

高等学校教学参考书

物理有机化学

下 册

高 振 衡 编

高等教育出版社



高等学校教学参考书

物理有机化学

下册

高振衡 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

物理有机化学

下 册

高振衡 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 21.5 字数 494,000

1983年12月第1版 1984年9月第1次印刷

印数 00,001—9,200

书号 13010·0957 定价 3.50 元

目 录

第二部分 有机反应历程.....1	(ii) 磷光.....32
第十四章 有机反应历程.....1	(3) 系间窜跃.....32
I. 亲电性与嗜核性.....1	(4) 能量传递.....32
II. 反应速度.....2	(二) 化学过程.....33
(一) 化学动力学.....2	(1) 裂解成游离基.....34
(1) 一级反应.....3	(2) 分解成分子.....35
(2) 二级反应.....3	(3) 分子内部重排.....36
(3) 可逆反应.....4	(i) 二- π -甲烷重排.....36
(4) 竞争反应.....4	(ii) 环己二烯酮光重排.....38
(5) 稳定状态近似法.....4	(iii) 烷基取代苯光重排.....40
(6) 更复杂的动力学.....5	(4) 光异构化.....41
(二) 分子活化理论.....6	(i) 乙烯衍生物的顺反异构化.....41
(1) 碰撞理论.....6	(ii) 双烯的光异构化.....41
(2) 过渡状态理论.....6	(iii) 环笼异构化.....43
(3) 反应物同位素效应.....7	(iv) 苯环的异构化.....43
(4) 溶剂同位素效应.....11	(5) 氢原子提取.....44
(5) 溶剂效应.....12	(i) 从溶剂分子提取氢原子.....44
III. 活泼中间体.....13	(ii) 从分子内部提取氢原子.....44
IV. 研究有机反应历程的方法.....17	(6) 光二聚.....45
(一) 产品的确认.....17	IV 光化学历程的测定.....46
(二) 中间体存在的确定.....17	参考资料.....47
(三) 催化作用的研究.....18	第十六章 轨道对称性守恒——Wood-
(四) 示踪元素的应用.....18	ward-Hoffmann 规则.....49
(五) 立体化学证明.....18	I. 引言.....49
(六) 动力学证明.....18	II. 周环反应.....50
参考资料.....20	III. 电环合反应.....51
第十五章 有机光化学.....23	(一) 前线轨道探讨.....51
I. 引言.....23	(二) 相关图.....56
II. 电子激发态的形成.....24	IV. 环加成反应.....60
(一) 电子吸收光谱.....24	V. σ -键迁移反应.....62
(二) 电子跃迁.....25	参考资料.....67
(三) 三线态和单线态.....26	第十七章 脂肪族亲电取代反应.....68
(四) 光解断键.....28	I. 引言.....68
III. 电子激发态的“命运”.....29	II. 反应历程.....68
(一) 物理过程.....29	(一) 双分子历程, S_E2 和 S_{Ei}68
(1) 失活过程.....30	(二) 单分子历程, S_{E1}74
(2) 辐射过程.....30	III. 反应活性.....79
(i) 荧光.....30	(一) 作用物的效应.....79

(二) 离去基团的效应	79
(三) 溶剂的效应	80
IV. 在单键上的亲电取代反应	80
(一) 质子解和氢-重氢交换	81
(二) 烷基化	83
(三) 卡宾插入	84
(四) 乃春插入	87
(五) 硝化反应	88
(六) 卤代反应	88
(七) 重氮偶合	90
(八) 直接形成重氮化合物	91
(九) 从二烷基亚砷和活泼亚甲基化合物形成硫依律德	92
(十) 金属化反应	92
参考资料	93
第十八章 脂肪族嗜核取代反应	98
I. 引言	98
II. 反应历程	99
(一) 双分子历程, S_N2	99
(二) 单分子历程, S_N1	101
(三) 混合 S_N1 和 S_N2 历程	104
(四) 邻位基团历程	106
(五) S_Ni 历程	110
III. 反应活性	110
(一) 作用物的结构对反应历程的影响	110
(1) 极性效应	111
(2) 立体效应	112
(3) 离去基团	115
(二) 嗜核试剂	116
(三) 溶剂的效应	118
IV. 脂肪族化合物碳原子上的嗜核取代反应	120
(一) 卤代烷的还原	120
(二) 烯丙基和炔丙基偶联	122
(三) 烯丙基碳原子上的嗜核取代, 烯丙基重排	124
(四) 乙烯基碳原子上的嗜核取代	127
参考资料	129
第十九章 芳香族亲电取代反应	135
I. 引言	135
II. 反应历程	135
(一) 芳烃正离子历程	136
(二) S_E1 历程	140
(三) 加成-退减历程	141
III. 定位效应和反应活性	141

(一) 一元取代苯中反应活性和定位效应	142
(1) 取代基的电子效应	143
(2) 邻位、对位比例	147
(3) 作用物中反应活性的定量处理	148
(4) 定位效应的比较强度	150
(5) 致活和致钝作用的比较强度	152
(二) 二元取代苯中的定位效应	152
(三) 其他环体系中的定位效应	154
(四) 离去基团的影响	156
(五) 亲电试剂反应活性的定量处理及选择性关系	156
IV. 几个典型的芳香族亲电取代反应	158
(一) 氢交换	158
(二) 硝化反应	153
(三) 卤代反应	162
(四) Friedel-Crafts 反应	164
(1) Friedel-Crafts 烷基化反应	164
(2) Friedel-Crafts 酰基化反应	167

参考资料 163

第二十章 芳香族嗜核取代反应 174

I. 引言	174
II. 反应历程	175
(一) 单分子历程 (S_NAr1)	175
(二) 双分子历程 (S_NAr2)	176
(三) 苯炔历程	180
III. 反应活性	182
(一) 作用物结构的影响	182
(1) 定位效应	182
(2) 反应活性	183
(二) 离去基团的效应	184
(三) 进攻的嗜核试剂的效应	184
IV. 个别芳香族嗜核取代反应	185
(一) Rosenmund-von Braun 反应	185
(二) 羧酯基化和羧基化	185
(三) von Richter 反应	185

参考资料 137

第二十一章 游离基取代反应 190

I. 引言	190
II. 游离基取代反应历程	191
(一) 脂肪族游离基取代历程	191
(二) 均裂的芳香族取代历程	193
(三) 在游离基取代反应中的邻位基团协助	194
III. 反应活性	195
(一) 脂肪族作用物的反应活性	195

(二) 在芳香族取代反应中异构产品的分布	197
(三) 进攻的游离基的反应活性	198
(四) 溶剂对反应活性的影响	199
IV. 几个游离基取代反应	200
(一) 脂肪族游离基取代反应	200
(1) 烷基碳原子上的卤代反应	200
(2) 烯丙基的卤代反应	202
(3) 脱羧二聚反应 Kolbe 反应	204
(4) 脱羧溴代反应 Hunsdiecker 反应	205
(5) 脱羧硝基化反应	205
(二) 芳香族游离基取代反应	206
(1) 用重氮盐芳基化芳香化合物	206
(2) 芳香族化合物的光化学芳基化反应	207
(3) 氮杂芳香环的烷基化和酰基化反应	208
(4) 氮杂环的烷氧羰基化和胺羰基化	209
(5) 用氯或溴取代重氮基团	209
参考资料	210
第二十二章 碳-碳复键上的加成	216
I. 引言	216
II. 碳-碳复键上的加成	217
(一) 亲电加成	217
(二) 嗜核加成	223
(三) 游离基加成	224
(四) 环加成	225
III. 共轭体系上的加成	226
IV. 环丙烷环上的加成	227
V. 定位和反应活性	229
(一) 反应活性	229
(1) 双键的反应活性	229
(i) 对亲电试剂和嗜核试剂的反应活性	229
(ii) 对游离基的反应活性	231
(2) 三键的反应活性	231
(二) 定位	231
(1) 双键和三键上的定位	232
(i) 亲电加成和嗜核加成	232
(ii) 游离基加成	232
(2) 共轭双烯上的定位	233
(3) 丙二烯化合物上的定位	233
(i) 亲电加成	233
(ii) 游离基加成	233
(4) 环丙烷上的定位	234
(i) 离子加成	234
(ii) 游离基加成	234
VI. 立体化学定向	234

(一) 在双键上加成的立体化学定向	234
(二) 环丙烷上的立体化学定向	235
VII. 几个碳-碳复键上的加成反应	236
(一) 卤化氢的加成	236
(二) 烯烃的水合	240
(三) 炔烃的水合	242
(四) 醇和酚对烯、炔的加成	243
(五) 羧酸对烯、炔的加成	244
(六) 烃基卤化硫对不饱和键的加成	245
(七) 氧汞化反应	247
(八) Michael 反应	248
(九) 氢羧基化反应	249
(十) 卤素对双键的加成	250
(十一) 卡宾对双键和三键的加成	252

参考资料 255

第二十三章 碳-杂(原子)复键上的加成 266

I. 引言	266
II. 羰基上的嗜核加成	267
(一) 羰基化合物的亲电性	267
(二) 碳负离子加成到羰基上	268
(三) Grignard 试剂的加成	270
(四) 碳负离子加成中的空间要求和选择性	271
III. 羰基上的亲电加成	272
IV. 碳-杂(原子)上加成活性	273
V. 几种典型的反应	273
(一) 水对醛和酮的加成 水合物的形成	274
(二) 醇对醛和酮的加成	275
(三) Mannich 反应	276
(四) 醇醛缩合	278
(五) 酯和醛或酮之间的缩合	281
(六) Darzens 缩合	281
(七) Wittig 反应	283

参考资料 285

第二十四章 退减反应 288

I. 引言	288
II. 反应历程	290
(一) E2 历程	290
(二) E1cB 历程	290
(三) 在 E2 历程中的过渡状态结构	292
(四) E1 历程	294
III. 立体化学	296
IV. 在退减反应中的定向	298
V. 结构和实验条件对退减的影响	301

(一) 作用物	301
(二) 离去基团	301
(三) 碱的效应	301
(四) 介质的效应	302
(五) 温度的影响	302
VI. 热分解退减	302
VII. 挤出反应	302
VIII. 几个典型的反应	304
(一) CoPe 反应	304
(二) Chugaev 反应	305
(三) 乙酸酯的热裂解	305
(四) 烷基卤化物的脱卤化氢	307
(五) 具有 γ -支链的醇和卤化物的裂解	308
(六) 酮肟转变为腈	309
(七) 硝酸酯的碱性水解	310
参考资料	313
第二十五章 分子重排	315

I. 引言	315
II. 反应历程	315
(一) 嗜核重排	315
(二) 游离基重排	320
(三) 亲电重排	322
III. 几种典型的反应	322
(一) Wagner-Meerwein 重排	322
(二) 邻二叔醇重排	324
(三) Demjanov 重排	326
(四) 醛和酮的酸催化重排	327
(五) Favorskii 重排	328
(六) Hofmann 重排	330
(七) Curtius 重排	331
(八) Lossen 重排	332
(九) Neber 重排	332
(十) Beckmann 重排	333
参考资料	334

第二部分 有机反应历程

第十四章 有机反应历程

研究有机反应历程的目的在于认识在反应过程中发生反应的体系中原子或原子团的结合,在位置和次序上及在结合方式上发生的改变,以及这些变化是如何进行的。当对于化学反应有了这种认识以后,我们就可以期望了解反应为何如此发生,以及决定反应如此进行的内在和外在因素;进一步把我们所掌握的规律运用于生产实践。

反应进行的途径,以及依此途径进行的反应的速度,决定于分子本身的反应性能和进攻试剂的性质,及反应条件。因此,这些因素是化学结构理论中研究的主要问题。

分子的反应性能和分子中电子密度的分布、价键的可极化性,以及基团的空间效应等是密切关联的,而这些因素则决定于分子中组成原子的性质、其价键状态,原子之间的结合方式、其空间配置,原子间相互影响的特点等。总之,分子的反应性能,首先决定于分子的化学构造。

进攻试剂的性质,对反应的方向和速度发生重大的影响。其作用的特征,则决定于被进攻的分子的性质和反应条件,以及反应介质和其他因素。

I. 亲电性与嗜核性

化学变化为电子转移现象,是由于相互作用的两个体系之间,一个体系对另一个体系中的电子或核子;或原子的吸引力所引起的变化。前二者变化属于离子反应,后者变化属于游离基反应。

就反应试剂而言,则绝大部分具有偶数电子的试剂(双基除外)属于离子的试剂;而具有奇数电子的试剂则属于游离基的。

反应试剂在反应过程中,将其电子对给予或共享于与之相互作用的原子或体系者,称为嗜核试剂;而在反应过程中,从与之相互作用的体系,得到或共享电子对者,称为亲电试剂。表 14.1 中例举一些亲电试剂。表 14.2 中例举一些嗜核试剂。

表 14.1 亲电试剂

类 型	试 剂
阴离子 阳离子型物质 氧化剂 酸类	ArN_2^+ , R_4N^+ 等 CH_3X , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, RCHO , R_2CO , RCO_2R , RCN 等 Fe^{3+} , 卤素, O_3 , H_2O_2 , Cr_2O_3 , MnO_4^- , NO_2 , NO , HNO_3 , SO_3 , H_2SO_4 等 H_3O^+ , RH_2O^+ 等

表 14.2 嗜核试剂

类 型	试 剂
阴离子	NH_2^- , OH^- , CN^- , OR^- , $\bar{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等
阴离子型物质	RMgX , $\text{RC}\equiv\text{CM}$ 等
还原剂	Fe^{2+} , 金属等
其他给电子性物质	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_6 等

某些反应试剂可以随着反应条件和与之相互作用的物质的性质之不同, 或者表现为亲电的或者表现为嗜核的, 例如水、氨等就是这样的试剂。但是其他一些无机试剂, 则多半只有一种特征性能, 如 BF_3 的亲电子性能就是如此。

有机分子如烯、炔及含有共轭体系的不饱和碳氢化合物, 由于其 π 键电子云具有相当大的活动性 (π 键的高度可极化性和低的离子化趋势) 而具有给电子性能, 从而可以与亲电试剂 (如 Cl_2 , Br_2 , BF_3 等) 作用, 而不能同嗜核试剂 (如氨、亚硫酸氢钠等) 发生反应。而醛则具有典型的亲电性能, 可以与氨, CN^- 离子等加合。某些实物分子可以有时表现为嗜核的有时表现为亲电的, 例如丙烯醛分子, $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CHO}$ 的 $\text{C}=\text{C}$ 键可以和 NaHSO_3 加成, 表现为亲电的, 但也可以与 Cl_2 加成, 表现为嗜核的。

化学反应发生的所在是分子中嗜核性中心或亲电性中心。在一个具有亲电反应性能分子中, 反应发生的始点是在亲电性中心; 而在一个具有嗜核反应性能分子中, 反应发生的始点则在嗜核性中心。只有在反应开始以后, 包括其他中心的第二级反应才发生, 因此在双分子反应中, 反应发生的首要条件是把一个分子中的亲电性中心与另一个分子的嗜核性中心聚拢在一起, 形成体系的过渡状态, 然后再离解为产品。

II. 反 应 速 度

化学动力学是化学里的主要领域之一⁽¹⁻³⁾。化学动力学研究反应速度, 各种可变量对反应速度的影响, 以及这些结果与反应历程的关系。因此, 欲深入了解一个反应的历程, 就必须详细地研究反应的化学动力学。

(一) 化学动力学

反应速度, 就是把反应物或生成物的浓度变化速度作为时间的函数。换言之, 反应速度就是在单位时间内反应物浓度或生成物浓度的变化。对绝大部分反应, 下列速度方程式都是适用的。

$$\begin{aligned}\text{速度} &= -\frac{d[\text{A}]}{dt} \\ &= k[\text{A}]^m[\text{B}]^n[\text{C}]^o \dots\end{aligned}\quad (14.1)$$

其中 k 为比速常数, 方括弧表明浓度。指数是由实验得到的, 表明对于每一个反应物的反应级数。相似地, 指数的总和表明全部反应的级数。反应级数和反应的化学计算平衡方程式没有必

要的关系, 和反应的“分子性”(molecularity)①也没有必要的关系。在多步骤反应历程中, 分子性时常是针对反应历程中的慢步骤(亦即所谓的速度决定步骤(rds))而言的。对于多步骤反应, 速度方程式(方程式 14.1)描述反应速度和在速度决定步骤中涉及的反应物之间的关系, 从而可以估计速度决定步骤的反应历程⁽⁴⁾。

研究动力学的正常步骤是首先观察反应物浓度随时间变化的改变, 从而测定每一个反应物的反应级数。有了这种数据, 就可能用速度方程式的积分形式来计算速度常数 k 的数值。如果某一个反应物的浓度没有变化, 或者变化很小, 以致这种变化不能准确地测定, 则这个反应物可能是作为催化剂参与反应的, 可能是在速度决定步骤以后参与反应的, 也可能是由于它是大量存在的, 因而在反应过程中消耗的量可以忽略不计, 在这种情况下, 速度常数包括这个反应物的浓度(方程式 14.2), 同时这个反应表现为所属的级数比实际的低。

$$k' = k[A]^m \quad (14.2)$$

$$\text{速度} = k'[B]^n[C]^o$$

为了确定速度方程式或各种速度常数, 如何选择适当的技术则依赖于测定所需要的速度的大小: 测定手段的速度必须比欲测的反应的速度大。

以下是几种比较普通的速度方程式^(2,3)。

(1) 一级反应 例如: S_N1 反应

$$\begin{aligned} \text{速度} &= -\frac{d[A]}{dt} \\ &= k_1[A] \end{aligned}$$

设 x = 在时间 t , A 反应的量

$[A]_0$ = 在 $t=0$ 时, A 的最初浓度

于是,

$$-\frac{dx}{[A]_0 - x} = k_1 dt$$

积分,

$$\ln([A]_0 - x) - \ln[A]_0 = -k_1 t$$

以 $\log([A]_0 - x)$ 对应 t 作图; 斜率 $= -k_1/2.303$ 。

(2) 二级反应 例如: S_N2 反应

如果化学计算为 1:1,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

积分,

① 分子性是用以描述在一个发生键断裂和/或键形成的反应历程里的一个指定步骤中参加撞击的个别分子的数目的。

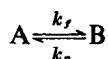
$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left(\frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)} \right) = k_2 t \quad (14.3)$$

以此对数对应 t 作图; 斜率 $= k_2([A]_0 - [B]_0)$ 。

如果 $[A]_0 = [B]_0$ 或者如果反应是二级的, 例如二聚反应, 则方程式 14.3 成为:

$$\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t$$

(3) 可逆反应



从只有 A 开始, 浓度为 $[A]_0$:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_f[A] - k_r[B] \\ &= k_f[A] - k_r([A]_0 - [A]) \end{aligned}$$

积分,

$$\ln \frac{k_f[A]_0}{k_f[A]_0 - (k_f + k_r)([A]_0 - [A])} = (k_f + k_r)t$$

在平衡的时候,

$$\begin{aligned} k_f &= k_r, [A] = [A]_t, \\ \ln \frac{[A]_0 - [A]_t}{[A] - [A]_t} &= (k_f + k_r)t \end{aligned}$$

因此, 这个反应是一个速度常数为前向反应速度常数和逆向反应速度常数之和的反应。有了 k_f 和 k_r 之和以及 $K_{eq} = k_f/k_r$, 就可以计算 k_f 和 k_r 。

(4) 竞争反应 例如, 竞争的一级和二级反应, 诸如对于共同的反应物化学计算相同的 S_N1 和 S_N2 反应。

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) + k_2([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

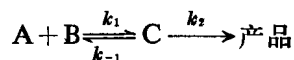
当 $[A]_0 = [B]_0$ 时,

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) + k_2([A]_0 - x)^2$$

积分和简化,

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{e^{k_1 t}} \left(\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{e^{k_1 t}}{[A]_0} \right)$$

(5) 稳定状态近似法



$$\begin{aligned} -\frac{d[B]}{dt} &= -\frac{d[A]}{dt} \\ &= k_1[A][B] - k_{-1}[C] \end{aligned} \quad (14.4)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C] \quad (14.5)$$

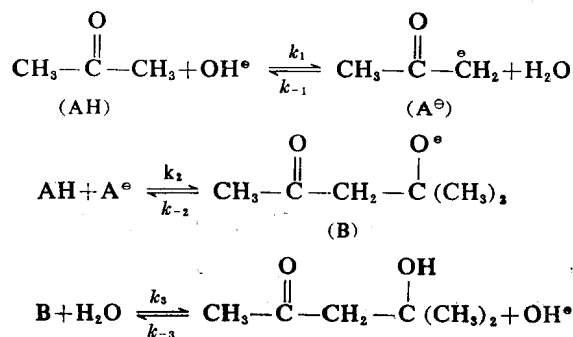
如果[C]很小, $d[C]/dt \ll -d[A]/dt$, 则可假设 $d[C]/dt = 0$ ——稳定状态近似法①。从方程式 14.5

$$[C] = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + k_{-1}}$$

代入方程式 14.4,

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B] \left(1 - \frac{k_{-1}}{k_2 + k_{-1}} \right)$$

(6) 更复杂的动力学 除以上所讨论的以外, 在有机化学中时常遇到更复杂的速度规律。例如, 酸或碱催化的反应的动力学级数时常就比二级要高。其中如丙酮的碱催化醛醇缩合反应, 曾经推断是按下列历程进行的, 速度决定步骤是反应的第二步。



$$\text{速度} = k_2[\text{AH}][\text{A}^\ominus] \quad (\text{第二步, rds})$$

假设 $\text{A}^\ominus$ 在稳定状态:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{A}^\ominus]}{dt} &= k_1[\text{AH}][\text{OH}^\ominus] - k_{-1}[\text{A}^\ominus] - k_2[\text{AH}][\text{A}^\ominus] \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$[\text{A}^\ominus] = \frac{k_1[\text{AH}][\text{OH}^\ominus]}{k_{-1} + k_2[\text{AH}]}$$

假定反应的第二步为速度决定步骤:

$$k_2[\text{AH}] \gg k_{-1}$$

$$[\text{A}^\ominus] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) [\text{AH}][\text{OH}^\ominus]$$

$$\text{速度} = \left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \right) [\text{AH}]^2 [\text{OH}^\ominus]$$

因此, 总的说来是三级反应。

更复杂的例子肯定是有, 但此处不再赘述。

① 如果[C]稍大, 则稳定状态近似法不再适用。

② 在这个类型的反应里, $[\text{H}_2\text{O}]$ 基本上是一个常数, 并且在这种情况下, 通常包括在速度常数 k_{-1} 里。

(二) 分子活化理论

一般地讲,共价分子相遇不能立即发生反应,必须吸收一定的能量才能发生反应。反应速度理论就是研究反应的速度常数和活化能的问题。比较成熟的反应速度理论主要有两个,一个是碰撞理论,一个是过渡状态理论。

(1) 碰撞理论 在1889年 Arrhenius⁽⁵⁾ 根据实验结果推导出来的温度和反应速度的关系提出下列经验式:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

其中, k 为速度常数; E_a 为活化能; A 为 Arrhenius 指数因子,与温度无关; R 为气体常数; T 为绝对温度。以 $\ln k$ 对应 T^{-1} 作图,应该得一条直线,斜率 $-E_a/R$,截距 $\ln A$:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

其后,根据分子速度分配定律发展为:

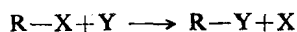
$$k = Pae^{-E_a/RT}$$

其中, P 为有效碰撞几率因子; a 为各反应物在单位浓度下的碰撞频率; $e^{-E_a/RT}$ 为比一般分子每摩尔能量大 E_a 的分子的分数的。

速度对 E_a/RT 的指数依赖关系意味着反应的速度对 E_a 和 T 是非常敏感的。例如,在 100°C , 在 10^{15} 次中,一次碰撞将有动能 25kcal/mol , 在 10^8 次中,一次碰撞将有 5kcal/mol , 在 10^3 次中,每次碰撞将有 5kcal/mol 。如果其他因素相同,在 100°C , 一个 $E_a = 5\text{kcal/mol}$ 的反应,将要比 $E_a = 15\text{kcal/mol}$ 的反应进行得快一百万倍,而后者反应将要比 $E_a = 25\text{kcal/mol}$ 的反应进行得快一百万倍。速度对温度的依赖关系也是很明显的。一般,温度每升高 10°C , 速度将提高一倍^①。换言之,温度 10°C 之差,将导致速度 100% 的差别。可见,在记录动力学数据时,保持恒温(通常 $\pm 0.02^\circ\text{C}$)是非常重要的。

(2) 过渡状态理论 过渡状态理论又称活化络合物理论。过渡状态理论以反应速度常数与温度之间的关系为基础,提出:反应物在相互接近的过程中,形成一种位能比反应物和生成物的位能都高的过渡状态或称活化络合物。这种过渡状态极不稳定,一方面可以分解为原始的反应物,另一方面也可以分解为形成的生成物。

考虑反应物系,



这个反应物系的核运动的位能函数为,

$$E = E(r_{\text{RX}}, r_{\text{RY}}, r_{\text{XY}})$$

其中, r_{RX} 为 R 与 X 之间的距离; r_{RY} 为 R 与 Y 之间的距离, r_{XY} 为 X 与 Y 之间的距离。

假设 R、X、Y 都在一条直线上运动,则

$$r_{\text{XY}} = r_{\text{RX}} + r_{\text{RY}}$$

故位能函数可以写作:

① 对于 $E_a \sim 3.5 \text{ kcal/mol}$ 的反应,在室温,情况是如此的。如果 E_a 更大或温度更低,则影响更大。

$$E = E(r_{RX}, r_{RY})$$

这样,位能与 r 之间的关系可用立体模型来直观地表示。其中凹处表示位能较低,凸处表示位能较高。这个凸凹不平的面称为位能面。若将此位能面投影在纸面上,和地图上表示地形高低一样,可用等高线表示位能的高低(图 14.1)。

如果反应导致形成几种生成物,则每一个生成物是从一个不同的过渡状态形成的。主要生成物是从能量最低的过渡状态形成的。一般,用双星(*)表示活化络合物或与之有关的性能。

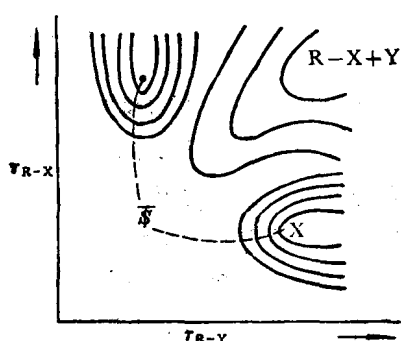


图 14.1 反应 $R-X+Y \longrightarrow RY+X$ 的位能面(·表示反应的开始,§表示过渡状态,X表示反应的终了)。

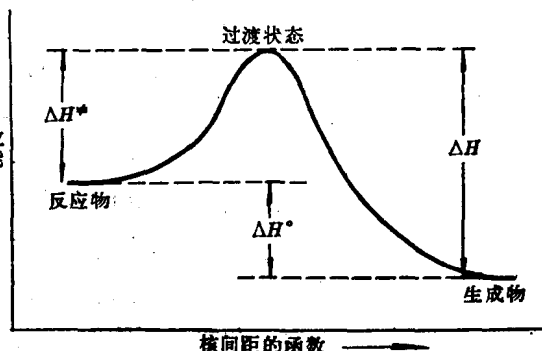
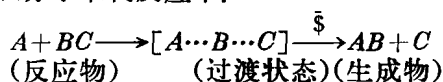


图 14.2 在化学反应里位能的变化

有机化合物发生反应所需的活化能在大多数情况下比这些化合物离解成离子的离解能要小。根据过渡状态理论,在双分子取代反应中:



A 和 B 相互接近达到过渡状态;然后 A 与 B 成键, B 与 C 断键。图 14.2 中所示, ΔH^* 为活化能; ΔH 表示由过渡状态至产品释放出的能量; $\Delta H^°$ 为体系在反应前后能量的变化。

这里,在形成过渡状态的过程里, A 要强行与 B—C 结合,同时迫使 B—C 中的共价键逐渐削弱。但 B—C 的原子结合力已然饱和,同时不能再提供未共用电子时,因而活化过程必然伴随着位能上升。至反应物完成活化过程,即进入过渡状态(亦即形成活化络合物)。此后, A 与 B 进一步接近逐渐形成共价键, B 与 C 则进一步分离直至断键,同时位能逐渐下降,最后完成反应的全过程。

(3) 反应物同位素效应 探讨反应历程或过渡状态的最有用的技术之一是动力学同位素效应⁽⁶⁾。同位素取代可以影响观察的动力学,因而对反应机理的研究提供有用的线索,同时引起反应物和过渡状态的结构以及位能面的改变最小。一般,用氘,偶尔也用氚代替氢来测定动力学同位素效应。其他元素的同位素对反应速度的影响很小,但偶尔也使用。

从化学上看,氘和氢之间的主要区别在于它们的质量上。由于氘在其原子核里有一个中子,因而它的原子量是氢原子的原子量的两倍。除相对零点振动能以外,它们的电子和成键性质是一样的。如红外光谱所示,特征 C—H 伸展频率在 $2900 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ 。由于氘的质量比氢的大, C—D 伸展发生在比较低的频率,因而能量比较低,约在 $2050 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ 。这样,在一个发生 C—H 键断裂甚至减弱的反应里,可以预期 C—H 键应该比 C—D 键活泼。实质上,它们的零点

振动能不同, C—H 键的比 C—D 键的大约高 1.2kcal/mol(图 14.3)。

C—H 键断裂的有效活化能比 C—D 键断裂的低, 因此, C—H 反应的速度比 C—D 反应的速度大。动力学同位素效应可表示如下:

$$\text{动力学同位素效应} = \frac{k_H}{k_D}$$

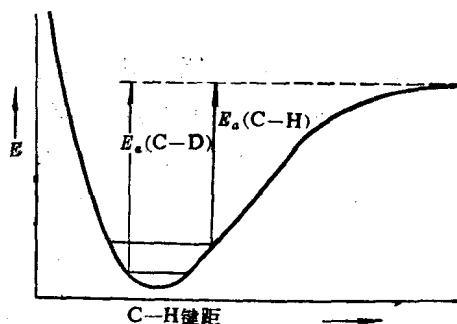
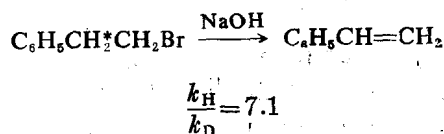
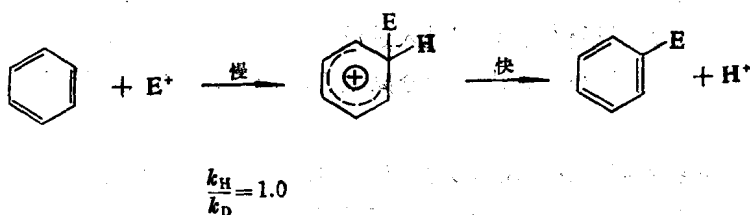


图 14.3 作为动力学同位素效应的零点振动能

所讨论的同位素效应通常有两种: (1) 一级同位素效应⁽⁶⁾(primary isotope effect)和(2)二级同位素效应^(6,7)(secondary isotope effect)。一级同位素效应就是在反应进行时发生断裂的键上的同位素取代的效应。二级同位素效应就是在反应进行时不发生断裂(但可能减弱, 再杂化或受其他影响)的键上的同位素取代的效应。氘动力学同位素效应的大小将依赖于在过渡状态中键断裂的程度。如果在整个反应过程中, C—H(或 C—D)键保持完整不变, 由于零点振动能将保留在 C—H 里, 对活化能并不能作为“起点”使用, 因而这里没有一级动力学同位素效应。对涉及在过渡状态中 C—H 键断裂(或甚至伸展, 变曲)的反应, 动力学同位素效应的大小直接反映键断裂的程度。碱催化的 1-溴-2-苯乙烷的退减反应的同位素效应很强($k_H/k_D=7.1$), 这表明在过渡状态中, C—H 键几乎完全断裂:

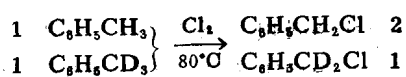


在绝大多数的亲电芳香取代反应里没有一级动力学同位素效应, 这就为在速度决定步骤中没有丢掉氢提供了明晰的暗示, 从而表明在反应中至少涉及一个中间体:

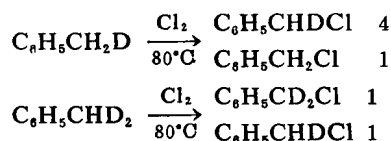


利用氢与氘之间在分子内或分子间的竞争可以测得动力学同位素效应。从下列所示的任何一个反应可以计算出苄基氢被氯所取代的同位素效应 2.0。重要的是要弄清这里需要一个适当的统计因素来补偿 H 和 D 的相对数量。

分子间的竞争($k_H/k_D=2$)



分子内的竞争($k_H/k_D=2$)



另外, H—D 同位素效应是温度的一个函数, 表现如 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 在 0°C 为 8.2; 在 500°C 为 2.1。H 和 D 在质量上的差别是同位素中最大的一个, 因而它们的同位素效应是所有的同位素效应 (除 H—T 以外) 中最大的一个。C12-C13 同位素效应计算应为在 25°C , 动力学比例 1.022, 这个数值太小, 和实验误差时常难以区分。

也应当提及的是二级同位素效应的大小和同位素取代在碳链上的位置是密切关联的。当同位素取代和涉及键断裂的原子连接在同一个碳原子上时的同位素效应叫 α -效应, 再隔一个碳原子的叫 β -效应, 其余以此类推。在图 14.4 中所示的, 是在卤代烷的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应中的这些同位素效应。

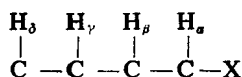


图 14.4

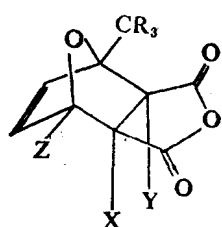
一般只有 α 和 β 二级同位素效应是有意义的。这些效应最大的时候, 数值也是很小的。一般, 只有氢的同位素效应是可以测定的。

利用 α 同位素效应的大小可以区别 $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应的氘同位素效应 ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.08-1.25$) 比较大。这里, 数值的大小是被取代的基团、溶剂和可能形成的离子对的性质的函数^(7,8)。 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的 α -氘同位素效应比较小 ($0.95-1.06$), 有的甚至倒转过来 ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} < 1$)⁽⁹⁾。这里, 同位素效应随亲核性参与的降低而提高。因而, 亲核试剂的亲核性强度, 溶剂的亲核性, 反应物对亲核试剂的敏感性, 被取代基团的性质, 以及温度不同时, 则 α -氘同位素效应互异⁽⁹⁾。

研究 β -二级同位素效应需要考虑的因素很多⁽¹⁰⁾。氘比氢电正性高, 但是可极化性低。这种现象可能是由于电荷离域化所造成的⁽¹⁰⁾。在溶剂化作用里, β 氘同位素效应是和构象密切关联的⁽¹⁰⁾, 在同位素和被取代基团互成反式位置时, β 氘同位素效应最大。这种独特的反式立体电子效应和在相应的化合物中同样位置上的烷基的作用是一致的⁽¹¹⁾。显然, 这里关键在于氢或烷基和逐步形成的 p 轨道从背后的相互作用的能力。这是一种典型的电荷离域化现象。另外, 这种情况的立体化学影响曾经证明是次要的^(12,13)。和 α 氘同位素效应一样, β 同位素效应在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应里比在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应里大⁽¹⁴⁾。出人意料之外的是在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应里 β 效应随温度的不同而改变, 而对涉及有意义的亲核性参与的反应, 却与温度无关。

Seltzer⁽¹⁵⁾对逆 Diels-Alder 反应的分析是应用二级同位素效应的一个有指导性意义的例子。用几种不同的氘化了的同系物研究由 2-甲基呋喃和顺丁烯二酸酐形成的加合物 (图 14.5) 的分解作用的结果: 在 X 和 Y (图 14.5 d 和 e) 上氘化, 同位素效应是等同的, 这就表明在过渡状态中两个键或多或先是同时断裂的。涉及位置 Z (图 14.5 c) 的 α 同位素效应表明速度决定的键断裂步骤发生在这个碳原子上。同时, 在过渡状态中如果键断裂没有发生在带有甲基的碳原子上, 则 β 同位素效应 (图 14.5. f) 不能这样大。因而总的情况表明 Diels-Alder 加合物的分解是按协

同历程进行的。从而, 考虑 Diels-Alder 反应的可逆性, 可以断言这种 (2+4) 加成也是按协同历程进行的。



(a) 全 H	
(b) $X=Y=D$	相对速度
(c) $Z=D$	$a/b=1.16$
(d) $X=D$	$a/c=1.08$
(e) $Y=D$	$d/e=1.00$
(f) $R=D$	$a/f=1.03$

图 14.5

研究二级同位素效应, 必须特别注意证实观察到的同位素效应确是二级的。例如, 基于在亲核脂肪取代反应中试剂消失测定的 β 二级同位素效应, 实际上可能反映的是预期的 β 二级同位素效应和同时发生的退减反应里的一级同位素效应的总和。因此, 分析二级同位素效应, 必须同时分析产品。

另外一种二级动力学同位素效应是空间动力学同位素效应。这种同位素效应涉及的是不成键的非电子的相互作用的同位素效应。过去, 在某些报导中, 曾经把立体同位素效应和其他二级同位素效应混淆在一起。然而经过澄清, 辨明了静电效应是主要的, 空间同位素效应是次要的^(12, 16)。但是, 也有几个例子, 在其中同位素效应必须肯定是来自空间的。在这方面, 突出的是在联苯体系和有关结构的消旋反应中观察到的同位素效应。这里, 观察到的变化是单纯的构象改变。因此, 对微弱的静电效应是不敏感的。和其他二级同位素效应一样, 只有氢同位素显示的区别大到可以观察到。不仅如此, 就是氢同位素, 也需要一个高度拥挤的体系才能显示出这种效应。

至今, 在所有观察过的联苯体系中^(17, 18), 空间同位素效应是通过氘化联苯桥的 α 位置(图 14.6) 或氘化联苯桥的 α 位置上的甲基或亚甲基(图 14.7) 测定的。这里, 同位素效应是倒过来的

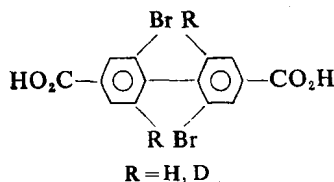


图 14.6

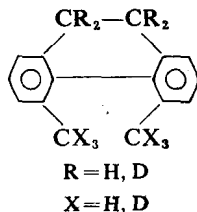


图 14.7

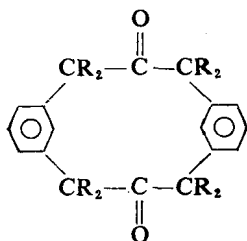


图 14.8