

有机反应机理 测定的研究方法

[美] BARRY K. CARPENTER

李崇熙 李 根 译 叶秀林 校

北京大学出版社

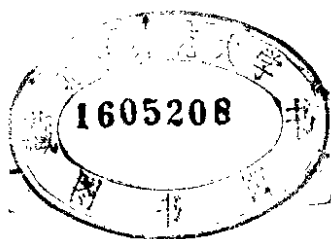
有机反应机理测定的 研 究 方 法

〔美〕BARRY K. CARPENTER

李崇熙 李 根 译

叶秀林 校

JY11175/07



北京大学出版社

新登字(京)159号

BARRY K. CARPENTER

Determination of organic reaction mechanisms

Copyright© 1984 by John Wiley & Sons, Inc.

有机反应机理测定的研究方法

[美] BARRY K. CARPENTER

李崇熙 李根 译 叶秀林 校

责任编辑: 朱新邨

•
北京大学出版社出版

(北京大学校内)

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

•
850×1168毫米 32开本 8.5印张 220千字

1991年5月第一版 1991年5月第一次印刷

印数: 0001-4,000册

ISBN 7-301-01502-0/O·247

定价: 5.50元

译 序

作者在物理有机化学上做了很多出色的工作。本书目的很明确,是一本为研究生使用的教材,书中介绍了各种测定反应机理的方法和手段,引用的材料及所举的例子,都是经过精心选择的,既有代表性又有启发性,能引起读者的兴趣,并作进一步的钻研。作为一门课程,在学完这本书后,当然要掌握解决各种测定的方法。但本书具有一个特点,就是除学习具体资料外,还注意引导读者了解化学研究的思想和方法。由于化学这门科学还处在经验的阶段,因此在方法上,只能使用不完善的归纳逻辑推理,从有限度的几种实际现象,得出最可能的结论。作者强调在设计一个方案时,往往需要周而复始的修改。但每一设计要注意到“漂亮”、严格和可行性这三者之间的平衡及其相互的关系。如一个设计看起来很“漂亮”、很严格,但要付出极大的劳动和经费,在这种情形下,就得牺牲一点前者,而做新的设计。作者还强调解决一个研究问题,务求简明扼要,用他的话来说,我们思想中要有一把“删繁就简的剃刀”,但能否剃去,则需要审慎的判断。例如书中讨论离子对时,作者提示究竟有没有必要再进一步把离子对分为“紧密的离子对”和“溶剂分隔的离子对”?能不能用那把“剃刀”?

作者以一章的篇幅为本书作了一个有启发性的总结。结合书中已讨论过的资料,选择一个有代表性的问题,作一个完整的历史性的总结,使读者深刻地了解一项研究的结论是几经周折和多次修正而得到的,而这个结论的正确性也只是相对的,在新情况下,还要再修改。因此序者觉得这本书对于从事研究的人员是有帮助的。我们的很多高校,也为有机化学研究生开设了有机反应机理的课程,并编写了教材,如以本书作为参考资料,可以开阅读者的

思路及工作的方法。李崇熙等同志于数年前已完成了本书的翻译工作，一再拖延到今天才能出版，但作为一本参考书，并不过时。特别是它的生动体裁，很有阅读的价值。译文经叶秀林教授逐字审阅，既不违背作者的原意也没有冗长难读的字句，深信本书出版后，必将受到广大读者的欢迎。

邢其毅

1990 年大暑于燕东园

序 言

本书主要是给有机化学研究生用的,虽然从事有机化学研究的职业化学家们可能也对它感兴趣。它旨在使读者熟悉有机化学中研究反应机理时适用的技术。从抽象的哲学概念开始,到最后对几个机理特例的研讨,来探讨这个问题的几个方面。希望能够为读者提供足够坚实的基础,使他或她能够在这个领域里开展自己的研究工作。

本书是作者为 Cornell 大学化学系一年级研究生开设的一学期 (one-semester) 课程的教材为基础的。它是给那些对有机化学,可能还包括一门研究生水平的课程掌握得很好的学生使用的。同时,还假定读者对常用的有机光谱技术,如红外、Raman 以及核磁共振等已经熟悉。本书虽然用了一些篇幅,简单地复习了动力学和热力学领域中的一些基本课题,但也假定读者对这些领域预先有所了解。懂得一些基础的线性代数对读者是会有帮助的,但这一点并不很重要。

所讨论的技术有:同位素标记、手性和立体化学、动力学、同位素效应、酸-碱化学中的方法、活化参数的解释以及活泼中间体的直接检测。关于活化参数的解释这个部分包括对基团加成性的计算的讨论,以及对 Hammett、Brönsted 和 Grunwald-Winstein 方程的线性自由能关系的讨论,还有一小段对活化体积的分析。在动力学部分,通过线性代数的应用,描述掌握单分子反应动力学的一个方便的方法。每项技术都是以适当的理论背景进行讨论的,并且至少用研究文献中记载的一个例子来说明其用途。

最后一章是关于机理研究的特殊情况的历史的详细分析。这一章归纳了所有前面讨论过的材料。不仅如此,而且还表明了前文

所强调的“优美”和严谨是怎样地与实用性和拮据的研究经费相协调。

BARRY K. CARPENTER

目 录

第一章 哲学.....	1
参考文献.....	4
第二章 同位素标记.....	5
2.1 中间体的对称性	5
2.2 分子间和分子内反应	9
参考文献.....	13
第三章 手性和立体化学.....	14
3.1 外消旋化的研究	14
3.2 反应物和产物的构型联系	17
3.3 一级碳上的手性变化	22
3.3.1 旋光度的直接测量.....	22
3.3.2 存在的参考手性中心的利用.....	24
3.3.3 参考手性中心的产生.....	25
3.3.4 手性甲基.....	29
3.4 外消旋/交换研究	30
3.5 Tolbert 分析.....	33
3.6 Skell 假设.....	36
参考文献.....	37
第四章 动力学.....	39
4.1 简单速率表达式的积分形式	39
4.2 稳态近似方法	41
4.3 速率定律的机理解释	42
4.4 溶剂解和离子对	44
4.5 单分子系列的动力学	56
4.5.1 数学的发展.....	57
4.5.2 1-苯基环丙烷-2- μ 的立体转化反应	60

4.5.3 稳态中间体处理——环丙烷-1,2- d_2 的立体转化反应	67
4.5.4 特征值和特征向量的行列式解	72
4.5.5 不可逆反应的处理——反式1,2-二丙烯基环丁烷的重排反应	74
4.6 速率方程的数值积分	80
4.6.1 矩阵方法	80
4.6.2 速率方程的直接数值积分	81
参考文献	86
第五章 同位素效应	87
5.1 同位素效应理论	87
5.2 一级动力学同位素效应	91
5.3 二级动力学同位素效应	100
5.3.1 α -二级同位素效应	100
5.3.2 β -二级同位素效应	102
5.3.3 立体同位素效应	104
5.4 分子间和分子内同位素效应	106
5.5 诱导动力学同位素效应	110
5.6 THORNTON 分析	114
5.7 溶剂同位素效应	116
参考文献	118
第六章 酸-碱反应机理	120
6.1 酸度函数	120
6.2 pH-速率关系图	124
6.3 酸和碱的一般催化反应和特殊催化反应	127
参考文献	130
第七章 活化参数的解	131
7.1 $\Delta H^\ddagger$	131
7.1.1 Benson 基团加成法	132
7.1.2 周环反应和双自由基反应对 $\Delta H^\ddagger$ 的取代基效应	136
7.2 $\Delta S^\ddagger$	143
7.3 $\Delta V^\ddagger$	147
7.4 $\Delta G^\ddagger$ ——线性自由能关系	151
7.4.1 Hammett 方程	153

7.4.2 Brönsted 方程	160
7.4.3 Grunwald-Winstein 方程	164
参考文献	167
第八章 反应活性中间体的直接检测	170
8.1 基质分离红外光谱	170
8.2 磁共振方法	172
8.2.1 超顺介质中碳正离子的 NMR	172
8.2.2 化学诱导动态核极化	176
8.2.3 自旋饱和和转移	180
8.2.4 电子自旋共振	182
8.3 激光技术	184
8.3.1 微秒秒谱	185
8.3.2 激光诱导荧光光谱	187
参考文献	188
第九章 若干实例的详细历史	190
9.1 von Richter 反应	190
9.2 [1,5]氢迁移反应	195
9.3 1,5-己二烯衍生物的热重排反应	199
9.4 ¹⁵ O 的“单烯”反应	207
9.4.1 手性研究	208
9.4.2 同位素效应研究	210
9.5 丁二烯二聚反应的立体化学	212
9.6 维生素 B ₁₂ 的反应机理	216
参考文献	221
附录 1 第四章动力学分析中用到的线性代数简介	222
附录 2 细致平衡原理和速率常数矩阵的对称化	227
附录 3 某些一般化动力学图式的特征值、特征向量和 对称化矩阵	229
附录 4 光学异构体之间和标记异构体之间转化的对称 数和平衡常数	233
附录 5 对 ΔH_f° 和 S° 的 BENSON 基团贡献值	235

第一章 哲 学

许多读者都将会清楚,严格地说,这本书的书名是不确切的。无论是谁,都无法 100% 地肯定所测定任何反应的机理。这种限制是化学作为一门经验科学这一事实的直接结果。其它的这类限制以及减弱它们的影响至最低的策略,将是这章要讨论的课题。

我的本意并不是要把任何哲学教给读者,因为我没有资格这样做;只是想要尽可能清楚和尽可能精确地展示所有后续各章的基础。特别是什么时候以及如何去做一个特定的实验,其有关的策略将部分地受到本章所讨论的问题的限制。若有读者对科学哲学的更详细和更权威的讨论感兴趣,建议阅读 Popper^[1] 和 Hempel^[2] 的著作。

经验科学和非经验科学的概念与归纳推理和演绎推理的概念密切相关,下面的例子也许能阐述这种关系。

让我们来探讨这样一个命题:用经验科学的方法考察平面三角形内角之和为 180° 这样一个假设。这个过程是画出一些三角形,比如说 20 个,然后测量并加和每个三角形的内角,一个有代表性的结果或许是:

$$\text{和} = 179.7 \pm 0.4^\circ (\text{标准偏差, 20 次读数})$$

这样的一个是证实还是推翻上面的假说呢? 相加时得到的真正的和为 180° 的几率很高,但不是 100%,而得到的真正的和为 179.7° 的几率可能还要高些。不仅如此,得到的真正的和为 200° 的几率虽然很低,但并不等于零。于是很快地就看到了要将实验结果与理论假设进行比较是很困难的,只好用统计学的方式来表达。还有另外一个问题,在编排这个想象中的实验时,我们已经未加言明地假定所有平面三角形的内角之和都有着相同的值。但遗

憾的是经验科学无法证明其正确性。通过这样一个过程，人们无法肯定是否在某处存在着一个极为特别的三角形，其内角之和，比如说是 110° 。

尽管有这些不确定性，多数人还是愿意接受上面那些支持原来的假设的实验数据。这样一个从特殊(测量 20 个三角形)到一般(对所有三角形的陈述)的过程称为归纳推理。虽说人们觉察得出来，这与其说是一种真正的推理演习，还不如说是一种凭信念的判断。正是这种外推法的经常失败，导致了科学理论的一再修正，却也因此使我们许多人一直有事情可做！

在三角形问题这样一个特例中，当然还可以用另外一种方式来考察原来的假设。如果我们接受这样二个公理：由三个共线的点所描述的角为 180° ，以及平行线上的同位角相等，就可能用平面几何的定理证明任何三角形的内角之和正好是 180° 。这就是非经验科学的方法，它使人们能够应用演绎推理从关于所有三角形的一般陈述得到对任何特定的感兴趣的三角形的特殊陈述。

不巧的是，对于化学这样的经验科学，并没有定理存在。因此，人们必得做不完善的归纳推理研究。因而富于挑战性的是要构拟一些不很完善的方案，以使得从有限的实验结果导出的一般结论具有最大的可信性。所设计的最好的过程也许是一个反复的循环：

1. 提出一个与已知事实相符的假设。
2. 设计并完成验证上述假设的实验。
3. 如果实验结果与该假设相符(在实验误差范围之内)则进行步骤 4，否则进行步骤 1。
4. 如果该假设的“所有”可验证的特征都经受住了细致的实验考验，则可就此停止，否则进行步骤 2。

注意，这个循环是以假说的提出为其开始的。Hempel 说得好^[2]，这是一种相当流行的谬见，即认为一个真正客观的科学家在提出任何理论之前，总是不带偏见地收集所有有关的事实。稍想一

下就知道这是不可能的。除非在脑子里已经有了一些假设，否则人们无法知道哪些事实是有关的。收集事实的任务也许会永远继续下去！客观真理不是来自于事实的收集而是来自于对这些事实的解释。一个人应当乐于承认所出现的实验事实表明他最得意的理论或许是不对的（虽说在与名誉或职业休戚相关的时刻，这样做，可能不是那么容易^[3]）。

上述循环中步骤4里“所有”这个词也有些问题。实验者应该能看得出来，通过所考虑的假设，哪些是在实验上可验证的推测。任何一点儿失误都可能是致命的缺陷，从而在将来的某一天毁掉整个理论。从更加实际的观点来看，验证某个假说的“所有”预测，其过程可能是令人生厌而费时的。由于这个原因，只有当一个人为一篇文章或论文收集到足够的数据时，或者当实验经费告罄时，或者当研究人员只不过是対这个问题失去兴趣时，步骤4中说的停止实验才有可能发生。

从这个分析可以得到两个重要却令人不愉快的结论：

1. 一个人所得到的结论不可能比他最好的猜测更接近真理。
2. 这种猜测无法被证明是正确的，但却只可能被证明是不正确的。

这就很清楚，提出假设的过程是至关重要的。让人遗憾的是（或许不是这样，这要看怎么想了），并不存在产生科学假设的系统的规则。然而，存在着一些规定，它们可以保证任何假设满足某些最低标准。

(a) 它必须与所有相关的实验事实相符合。它对于某些实验事实也许是不偏不倚的，但不应该与之有任何的直接矛盾，除非存在着很好的独立的证据表明那些资料是错的。

(b) 它应该能够提出一些通过实验可以考察的预测，如果不能被确证，也应该能证明其不正确性。

(c) *Entia non sunt multiplicanda propter necessitatem* (Oc-

cam 简化学说*)。如果同时有几个假设与实验事实相符,那就应该选择最简单的那一个。请注意一个假说对于一个特定的例子来说也许比另外的假说更复杂些,但如果它能包括更多的情况,那就还是要选择它。

(d) 为了对实验事实与所提出的假说不相符合作辩解,而对原来的假说作特别的修补,这样的事情应当避免。一个明显的例子是:当发现一个物质经过燃烧后,其质量增加时,曾经将这种现象归因于燃素具有负质量。但是,并非所有的情况都是这样一清二楚。一个模型的“提炼”和使之与事实相适应而特制“补丁”之间的分界线常常是很难划定的。幸运的是,带有许多“补丁”的假设总是很容易被 Occam 的简化学说予以排除。

此书中,我们将讨论有关反应机理假设的提出和验证。这些假设还受到另外与物理科学特别有关的,主要是热力学、对称性、统计学及质量守恒等一些定律的限制。即使这些“定律”本身也还是未曾证明的假设,但因为它们完善地扎根于物理科学基础之上,因而占有与数学公理相似的位置。一个违背热力学第二定律的机理可能需要有堆积如山的实验支持后,才能够被普遍接受!另一方面,人们无须对已简化的化学行为模式为基础的那些“规则”感到受束缚。例如,一个看来似乎违背 Woodward-Hoffman 轨道对称性守恒规则的反应机理不仅是接受的而且可能是正确的,虽然在这种情况下,支持者很可能有必要解释为什么会不遵守这一规则。

参 考 文 献

- [1] K.R. Popper *The Logic of Scientific Investigation*, Basic Books New York, 1959.
- [2] C. Hempel, *The Philosophy of Natural Science*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1973.
- [3] R. Estling, *New Scientist*, 96, 808(1982).

* Occam 简化学说: 此学说认为,任何理论的表达应取其尽可能简单的形式——译注。

第二章 同位素标记

同位素实验,它的最为简单的形式,只不过是提供一种方法,用以跟踪反应物分子中的原子最终在产物分子中的什么地方。我们将在本章的后部看到有关这种技术的精练的解说。

确定同位素标记,对于解决一个特定的机理问题是否合适的一个方便方法是将反应物分子中所有的原子都标上号码,然后确定所考虑的各种机理是否会导致在各种可能分离的产物中有不同的结合顺序。如果做不到这一点,那么标记实验也就解决不了问题。如果能做到这一点,那么原则上就有一个能够发挥作用的标记实验。实际上,人们可能会因其合成上的困难而受到限制,或者受到合适的、特定元素的同位素的数目所限制。

图 2.1 说明了环十二碳-1,5,9-三炔转化成六辐烯(hexaradiene)的标号码。这个例子表明,机理 **A** 和 **B** 可以通过标记实验加以区别(至少原则上是这样),而这种实验却不能用来区别机理 **B** 和机理 **C**。

在下面的两节里,我们将会看到通过标记实验得到有关机理的信息的方式。在动力学和热力学变化的讨论中也常在分子中引入同位素标记。这些内容于第五章再讨论。

2.1 中间体的对称性

一个反应的机理,在测定出反应的各个中间体的结构之前,是无法完全确定的。这些中间体在反应条件下常常无法观察到,因而它们的结构只能间接地推导。当一个优势的中间体有比其前体反应物较高的对称性时,标记实验就很有用。这类标记实验的一

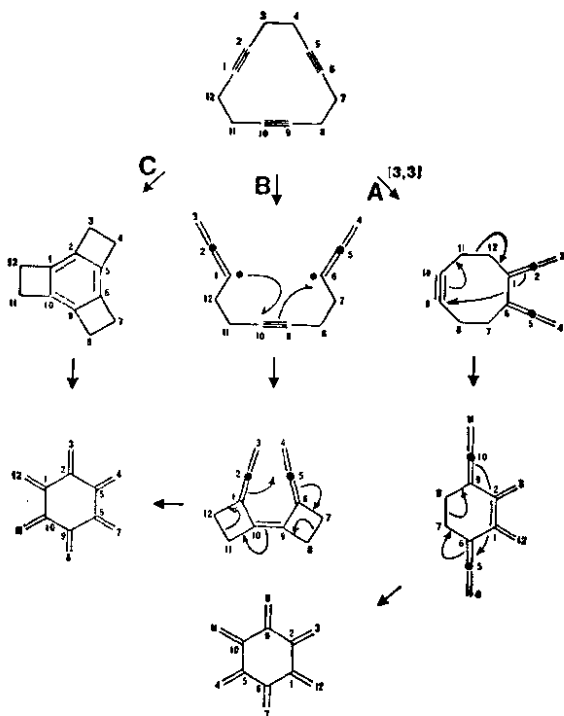
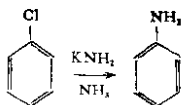


图 2.1 同位素标记对环十二碳-1,5,9-三键重排反应可用性的检验
机理 B 中最初的新裂中可能已经包括了 7,8 键或 11,12 键,但最终产物是一样的。机理 A 中不必考虑反应物其他两种可能的 [3,3] 迁移,因为画出的这一种已经给出一个不同于 B 或 C 的产物。

个经典的例子是 Roberts 及其合作者关于苯炔的一些工作^[4]。

氯苯与氨基钾在液氨中反应得到苯胺:



这个反应的最简单的机理也许是亲核芳香取代(A)。但是,从取代的氯苯得到的产物表明并不尽然。间位产物的出现意味着还发生了某种平行于机理A的过程,但同位素标记实验表明这种解释是站不住脚的。如果认为机理A与其它过程正好以同样的速率发生,这显然是难以接受的。这个例子清楚地表明,使用同位素标记比起使用甲基这样的“化学”标记来是有优越性的。要是没有大的同位素效应的話,人們常能应用简单的统计学来预测一个指定机

