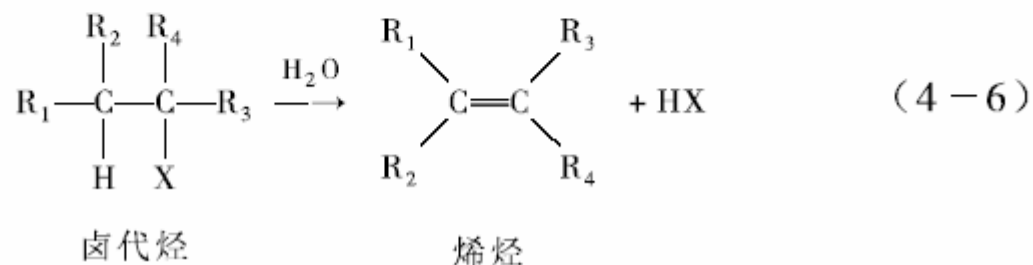
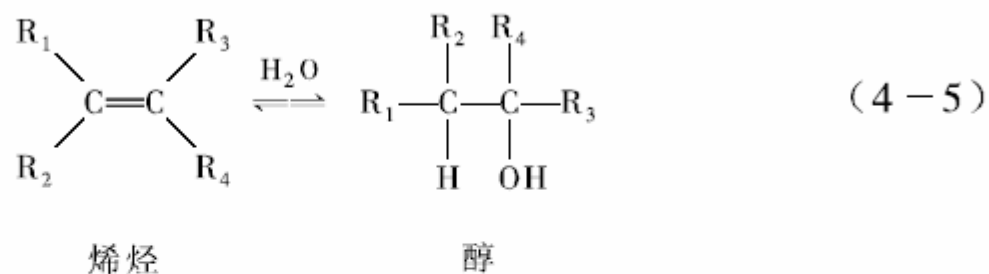
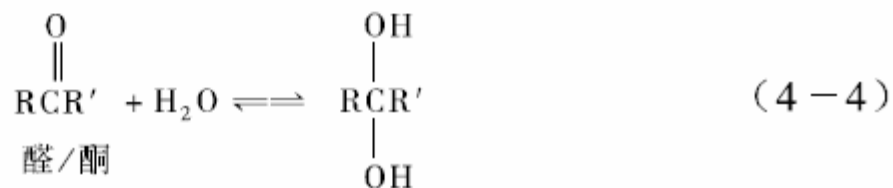
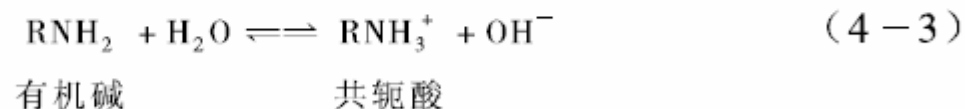
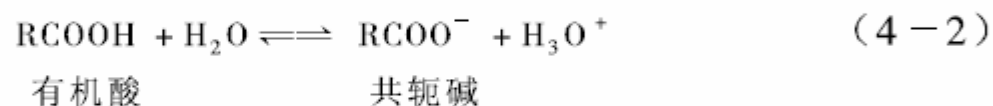


第四章 水解反应

定义：水解反应是指水体中的亲核基团（水或OH⁻）分子RX中的亲电基团（C、P等原子），并取代一个离去基团X。该类反应可以表达为：

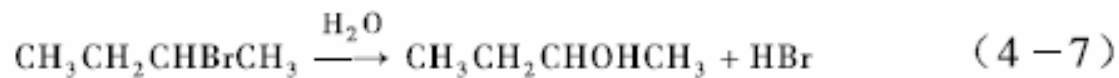


本章所讨论的水解反应与以下列举的几种反应不同,例如酸或碱与水的反应[式(4-2),式(4-3)],醛或酮的水化[式(4-4)],不饱和双键与水的加成反应[式(4-5)]、水溶液中发生的消去反应[式(4-6)]等,这些反应不属于此处讨论的范围。

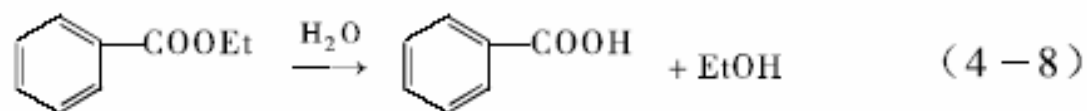


水解反应的环境意义

水解反应与有机化合物在环境中的持久性密切相关，是影响有机物在环境中归宿的重要判据之一，也是评价有机物在水体中残留特性的重要指标。在水溶液环境体系中，水解是有机物与水之间最重要的反应。



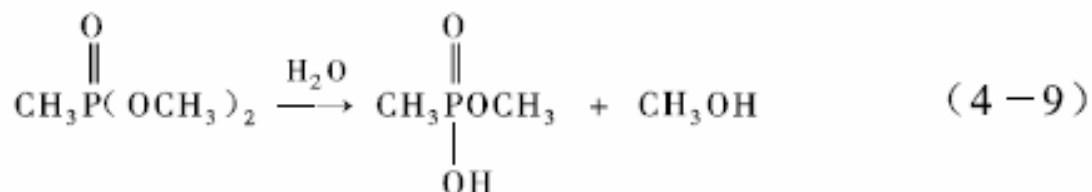
2-溴丁烷



苯甲酸酯

苯甲酸

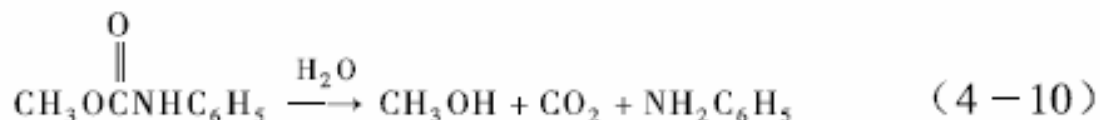
醇



磷酸双酯

磷酸单酯

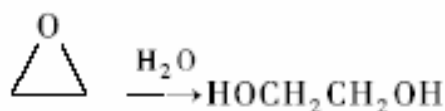
醇



氨基甲酸酯

醇

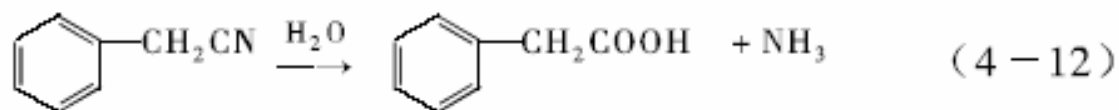
苯胺



环氧乙烷

乙二醇

(4-11)



苯乙腈

苯乙酸

环境中可能的水解反应与产物

难水解的有机官能团

表 4-1 难水解的有机官能团类型

烷烃	芳烃硝基化合物
烯烃	芳胺
炔	醇
苯/联苯	酚
多环芳烃	乙二醇
杂环多环芳烃	醚
卤代芳烃	醛
狄氏剂	酮
卤代烃农药	羧酸
	磺酸

易水解的有机官能团

注：本表引自 Lyman 等,1982。

表 4-2 易于水解的有机官能团类型

卤代烃	腈
酰胺	磷酸酯
胺	麟酸酯
氨基甲酰酯	磺酸酯
羧酸酯	硫酸酯
环氧化物	

注：本表引自 Lyman 等,1982。

水解半衰期

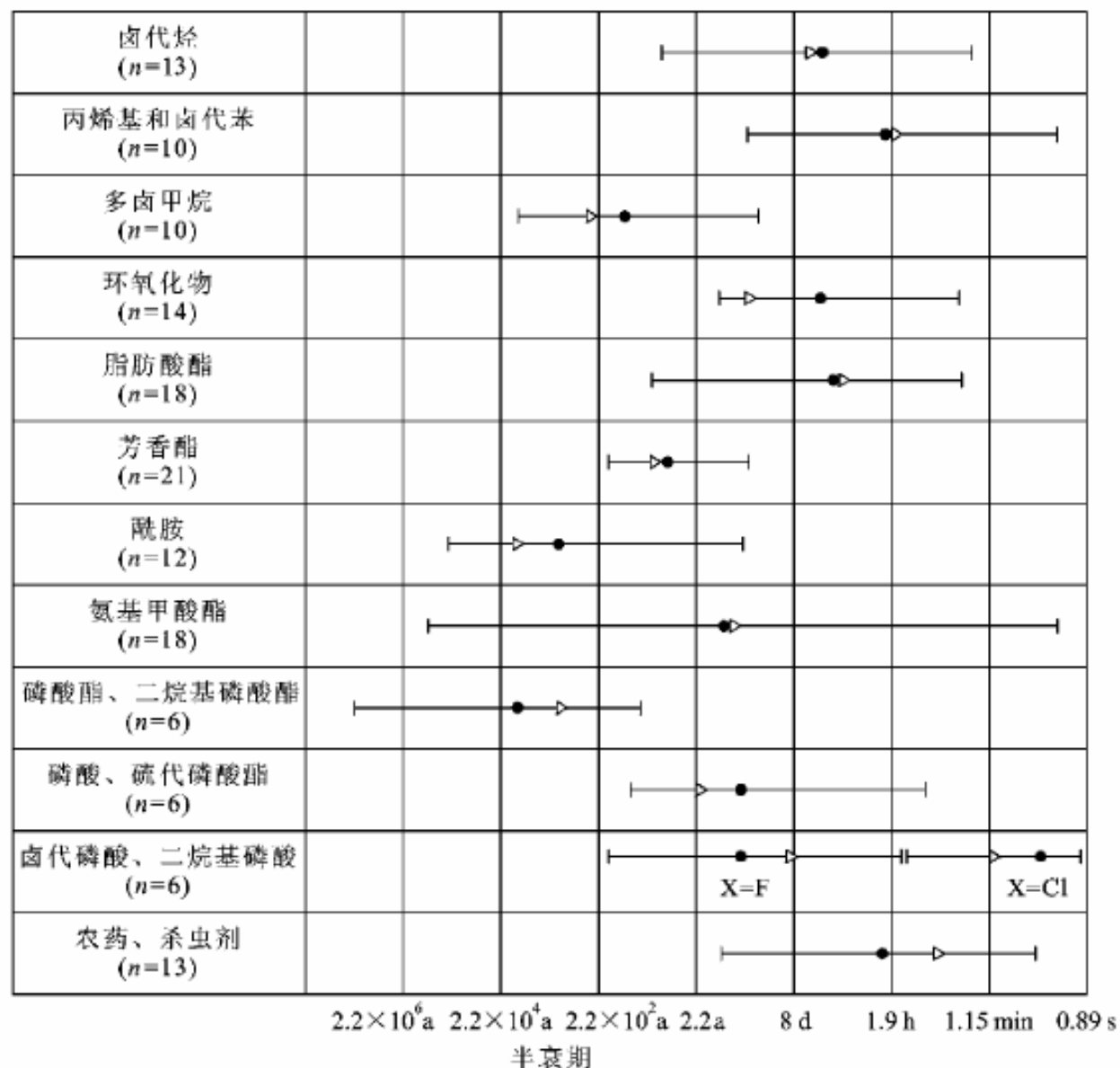


图 4-1 不同类型有机化合物在 pH = 7 和 25 °C 水中的水解半衰期范围

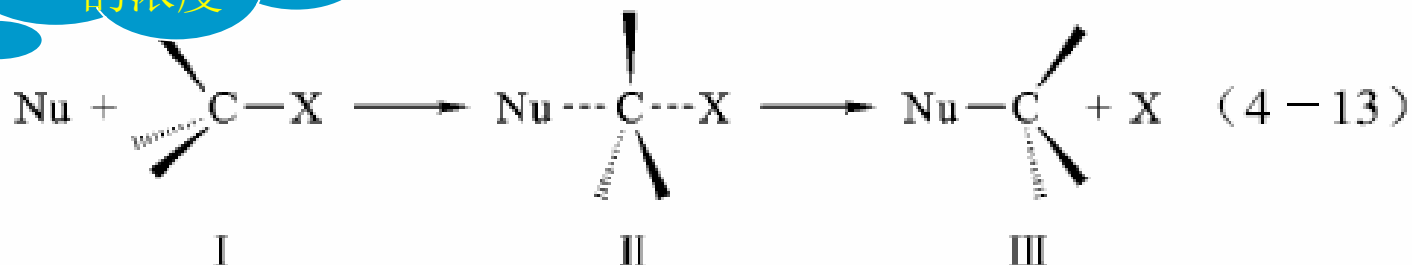
● 平均; △ 中等; n 化合物数目

(引自 Mabey 和 Mill, 1978)

水解机理与特性

前面已提到,有机化合物水解时,主要是亲核试剂(水或 OH^-)与分子中的亲电基团发生反应,并取代一个离去基团。通常亲核取代反应在动力学上有两种重要的反应机理,其一是 $\text{S}_{\text{N}}2$,即亲核试剂经过一步取代另一与碳相连的亲核基团 X,进攻基团在被取代的基团相反的方向与碳原子相连接,其示意图如下:

S_N2 反应速率取
决于亲核试剂
的浓度



式(4-13)中 II 为过渡态,中心碳原子上连接有 5 个原子或基团,其中只有 3 个原子或基团与中心原子以共价键相连,此类反应机理称为双分子取代机理或一步反应机理,亦可称为 Walden 转化机理。 S_N2 的反应速率取决于亲核试剂的浓度和性质,同时从机理示意图可以分析,对于具有光学活性的反应物,它的产物构型将发生镜像翻转。该机理通常要求有机物 RX 中 R 体系的位阻较小,其正碳离子稳定性较差(如甲基正离子),同时 X 为较弱的离去基团(如 NH_2- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$)。必须注意溶剂对亲核反应速率的影响比较复杂,有兴趣的读者可以参考相关文献。

S_N1 反应速率与亲核试剂浓度无关

另一种重要的亲核反应机理是 S_N1 ，该机理分为两步：反应物分子首先分裂成碳正离子，然后迅速与亲核试剂发生反应。



与 S_N2 不同， S_N1 反应在动力学上主要体现为反应速率与亲核试剂的浓度无关，同时对于那些具有光学活性的物质其产物为外消旋体。该机理要求 R 体系具有稳定的正碳离子（如特丁基、三苯甲基等），而 X 体系为较好的离去基团（如卤素离子、对甲基苯磺酸离子），另外为了克服离子之间的自然聚集趋向，通常还要求溶剂具有较高的介电常数（如水）。

水解速率

通常在水中测定的有机物的水解是一级反应, RX 的消失速率 $-d[RX]/dt$ 正比于 $[RX]$ 。

$$-d[RX]/dt = k_T [RX] \quad (4-16)$$

式中: k_T 为水解速率常数。

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k_T}$$

水解速率与pH的关系

$$k_T = k_H [H^+] + k_0 + k_{OH} [OH^-] \quad (4-20)$$

Mabey 等扼要地总结了 pH 和水解速率的依赖关系,他们指出,pH-水解速率曲线形状,可能呈现 U 形(实线),或呈现 V 形(虚线),这取决于酸、碱催化水解速率常数与中性水解速率常数的大小(图 4-2)。各线交点对应的 pH 分别为图中标出的 I_{AN} 、 I_{AB} 和 I_{NB} ,它们相应于酸或碱催化过程开始对 k_T 有显著影响时的 pH,由此 3 个数值和以下的 3 个方程式可以计算出 k_H 、 k_0 和 k_{OH} 。

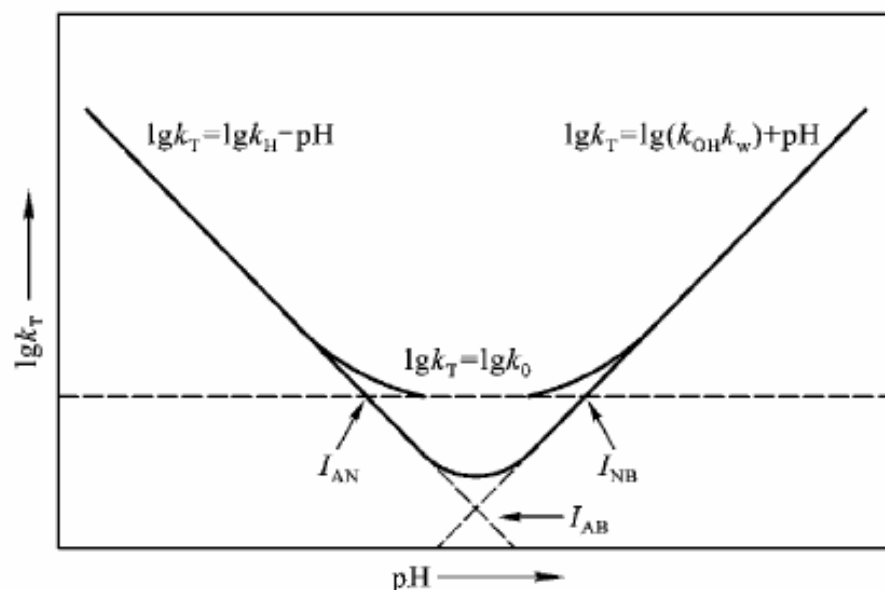


图 4-2 水解速率常数与 pH 的关系

(引自 Mabey 和 Mill, 1978)

$$I_{AN} = -\lg\left(\frac{k_0}{k_H}\right) \quad (4-21)$$

$$I_{NB} = -\lg\left(\frac{k_{OH}k_w}{k_0}\right) \quad (4-22)$$

$$I_{AB} = -\frac{1}{2}\lg\left(\frac{k_{OH}k_w}{k_H}\right) \quad (4-23)$$

如果这些交点落在水环境的 pH(5 ~ 8)之内,这时在预测水解反应速率时,必须考虑酸碱催化的影响。表 4-3 总结了 Mabey 和 Mill 有关多种可水解有机物的数据。

水解速率的影响因素（温度）

1. 温度对水解速率的影响

有机物的水解速率通常是随温度升高而增加，反应速率常数和温度之间的定量关系可用 Arrhenius 公式表示：

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4-24)$$

式中： E_A ——Arrhenius 活化能， $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

R ——气体常数， $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

T ——热力学温度， K ；

A ——指前因子（pre-exponential factor），和反应速率常数有相同的单位。

将式(4-24) $\lg k$ 对 $1/T$ 作图则得到一条直线，其斜率是 $-\frac{E_A}{2.303 R}$ ，

截距等于 $\lg A$ ：

$$\lg k = \lg A - \frac{E_A}{2.303 RT} \quad (4-25)$$

有什么启发？

有机物水解的 E_A 和 ΔH^\ddagger 值通常在 $50 \sim 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而以 $70 \sim 84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间最为普遍, 假定温度在 300 K 附近时 ΔH^\ddagger 或 E_A 值为 $71 \sim 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 可以得出以下一些经验规律:

- (1) 温度每改变 1°C , 引起 k 改变 10% ;
- (2) 温度每改变 10°C , 引起 k 改变 2.5 倍;
- (3) 温度每改变 25°C , 引起 k 改变 10 倍。

这些结果表明, k 随温度的变化的敏感程度相当高, 进一步分析可得到 3 个重要结论:

(1) 在测量 k 的实验中, 温度需要精确地控制, 例如, T 有 0.2°C 的误差, 将导致 k 有 2% 的误差; T 有 1°C 的误差, 将导致 k 有 10% 的误差。

(2) 正如 Mabey 等指出的, k 的 2% 误差将导致 $E_A(\Delta H^\ddagger)$ 的 5% 的误差, 而 k 的 10% 误差将导致 $E_A(\Delta H^\ddagger)$ 的 100% 的误差。将实验室速率数据外推到 25°C 或更高温度以估算环境条件下的 k 值时, $E_A(\Delta H^\ddagger)$ 误差就会增大。例如, $E_A(\Delta H^\ddagger)$ 5% 的误差在从 50°C 外推到 25°C 估算的 k 值时将达 30% 。为慎重起见, 最好将外推所得的速率数据, 只作为数量级的估算。

(3) 每 10°C 的季节性温度变化、昼夜 1°C 的温差变化, 或水生生态系统不同地区间 5°C 温度变化, 其化合物水解速率变化相应为 $10\% \sim 250\%$ ($\Delta H \approx 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 要恰当地给出温度变化对水解速率影响的模型, 其动力学数据比现有的更要精确。

反应介质效应

只要总离子强度 $\leq 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 缓冲组分的盐效应对 k 的影响不会超过 5% ~ 10%, 但对酸或碱催化作用影响显著的反应, 缓冲组分造成的普通酸或碱催化作用也应予以考虑。实际上目前所使用低浓度 ($0.01 \sim 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的缓冲溶液, 这对 RX 的质量分数在 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-9}$ 范围内是适宜的, 但酸、碱组分的浓度仍然远高于环境 pH 范围内 H^+/OH^- 的浓度 ($10^{-5} \sim 10^{-8}$)。除非将实验室数据外推到缓冲溶液浓度为 0 时进行校正, 否则将导致过高的水解速率估算值。另外在天然水体中可能存在痕量金属, 常常导致反应速率高于预期的数值。例如 Meikle 等测定运河水中氯蜚硫磷的水解速率比在磷酸盐缓冲溶液存在下所测得的速率增大 15 倍。

水的双重作用

水作为溶剂影响水解反应的速率和机理可以有多种方式：首先水是一种亲核试剂、作为高介电常数连续介质使反应能在其中进行，同时水亦可作为对有机反应物和产物（离去基团）产生溶剂化效应的试剂。然而许多速率常数都是利用混合溶剂（有机溶剂-水）得到的，其主要目的是使 RX 在水中达到一定的溶解度。常用的溶剂一般含 50% ~ 90% 的极性有机溶剂（如甲醇、乙醇、丙酮），溶剂组成对有机物活性的影响曾有专门评论，但至今理论上还没有很好地解决。Mabey 等发现，尽管速率数据可用 Winstein-Grunwald 相关图从混合溶剂外推到水而得到，但最终的估算结果仍会有很大的误差。科学工作者发现，水中水解速率常数可能是 50% 有机溶剂中的水解速率常数的几十到几百倍。

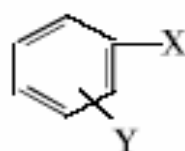
水解速率常数的估算——定量 结构—反应活性相关

研究工作者早已发现,化学反应中的某些现象(如甲苯比苯更容易与硝酸发生硝化反应)表明分子结构与反应活性之间存在着某些关联,将物理学中的电子理论引入到反应中,可把分子中的取代基对于化合物反应活性的影响归纳为两种效应,即诱导效应和共轭效应,以此解释取代基团在反应中的吸电子和推电子的能力大小,但是这些描述都是定性的,往往需要建立分子结构与反应活性之间的定量关系,并为此做了大量的工作,其中最重要也最有影响力的是 Hammett 的研究。

4.3.1 Hammett 方程

1. 简介

Hammett 在研究苯衍生物的反应活性时发现, 苯环的间位或对位取代基团对于苯环侧链反应中心的电子效应, 可以用如下方程定量表示:



$$\lg \frac{k}{k_0} = \sigma \rho \quad (4-51)$$

式中: X——间位或对位取代基团;

Y——与苯环相连的侧链反应中心;

k ——含取代基团 X 的反应速率常数;

k_0 ——无取代基团的反应速率常数;

σ ——取代基常数, 其数值大小由取代基的位置和性质决定;

ρ ——反应常数, 取决于反应类型和反应条件, 与 X 性质无关。

取代基常数与反应常数的意义

Hammett 方程中的反应常数 ρ 是以苯甲酸在 25 °C 时水溶液中的电离为标准, 将此反应的反应常数值规定为 1, 由取代苯甲酸和苯甲酸的电离常数计算取代基团的 σ 值。即:

$$\sigma = \lg \frac{K_{\text{取代苯甲酸}}}{K_{\text{苯甲酸}}} \quad (4-52)$$

从有关化学知识可以分析, 吸电子基团 σ 为正, 而给电子基团的 σ 值为负, 所以 σ 值可以定性地比较各种基团的得电子能力和给电子能力的大小, 注意此处的得电子能力和给电子能力是共轭效应和诱导效应的

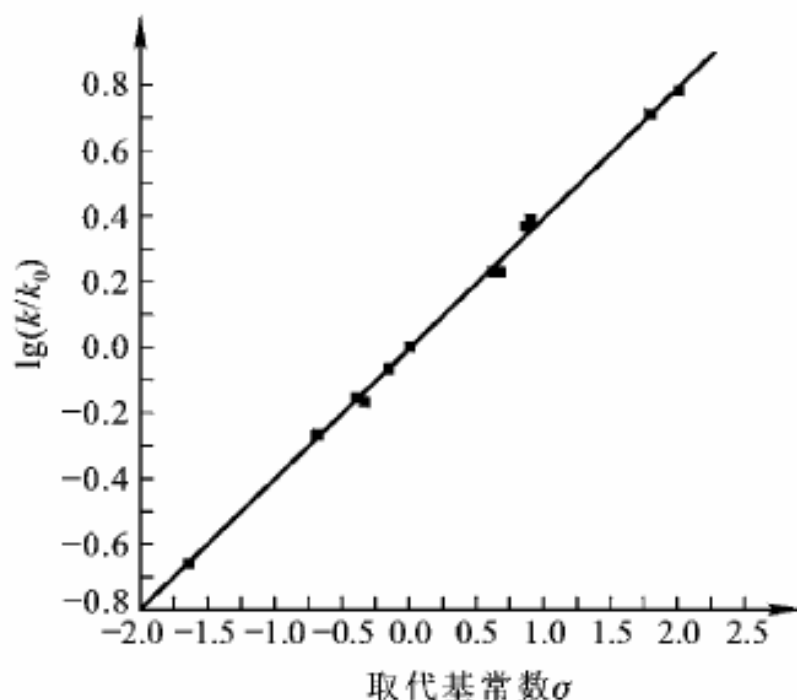


图 4—4 取代苯甲酸乙酯皂化反应的相对反应速率与 σ 关系图

综合结果,如卤素原子,其既可以体现出吸电子诱导效应,又表现出给电子共轭效应,但是其诱导效应大于共轭效应,所以 σ 为正值。

通过各种取代基常数可以计算出其他类似反应类型的反应常数,即将反应系列的 $\lg K$ 与对应的 σ 作图,所得到的直线的斜率即为该反应的反应常数。 ρ 为正值表示该反应为吸电子基团促进的反应,反之为给电

Hammett方程的意义

当反应物分子的苯环上有不同的取代基团时,将会引起分子的运动状态和能量的改变,因此取代基效应可以看成是对未取代分子在能量上的微扰,如果此微扰不大,则由取代基引起的在反应部位上电子云密度的改变与反应能量的改变之间应有线性关系,例如当两个反应的吉布斯自由能变分别为 ΔG_1^0 、 ΔG_2^0 ,如果在它们的反应物中分别加入同一取代基,而且此取代基只影响反应中心的电子云密度,即只改变反应的位能而不影响其熵的改变,这样,它将使这两个反应的自由能改变为 ΔG_1^0 和 ΔG_2^0 ,无论何种基团都可获得如下的关系:

$$\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = \rho(\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0) \quad (4-54)$$

此即线性自由能关系,式中 ρ 为常数,与取代基种类无关,即无论什么基团,在所规定的条件下,它使得两个反应的自由能改变之间存在都有一定比例关系。

由于 $\Delta G^0 = RT \ln K$, 设反应 1 在取代基引入前与引入后的平衡常数分别为 K_1 和 K'_1 , 反应 2 在取代基引入前后的平衡常数分别为 K_2 和 K'_2 , 代入式(4-54)可以得到:

$$-RT \ln K_1 + RT \ln K'_1 = \beta(-RT \ln K_2 + RT \ln K'_2) \quad (4-55)$$

$$RT \ln \frac{K'_1}{K_1} = \beta RT \ln \frac{K'_2}{K_2} \quad (4-56)$$

$$\lg \frac{K'_1}{K_1} = \beta \lg \frac{K'_2}{K_2} \quad (4-57)$$

令 $\beta = \frac{\rho_1}{\rho_2}$, 则有:

$$\frac{1}{\rho_1} \lg \frac{K'_1}{K_1} = \frac{1}{\rho_2} \lg \frac{K'_2}{K_2} \quad (4-58)$$

式中 $\frac{1}{\rho_2} \lg \frac{K'_2}{K_2}$ 为常数, 令此常数为 σ , 则得到:

$$\frac{1}{\rho_1} \lg \frac{K'_1}{K_1} = \sigma \quad (4-59)$$

以 ρ 代替 ρ_1 , K_0 代替 K_1 , K 代替 K'_1 , 则得到:

$$\lg \frac{K}{K_0} = \sigma \rho \quad (4-60)$$

同样, 以上推导也适用于反应速率常数 k , 由过渡态理论 $\Delta G^\ddagger = -RT\ln K^\ddagger$, 则得到:

$$\lg \frac{K^\ddagger}{K_0^\ddagger} = \sigma\rho \quad (4-61)$$

速率常数 k 与 K_0^\ddagger 之间有如下关系:

$$k = \frac{KT}{h} K^\ddagger, k_0 = \frac{KT}{h} K_0^\ddagger \quad (4-62)$$

以 $K^\ddagger = \frac{h}{KT}k$ 和 $K_0^\ddagger = \frac{h}{KT}k_0$ 代入, 则有:

$$\lg \frac{\frac{h}{KT}k}{\frac{h}{KT}k_0} = \sigma\rho, \text{ 即 } \lg \frac{k}{k_0} = \sigma\rho \quad (4-63)$$

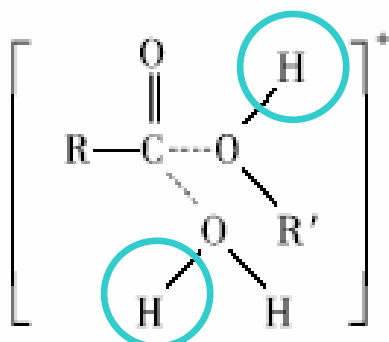
Hammett 方程的使用范围

根据 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, 焓的改变主要与取代基的电子效应有关, 而熵的改变与分子中原子(团)的运动自由度有关, 即与空间效应有关, 因此只有当空间因素在反应中不起什么影响或影响很小时, Hammett 方程才能适用。在 *m*-或 *p*-取代的苯衍生物中, 取代基与反应中心的距离较

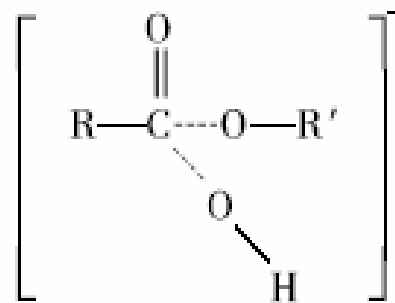
远, 不发生空间效应, 而仅有纯粹的电子效应, 所以服从线性自由能关系, 可是在邻位取代的苯衍生物中, 由于取代基离反应中心很近, 空间效应的影响大大增加, 所以不服从线性自由能关系, 使得 Hammett 方程不能适用。至于脂肪族化合物, 虽然其中有些化合物的取代基与反应中心也离得较远, 但由于碳链的弯曲产生了基团间的某些空间作用, 因而导致了 Hammett 方程也不适用, 由此可见, Hammett 方程的应用范围有一定限度, 然而将该方程作一定的修改, 或者另外取适当的化合物作为比较标准, 即可将方程推广到其他反应体系。

Taft 方程

由于取代基对反应中心的影响,在脂肪族化合物和邻位取代苯的衍生物中,除了电子效应以外,还有空间效应,因此 Hammett 方程的应用受到限制,但如果去除空间效应的影响,应该能够计算两类化合物中取代基的电子效应,根据 Ingold 模型,酯在酸和碱的催化作用下水解的过渡态分别为:



酸催化水解过渡态



碱催化水解过渡态

从上面两种过渡态示意图中可以发现,两者之间的差别仅仅是两个体积很小的质子,所以可以认为空间效应大致相同,Taft 将 Hammett 方程改写成以下形式:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \sigma^* \rho^* + \delta E_s \quad (4-64)$$

式中: σ^* ——取代基的极性效应常数,它与 Hammett 方程中的 σ 值不同, σ^* 值是以甲基作为标准基团, ρ^* 为反应对极性效应的敏感性;

E_s ——取代基的空间效应参数;

δ ——反应对空间效应的敏感性,一般以 25 °C 时酯类反应的 $\delta = 1.00$ 。