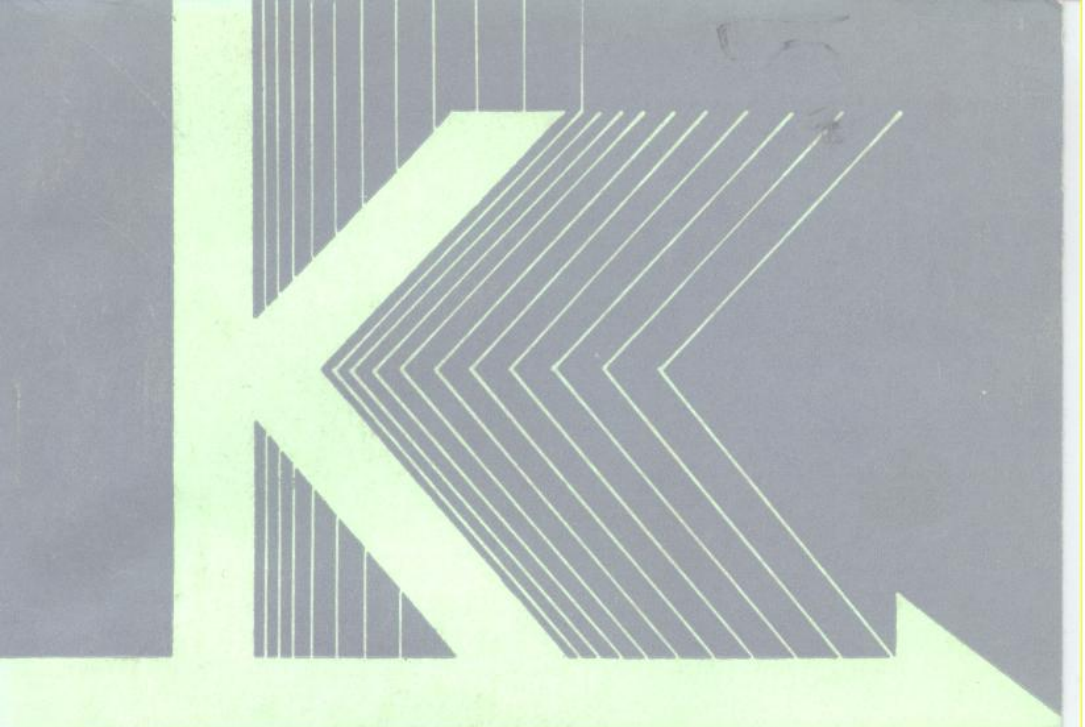




有机反应动力学

〔荷〕W·德伦斯 〔美〕H·夸特 著

林树坤 译 何云陔 校

高等教育出版社

DUSB 11

内 容 简 介

本书是作者为导师制教学和自学复习课程而编写的一本教材，重点介绍化学动力学在有机化学研究中的实际应用，包括基本动力学方程、动力学实验方法、反应速率理论、同位素效应、快速反应、催化、链反应等。

本书可供有机化学、生物化学、物理化学等专业的研究生和大学高年级学生用作教材或教学参考书，也可供有关专业的实际工作者阅读。

W. Drenth and H. Kwart,
Kinetics Applied to Organic Reactions,
Marcel Dekker, Inc., New York, 1980.

有机反应动力学

〔荷〕W. 德伦斯 〔美〕H. 夸特 著
林树德 译 刘云核 校

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京印刷一厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张5.875 字数144 000

1987年11月第1版 1988年8月第1次印刷

印数 00 001—2 460

ISBN 7-04-000540-9/O·176

定价 2.05元

译 者 的 话

本书是由荷兰乌得勒支大学化学教授 W·德伦斯与美国特拉华大学有机化学教授 H·夸特合著的一本适合于导师制教学和化学工作者自学的教材。

在众多的化学动力学著作中，本书的特点在于重点讨论动力学在有机化学研究中的实际应用，内容比较全面，例如比较深入地介绍了同位素效应、在链反应一章介绍了测定绝对速率的旋转光闸法等。在国内的大学物理化学、有机化学课程中对这类内容很难作全面、深入的介绍，而这些内容对于有关的化学工作者来说是重要的。本书的译出可以满足这方面的需要。

何云陔先生担任本书译文的校对。

译者水平有限，诚恳地希望读者对译文中的疏忽和错误予以批评指正。

林树坤

1985年6月于兰州

序 言

编写本书的想法来自于教学现状的迫切需要。很明显，近年来在许多大学有机化学研究生人数锐减。现在人们公认，对有机化学家来说是最为重要的许多课程不可能照传统的方式讲授，即教师面对一个至少有最低限额学生人数的班级当堂授课。大多数化学研究生院在二至四学年的学习期间里都无法保证有哪一个学期能达到这最低限额的学生人数（通常约六人）的要求，而且教学经济状况也不佳。结果导致相当多的毕业生没有学过那些对于训练有素的有机化学和生物化学研究人员来说至关重要的一些副课。我们认为象机理有机化学动力学这样一门副课，往往由于上述原因在现代有机化学家的成长经历中常付阙如。

我们认为，在这样的现行条件下，取代习以为常的课堂教学的一个可行方式是导师制度。有机专业学生正非常专心于准备毕业论文的实验部分时，作为一个使教育过程保持连续性的办法，导师辅导学生自学确有其优越之处。如果再佐之以一本精心编写、内容适中的教材，同样可以代替良师当堂教诲，而仍不失其作为基础课的价值。然而关键条件是书要编写得大体上便于自学；就是说，导师只给予有限的指点，学生就可以掌握有关的内容。显然这点对导师和学校教学条件两个方面来说，都是一个既有效而又经济的办法。与每周的备课和大约三个小时的课堂教学相比，对于一门指导课程，导师偶尔给一两个学生布置作业，加以辅导，所花时间要少得多。学生依自定的进度进行学习，遇到问题需要个别讨论时才去请教导师。最后进行一次口试，以测验学生的学习是否达到如期的效果。

这本书同时也是为另一类型读者编写的。这些读者主要包括有机化学和生物化学研究人员。他们确感有必要重温一下这门课程或对过去在专业训练中有点疏忽了的反应机理基础知识有所更新。这样一本为了满足导师制教学需要而编写的、在学习过程中主要依靠学生的主动性来进行自学的教科书显然也很适合这类读者的需求。

正是出于这些目的我们才着手编写出版这本书的。本书内容来自我们在各自的大学里多次为有机化学和生物化学研究生开设化学动力学课程所积累的素材以及我们的教学经验。开设这些课程的目的是引导学生运用动力学手段来解释反应机理。这样，虽然决没有忽视理论，但重点不是放在理论，而是在应用上，因为这非常适合有机化学和生物化学研究人员的实际需要。在许多化学动力学的权威著作中，几乎没有一本是专门以此为目的的。由于同位素效应在今后的反应机理研究中将发挥越来越重要的作用，本书对此作了较为深入的探讨。链反应一章里写进了测定绝对速率的旋转光闸法，这种方法对高分子化学、光化学和生命过程机理等方面的研究是十分重要的。奇怪的是，我们发现一些比较一般性的化学动力学教科书均未收入对我们所面临的读者将会是至关重要的许多内容。

考虑到学生们今后急需熟悉国际单位制，本书大都尽可能采用了国际单位制。

我们向很多同事征询了批评意见，并从中受益非浅。我们尤其要感谢 J. F. 阿伦斯博士、R. J. M. 诺尔特博士、W. F. 弗恩尔斯特博士和 A. 博埃利先生。

W. 德伦斯

H. 夸特

目 录

序言	1
第一章 引论	1
1.1 动力学与热力学	1
1.2 定量数据的重要性	3
参考文献与注释	6
第二章 动力学方程	8
2.1 一级反应	9
2.2 可逆的一级反应	10
2.3 二级反应	13
2.4 非整数级反应	18
2.5 假反应级数	20
2.6 竞争反应和连串反应	23
参考文献与注释	31
第三章 实验方法	33
3.1 滴定法	37
3.2 紫外光谱测定法	38
3.3 红外光谱测定法	39
3.4 膨胀测定法	40
3.5 气压测定法	40
3.6 电势测定法	43
3.7 电导分析法	43
3.8 旋光测定法	44
3.9 质谱学	46
3.10 核磁共振	47
3.11 数据处理: 古根海姆方法	47

3.12 数据的计算机处理	48
参考文献与注释	49
第四章 反应速率理论	51
4.1 阿仑尼乌斯方程	51
4.2 过渡态理论	53
4.3 简单单分子处理	58
4.4 更一般的处理	61
4.5 假热力学方程式	65
4.6 活化体积	67
4.7 活化熵	71
4.8 传递系数	72
4.9 隧道效应	72
4.10 补偿定律和等动力学关系	73
4.11 活度系数	75
4.12 微观可逆性	76
参考文献与注释	81
第五章 同位素效应	83
5.1 平衡同位素效应	84
5.2 动力学同位素效应	87
5.3 计算动力学同位素效应的简化方法	89
5.4 动力学氢同位素效应	92
5.5 隧道校正	97
5.6 温度相关同位素效应	103
5.7 活化能垒的形状和大小	105
5.8 次级氘同位素效应	107
参考文献与注释	115
第六章 快速反应	118
6.1 经典方法的改良	118
6.2 流动法	119
6.3 闪光光解	122

6.4 离子回旋共振	123
6.5 弛豫方法	125
6.6 温度突升	126
6.7 电场	128
6.8 超声波法	130
6.9 动态核磁共振谱 (NMR) 方法	133
参考文献与注释	141
第七章 催化	143
7.1 定义	143
7.2 均相催化	144
7.3 酸碱催化	147
7.4 特殊催化	150
7.5 一般催化	150
7.6 布朗斯台德催化定律	151
7.7 强酸中的反应	155
7.8 哈梅特酸度函数	158
7.9 A_{AC1} 和 A_{AC2} 机理	160
7.10 朱克-哈梅特判据和本尼特判据	163
参考文献与注释	163
第八章 链反应	165
8.1 后续步骤	166
8.2 动力学方程	166
8.3 抑制	167
8.4 诱导期	168
8.5 稳态速率常数	171
8.6 旋转光闸法	172
参考文献与注释	177

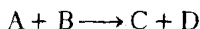
第一章 引 论

化学研究可以分为两大类:

1. 化学转化, 即动力学现象

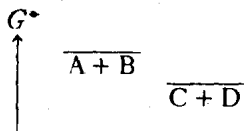
2. 结构分析, 即对给定分子状态的表征 (这一部分不仅适用于整个化学, 当然也适用于属于本书范围的有机化学)

现行的结构分析主要是以磁共振、红外吸收、X射线衍射等谱学技术为基础的。在最近几十年, 化学转化原先所采用的经验基础已经被另一种方法所取代, 这种方法是要充分理解有关各类化合物的反应活性。换句话说, 头等重要的是要搞清化学反应全过程, 并且要知道化学反应进行的方式和原因。

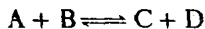


1.1 动力学与热力学

原则上可以认为任何反应都能发生, 问题是反应进行的程度与难易。热力学通过研究化学平衡和吉布斯 (Gibbs) 函数 (吉布斯函数 G° 也叫吉布斯自由能或简称自由能) 等问题回答反应可能进行到何种程度。如果在一组给定的条件下, $C + D$ 的吉布斯函



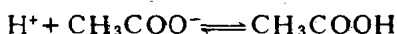
数比 $A + B$ 的小得多, 则在此规定的温度与压力下, 平衡



大大偏向于右边。换句话说, 如果我们把 A 和 B 两种化合物放在

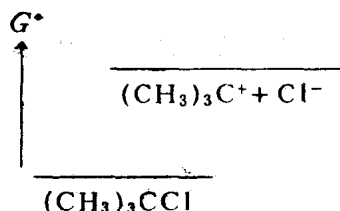
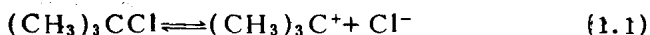
一起，它们将互相反应直到反应达到平衡状态。在这些条件下，A和B几乎可以定量地转化为C和D。反过来，从C和D开始，体系也能达到平衡状态，只是总的转化非常少。

举例来说，如果我们将1 L 2 mol/L的HCl加入到1 L 2 mol/L醋酸钠中，几乎可定量转化生成2 L 1 mol/L未离解的醋酸，同时生成钠离子和氯离子。平衡

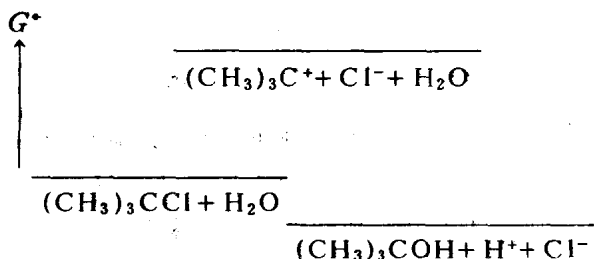
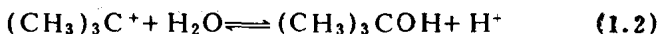


大大偏向右边。未离解的醋酸比质子和醋酸根离子混合物的吉布斯函数小得多。

再举一例，将叔丁基氯溶于一溶剂，如二甲基亚砜，可以离解为正碳离子和氯离子：

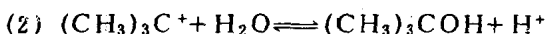
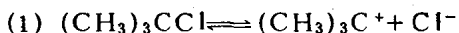


该正碳离子的能量很高，因而 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 和 Cl^- 的吉布斯函数很大，以至使平衡位置大大偏向于左边。正碳离子的总量非常小，不能用通常的光谱测定法检测出来。在该溶液中加入水，则情况就发生变化。该正碳离子与水反应很快：



这时平衡的位置极大地偏向右边。因叔丁基正离子被除掉，平衡(1.1)向右移，实际上叔丁基氯全部发生了转化。

这个例子同时也说明，可以把一个反应过程一步一步地分开，这里的两步为(1)和(2)：

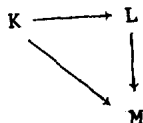


各步反应都叫做基元反应。

从热力学意义上来看能进行的反应，并不是说会有可观的反应速率。在本书里，我们将主要讨论反应速率。

1.2 定量数据的重要性

在制备化学里，反应速率通常是最重要的因素。从A和B合成C时，如果在特定的压力、温度条件下，反应不太明显，我们就会推测在此条件下，反应速率太小。也可能出现其他情况。比方说，我们想从K制备L，结果却不是生成L而是生成M。

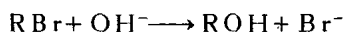


这是一个相对速率大小的问题。可能 $\text{K} \rightarrow \text{M}$ 反应速率比 $\text{K} \rightarrow \text{L}$ 反应速率大得多；也可能先生成L，L再迅速转化为M。例如，M沉淀时有利于M的生成。

上面这些都不过是反应速率的定性反映。收集定量数据则需要下更多功夫，但可以指导反应机理的研究，因而更有益。休斯(Hughes)和英戈尔德(Ingold)^[1]等人关于亲核取代反应的经典研究工作就是一个很好的例子。他们的工作是有机化学的一个里

程碑。他们主要是测定反应速率和作动力学归纳，同时考虑到反应的立体化学因素。

于体积比80%的酒精中，在0.01 mol/L的NaOH作用下，烷基溴在55℃时的分解

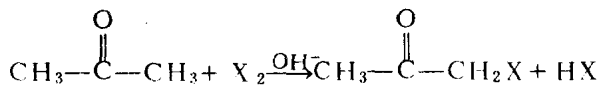


是一个很好的例子。其速率^[2]方程为 $v = k c_{\text{RBr}}$ ， v 为速率， k 为速率常数， c_{RBr} 为烷基溴的浓度。测得如下速率常数值：

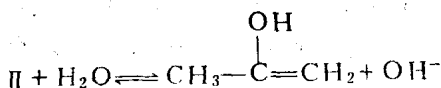
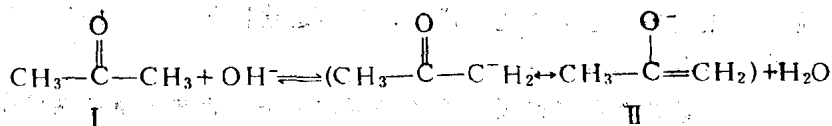
R	Me	Et	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu
$k \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	21.4	1.7	0.29	1010

这组反应活性数据从异丙基到叔丁基突然发生很大的变化，表明反应机理发生了改变。现在认为这两种机理分别为 $\text{S}_{\text{N}}2$ 和 $\text{S}_{\text{N}}1$ 。

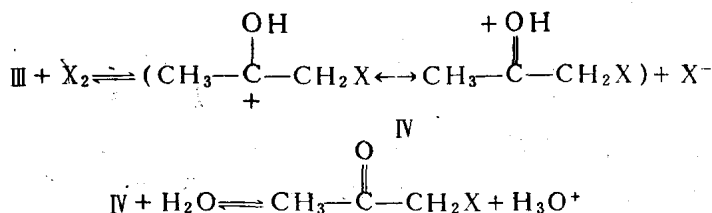
另一个例子是丙酮的碱催化卤化反应：



发现卤化反应的速率与卤素浓度无关而与碱的浓度相关。这一现象说明，并不需要参与反应的每个化合物以化学计量出现在速率方程里。这些结果与以下步骤是一致的：



III



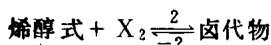
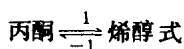
原则上每一步都是可逆的。这里除了动力学的结果外，显然也需要一些化学知识。第一步为碱参加下的脱质子反应，有一个C—H键断开。经验告诉我们，与O—H键的离解^[3]相比，C—H键的离解通常较慢。这样，第一步被确定为慢反应，其他几步要快得多。总的反应速率被最慢的一步所控制，这里即被第一步所控制。这一步速率的动力学表达式为：

$$v = k c_{\text{丙酮}} c_{\text{OH}^-}$$

式中 v 为反应速率，比例常数 k 叫做速率常数， c_x 为该速率决定步骤涉及到的各反应物的浓度。这正是要接受实验数据验证的方程。

不能分离出烯醇式中间体，因为它被卤素所消耗的速率比它与丙酮达到平衡的速率要快得多。按动力学处理：

$$k_2 c_{\text{烯醇}} c_{\text{X}_2} \gg k_{-1} c_{\text{丙酮}}$$



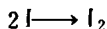
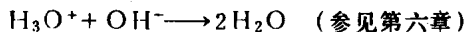
既然卤素是在最慢的步骤之后才参与反应的，它的浓度当然对总反应速率无影响。因此卤化反应速率等于从酮式生成烯醇式的速率。当卤素浓度比正常值小得多时， X_2 与烯醇式的反应，即第二步反应的速率就变得比第一步生成烯醇式的逆反应的速率慢。因而在丙酮的酮式与烯醇式之间达到平衡。在此条件下，卤素浓

度出现在速率方程中。

上面举出这些例子是想说明，反应速率的测定怎样使有机化学的研究范围不断得到扩充。反应速率和动力学方程的研究通常划归于物理化学的范畴。但是，物理化学的应用只是有机化学家的手段，而不是其目的。有机化学家运用这些物理方法的目的在于研究反应机理。更详细的论述可参阅弗罗斯特(Frost)和皮尔逊(Pearson)编写的《动力学和反应机理》等^[4-9]。

化学反应可在匀相或多相环境中发生。匀相反应是发生在同一相的反应。本书的范围主要限于匀相反应。比起多相反应来，匀相反应解释起来要容易得多。

液相反应与气相反应之间最显著的区别在于反应粒子碰撞后的接触时间。在气相中，两个粒子一经碰撞几乎就立即离开。在液相里，碰撞的分子则由于液体分子笼（即笼效应）的影响而保持在一起。例如，在水分子笼里的保留时间（两个碰撞离子在一起的时间）大约是 10^{-11} — 10^{-12} s。在此时间间隔里，这两个粒子可以相互碰撞大约10次到100次。假如两个粒子活性强，以至每次碰撞都可反应或至少有十分之一的碰撞导致反应，则反应速率只受将粒子带到一起的扩散速率的限制。这种现象叫做扩散限制或扩散控制。在正离子与负离子反应或两个自由基的结合等反应中可找到这些例子^[10]，例如：



参考文献与注释

[1] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* (Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953), p. 318.

[2] 速率或速度是一定时间间隔里浓度的变化除以时间间隔所得的商。这

里,

$$v = \frac{dc_{\text{ROH}}}{dt} = \frac{dc_{\text{Br}^-}}{dt} = -\frac{dc_{\text{RBr}}}{dt} = -\frac{dc_{\text{OH}^-}}{dt}$$

- [3] R. P. Bell, *The Proton in Chemistry* (Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1973), p.132.

我们按习惯定义离解为由共价键转化为电价键,即 $\text{C}-\text{H} \rightleftharpoons \text{C}^-\text{H}^+$

- [4] A. A. Frost and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 2nd ed., (John Wiley, New York, N. Y., 1961).
- [5] E. A. Moelwyn-Hughes, *Chemical Statistics and Kinetics of Solutions* (Academic Press, New York, N. Y., 1971).
- [6] C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, eds., *Comprehensive Chemical Kinetics* (Several volumes) (Elsevier, Amsterdam)
- [7] K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktions-mechanismen* (Deutscher Verlag u. Wiss., Berlin, 1971).
- [8] H. E. Avery, *Basic Reaction Kinetics and Mechanisms* (MacMillan, London, 1974)
- [9] A. Weissberger, *Techniques of Chemistry*, Vol. VI (*Investigations of rates and mechanisms of reactions*, Part I, 3rd ed., E. S. Lewis, ed., Part II, 3rd ed., G. G. Hammes, ed. (John Wiley, New York, N. Y., 1974)).
- [10] J. Halpern, *J. Chem. Educ.*, 45, 373 (1968).

第二章 动力学方程

下面回顾一下简单的动力学方程。假设化合物A转化为某一种或数种产物，反应不可逆，并且进一步假定化合物A的转化速率与其浓度 c_A 成正比。将反应速率写成 $-dc_A/dt = kc_A$ 。比例常数 k 称为反应的速率常数。

$$\frac{dc_A/dt}{c_A} = -k \quad \text{或} \quad \frac{d \ln c_A}{dt} = -k$$

积分得：

$$\ln c_A = -kt + \text{常数} \quad (2.1)$$

在 $t=0$ ，初始浓度为 c_A^0 ，因此积分常数等于 $\ln c_A^0$ ，即，

$$\ln \frac{c_A}{c_A^0} = -kt \quad \text{或} \quad c_A = c_A^0 \exp(-kt) \quad (2.2)$$

($\exp \equiv e^x$)

如果化合物A转化为化合物B ($A \rightarrow B$)，而化合物B的初始浓度为零，则化合物B的浓度为

$$c_B = c_B^\infty [1 - \exp(-kt)]; \quad c_B^\infty = c_A^0 \quad (2.3)$$

式中 c^∞ 为极限浓度。

这些方程也适用于放射性同位素的裂变。半衰期 $t_{1/2}$ 是放射性同位素由初始量衰变到初始量的二分之一时的时间间隔^[1]：

$$\frac{1}{2} c_A^0 = c_A^0 \exp(-kt_{1/2}) \quad \text{或} \quad kt_{1/2} = \ln 2$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{t_{1/2}} \quad \text{因而} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (2.4)$$

图2.1 中对曲线 a 所示的每一段来说，每隔时间 $t_{1/2}$ 时的浓度

减为其初始浓度的二分之一。按常用对数形式将方程式写成

$$\log c_A = -0.434kt + \log c_0 \quad (2.5)$$

$$(\log c_A = 0.434 \lg c_A)$$

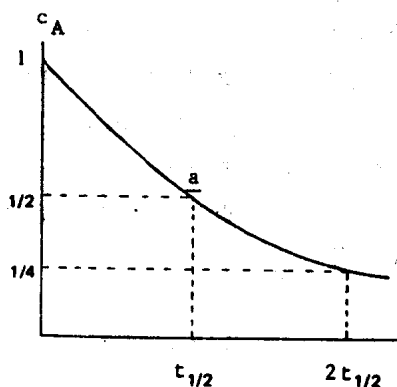


图 2.1

2.1 一级反应

将 $\log c_A$ 对时间作图得一直线 (图2.2)。其斜率为 $-0.434k$ 。符合此式的反应是一级反应。其速率常数的量纲是时间⁻¹； k 的单

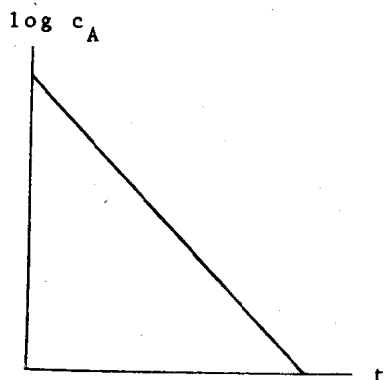


图 2.2