

四川科学技术出版社

罗孝良 戴元声 编译

化学反应速度常数手册

(第三分册)

非水溶液中的化学反应速度常数

化学反应速度常数手册

(第三分册)

非水溶液中的化学反应速度常数

罗孝良 戴元声 编译

四川科学技术出版社

一九八五年·成都

}

责任编辑: 崔泽海
封面设计: 邹小工

化学反应速度常数手册
第三分册

罗孝良 戴元声 编译

出版: 四川科学技术出版社
印刷: 渡口新华印刷厂
发行: 四川省新华书店
开本: 850×1168 毫米 1/32
印张: 14.75 插页 2
字数: 375千
印数: 1—9,600
版次: 1985 年 7 月 第一版
印次: 1985 年 7 月 第 1 次印刷
书号: 13298·28
定价: 4.30 元

前 言

化学反应速度常数数据,对化学、化工、及与化学有关的领域和部门是很重要、很基本而又常用的数据,是科学地进行生产、设计¹和化工研究^{2-4, 8}必不可少的。高等和中等专业学校的各种化学学科教学也离不开它。在国防科研、石油化工、化肥、日用化工、医药、合成材料、林产化学、天然气、煤炭、各种矿物的综合利用,以及农业化学和环境保护中,要提高科学性、用理论指导科研、设计和生产,以提高原料利用率,缩短生产周期、生产流程,以达到高产率、高质量、扩大经济效益⁵,化学反应速度常数数据是不可缺少的。正因为这种数据重要,所以几十年来,世界上已有许多化学家从事了化学反应速度常数的实验测定工作⁶⁻⁷。

而速度常数的测定是与研究复杂化学反应方面的化学动力学的进展紧密结合在一起的。在过去三十至四十年中,研究复杂化学反应的动力学方面显然已经取得重要的进展,不论在气相或液相方面的反应都是如此,特别指出的是在自由基反应方面进步是巨大的,为了对一些基本的化学反应进行定量的研究已经发展起许多不同的研究方法。测定了数千个反应的速度常数值。

不过这些大量所测的化学反应速度常数数据,都很分散地发表在各国的各种杂志上,且以各种文种发表,查找极为不便,并由于种种原因,对同一化学反应,同一温度的反应速度常数,不同的化学家有时却得出不同的测定结果,因此,为找到可靠值,还需查出大量的数据进行比较分析、判断,有时甚至还得进行补充实验,才能最后确定。

为能便于使用和避免不必要的重复研究,急需将这些分散的数据进行审查,整理和汇编。对此,世界各国都很重视、不少权威评值家不断对已发表的数据进行评审。美国政府还成立了专门机构对这些数据进行收集和严格审查,将它们系统化和标准化,并已汇编成册。苏联和其它国家也作了类似的工作。我国这方面还是个空白,为了满足“四化”发展的需要,我们编译了此手册。它主要是根据美国出版的《Table of Recommended Rate Constants for Chemical Reactions Occurring in Combustion》和《Rate Constants for Reactions of inorganic Radicals in aqueous Solution》以及苏联出版的《Константы скорости Гомолитических жидкофазных реакций》编译而成。第一本书是在美国能源部、美国国家标准参考数据办公室和国家标准局三家联合主持下,由美国国家标准局、化学动力学部、热力学、分子学中心的弗朗西斯·惠特莱主要负责完成,并于1980年由美国商务部部长,副部长、助理部长和美国国家标准局局长签字颁发的。第二本书也是由美国商务部和美国国家标准局颁发的。第三本书是在苏联科学院化学物理研究所的指导下,由Е. Т. Денисов主持、进行了多年的努力完成的。该书出版后,很快就被其它国家所翻译出版,所以这三本书的数据都是权威的。本手册即是以这些数据为基础,同时也参考了其他国家出版的资料编译而成。

本书分为三分册:第一分册为气相化学反应速度常数数据(有1800个反应)和速度常数单位换算表。第二分册为水溶液中的化学反应速度常数数据,有数千个反应,其中有离子(包括络离子)的反应、离子自由基的反应、原子及自由基的反应、水合电子的反应和分子的反应。第三分册为非水溶液中的化学反应速度常数数据(有数千个反应)和速度常数的各种测定方法,溶剂对反应速度常数的影响以及某些类型反应速度常数规律。

本书的完成,不只是我们努力的结果,参加此书抄写、校对工作的还有钟太久(也有翻译工作)、刘一琳、秦吉龙、杨柱楞工程

师等同志。北京大学化学系孙承鐸和四川大学化学系鄢国森、曾宗英、黄枢、肖森等几位教授也给予了大力支持和热情的帮助。此稿完成后四川大学中心实验室主任、化学系教授赵华明先生又给予过部分审阅。中国化肥学会理事，四川省化学化工学会副理事长尹学进高级工程师又给本书写了书名。1982年来我国参加中美化学化工学会学术交流会的美方代表（美国化学家、美国威斯康辛大学化学博士、西屋电气公司高级工程师，美籍华人）蒋道毅先生也欣然为此书写下了序言。在此一起表示我们的衷心感谢！

由于时间仓促，缺点和错误是难免的。只有在读者使用中，才会在再版时得以纠正。

编 译 者

一九八三年三月

参 考 文 献

1. 唐有祺, 化学动力学和反应器原理, 25-27 页, 科学出版社, (北京)(1974)

2. 黄仲涛, 基本有机化工理论基础, 141-250 页, 化学工业出版社, (北京), (1980)

3-4. 吉林大学等, 物理化学(下册), 人民教育出版社, 35, (1979)

5. 罗孝良, 药学通报(中国药学会编), 17(5):8(1982)

6. Г.М.Пачеков, Ю.М.Жоров, ДАН.СССР., Том135, NO.5, стр.1172—1175(1960)

7. Г.М.Пачеков, Ю.М. Жоров, ДАН. СССР., Том 130, NO.6, стр.1280(1960)

8. 许仲康, 合成橡胶工业, NO.3, 198(1983)

简 介

本书主要是各种非水溶剂中各化学反应的速度常数数据，同时也叙述了各种速度常数测定方法以及压力和溶剂对化学反应速度的影响。对于现已发现的个别类型反应的有关速度常数的一些规律也作了适当介绍。

全书共四章。第一、二、四章及第三章第三节由罗孝良执笔，第三章其余节由戴无声执笔。

本书可供与化学化工有关的科研、设计、工程技术人员及大、中专院校师生和中学化学教师查阅之用。

目 录

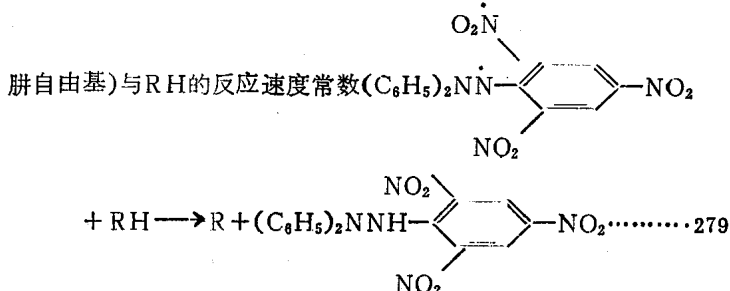
引言	1
第一章 分子的反应	7
第一节 单分子反应和双分子反应速度常数的测定方 法	7
一、测定单分子反应速度常数的方法	7
二、测定双分子反应速度常数的方法	12
第二节 单分子反应	13
第三节 压力和溶剂对单分子反应的影响	18
第四节 双分子反应	21
第五节 三分子反应	25
第六节 笼蔽效应	26
表(I—1)过氧化二苯甲酰分解速度常数	32
表(I—2)80℃下, 过氧化二苯甲酰在各种溶剂中分解的速度常数	32
表(I—3)有对称取代基 x 的二苯甲酰过氧化物 $x\text{C}_6\text{H}_4\text{COOOCOC}_6\text{H}_4x$ 的分解速度常数	34
表(I—4)不对称取代苯甲酰过氧化物和邻苯二甲酰化过氧化 速度常数	36
表(I—5)各种溶剂中, 过氧化二乙酰基的速度常数	38
表(I—6)对称二酰基过氧化物 RCOOCRCR 的分解速度常数	39
表(I—7) $\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2$ 型不对称二酰基过氧化物的 分解速度常数	47
表(I—8)ROOR 型过氧化物的分解速度常数	50

表(I-9) R_1OOR_2 型不对称过氧化物的分解	53
表(I-10) $(CH_3)_3COOCOR$ 型过氧化物的分解	55
表(I-11) 二元过氧化物的分解	65
表(I-12) 芳香族溶剂中, 氢过氧化物 $ROOH$ 的分解	70
表(I-13) 偶氮二异丁腈的分解	71
表(I-14) $R-N=N-R$ 型化合物的分解	73
表(I-15) $R_1-N=N-R_2$ 型化合物的分解	78
表(I-16) 化合物的 $C-C$ 键分解的反应	81
表(I-17) 化合物的 $N-N$ 键分解的反应	83
表(I-18) 伴随着 $N-C$ 键或 $C-O$ 键断裂的化合物的分解	85
表(I-19) 五氧化二氮的分解	87
表(I-20) 硝基化合物的分解	88
表(I-21) 发生在化合物碳—金属键($C-M$)上分解的反应	90
表(I-22) 在 CH_3COO 中, $x C_6H_4ICl_2$ 型化合物的分解	91
表(I-23) 关系式 $\log k = \log k_0 + 9\sigma$ 中的常数	93
表(I-24) 单分子分解反应的补偿效应	94
表(I-24a) 物质分子分解中的克分子体积变 ΔV^*	95
表(I-24b) 在各种溶剂中, 引发剂分解速度常数 k 值变化范围	96
表(I-25) 不饱和化合物的二聚反应	96
表(I-25a) 狄尔斯—阿德尔反应中的克分子体积变 ΔV^*	99
表(I-26) 胺与过氧化物的反应	100
表(I-27) $ROOH + R'H \longrightarrow$ 自由基型反应	103
表(I-28) 氢过氧化物 $ROOH$ 的反应 $(2ROOH \xrightleftharpoons[k]{K} \text{络合物} \rightarrow \text{自由基})$	104
表(I-29) 有氢过氧化物参加的反应 $ROOH + M \xrightleftharpoons[k]{K} \text{络合物} \rightarrow$ 自由基	107
表(I-30) 化合物分子与氧的反应	108
表(I-31) C_2H_5Li 与卤化物 R_x 的反应 $C_2H_5Li + R_x \longrightarrow$ $C_2H_5^+ + Li^- + R^{\cdot}$	110
表(I-32) $C_2H_5VOCl_2$ 的反应: $C_2H_5VOCl_2 + D^{\cdot} \longrightarrow$ $C_2H_5^+ + D^- + VOCl_2$	110

表(I—33) 自由基生成的三分子反应·····	111
表(I—34) 化学计算的抑制系数·····	112
表(I—35) 在偶氮二异丁腈的分解中自由基逃逸到整个容积的概率(e)·····	121
表(I—36) 在各种各样的引发剂分解中自由基逃逸到整个容积的概率·····	126
第一章 参考文献·····	132
第二章 原子及自由基的取代反应·····	151
第一节 原子的反应·····	151
第二节 氧上有自由价的基团的反应·····	153
第三节 碳上有自由价的基团的反应·····	154
第四节 自由基聚合中的链转移反应·····	155
第五节 氮上有自由价的自由基的反应·····	156
第六节 自由基取代反应的相关方程·····	156
表(II—1) 23℃时, 烃溶液中氢原子与RH反应($RH + H \longrightarrow H_2 + R^{\cdot}$)的速度常数 k ·····	157
表(II—2) 与氢原子反应时, 各类基团的活性(各类基团与氢原子反应的速度常数 k)·····	161
表(II—3) 23℃时, 正已烷溶液中, Rx 的卤原子 x 被氢原子提取反应($H + Rx \longrightarrow Hx + R^{\cdot}$)的速度常数 k ·····	162
表(II—4) H 从烃化合物的 C—H 键中被氯原子提取反应的部份速度常数(相对值 $k_{C-H}^{\text{相}}$ 和绝对值 k_{C-H})·····	163
表(II—5) 溴化反应($Br^{\cdot} + RH \longrightarrow BrH + R^{\cdot}$)部份速度常数(相对值 $k_{C-H}^{\text{相}}$ 和绝对值 k_{C-H})·····	166
表(II—6) $x\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ 型化合物溴化反应的相对速度常数·····	171
表(II—7) 特丁氧基自由基与 RH 反应[$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot} + RH \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + R^{\cdot}$]的速度常数 k ·····	173
表(II—8) 40℃时, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot} + \text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 反应的部份速度常数 k_{C-H} ·····	187

表(II-9)RH的H被枯氧基(异丙苯氧基)自由基提取反应 的相对速度常数	187
表(II-10)在RH介质中, RH与其过氧自由基 $RO_2\cdot$ 反应 $(RO_2\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot)$ 的速度常数 k	189
表(II-11)各种过氧基的反应活性[2-109](30℃下, $R_iO_2\cdot$ 与 R_jH 反应的速度常数 $k_{R_iO_2\cdot + R_jH}$)	194
表(II-12) $ROO\cdot + R'H \longrightarrow ROOH + R'$ 类型过氧基反应 的速度常数 k	194
表(II-13)过氧基与抑制剂(酚类、胺类)反应的速度常数 k	201
表(II-14)RH的H被各种苯氧基提取反应的速度常数 k	220
表(II-15)酚和其酚基(即苯氧基)间的氢交换反应速度常数 k	225
表(II-16)在RH烃溶剂中, RH的H被氮氧自由基提取反 应的速度常数 k	226
表(II-17)化合物RH的H被甲基自由基($\cdot CH_3$)提取反应 的速度常数 k	229
表(II-18)65℃时, $x-H + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_4 + x\cdot$ 型反应的部 份速度常数 k_{C-H}	239
表(II-19)卤化物中的卤原子被甲基自由基提取反应($R-x +$ $\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3x + R\cdot$)的速度常数 k_{C-H}	239
表(II-20)RH中的氢或卤原子被 $Cl_3C\cdot$ 基提取反应的相对速 度常数 $k/k_{H\cdot}$	241
表(II-21)65℃时, 在异辛烷溶液中, RH的H被 $F_3C\cdot$ 自由基 提取反应的速度常数 k	245
表(II-22)60℃时, CCl_4 中, 苯自由基 $C_6H_5\cdot$ 与RH和 CCl_4 反应的相对速度常数 $k_{相对} = [k(C_6H_5\cdot + RH)/(k(C_6H_5\cdot + CCl_4))]$	246
表(II-23)60℃时, 在 CCl_4 中, 对 $-xC_6H_4\cdot$ 自由基与RH和 CCl_4 反应的相对速度常数 $k_{相对} = [k(xC_6H_4\cdot + RH)/k(xC_6H_4\cdot + CCl_4)]$	250
表(II-24)化合物RH中H为各种烷基自由基提取反应 $(RH + R'\cdot \longrightarrow R\cdot + R'H)$ 的相对速度常数 $k_{相对}$ 和绝对	

速度常数 k	252
表(II-25)化合物中的卤原子被各种自由基提取反应的速度	
常数 k	255
表(II-26)苯乙烯本体聚合中的链转移反应	258
表(II-27)异丁烯酸甲脂本体聚合中的链转移反应	269
表(II-28)醋酸乙烯酯本体聚合中的链转移反应	273
表(II-29)各种单体本体聚合中的链转移反应	275
表(II-30)二苯基苦基肼自由基(N, N -二苯基- N' -苦基	



表(II-31)自由基与同类芳化物的取代反应的相关比	285
----------------------------------	-----

第二章参考文献	291
---------------	-----

第三章 原子及自由基的其它反应和离子均相反应	306
------------------------------	-----

第一节 自由基的分解作用和异构化	306
------------------------	-----

第二节 原子和自由基的加成反应	308
-----------------------	-----

第三节 原子及自由基的再化合和岐化	311
-------------------------	-----

第四节 有离子参加的均相反应	314
----------------------	-----

一、离子与分子,或离子与离子的氧化还原反应	314
-----------------------------	-----

二、自由基同离子的反应	316
-------------------	-----

三、离子自由基的反应	317
------------------	-----

第五节 自由基反应速度常数的测定方法	318
--------------------------	-----

表(III-1-1)异构化相对速度常数 $x\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 \longrightarrow$	
---	--

$(\text{CH}_3)_2\text{C}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4x$	331
--	-----

表(III-1-2)对于 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$ 的速度常数 k_d/k_a 的比率[3-1-9]	
--	--

.....	332
-------	-----

表(Ⅱ—1—3) $R_1R_2CO^\bullet$ 自由基的分解相对速度常数	332
表(Ⅱ—1—4) 从 $R_1R_2R_3CO^\bullet$ 自由基裂解出各种烷基的相对速度	333
表(Ⅱ—2—1) 自由基在氧上的加成	334
表(Ⅱ—2—2) 原子在 $C=C$ 链上加成的反应速度常数	335
表(Ⅱ—2—3) 自由基在 $C=C$ 键上加成作用	336
表(Ⅱ—2—4) 在相应的链烯烃的媒介物中, $C=C$ 键上 $RO^\bullet$ 的加成作用	341
表(Ⅱ—2—5) 对于苯基自由基($C_6H_5^\bullet$)的加成反应的相对的速度常数	
$k_{\text{相对}} = \frac{k(C_6H_5 + \text{>C=C<})}{k(C_6H_5 + CCl_4)}$	343
表(Ⅱ—2—6) 自由基聚合作用中的链增长速度常数	344
表(Ⅱ—2—7) 共聚作用速度常数	347
表(Ⅱ—2—8) 对于计算共聚作用常数的共聚作用参数 q 和 e	353
表(Ⅱ—2—9) 原子和自由基加成到芳香族化合物上	359
表(Ⅱ—2—10) 自由原子和自由基对醌蒽基化合物, 酸和 CO 的加成作用	369
表(Ⅱ—2—11) 自由基在氰, 硝基化合物和 Schiff 碱上的加成	375
表(Ⅱ—3—1) 各种溶剂中原子的再化合反应速度常数 k_r	379
表(Ⅱ—3—2) 自由价在碳上的自由基的歧化作用速度常数 k_d 与再化合反应速度常数 k_r 之比 k_d/k_r	380
表(Ⅱ—3—3) 自由价在碳上自由基自反应的总速度常数 $k(k = k_r + k_d)$	381
表(Ⅱ—3—4) $RO^\bullet$ 自由基的自反应速度常数 k	387
表(Ⅱ—3—5) 过氧自由基($RO_2^\bullet$)自反应速度常数 k	389
表(Ⅱ—3—6) 25℃时, 锡上有自由价的自由基再化合反应速度常数	401
表(Ⅱ—3—7) 不同类型自由基间反应的速度常数 k	402
表(Ⅱ—4—1) 各种金属离子作氧化剂时, 对化合物(RH)的氧化作用	404

表(Ⅱ—4—2) 金属离子同过氧化物的反应	406
表(Ⅱ—4—2a) 电子交换速度常数	411
表(Ⅱ—4—2b) 离子间氧化还原反应速度常数[3—4—60]	411
表(Ⅱ—4—3) 自由基同离子的反应	412
表(Ⅱ—4—4) 离子—自由基与分子的反应	418
表(Ⅱ—4—5) 离子—自由基间的反应	424
第三章 参考文献	426
第四章 溶剂对自由基反应的影响	446
第一节 溶剂粘度	446
第二节 液体的内压力	446
第三节 非特定溶剂化作用	447
第四节 分子间的氢键	449
第五节 自由基氢键	450
第六节 π -络合物的形成	451
表(V—1) 25℃下, 碘原子在各种溶剂中的扩散系数[299]	453
表(V—2) 自由基取代反应中, 分子氢键存在的证据	454
表(V—3) 氢键化 RO_2 的反应	456
第四章 参考文献	459

引 言

本分册为各种非水溶剂中各个化学反应的速度常数手册。主要是各个反应的一系列速度常数数据，共收有几千个不同情况的反应。同时也叙述了各类反应的各种速度常数测定方法以及压力和溶剂对化学反应速度的影响，对于现已发现的个别类型反应的有关速度常数的一些规律，（如相关方程和补偿效应）也作了适当介绍。

这些反应中，有分子反应，有自由基（原子自由基、分子自由基和离子-自由基）参加的反应，也有离子（包括络合物离子）参加的反应。与水溶液中相反，在绝大多数非水溶剂中，溶质都以分子状态存在，所以本书多数反应是有分子参加的反应，如第一章分子反应和第二、三章的部份反应。而以离子参加的反应仅是极少数。此外，因为复杂反应化学动力学研究方面的巨大进展，各国物理化学家和权威评值家已分别测定和评审了大量（作为反应中间体的）自由基的反应，因此本书也包括大量有自由基参加的反应，如第二章原子及自由基的反应和第三章原子及自由基的其它类型反应和有离子参加反应。

速度常数测定方法介绍中，既有单分子和双分子反应的各种测定方法又有自由基反应的各种测定方法。压力和溶剂对反应速度影响中，既介绍有压力、液体内压对反应速度的影响，又介绍有溶剂极性、笼蔽效应、粘度、分子氢键和自由基氢键、 π -络合物形成的影响。

使用说明

一、表的编排

1. 表的分类

类似二分册，不便将所有反应列在一张表上，因此分成了102张表列出。又为便于查阅，将表按反应类型分编入了各章各节，并在各章、节分别给以了必要的说明。当然，此分类只是基本的，对于表面看来本应属这表的个别反应却归入了另表的情况也是有的，甚至二、三分册的划分也不是绝对的，对于个别非水溶剂也不是绝对不含水。

2. 各反应所列的数据

非水溶剂中的反应，同样服从阿累尼乌斯方程： $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ 。（此式中， k 为化学反应速度常数； A 为指数前因子，单位与相应的 k 值单位相同； E 为此反应的活化能，单位为千卡·摩尔⁻¹； R 为气体常数，等于 1.987×10^{-3} 千卡·度⁻¹·摩尔⁻¹； T 为凯尔文绝对温标的温度数，它与摄氏温度数 $t^{\circ}\text{C}$ 的关系为： $T = t^{\circ} + 273.2^{\circ}$ ； e 为自然对数的底数。）因此对每种溶剂中的每一反应都列有各相应温度 t° 下的 $\log k$ （或相对速度常数）值，并且对许多反应还列出了 E 值和 $\log A$ 值。此外，为满足某些读者进一步了解的需要，又列出了其它一些有关的条件，一些反应的速度常数（或速度）表达式，并在各反应数据之后列出了参考文献和测定方法，当为竞争反应法时，其竞争化合物一般都列在方法之后。

二、速度常数的求得

根据每一溶剂中各反应的 $\log k$ 及其给定的温度，即知该温度下的速度常数 k 和 $\log k$ 。根据该反应所对应的， A 、 E 、 $t^{\circ}\text{C}$ （温