

## 四氟乙烯齐聚体的反应

## VII. 多氟烷基硫醚的分子内重排及其动力学研究

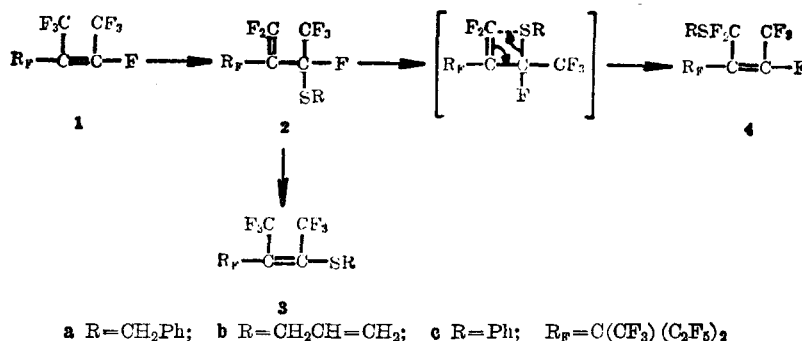
陈立佛\* 赵成学 王均环 曲延玲

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

本文通过交叉反应、溶剂效应、反应物浓度、截捕实验、动力学参数研究了多氟烷基硫醚的分子内热重排过程。并根据 Arrhenius 方程计算出在四氯化碳溶液中反应的活化能  $E_a = 102.5 \pm 4.2$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln A = 26.9 \pm 0.1$ 。多氟烷基硫醚分子内重排系经分子内亲核协同过程进行。

据前报<sup>[1]</sup>, 全氟-3, 4-二甲基-4-乙基-2-己烯(1)和含硫亲核试剂如苄硫醇、烯丙硫醇、苯硫醇的反应, 在  $-35^\circ\text{C}$  左右给出动力学控制的产物多氟烷基硫醚 2a、2b、2c。该类化合物不稳定, 与其它亲核试剂反应可得一系列新化合物, 在三乙胺和氟离子存在下异构化为热力学控制的产物 3a、3b、3c<sup>[1]</sup>。在无亲核试剂存在时, 将 2a、2b、2c 直接加热, 可得重排产物 4a、4b、4c。对于这一重排过程设想有三种可能的途径:

(1) 分子间的离子反应过程。 (2) 自由基或电子转移过程。 (3) 分子内的亲核协同过程。



本文以 2a 为例, 从交叉反应、溶剂效应、反应物浓度对反应速率的影响、截捕实验及动力学等各方面对该反应进行了研究。

## 实 验

$^{19}\text{F}$  NMR 用 Varian-EM360L 仪测定。

**样品和溶剂** 2a 按前报合成<sup>[1]</sup>, 经柱层析分离、纯化, 并于反应前一天制备, 保存于干冰中待用。样品于常温放置 76h 未见变化。2a 的  $^{19}\text{F}$  NMR 数据  $\delta_{\text{F}}$ :  $-33$  (1F, q,  $J = 37.6\text{Hz}$ , 1-F),  $-22$  (1F, br, 1-F),  $-22$  (3F, br, 3- $\text{CF}_3$ ),  $-8.3$  (3F, d,  $J = 37.6\text{Hz}$ , 2-1'- $\text{CF}_3$ ),  $0$  (6F, s, 3- $\text{CF}_2\text{CF}_3$ , 5- $\text{CF}_3$ ),  $23.5$  (4F, br, 3- $\text{CF}_2\text{CF}_3$ , 4- $\text{CF}_2$ ),  $67$  (1F, s, 2-1'-F) ppm。

1985 年 12 月 18 日收到。第 VI 期见化学学报, 1986, 44, 302。

$4a\delta_F$ :  $-24.5$  (3F, br, 4- $CF_3$ ),  $-20.5$  (2F, br, 3- $CF_2$ ),  $-13.5$  (3F, m, 1- $CF_3$ ),  $-2.5$  (1F, br, 2-F),  $-1$  (6F, s, 4- $CF_3CF_3$ , 6- $CF_3$ ),  $25$  (4F, br, 4- $CF_3CF_3$ , 5- $CF_2$ ). 溶剂为正己烷、四氯化碳、氯苯、邻二氯苯、2-丁酮、DG(均为分析纯试剂)。

**实验操作** 取样品  $2.0390\text{ g } 2a$ , 置于  $10\text{ mL}$  容量瓶中, 配成  $0.3376\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的四氯化碳溶液, 将上述溶液分别装入直径  $5\text{ mm}$  的八根 NMR 管内(测定每个  $k_1$  值用八根 NMR 管), 体积大致相等, 在温度变化为  $0.05^\circ\text{C}$  的超级恒温槽中加热反应, 经一定时间间隔取出, 并立即投入干冰-乙醇冷阱中止反应。反应过程由  $^{19}\text{F}$  NMR 跟踪。一组反应结束后, 用  $^{19}\text{F}$  NMR 测定转化率 [在同一谱图中取原料  $2a$  和产物  $4a$  中两个相关的  $CF_3$  积分值 (分别为  $\delta_F - 8.3$  和  $-13.5\text{ ppm}$ ) 算出其转化率, 由于在该反应条件下无副反应发生, 因而其转化率即为产率]。溶剂效应的动力学测定同上法。由于  $^{19}\text{F}$  NMR 需要一定数量样品, 故低浓度动力学数据在容量瓶中进行, 室温浓缩后进行  $^{19}\text{F}$  NMR 测定。

## 结 果

**交叉反应** 取  $0.70\text{ g } 2a$ ,  $0.20\text{ g}$  (过量) 烯丙硫醇置于直径  $5\text{ mm}$  NMR 管中(A 管), 另取一只仅有  $2a$  的 B 管, 均封口放入  $100\text{--}110^\circ\text{C}$  的油浴中反应  $4\text{ h}$ , 由  $^{19}\text{F}$  NMR 观察表明均已转化完毕, 打开 A 管, 抽出烯丙硫醇, 取  $0.5\text{ g}$  样品经板层析(硅胶 GF-254, 正己烷洗脱)得  $0.36\text{ g } 4a$ ,  $^1\text{H}$  NMR 表明没有取代的烯丙基特征光谱, 仍为苄基峰( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 与 B 管图谱一致。这一结果表明在 A 管中没有生成预想的分子间的亲核取代产物  $4b$ , 而仍然得到  $4a$ 。

**动力学测定** 将配制好的  $0.3376\text{ mol}$  的四氯化碳溶液装入 NMR 管, 按动力学实验操作步骤反应, 以  $^{19}\text{F}$  NMR 跟踪反应过程。分别在五个温度下测出不同时间的转化率, 并以  $\ln \frac{c_0}{c}$  对  $t$  作图, 所得五条直线的斜率(见图 1)即为不同温度的  $k_1$  值(见表 1)。

根据 Arrhenius 方程  $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$ , 以  $\ln k$  对  $\frac{1}{RT}$  作图, 从而给出活化参数:  $E_a$  (活化能) =  $102.5 \pm 4.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 前置因子  $\ln A = 26.9 \pm 0.1$ , 由过渡态理论可求得  $\Delta H^\ddagger = 99.9 \pm 4.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -13.8 \pm 0.0\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

**溶剂效应** 为了考查反应是否通过离子型中间体进行我们选用六种不同极性非质子的溶

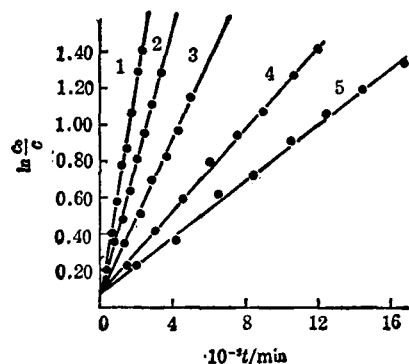


图 1 不同反应温度下  $\ln \frac{c_0}{c}$  和  $t$  的关系图

反应温度: 1— $70.00^\circ\text{C}$ ; 2— $65.00^\circ\text{C}$ ;  
3— $60.00^\circ\text{C}$ ; 4— $55.00^\circ\text{C}$ ; 5— $51.23^\circ\text{C}$

表 1 不同反应温度的速度常数 ( $k_1$ )

反应温度 $t$ ( $^\circ\text{C} \pm 0.05$ )	$10^5 k_1 (\text{s}^{-1})$	相关系数 $r$
51.32	$1.26 \pm 0.05$	0.9948
55.00	$1.88 \pm 0.06$	0.9974
60.00	$3.45 \pm 0.17$	0.9935
65.00	$6.56 \pm 0.08$	0.9995
70.00	$9.64 \pm 0.11$	0.9976

剂, 在 0.3376 mol 的溶液中测定了速率常数  $k_1$  (表 2)。由于 **2a** 在  $\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{DMSO}$  中不溶解, 在  $\text{DMF}$  中有副反应发生, 故没有在更大的溶剂极性范围内进行研究。

表 2 溶剂对反应速率的影响 ( $65.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$ )

溶 剂	介电常数 $\epsilon$ [2a]	$E_T^{(30)}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [2b]	$10^5 k_1 (\text{s}^{-1})$	相关系数 $r$
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	1.972 <sup>20</sup>	129.2	$5.82 \pm 0.12$	0.9989
$\text{CCl}_4$	2.238 <sup>20</sup>	135.9	$6.54 \pm 0.08$	0.9995
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5.708 <sup>20</sup>	156.8	$11.12 \pm 0.05$	0.9950
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	9.930 <sup>25</sup>	159.3	$13.20 \pm 0.30$	0.9982
D.G		161.3	$24.45 \pm 1.34$	0.9942
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$	18.500 <sup>20</sup>	172.6	$24.50 \pm 0.59$	0.9982

由表 2 可以看出, 溶剂极性由 1.972( $\epsilon$ ) ( $E_T$  129.2) 变化到 18.500( $\epsilon$ ) ( $E_T$  172.6), 速度常数仅增长了五倍, 这远远小于典型的离子型反应历程所表现出来的溶剂效应。

**DNB 的截捕实验** 在 10 mL **2a** 的 2-丁酮溶液中加入 0.570 g 对二硝基苯 ( $p\text{-DNB}$ ), 使 **2a** 和  $p\text{-DNB}$  在溶液中的浓度均为  $0.3376 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在  $65.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$  测定其反应速率得  $k_1 = 2.73 \pm 0.07 \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$ , 比较表 2 中没加  $p\text{-DNB}$  项数值, 发现两者没太大区别, 表明截捕剂的加入并未使反应减速, 即使在无溶剂存在下, **2a** 和  $p\text{-DNB}$  及对-二苯酚在约等摩尔情况下于  $85^\circ\text{C}$  反应 90 min, 转化率也未受到影响和减弱。这意味着反应不太可能通过自由基或电子转移过程进行。

**溶液浓度对反应速率的影响** 测定不同浓度的  $\text{CCl}_4$  溶液速率常数 ( $k_1$ ), 得到表 3 结果。

表 3 溶液浓度和速率常数  $k_1$  的关系 ( $65.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$ )

<b>2a</b> ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	$10^5 k_1 (\text{s}^{-1})$	相关系数 $r$
0.3376	$6.54 \pm 0.16$	0.9995
0.0338	$6.28 \pm 0.15$	0.9992
0.0034	$7.04 \pm 0.26$	0.9963

由表 3 可以看出, 虽然溶液浓度变化达两个数量级, 但反应速率并没有显著变化, 说明反应速率并不取决于样品的浓度, 排除了分子间反应的双分子过程。

## 讨 论

在交叉反应中 **2a** 和烯丙醇反应没有得到 **4b** 而仍然得到 **4a**, 这表明该反应过程不是分子间的离子反应过程, 而是分子内的重排过程。该反应服从一级动力学过程, 且在一定浓度范围内, 反应速率不依赖反应物浓度, 这一结果支持上述分子内重排过程。溶剂极性在比较大范围内变动, 而反应速率变化不大, 说明该反应的过渡态虽有一定的极性, 但并非典型的离子型反应<sup>[3]</sup>, 很可能是分子内亲核重排过程。由于在无溶剂存在时 **2a**  $\rightarrow$  **4a** 的过程也可以发生, 因而由溶剂解形成的离子化过程也可以排除。DNB 加入反应体系并不影响该反应的速率, 因而可设想这种分子内的重排不是通过自由基过程或电子转移过程, 由于该反应的活化能甚小 ( $E_a = 102.5 \pm 4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 说明反应较容易进行, 这与 **2a** 在室温长期保存可以重排至 **4a** 的现象是一致的。  $\Delta S^\ddagger$  为负值 ( $-13.8 \pm 0.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ) 表明该反应过渡态具有某种有序排列, 可以期待环状过渡态包含于反应过程中<sup>[4]</sup>。基于以上实验我们认为: 虽然不能完全确切知道反应的详

细机制,但倾向于认为多氟烷基硫醚 **2a** 的重排过程有可能是分子内亲核协同反应过程,这和分子内大基团的存在可能有一定关系.这种 1, 3-迁移的协同过程尚不多见<sup>[5]</sup>.

由反应物与产物的结构对比也能揭示反应向前进行的动力;在 **2a** 分子中存在一个亲电的端基氟烯,在烯丙位又存在一个富电子的 SR 基团,因而当 C—C 链旋转至一定位置,两基团彼此互相接近逐步形成一个分子内的亲核四元环过渡态,进一步重排形成产物.从产物的结构看, **4a** 虽比不上 **3a** 的热力学稳定程度好,但比 **2a** 要稳定得多,因为双键从末端重排至分子内,增加了分子的稳定性<sup>[6]</sup>.在 **2a** 分子中大基团 R<sub>F</sub> 和 C(F)(CF<sub>3</sub>)SR 处于双键的同一端,而在 **4a** 中处于双键同一端的是 R<sub>F</sub> 和 CF<sub>2</sub>SR,相对位阻要比 **2a** 小,因而也较稳定.

### 参 考 文 献

- [1] 陈立佛,王均环,胡昌明,化学学报, **1985**, *43*, 882.
- [2] (a) Weast. R. C., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 58th edn, E34-35, CRC Press, Inc, West Palm Beach, Florida, **1978**.  
(b) Reichardt. C., "Solvent Effects in Organic Chemistry", p.242, Verlag Chemie, Weinheim, New York, **1979**.
- [3] Bartlett. P. D., *Quarterly Reviews*, **1970**, *24*, 473.
- [4] Breslow. R., "Organic Reaction Mechanism", 2-edition, p.120, Benjamin, W. A., Inc. New York, **1969**.
- [5] Lowry. T. H.; Richardson. K. S.; "Mechanism and Theory in Organic Chemistry", p.659, Harper & Row. Publisher, New York, **1976**.
- [6] Chambers. R. D.; Lindley. A. A.; Fielding. H. C.; *J. Fluorine Chem*, **1978**, *12*, 85.

## The Reaction of Tetrafluoroethylene Oligomers

### VII. Intramolecular Rearrangement of Polyfluoroalkylthioether and Its Kinetic Studies

Chen Li-Fo\* Zhao Cheng-Xue Wang Jun-Huan Qu Yan-Ling

(Shanghai Institute of Organic Chemistry Academia Sinica, Shanghai)

#### Abstract

It has been found that polyfluoroalkylthioether **2** might rearrange spontaneously to isomeric products **4** at r. t. to 70°C. In this paper, we studied the rearrangement process of polyfluoroalkylthioether by crossing reaction, solvent effects, the change of reactant concentration, trapping experiment, measuring rates and the activation energy ( $E_a$ ), activation enthalpy ( $\Delta H^*$ ), entropy ( $\Delta S^*$ ) of the reaction according to Arrhenius equation. The reaction might occur via an intramolecular nucleophilic rearrangement process.