

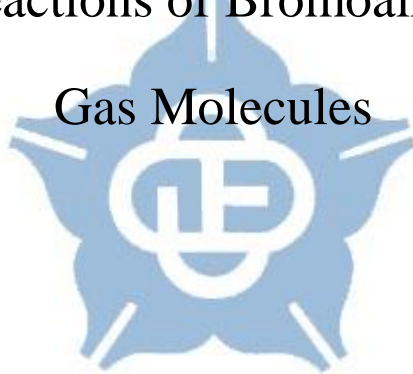
國立中正大學
化學暨生物化學系

碩士論文

氣態溴化烷類與鈍氣分子雙分子親核取代(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 Bromoalkane and Noble

Gas Molecules



姓名:王崇恩

學號:603260075

指導教授:胡維平 (Wei-Ping Hu) 博士

中華民國一百零五年七月

謝誌

兩年的碩士生活真的好快的就過去了，雖然過程非常的辛苦，但卻是滿滿的收穫。非常感謝指導老師胡維平教授在研究上的悉心指導，才會有這本論文的研究成果。

另外也要感謝實驗室的學長與學姊：家瑜、承成、經展與宛珊在實驗上的教導與幫助。也要感謝同屆的同學維浚與均溢，在實驗上的討論與切磋，在平時也相互鼓勵與幫助，讓我在中正有開心的生活。

最後要感謝的是始終一直鼓勵與支持我的家人。



目錄

中文摘要.....	I
Abstract	III
第一章 Theoretical Study on the Gas-Phase S_N2 and E2 Reactions of Bromoalkanes with Cyanide anion.	1
1.1 前言	2
1.2 理論與計算方法	5
1.2.1 電子結構計算方法	5
1.2.2 反應速率常數計算	5
1.2.3 動力學同位素效應	6
1.2.3.1 以 transition state theory (TST) 與 canonical variational theory (CVT) 計算 KIEs	7
1.2.3.2 穿隧效應 (tunneling effects) 與 KIEs.....	9
1.3 結果與討論	10
1.3.1 結構探討	10
1.3.2 能量探討	11
1.3.3 反應速率常數探討	13
1.3.4 動力學同位素效應 (KIE) 探討	15
1.4 結論	18
1.5 參考資料	20
第二章 Theoretical Study on the Gas-Phase S_N2 and E2 Reactions of Cycloalkane with Cyanide anion.	56
2.1 前言	57
2.2 計算方法	59
2.2.1 電子結構計算方法	59
2.2.1 反應速率常數計算	59
2.2.3 動力學同位素效應	61
2.3 結果與討論	62
2.3.1 結構與能量探討	62
2.3.2 反應速率常數探討	63
2.3.3 動力學同位素效應 (KIE) 探討	66
2.4 結論	67
2.5 參考資料	69

第三章 Theoretical Study on the Gas-Phase S_N2 and E2 Reactions of Noble

Gas Molecules.....	88
3.1 前言.....	89
3.2 計算方法.....	90
3.3 結果與討論.....	91
3.4 結論.....	93
3.5 參考文獻.....	94



中文摘要

本篇論文一共分為三章，第一章和第二章我們主要探討在氣態中 bromoalkane 與親核基的親核取代(nucleophilic substitution, S_N2)與消去(nucleophilic elimination, E2)反應的穿隧效應(tunneling effects)對反應速率常數的影響、反應的競爭性以及動力學同位素效應(kinetic isotopes effects, KIE)。第三章則是探討類似「有機」鈹氣分子與氯離子的反應。

第一章我們探討直碳鏈鹵烷類 $RBr + CN^-$ ($R=n$ -propyl, *iso*-propyl, *n*-butyl, *sec*-butyl, *iso*-butyl, *tert*-butyl)的 S_N2 與 E2 反應，結果顯示當 S_N2 反應因立體障礙提高時，穿隧效應也會對反應速率常數有較明顯貢獻，但因 S_N2 反應能障的上升使得主要反應也會逐漸變為 E2 反應，因此 S_N2 與 E2 路徑可能會產生競爭性。當 R 為 *iso*-butyl bromide 時，在 300 K 的反應速率常數， S_N2 反應只快 E2 反應 2.2 倍，而到 400 K 則更只差不到 1.6 倍，顯示二者具有相當的競爭性。

第二章節探討的主題為環鹵烷類 RX ($R=cyclopentyl(C_5H_9)$ 、*cyclohexyl*(C_6H_{11})； $X=Br$ 、 I) 與 CN^- 或 SH^- 的 S_N2 與 E2 反應。我們發現由於環鹵烷相較直碳鏈鹵烷更具立體障礙，使 S_N2 與 E2 反應更具有競爭性，二種反應能障只相差 0.4 至 0.9 kcal/mol 左右，此外

我們也發現主要反應路徑不只受立體障礙的影響，也受到親核基的影響，在 SH^- 為親核基時反應會傾向進行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應，而在 CN^- 時則傾向 $\text{E}2$ 反應。而另外我們也發現具有較高反應能障的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應，碳原子對穿隧效應也有相當的貢獻度，在 Bromocyclohexane + CN^- 反應，125 K 時 deuterium kinetic isotope effects 的穿隧貢獻 $\eta_{\text{tunneling}}$ 為 1.14，而 $\text{KIE}(^{13}\text{C})$ 為 1.10，顯示出穿隧效應並非只有較輕原子的貢獻，其實碳原子也會有不小的貢獻。

在第三章我們在探討類似「有機」的鉀化合物是否會進行類似 $\text{S}_{\text{N}}2$ 及 $\text{E}2$ 反應。我們模擬一個應該可以穩定存在的「有機」的鉀分子 $\text{FKrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 與氯離子的 ion-molecule 反應，而也確實發現四條可能進行的反應路徑，其中具有兩條為類似 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應，而另兩條則類似 $\text{E}2$ 反應，顯示出「有機」的鉀分子確實有可能可以進行一般的有機化學反應。但反應能障又以斷 $\text{C}-\text{Kr}$ 鍵較 $\text{C}-\text{Cl}$ 鍵低上許多，因此雖然有 4 種反應途徑，但主要反應路徑還是為偏向斷 $\text{C}-\text{Kr}$ 鍵的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 與 $\text{E}2$ 反應。

關鍵字：溴化烷雙分子親和取代、消去反應

Abstract

This thesis consists of three chapters. In chapter one and chapter two, we studied the elimination (E2) and substitution (S_N2) reactions of bromoalkane with nucleophiles in the gas phase. In particular, we investigated the following important properties: (1) the enhancement of tunneling effects on rate constants, (2) The competition of the two reaction pathways, and (3) the kinetic isotope effects. In chapters three, we studied the S_N2 and E2 reactions of organic noble-gas molecules.

In chapter one, we studied the reactions of $RBr + CN^-$ ($R=n$ -propyl, *iso*-propyl, *n*-butyl, *sec*-butyl, *iso*-butyl, *tert*-butyl). The results showed that as the steric effect raises the barrier of the S_N2 reactions, the tunneling effect also increases the rate constants. In the *iso*-butyl bromide + CN^- reaction the S_N2 and E2 pathways are competitive at higher temperature.

In chapter two, we studied the reactions RX ($R=cyclopentyl(C_5H_9)$ 、*cyclohexyl*(C_6H_{11}) ; $X=Br$ 、 I) with CN^- or SH^- . The steric effect for cyclic alkyl halides was larger than linear alkyl halides. Therefore, the S_N2 and E2 reaction pathways were more competitive. The differences in barrier heights between S_N2 and E2 reactions ranged from 0.4 to 0.9

kcal/mol. The magnitude of barrier heights was affected not only by the steric factor but also the identity of the nucleophiles. When the nucleophile is SH^- , the reactions prefer the $\text{S}_{\text{N}}2$ pathways. However, when the nucleophile is CN^- , the reactions prefer the $\text{E}2$ pathway. We also found that the tunneling effects of carbon atom contribute considerably to the rate constants for both pathways. In Bromocyclohexane + CN^- reaction, the tunneling contribution of $\text{KIE}(\text{D})$ was 1.14 and the contribution of tunneling for $\text{KIE}(^{13}\text{C})$ was 1.10. It revealed the tunneling effect was important not only for light atoms but also for carbon atoms.

In chapter three, we studied whether organic noble-gas molecules and nucleophiles could also react by $\text{S}_{\text{N}}2$ and $\text{E}2$ reaction pathways. Our model noble-gas molecule is $\text{FKrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ and the nucleophile used is chloride ion. Our calculations identified four reaction paths. Two of them were $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions and the other two were $\text{E}2$ reactions. Our results suggest that the stable organic noble-gas molecules may also undergo common organic reactions.

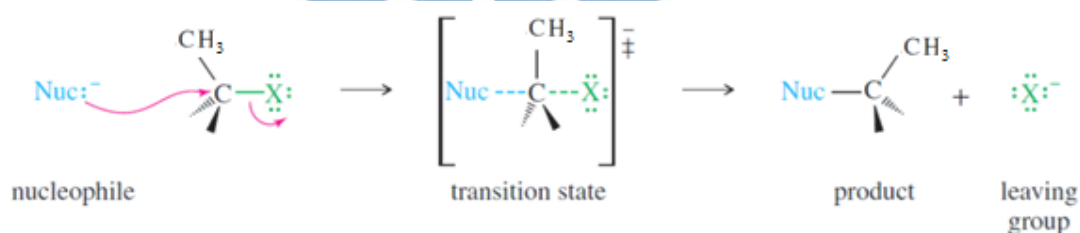
第一章 Theoretical Study on the Gas-Phase S_N2 and E2 Reactions of Bromoalkanes with Cyanide anion.

摘要

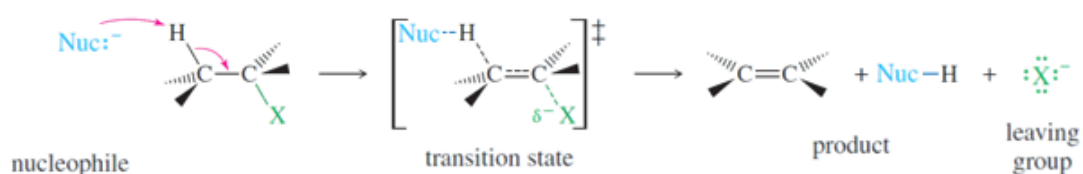
在本章我們將以理論計算探討在氣態下 $RBr + CN^-$ ($R=n$ -propyl, *iso*-propyl, *n*-butyl, *sec*-butyl, *iso*-butyl, *tert*-butyl) 的 S_N2 反應 (bimolecular nucleophilic substitution) 與 E2 反應 (bimolecular elimination) 的反應能障、反應能量、反應速率常數以及動力學同位素效應(KIEs)。當溴化烷類分子無碳鏈分支時，反應會以 S_N2 為主要路徑，而隨著 C_α 的甲基取代增加時，會使立體障礙增加，並且因 S_N2 反應在形成產物時會有結構反轉的現象，使反應能障有明顯上升。而在 E2 反應也會受立體障礙的影響，但在形成產物時不會有結構反轉，反應能障並不會像 S_N2 反應有明顯增加，使得在較大 alky halides 時兩反應會有機會產生競爭的現象。在我們計算中，*iso*-propyl 與 *iso*-butyl 會因 S_N2 反應立體障礙的增加，使得與 E2 反應有所競爭，*iso*-butyl 在 300 K 時 S_N2 與 E2 反應的反應速率常數相差了 2.2 倍。由於反應的競爭性，使得總反應之 deuterium KIE 會介於兩種反應的 KIE 之間。

1.1 前言

在實驗與理論模擬計算中，雙分子取代反應 S_N2 (bimolecular nucleophilic substitution) 和消去反應 E2 (bimolecular elimination) 皆具相當多的研究與討論¹⁻¹⁵，主要是因為 S_N2 反應過程中，親核基 (nucleophile) 會從背後攻擊使結構會由 sp^3 混成的起始物變為類似 sp^2 混成構型的過渡態 (Scheme 1)，最後造成立體結構上的反轉形成產物，因此 S_N2 反應較易受立體障礙的影響，而 E2 反應過程中 (Scheme 2) 並無造成結構反轉，較不受立體障礙的影響，使得當對於較大的 alkyl halides 時這兩種反應機制可能會有互相競爭的現象^{5,8,16-19}。



Scheme 1. The reaction of bimolecular nucleophilic substitution

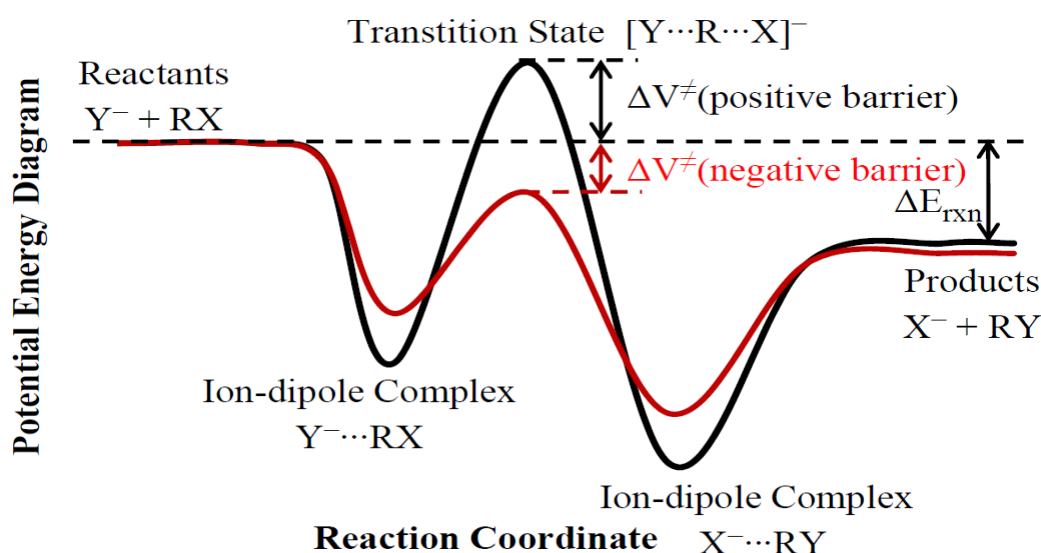


Scheme 2. The reaction of bimolecular elimination

在溶劑中 S_N2 與 E2 反應能較為輕易去判別反應路徑為何，但因反應中有陰離子參與使得溶劑效應的影響非常嚴重，因此在氣態實驗上能去除溶劑效應的影響，更加單純化的了解反應路徑。然而此兩反

應形成產物皆為中性分子與相同的離子產物^{11,20}，實驗上難以分辨兩種路徑⁶，而儀器的偵測範圍較小，使得在氣態實驗的研究較為困難。

氣態 S_N2 與 $E2$ 反應中，由於分子和離子間有很強的 ion-dipole interaction，在形成過渡態前後皆會產生 ion-dipole complex，反應的位能圖如 Scheme 3，反應能障的定義為反應過渡態相對於反應物分離無窮遠時的能量。



Scheme 3. Potential energy diagram of a typical gas-phase S_N2 and $E2$ reaction.

而因 ion-dipole interaction 影響，使得放熱反應不會有明顯的反應能障，而在過去的研究¹⁵上，發現能量障礙非常低時理論預測反應速率常數會高於 $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，反應的瓶頸將決定於碰撞自由能障礙 (collision free energy barrier) 而非在於反應能障上，此時 S_N2 與 $E2$ 反應均可進行，因此我們試著找出反應瓶頸不是決定在碰撞自由能障礙上的反應。而在過去實驗室的計算中，發現若以 Cyanide

anion (CN⁻)為親核基時，反應的能障會有所提升但反應能量卻變化不大的現象(如 Table 1)，使得反應的瓶頸將在於過渡態上。同時，因反應能障的上升，穿隧效應將會有所貢獻，並且使 S_N2 與 E2 反應較有可能發生競爭。

Table 1. Calculated reaction energetics at the MP2/aug-cc-pVTZ level. (in kcal/mol) for the *iso*-propyl bromide systems

	S _N 2		E2	
	Barrier height (V [‡])	Reaction energy (ΔE _{rxn})	Barrier height (V [‡])	Reaction energy (ΔE _{rxn})
F ⁻ + CH ₃ CHBrCH ₃	-11.9	-37.1	-14.4	-17.2
Cl ⁻ + CH ₃ CHBrCH ₃	3.9	-5.3	11.5	20.9
Br ⁻ + CH ₃ CHBrCH ₃	5.9	0.0	16.6	29.5
CN ⁻ + CH ₃ CHBrCH ₃	3.8	-38.2	7.2	-0.3

因此本章將以 CN⁻為親核基來探討與一系列溴化烷類 (RBr, R=*n*-propyl, *iso*-propyl, *n*-butyl, *sec*-butyl, *iso*-butyl, *tert*-butyl) 反應，研究以上反應系統 S_N2 與 E2 的反應能量、反應能障，並以雙層 VTST/MT (variational transition state theory with multidimensional tunneling)理論²¹⁻²⁸計算反應速率常數、穿隧效應的貢獻與 deuterium 和 ¹³C 取代的動力學同位素效應 (kinetic isotope effects, KIE)。

1.2 理論與計算方法

1.2.1 電子結構計算方法

在本章中我們使用 MP2²⁹ 搭配 6-311+G(d,p)^{30,31} 基底函數計算反應物、生成物以及過渡態結構與振動頻率，高階理論計算能量則以 MP2 /6-311+G(d,p) 結構下以 CCSD(T) 理論³² 搭配 aug-cc-pVTZ^{33,34} 基底函數計算的單點能量。電子結構計算所使用的計算軟體為 Gaussian 09³⁹。



1.2.2 反應速率常數計算

反應速率常數的計算對於使用的位能曲面 (potential energy surface) 資料很敏感，需要大量經由準確方法計算所得之位能曲面圖，但對於模擬大型的反應系統時，以高階計算通常是既費時又需要龐大的電腦資源，因此本章研究使用雙層 VTST/MT 理論計算 70 K 至 1000 K 的反應速率常數。雙層 VTST/MT 理論需要低階理論方法來計算反應路徑上的結構、能量、頻率以及力常數，和高階理論方法校正反應能量、反應能障以及反應半高寬。低階為能曲面我們使用 MP2/6-311+G(d,p) 方法計算，反應路徑的計算使用 Page-McIver 方法，gradient 及 Hessians step sizes 為 0.01 和 0.05 bohr，scaling mass

為 1 amu，反應路徑上的振動頻率是用 redundant internal coordinates。高階理論是以 MP2/6-311+G(d,p)的結構使用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 方法所得到的單點能量來校正反應能障、反應能量以及反應物與產物端的 ion-dipole complex 能量，並以 MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311+G(d,p)理論方法以 SIL-1³⁵ 方法來校正反應能障的半高寬。反應速率常數的計算我們使用 conventional transition state (TST)和考慮 recrossing effect 後的 canonical variational theory (CVT)^{36,37} 理論並以 canonical variational theory with small-curvature tunneling approximation (CVT/SCT)^{12,38} 理論來考慮穿隧效應。動力學的計算所使用的計算軟體為 Gaussrate 8.4H，其為 Gaussrate 8.2⁴³，此軟體連接 Gaussian09 與 polyrate 8.2⁴⁴ 兩個軟體的介面，Gaussian09 用來計算反應的為能曲面資料，polyrate 8.2 則是用於反應速率的計算。

1.2.3 動力學同位素效應

動力學同位素效應 (kinetic isotope effects, KIE) 通常定義成以較輕同位素取代的反應速率常數除以較重同位素取代的反應速率常數：

$$\text{KIE} = k_{\text{light}} / k_{\text{heavy}} \quad (1)$$

本章分別以 deuterium 以及 ^{13}C 的取代來討論，KIE 則表示為 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 以及 $k^{12}\text{C}/k^{13}\text{C}$ 。

1.2.3.1 以 transition state theory (TST) 與 canonical variational theory (CVT) 計算 KIEs

在 transition state theory 計算公式中：

$$k^{\text{TST}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \frac{q^{\ddagger}}{q_{\text{R}}} e^{-\Delta V^{\ddagger}/RT} \quad (2)$$

k_{B} : Boltzmann constant

ΔV^{\ddagger} : barrier height

h : Planck constant

R : gas constant

q^{\ddagger} : partition function of transition state

q_{R} : partition function of reactants

能量障礙 ΔV^{\ddagger} 只包含 Born-Oppenheimer energies，在 Born-Oppenheimer 的假設下，同位素取代並不影響反應能障的大小，因此 KIE 只跟同位素取代前後的 partition function 的比值有關，並且這些比值可以被分解來自 translational、rotational 及 vibrational 的貢獻^{12,40-42}。

$$\text{KIE}^{\text{TST}} = \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \eta_{\text{trans}} \eta_{\text{rot}} \eta_{\text{vib}} \quad (3)$$

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

$$\eta_{\text{rot}} = \left[\frac{(\det I)_{\text{H}}^{\neq} (\det I)_{\text{D}}^{\text{R}}}{(\det I)_{\text{D}}^{\neq} (\det I)_{\text{H}}^{\text{R}}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$\eta_{\text{vib}} = \frac{q_{\text{vib,H}}^{\neq} q_{\text{vib,D}}^{\text{R}}}{q_{\text{vib,D}}^{\neq} q_{\text{vib,H}}^{\text{R}}} \quad (6)$$

m^{H} : reduced mass of the unsubstituted system

m^{D} : reduced mass of the substituted system

det I: determinant of moment of inertia

q_{vib} : vibrational partition function

translational 和 vibrational 的貢獻皆與溫度無關，而 vibrational 的貢獻則會隨溫度而變化。

但 TST 理論並未考慮到 variational effects，由於 TST 理論假設一旦反應物到達過反應過渡態，則必定會成為產物。但實際上，即使反應物到達過渡態也有可能返回反應物，或是多次通過反應過渡態最後才到達產物，因此考慮 variational effects 效應我們使用 canonical

variational theory 理論計算反應速率常數為 k^{CVT} ，而 KIE 則加入 variational effects 貢獻

$$\text{KIE}^{\text{CVT}} = \eta_{\text{trans}} \eta_{\text{rot}} \eta_{\text{vib}} \eta_{\text{var}} \quad (7)$$

$$\eta_{\text{var}} = \frac{k_{\text{H}}^{\text{CVT}} / k_{\text{D}}^{\text{CVT}}}{k_{\text{H}}^{\text{TST}} / k_{\text{D}}^{\text{TST}}} \quad (8)$$

1.2.3.2 穿隧效應 (tunneling effects) 與 KIEs

在古典力學中，化學反應需要足夠的能量越過反應能障才可能發生，若沒有足夠的能量通過反應過渡態，則不可能發生反應。但在量子力學中，穿隧效應使得反應物仍有一定的機率直接穿過反應能障到達產物。考慮穿隧效應的 TST 速率常數可寫成：

$$k^{\text{TST/Tunneling}} = \kappa^{\text{Tunneling}} k^{\text{TST}} \quad (9)$$

其中 κ 稱為 transmission coefficient 且通常為對溫度敏感的函數。

而 TST 理論搭配 small-curvature tunneling (SCT) 理論修正，則反應速率常數稱為 $k^{\text{TST/SCT}}$ ；若再考慮 variational effects 則為 canonical variational theory (CVT) 搭配 SCT 穿隧效應的校正，而所得到的反應速率常數稱為 $k^{\text{CVT/SCT}}$ 。

$$k^{\text{TST/SCT}} = \kappa^{\text{SCT}} k^{\text{TST}} \quad (10)$$

$$k^{\text{CVT/SCT}} = \kappa^{\text{SCT}} k^{\text{CVT}} \quad (11)$$

因此 $\text{KIE}^{\text{CVT/SCT}}$ 我們能在加入 variational effects 的貢獻與 tunneling effects 的貢獻：

$$\text{KIE}^{\text{CVT/SCT}} = \eta_{\text{trans}} \eta_{\text{rot}} \eta_{\text{vib}} \eta_{\text{var}} \eta_{\text{tunneling}} \quad (12)$$

$$\eta_{\text{tunneling}} = \frac{k_{\text{H}}^{\text{CVT/SCT}} / k_{\text{D}}^{\text{CVT/SCT}}}{k_{\text{H}}^{\text{CVT}} / k_{\text{D}}^{\text{CVT}}} \quad (13)$$

1.3 結果與討論

1.3.1 結構探討

各反應的反應物與過渡態的結構示意圖列於 Figures 1-3，分子結構中的鍵長、鍵角數據列於 Tables 2-4。

我們先從反應物的鍵長討論，在 Table 2 中能看到 C-Br 鍵大約為 1.94 Å 至 1.98 Å，並隨著 C_α 的級數增加 C-Br 鍵有增長的趨勢，從 *n*-butyl、*sec*-butyl、*tert*-butyl 的鍵長分別為 1.95 Å、1.97 Å、1.98 Å，原因為當 C_α 上的氫取代為甲基時 C-C 鍵的排斥力會較 C-H 鍵大，因此當 C_α 的級數增加使排斥力越大 C-Br 鍵就越長。而當反應物形成 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應的過渡態結構時，從 Table 3 中能看到 C-Br 鍵因受 CN^- 背後攻擊使溴原子離去，因此相較於反應物 C-Br 鍵長有明顯的增加，而 C_α 和 CN^- 的距離因受空間障礙影響會隨著 C_α 上甲基取代的

增加而增長，從 *n*-butyl、*sec*-butyl、*tert*-butyl 的鍵長分別為 2.27 Å、2.31 Å、2.42 Å，此外因溴原子離去而 C_α 和 CN⁻ 尚未鍵結使 C_α 的混成軌域會由 sp³ 混成變為平面的 sp² 混成軌域，C_α-H 鍵會略為縮短 (~0.01 Å)。

而 E2 反應的過渡態上，C_β 上的 C_β-H 鍵長皆比反應物長，大約皆增長了 0.3 Å，而 C_α-C_β 鍵皆由反應物 1.52 Å 縮短至 1.41 Å，C_α-Br 則是和 S_N2 反應一樣相較於反應物有明顯增加，C-N 鍵則是皆由反應物 1.20 Å 縮短至 1.19 Å，由此可知反應 C_β 的氫會慢慢靠近 CN⁻，形成 HCN 分子，而 C_α 和 C_β 會由單鍵變為雙鍵，最後 C_α-Br 鍵慢慢拉長而形成溴離子。



1.3.2 能量探討

在 Table 5，我們列出各 S_N2 與 E2 反應以 MP2/6-311+G(d,p) 理論方法計算出反應焓 (ΔH_f^0) 與實驗值比較，計算結果與實驗值相當符合誤差皆小於 1 kcal/mol，而 Table 6 則是列出由 MP2/6-311+G(d,p) 及以 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311+G(d,p) 方法計算的相對能量。

首先我們探討 S_N2 反應，各反應能量差異並不大，範圍在 -35.6 至 -38.5 kcal/mol，但反應能障卻有相當大的差異，表示反應能障的

變化並非受於反應能量的影響。這主要是因 S_N2 反應在形成過渡態時，親核基會由背後攻擊所以受 C_α 的立體障礙的影響非常的明顯，在 *n*-propyl 與 *n*-butyl 系統所受立體障礙較小因此反應能障非常低，在高階理論計算下分別為 -1.6 與 -2.0 kcal/mol 而到了 *iso*-propyl、*sec*-butyl 與 *iso*-butyl 系統時，因受立體障礙的影響相較於 *n*-propyl 或 *n*-butyl 在 $\angle Br-C_\alpha-C$ 角度有縮小的現象，表示 CN^- 所需攻擊的角度更加彎曲，而使反應能障有大幅上升，在 *iso*-propyl、*sec*-butyl 與 *iso*-butyl 的反應能障分別提高至 3.5、1.7、0.3 kcal/mol，而 *tert*-butyl 相較於 *n*-butyl 雖然攻擊的角度較為更加接近 180° ，但因在形成過渡態至產物 S_N2 反應會有結構反轉的現象，而反轉甲基比氫原子需要更高的能量，使得 *tert*-butyl 反應能障大幅的提升，在高階理論計算下反應能障高達 13.5 kcal/mol。

$E2$ 反應雖然也會受立體障礙的影響但相較於 S_N2 反應影響較小，所以反應能障的變化不大，範圍在 5.9 至 9.8 kcal/mol，而反應能障主要與 C_β 的甲基取代有關係，隨著甲基取代的增加，因碳數的增加使 C_β 拉電子能力會變弱，使得 $C-H$ 鍵變弱而鍵長也會增長，因此氫原子較易被 CN^- 拉走而使反應能障下降，在 *sec*-butyl 時反應能障為 9.8 kcal/mol 而當 C_β 的甲基增加至 *tert*-butyl 時反應能障下降至 8.3 kcal/mol，由此可知當反應的 C_α 與 C_β 的級數增加時， S_N2 反應的反

應能障會上升而 E2 反應變化不大或降低，使得主要反應路徑會由 S_N2 逐漸變為 E2。

1.3.3 反應速率常數探討

Tables 7-18 為各 S_N2 與 E2 反應計算所得 70-1000 K 之 k^{TST} 、 k^{CVT} 與 $k^{CVT/SCT}$ 反應速率常數。在 S_N2 反應因為大量放熱，所以逆反應也較不易發生，因此變位效應 (variational effect) 較不明顯，而 E2 反應受變位效應影響，也不是很明顯，因此 k^{TST} 皆幾乎等於 k^{CVT} 。

在 *n*-propyl 與 *n*-butyl 時 S_N2 反應因反應能障為 -1.6 與 -2.0 kcal/mol，因此在低溫時反應的主要瓶頸會在於分子間的碰撞速率，導致反應速率常數在 70 K 至 600 K 時會隨著溫度的下降而上升，而在高溫時反應瓶頸則為在反應能障上使約 600 K 至 1000 K 時因為為 vibrational partition functions 和 $k_B T/h$ 使反應速率常數反而會隨溫度的上升而增加。此外因為過渡態能量比反應物低，因而不會有穿隧效應因此 $k^{CVT/SCT}$ 與 k^{CVT} 幾乎一樣。而 E2 反應的反應能障相當的高，使穿隧效應與明顯的貢獻，*n*-propyl 在 300 K 時 k^{CVT} 為 $2.46 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而 $k^{CVT/SCT}$ 為 $1.28 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 穿隧效應增加了 k^{CVT} 約 5.9 倍，隨溫度降低穿隧效應則有更明顯的貢獻，而雖然穿隧效應使 E2 反應速率有明顯增加，但因 S_N2 反應的

反應能障較 E2 反應包含 ZPE 後還是低 6.1 kcal/mol，在 *n*-butyl 也是一樣低 6.3 kcal/mol，使總反應還是以 S_N2 反應為主。

在 *iso*-propyl 時 S_N2 反應因立體障礙的關係反應能障相較於 *n*-propyl 有所明顯上升，而 E2 反應雖然也都有所提高但相對於 S_N2 反應上升的較為小，因而在 *iso*-propyl 的 S_N2 反應與 E2 反應會有所競爭，在 300 K 時 $k^{CVT/SCT}$ 分別 $8.70 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 與 $1.25 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 相差了 7 倍，在高溫或低溫時則會有更加明顯看到兩個反應的競爭，在 600 K 時則只差 2.4 倍，而在低溫更是變成 E2 反應快過 S_N2 反應。而 *sec*-butyl 反應能障也有所提升，而使穿隧效應也有所貢獻，S_N2 反應在 300 K 時穿隧效應增加 k^{CVT} 約 11%，E2 反應穿隧效應則增加 k^{CVT} 約 5.3 倍。雖然 S_N2 反應的反應能障上升，而 E2 穿隧效應貢獻較 S_N2 反應高，但與 *n*-butyl 時相同，反應加上 ZPE 後反應能障仍相差了 4.2 kcal/mol，因此總反應的反應速率常數幾乎等於 S_N2 反應的反應速率常數。

而在 *tert*-butyl 的 S_N2 反應因會有反轉的現象使得反應能障相較於 *n*-butyl 高了 15.5 kcal/mol，甚至還比 E2 反應高了 5.2 kcal/mol，因此在總反應的反應速率常數在 300 K 時 $k^{CVT/SCT}$ 為 $8.19 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 反應幾乎為 E2 反應相同，因此能知道此反應與 *n*-butyl 相反是以 E2 反應為主，這也與傳統化學反應符合，當在小分

子無分支時反應偏向 S_N2 反應，而當分支增加會逐漸變為以 E2 反應為主。

而在 *iso*-butyl 其溴原子在一級碳上而類似於 *n*-butyl，但其結構卻又類似於 *tert*-butyl，因而有些許立體障礙使，使得其 S_N2 反應的反應能障不會太低，如 *n*-butyl 反應能障為負值，但也不會像 *tert*-butyl 的反應能障這麼高，而 E2 反應因 C_β 為三級碳反而使得反應能障降低，因 S_N2 反應會有反應能障且 E2 反應的反應能障會下降，使得 *iso*-butyl 具有非常明顯的競爭性，在 300 K 時反應仍像 *n*-butyl 反應為 S_N2 反應快，反應速率常數為 $2.36 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，但 E2 反應的反應速率常數為 $1.05 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，只相差了 2.2 倍而隨著溫度上升競爭的就越明顯，在 600 K 時 S_N2 反應的反應速率常數為 $1.37 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而 E2 反應的反應速率常數為 $1.49 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，相差不到一倍，因此在 KIE 會介於 S_N2 反應與 E2 反應之間。

1.3.4 動力學同位素效應 (KIE) 探討

Tables 19-28 為我們所計算的各反應之 KIE(D)，其中所有氫都以氘取代，而針對 *n*-propyl 與 *iso*-propyl 系統則也列出以 ^{13}C 全部取

代碳原子(除了 nucleophile CN^- 中的碳不取代) 所計算的 KIE(^{13}C)。而 Table 29-36 則是在將各反應的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應與 E2 反應在 100 K、200 K、300 K、600K、1000 K 時的 KIE 細分為移動(translational)、轉動(rotational)、振動(vibrational)、變位效應(variational) 和穿隧效應(tunneling) 的貢獻。

在 translational 的貢獻上,皆為略大於 1 的“正常”(normal, $\text{KIE} > 1$) 貢獻,在三個碳時 為 1.01 而四個碳則 為 1.02。而 rotation 的貢獻跟轉動慣量的比例有關,其值比 translational 的貢獻大許多,也皆為 normal 的貢獻,deuterium 取代的 rotation 貢獻大約為 1.15—1.28,而 translational 與 rotation 的貢獻皆與溫度無關。

通常 vibrational 的貢獻是影響 KIE 最重要的一項,在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應我們能看到 deuterium 取代的 vibrational 貢獻皆為 inverse 約 0.3—0.8,這主要是來自 $\text{C}_{\alpha}-\text{H}$ 鍵 stretching 頻率在反應過渡態比反應物高,因的 C_{α} 軌域混成會由 sp^3 混成轉為平面的 sp^2 混成,因此 $\text{C}_{\alpha}-\text{H}$ 鍵從反應物到反應過渡態大概都會縮短 0.01\AA 左右,鍵能變得更強使得振動頻率上升,又 deuterium 取代前的頻率比取代後高,因此造成 inverse 的貢獻。而在 E2 反應 deuterium 取代的 vibrational 貢獻皆為 normal,且幾乎快大於 2,是因為 E2 反應牽涉到 $\text{C}_{\beta}-\text{H}$ 鍵斷裂與生成,當反應物至反應過渡態時 $\text{C}_{\beta}-\text{H}$ 鍵的斷裂伴隨振動零點能會大幅的下降,

振動頻率從反應物到過渡態時降低，因此造成明顯的 normal 的貢獻。

在 variational 的貢獻並不明顯雖然會有稍微 invers 的貢獻但接近於 1。而在 tunneling 的貢獻其中 *n*-propyl 與 *n*-butyl 的 S_N2 反應因反應能障低於反應物，所以沒有 tunneling 的貢獻，其他 S_N2 反應中 tunneling 雖然為 normal 貢獻但大約為 1.00–1.51 而且要到非常低溫時才能看到非常明顯的貢獻，然而在高能障的 E2 反應中可看到 tunneling 在 200 K 至 600 K 具有很大的 normal 貢獻，主要是因反應進行於 C_β-H 鍵斷裂與生成，而氫原子進行轉移之穿隧效應應比 deuterium 明顯。因為在低溫時反應速率常數全部靠穿隧，而 KIE_{TST} 與 KIE_{CVT} 並為考慮穿隧效應，因此在低溫時反應速率常數仍會下降，而使在低溫時 tunneling 的貢獻會變為 invers。此外在於 *n*-propyl 與 *iso*-propyl 系統中，以 ¹³C 取代在 E2 反應 tunneling 的貢獻不是很明顯，要到非常低溫才能看到些微的貢獻，這是因為反應主要還是發生在 C_β-H 鍵斷裂與生成，與碳原子較無關係。但在 *iso*-propyl 的 S_N2 反應能看到在 200 K 時 ¹³C 取代的 tunneling 的貢獻與 deuterium 取代的差不多，deuterium 的 tunneling 貢獻為 1.01 而 ¹³C 為 1.03，在過去普遍認為在反應中氫原子的運動是穿隧效應的主要來源，但在最近的理論計算研究中發現碳原子的穿隧效應在一些反應中有明顯的

貢獻⁴⁵⁻⁴⁹，而碳原子在質量上是氫原子的 12 倍，通常不認為較重的碳原子運動有較明顯的穿隧效應，而在 *iso*-propyl 的 S_N2 反應則顯示碳原子的穿隧效應也對速率常數有一定的貢獻，甚至跟氫原子一樣重要。

而對於較有競爭性的反應 *iso*-propyl 與 *iso*-butyl 我們能從 Figure 3 中看到，因 S_N2 與 E2 反應具有競爭性使得 KIE 非趨向於 S_N2 或 E2 反應而是介於中間，如在 500 K 時 *iso*-propyl 的 S_N2 反應 KIE 為 0.99 而 E2 反應為 4.36，總反應為 1.20，*iso*-butyl 的 S_N2 反應 KIE 為 0.82，E2 反應為 3.31，而總反應為 1.26。



1.4 結論

本章中探討了以 CN⁻ 為親核基與一系列溴化烷類 (RBr, R=*n*-propyl, *iso*-propyl, *n*-butyl, *sec*-butyl, *iso*-butyl, *tert*-butyl) 的 S_N2 與 E2 反應的熱力學與動力學。S_N2 反應隨甲基在 C_α 取代愈多，立體障礙愈大，使得反應能障有明顯的增加，同時穿隧效應也會有所貢獻，在 *n*-butyl 因過渡態能量較反應物低，所以無穿隧效應的影響，但到了 *sec*-butyl 時因反應能障上升，使得開始有穿隧效應的貢獻，在 300 K 時穿隧效應就使提升了約 11%。而因 S_N2 反應的反應

能障上升，E2 反應則隨著 C_{β} 的甲基取增加使反應能障降低，而使 S_N2 與 E2 反應會有競爭的現象，如 *iso*-propyl 與 *iso*-butyl 就具有相當的競爭性，使 KIE 並非靠近於 S_N2 或 E2 反應，而是會介於兩反應之間如在 500 K 時 *iso*-propyl 的 S_N2 反應 KIE 為 0.99 而 E2 反應為 4.36，總反應為 1.20。此外我們在 *iso*-propyl 系統的同位素效應計算中我們發現在 S_N2 反應中，deuterium 取代與 ^{13}C 有相同的穿隧效應貢獻，因此我們認為除了質量較輕的氫原子外，alkyl halide 的碳原子的穿隧效應也對速率常數也有重要的貢獻。



1.5 參考資料

1. Wladkiwski, B. D.; Wilbur, J. L.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2471.
2. Minato, T.; Yamabe, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 4586.
3. Meng, Q.; Gogoll, A.; Thibblin, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1217.
4. Gronert, S.; Fagin, A. E.; Wong, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5330.
5. Gronert, S. Depuy, C. H.; Bierbaum, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4009.
6. Gronert, S. *Chemical reviews* **2001**, *101* (2), 329.
7. Poirier, R. A.; Wang, Y.; Westaway, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2526.
8. Almerindo, G. I.; Pliego, R. *J. Org. Lett.* **2005**, *7*, 1821.
9. Matsson, O.; Dybala-Defratyka, A.; Rostkowski, M.; Paneth, P.; Westaway, K. C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4022.
10. Fang, Y.-R.; MacMillar, S.; Eriksson, J.; Kołodziejska-Huben, M.; Dybala-Defratyka, A.; Paneth, P.; Matsson, O.; Westaway, K. C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4742.
11. Villano, S. M.; Eyet, N.; Lineberger, W. C.; Bierbaum, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8227.
12. Zhao, X. G.; Tucker, S. C.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 826.
13. Chen, J.-L.; Hu, W.-P. *J. Chin. Chem. Soc.* **2012**, *59*, 1401.
14. Wu, Y.-R.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10168.
15. Tsai, W.-C.; Hu, W.-P. *Molecules* **2003**, *18*, 4816.
16. Bento, A. P.; Solà, M.; Bickelhaupt, F. M. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 929.
17. Eyet, N.; Villano, S. M.; Kato, S.; Bierbaum, V. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 1046.
18. Eyet, N.; Villano, S. M.; Bierbaum, V. M. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*,

1136.

19. Pabis, A.; Paluch, P.; Szala, J. Paneth, P. *J. Chem. Theory. Comput.* **2009**, *5*, 33.
20. Graver, J. M.; Fang, Y.-R.; Eyet, N.; Villano, S. M.; Bierbaum, V. M.; Wastaway, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3803.
21. Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 440.
22. Truhlar, D. G.; Isaacson, A. D.; Garrett, B. C. In *Theory of Chemical Reaction Dynamics*; Baer, M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1985; Volume 4, pp. 65.
23. Lu, D.-H.; Truong, T. N.; Melissas, V. S.; Lynch, G. C.; Liu, Y.-P.; Garrett, B. C.; Steckler, R.; Isaacson, A. D.; Rai, S. N.; Hancock, G. C.; Lauderdale, J. G.; Joseph, T.; Truhlar, D. G. *Comput. Phys. Commun.* **1992**, *71*, 235.
24. Truong, T. N.; Lu, D.-H.; Lynch, G. C.; Liu, Y.-P.; Melissas, V. S.; Gonzalez-Lafont, A.; Rai, S. N.; Steckler, R.; Garrett, B. C.; Joseph, T.; Truhlar, D. G. *Comput. Phys. Commun.* **1993**, *75*, 143.
25. Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Truong, T. N.; Lu, D.-H.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2408.
26. Liu, Y.-P.; Lu, D.-H.; Gonzalez-Lafont, A.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7806.
27. Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1715.
28. Corchado, J.C.; Espinosa-Garcia, J.; Hu, W.-P.; Rossi, I.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 687.
29. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.

30. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
31. Clark, T.; Chandraskhar, J.; Spitznagel, G. W. Schleyer, P. V. R. *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294.
32. Pople, J. A.; HeadGordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
33. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
34. Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
35. Huang, C.-H.; You, R.-M.; Lian, P.-Y.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7200.
36. Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 440.
37. Truhlar, D. G.; Isaacson, A. D.; Garrett, B. C. In *Theory of Chemical Reaction Dynamics*; Baer, M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1985; Volume 4, pp. 65.
38. Lu, D.-H.; Truong, T. N.; Melissas, V. S.; Lynch, G. C.; Liu, Y.-P.; Garrett, B. C.; Steckler, R.; Isaacson, A. D.; Rai, S. N.; Hancock, G. C.; Lauderdale, J. G.; Joseph, T.; Truhlar, D. G. *Comput. Phys. Commun.* **1992**, *71*, 235.
39. 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**.
40. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7797.
41. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10726.
42. Davico, G. E. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13112.
43. Corchado, J. C.; Chunag, Y.-Y.; Coitino, E. L.; Truhlar, D. G.

Gaussrate, version 8.2; University of Minnesota: Minneapolis, MN, USA, 1999.

44. Chuang, Y.-Y.; Corchado, J. C.; Fast, P. L.; Villa, J.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Gu, M. Z.; *et al.* *Polyrate—Version 8.2*; University of Minnesota: Minneapolis, MN, USA, 1999.
45. Huang, C.-H.; Tsai, L.-C.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9945.
46. Albu, T. V.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G.; Goren, A. C.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T.; Moss, R. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5323.
47. Zuev, P. S.; Sheridan, R. S.; Albu, T. V.; Truhlar, D. G.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *Science* **2003**, *299*, 867.
48. Datta, A.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6684.
49. Gonzalez-James, O. M.; Zhang, X.; Datta, A.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T.; Singleton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12548.

Table 2. 各反應物以 MP2/6-311+G(d,p)計算所得到之最佳幾何結構，鍵長單位為 Å，鍵角單位為度。

	$C_{\alpha}-Br$	$C_{\alpha}-H$	$C_{\alpha}-C_{\beta}$	$C_{\beta}-H$	$\angle Br-C_{\alpha}-C$
<i>n</i> -propyl bromide	1.94	1.09	1.52	1.09	111.8
<i>iso</i> -propyl bromide	1.98	1.09	1.52	1.09	108.9
<i>n</i> -butyl bromide	1.95	1.09	1.52	1.10	111.9
<i>sec</i> -butyl bromide	1.97	1.09	1.52	1.10	108.9
<i>iso</i> -butyl bromide	1.96	1.09	1.53	1.10	113.6
<i>tert</i> -butyl bromide	1.98	1.09	1.52	-	107.6

Table 3. 各 S_N2 反應的反應過渡以 MP2/6-311+G(d,p) 計算所得到之最佳幾何結構，鍵長單位為 Å，鍵角單位為度。

	C _α -Br	C _α -H	C _α -C _β	C _α -C	∠Br-C _α -C
<i>n</i> -propyl bromide + CN ⁻	2.36	1.08	1.52	2.27	166.4
<i>iso</i> -propyl bromide + CN ⁻	2.44	1.07	1.51	2.31	159.6
<i>n</i> -butyl bromide + CN ⁻	2.36	1.08	1.52	2.27	166.8
<i>sec</i> -butyl bromide + CN ⁻	2.44	1.07	1.51	2.31	160.0
<i>iso</i> -butyl bromide + CN ⁻	2.40	1.08	1.52	2.26	162.0
<i>tert</i> -butyl bromide + CN ⁻	2.63	1.09	1.52	2.42	179.6

Table 4. 各 E2 反應的反應過渡以 MP2/6-311+G(d,p) 計算所得到之最佳幾何結構，鍵長單位為 Å，鍵角單位為度。

	$C_{\alpha}-Br$	$C_{\alpha}-C_{\beta}$	$C_{\alpha}-H$	$C_{\beta}-H$	$C-H$	$\angle Br-C_{\alpha}-C$	$\angle C_{\beta}-H-C$
<i>n</i> -propyl bromide + CN^{-}	2.30	1.41	1.09	1.40	1.42	116.0	169.3
<i>iso</i> -propyl bromide + CN^{-}	2.35	1.41	1.09	1.41	1.41	114.8	175.6
<i>n</i> -butyl bromide + CN^{-}	2.29	1.41	1.09	1.41	1.40	115.9	169.6
<i>sec</i> -butyl bromide + CN^{-}	2.37	1.41	1.09	1.41	1.41	113.2	175.6
<i>iso</i> -butyl bromide + CN^{-}	2.29	1.41	1.09	1.37	1.43	114.9	167.7
<i>tert</i> -butyl bromide + CN^{-}	2.42	1.41	1.09	1.38	1.43	111.5	177.5

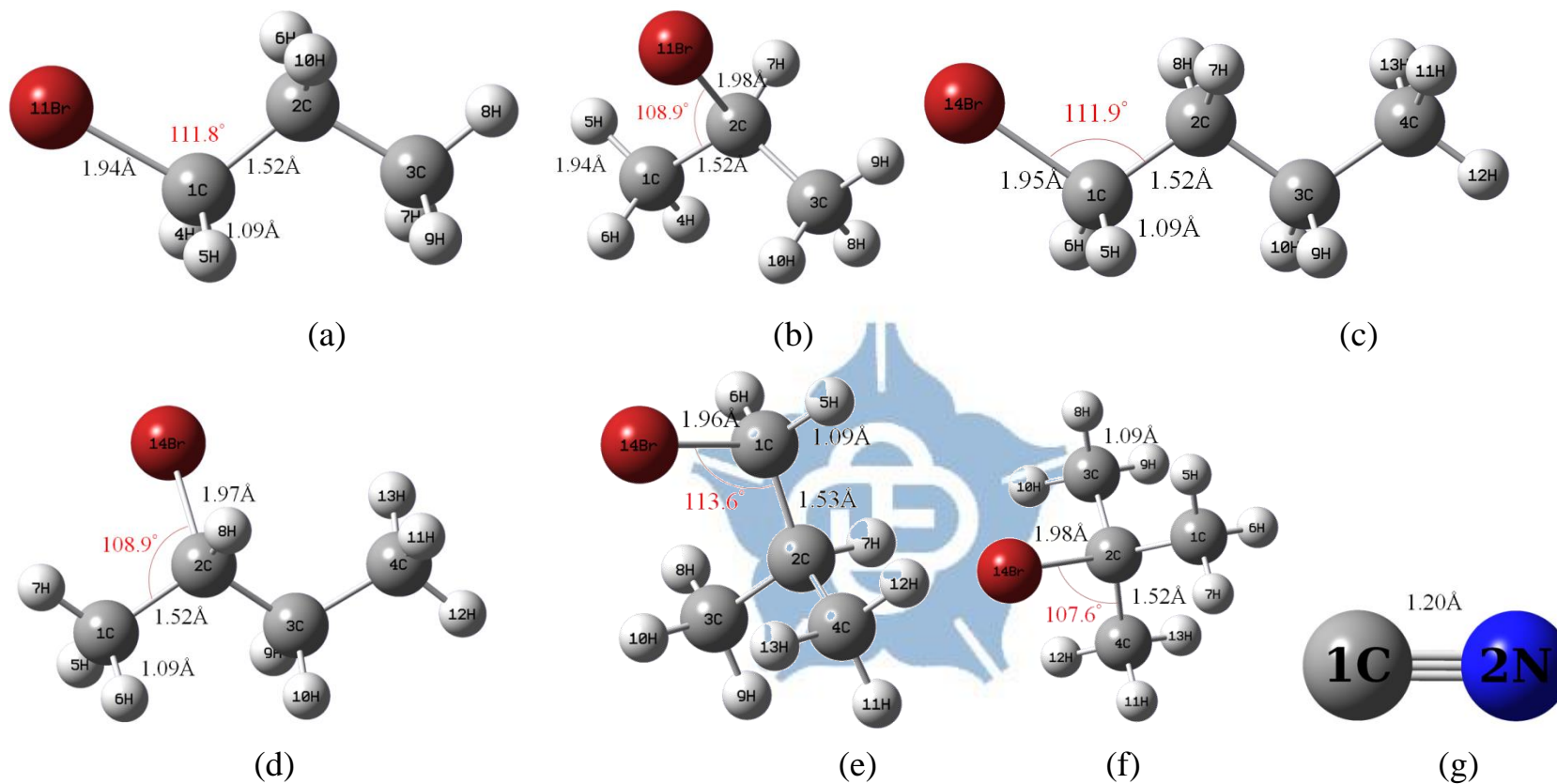


Figure 1. 以 MP2/6-311+G(d,p) 計算所得到之各反應物的最佳幾何結構 (a) *n*-propyl bromide (b) *iso*-propyl bromide (c) *n*-butyl bromide (d) *sec*-butyl bromide (e) *iso*-butyl bromide (f) *tert*-butyl bromide (g) Cyanide anion。

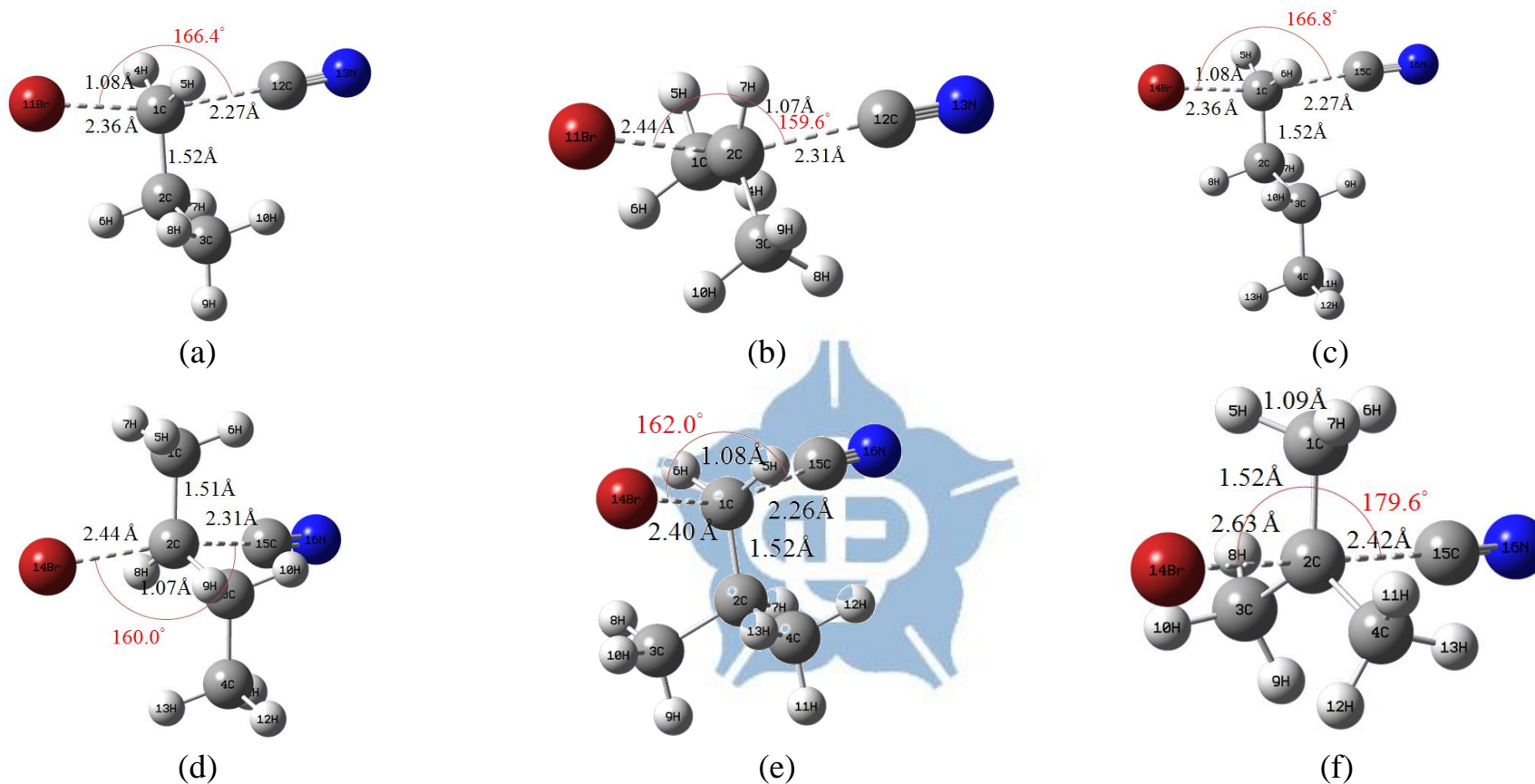


Figure 2. 以 MP2/6-311+G(d,p) 計算所得到之各反應物與 CN^- 的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應的過渡態最佳幾何結構 (a) *n*-propyl bromide (b) *iso*-propyl bromide (c) *n*-butyl bromide (d) *sec*-butyl bromide (e) *iso*-butyl bromide (f) *tert*-butyl bromide。

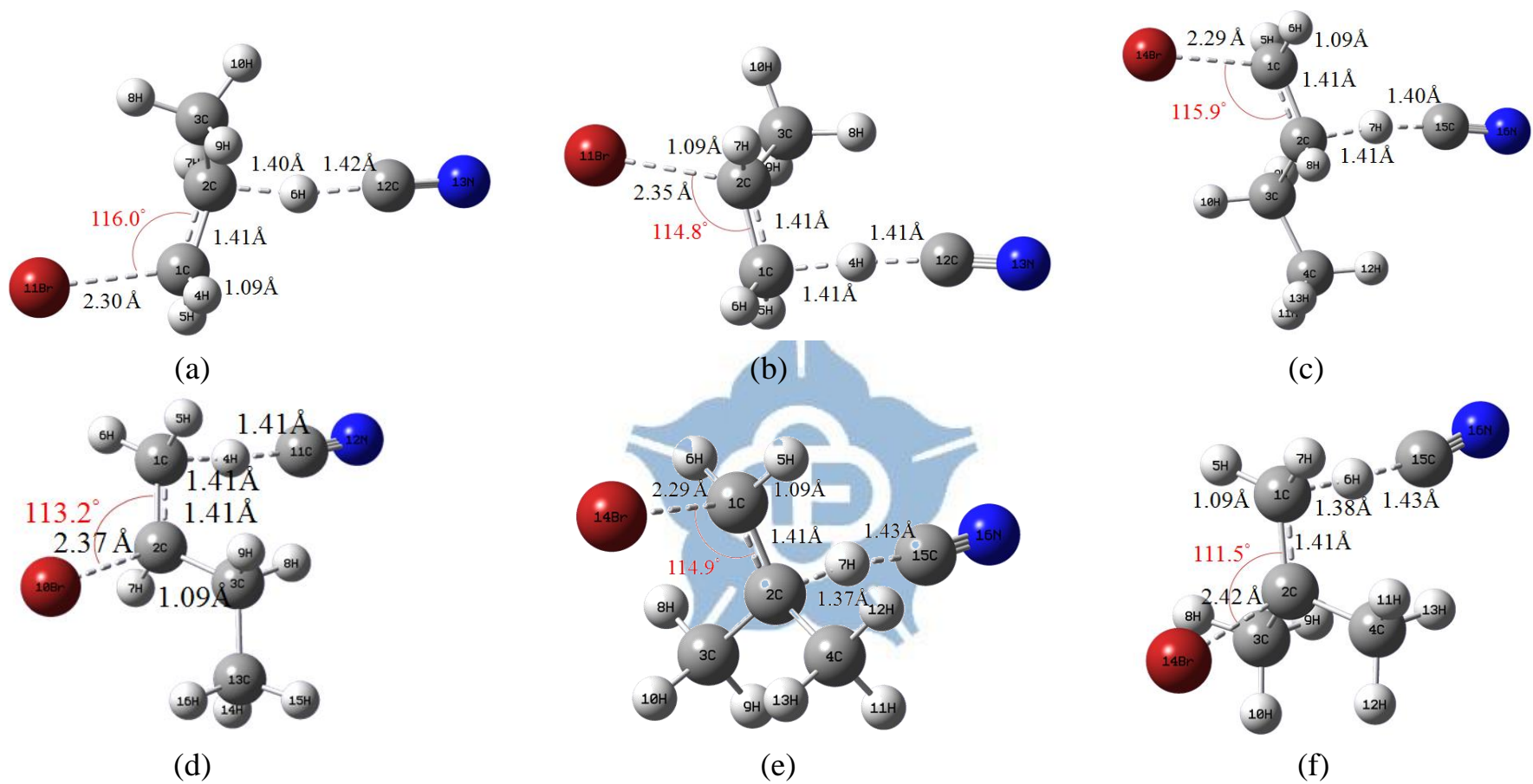


Figure 3. 以 MP2/6-311+G(d,p) 計算所得到之各反應物與 CN^- 的 E2 反應的過渡態最佳幾何結構 (a) *n*-propyl bromide (b) *iso*-propyl bromide (c) *n*-butyl bromide (d) *sec*-butyl bromide (e) *iso*-butyl bromide (f) *tert*-butyl bromide。

Table 5. 各反應以 MP2/6-311+G(d,p)所計算之 ΔH_f^0 與實驗值，單位為 kcal/mol

	MP2/6-311+G(d,p)	Exp
<i>n</i> -propyl bromide + CN ⁻		
S _N 2	-38.5	-39.6
E2	-9.3	-9.9
<i>iso</i> -propyl bromide + CN ⁻		
S _N 2	-36.5	-38.6
E2	-6.1	-6.8
<i>n</i> -butyl bromide + CN ⁻		
S _N 2	-38.5	-38.7
E2	-9.2	-9.1
<i>sec</i> -butyl bromide + CN ⁻		
S _N 2	-36.9	-37.6
E2	-5.6	-6
<i>iso</i> -butyl bromide + CN ⁻		
S _N 2	-35.3	-
E2	-10.1	-
<i>tert</i> -butyl bromide + CN ⁻		
S _N 2	-35.6	-36
E2	-5.1	-7.2

Table 6. 各反應以 MP2/6-311+G(d,p)與 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311+G(d,p)理論方法計算所得到的反應能障與反應能量，單位為 kcal/mol。

	MP2/6-311+G(d,p)				CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311+G(d,p)			
	S _N 2		E2		S _N 2		E2	
	Barrier height	Reaction energy	Barrier height	Reaction energy	Barrier height	Reaction energy	Barrier height	Reaction energy
<i>n</i> -propyl bromide + CN ⁻	2.6(2.9) ^a	-40.3(-38.2)	8.7(8.6)	-6.8(-9.5)	-1.6(-1.3)	-36.5(-34.4)	8.6(4.8)	-4.6(-7.4)
<i>iso</i> -propyl bromide + CN ⁻	8.0(8.1)	-38.4(-36.4)	10.3(6.6)	-1.9(-4.3)	3.5(3.6)	-34.3(-32.3)	9.8(6.1)	0.0(-2.4)
<i>n</i> -butyl bromide + CN ⁻	2.0(2.2)	-40.2(-38.2)	8.3(4.4)	-6.8(-9.2)	-2.0(-1.8)	-36.4(-34.4)	8.4(4.5)	-4.2(-6.6)
<i>sec</i> -butyl bromide + CN ⁻	5.9(6.1)	-38.8(-36.7)	10.3(6.6)	-3.6(-5.8)	1.7(1.9)	-34.2(-32.1)	9.8(6.1)	-4.2(-6.4)
<i>iso</i> -butyl bromide + CN ⁻	4.6(4.6)	-40.6(-38.5)	5.0(1.0)	-8.2(-11.0)	0.3(0.3)	-32.8(-30.9)	5.9(1.9)	-6.0(-8.8)
<i>tert</i> -butyl bromide + CN ⁻	19.1(18.9)	-37.5(-35.4)	8.5(4.9)	-3.2(-5.1)	13.5(13.3)	-32.6(-30.5)	8.3(4.7)	-1.0(-3.0)

^a 括弧內為包含 ZPE 之相對能量

Table 7. *n*-propyl bromide + CN⁻ S_N2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₃ H ₇ Br + CN ⁻			C ₃ D ₇ Br + CN ⁻			¹³ C ₃ H ₇ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	1.80(-09) ^a	1.79(-09)	1.79(-09)	2.58(-09)	2.57(-09)	2.57(-09)	1.36(-09)	1.36(-09)	1.36(-09)
80	5.42(-10)	5.41(-10)	5.41(-10)	7.30(-10)	7.28(-10)	7.27(-10)	4.24(-10)	4.23(-10)	4.23(-10)
90	2.17(-10)	2.17(-10)	2.17(-10)	2.78(-10)	2.77(-10)	2.77(-10)	1.73(-10)	1.73(-10)	1.73(-10)
100	1.06(-10)	1.06(-10)	1.06(-10)	1.30(-10)	1.30(-10)	1.30(-10)	8.62(-11)	8.62(-11)	8.61(-11)
125	3.08(-11)	3.07(-11)	3.07(-11)	3.52(-11)	3.52(-11)	3.51(-11)	2.58(-11)	2.58(-11)	2.57(-11)
150	1.43(-11)	1.43(-11)	1.43(-11)	1.57(-11)	1.57(-11)	1.57(-11)	1.22(-11)	1.22(-11)	1.22(-11)
175	8.69(-12)	8.68(-12)	8.68(-12)	9.29(-12)	9.27(-12)	9.27(-12)	7.55(-12)	7.54(-12)	7.54(-12)
200	6.23(-12)	6.20(-12)	6.19(-12)	6.54(-12)	6.53(-12)	6.53(-12)	5.47(-12)	5.46(-12)	5.46(-12)
250	4.26(-12)	4.24(-12)	4.23(-12)	4.40(-12)	4.39(-12)	4.39(-12)	3.80(-12)	3.80(-12)	3.79(-12)
300	3.60(-12)	3.58(-12)	3.58(-12)	3.70(-12)	3.70(-12)	3.70(-12)	3.24(-12)	3.24(-12)	3.24(-12)
400	3.44(-12)	3.41(-12)	3.41(-12)	3.54(-12)	3.54(-12)	3.54(-12)	3.13(-12)	3.13(-12)	3.13(-12)
500	3.85(-12)	3.82(-12)	3.81(-12)	3.99(-12)	3.99(-12)	3.99(-12)	3.53(-12)	3.53(-12)	3.53(-12)
600	4.56(-12)	4.52(-12)	4.50(-12)	4.75(-12)	4.75(-12)	4.75(-12)	4.20(-12)	4.20(-12)	4.20(-12)
800	6.66(-12)	6.58(-12)	6.55(-12)	6.96(-12)	6.95(-12)	6.95(-12)	6.16(-12)	6.14(-12)	6.14(-12)
1000	9.57(-12)	9.45(-12)	9.39(-12)	9.98(-12)	9.97(-12)	9.84(-12)	8.87(-12)	8.84(-12)	8.81(-12)

^a1.80(-09)為 1.80×10⁻⁹

Table 8. *n*-propyl bromide + CN⁻ E2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₃ H ₇ Br + CN ⁻			C ₃ D ₇ Br + CN ⁻			¹³ C ₃ H ₇ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	1.47(-28) ^a	1.46(-28)	1.05(-17)	1.60(-32)	1.60(-32)	2.11(-19)	1.36(-28)	1.35(-28)	4.65(-18)
80	1.11(-26)	1.11(-26)	1.22(-17)	3.75(-30)	3.75(-30)	2.48(-19)	1.04(-26)	1.04(-26)	5.53(-18)
90	3.32(-25)	3.31(-25)	1.45(-17)	2.69(-28)	2.69(-28)	2.97(-19)	3.12(-25)	3.11(-25)	6.74(-18)
100	5.13(-24)	5.12(-24)	1.76(-17)	8.42(-27)	8.40(-27)	3.61(-19)	4.85(-24)	4.84(-24)	8.37(-18)
125	7.69(-22)	7.68(-22)	3.00(-17)	4.47(-24)	4.46(-24)	6.24(-19)	7.33(-22)	7.33(-22)	1.53(-17)
150	2.36(-20)	2.36(-20)	5.33(-17)	3.20(-22)	3.18(-22)	1.15(-18)	2.26(-20)	2.26(-20)	2.96(-17)
175	2.90(-19)	2.90(-19)	9.70(-17)	7.22(-21)	7.18(-21)	2.30(-18)	2.80(-19)	2.80(-19)	5.88(-17)
200	2.01(-18)	2.01(-18)	1.78(-16)	7.89(-20)	7.83(-20)	4.91(-18)	1.95(-18)	1.95(-18)	1.17(-16)
250	3.37(-17)	3.37(-17)	5.77(-16)	2.52(-18)	2.50(-18)	2.51(-17)	3.29(-17)	3.28(-17)	4.35(-16)
300	2.46(-16)	2.46(-16)	1.70(-15)	2.84(-17)	2.81(-17)	1.20(-16)	2.41(-16)	2.41(-16)	1.40(-15)
400	3.61(-15)	3.61(-15)	1.03(-14)	7.20(-16)	7.11(-16)	1.48(-15)	3.56(-15)	3.55(-15)	9.31(-15)
500	2.16(-14)	2.16(-14)	4.16(-14)	6.00(-15)	5.92(-15)	9.23(-15)	2.13(-14)	2.13(-14)	3.90(-14)
600	8.00(-14)	7.98(-14)	1.25(-13)	2.77(-14)	2.73(-14)	3.68(-14)	7.92(-14)	7.89(-14)	1.20(-13)
800	5.07(-13)	5.06(-13)	6.49(-13)	2.30(-13)	2.26(-13)	2.64(-13)	5.03(-13)	5.01(-13)	6.31(-13)
1000	1.83(-12)	1.82(-12)	2.13(-12)	9.63(-13)	9.43(-13)	1.03(-12)	1.81(-12)	1.81(-12)	2.09(-12)

^a1.47(-28) 為 1.47×10^{-28}

Table 9. *iso*-propyl bromide + CN⁻ S_N2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₃ H ₇ Br + CN ⁻			C ₃ D ₇ Br + CN ⁻			¹³ C ₃ H ₇ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	4.10(-25) ^a	4.08(-25)	1.80(-21)	3.62(-25)	3.60(-25)	1.20(-21)	3.32(-25)	3.30(-25)	9.58(-22)
80	1.01(-23)	1.01(-23)	2.91(-21)	9.23(-24)	9.20(-24)	2.06(-21)	8.40(-24)	8.35(-24)	1.63(-21)
90	1.26(-22)	1.25(-22)	5.84(-21)	1.18(-22)	1.17(-22)	4.44(-21)	1.07(-22)	1.06(-22)	3.57(-21)
100	9.72(-22)	9.67(-22)	1.42(-20)	9.26(-22)	9.24(-22)	1.16(-20)	8.35(-22)	8.31(-22)	9.56(-21)
125	4.17(-20)	4.16(-20)	1.62(-19)	4.10(-20)	4.09(-20)	1.48(-19)	3.69(-20)	3.67(-20)	1.28(-19)
150	5.60(-19)	5.58(-19)	1.30(-18)	5.58(-19)	5.57(-19)	1.25(-18)	5.05(-19)	5.03(-19)	1.10(-18)
175	3.82(-18)	3.81(-18)	6.87(-18)	3.84(-18)	3.84(-18)	6.74(-18)	3.49(-18)	3.48(-18)	6.02(-18)
200	1.70(-17)	1.69(-17)	2.62(-17)	1.72(-17)	1.71(-17)	2.60(-17)	1.57(-17)	1.56(-17)	2.35(-17)
250	1.52(-16)	1.52(-16)	1.99(-16)	1.54(-16)	1.54(-16)	1.99(-16)	1.43(-16)	1.42(-16)	1.83(-16)
300	7.25(-16)	7.23(-16)	8.70(-16)	7.34(-16)	7.33(-16)	8.75(-16)	6.85(-16)	6.83(-16)	8.12(-16)
400	6.05(-15)	6.04(-15)	6.69(-15)	6.14(-15)	6.13(-15)	6.76(-15)	5.78(-15)	5.76(-15)	6.34(-15)
500	2.50(-14)	2.49(-14)	2.66(-14)	2.54(-14)	2.53(-14)	2.69(-14)	2.40(-14)	2.39(-14)	2.54(-14)
600	7.07(-14)	7.05(-14)	7.38(-14)	7.17(-14)	7.16(-14)	7.47(-14)	6.81(-14)	6.79(-14)	7.08(-14)
800	3.06(-13)	3.05(-13)	3.13(-13)	3.08(-13)	3.08(-13)	3.16(-13)	2.96(-13)	2.95(-13)	3.02(-13)
1000	8.42(-13)	8.40(-13)	8.53(-13)	8.44(-13)	8.43(-13)	8.56(-13)	8.15(-13)	8.15(-13)	8.24(-13)

^a 4.10(-25) 為 4.10×10⁻²⁵

Table 10. *iso*-propyl bromide + CN⁻ E2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₃ H ₇ Br + CN ⁻			C ₃ D ₇ Br + CN ⁻			¹³ C ₃ H ₇ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	6.59(-33) ^a	6.56(-33)	3.34(-20)	1.20(-36)	1.20(-36)	1.24(-22)	5.99(-33)	5.96(-33)	2.39(-20)
80	1.70(-30)	1.70(-30)	4.19(-20)	8.99(-34)	8.99(-34)	1.65(-22)	1.56(-30)	1.56(-30)	3.04(-20)
90	1.32(-28)	1.32(-28)	5.45(-20)	1.59(-31)	1.59(-31)	2.32(-22)	1.22(-28)	1.22(-28)	4.02(-20)
100	4.40(-27)	4.39(-27)	7.34(-20)	1.03(-29)	1.02(-29)	3.44(-22)	4.11(-27)	4.10(-27)	5.51(-20)
125	2.63(-24)	2.62(-24)	1.75(-19)	2.00(-26)	1.99(-26)	1.13(-21)	2.49(-24)	2.49(-24)	1.39(-19)
150	2.03(-22)	2.03(-22)	4.81(-19)	3.38(-24)	3.38(-24)	4.54(-21)	1.94(-22)	1.94(-22)	4.07(-19)
175	4.82(-21)	4.82(-21)	1.39(-18)	1.41(-22)	1.41(-22)	1.93(-20)	4.64(-21)	4.64(-21)	1.24(-18)
200	5.45(-20)	5.45(-20)	3.95(-18)	2.43(-21)	2.43(-21)	8.01(-20)	5.28(-20)	5.28(-20)	3.66(-18)
250	1.80(-18)	1.80(-18)	2.59(-17)	1.47(-19)	1.47(-19)	1.05(-18)	1.76(-18)	1.76(-18)	2.52(-17)
300	2.06(-17)	2.06(-17)	1.25(-16)	2.51(-18)	2.51(-18)	8.88(-18)	2.02(-17)	2.02(-17)	1.24(-16)
400	5.22(-16)	5.22(-16)	1.39(-15)	1.08(-16)	1.08(-16)	2.07(-16)	5.15(-16)	5.15(-16)	1.40(-15)
500	4.31(-15)	4.31(-15)	7.99(-15)	1.23(-15)	1.23(-15)	1.83(-15)	4.26(-15)	4.26(-15)	8.00(-15)
600	1.98(-14)	1.98(-14)	3.02(-14)	6.97(-15)	6.97(-15)	9.16(-15)	1.96(-14)	1.96(-14)	3.02(-14)
800	1.64(-13)	1.64(-13)	2.07(-13)	7.50(-14)	7.50(-14)	8.72(-14)	1.62(-13)	1.62(-13)	2.07(-13)
1000	6.91(-13)	6.91(-13)	8.02(-13)	3.67(-13)	3.67(-13)	4.04(-13)	6.86(-13)	6.86(-13)	7.99(-13)

^a6.59(-33) 為 6.59×10⁻³³

Table 11. *n*-butyl bromide + CN⁻ S_N2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₄ H ₉ Br + CN ⁻			C ₄ D ₉ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	C4D9Br + CN-	CVT	CVT/SCT
70	1.78(-07) ^a	1.77(-07)	1.77(-07)	1.87(-07)	1.86(-07)	1.86(-07)
80	3.25(-08)	3.24(-08)	3.23(-08)	3.31(-08)	3.30(-08)	3.29(-08)
90	8.82(-09)	8.78(-09)	8.74(-09)	8.77(-09)	8.73(-09)	8.72(-09)
100	3.16(-09)	3.12(-09)	3.11(-09)	3.08(-09)	3.06(-09)	3.06(-09)
125	5.24(-10)	5.18(-10)	5.15(-10)	4.94(-10)	4.92(-10)	4.90(-10)
150	1.69(-10)	1.67(-10)	1.65(-10)	1.56(-10)	1.55(-10)	1.54(-10)
175	7.93(-11)	7.80(-11)	7.74(-11)	7.22(-11)	7.17(-11)	7.14(-11)
200	4.69(-11)	4.61(-11)	4.57(-11)	4.24(-11)	4.20(-11)	4.19(-11)
250	2.47(-11)	2.42(-11)	2.40(-11)	2.22(-11)	2.20(-11)	2.19(-11)
300	1.76(-11)	1.72(-11)	1.71(-11)	1.59(-11)	1.57(-11)	1.56(-11)
400	1.37(-11)	1.34(-11)	1.32(-11)	1.24(-11)	1.22(-11)	1.21(-11)
500	1.36(-11)	1.33(-11)	1.32(-11)	1.25(-11)	1.22(-11)	1.21(-11)
600	1.50(-11)	1.45(-11)	1.44(-11)	1.37(-11)	1.35(-11)	1.33(-11)
800	2.00(-11)	1.93(-11)	1.92(-11)	1.83(-11)	1.79(-11)	1.76(-11)
1000	2.73(-11)	2.64(-11)	2.63(-11)	2.49(-11)	2.42(-11)	2.34(-11)

^a1.78(-07) 為 1.78×10^{-07}

Table 12. *n*-butyl bromide + CN⁻ E2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₄ H ₉ Br + CN ⁻			C ₄ D ₉ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	5.36(-28) ^a	4.23(-28)	8.11(-18)	5.91(-32)	5.91(-32)	9.16(-20)
80	3.36(-26)	2.71(-26)	9.55(-18)	1.13(-29)	1.13(-29)	1.10(-19)
90	8.59(-25)	7.05(-25)	1.15(-17)	6.89(-28)	6.88(-28)	1.35(-19)
100	1.17(-23)	9.76(-24)	1.40(-17)	1.88(-26)	1.88(-26)	1.70(-19)
125	1.39(-21)	1.18(-21)	2.44(-17)	7.81(-24)	7.79(-24)	3.27(-19)
150	3.61(-20)	3.12(-20)	4.48(-17)	4.71(-22)	4.69(-22)	6.90(-19)
175	3.93(-19)	3.44(-19)	8.42(-17)	9.38(-21)	9.34(-21)	1.56(-18)
200	2.48(-18)	2.19(-18)	1.58(-16)	9.32(-20)	9.28(-20)	3.70(-18)
250	3.64(-17)	3.24(-17)	5.22(-16)	2.60(-18)	2.59(-18)	2.09(-17)
300	2.42(-16)	2.18(-16)	1.51(-15)	2.68(-17)	2.66(-17)	1.01(-16)
400	3.18(-15)	2.88(-15)	8.58(-15)	6.08(-16)	6.01(-16)	1.18(-15)
500	1.77(-14)	1.71(-14)	3.44(-14)	4.74(-15)	4.67(-15)	7.04(-15)
600	6.29(-14)	6.05(-14)	9.80(-14)	2.10(-14)	2.06(-14)	2.71(-14)
800	3.78(-13)	3.63(-13)	4.72(-13)	1.65(-13)	1.61(-13)	1.86(-13)
1000	1.32(-12)	1.27(-12)	1.40(-12)	6.69(-13)	6.53(-13)	7.08(-13)

^a5.36(-28) 為 5.36×10^{-28}

Table 13. *sec*-butyl bromide + CN⁻ S_N2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₄ H ₉ Br + CN ⁻			C ₄ D ₉ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	1.40(-19) ^a	1.34(-19)	5.78(-18)	5.45(-19)	5.03(-19)	1.30(-17)
80	7.73(-19)	7.42(-19)	1.00(-17)	2.51(-18)	2.34(-18)	2.23(-17)
90	2.97(-18)0	2.86(-18)	1.86(-17)	8.41(-18)	7.87(-18)	4.00(-17)
100	8.88(-18)	8.57(-18)	3.48(-17)	2.25(-17)	2.11(-17)	7.18(-17)
125	6.77(-17)	6.56(-17)	1.44(-16)	1.40(-16)	1.33(-16)	2.65(-16)
150	2.80(-16)	2.72(-16)	4.53(-16)	5.09(-16)	4.83(-16)	7.55(-16)
175	8.14(-16)	7.91(-16)	1.13(-15)	1.35(-15)	1.28(-15)	1.75(-15)
200	1.89(-15)	1.84(-15)	2.40(-15)	2.92(-15)	2.78(-15)	3.50(-15)
250	6.72(-15)	6.52(-15)	7.67(-15)	9.49(-15)	9.01(-15)	1.04(-14)
300	1.71(-14)	1.65(-14)	1.84(-14)	2.28(-14)	2.16(-14)	2.36(-14)
400	6.45(-14)	6.20(-14)	6.48(-14)	8.14(-14)	7.64(-14)	7.88(-14)
500	1.65(-13)	1.57(-13)	1.59(-13)	2.02(-13)	1.88(-13)	1.87(-13)
600	3.40(-13)	3.20(-13)	3.14(-13)	4.09(-13)	3.75(-13)	3.63(-13)
800	9.89(-13)	9.10(-13)	8.52(-13)	1.16(-12)	1.04(-12)	9.55(-13)
1000	2.15(-12)	1.93(-12)	1.73(-12)	2.50(-12)	2.15(-12)	1.89(-12)

^a1.40(-19) 為 1.40×10⁻¹⁹

Table 14. *sec*-butyl bromide + CN⁻ E2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₄ H ₉ Br + CN ⁻			C ₄ D ₉ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	1.10(-32) ^a	1.10(-32)	3.95(-20)	5.51(-36)	5.51(-36)	1.37(-22)
80	2.67(-30)	2.65(-30)	5.02(-20)	3.41(-33)	3.41(-33)	1.85(-22)
90	1.96(-28)	1.96(-28)	6.60(-20)	5.21(-31)	5.21(-31)	2.63(-22)
100	6.28(-27)	6.26(-27)	8.97(-20)	2.98(-29)	2.98(-29)	3.94(-22)
125	3.49(-24)	3.48(-24)	2.17(-19)	4.69(-26)	4.69(-26)	1.33(-21)
150	2.56(-22)	2.56(-22)	5.96(-19)	6.89(-24)	6.89(-24)	5.53(-21)
175	5.88(-21)	5.87(-21)	1.71(-18)	2.60(-22)	2.60(-22)	2.43(-20)
200	6.47(-20)	6.47(-20)	4.79(-18)	4.16(-21)	4.16(-21)	1.03(-19)
250	2.07(-18)	2.06(-18)	3.06(-17)	2.26(-19)	2.26(-19)	1.39(-18)
300	2.30(-17)	2.30(-17)	1.44(-16)	3.62(-18)	3.62(-18)	1.16(-17)
400	5.68(-16)	5.68(-16)	1.55(-15)	1.43(-16)	1.43(-16)	2.61(-16)
500	4.62(-15)	4.62(-15)	8.71(-15)	1.55(-15)	1.55(-15)	2.25(-15)
600	2.10(-14)	2.10(-14)	3.25(-14)	8.58(-15)	8.57(-15)	1.10(-14)
800	1.72(-13)	1.72(-13)	2.19(-13)	8.92(-14)	8.91(-14)	1.02(-13)
1000	7.20(-13)	7.20(-13)	8.40(-13)	4.29(-13)	4.28(-13)	4.68(-13)

^a1.10(-32) 為 1.40×10^{-32}

Table 15. *tert*-butyl bromide + CN⁻ S_N2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₄ H ₉ Br + CN ⁻			C ₄ D ₉ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	2.02(-56) ^a	2.02(-56)	8.96(-45)	8.49(-56)	8.49(-56)	2.30(-45)
80	4.55(-51)	4.55(-51)	3.00(-44)	1.67(-50)	1.67(-50)	8.96(-45)
90	6.91(-47)	6.91(-47)	3.09(-43)	2.27(-46)	2.27(-46)	1.53(-43)
100	1.58(-43)	1.58(-43)	1.49(-41)	4.76(-43)	4.76(-43)	1.58(-41)
125	1.97(-37)	1.97(-37)	1.15(-36)	4.98(-37)	4.98(-37)	2.22(-36)
150	2.53(-33)	2.53(-33)	7.22(-33)	5.65(-33)	5.64(-33)	1.40(-32)
175	2.34(-30)	2.34(-30)	4.80(-30)	4.76(-30)	4.75(-30)	8.88(-30)
200	4.17(-28)	4.16(-28)	7.04(-28)	7.83(-28)	7.80(-28)	1.24(-27)
250	6.57(-25)	6.55(-25)	9.02(-25)	1.10(-24)	1.09(-24)	1.45(-24)
300	9.83(-23)	9.79(-23)	1.21(-22)	1.52(-22)	1.51(-22)	1.82(-22)
400	6.12(-20)	6.09(-20)	6.83(-20)	8.52(-20)	8.45(-20)	9.34(-20)
500	3.35(-18)	3.33(-18)	3.57(-18)	4.38(-18)	4.34(-18)	4.61(-18)
600	5.31(-17)	5.26(-17)	5.50(-17)	6.65(-17)	6.57(-17)	6.83(-17)
800	1.96(-15)	1.94(-15)	1.98(-15)	2.33(-15)	2.30(-15)	2.34(-15)
1000	1.95(-14)	1.92(-14)	1.95(-14)	2.24(-14)	2.21(-14)	2.23(-14)

^a2.02(-56) 為 2.02×10⁻⁵⁶

Table 16. *tert*-butyl bromide + CN⁻ E2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₄ H ₉ Br + CN ⁻			C ₄ D ₉ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	8.27(-29) ^a	8.08(-29)	1.90(-18)	6.71(-32)	6.68(-32)	1.55(-20)
80	6.43(-27)	6.30(-27)	2.28(-18)	1.26(-29)	1.25(-29)	1.95(-20)
90	1.97(-25)	1.93(-25)	2.83(-18)	7.60(-28)	7.58(-28)	2.52(-20)
100	3.12(-24)	3.07(-24)	3.56(-18)	2.08(-26)	2.07(-26)	3.37(-20)
125	4.93(-22)	4.86(-22)	6.75(-18)	8.70(-24)	8.67(-24)	7.70(-20)
150	1.58(-20)	1.56(-20)	1.35(-17)	5.31(-22)	5.29(-22)	2.03(-19)
175	2.00(-19)	1.98(-19)	2.79(-17)	1.07(-20)	1.06(-20)	5.97(-19)
200	1.41(-18)	1.40(-18)	5.80(-17)	1.07(-19)	1.06(-19)	1.83(-18)
250	2.42(-17)	2.40(-17)	2.37(-16)	2.98(-18)	2.97(-18)	1.50(-17)
300	1.77(-16)	1.76(-16)	8.19(-16)	3.06(-17)	3.04(-17)	8.64(-17)
400	2.57(-15)	2.55(-15)	5.87(-15)	6.85(-16)	6.79(-16)	1.17(-15)
500	1.51(-14)	1.49(-14)	2.52(-14)	5.27(-15)	5.21(-15)	7.26(-15)
600	5.50(-14)	5.45(-14)	7.81(-14)	2.30(-14)	2.27(-14)	2.84(-14)
800	3.39(-13)	3.35(-13)	4.07(-13)	1.78(-13)	1.75(-13)	1.95(-13)
1000	1.19(-12)	1.18(-12)	1.32(-12)	7.16(-13)	6.98(-13)	7.40(-13)

^a8.27(-29) 為 8.27×10^{-29}

Table 17. *iso*-butyl bromide + CN⁻ S_N2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₄ H ₉ Br + CN ⁻			C ₄ D ₉ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	6.92(-15) ^a	6.82(-15)	1.86(-14)	2.54(-14)	2.52(-14)	3.39(-14)
80	9.81(-15)	9.69(-15)	2.13(-14)	3.04(-14)	3.02(-14)	3.80(-14)
90	1.31(-14)	1.30(-14)	2.45(-14)	3.56(-14)	3.54(-14)	4.25(-14)
100	1.69(-14)	1.67(-14)	2.82(-14)	4.12(-14)	4.10(-14)	4.76(-14)
125	2.84(-14)	2.81(-14)	3.96(-14)	5.72(-14)	5.70(-14)	6.27(-14)
150	4.31(-14)	4.26(-14)	5.43(-14)	7.67(-14)	7.64(-14)	8.16(-14)
175	6.15(-14)	6.08(-14)	7.28(-14)	1.00(-13)	9.98(-14)	1.05(-13)
200	8.40(-14)	8.31(-14)	9.54(-14)	1.29(-13)	1.28(-13)	1.33(-13)
250	1.43(-13)	1.42(-13)	1.55(-13)	2.02(-13)	2.01(-13)	2.06(-13)
300	2.25(-13)	2.22(-13)	2.36(-13)	3.00(-13)	2.99(-13)	3.04(-13)
400	4.68(-13)	4.62(-13)	4.78(-13)	5.91(-13)	5.89(-13)	5.94(-13)
500	8.41(-13)	8.30(-13)	8.49(-13)	1.03(-12)	1.03(-12)	1.03(-12)
600	1.37(-12)	1.35(-12)	1.37(-12)	1.65(-12)	1.64(-12)	1.65(-12)
800	2.99(-12)	2.94(-12)	2.97(-12)	3.50(-12)	3.49(-12)	3.49(-12)
1000	5.47(-12)	5.39(-12)	5.42(-12)	6.30(-12)	6.27(-12)	6.28(-12)

^a6.92 (-15) 為 6.92×10⁻¹⁵

Table 18. *iso*-butyl bromide + CN⁻ E2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

T(K)	C ₄ H ₉ Br + CN ⁻			C ₄ D ₉ Br + CN ⁻		
	TST	CVT	CVT/SCT	C4D9Br + CN-	CVT	CVT/SCT
70	5.81(-20) ^a	5.76(-20)	4.24(-15)	2.00(-23)	1.95(-23)	4.24(-17)
80	3.64(-19)	3.62(-19)	4.74(-15)	3.42(-22)	3.35(-22)	5.10(-17)
90	1.57(-18)	1.56(-18)	5.39(-15)	3.22(-21)	3.17(-21)	6.26(-17)
100	5.21(-18)	5.18(-18)	6.20(-15)	2.00(-20)	1.97(-20)	7.82(-17)
125	4.95(-17)	4.92(-17)	9.03(-15)	5.84(-19)	5.78(-19)	1.44(-16)
150	2.45(-16)	2.44(-16)	1.33(-14)	6.13(-18)	6.08(-18)	2.80(-16)
175	8.29(-16)	8.26(-16)	1.95(-14)	3.55(-17)	3.52(-17)	5.56(-16)
200	2.19(-15)	2.18(-15)	2.82(-14)	1.40(-16)	1.40(-16)	1.09(-15)
250	9.67(-15)	9.64(-15)	5.64(-14)	1.09(-15)	1.08(-15)	3.80(-15)
300	2.92(-14)	2.91(-14)	1.05(-13)	4.78(-15)	4.77(-15)	1.11(-14)
400	1.43(-13)	1.42(-13)	3.05(-13)	3.76(-14)	3.75(-14)	5.92(-14)
500	4.41(-13)	4.40(-13)	7.27(-13)	1.55(-13)	1.55(-13)	2.06(-13)
600	1.05(-12)	1.05(-12)	1.49(-12)	4.47(-13)	4.46(-13)	5.43(-13)
800	3.82(-12)	3.81(-12)	4.67(-12)	2.06(-12)	2.05(-12)	2.29(-12)
1000	9.83(-12)	9.82(-12)	1.12(-11)	6.05(-12)	6.00(-12)	5.57(-12)

^a5.81 (-20) 為 5.81×10⁻²⁰

Table 19. *n*-propyl bromide + CN⁻ S_N2 反應之 KIE。

T(K)	KIE(D)			KIE(¹³ C)		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
100	0.81	0.81	0.82	1.23	1.23	1.23
125	0.87	0.87	0.87	1.19	1.19	1.19
150	0.91	0.91	0.91	1.17	1.17	1.17
175	0.94	0.94	0.94	1.15	1.15	1.15
200	0.95	0.95	0.95	1.14	1.13	1.13
250	0.97	0.96	0.96	1.12	1.12	1.12
300	0.97	0.97	0.97	1.11	1.10	1.10
400	0.97	0.96	0.96	1.10	1.09	1.09
500	0.96	0.96	0.95	1.09	1.08	1.08
600	0.96	0.95	0.95	1.09	1.08	1.07
800	0.96	0.95	0.94	1.08	1.07	1.07
1000	0.96	0.95	0.95	1.08	1.07	1.07

Table 20. *n*-propyl bromide + CN⁻ E2 反應之 KIE。

T(K)	KIE(D)			KIE(¹³ C)		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
100	609.88	610.03	48.80	1.06	1.06	2.11
125	171.91	172.39	48.05	1.05	1.05	1.96
150	73.77	74.10	46.17	1.04	1.04	1.80
175	40.23	40.46	42.21	1.04	1.04	1.65
200	25.48	25.65	36.17	1.03	1.03	1.52
250	13.39	13.50	22.97	1.03	1.03	1.33
300	8.68	8.76	14.24	1.02	1.02	1.22
400	5.02	5.07	6.99	1.02	1.02	1.11
500	3.60	3.64	4.51	1.01	1.01	1.07
600	2.89	2.92	3.41	1.01	1.01	1.05
800	2.21	2.24	2.46	1.01	1.01	1.03
1000	1.90	1.93	2.06	1.01	1.01	1.02

Table 21. *n*-propyl bromide + CN⁻ 總反應之 KIE。

T(K)	KIE(D)			KIE(¹³ C)		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
100	0.81	0.81	0.82	1.23	1.23	1.23
125	0.87	0.87	0.87	1.19	1.19	1.19
150	0.91	0.91	0.91	1.17	1.17	1.17
175	0.94	0.94	0.94	1.15	1.15	1.15
200	0.95	0.95	0.95	1.14	1.13	1.13
250	0.97	0.96	0.96	1.12	1.12	1.12
300	0.97	0.97	0.97	1.11	1.10	1.10
400	0.97	0.96	0.96	1.10	1.09	1.09
500	0.97	0.96	0.96	1.09	1.08	1.08
600	0.97	0.96	0.97	1.08	1.08	1.07
800	1.00	0.99	1.00	1.08	1.07	1.06
1000	1.04	1.03	1.06	1.07	1.06	1.06

Table 22. *iso*-propyl bromide + CN⁻ S_N2 反應之 KIE。

T(K)	KIE(D)			KIE(¹³ C)		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
100	1.05	1.05	1.22	1.16	1.16	1.48
125	1.02	1.02	1.09	1.13	1.13	1.27
150	1.00	1.00	1.04	1.11	1.11	1.18
175	0.99	0.99	1.02	1.09	1.09	1.14
200	0.99	0.99	1.01	1.08	1.08	1.12
250	0.99	0.99	1.00	1.07	1.07	1.09
300	0.99	0.99	0.99	1.06	1.06	1.07
400	0.99	0.99	0.99	1.05	1.05	1.05
500	0.99	0.98	0.99	1.04	1.04	1.05
600	0.99	0.99	0.99	1.04	1.04	1.04
800	0.99	0.99	0.99	1.03	1.03	1.04
1000	1.00	1.00	1.00	1.03	1.03	1.04

Table 23. *iso*-propyl bromide + CN⁻ E2 反應之 KIE。

T(K)	KIE(D)			KIE(¹³ C)		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
100	429.32	428.10	213.41	1.07	1.07	1.33
125	131.74	131.51	155.30	1.06	1.05	1.26
150	60.07	60.00	106.13	1.05	1.05	1.18
175	34.24	34.22	72.00	1.04	1.04	1.12
200	22.42	22.40	49.25	1.03	1.03	1.08
250	12.30	12.30	24.57	1.03	1.03	1.03
300	8.18	8.18	14.09	1.02	1.02	1.01
400	4.85	4.85	6.75	1.01	1.01	1.00
500	3.52	3.52	4.36	1.01	1.01	1.00
600	2.84	2.84	3.30	1.01	1.01	1.00
800	2.18	2.18	2.38	1.01	1.01	1.00
1000	1.88	1.88	1.99	1.01	1.01	1.00

Table 24. *iso*-propyl bromide + CN⁻ 總反應之 KIE。

T(K)	KIE(D)			KIE(¹³ C)		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
100	1.05	1.05	7.31	1.16	1.16	1.35
125	1.02	1.02	2.25	1.13	1.13	1.26
150	1.00	1.00	1.42	1.11	1.11	1.18
175	1.00	0.99	1.22	1.09	1.09	1.14
200	0.99	0.99	1.16	1.08	1.08	1.11
250	1.00	1.00	1.12	1.07	1.07	1.08
300	1.01	1.01	1.13	1.06	1.06	1.06
400	1.05	1.05	1.16	1.04	1.04	1.04
500	1.10	1.10	1.20	1.04	1.04	1.03
600	1.15	1.15	1.24	1.03	1.03	1.03
800	1.22	1.22	1.29	1.02	1.03	1.02
1000	1.27	1.26	1.31	1.02	1.02	1.02

Table 25. *n*-butyl bromide + CN⁻ S_N2、E2 與總反應之 KIE。

T(K)	KIE(D)-S _N 2			KIE(D)-E2			KIE(D)-total		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
100	1.03	1.02	1.02	622.45	518.69	82.25	1.03	1.02	1.02
125	1.06	1.05	1.05	177.68	151.69	74.53	1.06	1.05	1.05
150	1.08	1.08	1.07	76.72	66.55	64.89	1.08	1.08	1.07
175	1.10	1.09	1.08	41.96	36.82	53.90	1.10	1.09	1.08
200	1.11	1.10	1.09	26.61	23.56	42.70	1.11	1.10	1.09
250	1.11	1.10	1.10	13.98	12.54	24.94	1.11	1.10	1.10
300	1.11	1.10	1.10	9.06	8.19	15.06	1.11	1.10	1.10
400	1.10	1.09	1.09	5.23	4.79	7.26	1.10	1.09	1.09
500	1.10	1.08	1.08	3.75	3.65	4.89	1.10	1.08	1.09
600	1.09	1.08	1.08	3.00	2.93	3.62	1.09	1.08	1.09
800	1.09	1.08	1.09	2.29	2.25	2.54	1.10	1.09	1.11
1000	1.10	1.09	1.12	1.97	1.95	1.98	1.12	1.12	1.15

Table 26. *sec*-butyl bromide + CN⁻ S_N2、E2 與總反應之 KIE。

T(K)	KIE(D)-S _N 2			KIE(D)-E2			KIE(D)-total		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
100	0.39	0.41	0.49	210.69	210.05	227.60	0.39	0.41	0.49
125	0.48	0.49	0.54	74.34	74.19	162.73	0.48	0.49	0.55
150	0.55	0.56	0.60	37.18	37.13	107.83	0.55	0.56	0.60
175	0.60	0.62	0.65	22.64	22.62	70.39	0.60	0.62	0.65
200	0.65	0.66	0.68	15.56	15.55	46.40	0.65	0.66	0.69
250	0.71	0.72	0.74	9.14	9.14	22.10	0.71	0.72	0.74
300	0.75	0.76	0.78	6.35	6.35	12.46	0.75	0.77	0.78
400	0.79	0.81	0.82	3.98	3.98	5.95	0.80	0.82	0.84
500	0.82	0.84	0.85	2.98	2.98	3.87	0.83	0.85	0.88
600	0.83	0.85	0.87	2.45	2.45	2.94	0.86	0.89	0.93
800	0.85	0.88	0.89	1.92	1.92	2.14	0.93	0.96	1.01
1000	0.86	0.90	0.92	1.68	1.68	1.80	0.98	1.03	1.09

Table 27. *iso*-butyl bromide + CN⁻ S_N2、E2 與總反應之 KIE。

T(K)	KIE(D)-S _N 2			KIE(D)-E2			KIE(D)-total		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
100	0.41	0.41	0.59	261.15	261.95	34.36	0.41	0.41	0.72
125	0.50	0.49	0.63	84.69	84.79	29.73	0.50	0.49	0.77
150	0.56	0.56	0.67	39.98	39.98	25.06	0.57	0.56	0.82
175	0.61	0.61	0.69	23.39	23.37	20.63	0.62	0.62	0.87
200	0.65	0.65	0.72	15.64	15.62	16.77	0.67	0.67	0.92
250	0.71	0.71	0.75	8.90	8.88	11.16	0.76	0.75	1.00
300	0.75	0.74	0.78	6.10	6.09	7.83	0.83	0.83	1.08
400	0.79	0.78	0.80	3.79	3.79	4.65	0.97	0.96	1.19
500	0.81	0.81	0.82	2.85	2.84	3.31	1.08	1.07	1.26
600	0.83	0.82	0.83	2.35	2.35	2.63	1.15	1.15	1.29
800	0.85	0.84	0.85	1.86	1.86	1.99	1.22	1.22	1.31
1000	0.87	0.86	0.86	1.62	1.62	1.70	1.24	1.23	1.29

Table 28. *tert*-butyl bromide + CN⁻ S_N2、E2 與總反應之 KIE。

T(K)	KIE(D)-S _N 2			KIE(D)-E2			KIE(D)-total		
	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
100	0.33	0.33	0.95	150.06	148.01	105.82	150.06	148.01	105.82
125	0.39	0.39	0.52	56.69	56.09	87.62	56.69	56.09	87.62
150	0.45	0.45	0.52	29.74	29.48	66.48	29.74	29.48	66.48
175	0.49	0.49	0.54	18.76	18.63	46.65	18.76	18.63	46.65
200	0.53	0.53	0.57	13.26	13.18	31.70	13.26	13.18	31.70
250	0.60	0.60	0.62	8.11	8.07	15.83	8.11	8.07	15.83
300	0.65	0.65	0.67	5.80	5.78	9.48	5.80	5.78	9.48
400	0.72	0.72	0.73	3.75	3.75	5.02	3.75	3.75	5.02
500	0.77	0.77	0.78	2.87	2.87	3.47	2.86	2.87	3.47
600	0.80	0.80	0.81	2.39	2.40	2.75	2.38	2.39	2.75
800	0.84	0.84	0.85	1.90	1.92	2.09	1.89	1.90	2.07
1000	0.87	0.87	0.87	1.67	1.69	1.78	1.64	1.66	1.75

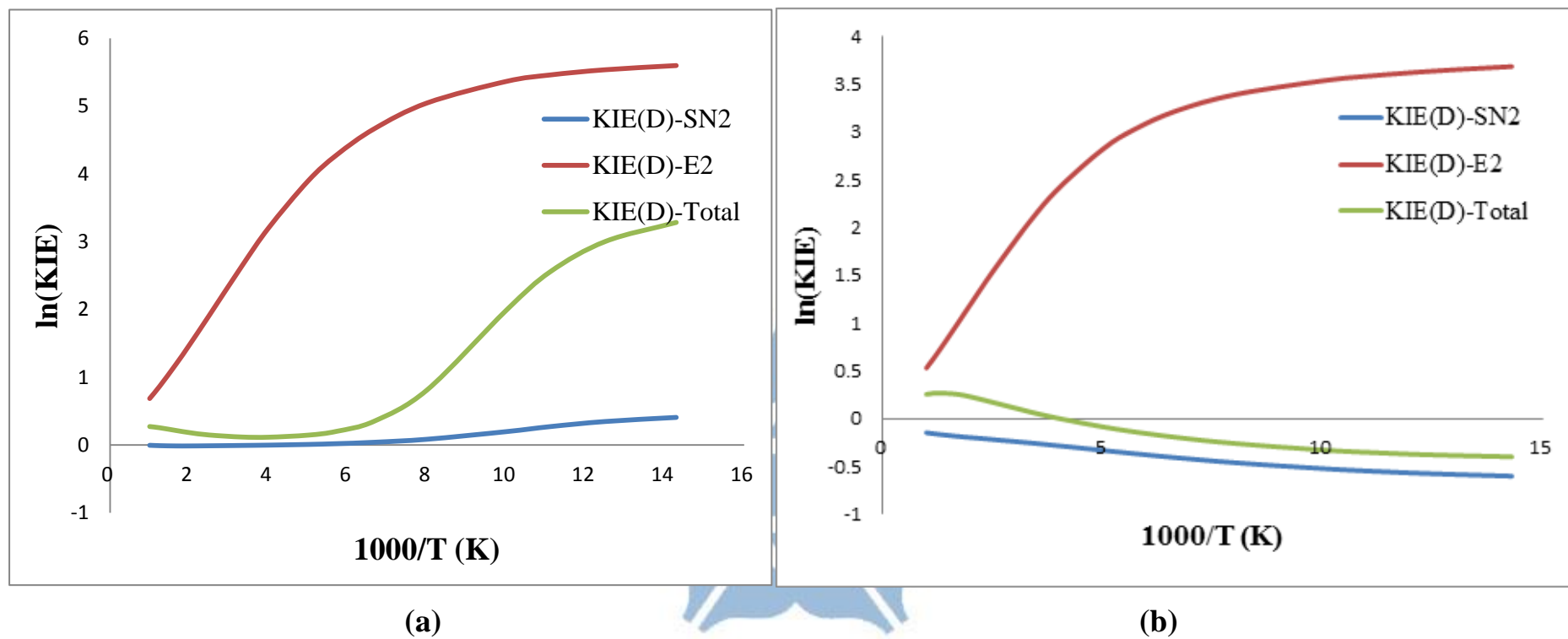


Figure 3.(a) *iso*-propyl bromide + CN^- (b) *iso*-butyl bromide + CN^- $\text{S}_{\text{N}}2$ 、E2 與總反應之 deuterium KIE 對溫度作圖。

Table 29. *n*-propyl bromide + CN⁻ S_N2 反應 deuterium 與 ¹³C 之 KIE 分析。

KIE(D)					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{\text{tunneling}}$
100	1.01	1.28	0.63	1.00	1.00
200	1.01	1.28	0.73	1.00	1.00
300	1.01	1.28	0.75	1.00	1.00
600	1.01	1.28	0.74	0.99	1.00
1000	1.01	1.28	0.74	0.99	1.01
KIE(¹³ C)					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{\text{tunneling}}$
100	1.01	1.03	1.19	1.00	1.00
200	1.01	1.03	1.10	1.00	1.00
300	1.01	1.03	1.07	0.99	1.00
600	1.01	1.03	1.05	0.99	1.00
1000	1.01	1.03	1.04	0.99	1.00

Table 30. *n*-propyl bromide + CN⁻ E2 反應 deuterium 與 ¹³C 之 KIE 分析。

KIE(D)					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{\text{tunneling}}$
100	1.01	1.26	481.92	1.00	0.08
200	1.01	1.26	20.06	1.01	1.41
300	1.01	1.26	6.82	1.01	1.63
600	1.01	1.26	2.27	1.01	1.17
1000	1.01	1.26	1.49	1.02	1.07
KIE(¹³ C)					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{\text{tunneling}}$
100	1.01	1.03	1.02	1.00	1.99
200	1.01	1.03	0.99	1.00	1.47
300	1.01	1.03	0.98	1.00	1.19
600	1.01	1.03	0.97	1.00	1.03
1000	1.01	1.03	0.97	1.00	1.01

Table 31. *iso*-propyl bromide + CN⁻ S_N2 反應 deuterium 與 ¹³C 之 KIE 分析。

KIE(D)					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{tunneling}$
100	1.01	1.17	0.88	1.00	1.16
200	1.01	1.17	0.83	1.00	1.02
300	1.01	1.17	0.83	1.00	1.01
600	1.01	1.17	0.83	1.00	1.00
1000	1.01	1.17	0.84	1.00	1.00
KIE(¹³ C)					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{tunneling}$
100	1.01	1.04	1.11	1.00	1.28
200	1.01	1.04	1.04	1.00	1.03
300	1.01	1.04	1.01	1.00	1.01
600	1.01	1.04	0.99	1.00	1.00
1000	1.01	1.04	0.99	1.00	1.00

Table 32. *iso*-propyl bromide + CN⁻ E2 反應 deuterium 與 ¹³C 之 KIE 分析。

KIE(D)					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{tunneling}$
100	1.01	1.15	369.25	1.00	0.50
200	1.01	1.15	19.28	1.00	2.20
300	1.01	1.15	7.03	1.00	1.72
600	1.01	1.15	2.44	1.00	1.16
1000	1.01	1.15	1.62	1.00	1.06
KIE(¹³ C)					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{tunneling}$
100	1.01	1.04	1.02	1.00	1.25
200	1.01	1.04	0.99	1.00	1.04
300	1.01	1.04	0.98	1.00	0.99
600	1.01	1.04	0.96	1.00	0.99
1000	1.01	1.04	0.96	1.00	1.00

Table 33. *n*-butyl bromide + CN⁻ S_N2 與 E2 反應 deuterium 之 KIE 分析。

KIE(D)-S _N 2					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{\text{tunneling}}$
100	1.02	1.24	0.82	0.99	1.00
200	1.02	1.24	0.88	0.99	0.99
300	1.02	1.24	0.89	0.99	1.00
600	1.02	1.24	0.87	0.99	1.00
1000	1.02	1.24	0.87	1.00	1.03
KIE(D)-E2					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{\text{tunneling}}$
100	1.02	1.23	498.84	0.83	0.16
200	1.02	1.23	21.32	0.89	1.81
300	1.02	1.23	7.26	0.90	1.84
600	1.02	1.23	2.41	0.98	1.23
1000	1.02	1.23	1.58	0.99	1.01

Table 34. *sec*-butyl bromide + CN⁻ S_N2 與 E2 反應 deuterium 之 KIE 分析。

KIE(D)-S _N 2					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{\text{tunneling}}$
100	1.02	1.15	0.34	1.03	1.20
200	1.02	1.15	0.56	1.02	1.04
300	1.02	1.15	0.65	1.02	1.02
600	1.02	1.15	0.72	1.03	1.01
1000	1.02	1.15	0.75	1.04	1.02
KIE(D)-E2					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{\text{tunneling}}$
100	1.02	1.14	181.63	1.00	1.08
200	1.02	1.14	13.41	1.00	2.98
300	1.02	1.14	5.48	1.00	1.96
600	1.02	1.14	2.11	1.00	1.20
1000	1.02	1.14	1.45	1.00	1.07

Table 35. *iso*-butyl bromide + CN⁻ S_N2 與 E2 反應 deuterium 之 KIE 分析。

KIE(D)-S _N 2					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{tunneling}$
100	1.02	1.16	0.35	0.99	1.46
200	1.02	1.16	0.56	0.99	1.11
300	1.02	1.16	0.64	0.99	1.05
600	1.02	1.16	0.71	0.99	1.01
1000	1.02	1.16	0.74	0.99	1.00
KIE(D)-E2					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{tunneling}$
100	1.02	1.14	225.14	1.00	0.13
200	1.02	1.14	13.48	1.00	1.07
300	1.02	1.14	5.26	1.00	1.29
600	1.02	1.14	2.03	1.00	1.12
1000	1.02	1.14	1.40	1.00	1.05

Table 36. *tert*-butyl bromide + CN⁻ S_N2 與 E2 反應 deuterium 之 KIE 分析。

KIE(D)-S _N 2					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{tunneling}$
100	1.02	1.13	0.29	1.00	3.69
200	1.02	1.13	0.46	1.00	1.08
300	1.02	1.13	0.56	1.00	1.03
600	1.02	1.13	0.69	1.00	1.01
1000	1.02	1.13	0.75	1.00	1.00
KIE(D)-E2					
T(K)	η_{trans}	η_{rot}	η_{vib}	η_{var}	$\eta_{tunneling}$
100	1.02	1.14	129.86	0.99	0.71
200	1.02	1.14	11.48	0.99	2.41
300	1.02	1.14	5.02	1.00	1.64
600	1.02	1.14	2.06	1.01	1.15
1000	1.02	1.14	1.44	1.01	1.06

第二章 Theoretical Study on the Gas-Phase S_N2 and E2

Reactions of Cycloalkane with Cyanide anion.

摘要

本章中探討了環狀鹵烷類 RX (R =cyclopentyl(C_5H_9)、cyclohexyl(C_6H_{11}); X =Br、I) 與 CN^- 或 SH^- 的 S_N2 與 E2 反應。在過去環狀鹵烷類的 S_N2 與 E2 反應探討相當的稀少，而其特性與直碳鏈鹵烷類有相當不一樣的特性。環狀鹵烷類相較與直碳鏈鹵烷類立體障礙更高， S_N2 的反應較不利進行，而使 S_N2 與 E2 反應的反應能障差距更為縮小，只差 0.4 至 0.9 kcal/mol，因此二種反應更具有競爭性。此外在第一章中發現在 S_N2 反應的碳原子對於穿隧效應具有些微的貢獻，而本章節將更加探討當反應能障提升時，對於碳原子穿隧效應的影響。其結果顯示在於反應能障為 1.7 kcal/mol 的 bromocyclopentane + CN^- S_N2 反應在 150 K 時，碳原子的穿隧效應貢獻對 KIEs 就有 1.05，而當反應為能障更高的 bromocyclohexane + CN^- 時，碳原子的穿隧效應貢獻高達 1.16，顯示在高反應能障的 S_N2 反應，碳原子的貢獻是不可忽視的。

2.1 前言

雙分子的親和取代(S_N2)與消去(E2)在有機與計算化學領域中一直是探討的話題，主要是因為 S_N2 與 E2 反應當反應物立體障礙增加時有可能會有競爭現象¹⁻¹¹，如前一章的 *iso*-propyl bromide 與 *iso*-butyl bromide，因立體障礙的增加而使 S_N2 與 E2 反應具有競爭性。直碳鏈鹵烷類的 S_N2 與 E2 反應在過去已經具有相當的研究，但環狀鹵烷類的研究卻是相當的稀少¹²。在環狀鹵烷因立體障礙比起直鏈鹵烷大上許多，使 S_N2 反應性會大幅的下降，在 Paul R. Rablen 研究團隊¹³指出 α-methylation 會造成 S_N2 反應的能障上升，同時 E2 反應能障下降，此外 β-methylation 甲基取代數增加則也會降低 E2 反應的反應能障。在環狀鹵烷類時 nucleophile 所攻擊的碳原子為二級碳，一般認為 S_N2 反應性為 1° > 2° >> 3°，而 E2 反應則為 3° > 2° > 1°，因此在環狀鹵烷類 S_N2 與 E2 反應可能相較於直碳鏈鹵烷更具有競爭的可能，而本實驗室呂宛珊曾以 TST 理論計算一系列環狀鹵烷類 S_N2 與 E2 反應，在 TST 理論計算下未考慮穿隧效應反應就以具有相當的競爭，而本章則為考慮穿隧效應後的反應速率常數比較。

本章也考慮了當反應能障在非常低的時候，反應的瓶頸可能並非在於反應過渡態上，而是決定於反應物在形成過渡態前分子分子間碰撞形成 ion-dipole complex 的碰撞頻率，以先前的經驗³⁰當反應速率

常數高於 $10^{-9} \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ 時反應瓶頸認為主要是在於碰撞頻率，由於同位素取代前後的碰撞頻率差異不大，因此 KIE 通常會接近於 1，但在於理論計算的 KIE^{TST} 與 $\text{KIE}^{\text{CVT/SCT}}$ 會因反應能障過低使得計算之反應速率常數過高而比實驗值來的小。

在過去普遍認為在反應的穿隧效應的主要貢獻為較輕的原子，而較重的原子對於穿隧效應貢獻不明顯，但在最近的理論計算研究中發現碳原子的穿隧效應在一些反應中有明顯的貢獻³¹⁻¹⁵，在前一章我們也發現在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應的碳原子對於穿隧效應具有些微的貢獻，而本章將更加探討當反應能障提升時，對於碳原子穿隧效應的影響

本章我們討論環鹵烷類的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 與 E2 反應 RX ($\text{R}=\text{cyclopentyl}(\text{C}_5\text{H}_9)$ 、 $\text{cyclohexyl}(\text{C}_6\text{H}_{11})$ ； $\text{X}=\text{Br}$ 、 I) + CN^- 或 SH^- 。計算反應的最佳化結構、能量、反應速率常數與動力學同位素效應。而在反應速率常數將以 Canonical Unified Theory(CUS)¹⁴⁻¹⁷ 理論考慮 ion-dipole capture rate constants 碰撞頻率。

2.2 計算方法

2.2.1 電子結構計算方法

本章中的電子結構計算主要以 MP2¹⁸ 理論搭配 aug-cc-pVDZ^{20,21} 基底函數來計算各反應物、生成物及過渡態結構與振動頻率，為了得到更為準確的能量我們以 CCSD(T)²² 方法搭配 aug-cc-pVTZ²³⁻²⁵ 計算單點能量。電子結構計算所使用軟體為 Gaussian09²⁹。

2.2.1 反應速率常數計算

動力學研究本篇使用的理論為雙層 VTST/MT 理論，在於低階理論方法我們使用 MP2 方法搭配 6-31+G(d,p)¹⁹ 基底函數（碘為 6-311G(d,p)、SH⁻為 aug-cc-pVDZ）來計算反應路徑的結構、頻率、能量與力常數，gradient 與 hessians step size 為 0.04、0.20 bohrs，scaling mass 為 1 amu，反應路徑上的振動頻率是用 redundant internal coordinates。能量與反應能障是由高階理論方法校正，我們使用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ。

反應速率常數的計算是使用 canonical variational theory with small-curvature tunneling approximation (CVT/SCT) 理論以及 competitive canonical unified statistical(CCUS)²⁶ model，CCUS 理論的公式如下：

$$\frac{1}{k_{\text{CCUS}}} = \frac{1}{k^{\text{cap}}} - \frac{1}{k_C} + \frac{1}{k} \quad (1)$$

k^{cap} : the ion-molecule capture rate constant

k_C : the rate constant for the reactant complex

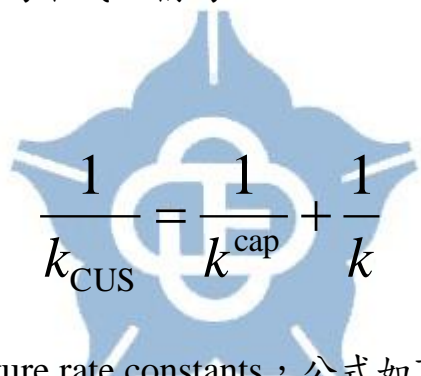
k : the CVT/SCT rate constant for the reaction

由於 reactant complex 的能量都比反應過渡態與反應物低 5 kcal/mol

因此 $1/k_C$ 在公式中可以被省略，所以反應中只剩下碰撞速率與反應

速率做競爭，則可寫為下式，稱為 canonical unified statistical(CUS)

model:



$$\frac{1}{k_{\text{CUS}}} = \frac{1}{k^{\text{cap}}} + \frac{1}{k} \quad (2)$$

k^{cap} 為 ion-dipole capture rate constants，公式如下

$$k^{\text{cap}} = c(T)k_L \quad (3)$$

$$k_L = 2\pi q(\alpha/m)^{1/2} \quad (4)$$

c : function of temperature

k_L : Langenvin-Stevenson rate constant

q : charge of the ion

α : 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 Celli²⁷ 等人所發表的 capture rate constants 公式為例：

$$k^{\text{cap}} = k_L \times \left(1 + \frac{P^2}{4}\right)^{1/2}$$
$$P = \left(\frac{\mu}{\alpha k_B T}\right)^{1/2} \quad (5)$$

μ : dipole moment of the neutral molecule

k_B : Boltzmann constant

T: absolute temperature

對於 polarizability 和 dipole moment 則是使用 B3LYP³⁸ 方法搭配

aug-cc-pVDZ 基底函數計算求得。反應速率常數的計算所使用的計算

軟體為 Polyrate 8.4^{36,37}。

2.2.3 動力學同位素效應

Kinetic Isotopes Effects (KIEs) 計算，我們定義為以未取代反應之速率常數除以較重同位素取代之反應速率常數，而經由 CUS 方法計算的 KIE 則可以表示為：

$$\text{KIE}^{\text{cap}} = \frac{k^{\text{cap}, \text{light}}}{k^{\text{cap}, \text{heavy}}} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{KIE}^{\text{CUS}} &= \frac{k^{\text{CUS,light}}}{k^{\text{CUS,heavy}}} = \frac{k^{\text{cap,light}} k^{\text{light}}}{k^{\text{cap,heavy}} k^{\text{heavy}}} \frac{k^{\text{cap,heavy}} + k^{\text{heavy}}}{k^{\text{cap,light}} + k^{\text{light}}} \\ &= \text{KIE}^{\text{cap}} \text{KIE} \frac{k^{\text{cap,heavy}} + k^{\text{heavy}}}{k^{\text{cap,light}} + k^{\text{light}}} \end{aligned} \quad (7)$$

當 $k^{\text{cap}} \gg k$ 時，公式的最後一項變成 KIE^{cap} 的倒數，而 KIE^{CUS} 就會等於 KIE ；同理，當 $k^{\text{cap}} \ll k$ 時， KIE^{CUS} 就會等於 KIE^{cap} ，因此， KIE^{CUS} 的值會介於 KIE^{cap} 及 KIE 之間。

2.3 結果與討論

2.3.1 結構與能量探討

各反應的反應物與過渡態的結構示意圖列於 Figures 1-3，分子結構中的鍵長、鍵角數據列於 Table 1-3，各理論方法計算的反應能量列於 Table 4。

在反應物 bromocyclopentane 與 iodocyclopentane 主要差異在於鹵原子與的 C_{α} 鍵長，Br-C 鍵較 I-C 鍵短 0.2 Å。在 $S_{\text{N}}2$ 反應以 SH^- 與 CN^- 的過渡態結構 S- C_{α} 鍵較 C- C_{α} 長 0.3 Å，且 $\angle \text{Br}-C_{\alpha}-\text{S}$ 較 $\angle \text{Br}-C_{\alpha}-\text{C}$ 小 1.9°，但反應能障 SH^- 較 CN^- 低，在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算下 SH^- 較 CN^- 低了 3.4 kcal/mol，主要是因為的 SH^- 親和性較 CN^- 強，在反應能量時 SH^- 就 CN^- 低 10.1 kcal/mol，而在 E2 反應也是 SH^- 較 CN^- 反應能障與反應能量低。而

鹵原子由溴原子換成碘原子時，因 I-C 鍵較 Br-C 鍵弱，因此在反應能障與反應能量皆明顯下降了 3.1 kcal/mol 與 6.3 kcal/mol。而在溴的系統中，五員環與六員環的 S_N2 或 E2 反應的反應能障皆差異非常明顯，在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算下 S_N2 反應能障 bromocyclohexane 較 bromocyclopentane 高 4.0 而 E2 反應則高 4.3 kcal/mol，但在反應能量上卻只差了 0.2 與 1.5 kcal/mol，這表示反應能障並非因反應能量的影響而改變，而是受立體障礙的影響，在 S_N2 反應的過渡態結構，在 ∠Br-C_α-C 六員環較五員環更加彎曲了 6.7°，顯示六員環的立體障礙較五員環大。而 E2 反應主要是為當六員環形成過渡態時環張力明顯較五員環增加，在 ∠5C-1C-2C，六員環的反應過渡態相較於反應物增加了 6.3°，而五員環則只增加了 2.6°。此外環狀鹵烷類在 S_N2 與 E2 反應的過渡態能量差，在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 加上 ZPE 後，相差範圍在 0.4 至 0.9 kcal/mol 左右，相較於前一章的直碳鏈鹵烷類反應，相差範圍在 1.6 至 8.6 kcal/mol，顯示出在環狀鹵烷類的 S_N2 與 E2 反應更有可能有競爭的現象。

2.3.2 反應速率常數探討

Table 5-8 為各反應所計算的 $k^{CVT/SCT}$ 、 k^{cap} 與 k^{CUS} 。

首先在 bromocyclopentane + SH⁻ 反應， k_{cap} 約為 $2.92 \sim 6.25 \times 10^{-9}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹，而 S_N2 反應的 k^{CUS} 與 $k^{CVT/SCT}$ 在 125~1000 K 時大致相同為 $1.51 \times 10^{-12} \sim 2.49 \times 10^{-10}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹，顯示反應能障雖然相當低，但反應的瓶頸依然在於反應過渡態上，而 E2 反應其反應能障相當高所以反應的瓶頸完全是在於反應過渡態上。而在 S_N2 與 E2 反應的反應能障包含 ZPE 後只相差 0.4 kcal/mol，使反應在 300 至 1000 K 時具有相當的競爭性，在 400 K 時 S_N2 反應只快 E2 反應 1.3 倍，在於 300 K 時仍只差 3.03 倍，甚至在非常高溫 E2 反應還快過於 S_N2 反應，但在於室溫下總反應還是以 S_N2 為主要路徑。

接著在 bromocyclopentane + CN⁻ 反應， k_{cap} 約為 $3.22 \sim 6.90 \times 10^{-9}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹，因 S_N2 與 E2 反應皆有明顯的反應能障，使得反應的瓶頸完全在於反應能障上而 $k^{CUS} \approx k^{CVT/SCT}$ 。而在於反應能障上包含 ZPE 後兩反應只相差不大，E2 只高於 S_N2 反應 0.5 kcal/mol，但在反應速率常數上 E2 反應卻很明顯的快於 S_N2 反應，在 300 K 時 S_N2 反應的反應速率為 9.87×10^{-16} cm³molecule⁻¹s⁻¹，而 E2 反應為 2.58×10^{-14} cm³molecule⁻¹s⁻¹ 快了約 26 倍。總反應以 E2 反應為主要路徑。而相較於第一章直碳鏈鹵烷類以 S_N2 反應為主要反應路徑，而在環鹵烷類卻是以 E2 反應為主要反應路徑，顯示出環狀分子因立體障礙較直碳鏈鹵烷類高，因而不利於進行 S_N2 反應，使反應會朝

E2 反應進行。此外我們能發現在親核基為 SH^- 時反應以 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應為主，但以 CN^- 為親核基時反應卻是以 E2 反應為主，顯示出反應的主要路徑並非只受於反應物的結構障礙的影響，親核基對於反應路徑也具有影響。

而在 bromocyclopentane + CN^- 的反應明顯以 E2 反應為主，但到了 bromocyclohexane + CN^- 時，因 $\text{S}_{\text{N}}2$ 與 E2 反應的反應能障皆有明顯的上升，且 E2 反應上升量的比 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應多了 0.3 kcal/mol，使得在於反應速率常數會較於 bromocyclopentane + CN^- 時來的有競爭性，在 300 K 時 E2 反應的反應速率常數為 $4.64 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ， $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應為 $4.81 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，E2 反應快於 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應約 9.6 倍，雖然反應仍然是以 E2 反應為主要反應途徑，但相較於 bromocyclopentane 明顯的反應更具有競爭性，因此在於 KIE 上能明顯看到總反應會介於 $\text{S}_{\text{N}}2$ 與 E2 反應之間。

在 iodoocyclopentane + CN^- 的反應，因 I-C 鍵較 Br-C 鍵弱，因此在於反應能障相較於 bromocyclopentane， $\text{S}_{\text{N}}2$ 與 E2 反應能量與反應能障皆下降，而反應能障雖然下降的非常低，但在於反應速率常數 k^{CUS} 還是等於 $k^{\text{CVT/SCT}}$ ，表示反應瓶頸仍為形成反應過渡態上。而整體反應與 bromocyclopentane + CN^- 相似，反應的主要途徑為 E2 反應，而在 300 K 時 E2 反應速率常數則快於 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應 31 倍，因此競

爭性不是很明顯。

2.3.3 動力學同位素效應 (KIE) 探討

Table 9-11 為 bromocyclopentane + SH⁻、bromocyclopentane + CN⁻ 與 bromocyclohexane + CN⁻ 的 S_N2 反應以 deuterium 與 ¹³C 取代所計算的 KIE(D) 與 KIE(¹³C) 並進行穿隧效應貢獻的分析。而 Table 12-13 則為 bromocyclopentane + CN⁻ 與 bromocyclohexane + CN⁻ 的 KIE(D)。

在過去認為穿隧效應主要發生在於較輕的原子上面，較重的碳原子較不易進行穿隧效應，但在於第一章的 *iso*-propyl bromide + CN⁻ 中發現在於 S_N2 反應中的碳原子對於穿隧效應也會有些微的貢獻，因此本章也將探討 S_N2 反應中碳原子的穿隧效應貢獻。

在於 bromocyclopentane + SH⁻ 的 S_N2 反應中，因反應能障低於反應物，使得不管是以 deuterium 或 ¹³C 取代的 KIE，皆無穿隧效應的貢獻。而當反應到 bromocyclopentane + CN⁻ 時，反應能障因上升的關係而開始有穿隧效應的貢獻，在 150 K 時 KIE(D) 的穿隧效應貢獻為 1.11，而 KIE(¹³C) 為 1.05，雖然不明顯但顯示出當 S_N2 反應具有反應能障時，在於碳原子也確實有些微的穿隧效應貢獻，在更低溫時則更加明顯，100 K 時碳原子的穿隧效應貢獻為 1.22。而當反應能障更加

提高時，在 bromocyclohexane + CN^- 反應則更加明顯的看到碳原子具有穿隧效應的貢獻，在 125 K 時 KIE(D) 的穿隧貢獻為 1.14，而 KIE(^{13}C) 的穿隧效應貢獻為 1.10，到 100 K 更是高達 1.91 的貢獻，雖然仍比 deuterium 取代的貢獻低，但仍顯示出在於有反應能障時碳原子的穿隧效應不能夠忽視。

而在於 bromocyclopentane + CN^- 與 bromocyclohexane + CN^- 反應，主要路徑皆為 E2 反應，而在 bromocyclopentane + CN^- 在 300 K 時 E2 反應快 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應 26 倍，從 Figure 3 顯 KIE 偏 E2 反應且競爭性小。而 bromocyclohexane + CN^- 因 E2 反應的反應能障上升的較 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應多，因此使得競爭性更加明顯，在 300 K 時 E2 反應的 KIE(D) 為 8.37，而 E2 反應為 0.91，總反應則因競爭的關係為 4.72。

2.4 結論

本章節中探討了環狀鹵烷類 $\text{RX} + \text{CN}^-$ ($\text{R}=\text{cyclopentyl}(\text{C}_5\text{H}_9)$ 、 $\text{cyclohexyl}(\text{C}_6\text{H}_{11})$)； $\text{X}=\text{Br}$ 、 I) + CN^- 或 SH^- 的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 與 E2 反應。在環狀鹵烷類， $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應因力體障礙的影響使反應能障上升，讓 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應不力進行，而使 $\text{S}_{\text{N}}2$ 與 E2 反應更具競爭性，反應能障差大約差 0.4~0.9 kcal/mol 左右，相較於直碳鏈鹵烷類反應更具競爭性的可能。

此外我們也發現到 E2 反應從五員環到六員環時反應能障較直碳鏈鹵烷類提高許多，主要是因為當六員環形成過渡態時環張力明顯增加，因此使反應能障大幅提升並比 S_N2 反應高，而使反應更具競爭性。另外在於親核基的不同也會影響到反應的主要途徑，在於 SH^- 為親核基時，反應偏向於 S_N2 反應，但當親核基更換為 CN^- 時，反應卻是變為以 E2 反應為主。而在 S_N2 反應，顯示出碳原子也具穿隧效應的貢獻，在 bromocyclohexane + CN^- 反應 125 K 時碳原子的穿隧效應貢獻就有 1.10，而到 100 K 更是高達 1.91 的貢獻，顯示出碳原子在高反應能障的 S_N2 反應時穿隧效應的貢獻是不能忽視的。



2.5 參考資料

1. Kwart, H.; Gaffney, A. *J. Org. Chem* **1983**, 48 , 4502.
2. Bento, A. P.; Solà, M.; Bickelhaupt, F. M.,. *J. Chem Theory Comput.* **2008**, 929.
3. 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.
4. Li, C.; Ross, P.; Szulejko, J. E.; McMahon, T. B., *J. Am. Chem. Soc* **1996**, 118 , 9360.
5. Rablen, P. R.; McLarney, B. D.; Karlow, B. J.; Schneider, J. E., *J. Org. Chem* **2014**, 79 , 867.
6. DePuy, C. H.; Gronert, S.; Mullin, A.; Bierbaum, V. M. *J. Am. Chem. Soc* **1990**, 112 , 8650.
7. Kim, C. K.; Li, H. G.; Lee, B.-S.; Kim, C. K.; Lee, H. W.; Lee, I.,. *J. Org. Chem* **2002**, 67 , 1953.
8. Minato, T.; Yamabe, S. *J. Am. Chem. Soc* **1988**, 110 , 4586-4593.
9. 11. Sneen, R. A.; Robbins, H. M., *J. Am. Chem. Soc* **1969**, 91 , 3100.
10. 12. Bunnett, J. F., *Angew. Chem.int.Ed.* **1962**, 1, 225.
11. 13. Gronert, S. *Chemical reviews* **2001**, 101, 329.
12. Appolonova, S. A.; Ermolaeva, L. V.; Plemenkov, V. V. *Chemistry and computational simulation* **1999**
13. Rablen, P. R.; McLarney, B. D.; Karlow, B. J.; Schneider, J. E., *J.Org. Chem* **2014**, 79 , 867.
14. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 860.
15. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10726.

16. Miller, W. H. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 2216.
17. Garrett, B. C.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1853.
18. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
19. Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.
20. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
21. Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
22. Pople, J. A.; HeadGordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
23. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
24. Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
25. Woon, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
26. Hirschfelder, J. O.; Wigner, E. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 616.
27. Celli, F.; Weddle, G.; Ridge, D. P. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 801.
28. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
29. 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.
30. Tsai, W.-C.; Hu, W.-P. *Molecules* **2003**, *18*, 4816.
31. Huang, C.-H.; Tsai, L.-C.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9945.
32. Albu, T. V.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G.; Goren, A. C.; Hrovat, D. A.;

- Borden, W. T.; Moss, R. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5323.
33. Zuev, P. S.; Sheridan, R. S.; Albu, T. V.; Truhlar, D. G.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *Science* **2003**, *299*, 867.
34. Datta, A.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6684.
35. Gonzalez-James, O. M.; Zhang, X.; Datta, A.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T.; Singleton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12548.
36. Corchado, J. C.; Chunag, Y.-Y.; Coitino, E. L.; Truhlar, D. G. Gaussrate, version 8.2; University of Minnesota: Minneapolis, MN, USA, 1999.
37. Chuang, Y.-Y.; Corchado, J. C.; Fast, P. L.; Villa, J.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Gu, M. Z.; *et al.* Polyrate—Version 8.2; University of Minnesota: Minneapolis, MN, USA, 1999.

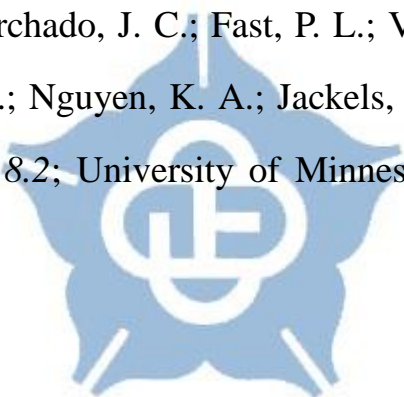


Table 1. 各反應物以 MP2/aug-cc-pVDZ 計算所得到之最佳幾何結構，鍵長單位為 Å，鍵角單位為度。

	$C_{\alpha}-Br$	$C_{\alpha}-H$	$C_{\alpha}-C_{\beta}$	$C_{\beta}-H$	$\angle C_{\beta}-C_{\alpha}-C$
Bromocyclopentane	1.98	1.10	1.53	1.10	103.3
Bromocyclohexane	1.98	1.10	1.53	1.10	109.7
Iodocyclopentane	2.18	1.10	1.53	1.10	103.1

Table 2. 各 S_N2 反應的反應過渡以 MP2/6-311+G(d,p) 計算所得到之最佳幾何結構，鍵長單位為 Å，鍵角單位為度。

	$C_{\alpha}-Br$	$C_{\alpha}-H$	$C_{\alpha}-C_{\beta}$	$C_{\alpha}-C(S)$	$\angle Br-C_{\alpha}-C(S)$
Bromocyclopentane + SH^{-}	2.42	1.08	1.53	2.61	162.1
Bromocyclopentane + CN^{-}	2.42	1.08	1.53	2.31	164.0
Bromocyclohexane + CN^{-}	2.47	1.08	1.53	2.30	157.3
Iodocyclopentane + CN^{-}	2.61	1.08	1.54	2.31	162.6

Table 3. 各 E2 反應的反應過渡以 MP2/6-311+G(d,p) 計算所得到之最佳幾何結構，鍵長單位為 Å，鍵角單位為度。

	$C_{\alpha}-Br$	$C_{\alpha}-C_{\beta}$	$C_{\alpha}-H$	$C_{\beta}-H$	$C(S)-H$	$\angle Br-C_{\alpha}-C$	$\angle C_{\beta}-C_{\alpha}-C$
Bromocyclopentane + SH⁻	2.44	1.41	1.09	1.38	1.70	112.7	107.0
Bromocyclopentane + CN⁻	2.34	1.42	1.09	1.37	1.44	113.8	105.9
Bromocyclohexane + CN⁻	2.36	1.42	1.10	1.36	1.47	112.2	116.0
Iodocyclopentane + CN⁻	2.52	1.43	1.10	1.35	1.47	113.7	105.6

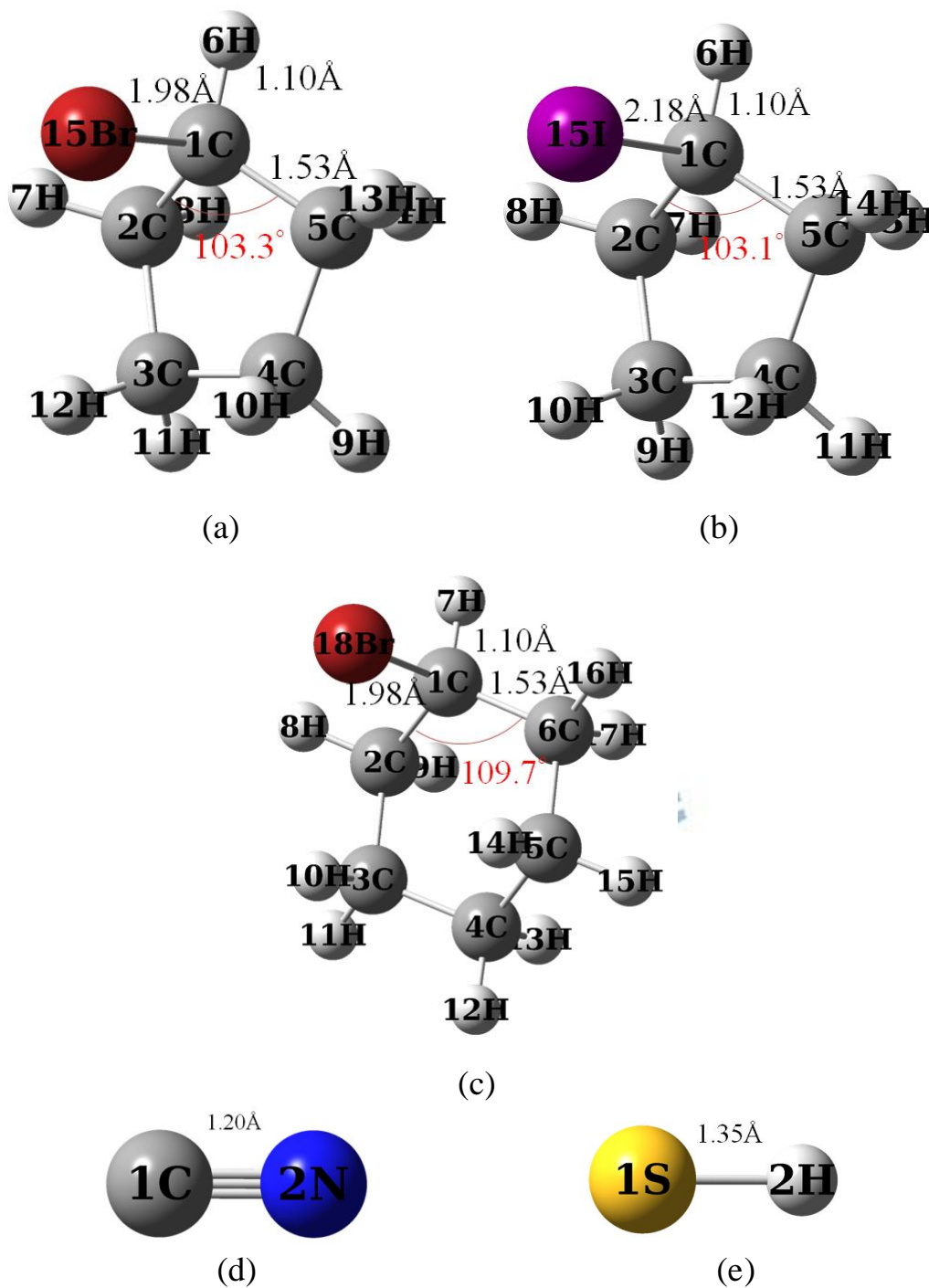


Figure 1. 計算所得到之各反應物的最佳幾何結構 (a) Bromocyclopentane (b) Iodocyclopentane (c) Bromocyclohexane (d) CN^- (e) SH^-

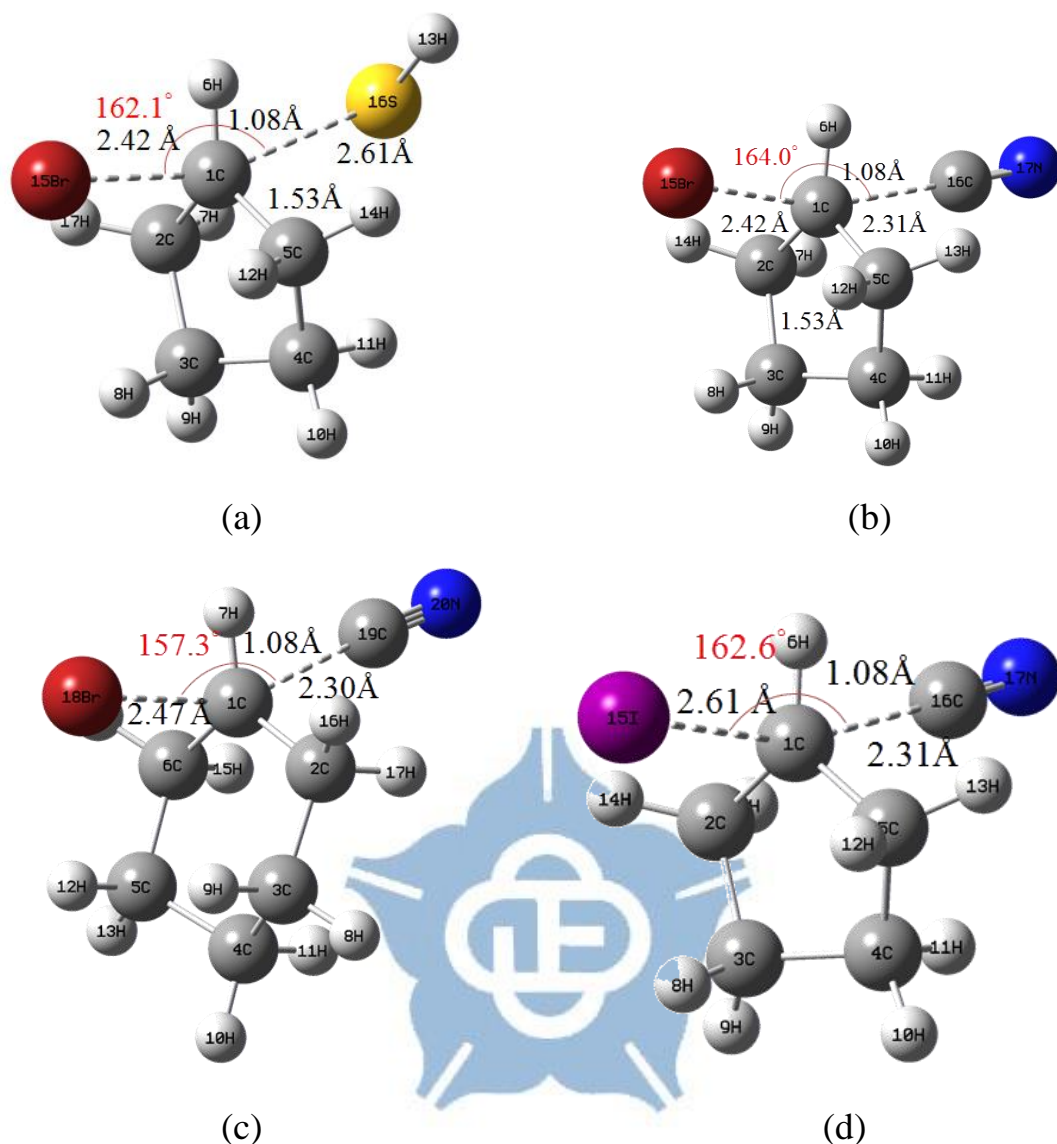


Figure 2. 以 MP2/aug-cc-pVDZ 計算所得到之各 S_N2 反應的過渡態最佳幾何結構 (a) Bromocyclopentane + SH⁻ (b) Bromocyclopentane + CN⁻ (c) Bromocyclohexane + CN⁻ (d) Iodocyclopentane + CN⁻

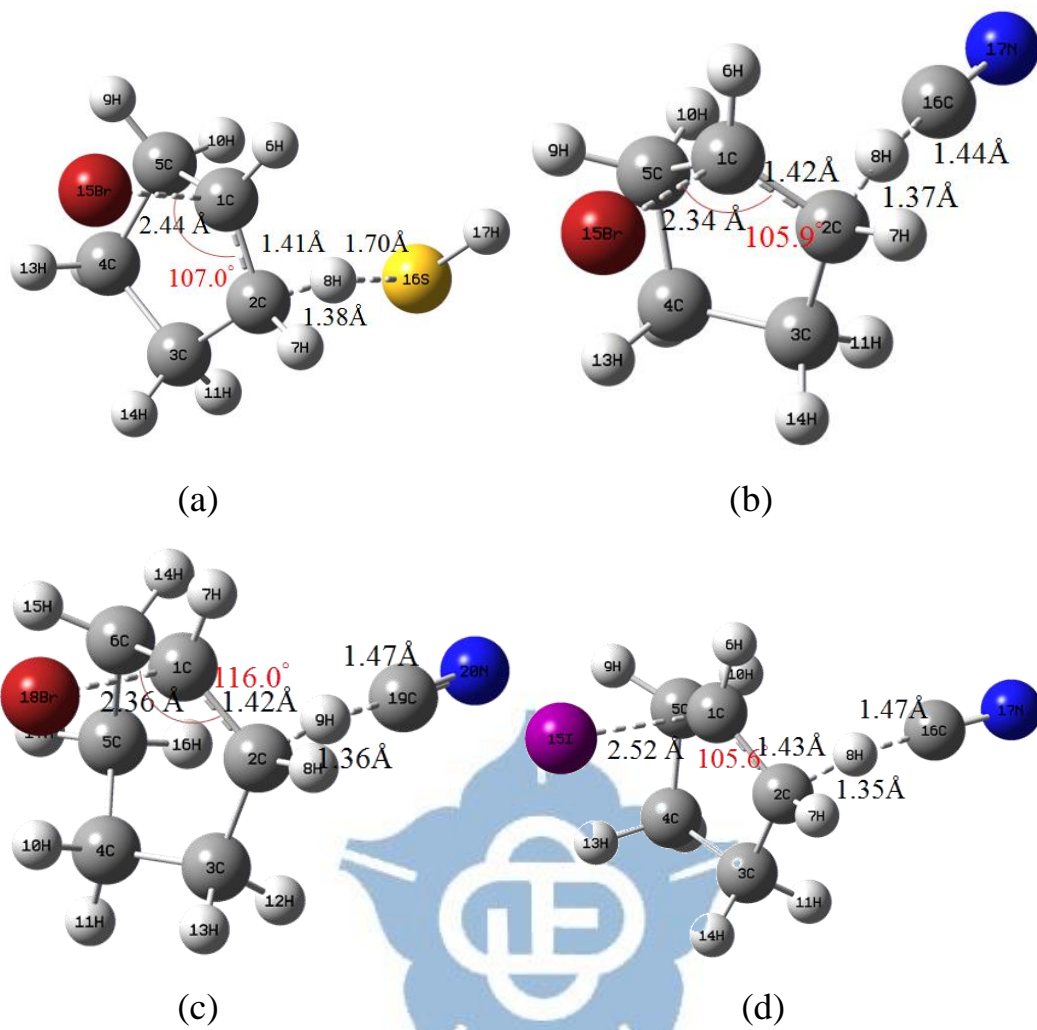


Figure 3. 以 MP2/aug-cc-pVDZ 計算所得到之各 E2 反應的過渡態最佳幾何結構 (a) Bromocyclopentane + SH⁻ (b) Bromocyclopentane + CN⁻ (c) Bromocyclohexane + CN⁻ (d) Iodocyclopentane + CN⁻

Table 4. 各反應以 MP2/aug-cc-pVDZ 與 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ 理論方法計算所得到的反應能障與反應能量，單位為 kcal/mol。

	MP2/aug-cc-pVDZ				CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/apdz			
	S _N 2		E2		S _N 2		E2	
	Barrier height	Reaction energy	Barrier height	Reaction energy	Barrier height	Reaction energy	Barrier height	Reaction energy
Bromocyclopentane + SH⁻	-1.8(-1.5) ^a	-26.7(-24.9)	0.9(-2.5)	-2.3(-6.0)	-1.4(-1.2)	-24.0(-22.2)	4.2(0.8)	-3.3(-7.0)
Bromocyclopentane + CN⁻	1.9(2.3)	-38.0(-36.0)	3.0(-0.6)	-3.0(-5.5)	1.7(2.1)	-34.1(-32.1)	6.2(2.6)	-3.1(-5.5)
Bromocyclohexane + CN⁻	6.1(6.3)	-38.0(-36.0)	7.6(3.8)	-1.8(-4.1)	5.7(5.8)	-33.9(-31.9)	10.5(6.7)	-1.6(-3.8)
Iodocyclopentane + CN⁻	-0.2(0.3)	-44.1(-41.8)	-0.4(-3.8)	-9.1(-11.3)	-0.3(0.2)	-40.4(-38.0)	3.1(-0.3)	-9.4(-11.5)

^a 為包含 ZPE 之相對能量

Table 5. Bromocyclopentane + SH⁻ 的 S_N2 與 E2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

	C ₅ H ₉ Br + CN ⁻ S _N 2			C ₅ H ₉ Br + CN ⁻ E2		
	<i>k</i> ^{CVT/SCT}	<i>k</i> ^{cap}	<i>k</i> ^{CUS}	<i>k</i> ^{CVT/SCT}	<i>k</i> ^{cap}	<i>k</i> ^{CUS}
70	2.49(-10) ^a	6.25(-09)	2.49(-10)	3.02(-14)	6.25(-09)	3.02(-14)
80	8.08(-11)	5.91(-09)	8.08(-11)	3.13(-14)	5.91(-09)	3.13(-14)
90	3.39(-11)	5.64(-09)	3.39(-11)	3.31(-14)	5.64(-09)	3.31(-14)
100	1.71(-11)	5.40(-09)	1.71(-11)	3.55(-14)	5.40(-09)	3.55(-14)
125	5.14(-12)	4.96(-09)	5.14(-11)	4.35(-14)	4.96(-09)	4.35(-14)
150	2.43(-12)	4.64(-09)	2.43(-12)	5.45(-14)	4.64(-09)	5.45(-14)
175	1.48(-12)	4.40(-09)	1.48(-12)	6.86(-14)	4.40(-09)	6.86(-14)
200	1.06(-12)	4.21(-09)	1.06(-12)	8.61(-14)	4.21(-09)	8.61(-14)
250	7.21(-13)	3.92(-09)	7.21(-13)	1.33(-13)	3.92(-09)	1.33(-13)
300	6.06(-13)	3.72(-09)	6.06(-13)	2.00(-13)	3.72(-09)	2.00(-13)
400	5.72(-13)	3.46(-09)	5.72(-13)	4.12(-13)	3.46(-09)	4.12(-13)
500	6.37(-13)	3.29(-09)	6.37(-13)	7.64(-13)	3.29(-09)	7.64(-13)
600	7.47(-13)	3.17(-09)	7.47(-13)	1.30(-12)	3.17(-09)	1.30(-12)
800	1.07(-12)	3.01(-09)	1.07(-12)	3.14(-12)	3.01(-09)	3.14(-12)
1000	1.51(-12)	2.92(-09)	1.51(-12)	6.34(-12)	2.92(-09)	6.34(-12)

^a2.49(-10)為 2.49×10⁻¹⁰

Table 6. Bromocyclopentane + CN⁻ 的 S_N2 與 E2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

	C ₅ H ₉ Br + CN ⁻ S _N 2			C ₅ H ₉ Br + CN ⁻ E2		
	<i>k</i> ^{CVT/SCT}	<i>k</i> ^{cap}	<i>k</i> ^{CUS}	<i>k</i> ^{CVT/SCT}	<i>k</i> ^{cap}	<i>k</i> ^{CUS}
70	3.42(-19) ^a	6.90(-09)	3.42(-19)	9.93(-16)	6.87(-09)	9.93(-16)
80	4.89(-19)	6.53(-09)	4.89(-19)	1.09(-15)	6.50(-09)	1.09(-15)
90	7.96(-19)	6.22(-09)	7.96(-19)	1.23(-15)	6.20(-09)	1.23(-15)
100	1.40(-18)	5.97(-09)	1.40(-18)	1.40(-15)	5.94(-09)	1.40(-15)
125	5.82(-18)	5.48(-09)	5.82(-18)	2.02(-15)	5.45(-09)	2.02(-15)
150	1.95(-17)	5.12(-09)	1.95(-17)	2.99(-15)	5.10(-09)	2.99(-15)
175	5.17(-17)	4.86(-09)	5.17(-17)	4.42(-15)	4.84(-09)	4.42(-15)
200	1.15(-16)	4.65(-09)	1.15(-16)	6.49(-15)	4.63(-09)	6.49(-15)
250	3.93(-16)	4.33(-09)	3.93(-16)	1.34(-14)	4.31(-09)	1.34(-14)
300	9.87(-16)	4.11(-09)	9.87(-16)	2.58(-14)	4.09(-09)	2.58(-14)
400	3.69(-15)	3.82(-09)	3.69(-15)	7.87(-14)	3.80(-09)	7.87(-14)
500	9.37(-15)	3.63(-09)	9.37(-15)	1.94(-13)	3.61(-09)	1.94(-13)
600	1.91(-14)	3.50(-09)	1.91(-14)	4.09(-13)	3.48(-09)	4.09(-13)
800	5.44(-14)	3.33(-09)	5.44(-14)	1.32(-12)	3.31(-09)	1.32(-12)
1000	1.16(-13)	3.22(-09)	1.16(-13)	3.23(-12)	3.21(-09)	3.23(-12)

^a3.42(-09)為 1.80×10⁻¹⁹

Table 7. Bromocyclohexane + CN⁻ 的 S_N2 與 E2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

	C ₆ H ₁₁ Br + CN ⁻ S _N 2			C ₆ H ₁₁ Br + CN ⁻ E2		
	<i>k</i> ^{CVT/SCT}	<i>k</i> ^{cap}	<i>k</i> ^{CUS}	<i>k</i> ^{CVT/SCT}	<i>k</i> ^{cap}	<i>k</i> ^{CUS}
70	3.84(-24) ^a	5.72(-09)	3.84(-24)	6.70(-22)	5.72(-09)	6.70(-22)
80	5.08(-24)	5.45(-09)	5.08(-24)	9.16(-22)	5.45(-09)	9.16(-22)
90	7.76(-24)	5.23(-09)	7.76(-24)	1.30(-21)	5.23(-09)	1.30(-21)
100	1.53(-24)	5.05(-09)	1.53(-24)	1.93(-21)	5.05(-09)	1.93(-21)
125	4.15(-23)	4.70(-09)	4.15(-23)	6.04(-21)	4.70(-09)	6.04(-21)
150	1.40(-22)	4.46(-09)	1.40(-22)	2.31(-20)	4.46(-09)	2.31(-20)
175	2.26(-21)	4.27(-09)	2.26(-21)	9.92(-20)	4.27(-09)	9.92(-20)
200	2.02(-20)	4.13(-09)	2.02(-20)	4.27(-19)	4.13(-09)	4.27(-19)
250	5.02(-19)	3.92(-09)	5.02(-19)	5.76(-18)	3.92(-09)	5.76(-18)
300	4.81(-18)	3.77(-09)	4.81(-18)	4.64(-17)	3.77(-09)	4.64(-17)
400	9.85(-16)	3.58(-09)	9.85(-16)	9.45(-16)	3.58(-09)	9.45(-16)
500	7.03(-16)	3.46(-09)	7.03(-16)	7.50(-15)	3.46(-09)	7.50(-15)
600	2.87(-15)	3.37(-09)	2.87(-15)	3.46(-14)	3.37(-09)	3.46(-14)
800	1.98(-14)	3.27(-09)	1.98(-14)	2.97(-13)	3.27(-09)	2.97(-13)
1000	7.19(-14)	3.20(-09)	7.19(-14)	1.30(-12)	3.20(-09)	1.30(-12)

^a 2.99(-24)為 2.99×10⁻²⁴

Table 8. Iodocyclopentane + CN⁻ 的 S_N2 與 E2 反應所計算出的反應速率常數，單位為 cm³molecule⁻¹s⁻¹。

	C ₅ H ₉ I + CN ⁻ S _N 2			C ₅ H ₉ I + CN ⁻ E2		
	$k^{\text{CVT/SCT}}$	k^{cap}	k^{CUS}	$k^{\text{CVT/SCT}}$	k^{cap}	k^{CUS}
70	1.89(-14) ^a	6.88(-09)	1.89(-14)	2.14(-10)	6.88(-09)	2.07(-10)
80	1.95(-14)	6.52(-09)	1.95(-14)	8.01(-11)	6.52(-09)	7.91(-11)
90	2.04(-14)	6.22(-09)	2.04(-14)	3.84(-11)	6.22(-09)	3.82(-11)
100	2.16(-14)	5.98(-09)	2.16(-14)	2.19(-11)	5.98(-09)	2.18(-11)
125	2.54(-14)	5.50(-09)	2.54(-14)	8.64(-12)	5.50(-09)	8.63(-12)
150	3.03(-14)	5.16(-09)	3.03(-14)	5.06(-12)	5.16(-09)	5.06(-12)
175	3.62(-14)	4.91(-09)	3.62(-14)	3.69(-12)	4.91(-09)	3.68(-12)
200	4.31(-14)	4.71(-09)	4.31(-14)	3.05(-12)	4.71(-09)	3.05(-12)
250	6.03(-14)	4.41(-09)	6.03(-14)	2.60(-12)	4.41(-09)	2.60(-12)
300	8.21(-14)	4.20(-09)	8.21(-14)	2.58(-12)	4.20(-09)	2.58(-12)
400	1.42(-13)	3.92(-09)	1.42(-13)	3.07(-12)	3.92(-09)	3.06(-12)
500	2.25(-13)	3.74(-09)	2.25(-13)	3.99(-12)	3.74(-09)	3.99(-12)
600	3.35(-13)	3.62(-09)	3.35(-13)	5.31(-12)	3.62(-09)	5.30(-12)
800	6.47(-13)	3.46(-09)	6.47(-13)	9.21(-12)	3.46(-09)	9.19(-12)
1000	1.09(-12)	3.36(-09)	1.09(-12)	1.51(-11)	3.36(-09)	1.50(-11)

^a1.89(-14)為 1.89×10⁻¹⁴

Table 9. Bromocyclopentane + SH⁻ 的 S_N2 反應之 KIE 與穿隧效應貢獻

KIE(D)					KIE(¹³ C)			
T(K)	KIE ^{CVT}	KIE ^{CUS}	KIE ^{cap}	$\eta_{\text{tunneling}}$	KIE ^{CVT}	KIE ^{CUS}	KIE ^{cap}	$\eta_{\text{tunneling}}$
70	1.59	1.59	1.00	1.00	1.21	1.21	1.00	1.00
80	1.53	1.53	1.01	1.00	1.19	1.19	1.00	1.00
90	1.49	1.49	1.01	1.00	1.17	1.17	1.00	1.00
100	1.46	1.46	1.01	1.00	1.15	1.15	1.00	1.00
125	1.39	1.39	1.01	1.00	1.12	1.12	1.00	1.00
150	1.34	1.34	1.01	1.00	1.11	1.11	1.00	1.00
175	1.30	1.30	1.01	1.00	1.09	1.09	1.00	1.00
200	1.27	1.27	1.01	1.00	1.08	1.08	1.00	1.00
250	1.22	1.22	1.01	1.00	1.07	1.07	1.00	1.00
300	1.18	1.18	1.01	1.00	1.06	1.06	1.00	1.00
400	1.12	1.12	1.01	1.00	1.05	1.05	1.00	1.00
500	1.09	1.09	1.01	1.00	1.05	1.05	1.00	1.00
600	1.07	1.07	1.01	1.00	1.04	1.04	1.00	1.00
800	1.05	1.05	1.01	1.00	1.04	1.04	1.00	1.00
1000	1.04	1.04	1.01	1.00	1.04	1.04	1.00	1.00

Table 10. Bromocyclopentane + CN⁻ 的 S_N2 反應之 KIE 與穿隧效應貢獻

KIE(D)					KIE(¹³ C)			
T(K)	KIE ^{CVT}	KIE ^{CUS}	KIE ^{cap}	η tunneling	KIE ^{CVT}	KIE ^{CUS}	KIE ^{cap}	η tunneling
70	0.76	1.74	1.00	2.28	1.15	1.74	1.00	1.51
80	0.81	1.56	1.00	1.93	1.13	1.60	1.00	1.42
90	0.84	1.38	1.00	1.64	1.11	1.46	1.00	1.31
100	0.87	1.25	1.00	1.44	1.10	1.34	1.00	1.22
125	0.91	1.09	1.00	1.20	1.08	1.18	1.00	1.09
150	0.94	1.04	1.00	1.11	1.07	1.12	1.00	1.05
175	0.96	1.03	1.00	1.07	1.05	1.08	1.00	1.03
200	0.97	1.02	1.01	1.05	1.05	1.06	1.00	1.02
250	0.98	1.01	1.00	1.03	1.04	1.04	1.00	1.01
300	0.99	1.01	1.00	1.02	1.03	1.03	1.00	1.00
400	0.99	1.00	1.01	1.01	1.02	1.01	1.00	1.00
500	0.99	0.99	1.00	1.01	1.01	1.01	1.00	1.00
600	0.98	0.99	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00
800	0.99	1.00	1.01	1.02	1.00	1.00	1.00	1.00
1000	1.00	1.01	1.00	1.02	1.00	1.01	1.00	1.01

Table 11. Bromocyclohexane + CN⁻ 的 S_N2 反應之 KIE 與穿隧效應貢獻

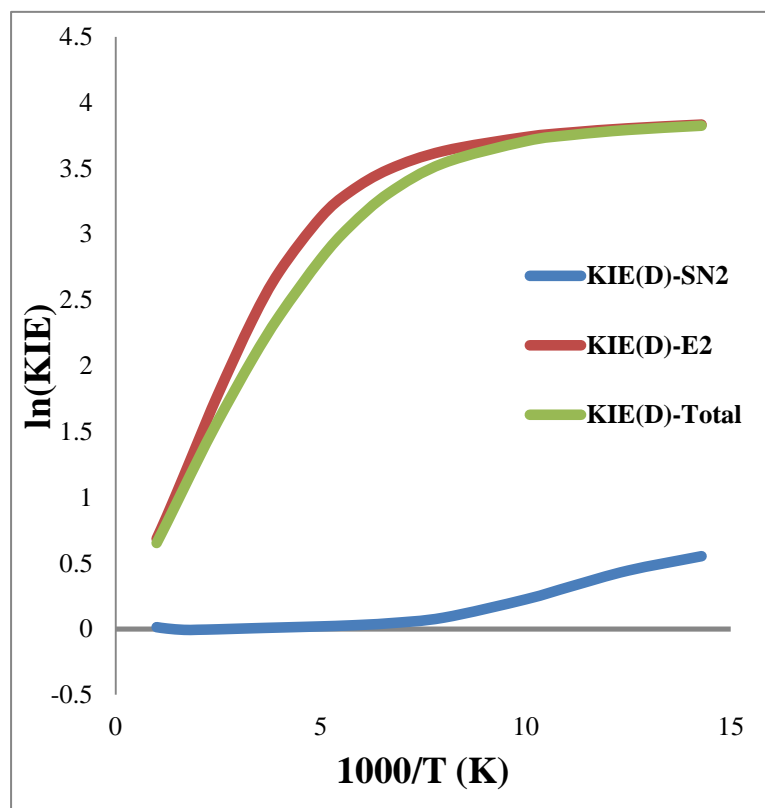
KIE(D)					KIE(¹³ C)			
T(K)	KIE ^{CVT}	KIE ^{CUS}	KIE ^{cap}	η tunneling	KIE ^{CVT}	KIE ^{CUS}	KIE ^{cap}	η tunneling
70	0.66	1.85	1.00	2.79	1.26	3.09	1.00	2.61
80	0.70	1.77	1.00	2.53	1.23	2.95	1.00	2.54
90	0.73	1.63	1.00	2.24	1.20	2.68	1.00	2.34
100	0.75	1.38	1.00	1.84	1.18	2.17	1.00	1.91
125	0.80	0.91	1.00	1.14	1.14	1.22	1.00	1.10
150	0.83	0.86	1.00	1.03	1.12	1.09	1.00	1.00
175	0.85	0.86	1.00	1.01	1.10	1.07	1.00	0.98
200	0.87	0.87	1.00	1.00	1.09	1.06	1.00	0.98
250	0.89	0.89	1.01	1.00	1.07	1.05	1.00	0.98
300	0.91	0.91	1.01	1.00	1.06	1.04	1.00	0.99
400	0.93	0.93	1.01	1.00	1.05	1.04	1.00	0.99
500	0.94	0.94	1.01	1.00	1.04	1.03	1.00	0.99
600	0.95	0.95	1.00	1.00	1.04	1.03	1.00	0.99
800	0.96	0.96	1.01	1.00	1.03	1.03	1.00	1.00
1000	0.98	0.97	1.00	1.00	1.03	1.03	1.00	1.00

Table 12. Bromocyclopentane + CN⁻ 的 S_N2 與 E2 反應以 deuterium 取代計算之 KIE

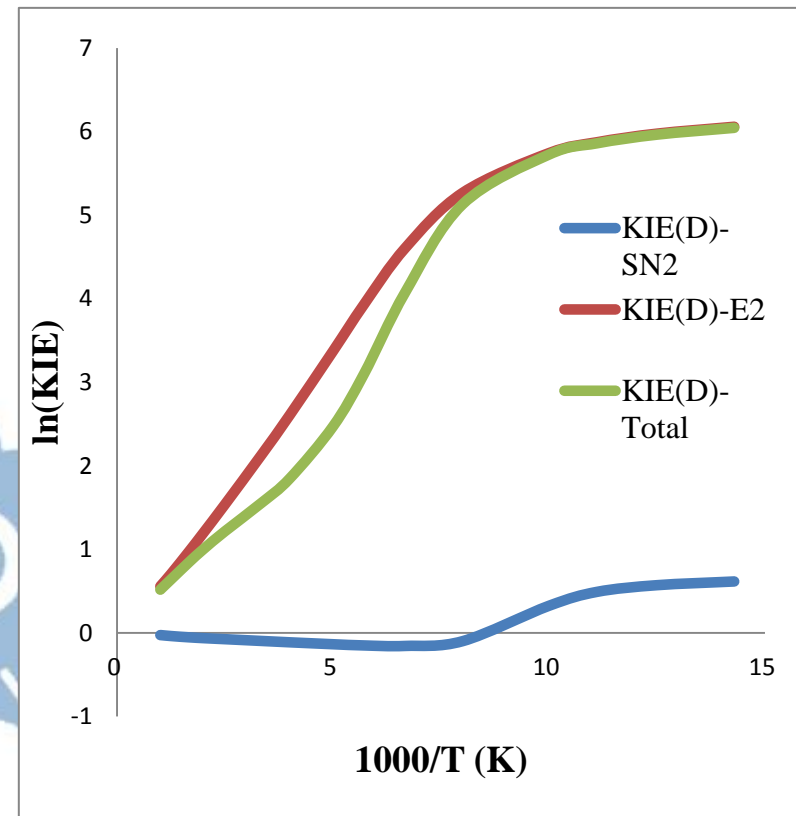
KIE(D) - S _N 2				KIE(D) - E2			KIE(D) - total		
T(K)	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	0.77	0.76	1.74	9043.87	8861.60	46.19	1.24	1.26	45.79
80	0.81	0.81	1.56	2921.00	2874.81	44.90	1.46	1.50	44.35
90	0.85	0.84	1.38	1212.37	1197.19	43.52	1.69	1.74	42.68
100	0.88	0.87	1.25	599.84	593.94	42.02	1.93	2.00	40.70
125	0.92	0.91	1.09	168.97	168.11	37.79	2.55	2.65	34.47
150	0.96	0.94	1.04	72.58	72.42	32.89	3.16	3.30	27.47
175	0.97	0.96	1.03	39.65	39.65	27.71	3.68	3.86	21.31
200	0.99	0.97	1.02	25.17	25.20	22.80	4.06	4.26	16.63
250	1.00	0.98	1.01	13.29	13.32	15.16	4.36	4.56	10.83
300	1.00	0.99	1.01	8.65	8.68	10.45	4.22	4.39	7.76
400	1.00	0.99	1.00	5.03	5.05	5.96	3.55	3.64	4.88
500	1.00	0.99	0.99	3.62	3.63	4.12	2.96	3.02	3.60
600	1.00	0.98	0.99	2.91	2.92	3.21	2.56	2.59	2.92
800	1.00	0.99	1.00	2.23	2.23	2.36	2.08	2.10	2.24
1000	1.01	1.00	1.01	1.91	1.92	1.99	1.83	1.85	1.92

Table 13. Bromocyclohexane + CN⁻ 的 S_N2 與 E2 反應以 deuterium 取代計算之 KIE

KIE(D) - S _N 2				KIE(D) - E2			KIE(D) - total		
T(K)	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT	TST	CVT	CVT/SCT
70	0.76	0.66	1.85	6001.04	5884.53	427.02	0.78	0.78	421.47
80	0.79	0.70	1.77	1983.46	1956.70	393.32	0.83	0.83	388.55
90	0.81	0.73	1.63	838.61	831.24	354.88	0.89	0.88	350.38
100	0.83	0.75	1.38	421.41	419.26	311.66	0.95	0.95	306.21
125	0.86	0.80	0.91	122.46	122.60	193.70	1.15	1.15	169.00
150	0.88	0.83	0.86	53.91	54.17	99.87	1.42	1.42	58.73
175	0.90	0.85	0.86	30.07	30.28	50.88	1.74	1.73	22.15
200	0.91	0.87	0.87	19.44	19.60	29.18	2.06	2.06	11.85
250	0.92	0.89	0.89	10.57	10.67	13.59	2.58	2.58	6.36
300	0.94	0.91	0.91	7.04	7.11	8.37	2.84	2.84	4.72
400	0.95	0.93	0.93	4.23	4.27	4.66	2.77	2.77	3.38
500	0.96	0.94	0.94	3.11	3.14	3.32	2.47	2.48	2.72
600	0.96	0.95	0.95	2.54	2.56	2.65	2.20	2.21	2.33
800	0.98	0.96	0.96	1.97	1.99	2.03	1.85	1.86	1.90
1000	0.99	0.98	0.97	1.71	1.73	1.75	1.65	1.66	1.68



(a)



(b)

Figure 3. (a) Bromocyclopentane + CN^- (b) Bromocyclohexane + CN^- 的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 、E2 與總反應之 deuterium KIE 對溫度作圖。

第三章 Theoretical Study on the Gas-Phase S_N2 and $E2$ Reactions of Noble Gas Molecules

摘要

但最近化學家卻在實驗上製備出含有惰性氣體的化合物 $XePtF_6$ ，而近十年也發現更多含有惰性氣體元素的化合物，但對於鈹氣分子能參與的化學反應的研究卻非常稀少，而其中我們實驗室也以理論計算的方式發現 $FNgC_nH$ ($Ng=Ar, Kr; n=2, 4, 6$)、 $FNgC_nH_{n+1}$ ($Ng=Ar, Kr; n=2, 4$) 及 $FKrC_mH_{2m+1}$ ($m=1\sim 4$) 等在低溫中可能存在的類似「有機」的鈹氣分子，並發現有鈹氣分子可以進行聚合反應，顯示鈹氣分子確實能參與化學反應，而本章我們將探討類似「有機」的鈹氣化合物是否會進行類似 S_N2 及 $E2$ 反應。

而在本章我們模擬一個應該可以穩定存在的類似「有機」的鈹氣分子 $FKrCH_2CH_2Cl$ 與氯離子的 ion-molecule 反應，而確實發現四條可能進行的路徑，其中兩條為類似 S_N2 反應，而另兩條則類似為 $E2$ 反應，顯示出在類似「有機」的鈹氣分子確實有可能進行有機反應機制。

3.1 前言

William Ramsay¹ 等人在 1890 年發現了惰性氣體原子(或稱鈍氣原子, noble gas) 的存在, 並確認了週期表除了七族原子外, 還另有一族惰性氣體原子。而惰性氣體原子除了氦(Helium) 原子在外層軌域為 2 個電子外, 其餘的氖(Neon)、氬(Argon)、氙(Krypton) 與氡(Xenon) 原子最外層軌域皆為 8 個電子, 因此一般惰性氣體原子被視為穩定、沒有活性的元素, 難以進行反應或是和其他元素形成穩定的分子。而在 1933 年時 Pauling 從理論上預測 Xe 與 Kr 化合物的存在², 直到 1962 年 Barlette 等人才從實驗上制備出第一個含有惰性氣體的化合物 XePtF₆³, 從那時起便有許多研究團隊陸續發現新型的穩定惰性氣體分子。在近十年中許多含惰性體元素的化合物在 noble-gas matrix 被鑑定出來⁴⁻⁶, 其大部分為 HNgY 類型的鈍氣化合物, 其 Ng 為惰性原子, Y 為代陰電性的原子或基團。其中較為著名的為 2000 年時 Räsänen 等人透過 matrix photolysis / isolation 實驗技術所合成的 HArF⁷⁻⁸, 在 2002 年更合成出 HKrF。而在 2002 年 Gerber 研究團隊使用理論計算預測幾種含 Xe 的「有機」鈍氣化合物⁹, 而其預測的 HXeCCH 與 HXeCCXeH 於 2003 年被 Räsänen 研究團隊所發現¹⁰。而 Gerber 研究團隊於 2006

年再次預測新型鈍氣化合物 HNgC_nH ($n=4,6$; $\text{Ng}=\text{Ar},\text{Kr}$)，發現此化合物可能可以穩定存在於 noble-gas matrix 環境下¹¹，而過去我們實驗也發現 sp 鍵結的 FNgC_nH ($\text{Ng}=\text{Ar}, \text{Kr}$; $n=2, 4, 6$)、 sp^2 鍵結的 $\text{FNgC}_n\text{H}_{n+1}$ ($\text{Ng}=\text{Ar}, \text{Kr}$; $n=2, 4$) 及 sp^3 鍵結的 $\text{FKrC}_m\text{H}_{2m+1}$ ($m=1\sim 4$) 等這些分子都有極高的穩定性，在低溫的 noble-gas matrix 下可能在實驗光譜中被偵測。

雖然許多鈍氣分子已被發現，但在於鈍氣分子能參與的化學反應的研究卻非常稀少，而在我們實驗室發現有鈍氣分子可以進行聚合反應，顯示鈍氣分子確實能參與化學反應，因此本章中將模擬存在一個應該可以穩定的鈍氣分子 $\text{FKrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ，探討在類似「有機」的鈍氣化合物是否會進行類似 S_N2 及 $E2$ 反應。

3.2 計算方法

我們首先以 MP2^{12} 方法搭配 $6-31+\text{G}(\text{d},\text{p})^{13,14}$ 計算猜測反應可能產生的過渡態的最佳化結構，再以 IRC^{15} (intrinsic reaction coordinate)，stepsize 為 10，maxpoint 為 200，maxcycle 為 250 計算分別朝反應物與產物端的反應路徑，確認計算之過渡態結構確實為反應的過渡態。再以 MP2 方法搭配 $6-31+\text{G}(\text{d},\text{p})$ 基底函數計算各反應的反應物、

反應物端的 ion-dipole complex、過渡態、產物端的 ion-dipole complex 及產物的結構、振動頻率與能量，而在反應物、過渡態與產物再以高階理論方法以 MP2/aug-cc-pVTZ^{16,17} 計算。

3.3 結果與討論

Table 1 是我們以各理論方法所計算的反應物、反應過渡態的最佳化幾何結構，Figure 1-2 為各反應的過渡態結構示意圖，而 Table 3 則為以各理論方法所計算的反應能量。

在反應物 FKrCH₂CH₂Cl，在 MP2/6-31+G(d,p)計算下 C-Kr 鍵長為 2.07 Å、Kr-F 為 2.08 Å，相較於以高階理論方法 MP2/aug-cc-pVTZ 所計算的結果，則皆增長了約 0.05 Å 左右。因分子會與離子產生很強的 ion-dipole interaction 而形成 ion-dipole complex，再 MP2/aug-cc-pVTZ 下相較於反應物分離無窮遠時為 -31.3 kcal/mol，而反應接著會形成四條反應路徑，分別為形成產物為(a) FKrCH₂CH₂Cl + Cl⁻ (b) FKrCH=CH₂ + Cl⁻ + HCl (c) CH₂ClCH₂Cl + Kr + F⁻ (e) CH₂=CHCl + Kr + F⁻ + HCl，其過渡態結構我們分別稱為 TS-A、TS-B、TS-C 與 TS-D，在路徑(a)中氯離子會去攻擊碳原子使 C-Cl 鍵便長，在 MP2/aug-cc-pVTZ 計算下

C-Cl 鍵較反應物增長了 0.49 Å，且 C-H 鍵因碳原子結構由 sp³ 混成變為類似 sp² 混成而縮短 0.01 Å，顯示出為 S_N2 反應，反應能障為 -6.4 kcal/mol，而產物與反應物相同。而反應路徑(c)與反應路徑(a)一樣為 S_N2 反應，氯離子則是攻擊連接 Kr 原子的碳，使 C-Kr 鍵增長 0.19 Å 而 Kr-F 鍵則增長 0.28 Å，表示出 C-Kr 與 Kr-F 鍵同時斷裂，而反應的反應能障與反應能量為 -29.5 與 -66.1 kcal/mol。在反應路徑(b)與(d)則為氯離子分別拉取不同碳原子上的氫，在路徑(b)與(d)的 C-H 鍵逐漸被拉長，分別被拉長了 0.88 Å 與 0.18 Å，而 C-C 鍵則縮短並逐漸形成雙鍵，縮短了 0.70 Å 與 0.09 Å，而在路徑(b)在 C-Cl 鍵相較於反應物，過渡態增長了 0.86 Å，在路徑(d)則是 C-Kr 與 Kr-F 鍵被拉長了 0.24 Å 與 0.30 Å，顯示出路徑(b)與(d)皆為 E2 反應，而在過渡態的反應能障在 MP2/aug-cc-pVTZ 理論計算下分別為 0.7 與 -21.4 kcal/mol，而反應能量則分別為 24.9 與 -43.7 kcal/mol。而 Figure 3 為反應的位能曲面圖，從位能曲面圖中能看見反應路徑(c)與(d)較反應路徑(a)與(b)的反應的反應能量與反應能障低，表示反應相較於斷 C-Cl 鍵更易斷 C-Kr 鍵，因此反應較易偏向走路徑(c)與(d)，而雖然路徑(c)的反應能量較路徑(d)低了 22.4 kcal/mol，但因路徑(a)、(c)、(d)的反應能障皆非常的低，因此

反應的瓶頸在於分子間碰撞，所以反應速率常數幾乎為分子碰撞頻率，因而路徑(a)、(c)、(d)會有競爭的現象。

3.4 結論

在本章中我們以模擬一個可能穩定存在的類似「有機」的鉀氣分子 $\text{FKrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 與氯離子進行反應，而在反應我們發現形成 ion-dipole complex 後，反應具有四條不同的路徑，分別為形成產物 (a) $\text{FKrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}^-$ (b) $\text{FKrCH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}^- + \text{HCl}$ (c) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} + \text{Kr} + \text{F}^-$ (d) $\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{Kr} + \text{F}^- + \text{HCl}$ ，而其中我們發現反應路徑(a)與(c)為進行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應，而在反應路徑(b)與(d)則是進行 $\text{E}2$ 反應，而其中又以斷 C-Kr 鍵的(c)與(d)反應的反應能障在 MP2/aug-cc-pVTZ 的計算下分別為 -29.5 與 -21.4 kcal/mol，在反應能量則為 -66.1 與 -43.7 kcal/mol，而反應能障相較於斷 C-Cl 鍵的(a)與(b)反應都低 10 kcal/mol 以上，但因路徑(a)、(c)、(d)的反應能障皆非常的低，因此反應的瓶頸為分子間碰撞，而使得反應路徑(a)、(c)、(d)會有所競爭。而我們也看到在類似「有機」的鉀氣分子確實會進行有機反應機制。

3.5 參考文獻

1. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. In *Chemistry of the Elements*; Butterworth-Heinemann: Oxford, **2001**; p 888.
2. Pauling, L. *J. Am. Chem.* **1933**, *55*, 1895.
3. Bartlett, N. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
4. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6423.
5. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 205.
6. Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 618.
7. Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell, J.; Räsänen, M. *Nature* **2000**, *406*, 874.
8. Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Lignell, A.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2508.
9. Lundell, J.; Cohen, A.; Gerber, B. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11950.
10. Khriachtchev, L.; Tanskanen, H.; Lundell, J.; Pettersson, M.; HarriKiljunen,; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4696.
11. Sheng, L.; Cohen, A.; Gerber, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7156.
12. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
13. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*

1980, 72, 650.

14. Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blandeau, J-P.; Davis, N. E.;
Binning, R. C.; Radom, L., Jr. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 6104.

15. Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363

16. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.

17. Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**,
96, 6796.



Table 1. 為各論方法所計算反應物與過渡態所得到之最佳幾何結構，鍵長單位為 Å，鍵角單位為度。

FKrCH ₂ CH ₂ Cl	C _α - C _β	C _α - H	C _β - H	C _β - Cl	C _α - Kr	Kr - F	∠C _α - C _β - Cl	∠Kr - C _α - C _β - Cl
MP2/6-31+G(d,p)	1.50	1.09	1.09	1.78	2.07	2.08	111.8	36.9
MP2/aug-cc-pVTZ	1.50	1.09	1.09	1.78	2.02	2.05	111.1	36.8
TS-A								
MP2/6-31+G(d,p)	1.48	1.08	1.07	2.31	2.41	2.05	2.2	169.5
MP2/aug-cc-pVTZ	1.49	1.08	1.07	2.27	2.28	2.00	2.2	170.3
TS-B								
MP2/6-31+G(d,p)	1.36	1.08	2.02	2.43	2.00	2.19	173.1	117.3
MP2/aug-cc-pVTZ	1.35	1.08	1.97	2.48	1.95	2.15	169.9	116.2
TS-C								
MP2/6-31+G(d,p)	1.50	1.08	1.09	1.78	2.67	2.20	2.3	163.0
MP2/aug-cc-pVTZ	1.50	1.08	1.09	1.79	2.58	2.21	2.3	165.0
TS-D								
MP2/6-31+G(d,p)	1.42	1.08	1.24	1.76	2.30	2.38	176.6	116.0
MP2/aug-cc-pVTZ	1.41	1.08	1.27	1.76	2.26	2.35	176.3	115.6

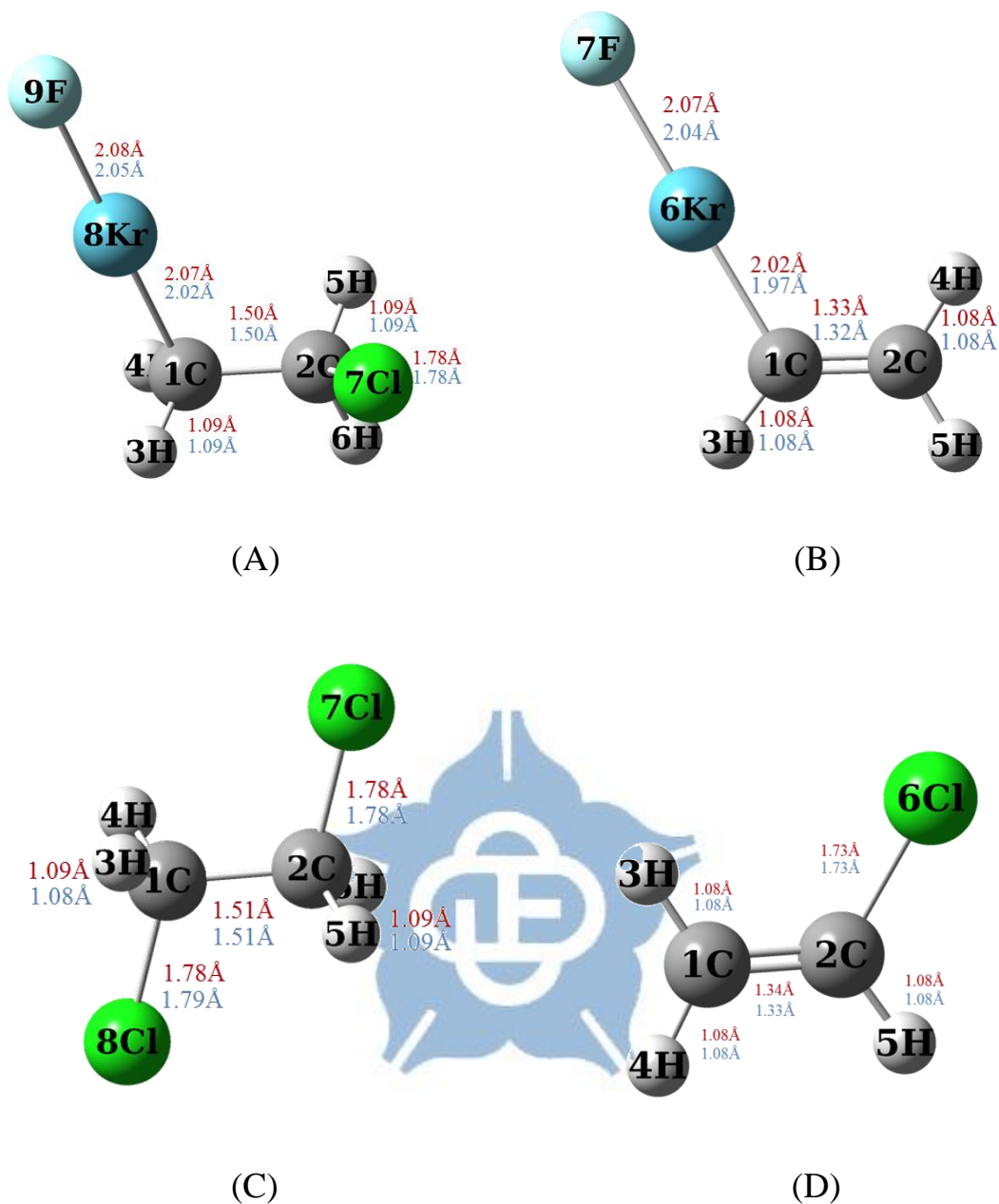


Figure 1. (A)為反應路徑(a)、(B)為反應路徑(b)、(C)為反應路徑(c)與(D)為反應路徑(d)之產物，其中(A)也為反應物，紅色值為MP2/6-31+G(d,p)計算之最佳化結構，藍色值為以MP2/aug-cc-pVTZ計算之最佳化結構。

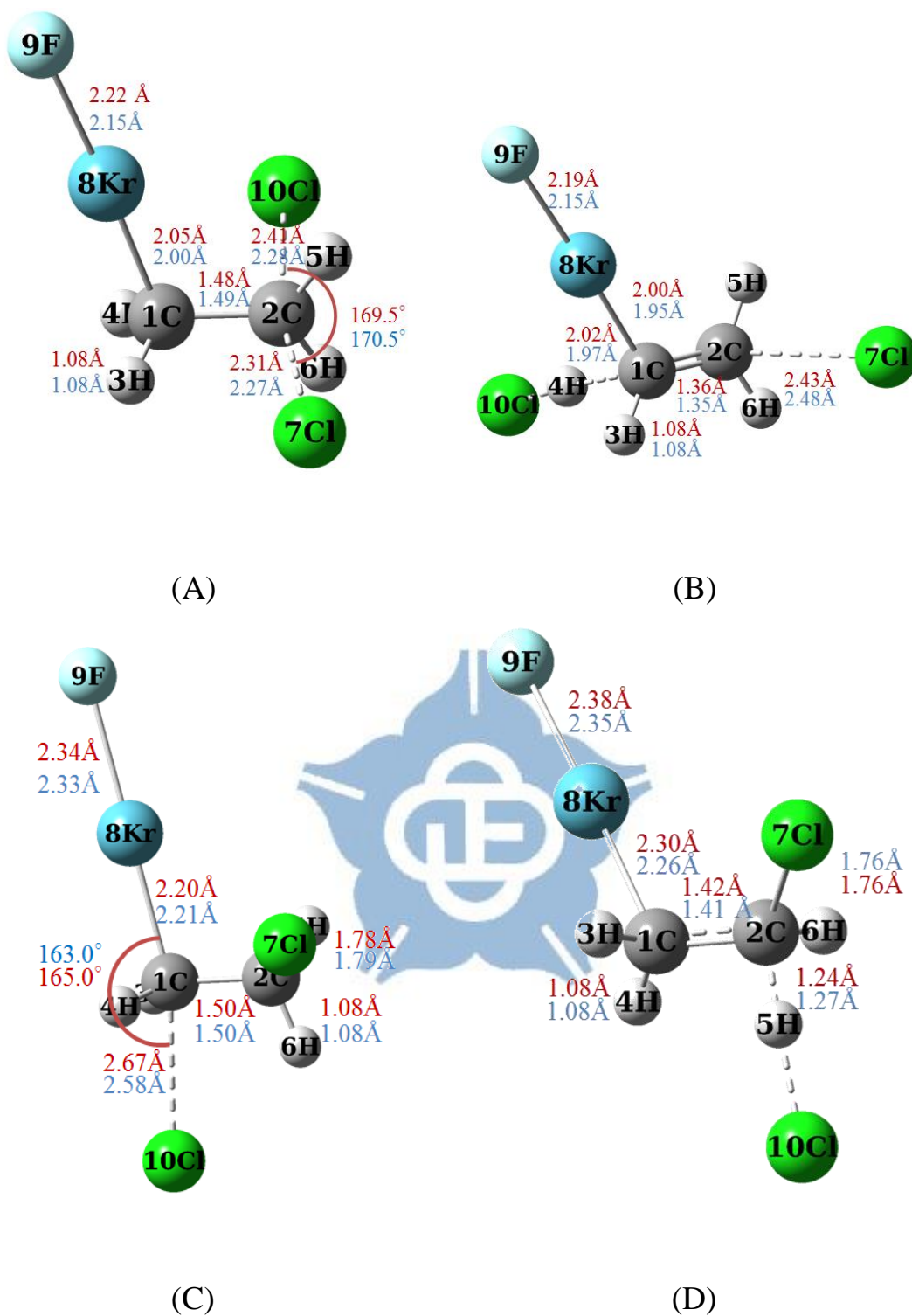


Figure 2. (A)為反應路徑(a)、(B)為反應路徑(b)、(C)為反應路徑(c)與(D)為反應路徑(d)之過渡態，紅色值為 MP2/6-31+G(d,p) 計算之最佳化結構，藍色值為以 MP2/aug-cc-pVTZ 計算之最佳化結構。

Table 2. 為以各理論方法計算之各路徑的反應能障與反應能量，單位為 kcal/mol。

	MP2/6-31+G(d,p)		MP2/aug-cc-pVTZ	
	Barrier height	Reaction energy	Barrier height	Reaction energy
路徑(a)	-6.4	0	-11.7	0
路徑(b)	3.3	24.5	0.7	24.9
路徑(c)	-29.8	-74.7	-29.5	-66.1
路徑(d)	-22.2	-53.1	-21.4	-43.7

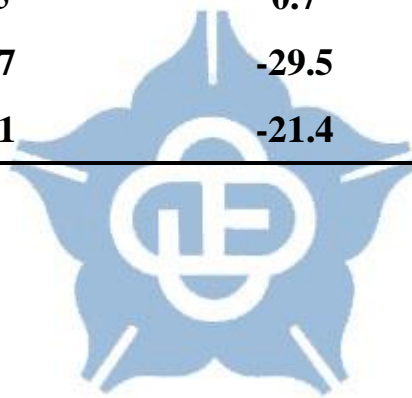


Figure 3. 以 MP2/6-31+G(d,p)計算的各反應路徑之位能曲面圖。

