

S_H2 取代反应的动力学探讨*

邬大功

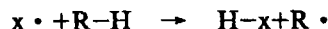
(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文研究了均裂型双分子取代, 即 S_H2 反应, 讨论了这类反应的动力学的几种因素。

关键词: 攫取, 均裂型, 连锁反应, 自由基

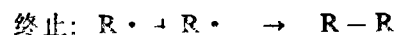
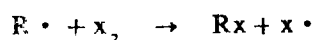
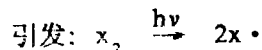
中国图书分类号: O643

自由基转移反应或称自由基取代反应, 是指自由基从一中性分子攫取一个原子 (通常是 H 原子), 生成一个新的自由基和一个新的稳定分子的反应:



在机理上, 这一基元过程称为均裂型双分子取代, 即 S_H2 反应。本文探讨了这类反应的动力学的几种因素。

卤代反应是自由基取代反应中最重要的反应, 它的反应历程如下:



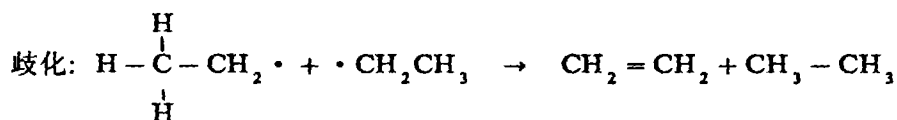
自由基卤代反应是一个连锁反应。连锁反应是一个循环不止的过程, 其中, 从引发剂产生自由基是决定速率的一步。一般来说, 从自由基的产生到自由基的破坏 (终止) 的总时间, 约为一秒。

理论上, 连锁反应可一直进行下去, 直到反应物中两者之一消耗殆尽。实际上, 因为它会被和增长反应相竞争的自由基的双分子反应所终止, 因此连锁反应不会无限止地继续下去。

例如, 卤原子的再化合是连锁反应终止的一步。烷基自由基最普通的终止反应是自由基的偶联 (或二聚) 以及歧化 (自由基之间的氢转移)。



* 收稿日期: 1989.06.02



由于终止反应要消耗活泼的中间体,因而就限制了链长度。烷烃卤代反应的链长度,就是一个原子引发剂(例如氯原子)所产生的烷基卤化物的分子数。

链长度与反应条件有关。据报导,在某些卤代反应中,链长度高达 5000。

1 根据烷烃的卤代说明其动力学情况



连锁反应的总速率取决于两个因素:(a)引发速率——自由基产生得多快;(b)增长速率与终止速率之比,在终止反应结束链之前,完成了多少增长步骤。在上面的连锁反应中,有两个增长(2)和(3),其中任何一步都可作为决定速率的一步。要考虑这两种极限情况。究竟是增长步骤(2)还是(3)比另一步快得多。在这两种情况之间,动力学实质上更为复杂。现分别简单讨论如下。

1.1 第一种情况——增长步骤(2)决定速率

如果增长步骤(2)比增长步骤(3)慢得多,即氯原子反应缓慢,而烷基自由基反应快,那么,有效地存在于系统中的唯上自由基将是氯原子,因此发生的链终止将是氯原子的化合(步骤(4))占优势。由于步骤(2)是决定速率的一步,速率法则如下:

$$\text{速率} = K_2[\text{RH}][\text{Cl}\cdot]$$

假设氯原子的稳定态为:

$$2K_1[\text{Cl}_2] + K_3[\text{R}\cdot][\text{Cl}_2] = K_2[\text{Cl}\cdot][\text{RH}] + 2K_4[\text{Cl}\cdot]^2$$

假设R·自由基的稳定态为:

$$K_2[\text{Cl}\cdot][\text{RH}] = K_3[\text{R}\cdot][\text{Cl}_2]$$

合并两式便得:

$$K_1[Cl_2] = K_4[Cl \cdot]^2$$

这个结果具有普遍性: 即在稳定态条件下, 引发速率通常等于终止速率, 实际上, 对于总自由基来说, 它已达到稳定态条件, 因为式中仅有引发中净的自由基的产生, 和终止中净的自由基的消失。因此氯原子的稳定态浓度是:

$$[Cl \cdot] = \frac{K_1^{\frac{1}{2}}}{K_4^{\frac{1}{2}}} [Cl_2]^{\frac{1}{2}}$$

则最后求得的速率公式如下:

$$\text{速率} = K_2[RH][Cl \cdot]$$

$$\text{速率} = \frac{K_1^{\frac{1}{2}} K_2}{K_4^{\frac{1}{2}}} [RH][Cl_2]^{\frac{1}{2}}$$

1.2 第二种情况——增长步骤(3)决定速率

如果增长步骤(3)比增长步骤(2)慢得多, 则迅速产生烷基自由基, 但么应(3)缓慢, 实质上, 系统中仅存在自由基 R·, 而终止步骤只包括步骤(5)而不是步骤(4)或(6)。考虑 R· 和 Cl· 的稳定态方程, 再一次导致引发速率和终止速率相等。

$$K_1[Cl_2] = K_5[R \cdot]^2$$

$$[R \cdot] = \frac{K_1^{\frac{1}{2}}}{K_5^{\frac{1}{2}}} [Cl_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{速率} = K_3[R \cdot][Cl_2]$$

$$\text{速率} = \frac{K_1^{\frac{1}{2}} K_3}{K_5^{\frac{1}{2}}} [Cl_2]^{\frac{3}{2}}$$

上式出现半级, 取决于引发剂浓度, 这是自由基连锁反应的特征。也可用速率式子的特殊形式来区别两步骤增长步骤中较慢的一步。

2 链反应的另一个动力学特征是动力学链长

链长是连锁反应多少的量度。换句话说, 对每一引发有多少增长反应发生。动力学链长 ν 可被定义为总反应速率与引发速率之比:

$$\nu = \frac{\text{速率(总)}}{\text{速率(引发)}}$$

在此情况下, 影响反应速率的三个因子是: 碰撞频率, 能量因子, 几率因子。因此, 反应速率表示为三个因子的乘积:

反应速率 = 碰撞频率 × 能量因子 × 几率因子 (取向因子)。

2.1 碰撞频率取决于(a)浓度或压力; (b)粒子多大; (c)粒子运动多快, 这取决于它们的重量和温度。

2.2 几率因子取决于粒子的几何形状和所发生的反应种类。对非常类似的反应来说, 它的变动不大。

2.3 决定反应速率的最重要的因子是能量因子: 具有足够能量的碰撞分数。这个因子取决于温度——这是我们可以控制的——和各反应所特有的活化能。

因此, 活化能与具有此能量的碰撞分数之间的精确关系, 可得到速率方程:

$$\text{速率} = PZ e^{-E_{\text{活化}}/RT}$$

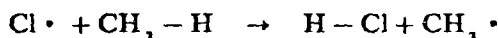
P 代表几率因子, Z 代表碰撞频率。

这个指数关系式很重要, 它表明 $E_{\text{活化}}$ 的微小差别对具有足够能量的碰撞分数有很大影响, 因此对反应速率也有巨大影响。

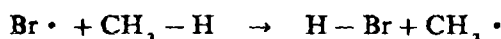
温度的微小变化, 通过这个指数关系也会使反应速率发生很大变化。例如, 自 250℃ 升至 300℃, 绝对温度只增加 10%, 若 $E_{\text{活化}} = 5$ 千卡, 速率将增长 50%; 若 $E_{\text{活化}} = 10$ 千卡, 速率将增至 2 倍。说明 $E_{\text{活化}}$ 愈大, 由一定温度变化所产生的影响也愈大; 它遵循 $e^{-E_{\text{活化}}/RT}$ 关系。

为了加速某一反应, 可以升高温度或增加反应物的浓度, 或者可以降低 $E_{\text{活化}}$ 。

作为例子, 比较一下氯原子和溴原子对甲烷的反应活性; 就是说, 比较两个反应在同样条件下的反应速率。



$$\Delta H = +1 \text{ 千卡}, \quad E_{\text{活化}} = 4 \text{ 千卡}$$



$$\Delta H = +16 \text{ 千卡}, \quad E_{\text{活化}} = 18 \text{ 千卡}$$

一般认为, 在相同的温度和浓度下, 两个非常类似的反应的碰撞频率差别很小 (只有百分之几的差异)。因此, 反应活性有较大差异的原因不是由碰撞频率的不同而引起的。

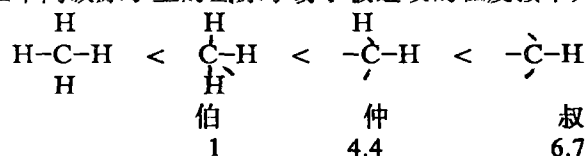
对几率因子来说, 不论是氯原子或溴原子, 与甲烷的每八次碰撞中大约有一次是具有能使反应发生的适当取向的。一般说来, 考虑非常类似的反应时, 可以假定几率因子的不同不大会使反应活性有较大的差异。

剩下要考虑的是能量因子, 温度一定, 具有反应所需量的碰撞分数取决于 $E_{\text{活化}}$ 。在上述例子中, 对于氯的反应, $E_{\text{活化}}$ 是 4 千卡, 对于溴的反应 $E_{\text{活化}}$ 是 18 千卡。这样, $E_{\text{活化}}$ 间的这样大的差别会引起能量因子的巨大差别, 因而使反应速率有巨大差别。在 275℃,

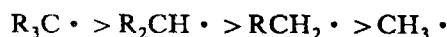
与氯原子每发生一千次碰撞,有 250,000 次是具有足够能量的,而对溴原子来说只有一次。于是,仅仅由于 $E_{\text{活化}}$ 的差别,氯原子对甲烷的反应活性就比溴大 250,000 倍。必须注意,只有当相比较的反应是如此类似以致碰撞频率之间和几率因子之间的差异无足轻重时,才可以这样做。

3 烷烃上含有较少氢原子上的碳原子易受进攻

座落在不同碳原子上的氢原子易于被进攻的程度按下列顺序增加:

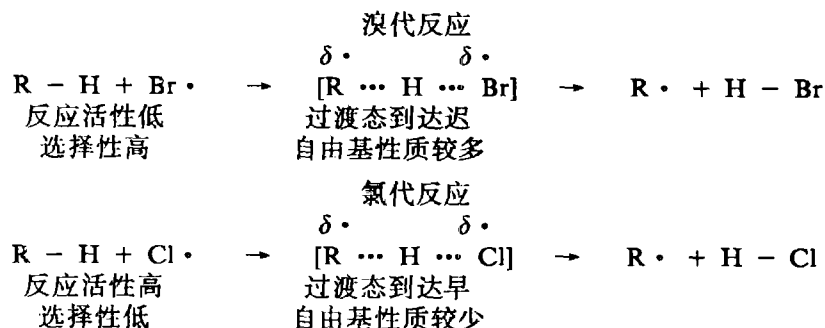


这说明叔碳原子最易受进攻,伯碳原子最不易受进攻。同时也表明此顺序是按照 C-H 键强度的降低而增加,也按照生成自由基的稳定性的增加而增加。关于简单烷基自由的相对稳定性是遵照下列顺序的:



此系列反映了在它们的烷烃前身中 C-H 键在均裂中的难易,而更为显著的是反映了在系列从左向右时,随着超共轭效应或其它原因而降低稳定性。当系列从左向右时,从 SP^3 杂化的前身到主要是 SP^2 杂化的自由基所解除的张力(当 R 相当大时)也是随着降低的。上述所引的数据是指 25℃ 时由 $\text{Cl}\cdot$ 对 H 攫取的相对速率。从相对速率的数据来看,反映伯、仲、叔位上被 $\text{Cl}\cdot$ 进攻的相对活性是不同的。卤原子攫取氢的活性是 $\text{F}\cdot > \text{Cl}\cdot > \text{Br}\cdot$ 。而且,卤原子攫取氢的活性越小,攫氢反应中卤原子的选择性越好。选择性: $\text{Br}\cdot > \text{Cl}\cdot > \text{F}\cdot$ 。

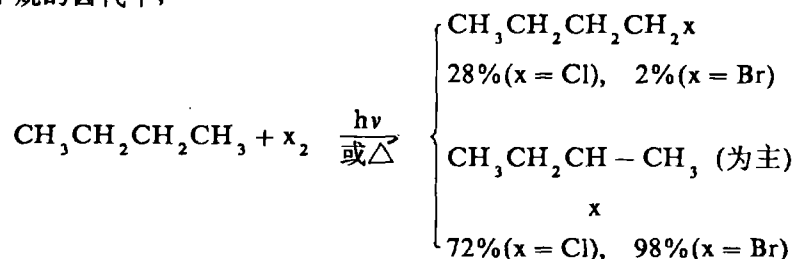
为了说明这个关系,在由较不活泼的溴原子所发起的进攻中,过渡态是在反应进程的后期才到达的,即在烷基已经发展到具有显著的自由基特性以后,而高度活泼的氯原子进攻时,过渡态到达较早,当烷基具有很少的自由基性质时就到达了。



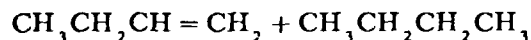
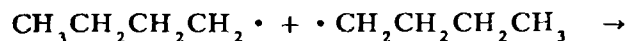
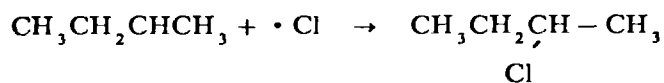
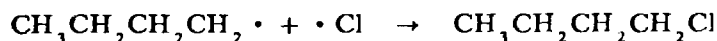
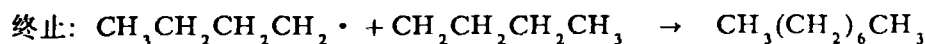
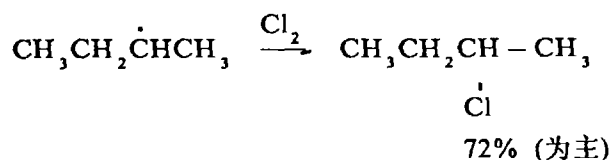
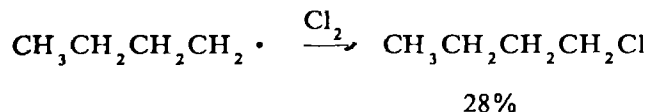
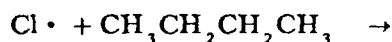
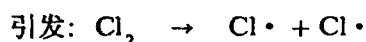
所谓选择性,这里指的是形成各类自由基的速率的差别;说较稳定的自由基形成得较快,这是因为稳定该自由基的因素——单电子的离域现象,也能稳定过渡态中的早期自由基。若过渡态中的自由基性质发展越充分,则稳定过渡态的离域作用越是有效。

自由基的选择还取决于所生成的新键的能量, 这个键的离解能越大, 这个自由基进攻的选择性就越小。

如在丁烷的卤代中,



这是因为 $-\text{CH}_3$ 的键离解能较大 ($98\text{KCal} \cdot \text{mol}^{-1}$), $>\text{CH}_2$ 的键离解能较小 ($95\text{KCal} \cdot \text{mol}^{-1}$)。加上 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ 较不稳定, 而 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ 较稳定的缘故。反应历程如下:



从这个例子可以看出, 溴的选择性所以较氯为好, 关键在于 $-\text{CH}_3$ 的键离解能大于 $>\text{CH}_2$ 的键离解能的原因。

因此得出结论为: 卤原子的活泼性越小, 它攫取氢的反应中的选择性越好。

有关卤素攫取氢原子的相对活性见下表:

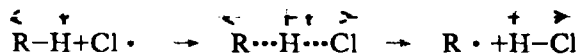
有关卤素攫取氢原子的相对活性见下表

攫取氢的位置	光氟化 27℃	热氯化 30℃	光氯化 27℃	光溴化 127℃
伯位 (1°)	1.0	1.0	1.0	1.0
仲位 (2°)	1.2	3.0	3.9	8.2
叔位 (3°)	1.4	4.5	5.1	1600

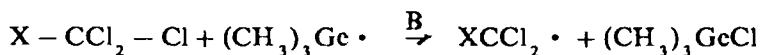
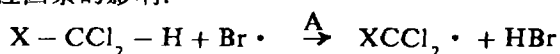
4 另一个影响反应速率的因素是极性效应

极性效应可归结为是分子中偶极与自由基转移过程中生成的新偶极之间的相互作用。

因此, 如果有一个分子 R-H, 其中 R 是吸电子基团, 其偶极矩为 $\overset{\cdot}{\text{R}}-\overset{+}{\text{H}}$, 与极性分子 $\overset{+}{\text{H}}-\overset{-}{\text{Cl}}$ 的偶极矩相么, 这就使过渡态的能量升高, 因而使反应速率减慢。



在比较亲电自由基 Br· 的攫取反应和亲核自由基 (CH₃)₃Gc· 的攫取卤反应中, 取代基(X)的极性因素的影响:



Br· 是亲电自由基, 吸电子基 X 使 H 上的电子云密度降低, 因此反应 A 被钝化, 相对反应速率减小。

相反, (CH₃)₃Gc· 是亲核自由基, 吸电子取代基 X 的吸电子能力越强, Cl 上的电子云密度就越低, 反应 B 就被越活化, 相对反应速率就越大。

X	相对反应速率	
	A	B
H	1	1
F	0.04	9.1

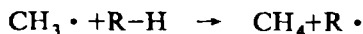
最后, 总结一下自由基转移反应与反应速率之间的关系的几条规律:

自由基转移反应依赖于两个因素:

- 1、断裂或生成过程中有关键的强度。
- 2、在反应过渡态时可能出现的极性因素。

下面分点叙述:

(1) 如果在反应过渡中, 极性因素不起重要作用 (极性因素很小或不存在), 也就是说, 进攻自由基不具强烈的亲电性或亲核性的话, 反应速率 (原子转移的相对速率) 将主要取决于被打断的强度。键越强, 反应速率就越慢。

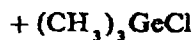


CH₃· 基本上是中性的自由基, 所以它在反应中不出现很大的极性效应, 当 R-H=CH₄, C₂H₆, C₃H₈ 时, 攫取反应活化能与 R-H 键的解离能间符合这样一个简单的线性关系式:

$$E_{\text{活化}}=0.5D(\text{R}-\text{H})+\text{常数}$$

此关系式称为 Evans-polanyi 方程。此式仅当反应的极性因素不起重要作用时才能成立。

(2) 在极性因素不起重要作用的反应中, 不同自由基(X)的相对选择取决于生成的



当X = H或F时, 反应速率之比为:

$$\text{反应A: } K_A^F / K_A^H = 0.04$$

$$\text{反应B: } K_B^F / K_B^H = 9.1$$

反应速率之比的数值相差如此之大, 就是因为极性因素起了重要作用。换言之, 就是具有强烈吸电子性的取代基F, 使反应A的速率显著减慢, 然而却加快了反应B的速率。

参 考 文 献

- (1) [美]J.密尔顿哈里斯, 卡尔C. 万德塞著. 有机反应机理的基本原理
- (2) 穆光照编. 自由基化学
- (3) R.T.Morrison, R.N.Boyd. Organic Chemistry
- (4) [英]P.赛克斯著. 有机化学反应机理指南
- (5) Coates,D.A., Tedder,J.M., idid, (1973)
- (6) Coates,D.A., Tedder,J.M., J.Chem.Soc., Perkin II, 725(1978)

The Study of Dynamics on S_H2 Reaction

Wu Dagong

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: This paper has studied hydrogen substitution of even-breaking type both molecules in free-radicals (S_H2 Reaction), and discussed several effective factors of the reaction on dynamics.

Keywords: grab, even-breaking type, linkage reaction, free-radical