

## 第五章 總結

本論文研究的內容包含第三章的在  $\alpha$ -sulfenyl-,  $\alpha$ -sulfinyl-, and  $\alpha$ -sulfonyl-5-(R)-5-hexenyl radicals 的 C5 位置上改變不同的推、拉電子基以及在第四章所提到的分別在 2,5-hexadienyl radicals 其 C1、C5 及 C6 上改變不同的推、拉電子基，由 Marcus theory 以及 FMO 來輔助說明取代基對於分子內環化反應速率的影響，其研究結果可以歸納為以下兩部分：

第一部分：取代基接在  $\alpha$ -sulfenyl-,  $\alpha$ -sulfinyl-, and  $\alpha$ -sulfonyl-5-(R)-5-hexenyl radicals C5 其對於環化反應的影響。

- (1) 當  $\alpha$ -sulfenyl-,  $\alpha$ -sulfinyl-, and  $\alpha$ -sulfonyl-5-hexenyl radicals 三種自由基都沒有接上任何取代基時，由 G3MP2B3 方法所計算出來的結果顯示反應的主產物為動力學產物五員環，其經由 TST 所計算的反應速率而得到的 branching ratio 分別為 83.1/16.9、94.0/6.0 以及 56.6/43.4，而實驗得到的分別為 84/16、95.5/4.5 以及 76/24，由以上的結果得知除了  $\alpha$ -sulfonyl-5-hexenyl radical 的誤差比較大以外其餘的結果與實驗值很接近。
- (2) 當三種自由基都沒接取代基時，其形成五員環與六員環的比例隨下列順序遞減： $\alpha$ -sulfinyl- ( $\alpha$ -SO-) >  $\alpha$ -sulfenyl- ( $\alpha$ -S-) >

$\alpha$ -sulfonyl- ( $\alpha$ -SO<sub>2</sub>-)。

- (3) 當我們在  $\alpha$ -sulfenyl-5-(R)-5-hexenyl radicals 的 C5 改變取代基所得到的反應結果因為受到立障效應的影響，所以主產物為六員環，反應物所形成六員環產物為 3° 碳自由基的主產物，所以當取代基為拉電子基時可以使產物更穩定。當在  $\alpha$  位置的碳原子由硫原子取代後可以將自由基視為親核的特性，會使自由基的 SOMO 軌域能量上升，當取代基為拉電子基時，會使 alkene 的 LUMO 軌域下降，所以可以減少 SOMO 與 LUMO 之間的能障並增加其作用力。綜合以上兩項能量的貢獻，可以知道對於此類分子內環化反應接上拉電子基後，分別在 intrinsic barrier 與 thermodynamic contribution 兩項皆可以幫助 activation energies 下降，進而使反應進行的速率加快。
- (4) 而  $\alpha$ -sulfenyl-5-(R)-5-hexenyl radicals 其經由 TST 所計算的反應速率而得到的 branching ratio 分別為 0.2/99.8、0.2/99.8、7.1/92.9 以及 0.5/99.5，而實驗得到的  $\alpha$ -sulfenyl-5-(CH<sub>3</sub>)-5-hexenyl radical 為 11/89，以上的結果可以知道取代基為甲基時其計算的結果與實驗值接近，而當我們改變不同的取代基則可以提高形成六員環的產率。
- (5) 當我們在  $\alpha$ -sulfinyl-5-(R)-5-hexenyl radicals 的 C5 改變取代基所

得到的反應結果主產物為六員環，反應所形成的六員環產物為 3° 的自由基， 所以在此位置接上拉電子基會比推電子基穩定。當我們將  $\alpha$  位置上的碳改為 sulfinyl (SO) 後則自由基的特性傾向於親電子的特性，會使自由基的 SOMO 軌域能量下降，進而與 alkene 的 HOMO 軌域作用，所以當取代基為推電子基時，可以使 HOMO 軌域的能階上升，進而減少 SOMO-HOMO 之間的能差。經由 Marcus theory 的分析後我們可以知道，其原因是由於拉電子基會與產物的自由基產生穩定的作用力，所以由 thermodynamic contribution 所得到的貢獻比推電子基大，經由 Marcus equation 來綜合以上的結果，則得到取代基使能障下降的大小依序為  $\text{NH}_2 > \text{CN}、\text{NO}_2 > \text{CH}_3$ 。

- (6) 而  $\alpha$ -sulfinyl-5-(R)-5-hexenyl radicals 其經由 TST 所計算的反應速率而得到的 branching ratio 分別為 1.9/98.1、8.2/91.8、19.8/80.2 以及 16.3/83.7，而實驗得到的  $\alpha$ -sulfinyl-5-( $\text{CH}_3$ )-5-hexenyl radical 為 23/77，由以上結果可以知道取代基為甲基時其計算的結果與實驗值接近，而當取代基為拉電子基時產生六環的選擇性比推電子基的效果好。
- (7) 當我們在  $\alpha$ -sulfonyl-5-(R)-5-hexenyl radicals 的 C5 改變取代基所得到的反應結果主產物為六員環，其經由 TST 所計算的反應速

率而得到的 branching ratio 分別為 0.1/99.9、0.8/99.2、1.2/98.8 以及 0/100，而實驗得到的  $\alpha$ -sulfonyl-5-(CH<sub>3</sub>)-5-hexenyl radical 為 2.5/97.5，以上的結果可以知道取代基為甲基時其計算的結果與實驗值很接近，而且所有取代基的位置選擇性(regioselectivity)都很好，尤其是當取代基為 NH<sub>2</sub> 時其六員環的比例為 100，而五員環的產物幾乎不會發生。

- (8) 而  $\alpha$ -sulfonyl-5-(R)-5-hexenyl radicals 所產生的六員環產物為 regioselectivity 最好的一個，推測是因為除了在構型上其 C-S 鍵的鍵長較 C-C 鍵的長，使得自由基的 p 軌域在與雙鍵上的  $\pi$  bond 更利於形成新的  $\sigma$  bond 以外，再來就是因為 SO<sub>2</sub> 為強拉電子基，可以使自由基的 SOMO 軌域下降，更容易與 HOMO 軌域作用，而且 p 軌域與 C6 位置的 overlap coefficient 比 C5 位置大，更易形成六員環，所以當取代基為推電子基時更有利於幫助反應的進行。

第二部分: 取代基分別接在 2,5-hexadienyl radicals C1、C5 及 C6，以及當取代基有單取代與雙取代的差別時，其對環化反應的影響。

- (1) 當取代基接在 2,5-hexadienyl radicals 的 C1 與 C6 上時，環化反應的主產物為五員環，但是當取代基在 C5 上時，與己烯基自由基的系統一樣，因為受到立障效應的影響使得主產物變成六員

環。

- (2) 當取代基在 2,5-hexadienyl radicals C1 上的時候，由於 R' 位向的立障比 R 位向小，又加上強拉電子基 NO<sub>2</sub> 使 HOMO 軌域的能量下降，增加 SOMO 與 HOMO 軌域之間的作用力，與 NO<sub>2</sub> 上的 O 原子與雙鍵所產生 secondary interaction 等兩個穩定的作用力，所以取代基 NO<sub>2</sub> 接在 R' 位向上時活化能比沒接取代基要低 10.2 kcal/mol。而 *tert*-butyl 在 R' 位置時，也許是因為立障效應較小的關係，對於形成產物較沒有影響，所以 reaction energies 為放熱反應，同時，自由基的 SOMO 軌域接上推電子基，會使得 SOMO 軌域的能障上升，造成 SOMO 軌域容易與 LUMO 軌域產生穩定的作用力。
- (3) 當取代基在 2,5-hexadienyl radicals C5 上的時候，除了因為立障效應導致反應喜歡產生六員環產物以外，由於反應物所形成的六員環產物為穩定的 3° 自由基，而且拉電子基與自由基可以產生穩定的作用力，所以接上拉電子基所產生的六員環產物很穩定，所以反應物在 C5 接上拉電子基後對於 thermodynamic contribution 的貢獻比推電子基大。當反應物接上推電子基以後，其對於所形成的六員環過渡狀態結構穩定的作用比拉電子基好，因為當推電子基在 C5 上時，為 electron rich，而 C1 上的自

由基為 allyl radical，傾向於 electrophilic 的特性，所以推電子基可以幫助自由基更易與雙鍵反應，得到新的  $\sigma$  bond。

(4) 所以取代基在 2,5-hexadienyl radicals C5 上的時候，我們也可以看到當取代基為拉電子基時，由於拉電子基有穩定自由基的作用，使所形成的產物變得更加穩定，所以說 reaction energy 是一個重要的因素來導引反應傾向於形成六員環的產物。

(5) 當取代基在 2,5-hexadienyl radicals C6 上的時候，當取代基為拉電子基時，反應物形成五員環的產物為  $2^\circ$  自由基，且拉電子基對於產物的自由基有穩定的作用，同時，拉電子基會使 alkene 上的 HOMO 與 LUMO 軌域能量下降，進而增加 SOMO 的 p 軌域與 LUMO 軌域的作用力(即 SOMO-LUMO interaction)。當取代基為推電子基時，其對於穩定產物的能力沒有比拉電子基還好，而推電子基則會使 alkene 上的 HOMO 與 LUMO 軌域能量上升，進而增加 SOMO 軌域與 HOMO 軌域的作用力(即 SOMO-HOMO interaction)。

(6) 所以取代基在 2,5-hexadienyl radicals C6 上的時候，其對於過渡狀態結構穩定的能力並沒有很強，而由於拉電子基對產物穩定的能力較好的關係，使得 CN 以及  $\text{NO}_2$  對 thermodynamic contribution 的貢獻較大，總體而言，拉電子基對於 activation

energies 下降的幫助較大。

- (7) 當雙取代基接在 2,5-hexadienyl radicals C1 上的時候，由於其對於產物的穩定性是沒有幫助的，所以其 reaction energies 除了取代基為  $\text{NO}_2$  與  $\text{CH}_3$  以外，其餘都為吸熱反應；而不論取代基為推電子基或者是拉電子基，都有穩定自由基的作用，所以可以使 intrinsic barrier 的能障下降，而幫助 activation energies 下降的取代基依序為  $\text{NO}_2 > \text{CH}_3 > \text{CN} > \text{CN-OCH}_3 > \text{NH}_2 > \text{CN-NH}_2$ 。
- (8) 當雙取代基接在 C6 上時，不論取代基為兩個拉電子基或者是一個為推電子基另一個為拉電子基，都可以使產物變得更加穩定，而取代基對於過渡狀態的穩定沒有太大的幫助，而幫助 activation energies 下降的取代基依序為  $\text{CN} > \text{NO}_2 > \text{CN-OCH}_3 > \text{CN-NH}_2 > \text{CH}_3 > \text{NH}_2$ 。