

## 7D 反应机理示例

在这一节中,我们将综合运用你的数学与化学知识来推导各种反应的速率方程,并加深你对7C中学习的理论知识的印象与实用的技巧.

### Hint.

需要说明的是,一般我们给出的复杂反应的反应机理中的各步骤都是基元反应.因此你可以大胆地将基元反应的性质与速率方程应用于它们.

## 7D.1 链反应动力学

### 链反应的基本概念

在化学动力学中有一类特殊的反应,只需用热,光或辐射等方法使反应引发,体系就能通过活性组分(通常是自由基或原子)相继发生一系列的连续反应,像链条一样自动地发展下去.

#### Definition 7D.1.1 链反应

**链反应**(又称**连锁反应**),是指反应的产物或副产物又可作为其他反应的原料,从而使反应反复发生.在化学中,链反应通常在光,热,辐射或引发剂作用下,反应中交替产生活性中间体(如自由原子或自由基),从而使反应一直进行下去.

按照活性物质数量的变化,链反应主要有三个过程.

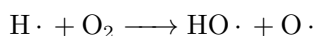
#### Definition 7D.1.2 链反应的过程

在链反应中,产生活性中间体的过程称为**链引发**,活性中间体与反应物分子反复作用生成产物的过程称为**链增长**或**链传递**,活性中间体最后湮灭的过程称为**链终止**.

一般的链增长过程中,一个活性中间体产生一个新的活性中间体.例如 $\text{Cl}\cdot$ 与 $\text{H}_2$ 的反应:



不过,在部分链增长过程中,一个活性中间体也可能产生数个活性中间体.例如 $\text{H}\cdot$ 与 $\text{O}_2$ 的反应:



据此,我们可以按照链增长的性质对链反应进行分类.

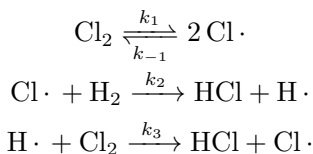
#### Definition 7D.1.3 直链反应与支链反应

一个活性中间体只能产生一个新的活性中间体的反应称为**直链反应**,可以产生两个或多个新的活性中间体的反应称为**支链反应**.

我们将在接下来对这些链反应的速率方程进行详细地讨论.

## 简单直链反应—— $\text{H}_2$ 与卤素单质的自由基反应

对中间体与总反应速率的研究表明, $\text{H}_2$ 与 $\text{X}_2$ (其中 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )在光照或加热下的化合反应的机理是不同的.我们先从最简单的 $\text{H}_2$ 与 $\text{Cl}_2$ 的反应开始. $\text{H}_2$ 与 $\text{Cl}_2$ 通过自由基反应生成 $\text{HCl}$ 的反应机理如下.



由于产物 $\text{HCl}$ 十分稳定,因此忽略后两个反应的逆反应.现在我们来推导该体系的反应速率方程.

### Derivation.

体系中的不稳定中间体为 $\text{H} \cdot$ 与 $\text{Cl} \cdot$ ,分别对它们稳态近似有

$$\frac{d[\text{H} \cdot]}{dt} = k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H} \cdot][\text{Cl}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Cl} \cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl} \cdot]^2 - k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H} \cdot][\text{Cl}_2] = 0 \quad (2)$$

将(2)减去(1)可得

$$2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl} \cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{Cl} \cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Cl}_2] \quad (4)$$

由(1)可得

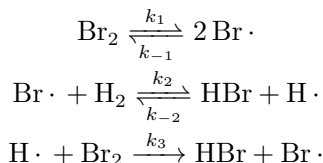
$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H} \cdot][\text{Cl}_2] = 2k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] \quad (5)$$

将(4)代入(5)可得

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

因此反应对 $\text{H}_2$ 为一级,对 $\text{Cl}_2$ 为二分之一级.

而 $\text{H}_2$ 与 $\text{Br}_2$ 的反应就略微复杂一些.两者通过自由基反应生成 $\text{HBr}$ 的反应机理如下.



由于 $\text{HBr}$ 相对不那么稳定,并且 $\text{H} \cdot$ 的能量很高,因此相比 $\text{HCl}$ 需要额外考虑 $\text{HBr}$ 与 $\text{H} \cdot$ 的反应.

## Derivation.

体系中的不稳定中间体为 $\text{H}\cdot$ 与 $\text{Br}\cdot$ ,分别对它们稳态近似有

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] - 2k_{-1}[\text{Br}\cdot]^2 - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] = 0 \quad (2)$$

将(2)减去(1)可得

$$2k_1[\text{Br}_2] - 2k_{-1}[\text{Br}\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{Br}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{Br}_2] \quad (4)$$

将(4)代入(1)可得

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} = \frac{k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} \quad (5)$$

将(4)(5)代入 $\frac{d[\text{HBr}]}{dt}$ 可得

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}\cdot] = \frac{2k_2k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{HBr}]} \quad (6)$$

令 $k_a = 2k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$ ,  $k_b = \frac{k_{-2}}{k_2}$ ,就有

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + k_b[\text{HBr}]} \quad (7)$$

这就是我们在7A.2中给出的速率方程.

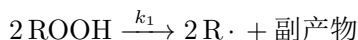
而 $\text{H}_2$ 与 $\text{F}_2$ 或 $\text{I}_2$ 的反应则比较复杂,我们在这里就不叙述了.如果你感兴趣,可以自行查阅相关资料.

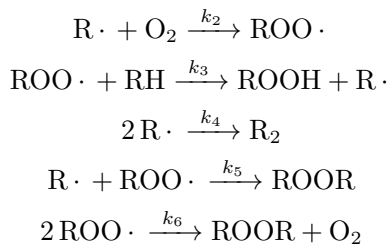
## 复杂直链反应——自由基氧化

脂类物质的氧化是油脂保存过程中广泛存在的问题.如果反应物记作 $\text{RH}$ ,那么总反应方程式如下.



产生的过氧化物 $\text{ROOH}$ 可以进一步催化体系中其余 $\text{RH}$ 被 $\text{O}_2$ 氧化.反应的机理如下.





实验表明有近似关系  $4k_4k_6 = k_5^2$ . 现在我们来考察这一自催化体系的速率方程(以  $\text{O}_2$  的消耗速率计). 如果同时考虑三种链终止的方式, 那么这对我们来说有些复杂, 因此我们先从简单的情形入手.

**Case I.**  $\text{O}_2$  浓度较低.

### Derivation.

这时, 体系中主要存在的自由基为  $\text{R}\cdot$ , 链终止步骤主要为  $2\text{R}\cdot \longrightarrow \text{R}_2$ . 对体系中的两种自由基  $\text{R}\cdot$  和  $\text{ROO}\cdot$  做稳态近似可得

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{ROOH}]^2 - k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - 2k_4[\text{R}\cdot]^2 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{ROO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] = 0 \quad (2)$$

(1) - (2) 可得

$$2k_1[\text{ROOH}]^2 - 2k_4[\text{R}\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{R}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{ROOH}] \quad (4)$$

于是

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{ROOH}][\text{O}_2] \quad (5)$$

此时, 反应对  $\text{ROOH}$  和  $\text{O}_2$  均为一级. 可以看到, 反应的速率随着产物  $\text{ROOH}$  的增加而增加, 因此随着反应进行, 速率会逐渐加快.

**Case II.**  $\text{O}_2$  浓度较高.

### Derivation.

这时, 体系中主要存在的自由基为  $\text{ROO}\cdot$ , 链终止步骤主要为  $2\text{ROO}\cdot \longrightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$ . 对体系中的两种自由基  $\text{R}\cdot$  和  $\text{ROO}\cdot$  做稳态近似可得

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{ROOH}]^2 - k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{ROO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - 2k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

(1) + (2)可得

$$2k_1[\text{ROOH}]^2 - 2k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{ROO}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{ROOH}] \quad (4)$$

由(2)亦可得

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] + k_6[\text{ROO}\cdot]^2 \quad (5)$$

由于自由基 $\text{ROO}\cdot$ 的浓度很低,链终止的速率远小于链增长的速率,因此可以近似地忽略后一项.于是有

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{ROOH}][\text{RH}] \quad (6)$$

此时,反应对 $\text{ROOH}$ 和 $\text{RH}$ 均为一级.可以看到,反应的速率同样随着产物 $\text{ROOH}$ 的增加而增加,因此随着反应进行,速率会逐渐加快.

在前面两种情况的推导过程中,我们都由稳态近似得出了一个重要的结论.

#### Theorem 7D.1.4 直链反应的性质

一般而言,如果对反应采取稳态近似处理,那么直链反应中链引发和链终止的速率相等.

这是因为我们总是假设体系内所有自由基的浓度随时间变化都不大,因而自由基的总浓度可以近似看作不变.对于直链反应而言,链转移不改变自由基数目,只有链引发和链终止可以改变,因而这两个反应的速率近似相同.

**Case III.** 一般情形.

#### Derivation.

我们仍然对 $\text{R}\cdot$ 和 $\text{ROO}\cdot$ 稳态近似可得

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{ROOH}]^2 - k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - 2k_4[\text{R}\cdot]^2 - k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{ROO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] - 2k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

(1) + (2)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = k_4[\text{R}\cdot]^2 + k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] + k_6[\text{ROO}\cdot]^2 \quad (3)$$

这也与7D.1.4的结论符合.

体系内的变量仍然太多,因此我们需要进一步做一些合理的近似.考虑到链引发和链终止的

速率应当远小于链转移的速率,于是对于(1)或(2)有

$$k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] \quad (4)$$

即

$$[\text{ROO}\cdot] = \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]}[\text{R}\cdot] \quad (5)$$

将(5)代入(3)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left( k_4 + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]}k_5 + \left( \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \right)^2 k_6 \right) [\text{R}\cdot]^2 \quad (6)$$

我们迫切地希望大括号内也是完全平方式,这样就可以将两边开方以极大地化简.考虑该式的形式,将 $k_5 = 2\sqrt{k_4k_6}$ 代入(6)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left( k_4 + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]}2\sqrt{k_4k_6} + \left( \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \right)^2 k_6 \right) [\text{R}\cdot]^2 \quad (7)$$

这恰好可以改写为完全平方式,即

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left( \sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6} \right)^2 [\text{R}\cdot]^2 \quad (8)$$

开方后整理可得

$$[\text{R}\cdot] = \frac{\sqrt{k_1}[\text{ROOH}]}{\sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6}} \quad (9)$$

于是消耗 $\text{O}_2$ 的速率

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = \frac{\sqrt{k_1}k_2[\text{ROOH}][\text{RH}][\text{O}_2]}{\sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6}} \quad (10)$$

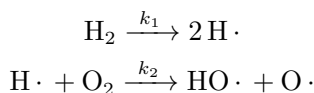
令 $k = k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}$ ,  $\lambda = \frac{k_2}{k_3}\sqrt{\frac{k_4}{k_6}}$ ,就有

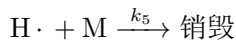
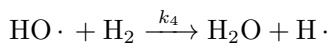
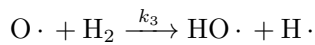
$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{ROOH}] \frac{[\text{O}_2][\text{RH}]}{[\text{O}_2] + \lambda[\text{RH}]} \quad (11)$$

这也与实验测得的速率方程相符合.

## 支链反应—— $\text{H}_2$ 与 $\text{O}_2$ 的自由基反应

我们知道,一定浓度的 $\text{H}_2$ 与 $\text{O}_2$ 混合后点燃,有时可以稳定地燃烧,有时则会发生剧烈的爆炸.两者的反应通过支链反应进行,其机理可以表述如下.





销毁主要是自由基与撞击器壁M所致.反应中, $\text{O}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 可以作为不稳定中间体,而 $\text{H}\cdot$ 的浓度则随着反应条件不同而有着不同的变化趋势.据此,我们来推导不同条件时反应的速率方程.

### Derivation.

对 $\text{O}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 稳态近似可得

$$\frac{d[\text{O}\cdot]}{dt} = k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{O}\cdot][\text{H}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{HO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{O}\cdot][\text{H}_2] - k_4[\text{HO}\cdot][\text{H}_2] = 0 \quad (2)$$

于是分别可得

$$[\text{O}\cdot] = \frac{k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2]}{k_3[\text{H}_2]} \quad (3)$$

$$[\text{HO}\cdot] = \frac{k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{O}\cdot][\text{H}_2]}{k_4[\text{H}_2]} = \frac{2k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2]}{k_4[\text{H}_2]} \quad (4)$$

于是可以写出 $\text{H}\cdot$ 的生成速率,即

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} &= 2k_1[\text{H}_2] - k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{O}\cdot][\text{H}_2] + k_4[\text{HO}\cdot][\text{H}_2] - k_5[\text{H}\cdot] - k_6[\text{H}\cdot][\text{O}_2] \\ &= 2k_1[\text{H}_2] + 2k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] - k_5[\text{H}\cdot] - k_6[\text{H}\cdot][\text{O}_2] \\ &= 2k_1[\text{H}_2] + (2k_2[\text{O}_2] - k_5 - k_6[\text{O}_2])[\text{H}\cdot] \end{aligned} \quad (5)$$

可以看到, $[\text{H}\cdot]$ 前的项各有正负.不难理解,正项代表 $\text{H}\cdot$ 增多的支链增长反应,负项代表 $\text{H}\cdot$ 减少的链终止反应.

令 $v_i = 2k_1[\text{H}_2]$ 为链引发速率, $k_b = 2k_2[\text{O}_2]$ 为支链化速率常数, $k_t = k_5 + k_6[\text{O}_2]$ 为链终止速率常数,则有

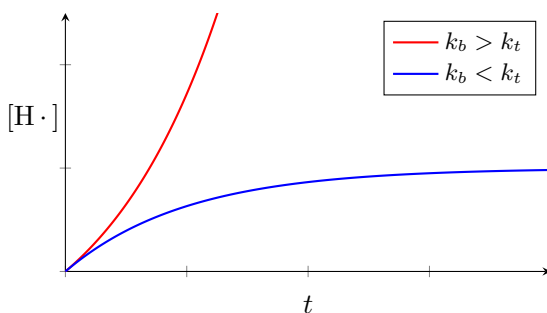
$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = v_i + (k_b - k_t)[\text{H}\cdot] \quad (6)$$

在反应的初始阶段, $\text{H}_2$ 与 $\text{O}_2$ 的浓度变化都不大,可以将 $v_i$ ,  $k_b$ 和 $k_t$ 都视作常数.对(6)移项积分可得

$$[\text{H}\cdot] = \frac{v_i}{k_b - k_t} (e^{(k_b - k_t)t} - 1) \quad (7)$$

这就是反应初期 $[\text{H}\cdot]$ 与时间 $t$ 的关系.

显然,上面的(7)式会由于 $k_b - k_t$ 的大小显现出不同的关系.我们将图像绘制如下.



可以看到,当 $k_b > k_t$ 时, $\text{H}\cdot$ 的浓度随时间指数增长,反应将在很短的时间发生,最终表现为爆炸.当 $k_b < k_t$ 时, $\text{H}\cdot$ 的浓度随着时间增长趋于平稳,反应的速率为一常数,最终表现为稳定燃烧.

## 7D.2 聚合反应动力学

聚合反应是把低分子量的单体转化成高分子量的聚合物的过程,聚合物具有低分子量单体所不具备的可塑性等重要性能,可广泛地用作塑料,纤维,橡胶,涂料,黏合剂等用途.聚合物是由一种以上的结构单元(单体)构成的,由单体经重复反应合成的高分子化合物.

聚合反应最特殊的一点在于,我们一般不以产物浓度衡量反应进行的状况,转而对聚合度这一概念.

### Definition 7D.2.1 聚合度

聚合度即每个聚合物分子中留存的单体的平均数目,记作 $DP$ .

根据机理的不同,我们可以将聚合反应分为如下两类.

### Definition 7D.2.2 逐步聚合与链聚合

**逐步聚合**是指带有两个或多个官能团的单体相互反应,逐步生成二聚体,三聚体,寡聚物以最终形成高分子聚合物的聚合反应.缩聚反应一般通过逐步聚合进行.

**链聚合**是指中间体与单体反应,每次增长一个长度的聚合反应.加聚反应一般通过链聚合进行,这其中最典型的是自由基链聚合.

我们先来考虑逐步聚合的速率方程.为了简便考虑,假定只有一种单体参与逐步聚合.不妨假定是羟基羧酸 $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$ 发生缩聚反应.我们现在来推导这一聚合反应的速率方程.

### Derivation.

直接考虑聚合过程显然有些麻烦,因为任意长度的两条链都有可能发生反应形成一条新的链.但有一点是可以确定的,即每一次反应都会使得 $-\text{OH}$ 和 $\text{COOH}$ 减少一个.因此,我们可以考



虑用 $-\text{COOH}$ 官能团(记作A)的浓度衡量反应的进度.

一般的酯化反应对于醇和羧酸均为一级,即

$$v = k[\text{R}_1\text{OH}][\text{R}_2\text{COOH}]$$

对于 $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$ 而言,每个分子(以及聚合形成的链)都有一个 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ ,因此有

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2$$

这是一个典型的二级反应,由**7B.1.5**可知它的积分速率方程

$$[\text{A}] = \frac{[\text{A}]_0}{1 + k[\text{A}]_0 t}$$

由于每个聚合物分子都仅在端基含有一个 $-\text{COOH}$ ,因此聚合物的平均链长与 $-\text{COOH}$ 的数目的乘积应当是定值.反应开始时体系中均为单体,聚合度为1.于是就有

$$DP \cdot [\text{A}] = [\text{A}]_0$$

于是

$$DP = \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = 1 + k[\text{A}]_0 t$$

可见聚合度随着时间线性增长.

我们也可以使用尚未参与反应的A的比例 $p$ 衡量聚合反应进行的程度.这样就有

$$p = \frac{[\text{A}]_0 - [\text{A}]}{[\text{A}]_0} = \frac{k[\text{A}]_0 t}{1 + k[\text{A}]_0 t}$$

以及

$$DP = \frac{1}{1 - p}$$

这样,我们就知道在这样的简单逐步聚合中,聚合度随时间线性增长这一事实.如果你对更加复杂的体系(例如有多种反应物)感兴趣,也可以用相似的步骤推导它们的速率方程.

我们在前面还给出了聚合度 $DP$ 与反应程度 $p$ 的关系,即 $D = \frac{1}{1 - p}$ .Carothers于1935年提出了在各种体系中 $DP$ 与 $p$ 的关系.

### Theorem 7D.2.3 Carothers方程

逐步聚合中,两种等物质的量的单体形成完全线性的聚合物(或者一种单体自身聚合)时,聚合度 $DP$ 与反应程度 $p$ 满足

$$DP = \frac{1}{1 - p}$$

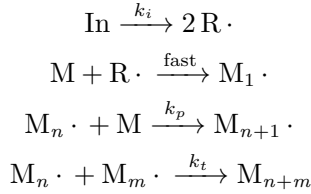
如果一种单体相对过量,则有

$$DP = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

其中 $r$ 是较少量单体和较多单体的基团比或物质的量之比.

你可以自行推导上述结论.

现在,我们来考虑另一种聚合机理——链聚合.它的过程与我们在7D.1中提到的直链反应十分相似,我们假定引发剂为 $\text{In}$ ,聚合单体为 $\text{M}$ ,则反应机理可以表述如下.



引发剂形成的自由基 $\text{R}\cdot$ 由于其高活性,容易在与 $\text{M}$ 反应之前就发生分解.因此,我们设参与第二个反应的 $\text{R}\cdot$ 的比例为 $f$ .同时,为了简化体系,我们在链终止中只考虑偶联终止.现在我们来推导体系的速率方程.

### Derivation.

我们记 $\text{M}\cdot$ 为体系中任意长度的聚合物中间体(这是推导过程中最重要的一步,由于不同长度的中间体在动力学上并无显著不同,因此我们可以将它们视同一种物质).

引发过程的决速步为引发剂 $\text{In}$ 的裂解;链增长步骤不改变 $\text{M}\cdot$ 的总浓度.因此,对 $\text{M}\cdot$ 稳态近似可得

$$\frac{d[\text{M}\cdot]}{dt} = 2fk_i[\text{In}] - 2k_t[\text{M}\cdot]^2$$

从而

$$[\text{M}\cdot] = \sqrt{\frac{fk_i[\text{In}]}{k_t}}$$

$\text{M}$ 主要在链增长过程中被消耗,于是其消耗速率

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{M}\cdot][\text{M}] = k_p\sqrt{\frac{fk_i}{k_t}}[\text{M}][\text{In}]^{\frac{1}{2}}$$

现在考虑聚合物的链长.我们先不考虑终止方式,仅考虑引发与增长过程.显然,在链增长时被消耗的 $\text{M}$ 的数目与用于引发的 $\text{R}\cdot$ 的数目之比就是每个链在终止之前的平均长度.我们把它记为动力学链长 $\lambda$ ,即有

$$\lambda = \frac{n(\text{消耗的M})}{n(\text{用于引发的R}\cdot)} = \frac{v(\text{链增长})}{v(\text{链引发})} = \frac{v(\text{链增长})}{v(\text{链终止})} = \frac{k_p[\text{M}\cdot][\text{M}]}{2k_t[\text{M}\cdot]^2} = \frac{k_p[\text{M}]}{2k_t[\text{M}\cdot]}$$

代入 $[\text{M}\cdot]$ 的表达式即有

$$\lambda = \frac{k_p}{2\sqrt{fk_i k_t}}[\text{M}][\text{In}]^{-\frac{1}{2}}$$

由于这里的终止方式是偶联终止,因此产物事实上由两条链构成.于是聚合度

$$DP = 2\lambda = \frac{k_p}{\sqrt{fk_i k_t}} [M][In]^{-\frac{1}{2}}$$

这就是链聚合的聚合度的表达式.对于不同的引发剂和终止方式,上式略有不同,但整体上的推导方式是相似的.

从上式也可以看出,单体M的浓度越高,引发剂In的浓度越低,聚合度越大.

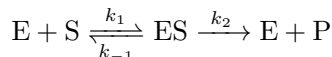
## 7D.3 酶促反应动力学

迄今为止,我们还没有系统地讨论有催化剂参与时反应的动力学特征.尽管在前面,我们已经讨论了一类自催化反应,但大多数时候催化剂都是额外加入的,在总反应中不会被消耗的物质.

我们在本节要讨论的催化剂,酶,就是一种高效专一的生物均相催化剂.关于酶的基本概念与特性,你可以查阅生物化学书.我们在这里主要关注酶催化的反应,即酶促反应的动力学特性.

### 简单酶促反应与米氏方程

最简单的酶催化反应的机理可由以下基元反应描述.



其中E即参与催化的酶,S为底物(即反应物),ES为酶-底物复合中间体,P为产物.我们现在来推导该反应的速率方程.

#### Derivation.

对中间体ES做稳态近似可得

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

于是有

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

根据催化剂的物料守恒可得

$$[E] + [ES] = [E]_0$$

于是

$$[E] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2}} \quad [ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

于是反应的速率即为

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$$

为了简化上式,我们不妨定义 $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ ,这样就有

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$$

同理,最后可以得出

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

如果底物S大大过量,那么就有 $\frac{K_M}{[S]} \sim 0$ ,于是

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}} \approx k_2[E]_0$$

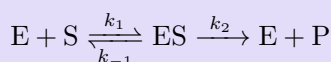
这就是酶的总浓度一定时反应的最大速率,记作 $v_{\max}$ .如此,速率方程亦可以写作

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

这就是Leonor Michaelis和Maud Menten提出的米氏方程.

### Theorem 7D.3.1 米氏方程

对于符合

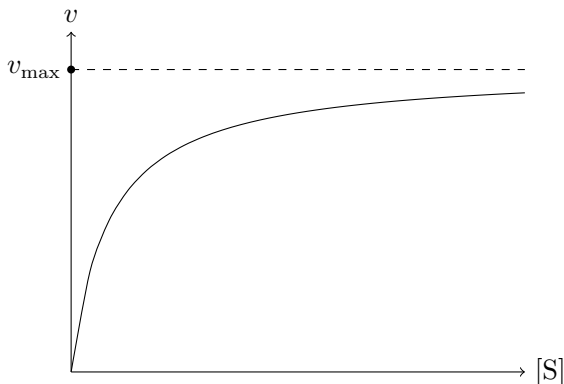


机理的酶促反应,其速率方程为

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

其中米氏常数 $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ ,  $v_{\max} = k_2[E]_0$ ,是该反应在酶的总浓度 $[E]_0$ 一定时能达到的最大速率.

以下是 $v$ 对 $[S]$ 作图的结果.可以看出,当 $[S] \ll K_M$ 时近似地有 $v = \frac{v_{\max}}{K_M}[S]$ ,反应对S为准一级.当 $[S] \gg K_M$ 时,反应速率趋近于 $v_{\max}$ ,反应对 $[S]$ 为准零级.



反应速率常数 $k_1, k_{-1}, k_2$ 是较难直接获取的,但米氏方程为我们提供了线性回归测定它们的方式.将米氏方程变形可得

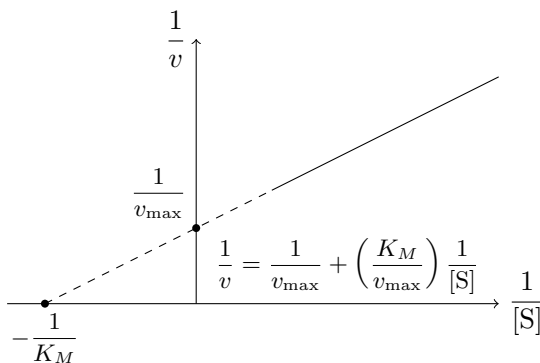
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \left( \frac{K_M}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]}$$

可以看到, $\frac{1}{v}$ 与 $\frac{1}{[S]}$ 成一次函数关系.测定S在不同起始浓度 $[S]_0$ 及其对应的速率 $v_0$ ,就可以通过线性回归的方式求出斜率 $\frac{K_M}{v_{\max}}$ 和截距 $\frac{1}{v_{\max}}$ .这种方式就是**Lineweaver-Burk作图法**<sup>2</sup>.

### Theorem 7D.3.2 Lineweaver-Burk作图法

在符合米氏方程的酶促反应中,反应速率的倒数 $\frac{1}{v}$ 和底物浓度 $\frac{1}{[S]}$ 成一次函数关系,根据实验数据作图就可以求得米氏常数 $K_M$ .因此,这一方法也被称作**双倒数法**.

下面是由Lineweaver-Burk作图法给出**7D.3.1**的图像.



通过 $x$ 轴截距和 $y$ 轴截距就能计算出 $v_{\max}$ 和 $K_M$ .不过,这一方法仍不能给出 $k_1$ 和 $k_{-1}$ 的具体值.我们需要更复杂的手段进行测量,这里就不再赘述.

Lineweaver-Burk作图法仍然存在一些缺陷.只有当 $[S]$ 相当小时,我们才能获取远离 $y$ 轴的数据点.对于一般浓度的S,对应的数据大多靠近 $y$ 轴,较为密集,在线性回归时容易引起误差.因此,可

<sup>1</sup>如无特别说明,截距一般指 $y$ 轴截距.

<sup>2</sup>分别译作“莱恩威弗-伯克作图法”,“哈尼斯-伍尔夫作图法”和“伊迪-霍夫斯蒂作图法”.

以对作图的直线表达式两端同乘[S],即有

$$\frac{[S]}{v} = \frac{[S]}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}}$$

通过 $\frac{[S]}{v}$ 对[S]作图,得到斜率为 $\frac{1}{v_{\max}}$ ,截距为 $\frac{K_M}{v_{\max}}$ 的直线.这就是**Hanes-Woolf**作图法<sup>2</sup>.

当然,你还可以对**7D.3.1**变形得到

$$\frac{v}{[S]} = \frac{v_{\max}}{K_M} - \frac{v}{K_M}$$

通过 $\frac{v}{[S]}$ 对v作图,得到斜率为 $-\frac{1}{K_M}$ ,截距为 $\frac{v_{\max}}{K_M}$ 的直线.这就是**Eadie-Hofstee**作图法<sup>2</sup>.

## 竞争性抑制剂和非竞争性抑制剂

酶对反应体系是敏感的.一些物质可以与酶发生反应,进而降低其活性或使其完全失效.这就是**抑制剂**.

### Definition 7D.3.3 抑制剂

**酶抑制剂**是一类特异性作用于或影响酶的活性中心或必需基团,导致酶活性下降或丧失,进而降低酶促反应速率的物质.

按照抑制剂作用的机理不同,酶抑制剂可以简单地被分为如下两类.

### Definition 7D.3.4 抑制剂的分类

**竞争性抑制剂**在结构上通常与底物相似.它和底物不能同时与酶结合,通常是由于它和底物对酶的同一活性位点都具有亲和力,故底物和抑制剂竞争结合该位点,从而使得反应减缓.

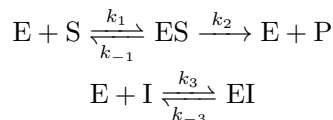
**非竞争性抑制剂**通常与酶的非活性部位结合,改变酶的结构,从而降低酶的活性,但不影响酶与底物结合.

**反竞争性抑制剂**仅与酶-底物复合物结合,导致其不能正常发生分解而生成产物.

**复合抑制剂**可以与酶或酶-底物复合物结合,使得反应的速率减缓.

以上四种抑制剂的结合都是可逆的.**不可逆抑制剂**通过与酶形成共价键,彻底改变其性质,从而使得反应减缓,并且这一作用是不可逆的.

我们现在来推导竞争性抑制剂存在下反应的速率方程.这一反应的机理可以表述如下.



### Derivation.

对ES稳态近似,可知仍然满足米氏方程给出的关系

$$[\text{ES}] = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{K_M}$$

另一方面,对EI稳态近似可得

$$\frac{d[\text{EI}]}{dt} = k_3[\text{E}][\text{I}] - k_{-3}[\text{EI}] = 0$$

令  $K_I = \frac{k_{-3}}{k_3}$  为抑制反应的平衡常数的倒数,则有

$$[\text{EI}] = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{K_I}$$

由E的物料守恒有

$$\left(1 + \frac{[\text{S}]}{K_M} + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) [\text{E}] = [\text{E}]_0$$

于是反应的速率即为

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{ES}] = \frac{k_2[\text{E}][\text{S}]}{K_M} = \frac{k_2[\text{S}]}{K_M} \cdot \frac{[\text{E}]_0}{1 + \frac{[\text{S}]}{K_M} + \frac{[\text{I}]}{K_I}} = \frac{k_2[\text{E}]_0[\text{S}]}{[\text{S}] + \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) K_M}$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对上式整理可得

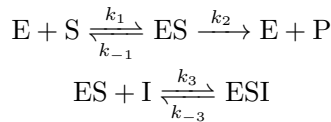
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) \frac{1}{[\text{S}]}$$

令  $\alpha = 1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}$ , 则上式可以写作

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[\text{S}]}$$

可见竞争性抑制剂不改变直线的截距,只改变直线的斜率.如果令  $\alpha K_M = K_{M,\text{obs}}$  为表观米氏常数,就可以知道竞争性抑制剂只改变  $K_{M,\text{obs}}$ , 不改变  $v_{\max}$ .

反竞争性抑制剂的机理与竞争性抑制剂有些相似,可以表述如下.



我们现在来推导该反应的速率方程.

### Derivation.

综合前面的推导,我们可以容易地得出

$$[E] = \frac{K_M}{[S]} [ES] \quad [ESI] = \frac{[I]}{K_I} [ES]$$

其中同样地有  $K_I = \frac{k_{-3}}{k_3}$ . 于是反应的速率为

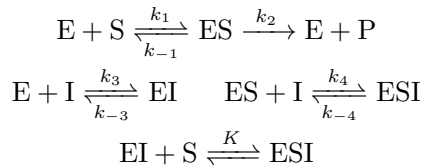
$$v = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{[I]}{K_I} + \frac{K_M}{[S]}}$$

令  $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I}$ . 我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对上式整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

可见反竞争性抑制剂只改变直线的截距,不改变直线的斜率.它同步地影响  $K_{M,\text{obs}}$  与  $v_{\max}$ .

非竞争性抑制剂的作用原理则稍复杂一些,它的机理可以表述如下.



由于体系中的E,ES,EI和ESI处于快速平衡中,因此最后一个反应的平衡常数  $K$  可以由前面的速率常数求出,不是一个独立的量.我们现在来推导该反应的速率方程.

### Derivation.

仍然有

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$$

同样地,令  $K_1 = \frac{k_{-3}}{k_3}$ ,  $K_2 = \frac{k_{-4}}{k_4}$  分别为两个抑制反应的平衡常数的倒数,根据平衡态假设有

$$[EI] = \frac{[E][I]}{K_1} \quad [ESI] = \frac{[ES][I]}{K_2}$$

根据催化剂的物料守恒可得

$$\left[ \left( 1 + \frac{[I]}{K_1} \right) \frac{K_M}{[S]} + 1 + \frac{[I]}{K_2} \right] [ES] = [E]_0$$

于是反应的速率为

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{[I]}{K_2} + \left( 1 + \frac{[I]}{K_1} \right) \frac{K_M}{[S]}}$$



一般情况下,抑制剂I由于结合的位点与活性位点无关,因此I与E和ES的结合能力应当相同,即 $K_1 = K_2$ .令 $K_1 = K_1 = K_2$ ,再令 $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_1}$ ,就有

$$v = \frac{k_2[E]_0}{\alpha \left(1 + \frac{K_M}{[S]}\right)}$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对上式整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha}{v_{\max}} + \frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

如果令 $v'_{\max} = \frac{v_{\max}}{\alpha}$ ,就有

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v'_{\max}} + \frac{K_M}{v'_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

可见非竞争性抑制剂不改变直线的 $x$ 轴截距,即不改变 $K_M$ ,而只改变 $v_{\max}$ .

我们将这些抑制剂的作用总结如下.

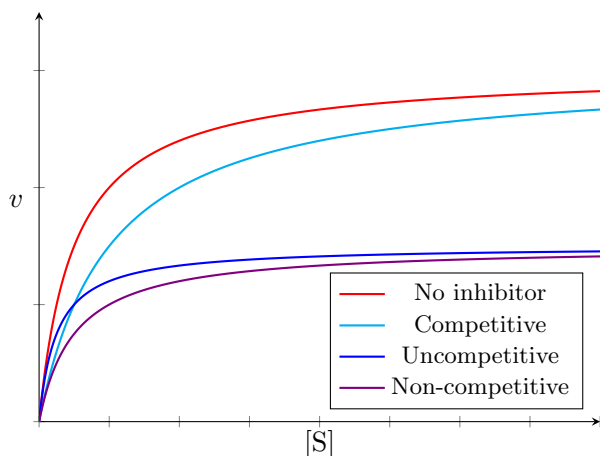
### Theorem 7D.3.5 抑制剂的作用

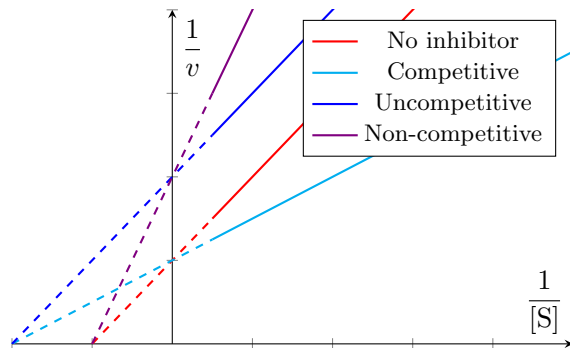
竞争性抑制剂使得 $K_{M,\text{obs}}$ 减小,但不改变 $v_{\max}$ .

反竞争性抑制剂使得 $K_{M,\text{obs}}$ 和 $v_{\max}$ 都减小,但不改变 $\frac{K_{M,\text{obs}}}{v_{\max}}$ .

非竞争性抑制剂使得 $v_{\max}$ 减小,但不改变 $K_{M,\text{obs}}$ .

我们在下面给出加入这几种抑制剂后的图像和对应的Lineweaver-Burk图以供你参考.

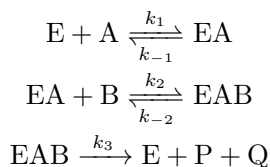




## 多底物酶促反应——单置换反应与双置换反应

实际情况中超过60%的酶促反应都涉及两个及以上的底物.对双底物酶促反应的研究表明有以下几种机理.

如果两种底物A和B需要按照顺序与E结合,然后生成产物,那么这样的机理被称为**单置换反应**.我们可以将机理表述如下.



现在我们来推导单置换反应的速率方程.

### Derivation.

仿照米氏方程的推导方式,对EA和EAB稳态近似可得

$$\frac{d[EA]}{dt} = k_1[E][A] - k_{-1}[EA] - k_2[EA][B] + k_{-2}[EAB] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[EAB]}{dt} = k_2[EA][B] - k_{-2}[EAB] - k_3[EAB] = 0 \quad (2)$$

不妨令  $K_{M,B} = \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}$  为该反应对B的米氏常数.由(2)可得

$$[EAB] = \frac{k_2[B]}{k_{-2} + k_3} [EA] = \frac{[B]}{K_{M,B}} [EA] \quad (3)$$

由(1)和(3)可得

$$\begin{aligned} [E] &= \frac{(k_{-1} + k_2[B])[EA] - k_{-2}[EAB]}{k_1[A]} \\ &= \frac{k_{-1} + k_2[B] - \frac{k_{-2}[B]}{K_{M,B}}}{k_1[A]} [EA] \\ &= \frac{k_{-1} + \frac{k_3}{K_{M,B}}[B]}{k_1[A]} [EA] \end{aligned} \quad (4)$$

这里由中间量[E]统一变量可以降低计算的难度。

这样,由(3)和(4),以及E的物料守恒 $[E] + [EA] + [EAB] = [E]_0$ 可得

$$[EA] = \frac{[E]}{[E] + [EA] + [EAB]} [E]_0 = \frac{1}{\frac{k_{-1} + \frac{k_3}{K_{M,B}} [B]}{k_1 [A]} + 1 + \frac{[B]}{K_{M,B}}} [E]_0 \quad (5)$$

于是反应的速率即为

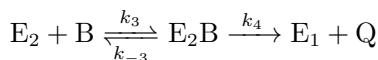
$$\begin{aligned} v &= \frac{d[P]}{dt} = k_3 [EAB] = \frac{k_2 k_3 [B]}{k_{-2} + k_3} [EA] \\ &= \frac{1}{\frac{K_{M,B}}{k_3 [B]}} \cdot \frac{[E]_0}{\frac{k_{-1} + \frac{k_3}{K_{M,B}} [B]}{k_1 [A]} + 1 + \frac{[B]}{K_{M,B}}} \\ &= \frac{[E]_0}{\left( \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1 [A]} \right) + \frac{K_{M,B}}{k_3} \left( 1 + \frac{k_{-1}}{k_1 [A]} \right) \frac{1}{[B]}} \end{aligned} \quad (6)$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对(6)整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{[E]_0} \left[ \left( \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1 [A]} \right) + \frac{K_{M,B}}{k_3} \left( 1 + \frac{k_{-1}}{k_1 [A]} \right) \frac{1}{[B]} \right] \quad (7)$$

以 $\frac{1}{v}$ 对 $\frac{1}{[B]}$ 作图,将得到斜率为 $\frac{K_{M,B}}{k_3 [E]_0} \left( 1 + \frac{k_{-1}}{k_1 [A]} \right)$ ,截距为 $\frac{1}{[E]_0} \left( \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1 [A]} \right)$ 的直线.因此,改变[A],直线的斜率和截距将发生变化.这是单置换反应的特征.

如果底物A与酶 $E_1$ 反应后生成修饰形式的酶 $E_2$ ,然后与另一种底物B反应生成原先的酶,如此循环往复,那么这样的机理被称为**双置换反应**.我们可以将机理表述如下.



现在我们来推导双置换反应的速率方程.

### Derivation.

这一反应由两个相关的米氏反应构成.我们先对 $E_1 A$ 和 $E_2 B$ 稳态近似可得

$$\frac{d[E_1 A]}{dt} = k_1 [E_1] [A] - (k_{-1} + k_2) [E_1 A] = 0 \quad [E_1 A] = \frac{[E_1] [A]}{K_{M,A}} \quad (1)$$

$$\frac{d[E_2 B]}{dt} = k_3 [E_2] [B] - (k_{-3} + k_4) [E_2 B] = 0 \quad [E_2 B] = \frac{[E_2] [B]}{K_{M,B}} \quad (2)$$

其中 $K_{M,A}$ 和 $K_{M,B}$ 分别为两步的米氏常数.

体系处于稳态时, $E_1$ 和 $E_2$ 的浓度也应当变化不大(否则就不满足 $E_1 A$ 和 $E_2 B$ 的稳态近似).于是

有

$$\frac{d[E_1]}{dt} = k_4[E_2B] + k_{-1}[E_1A] - k_1[E_1][A] \quad (3)$$

(1) + (3)可得

$$k_4[E_2B] = k_2[E_1A] \quad (4)$$

结合(1)(2)和(4)和物料守恒 $[E_1] + [E_1A] + [E_2] + [E_2B] = [E]_0$ 可得

$$[E_1A] = \frac{[E]_0}{\frac{K_{M,A}}{[A]} + 1 + \frac{k_2}{k_4} \left( \frac{K_{M,B}}{[B]} + 1 \right)} \quad (5)$$

于是反应的速率即为

$$v = k_2[E_1A] = \frac{[E]_0}{\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} + \frac{K_{M,A}}{k_2[A]} + \frac{K_{M,B}}{k_4[B]}} \quad (6)$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对(6)整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{[E]_0} \left[ \frac{K_{M,B}}{k_4} \frac{1}{[B]} + \left( \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} + \frac{K_{M,A}}{k_2[A]} \right) \right] \quad (7)$$

以 $\frac{1}{v}$ 对 $\frac{1}{[B]}$ 作图,将得到斜率为 $\frac{K_{M,B}}{k_4[E]_0}$ ,截距为 $\frac{1}{[E]_0} \left( \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} + \frac{K_{M,A}}{k_2[A]} \right)$ 的一条直线.因此,改变[A],直线的斜率不变而截距变化.这是双置换反应的特征.