

文章编号:1007-649X(2000)03-0044-04

能量最低原理在有机合成反应中的应用研究

章亚东¹, 高晓蕾¹, 李 雯¹, 王自健¹, 吴和平²

(1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南省正阳县第一高级中学, 河南 正阳 463600)

摘 要: 阐述了能量最低原理及其热力学、动力学意义, 研究了能量最低原理在有机化学反应中判断反应取向及反应历程等方面的应用, 并解释了有机反应基本原则, 如 Markovnikov 规则的实质、溶剂效应对反应速率的影响、有机物中碳原子形成 sp^3 、 sp^2 和 sp 等类型轨道的必然性等。

关键词: 能量最低原理; 有机化学反应; 应用

中图分类号: O 621.12 **文献标识码:** A

有机化合物性质与其结构密切相关, 结构不同, 分子内原子间的相互影响也不同, 于是就有种类繁多、特点不同的有机反应。这些反应不仅表现在含有不同官能团的物质有不同类型的反应, 就是同一化合物与同一试剂进行反应, 也会因反应条件的差异而得到不同的反应结果。为了深化对有机反应及其规律的认识, 本文对能量最低原理及其热力学、动力学意义, 以及在有机合成反应中判断反应取向等方面的应用进行了研究。

1 能量最低原理及其意义

根据能量最低原理^[1]: 能量高的反应物质总是趋向于转化为能量低的产物, 在达到动态平衡时, 反应的主产物应是能量最低的物质, 而有机反应总是趋向于沿着吸收最低活化能, 历经能量最低的中间态的途径进行, 即此种途径的反应有最快的反应速率。前一种反应趋向, 不考虑反应的具体历程, 仅从反应物和产物上预测反应自发进行的可能性及限度, 这是一种宏观的、静止的热力学观点。后一种反应趋向, 针对反应的具体过程, 给出了反应进行难易的能量依据, 预示了反应速率的快慢, 因此是一种微观的、动态的动力学观点。由此, 若能全面给出有关数据, 运用能量最低原理去分析, 势必能对有机反应进行的取向、限度、快慢等问题作出理性的判断和解释。然而遗憾的是, 在基础有机化学中, 不可能详尽罗列各个反应的热力学和动力学数据。尽管如此, 仍可通过对物质

结构的分析, 定性地比较一些有机物的稳定性。

1.1 能量最低原理的热力学意义

由热力学第二定律知, 在恒温恒压下, 对于给定的反应始态和终态, 反应的自由能变化 ΔG 与反应的焓变 ΔH 、熵变 ΔS 及绝对温度有如下关系

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

欲使反应自发进行, 必须使 $\Delta G < 0$ 。由于许多反应熵变较小, 可以忽略(即 $\Delta S \approx 0$), 根据式(1), 得 $\Delta G < 0$, 亦即 $\Delta H < 0$, 所以许多放热反应能自发进行, 因为 $\Delta H = \sum H_{\text{产物}} - \sum H_{\text{反应物}} < 0$, 放热反应的产物比反应物稳定。同样地, 由于 $\Delta G = \sum G_{\text{产物}} - \sum G_{\text{反应物}} < 0$, 产物的热力学稳定性比反应物大。所以, 在不考虑熵变影响的情况下, 热化学稳定性与热力学稳定性有一致性, 即热化学稳定性高的, 其热力学稳定性亦高。

需要说明的是 $\Delta G < 0$ 只是反应可自发进行的必要条件, 但不是充分条件, 还要运用能量最低原理分析反应是否具备动力学的可能性。

1.2 能量最低原理的动力学意义

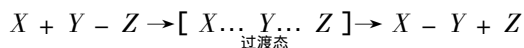
反应的碰撞理论认为^[3]: 为了进行反应, 分子、离子或自由基必须相互碰撞, 除了碰撞的方法外, 它们还必须具有足以引起反应的能量即活化能, 才能进行反应。显然, 对于两个可比较的反应而言, 活化能较低的反应必然较易进行。反应动力学的过渡态理论认为^[4], 当反应物的活化分子相互碰撞时, 首先要形成一个比始态和终态位能都要高的活化络合物即过渡态, 然后过渡态分解为

收稿日期: 1999-12-27; 修订日期: 2000-04-10

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(994032800)

作者简介: 章亚东(1965-), 男, 河南省正阳县人, 郑州工业大学副教授, 博士研究生, 主要从事精细化工方面的研究。

中间体或产物.因此,对于两个结构相似而可以相互比较的物质,在同一类反应中,过渡态愈易形成者,相应地其活化能必定愈低,该过渡状态也愈稳定,其浓度也愈大,因而也就愈易分解为中间体或产物,该步反应速率也就愈快.以基元反应 $X + Y - Z \rightarrow X - Y + Z$ 为例:



过渡态是一种假想的、实际上并不能观测到的一种能量状态,它与客观存在的活性中间体或产物不同,其能量不仅高于中间体或产物,也高于反应物.其反应途径是从反应物到产物之间活化能要求最低的路线,由于反应过程的连续性,中间没有间断点,即过渡态分解,有两个可能,要么按正反应生成产物,要么按逆反应生成反应物,而不可能生成其他的中间产物.所以,按照过渡态理论的这一假定,便可得出如下结论:如果一个反应可能生成几种不同产物时,每一产物一定是从不同的过渡态分解演变而来,在一定的反应条件下,反应的主产物必是来自较稳定的、活化能最低的过渡态,因此可以说,一个有机反应启动后,反应主要是沿着最低能量障碍的途径进行.

由于过渡态不能观测,其几何图形是靠推测而得到的.Hammond指出,在任何一个反应步骤中,过渡态的几何图形与自由能更接近的那一边物质相类似,即正反应的过渡态结构类似反应物,而逆反应的过渡态结构产物则类似产物(实际上都类似于 $X + Y - Z$).因此,活性中间体总是出现在两个过渡态之间的能量低谷并与过渡态的能量相近,很多过渡态的几何图形往往更接近中间体.由于活性中间体的稳定性相对较高,有较长的寿命,结构可以推测,相应的过渡态的结构和能量也可定性地推知.所以,如果能够比较两个反应决速步骤中的活性中间体的稳定性,那么中间体愈稳定,则说明该反应所需活化能愈低,按能量最低原理,该反应的速度相对愈快,反应愈易进行.

2 能量最低原理在判断反应取向中的应用

对于一有机物,在给定的试剂及反应条件下,能否发生反应生成预期的产物,反应程度如何,速率怎样,会有什么副产物,如何提高产率,等等,这一直是人们研究有机反应最感兴趣亦是最难以回答的问题.建立在热力学第二定律及过渡态理论基础上的能量最低原理,由于其基础深广、坚实,因此在研究相处理有机反应的取向问题方面

准确、可靠,被广泛地运用于有机反应机理的设计、研究和理论解释等方面.

2.1 甲烷光氯化反应历程的理论解释

问题1:甲烷光氯化反应引发阶段,为什么在光照下先断开 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键而不是 CH_3-H 键?

解:由于 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键的离解能最低,仅 $242.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而 CH_3-H 键的离解能高达 $434.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,离解前者所需活化能最低,因此首先被引发产生自由基的是 Cl_2 而不是 CH_4 .由此亦可推断到其他卤素 $\text{F}-\text{F}$, $\text{Br}-\text{Br}$ 和 $\text{I}-\text{I}$ 键,因它们的离解能很低,甚至低于 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键,可见甲烷卤化反应首先引发出自由基的都是卤素.

问题2:在键增长第一步,为什么过程首先是 $\text{Cl} \cdot + \text{CH}_3-\text{H} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3 \cdot$,而不是 $\text{Cl} \cdot + \text{CH}_3-\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H} \cdot$?

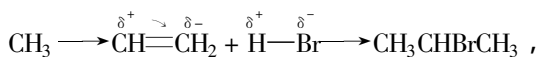
解:这是因为虽然两过程的共同点都是需断裂 $\text{C}-\text{H}$ 键,吸热为 $426.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.但不同的是生成 HCl 要放热 $430.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,故总的热效应是放热 $4.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.而生成 CH_3Cl 则只放热 $338.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,总的热效应是吸热 $87.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.显然,生成 $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H} \cdot$ 至少要吸取高于 $87.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热量,其活化能远大于生成 HCl 所需的活化能.因此,生成 $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H} \cdot$ 是能量最低原理所不允许的.

问题3:在键增长第二步,为何是 $\text{CH}_3 \cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl} \cdot$,而不是 $\text{CH}_3 \cdot$ 与其他物质反应?

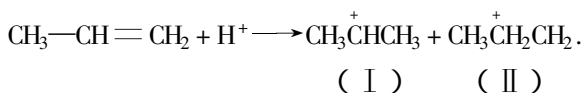
解:反应体系中未反应的 CH_4 , Cl_2 及上步反应生成的 HCl , $\text{CH}_3 \cdot$ 等,首先 $\text{CH}_3 \cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3 \cdot$,宏观上无变化,而 $\text{CH}_3 \cdot + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl} \cdot + \text{CH}_4$ 是上一步反应的逆反应,因正反应是放热,故逆反应必为吸热,可能性甚微.至于 $\text{CH}_3 \cdot + \text{CH}_3 \cdot \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$,则属于链终止的反应,链增长过程的特征是自由基数目不变,当反应处于该阶段时, $\text{CH}_3 \cdot$ 量还很少,相互碰撞的机率很小,不能成为第二阶段的主反应.同样地, $\text{CH}_3 \cdot + \text{Cl} \cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$ 反应虽也不能排除,但亦不是该阶段的主流.

2.2 不对称烯烃亲电加成反应的实质与取向

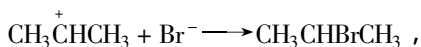
烯烃的亲电加成反应,特别是不对称烯烃与 HX 的加成,卤化氢中的氢总是加到不对称烯烃的含氢较多的碳原子上,即反应取向遵守 Markovnikov 规则.然而经常发现有许多反应结果并非如此,这是为什么呢?这个问题表面上看是探讨 Markovnikov 规则的适用范围,而实质上是探究烯烃加成反应的取向.



这是典型的亲电加成反应,亲电试剂是 HBr ,因 $\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^-$,活性很高的 H^+ 先进攻丙烯分子中电子云密度较多的双键引起反应,得到上述产物。 H^+ 加到含氢较多的 C1 上,有两种解释:一种是分析 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 分子中原子或基团间的电子效应, $-\text{CH}_3$ 对双键具有 $+I$ 效应和 $\sigma-\pi$ 超共轭效应,使 C1 比 C2 的电子密度略高,故 C1 更易结合质子。这种解释不考虑具体反应过程,只考虑静电引力大小。另一种从反应历程分析,反应第一步,可能生成两种碳正离子活性中间体。

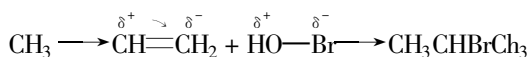
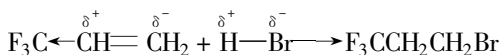


显然 (I) 为仲碳正离子 (II) 为伯碳正离子 (I) 比 (II) 的热力学稳定性高,据能量最低原理,反应趋向于沿着活化能量最低 (也即中间体能量最低) 的途径进行。所以活性中间体 (I) 必然是主要的中间产物。反应第二步是 (I) 与 Br^- 结合为产物,显然主产物完全符合 Markovnikov 规则。



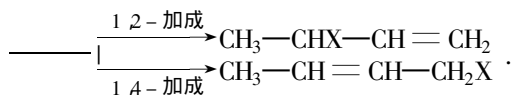
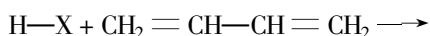
第二种解释涉及反应的具体过程,属于动力学的微观分析。

由此可见,不对称烯烃亲电加成反应的实质在于:亲电试剂 (包括 HX , HOX , X_2 等等) 加到双键的哪个碳上,取决于该碳原子上电子云密度更高,取决于可能生成的活性中间体碳原子正离子哪一个更稳定。至于“氢总是加到含氢较多的双键碳上”的提法只是这一加成实质的表象或一种常见的结果。由此不难解释下列两个反应。



2.3 反应条件对 1,3-丁二烯亲电加成反应产物的影响

1,3-丁二烯与 HX 等亲电试剂加成时,有 1,2-和 1,4-两种加成产物。实验证实:较低温度、极性较弱的试剂与溶剂或较短的反应时间都对 1,2-加成有利;反之,高温、极性强的试剂与溶剂或长期充分的反应时间都可得到产率较高的 1,4-产物。反应历程为:



由实验结果可知^[1],一方面,两种加成产物能量均低于反应物,反应是热力学允许的,产物的最终比例取决于热力学平衡。由于 1,4-加成产物 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{X}$ 中 $\sigma-\pi$ 超共轭效应比 1,2-加成产物 $\text{CH}_3\text{CHXCH}=\text{CH}_2$ 电子离域趋势更大,混乱程度更高,熵增更大,因而热力学稳定性更高,故若反应受热力学控制,达到平衡时 1,4-加成产物所占比例高于 1,2-加成产物。另一方面,两步反应,每步的活化能都不容忽视,特别是第二步, X^- 与碳正离子结合时,由于 1,2-加成产物是由能量较低的 $\text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 与 X^- 形成过渡态。因此,若整个反应受动力学控制的话,1,2-加成所需活化能相对较低,反应速率最快的必是 1,2-加成,即 1,2-加成产物为主产物。

那么反应在何种情况下受热力学控制,何种情况下受动力学控制呢?

在温度相对较高的情况下,反应物分子动能较大,活化能已不是反应的主要障碍,此时加成产物的比例取决于化学平衡常数。因 $\text{CH}_3\text{CHXCH}=\text{CH}_2$ 能量更接近于 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$,逆反应速率势必较快,而 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ 能量远低于 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$,逆反应不易,故达平衡时,产物 1,4-加成产物较多,1,2-加成产物较少,反之亦然。

此外,在反应初期,活化能的影响较大,特别是第二步反应,由于生成 1,2-加成产物所需活化能较低,故反应生成 1,2-加成产物较快。若在短期内停止反应,所得 1,2-加成产物之比例高,此阶段受动力学控制。若反应时间延长,使正、逆反应充分达成平衡后,由于 1,4-加成产物能量低,比 1,2-加成产物更难逆向反应,因此此时 1,4-加成产物比例较高,反应受热力学控制。

而溶剂或试剂的极性的影响,主要是反应第一步,如试剂极性较强,容易进攻 π 键而起反应;如果溶剂极性较强,则有助于试剂分子极化,异裂,从而易于引起反应。亦即在此种情况下,反应的动力学控制已变成热力学控制,故最终产物以 1,4-加成为主。

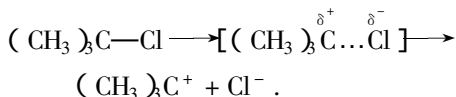
2.4 碳原子杂化后成键的必要性和可能性

C 原子序数为 6,外层电子构型 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。基态 C 若以两个能量较高的 $2p$ 单电子成键,只能形成两个键,即便加上 $2s$ 一对电子可以生成配位

键,总共也只能生成3个键,而若 $2s$ 激发至 $2p$ 轨道并发生杂化,则有能量相同的4个单电子,便可形成4个键,而电子配对后,两个自旋相反、磁矩相反的单原子之间的排斥力被相反磁矩的吸引而减到了最小,故生成共价键能释放能量,使体系能量降至最低,成键愈多,能量降低愈多,体系愈稳定。为了增大成键能力,杂化是必要的,其实质是受热力学第二定律支配的。另一方面,由于 $2s$ 和 $2p$ 轨道能量接近,杂化也存在着可能性。杂化前电子的激发固然要消耗能量,然而成键后释放的能量更多,足以补偿激发前所需的能量。此外,杂化的过程,混乱度增加,是熵增过程,有利于体系自由能降低。

2.5 溶剂化效应对亲核取代反应的影响

卤烷在进行亲核取代反应时,两种历程 S_N1 , S_N2 常相竞争而并存,为控制反应的取向,常采用溶剂的极性来提高反应速率和选择性。例如,叔丁基氯在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水中分解(S_N1)速率要比在乙醇中快 3×10^5 倍,这是因为在 S_N1 反应中,叔丁基氯的 $C-Cl$ 键受溶剂水极性大影响, $C-Cl$ 键拉长,易形成如下过渡态:



上述过程前后, $C-Cl$ 键上 C , Cl 两原子经历了正、负部分电荷逐渐增大直至集中而成为正、负离子的过程。显然,该过程是整个反应的决速步骤。根据能量最低原理,欲使此 S_N1 反应速率增加,必须设法降低过渡态的能量使其得以稳定。为此,要利用此过渡态在形成时极性增大,能量增

高,急需溶剂将其溶剂化而降低能量的特点,选取极性强的溶剂已加强溶剂化的作用力。表面上看来溶剂化效应强的极性溶剂会降低亲核试剂的活性,但对于 S_N1 反应来说,反应的决速步骤是碳正离子的生成过程,而与亲核试剂无关,更何况溶剂极性增大后有利于强极性溶剂过渡态的稳定,因此,极性溶剂将对反应速率有大的促进作用。

3 结束语

有机反应虽然种类繁多、复杂多变,但每一步骤都伴随着能量的改变,都必须遵守关于能量变化的基本规律。因此能量最低原理也就成为决定化学反应方向必须遵守的能量条件。许多具有实验基础的反应规律,一旦经过能量分析,便可使我们对反应的认识深化而提高到理论高度,进而为我们解决诸如提高产率和速率等问题奠定基础。对于教学来说,只要让学生掌握、领会能量最低原理的实质,通过分析结构和历程,必能更好地掌握很多“活”的有机反应知识,避免被动性,激发出更大的学习热情和兴趣。

参考文献:

- [1] 徐寿昌. 有机化学[M]. 北京:人民教育出版社, 1982.
- [2] 天津大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 第3版. 北京:高等教育出版社, 1993.
- [3] 王积涛. 高等有机化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1980.
- [4] 史密斯 J M H C, 范奈斯. 化工热力学导论[M]. 第3版. 苏光, 江礼科, 王建华, 译. 北京:化学工业出版社, 1982.

The Lowest Energy Principle and Its Applications in Organic Chemistry Reaction

ZHANG Ya-dong¹, GAO Xiao-lei¹, LI Wen¹, WANG Zi-jian¹, WU He-ping²

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Zhengyang 1st Senior Middle School, Zhengyang 463600, China)

Abstract In this paper, the lowest energy principle and its thermodynamics and kinetics significance have been set forth. According to the lowest energy principle, judgement reaction direction and mechanism on organic chemistry reaction have been investigated. In addition, basic principles of organic reactions, such as the essence of Markovnikov rule, effects of solvent effect on S_N1 or S_N2 reaction rate, and necessity of carbon atom possessing sp^3 , sp^2 and sp orbitals in organic compounds, and so on, have also been explained. As a result, the lowest energy principle plays an important role in the studying and learning of organic chemistry and so on.

Key words 能量最低原理; 有机化学反应; 应用