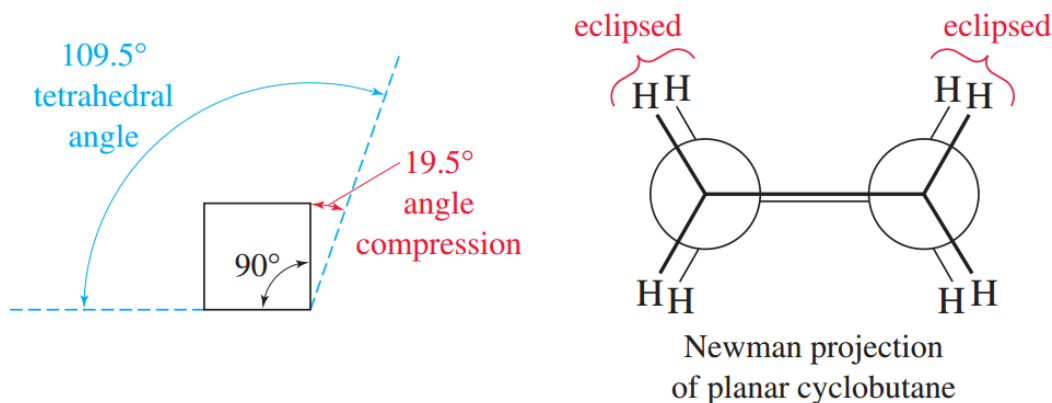
本章主要進行 identity exchange 反應的研究，在相同的反應能量下探討環鹵烷與非環鹵烷分子反應的 TS 結構差異，反應能障及 KIEs 的變化。環鹵烷系統包括環己烷與環戊烷，環戊烷的環張力大於環己烷但在  $S_N2$  反應中，環己烷的反應性較環戊烷的反應性高，並無因環張力的影響而導致反應性下降。環鹵烷與非環鹵烷在 KIEs 均呈現些許的 normal 效應，但環鹵烷的 KIEs 高一些，其主要的的原因來自高頻率的貢獻所導致。

### 3.2 前言

在有機化學中，雙分子親核取代反應( $S_N2$ )為常見的反應路徑<sup>1-8</sup>，當反應物碳鏈愈短且無碳鏈分支時，反應路徑愈容易進行 $S_N2$ 反應<sup>9</sup>。此反應路徑為 nucleophile (Nu-)攻擊  $C_\alpha$ ，並脫去  $C_\alpha$  碳上的離去基 (leaving group，通常為鹵素原子)，並形成  $C_\alpha$ -Nu 鍵結。在反應過程中，反應物軌域則由  $sp^3$  混成轉變為過渡態的  $sp^2$  混成構型，並形成反轉產物，而在反轉的過程中，構型的變化導致在進行  $S_N2$  反應會受反應物的立體障礙大小影響。因此通常鹵烷分子愈小愈無碳鏈分支時，立體障礙愈小， $S_N2$  的反應性愈高。

在環丁烷結構下環內角為 90 度<sup>12</sup>，但 tetrahedral angle 角度應為 109.5 度此時會使碳原子間的鍵結軌域有最好的鍵結，，所以使得碳原子間的鍵結軌域無法達到最佳的重疊使結構形成角張力 (angle strain)。除了有角張力外 Figure 1 所呈現的 Newman projection 顯示環丁烷具有四個 eclipsed 構型，這些構型造成環丁烷具有扭力 (torsional strain)。扭力及環張力統稱環烷類的環張力 (ring strain)。





**Figure 1.** The ring strain of a planar cyclobutane . <sup>12</sup>

過去的文獻中也提到 <sup>13</sup>，在取代反應 (displacement reactions) 下以 I<sup>-</sup> 做 nucleophile。當反應物為 chlorocyclopropane 和 chlorocyclobutane 時，此兩反應物相較於相同碳數的直碳鏈進行反應性較小，但在 chlorocyclohexane 相較於直碳鏈容易進行取代反應，顯示環張力愈大降低取代反應性。在 Paul R. Rablen<sup>14</sup> 等人以 G4 理論方法計算不同的結構下 Cl 取代並以 CN<sup>-</sup> 作親核基進行 S<sub>N</sub>2 與 E2 反應，並指出在環丙烷與環丁烷的 S<sub>N</sub>2 和 E2 反應與相同碳數的直碳鏈相比會使反應性下降。環戊烷的 S<sub>N</sub>2 反應和 E2 反應與相同碳數的直碳鏈相比反應性則會上升。

在許多同位素效應研究中 <sup>15-21</sup>，當反應途徑進行 S<sub>N</sub>2 反應時，KIEs 通常呈現些許 inverse 效應 (KIEs ≈ 0.7~1.0) <sup>22-25</sup>。本實驗室過去的研究顯示 <sup>20</sup> 此乃由於 high frequency mode 的 C-H stretches 從反應物到過渡態增加 100-200 cm<sup>-1</sup>，當置換成 Deuterium 時，high frequency mode 的 C-H stretches 從反應物到過渡態增加頻率低於未

取代前。但在文獻上並未發現有關於環鹵烷的 KIE 探討。小分子進行  $S_N2$  反應路徑在實驗與理論上在反應能障及 KIEs 的討論已有相當數量的研究，但環張力對於  $S_N2$  的研究仍屬少量<sup>10-11 14</sup>。

因此在本章節中我們將研究不同大小的環鹵烷與非環鹵烷的  $S_N2$  KIE 與反應能障的差異性。本章探討  $RX + X^-$  系統 ( $R$ =ethyl ( $C_2H_5$ ), isopropyl ( $C_3H_7$ ), tert-butyl ( $C_4H_9$ ), cyclopentyl ( $C_5H_9$ ), cyclohexyl ( $C_6H_{11}$ ),  $X=Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ ) 的 identity exchange  $S_N2$  反應的反應能障，TS 結構，並以傳統過渡態理論 (transition state theory, TST) 計算其反應速率常數和 deuterium 取代的動力學同位素效應 (kinetic isotope effects, KIEs)。



### 3.3 計算方法

實驗室過去研究的成果顯示 MP2 搭配 aug-cc-pVDZ 所計算出來的結構誤差值最小<sup>26</sup>，因此本篇電子結構計算主要以 MP2<sup>27</sup> 理論搭配類似的基底函數：碳原子、氫原子及氮原子的基底函數為 aug-cc-pVDZ<sup>28</sup>；氧原子為 aug-cc-pV(D+d)Z<sup>29</sup>；碘原子為 aug-cc-pVDZ-pp<sup>30</sup>，這些方法及基底函數來計算反應物、生成物及過渡態結構與振動頻率。高階能量以 MP2/aug-cc-pVDZ 結構計算 CCSD(T)<sup>30</sup>/aug-cc-pVTZ (碳原子、氫原子及氮原子的基底函數為 aug-cc-pVTZ；氧原子為 aug-cc-pV(T+d)Z<sup>31</sup>；碘原子為 aug-cc-pVTZ-pp) 計算單點能量，來估計 S<sub>N</sub>2 路徑的反應能量及反應能障。所使用的計算軟體為 Gaussian 09<sup>32</sup>。

### 3.4 結果與討論

在 Tables 1-3，我們分別列出 RX+X (R = ethyl (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), isopropyl (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), tert-butyl (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), cyclopentyl (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>), cyclohexyl(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), X=Cl、Br、I) 系統的 S<sub>N</sub>2 反應的反應能量及反應能障，由 MP2/aug-cc-pVDZ 與以 MP2/aug-cc-pVDZ 結構計算 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算所求得。以 MP2/aug-cc-pVDZ 方法計算出的結構我們將列於 Figures 2-10 列出 RX + X<sup>-</sup> 系列最佳化結構圖，並於 Tables 4-6 列出詳細的結構鍵角與

鍵能。

### 3.4.1 反應能量、反應能障與速率比較

以下的能量討論我們討論將以 MP2/aug-cc-pVDZ 為結構並以 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 單點能量為主。由 Table 1 可觀察到在  $S_N2$  反應下隨著  $C_\alpha$  上的取代基愈大反應能障愈大。當反應物為 methyl halides (1.9 kcal/mol)、ethyl halides (4.1 kcal/mol)、iso-propyl halides(6.3 kcal/mol)時，可觀察到當  $C_\alpha$  上多加一個甲基取代，反應能障大約上升 2 ~3 kcal/mol。而在反應物為 tert-butyl halides 時，反應能障明顯上升到 16.0 kcal/mol。在非環鹵烷類下當  $C_\alpha$  取代的碳鏈愈大反應愈不容易進行  $S_N2$  反應，符合一般有機化學有的趨勢。若將環鹵烷與類似結構的 iso-propyl halides 相比，在  $C_5H_9Cl$  (Chlorocyclopentane) +  $Cl^-$  的反應下反應能障(4.4kcal/mol)低於  $C_3H_7Cl$  (2-Chloropropane) +  $Cl^-$  反應能障(6.3 kcal/mol)約 1.9 kcal/mol，顯示環戊烷並無因為環張力而造成  $S_N2$  反應性下降；而  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane) +  $Cl^-$  的反應能障(7.8 kcal/mol)卻高於  $C_3H_7Cl$  (2-Chloropropane) +  $Cl^-$  反應能障(6.3 kcal/mol)約 1.6 kcal/mol。由於反應能障大小與從反應物到過渡態的形變有明顯的關連，通常此形變愈大時反應能障愈大。 $S_N2$  反應路徑主要為 nucleophile 攻擊到  $C_\alpha$  上而使碳上的鹵素離去，我們發現從反應物結構到過渡態結構的 C-Cl 鍵長伸長的形變越大，反應能障

越高，在 Figure 11 我們將  $RCl + Cl^-$  在  $S_N2$  反應下 C-Cl 鍵長從反應物到過渡態結構的變化量當 X 軸，反應能障當 Y 軸，而所呈現的相關係數  $r^2$  高達 0.96，表示 C-Cl 鍵長與反應能障的變化有很高的相關性

我們利用傳統過渡態理論(TST)計算出來的反應速率常數列於 Tables 1-3，當  $C_\alpha$  有愈大的取代基時， $S_N2$  的反應速率常數愈小， $C_4H_9Cl$ (tert-butyl chloride) +  $Cl^-$  速率常數最小，在 298.15k 時只有  $4.9 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$   $C_5H_9Cl$ (chlorocyclopentane) +  $Cl^-$  的反應速率常數高於  $C_3H_7Cl$  (2-chloropropane) +  $Cl^-$  反應的反應速率常數約 7.4 倍；而當反應為  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane) +  $Cl^-$  的反應速率常數則低於  $C_5H_9Cl$  (chlorocyclopentane) +  $Cl^-$  約 21.2 倍。而當鹵素由 Cl 置換成 Br、I 時，cyclohexyl halides 與 cyclopentyl halides 相較於 2-propyl halides 的  $S_N2$  反應能障大小趨勢也相同。

### 3.4.2 分析 KIE 的貢獻來源

根據傳統過渡態理論 (TST) 在溫度 298.15 度下，我們計算出各個的  $S_N2$  反應的 KIEs，並將細分為 translational、rotational 以及 vibrational 貢獻，並列於 Table 7-9。

#### 3.4.2.1 Translational Contribution

在 Table 7-9 中，每個反應的 translational contribution 的差異並不大，由公式中我們可以知道此效應只受到質量影響，取代前後並無明顯的差異，在各反應中呈現的數值相差不大，KIEs 介於 1.01-1.03 之間。而由公式得知，在 Deuterium 取代後質量較取代前輕因此經公式計算出來的 translational contribution 則呈現 normal 效應。

#### 3.4.2.2 Rotational Contribution

在 rotational 貢獻中我們可以觀察到，當取代基愈多時 rotational 貢獻愈小，如  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (Chloromethane) +  $\text{Cl}^-$  rotational 貢獻 為 1.22，較高於  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  (tert-butyl chloride) +  $\text{Cl}^-$  的 rotational 貢獻 1.14。而在各個反應中 rotational 貢獻 都呈現 normal，KIEs 介於在 1.12-1.29 之間。這原因是因為 rotational 貢獻 只跟反應的轉動慣量有關。使反應的 rotational 貢獻呈現 normal，我們從第一章的公式(5)探討其原因為：不論是反應物 deuterium 取代後或取代前從反應物到過渡態轉動

慣量都會增加，但在 deuterium 取代後從反應物到過渡態的轉動慣量增加的量小於未取代的增加的量，再經由  $K_H/K_D$  公式得到的 KIEs 呈現 normal。在反應物的  $C_\alpha$  上甲基取代愈大 rotational 貢獻愈大主要的原因為：當反應物的對稱性增加，使在 deuterium 取代前後轉動慣量由反應物到過渡態差距減少，導致 Rotational 貢獻從反應物為 methyl halides 到 cyclohexyl halides 逐漸下降。

### 3.4.2.3 Vibrational Contribution

在  $S_N2$  反應中，分子振動效應通常對 KIE 有明顯的影響，因此我們將振動頻率細分為 high-、mid-、low-frequency 三個區段來討論。在 Table 7-9 中，low-frequency mode 為 C-H 鍵的 Rocking，振動頻率小於  $500\text{ cm}^{-1}$ ；振動頻率介於  $500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  則為 mid-frequency 主要振動 mode 為 C-H 鍵的 bending；high-frequency mode 為 C-H 鍵的 stretching，振動頻率則高於  $2000\text{ cm}^{-1}$ 。

在 Table 7-9 中我們觀察到當  $C_\alpha$  取代基愈多時，相較於 methyl halides 的 vibrational 值貢獻隨之上升，主要的原因為在進行  $S_N2$  反應路徑時，從反應物到過渡態時結構由  $sp^3$  混成軌域轉為平面的  $sp^2$  混成時， $C_\alpha\text{-H}$  鍵長會略為縮短使鍵能上升，在 high-frequency mode 的  $C_\alpha\text{-H}$  stretching 從反應物到過渡態振動頻率上升，而在 deuterium 取代前頻率上升的值較取代後高，導致 high-frequency mode 呈現

inverse。而當取代基愈多時，相較於 methyl halides， $C_{\alpha}$ -H 鍵愈少使得 high-frequency mode 貢獻上升。在 Table 8 中，我們發現  $C_3H_7Br$ (2-Bromopropane)+ $Br^-$  與  $C_5H_9Br$  (Bromocyclopentane)+ $Br^-$  反應都只有一個  $C_{\alpha}$ -H 鍵長，但其 vibrational 貢獻卻分別為 0.78 與 0.98，其主要的原因為在於 2-Bromopropane 較 Bromocyclopentane 從反應物到過渡態結構的  $C_{\alpha}$ -H 鍵長會有明顯的縮短，使振動頻率上升較大。在 low-frequency 貢獻，在小分子為 inverse 貢獻，主要與 transitional 振動模式有關，這類的振動頻率只會出現在反應過渡態，而 deuterium 取代前頻率較取代後高而成現 inverse，但由於定義(low-frequency 小於  $500\text{ cm}^{-1}$ )的關係使整體的 low-frequency 隨著  $C_{\alpha}$  上的甲基取代愈多，參雜入  $C_{\beta}$ -H 的振動頻率，此振動頻率在 deuterium 取代前從反應物到過渡態頻率下降較取代後高，而呈現 normal 效應，使 low-frequency 上升。如在  $C_2H_5Cl$ (Chloroethane)+ $Cl^-$  反應時，取代前反應物  $C_{\beta}$ -H 的振動頻率由 269.5 下降到 78.89，而 deuterium 取代後反應物  $C_{\beta}$ -H 的振動頻率由 196.387 下降到 57.201，deuterium 取代前較取代後振動頻率下降較多，使貢獻呈現 normal，因此當  $C_{\alpha}$  上的甲基取代愈多則  $C_{\beta}$ -H 鍵愈多使得 low-frequency 貢獻愈高。



### 3.5 結論

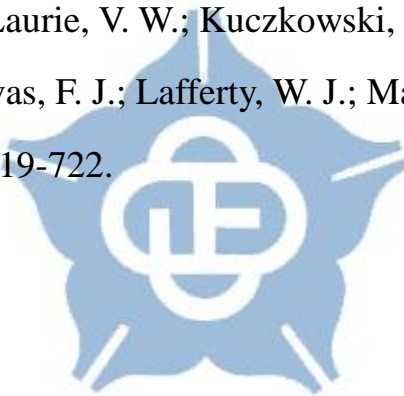
本章分別由熱力學及動力學角度討論  $RX + X^-$  ( $R = \text{ethyl}$  ( $C_2H_5$ ),  $\text{isopropyl}$  ( $C_3H_7$ ),  $\text{tert-butyl}$  ( $C_4H_9$ ),  $\text{cyclopentyl}$  ( $C_5H_9$ ),  $\text{cyclohexyl}$  ( $C_6H_{11}$ ),  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) 的  $S_N2$  反應能量、反應能障、速率常數和動力學同位素效應，並分析反應的 translational、rotational、vibrational 運動對於 KIEs 貢獻。對於環鹵烷與非環鹵烷反應性而言，我們可以觀察到，隨著取代基愈多， $S_N2$  的反應性愈低，符合一般有機化學的觀念，當鹵烷反應物結構大愈具有分支時，其反應較不易進行。而在研究中顯示環戊烷的反應性高於環己烷與異丙烷，顯示環戊烷的環張力並無降低  $S_N2$  反應的反應性。在 KIE 探討中而隨著碳數的增加，因對稱性的下降使轉動慣量的改變而造成 rotational 貢獻上升。環鹵烷與非環鹵烷的 KIEs 差異主要是 vibrational 貢獻的 high-frequency 中  $C_\alpha\text{-H}$  鍵長變少及從反應物到過渡態  $C_\alpha\text{-H}$  鍵長縮短量較少，造成環鹵烷較非環鹵烷的 vibrational 貢獻有些取的 normal。雖然非環鹵烷類的 vibrational 貢獻較環鹵烷的低，但由於非環鹵烷的 rotational 較高而互相抵銷的結果，造成環鹵烷與非環鹵烷有相似的 KIEs。

### 3.5 參考資料

1. DePuy, C. H.; Gronert, S.; Mullin, A.; Bierbaum, V. M *J. Am Chem. Soc.* **1990**, 112 (24), 8650-8655.
2. Bordwell, F. G.; Harrelson, J. A. *J. Am Chem. Soc.* **1989**, 111 , 1052-1057.
3. Minato, T.; Yamabe, S. *J. Am Chem. Soc.* **1988**, 110 (14), 4586-4593.
4. Ren, Y.; Yamataka, H. *J. Org. Chem* **2007**, 72 , 5660-5667.
5. Gronert, S.; Pratt, L. M.; Mogali, S. *J. Am Chem. Soc.* **2001**, 123 , 3081-3091.
6. Bordwell, F. G.; Hughes, D. L. *J. Org. Chem* **1980**, 45 , 3314-3320.
7. Snee, R. A.; Robbins, H. M. *J. Am. Chem. Soc* **1969**, 91 , 3100-3101.
8. Li, Q.-g.; Xue, Y. *J. Chem. Phys. A* **2009**, 113 , 10359-10366.
9. Kim, Y.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys. A* **2009**, 113 , 9109-9114.
10. Matsumoto, Y.; Katsuta, Y.; Kamo, F.; Bando, T.; Makino, T.; Sugahara, T.; Ohgaki, K. *J. Chem. Phys. B* **2014**, 118 , 13404-13408.
11. Magid, R. M.; Fruchey, O. S. *J. Am. Chem. Soc* **1977**, 99 , 8368-8370.
12. Wade Jr, L. *Organic Chemistry* **2006**, 103-122.
13. Brown, H. C.; Fletcher, R. S.; Johannesen, R. B. *J. Am. Chem. Soc* **1951**, 73 , 212-221.
14. Rablen, P. R.; McLarney, B. D.; Karlow, B. J.; Schneider, J. E. *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, 79 , 867-879.
15. Zhao, X.; Geng, Z.; Yang, H.; Wang, D.; Ding, W.; Liu, *J Chem*

- Theory Comput.* **2014**, 1031 , 69-75.
16. Bento, A. P.; Solà, M.; Bickelhaupt, F. M. *J Chem Theory Comput.* **2008**, 4 , 929-940.
17. Fang, Y. r.; Gao, Y.; Ryberg, P.; Eriksson, J.; Kołodziejska–Huben, M.; Dybała–Defratyka, A.; Madhavan, S.; Danielsson, R.; Paneth, P.; Matsson, O. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9 , 2696-2709.
18. Pabis, A.; Paluch, P.; Szala, J.; Paneth, P. *J Chem Theory Comput.* **2008**, 5 , 33-36.
19. Westaway, K. C.; Pham, T. V.; Fang, Y.-r. *J. Am. Chem. Soc* **1997**, 119 , 3670-3676.
20. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc* **1995**, 117 , 10726-10734.
21. Ji, P.; Atherton, J. H.; Page, M. I. *J. Org. Chem* **2011**, 76 , 3286-3295.
22. Zhao, X. G.; Tucker, S. C.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc* **1991**, 113, 826-832.
23. Gronert, S.; DePuy, C. H.; Bierbaum, V. M. *J. Am. Chem. Soc* **1991**, 113, 4009-4010.
24. Poirier, R. A.; Wang, Y.; Westaway, K. C. *J. Am. Chem. Soc* **1994**, 116, 2526-2533.
25. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc* **1996**, 118, 860-869.
26. Tsai, W.-C.; Hu, W.-P. *Molecules* **2013**, 18 , 4816-4843.
27. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
28. R.A. Kendall, T.H. Dunning, Jr. and R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96,6796.
29. T.H. Dunning, Jr., K. A. Peterson and A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*

- 2001**, 114, 9244.
30. K. A. Peterson, B. C. CNepler, D. Figgen, H. Stoll, *J. Phys. Chem.*  
**2006**, A110, 13877.
31. T.H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
32. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb,  
M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.;  
Petersson, G. A.; *et al. Gaussian 09, Revision A.02*; Gaussian, Inc.:  
Wallingford, CT, USA, **2009**.
33. Chang, T.-S. Ph.D. *J. Chem. Phys.* **1957**, 27,455
34. Kuchitsu, K.; Graner, G. *Springer Verlag* **1998**.
35. Harmony, M. D.; Laurie, V. W.; Kuczkowski, R. L.; Schwendeman,  
R.; Ramsay, D.; Lovas, F. J.; Lafferty, W. J.; Maki, A. G., *J. Phys.*  
*Chem* **1979**, 8 (3), 619-722.



**Table 1.** Calculated reaction rate constants ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and reaction energetics (in kcal/mol) of various gas-phase  $\text{S}_{\text{N}}2$  and  $\text{E}2$  reactions of  $\text{RCl} + \text{Cl}^-$ .

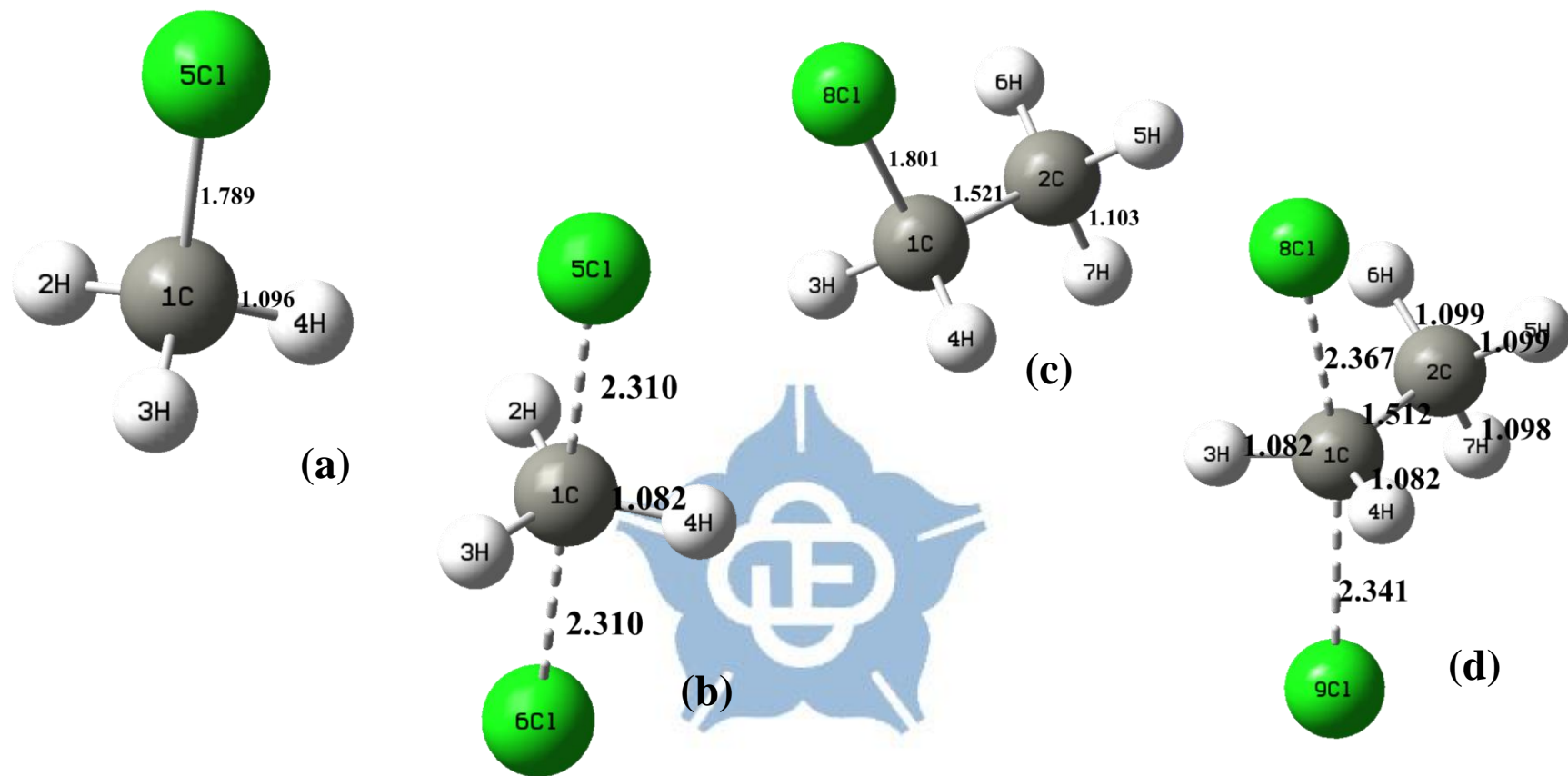
	MP2/aug-cc-pVDZ (+ZPE)		CCSD(T)/aptz//MP2/apdz (+ZPE)		$k_{\text{H}}$ CCSD(T)
	$V^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{rxn}}$	$V^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{rxn}}$	
$\text{CH}_3\text{Cl}$ (Chloromethane)+ $\text{Cl}^-$	2.8 (2.7)	0.0	2.1 (1.9)	0.0	$2.1 \times 10^{-13}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (Chloroethane)+ $\text{Cl}^-$	5.6 (4.9)	0.0	4.7 (4.1)	0.0	$3.7 \times 10^{-15}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (2-Chloropropane)+ $\text{Cl}^-$	7.8 (7.1)	0.0	7.1 (6.3)	0.0	$5.3 \times 10^{-17}$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (tert-butyl chloride)+ $\text{Cl}^-$	17.4 (16.0)	0.0	15.4 (13.9)	0.0	$4.9 \times 10^{-22}$
$\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ (Chlorocyclopentane)+ $\text{Cl}^-$	5.9 (5.4)	0.0	5.0 (4.4)	0.0	$3.9 \times 10^{-16}$
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ (Chlorocyclohexane) + $\text{Cl}^-$	9.4 (8.7)	0.0	8.5 (7.8)	0.0	$2.5 \times 10^{-18}$

**Table 2.** Calculated reaction rate constants ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and reaction energetics (in kcal/mol) of various gas-phase  $\text{S}_{\text{N}}2$  and  $\text{E}2$  reactions of  $\text{RBr} + \text{Br}^-$ .

	MP2/aug-cc-pVDZ (+ZPE)		CCSD(T)/aptz//MP2/apdz (+ZPE)		$k_{\text{H}}$ CCSD(T)
	$V^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{rxn}}$	$V^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{rxn}}$	
$\text{CH}_3\text{Br}$ ( Bromomethane)+ $\text{Br}^-$	0.6 (0.4)	0.0	-0.3 (-0.5)	0.0	$5.7 \times 10^{-12}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ( Bromoethane)+ $\text{Br}^-$	3.4 (3.04)	0.0	2.3 (1.9)	0.0	$1.3 \times 10^{-13}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (2-Bromopropane)+ $\text{Br}^-$	5.9 (5.5)	0.0	4.7 (4.3)	0.0	$1.3 \times 10^{-15}$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (tert-butyl bromide)+ $\text{Br}^-$	16.6 (15.6)	0.0	14.0 (13.0)	0.0	$3.5 \times 10^{-21}$
$\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$ (Bromocyclopentane)+ $\text{Br}^-$	4.4 (3.8)	0.0	2.8 (2.2)	0.0	$1.8 \times 10^{-14}$
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ (Bromocyclohexane) + $\text{Br}^-$	7.6 (6.8)	0.0	6.1 (5.3)	0.0	$1.6 \times 10^{-16}$

**Table 3.** Calculated reaction rate constants ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and reaction energetics (in kcal/mol) of various gas-phase  $\text{S}_{\text{N}}2$  and  $\text{E}2$  reactions of  $\text{RI} + \text{I}^-$ .

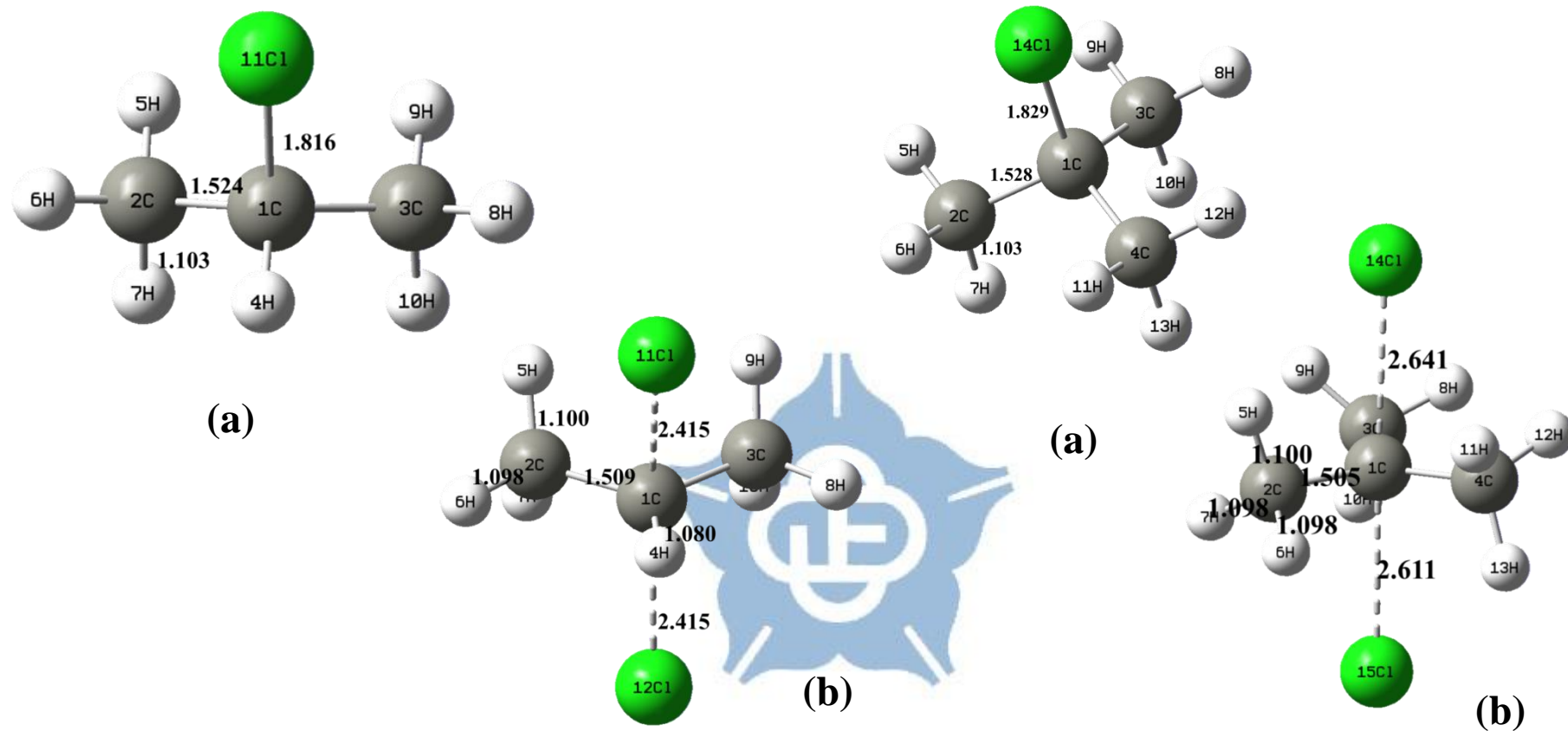
	MP2/aug-cc-pVDZ (+ZPE)		CCSD(T)/aptz//MP2/apdz (+ZPE)		$k_{\text{H}}$ CCSD(T)
	$V^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{rxn}}$	$V^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{rxn}}$	
$\text{CH}_3\text{I}$ ( Iodomethane)+ $\text{I}^-$	-0.2 (-0.5)	0.0	-0.5 (-0.8)	0.0	$1.1 \times 10^{-11}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ( Iodoethane)+ $\text{I}^-$	3.2 (2.6)	0.0	2.3 (1.8)	0.0	$2.0 \times 10^{-13}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ (2-Iodopropane)+ $\text{I}^-$	6.2 (5.7)	0.0	4.9 (4.3)	0.0	$1.3 \times 10^{-15}$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ (tert-butyl iodide)+ $\text{I}^-$	19.0 (17.3)	0.0	15.5 (13.7)	0.0	$3.1 \times 10^{-21}$
$\text{C}_5\text{H}_9\text{I}$ (Iodocyclopentane)+ $\text{I}^-$	5.4 (4.7)	0.0	3.5 (2.9)	0.0	$6.1 \times 10^{-15}$
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}$ (Iodocyclohexane) + $\text{I}^-$	8.2 (7.4)	0.0	6.3 (5.5)	0.0	$1.2 \times 10^{-16}$



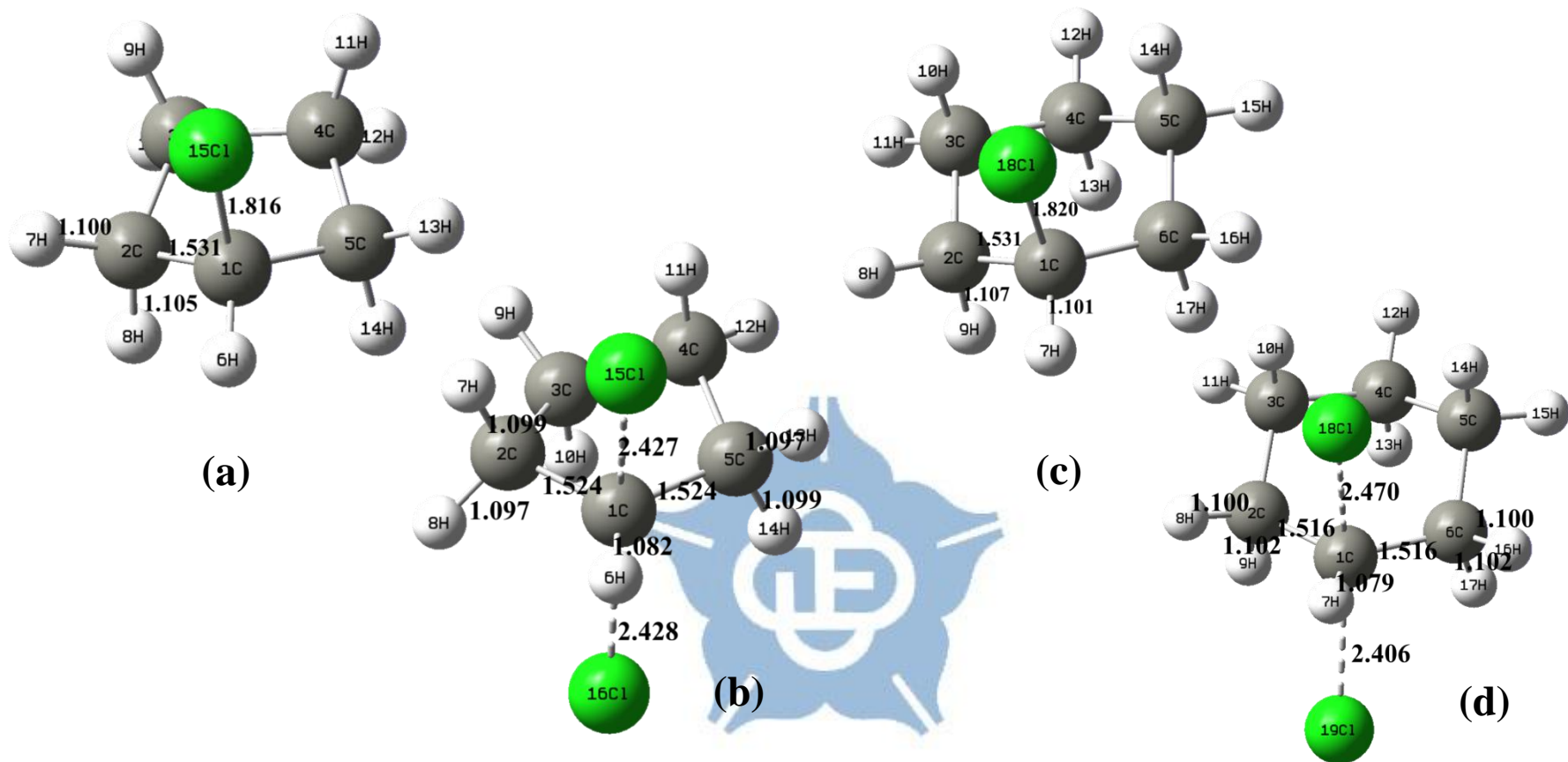
**Figure 2.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $CH_3Cl + Cl^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level .

Bond lengths are in Å . **(a)**  $CH_3Cl$  Reactant **(b)**  $S_N2$  TS; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_2H_5Cl$  (2-Chloropropane) +  $Cl^-$  **(c)**  $C_2H_5Cl$  Reactant **(d)**  $S_N2$  TS.

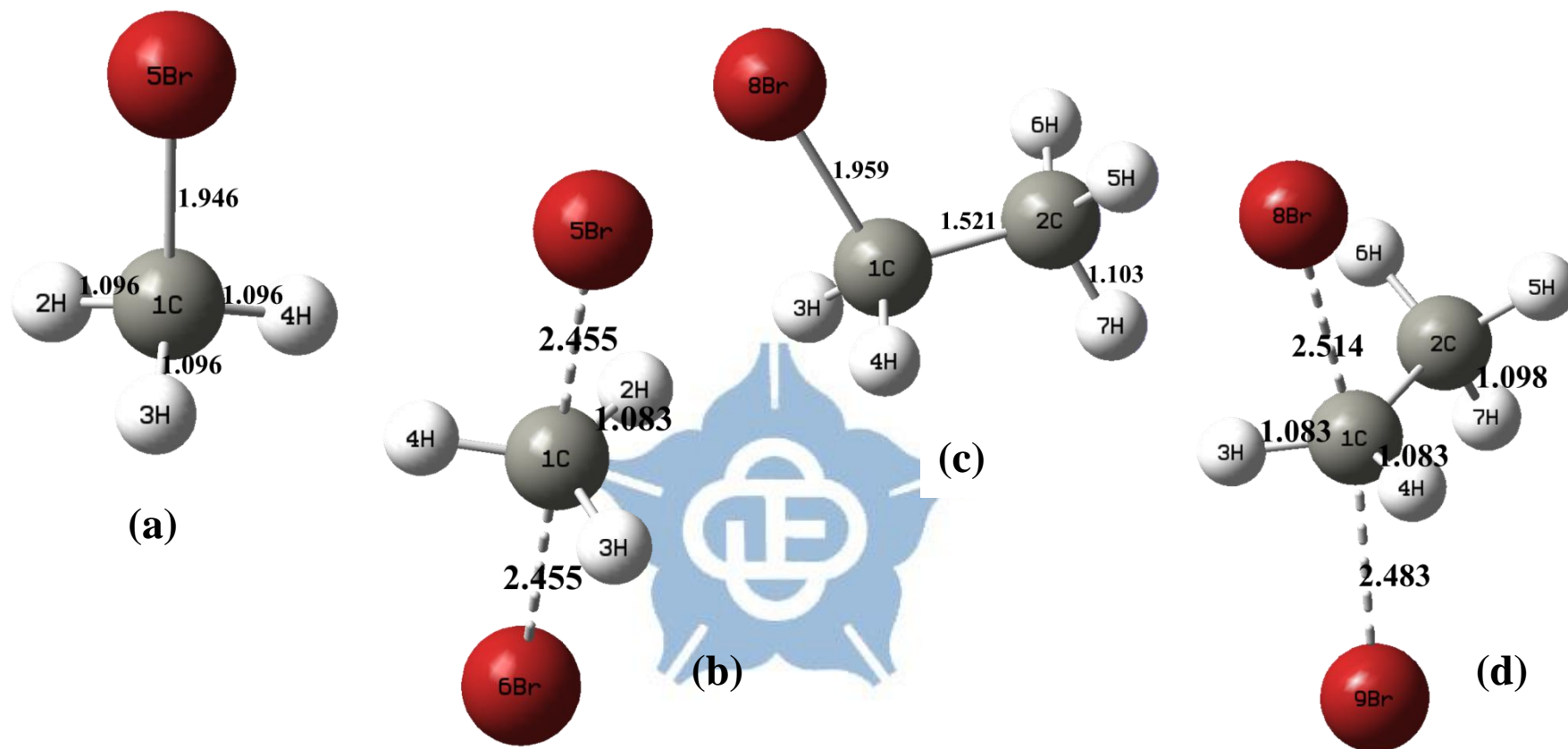




**Figure 3.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_3H_7Cl$  (2-Chloropropane)+ $Cl^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level . Bond lengths are in Å . **(a)**  $C_3H_7Cl$  Reactant **(b)** $S_N2$  TS; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_4H_9Cl$  (tert butyl chloride)+ $Cl^-$  **(c)**  $C_4H_9Cl$  Reactant **(d)** $S_N2$  TS .

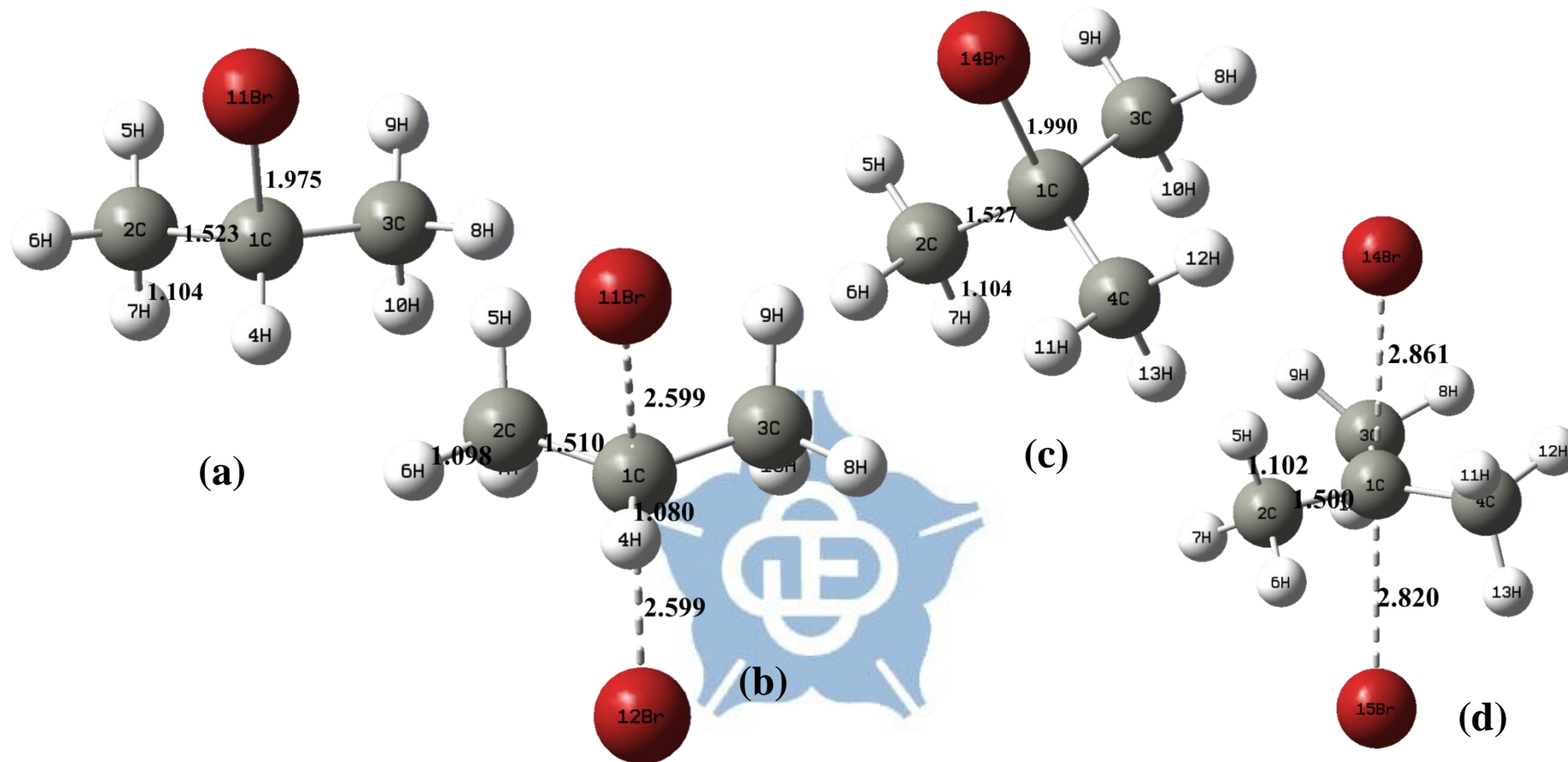


**Figure 4.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_5H_9Cl$  (Chlorocyclopentane)+ $Cl^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level . Bond lengths are in Å . (a)  $C_5H_9Cl$  Reactant (b) $S_N2$  TS; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_6H_{11}Cl$  (Chlorocyclohexane)+ $Cl^-$  (c)  $C_6H_{11}Cl$  Reactant (d) $S_N2$  TS.

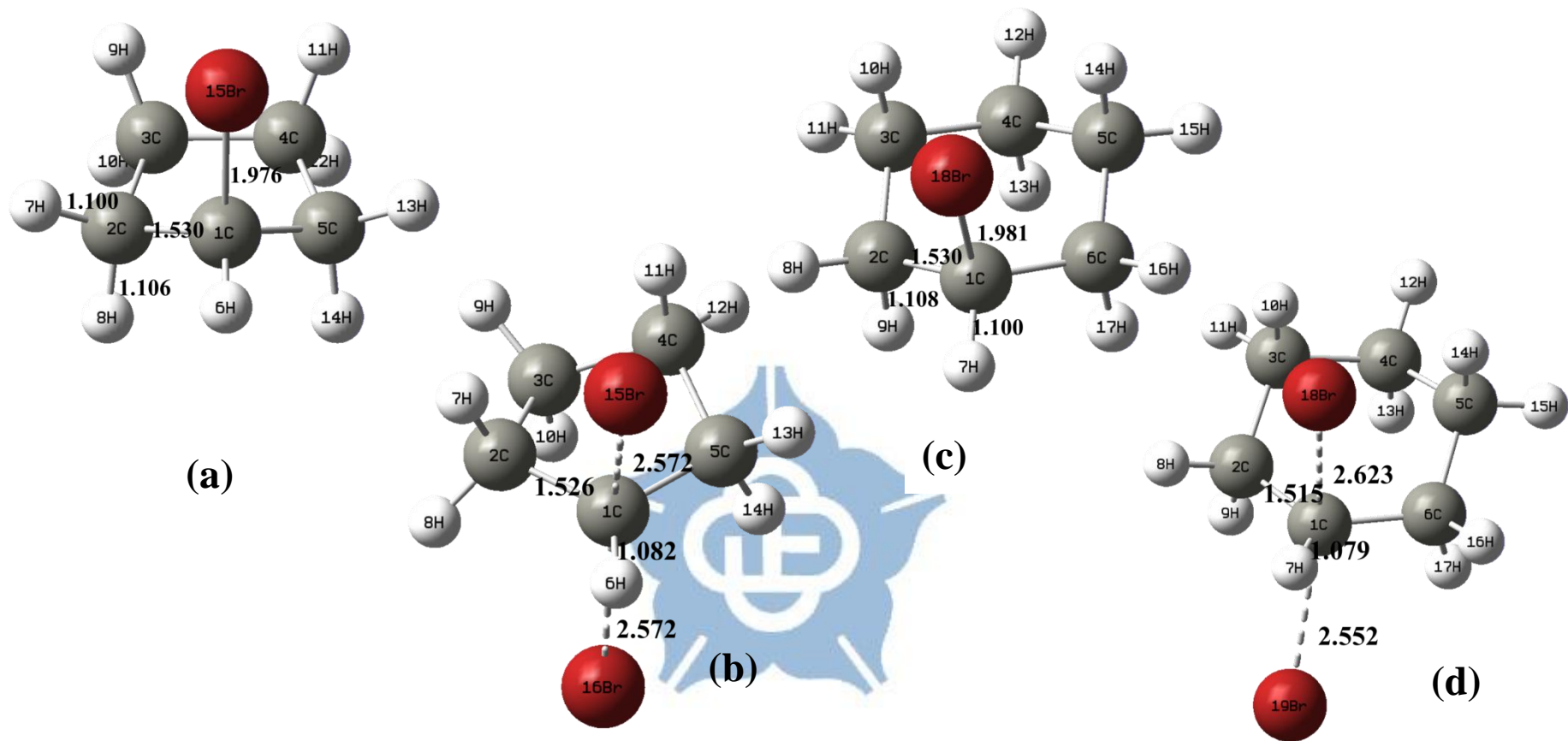


**Figure 5.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $CH_3Br + Br^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level .

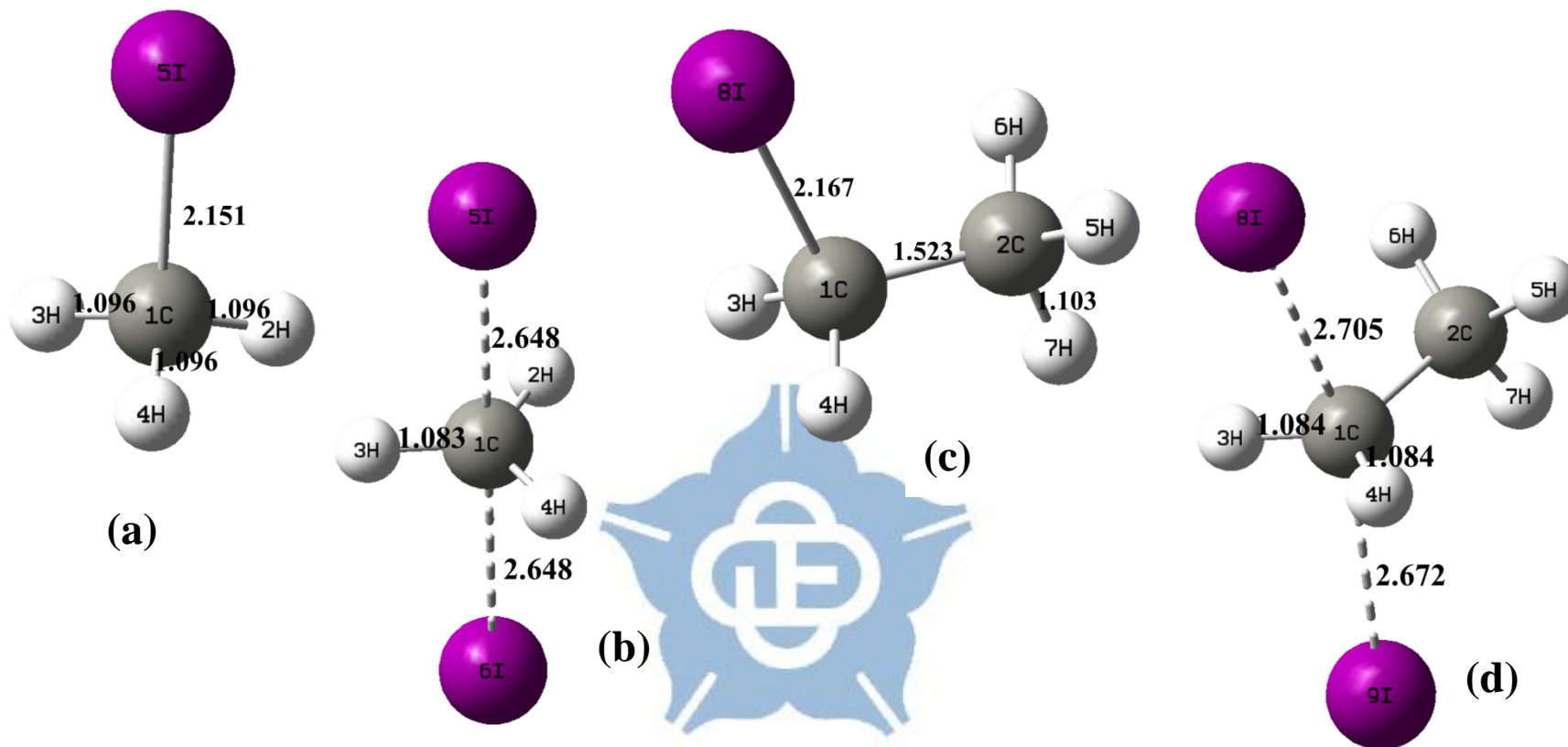
Bond lengths are in Å . **(a)**  $CH_3Br$  Reactant **(b)**  $S_N2$  TS; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_2H_5Br + Br^-$  **(c)**  $C_2H_5Br$  Reactant and **(d)**  $S_N2$  TS.



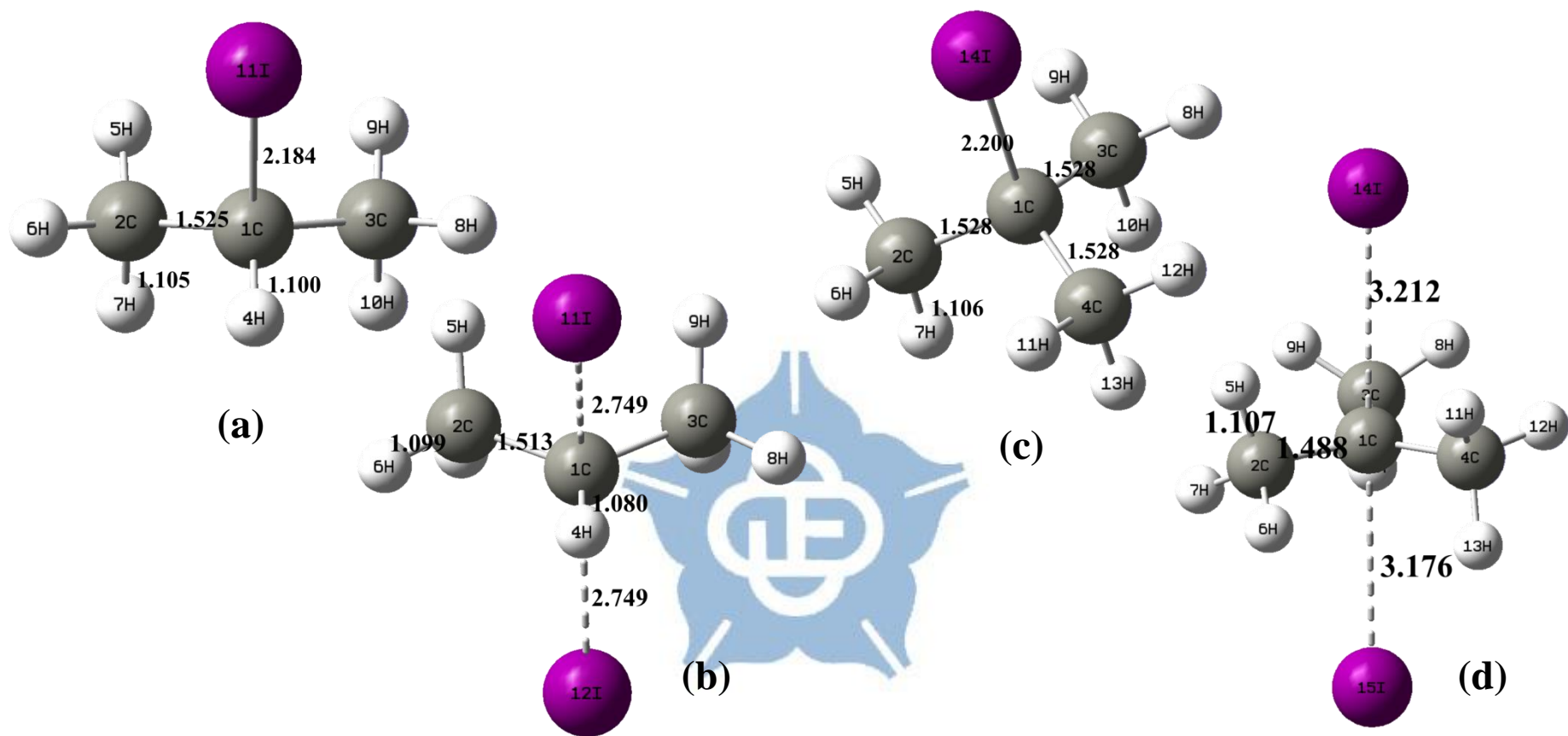
**Figure 6.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_3H_7Br$  (2-Bromopropane)+ $Br^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level . Bond lengths are in Å . (a)  $C_3H_7Br$  Reactant (b) $S_N2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_4H_9Br$  (tert butyl bromide)+ $Br^-$  (c)  $C_4H_9Br$  Reactant (d) $S_N2$  TS .



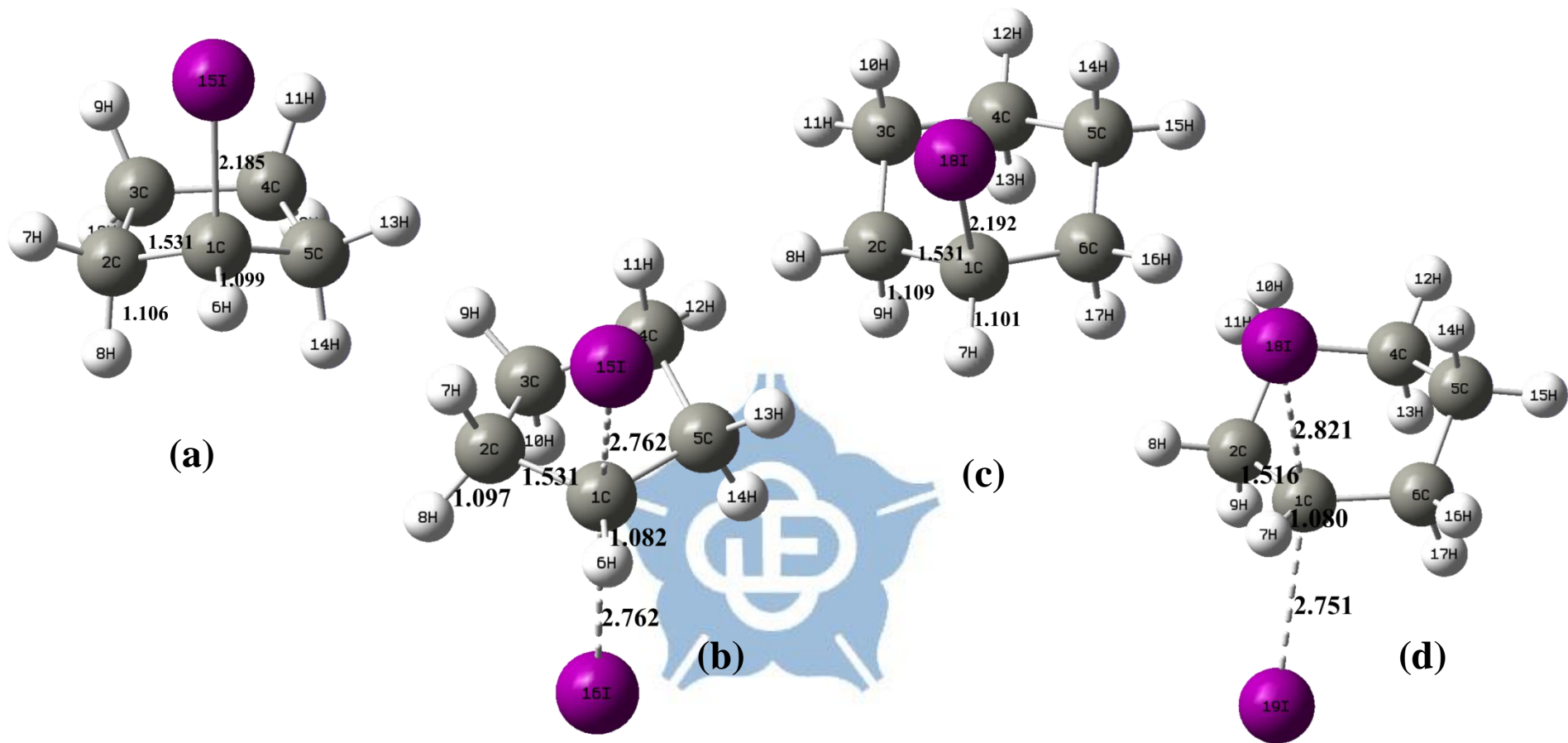
**Figure 7.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_5H_9Br$  (Bromocyclopentane)+ $Br^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level . Bond lengths are in Å . **(a)**  $C_5H_9Br$  Reactant **(b)** $S_N2$  TS; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_6H_{11}Br$  (Bromocyclohexane)+ $Br^-$  **(c)**  $C_6H_{11}Br$  Reactant **(d)** $S_N2$  TS.



**Figure 8.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $CH_3I + I^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å. (a)  $CH_3I$  Reactant (b)  $S_N2$  TS; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_2H_5I + I^-$  (c)  $C_2H_5I$  Reactant (d)  $S_N2$  TS.



**Figure 9.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_3H_7I$  (2-Iodopropane)+ $I^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level . Bond lengths are in Å . **(a)**  $C_3H_7I$  Reactant **(b)** $S_N2$  TS ; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_4H_9I$  (tert butyl Iodide)+ $I^-$  **(c)**  $C_4H_9I$  Reactant **(d)** $S_N2$  TS .



**Figure 10.** Calculated structures of the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_5H_9I$  (Iodocyclopentane)+ $I^-$  at the MP2/aug-cc-pVDZ level . Bond lengths are in Å . **(a)**  $C_5H_9I$  Reactant **(b)** $S_N2$  TS; the gas-phase  $S_N2$  and  $E2$  reactions of  $C_6H_{11}I$  (Iodocyclohexane)+ $I^-$  **(c)**  $C_6H_{11}I$  Reactant **(d)** $S_N2$  TS.



**Table 4.** Calculated structure of the gas-phase S<sub>N</sub>2 reactions of RCl+Cl<sup>-</sup> at MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å , and bond angles are in degrees.

<b>CH<sub>3</sub>Cl + Cl<sup>-</sup></b>	<b>1C-5Cl</b>	<b>1C-2H</b>	<b>1C-3H</b>	<b>1C-4H</b>	<b>∠2H-1C-3H</b>	<b>1C-6Cl</b>
CH <sub>3</sub> Cl	1.789	1.096	1.096	1.096	108.39	
CH <sub>3</sub> Cl <sub>exp</sub> <sup>a</sup>	1.78	1.097	1.097	1.097	107.35	
TS <sub>S<sub>N</sub>2</sub>	2.31	1.082	1.082	1.082	90	2.31
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + Cl<sup>-</sup></b>	<b>1C-8Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-3H</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C--7H</b>	<b>1C-9Cl</b>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	1.801	1.521	1.099	1.099	1.103	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>exp</sub> <sup>b</sup>	1.789	1.51	1.086	1.086	1.0894	
TS <sub>S<sub>N</sub>2</sub>	2.367	1.512	1.082	1.082	1.098	2.341
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl + Cl<sup>-</sup></b> <b>(2-Chloropropane)</b>	<b>1C-11Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>1C-12Cl</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	1.816	1.524	1.1	1.103		113.061
TS <sub>S<sub>N</sub>2</sub>	2.415	1.509	1.08	1.1	2.415	117.723
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl + Cl<sup>-</sup></b> <b>(Tert-butyl chloride)</b>	<b>1C-14Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>3C-10H</b>	<b>1C-15Cl</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1.829	1.528	1.103	1.103		111.513

$C_4H_9Cl_{exp}^c$	1.803	1.53	1.078	1.078		110.9
TS_ $S_N2$	2.641	1.505	1.098	1.098	2.611	118.867
<b><math>C_5H_9Cl + Cl^-</math></b>	<b>1C-15Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>1C-16Cl</b>	<b><math>\angle 2C-1C-5C</math></b>
<b>(Chlorocyclopentane)</b>						
$C_5H_9Cl$	1.816	1.531	1.099	1.105		103.167
TS_ $S_N2$	2.427	1.524	1.082	1.097	2.428	110.314
<b><math>C_6H_{11}Cl + Cl^-</math></b>	<b>1C-18Cl</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>1C-19Cl</b>	<b><math>\angle 2C-1C-6C</math></b>
<b>(Chlorocyclohexane)</b>						
$C_6H_{11}Cl$	1.82	1.531	1.1	1.107		111.99
TS_ $S_N2$	2.47	1.516	1.079	1.102	2.406	118.305

<sup>a</sup>Experimental structure ref. 33

<sup>b</sup>Experimental structure ref. 34

<sup>c</sup>Experimental structure ref. 35

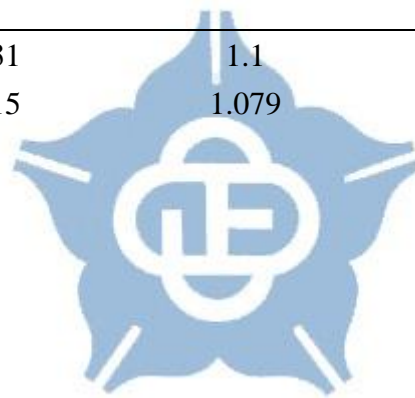
**Table 5.** Calculated structure of the gas-phase  $S_N2$  reactions of  $RBr+Br^-$  at MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å, and bond angles are in degrees.

<b>CH<sub>3</sub>Br + Br<sup>-</sup></b>	<b>1C-5Br</b>	<b>1C-2H</b>	<b>1C-3H</b>	<b>1C-4H</b>	<b>∠2H-1C-3H</b>	<b>1C-6Br</b>
CH <sub>3</sub> Br	1.946	1.096	1.096	1.096	107.925	
CH <sub>3</sub> Br_exp <sup>a</sup>	1.936	1.09			107.07	
TS_S <sub>N</sub> 2	2.456	1.083	1.083	1.083	90	2.456
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br + Br<sup>-</sup></b>	<b>1C-8Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-3H</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C--7H</b>	<b>1C-9Br</b>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	1.959	1.521	1.098	1.098	1.103	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br_exp <sup>b</sup>	1.95	1.518	1.087	1.087	1.093	
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br + Br<sup>-</sup></b> <b>(2-Bromopropane)</b>	<b>1C-11Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>1C-12Br</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	1.975	1.523	1.1	1.104		113.169
TS_S <sub>N</sub> 2	2.559	1.51	1.08	1.1	2.559	117.534
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br + Br<sup>-</sup></b> <b>(Tert-butyl bromide)</b>	<b>1C-14Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>3C-10H</b>	<b>1C-15Br</b>	<b>∠C2-C1-C3</b>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	1.99	1.527	1.104	1.104		111.627
TS_S <sub>N</sub> 2	2.861	1.5	1.097	1.099	2.82	118.784

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br + Br<sup>-</sup></b>	<b>1C-15Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>1C-16Br</b>	<b>∠2C-1C-5C</b>
<b>(Bromocyclopentane)</b>						
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Br	1.976	1.53	1.098	1.105		103.263
TS_S <sub>N</sub> 2	2.572	1.526	1.082	1.097	2.572	110.187
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br + Br<sup>-</sup></b>	<b>1C-18Br</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>1C-19Br</b>	<b>∠2C-1C-6C</b>
<b>(Bromocyclohexane)</b>						
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br	1.985	1.531	1.1	1.107		111.99
TS_S <sub>N</sub> 2	2.623	1.515	1.079	1.101	2.552	118.011

<sup>a</sup>Experimental structure ref. 33

<sup>b</sup>Experimental structure ref. 34

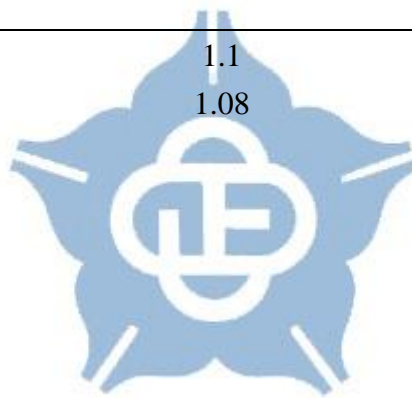


**Table 6.** Calculated structure of the gas-phase  $S_N2$  reactions of  $RI+I^-$  at MP2/aug-cc-pVDZ level. Bond lengths are in Å, and bond angles are in degrees.

<b>CH<sub>3</sub>I + I<sup>-</sup></b>	<b>1C-5I</b>	<b>1C-2H</b>	<b>1C-3H</b>	<b>1C-4H</b>	<b>∠2H-1C-3H</b>	<b>1C-6I</b>
CH <sub>3</sub> I	2.151	1.096	1.096	1.096	107.771	
CH <sub>3</sub> I <sub>exp</sub> <sup>a</sup>	2.139	1.092			106.67	
TS_ $S_N2$	2.648	1.083	1.083	1.083	90	2.648
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I + I<sup>-</sup></b>	<b>1C-8I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-3H</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C--7H</b>	<b>1C-9I</b>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	2.167	1.523	1.098	1.098	1.103	
TS_ $S_N2$	2.705	1.517	1.084	1.084	1.099	2.672
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I + I<sup>-</sup></b> <b>(2-Iodopropane)</b>	<b>1C-11I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-4H</b>	<b>2C-7H</b>	<b>1C-12I</b>	<b>∠2C-1C-3C</b>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	2.184	1.525	1.1	1.105		112.996
TS_ $S_N2$	2.749	1.513	1.08	1.101	2.749	117.208
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I + I<sup>-</sup></b> <b>(Tert-butyl iodide)</b>	<b>1C-14I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>2C-7H</b>	<b>3C-10H</b>	<b>1C-15I</b>	<b>∠C2-C1-C3</b>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	2.2	1.528	1.106	1.106		111.449
TS_ $S_N2$	3.212	1.488	1.11	1.104	3.176	119.377

<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>I + I<sup>-</sup></b> <b>(Iodocyclopentane)</b>	<b>1C-15I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-6H</b>	<b>2C-8H</b>	<b>1C-16I</b>	<b>∠2C-1C-5C</b>
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> I	2.185	1.531	1.099	1.106		103.12
TS_S <sub>N</sub> 2	2.762	1.531	1.082	1.097	2.762	109.916
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>I + I<sup>-</sup></b> <b>(Iodocyclohexane)</b>	<b>1C-18I</b>	<b>1C-2C</b>	<b>1C-7H</b>	<b>2C-9H</b>	<b>1C-19I</b>	<b>∠2C-1C-6C</b>
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> I	2.191	1.531	1.1	1.109		112.005
TS_S <sub>N</sub> 2	2.821	1.516	1.08	1.103	2.751	117.539

<sup>a</sup>Experimental structure ref. 33



**Table 7.** RCl + Cl<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻，並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

S <sub>N</sub> 2							
MP2/apdz	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	KIE <sup>TST</sup>
CH <sub>3</sub> Cl (Chloromethane)+ Cl <sup>-</sup>	1.04	1.22	0.74	0.85	1.21	0.72	0.94
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl (Chloroethane)+ Cl <sup>-</sup>	1.04	1.25	0.80	0.96	1.05	0.80	1.05
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl (2-Chloropropane)+ Cl <sup>-</sup>	1.04	1.16	0.91	1.10	0.96	0.86	1.10
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl (Tert-butyl chloride)+ Cl <sup>-</sup>	1.04	1.14	1.02	1.20	0.95	0.89	1.20
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Cl (Chlorocyclopentane)+ Cl <sup>-</sup>	1.03	1.13	0.99	1.07	1.08	0.85	1.16
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl (Chlorocyclohexane) + Cl <sup>-</sup>	1.03	1.12	0.92	1.11	1.00	0.83	1.06

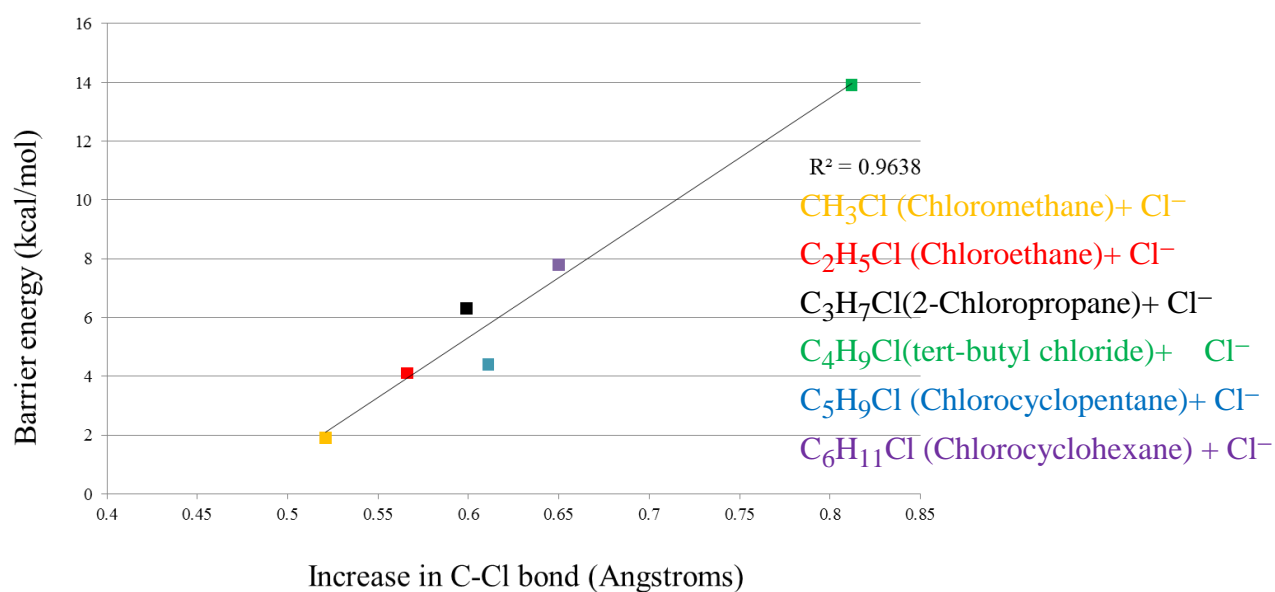
**Table 8.** RBr + Br<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻，並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

S <sub>N</sub> 2	
MP2/apdz	$\eta_{\text{trans}}$ $\eta_{\text{rot}}^{\neq}$ $\eta_{\text{vib}}^{\neq}$ $\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$ $\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$ $\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$ KIE <sup>TST</sup>
CH <sub>3</sub> Br (Bromomethane)+ Br <sup>-</sup>	1.02   1.24   0.73   0.91   1.11   0.72   0.93
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br (Bromoethane)+ Br <sup>-</sup>	1.03   1.28   0.73   0.94   1.02   0.76   0.96
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br (2-Bromopropane)+ Br <sup>-</sup>	1.03   1.19   0.78   1.04   0.95   0.79   0.96
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br (Tert-butyl bromide)+ Br <sup>-</sup>	1.04   1.16   0.89   1.13   1.01   0.78   1.06
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Br (Bromocyclopentane)+ Br <sup>-</sup>	1.03   1.15   0.98   1.02   1.13   0.85   1.17
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br (Bromocyclohexane) + Br <sup>-</sup>	1.03   1.14   0.91   1.03   1.07   0.83   1.07



**Table 9.** RI + I<sup>-</sup> 的 S<sub>N</sub>2 反應 KIE 分析，將 KIE 分為 translational, rotational, vibrational 貢獻，並將 vibrational 貢獻分為 low-, mid-, high- 頻率貢獻。

S <sub>N</sub> 2							
MP2/apdz	$\eta_{\text{trans}}$	$\eta_{\text{rot}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,low}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,mid}}^{\neq}$	$\eta_{\text{vib,high}}^{\neq}$	KIE <sup>TST</sup>
CH <sub>3</sub> I (Iodomethane)+ I <sup>-</sup>	1.01	1.24	0.77	0.91	1.12	0.75	0.97
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I (Iodoethane)+ I <sup>-</sup>	1.02	1.29	0.78	0.93	1.06	0.79	1.02
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I (2-Iodopropane)+ I <sup>-</sup>	1.03	1.20	0.86	1.01	1.02	0.83	1.06
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I (tert-butyl iodide)+ I <sup>-</sup>	1.03	1.17	1.25	1.13	1.31	0.84	1.50
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> I (Iodocyclopentane)+ I <sup>-</sup>	1.03	1.16	0.99	0.99	1.17	0.85	1.18
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> I (Iodocyclohexane) + I <sup>-</sup>	1.03	1.15	0.92	0.98	1.13	0.82	1.09



**Figure 11.**  $\text{RCl} + \text{Cl}^-$  的  $\text{S}_{\text{N}}2$  反應能障與 C-Cl (從反應物到過渡態的 C-Cl 鍵長變化量) 的關係圖

