

应用Suzuki偶联反应学习Hammett方程的实验教学设计

程景¹, 杨雪苹¹, 金剑¹, 任鹏^{1,2,*}

¹ 哈尔滨工业大学(深圳)实验与创新实践教育中心, 广东 深圳 518055

² 哈尔滨工业大学(深圳)理学院, 广东 深圳 518055

摘要: 介绍了一个有机化学综合创新实验——应用Suzuki偶联反应来学习Hammett方程的实验教学方案。通过探究不同取代基底物对Suzuki偶联反应速率的影响, 进一步得出Hammett方程的关系曲线图, 结果表明苯硼酸上的吸电子取代基使反应速率减慢, 而给电子取代基会加快反应速率, 探索了Suzuki偶联反应中转金属化过程对偶联反应的影响。在进行文献调研、实验设计、实验操作、结果分析和报告撰写的过程中, 学生既能学习Suzuki偶联反应的基本原理, 更重要的是理解Hammett方程的意义, 激发学生对有机化学的科研兴趣, 提升学生综合素质。

关键词: Suzuki偶联反应; Hammett方程; 反应机理; 创新实验

中图分类号: G64; O6

An Experimental Teaching Design for Learning Hammett Equation Using Suzuki Coupling Reaction

Jing Cheng¹, Xueping Yang¹, Jian Jin¹, Peng Ren^{1,2,*}

¹ Experiment and Innovation Education Center, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Guangdong Province, China.

² School of Science, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Guangdong Province, China.

Abstract: This study introduced an innovative, comprehensive experiment of organic chemistry — “the experimental teaching scheme of learning the Hammett equation by Suzuki coupling reaction”. The relationship curve of the Hammett equation was further obtained by exploring the influence of different substituted substrates on the reaction rate of the Suzuki coupling reaction. The results showed that the reaction rate was slowed down by the electron-withdrawing substituents on phenylboronic acid and accelerated by the electron-donating substituents. The influence of the metallization process on the Suzuki coupling reaction was also explored. In the process of literature research, experimental design, experimental operation, result analysis and report writing, students can learn the basic principle of Suzuki coupling reaction and understand the significance of the Hammett equation. The comprehensive experimental project is helpful to stimulate students' interest in scientific research of organic chemistry and improve their comprehensive quality.

Key Words: Suzuki coupling reaction; Hammett equation; Reaction mechanism; Innovative experiment

有机化学是一门重视实验的学科, 学生科研创新能力的培养是建设一流大学和一流学科的重要使命。为了加强对学生科研创新能力的培养, 我们结合自身的科研工作和有机化学学科发展的动向, 设计选取Suzuki-Miyaura偶联反应(以下简称Suzuki偶联反应)为实例, 通过探究不同取代基底物对

收稿: 2022-11-15; 录用: 2023-03-07; 网络发表: 2023-03-24

*通讯作者, Email: renpeng@hit.edu.cn

基金资助: 哈尔滨工业大学(深圳) 2020创新实验课立项(INEP1028)

Suzuki偶联反应速率的影响,来进一步解释Suzuki偶联反应机理。常见的Suzuki偶联是指烃基硼酸与卤代物或类卤代物在钯催化下形成碳-碳键的偶联反应;反应通常需要碱参与,类卤代物常见的为磺酸酯、三氟甲基磺酸酯等。Suzuki偶联反应因其广泛的底物耐受性、良好的立体和区域选择性,有机硼酸试剂低毒且稳定性好等优点,被广泛应用于制药、催化、高分子和先进材料制备等领域。该类型反应由Suzuki教授首先发现,为此他与Richard F. Heck教授和Ei-ichi Negishi教授分享了2010年诺贝尔化学奖^[1-3]。Suzuki偶联反应通常分为三个阶段:氧化加成、转金属化和还原消除,在这三个基元反应中,氧化加成在不少偶联反应中是决速步骤^[4],所以不少的研究集中在配体的开发。2008年,张玉红课题组利用硅胶开发了一种在水介质中杂环卤代物的Suzuki-Miyaura反应,该反应条件温和、产率高且无需膦配体^[5];2009年,李金恒课题组建立了在PdCl₂/TBAF反应体系中,多种芳基卤化物与芳基硼酸进行Suzuki-Miyaura反应,该反应中催化剂可以多次回收和重复使用,且无需溶剂和配体^[6];2018年,李新民课题组研究了用无配体钯催化的氟芳基磺酸盐和各种芳基硼化合物的Suzuki-Miyaura反应制备联芳基化合物的方法^[7]。但Suzuki偶联基元反应中转金属化过程研究得较少,因为它在不少偶联反应中不参与决速步骤,但参与的具体过程人们还在不断探索。本文通过比较Suzuki偶联反应中底物烃基硼酸和卤代物上的不同取代基对反应初速率的影响,进一步得出Hammett方程的关系曲线图,探索了Suzuki偶联反应中转金属化过程对偶联反应的影响。

有机化合物的分子结构和反应性能的关系是有机化学研究的主要课题之一,Hammett方程(式1)是表示分子结构与化学活性之间的定量关系式之一。在芳香族化合物,特别是苯类化合物的反应中,若不含取代基的反应物的反应速率常数为 k_0 ,当引入取代基后,其反应速率常数为 k_x ,则 k_x 与 k_0 之间有如下关系:

$$\lg k_x = \lg k_0 + \rho\sigma \quad (1)$$

式1中, σ 是取代基常数,代表取代基的电子效应(包括诱导效应、共轭效应和场效应),它只与取代基的性质及其在苯环上的位置(如邻位、间位、对位)有关, σ 为负值代表取代基的电子效应是给电子的, σ 为正值时,则代表取代基的电子效应是吸电子的; ρ 是反应常数,取决于反应的性质和条件。因取代基的标准 σ 值可通过查表获得,故通过Hammett方程就可以测出各种反应的 ρ 值。反应常数 ρ 值是表征反应对取代基极性效应敏感度的一种量度, ρ 值随反应类型而变,与取代基的性质无关;正的 ρ 值反映出吸电子取代基使反应速率加快,而给电子取代基使反应速率减慢。

国内外高校逐渐将Suzuki偶联反应引入到了实验教学中,而传统的Hammett方程实验教学大多采用水解反应来测定反应的 ρ 值^[8-10],但是将金属有机反应与Hammett方程结合起来还未引入实验教学。本文探索了一种有效应用Suzuki偶联反应学习Hammett方程的实验教学方法。

实验方案以对溴甲苯(及对位取代溴苯)与苯硼酸(及对位取代苯硼酸)为底物,四乙基氢氧化铵(25%水溶液(质量分数),简称为TEAH)充当碱,四氢呋喃(简称为THF)为溶剂,在四(三苯基膦)钯(Pd(PPh₃)₄)催化下进行Suzuki偶联反应(图1)^[11]。为了避免空气中的氧气对该反应的影响,该反应在氮气保护下进行。通过探讨溴苯和苯硼酸上不同取代基对反应速率的影响,得出Hammett方程的关系曲线图,进一步解释Suzuki偶联的反应机理。

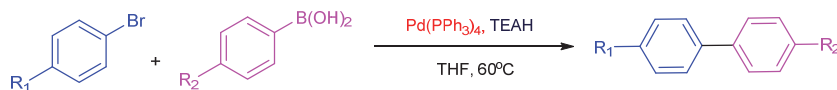


图1 四(三苯基膦)钯催化的以对位取代溴苯与对位取代苯硼酸为底物的Suzuki偶联反应

1 实验目的

- (1) 学习并进一步理解Suzuki偶联反应机理与应用;
- (2) 学习并掌握无水无氧操作技术,掌握气相色谱的操作方法与谱图解读;
- (3) 学习并掌握有机化学中Hammett方程的含义和应用。

2 实验原理

2.1 Suzuki偶联反应

Suzuki偶联反应作为构建碳-碳键的最有效的手段之一，在药物合成、精细化学品和材料制备中得到了普遍应用^[12]。Suzuki偶联反应机理通常首先是零价钯 $\text{Pd}(0)$ 配合物A与有机卤代物或类卤代物发生氧化加成生成 $\text{Pd}(\text{II})$ 络合物B，当芳环 Ar_1 上缺电子时，会降低 Ar_1-X 键的解离能，有利于氧化加成的进行；随后 $\text{Pd}(\text{II})$ 络合物B中的阴离子 X^- 会与碱中的阴离子发生离子交换，生成中间体C；在碱的作用下，中间体C与有机硼试剂中的碳硼键进行转金属反应，将硼试剂上的基团转移到金属钯上，当芳环 Ar_2 上电子富集时，有利于转金属化的进行；最后通过还原消除的方式形成新的碳-碳键，在这个过程中，两芳环上电子效应不同有利于还原消除的进行，获得的 $\text{Pd}(0)$ 配合物A可继续启动下一次循环。反应依次经历氧化加成、离子交换、转金属化、还原消除四个过程，从而实现碳-碳单键的构建^[13] (图2)。

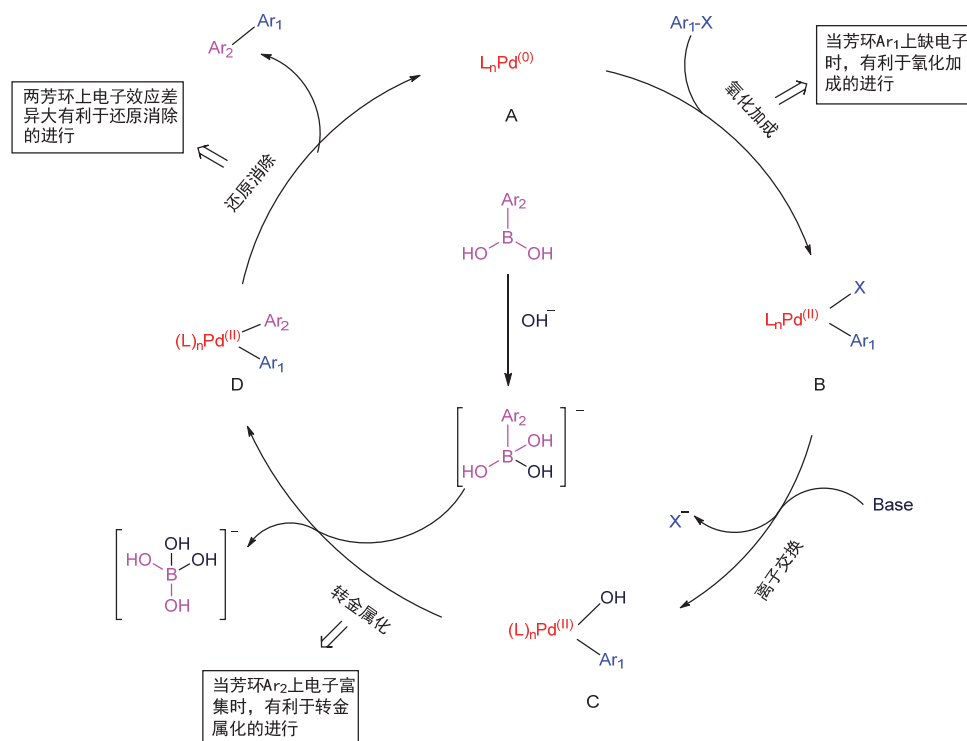


图2 Suzuki偶联反应原理图

2.2 Hammett方程

Hammett方程是表示分子结构与化学反应活性之间的定量关系式之一，1937年由Hammett首先提出，该方程在有机结构理论中占有很重要的地位。Hammett在考察了苯甲酸和一系列对位取代苯甲酸的解离常数和这些羧酸的酯的水解常数后，发现这类反应的热力学和动力学行为可以用一个一般的关系式相关联，即Hammett方程(式1)，规定氢的 σ 为0.00，苯甲酸和取代苯甲酸的水溶液在25℃下电离反应的 ρ 值为1，由Hammett方程可知，只要测定苯甲酸和取代苯甲酸在25℃水溶液的电离常数就能得到某种程度的 σ 值，有了各种取代基的标准 σ 值后(取代基的标准 σ 值可以通过查表获得)，通过Hammett方程就可以测出各种反应的 ρ 值。 ρ 值是表征反应对取代基极性效应敏感度的一种量度， ρ 值随反应类型而变，与取代基X的性质无关；正的 ρ 值反映出吸电子取代基使反应速率加快，而给电子取代基使反应速率减慢。反之，负的 ρ 值反映出吸电子取代基使反应速率减慢，给电子取代基使反应速率加快^[14]。

对于研究图2所示的反应机理,测定出带有不同取代基的芳香族反应物参与的化学反应的反应速率常数,通过Hammett方程计算该反应的反应常数 ρ 值,来研究取代基对该反应的影响具有重要意义。本实验通过测定带有不同取代基的反应物参与的Suzuki偶联的反应速率常数,得到该反应的反应常数 ρ 值,研究取代基对Suzuki偶联反应速率的影响及探究Suzuki偶联的反应机理。

2.3 气相色谱法计算产率

本实验待测产物和反应物均可以从色谱柱HP-5中流出,性质结构类似,且在该反应条件下Suzuki偶联反应产物杂质较少,因此本实验采用面积归一法进行定量分析^[15]。根据不同对位取代基联苯产物峰面积与反应物对位取代溴苯峰面积的比值来计算该反应的产率,从而计算该反应初速率。

$$\text{气相产率} = \frac{0.46 \times A_i}{\sum A_i} \times 100\% \quad (2)$$

式2中, A_i 为不同对位取代基联苯产物峰面积, cm^2 ; $\sum A_i$ 为产物和反应物的峰面积之和。

3 实验仪器与药品

仪器: 分析天平, 移液枪, 加热磁力搅拌器, 加热套, 离心管, 进样瓶, 气相色谱仪(Agilent7890B, 美国安捷伦)。

试剂: 四乙基氢氧化铵, 四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), 苯硼酸, 对硝基苯硼酸, 4-甲氧基苯硼酸, 对溴甲苯, 1-溴-4-氟苯, 4-溴苯甲醚, 1-溴-4-硝基苯, 4-溴苯硼酸, 4-氟苯硼酸, 4-三氟甲基苯硼酸, 4-甲基苯硼酸, 4-乙基苯硼酸, 四氢呋喃(THF), 二氯甲烷, MgSO_4 , 以上试剂(分析纯)均采购于安徽泽升科技有限公司。

4 实验步骤

(1) 该反应要求在氮气保护下进行。往反应瓶中先加入反应物和催化剂, 之后加入四氢呋喃, 加热至60 °C (磁力搅拌器转速设置800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$), 最后加入四乙基氢氧化铵启动反应, 按照表1的实验方案进行。同时启动秒表计时, 分别在2、5、8、10、20、30、60、360 min取样(取样量100 μL)监测反应。

表1 实验方案

反应编号	R_1	R_2	反应体系
1	—CH ₃ (甲基)	—H (氢原子)	该反应体系中加入的苯硼酸量为1.2 mmol, 对溴甲苯为1.0 mmol, 催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 量为0.005 mmol, TEAH为1 mL, THF为4.5 mL
2	—F (氟原子)	—H (氢原子)	该反应体系中加入的苯硼酸量为1.2 mmol, 1-溴-4-氟苯为1.0 mmol, 催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, TEAH和THF量跟反应1一致
3	—OMe (甲氧基)	—H (氢原子)	该反应体系中加入的苯硼酸量为1.2 mmol, 4-溴苯甲醚为1.0 mmol, 催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, TEAH和THF量跟反应1一致
4	—NO ₂ (硝基)	—H (氢原子)	该反应体系中加入的苯硼酸量为1.2 mmol, 1-溴-4-硝基苯为1.0 mmol, 催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, TEAH和THF量跟反应1一致
5	—CH ₃ (甲基)	—NO ₂ (硝基)	该反应体系中加入的4-硝基苯硼酸量为1.2 mmol, 对溴甲苯为1.0 mmol, 催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, TEAH和THF量跟反应1一致
6	—CH ₃ (甲基)	—OMe (甲氧基)	该反应体系中加入的4-甲氧基苯硼酸量为1.2 mmol, 对溴甲苯为1.0 mmol, 催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, TEAH和THF量跟反应1一致
7	—CH ₃ (甲基)	—Br (溴原子)	该反应体系中加入的4-溴苯硼酸量为1.2 mmol, 对溴甲苯为1.0 mmol, 催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, TEAH和THF量跟反应1一致

(待续)

(续表1)

反应编号	R_1	R_2	反应体系
8	-CH ₃ (甲基)	-F (氟原子)	该反应体系中加入的4-氟苯硼酸量为1.2 mmol, 对溴甲苯为1.0 mmol, 催化剂Pd(PPh ₃) ₄ , TEAH和THF量跟反应1一致
9	-CH ₃ (甲基)	-CF ₃ (三氟甲基)	该反应体系中加入的4-三氟甲基苯硼酸量为1.2 mmol, 对溴甲苯为1.0 mmol, 催化剂Pd(PPh ₃) ₄ , TEAH和THF量跟反应1一致
10	-CH ₃ (甲基)	-CH ₃ (甲基)	该反应体系中加入的4-甲基苯硼酸量为1.2 mmol, 对溴甲苯为1.0 mmol, 催化剂Pd(PPh ₃) ₄ , TEAH和THF量跟反应1一致
11	-CH ₃ (甲基)	-CH ₂ CH ₃ (乙基)	该反应体系中加入的4-乙基苯硼酸量为1.2 mmol, 对溴甲苯为1.0 mmol, 催化剂Pd(PPh ₃) ₄ , TEAH和THF量跟反应1一致

(2) 完成取样后, 从手套箱中拿出装有反应液的离心管, 进行气相色谱分析的预处理。往装有反应液的离心管中加入20 μ L饱和氯化铵溶液淬灭反应, 再加入1 mL二氯甲烷振摇萃取, 静置1 min后加入少量MgSO₄干燥, 上清液过滤后注入GC进样小瓶中, 进样小瓶做好标记。

(3) GC检测分析及数据处理: 进样分析条件: Agilent7890B, 色谱柱为HP-5 (30 m $\times$ 320 μ m $\times$ 25 μ m), 进样量1 μ L, 进样口温度设置为250 $^{\circ}$ C, 隔垫吹扫3 mL $\cdot$ min⁻¹; 柱流量1 mL $\cdot$ min⁻¹, FID检测器300 $^{\circ}$ C; 柱箱升温程序: 初始温度75 $^{\circ}$ C, 升温速率20 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹, 升温至250 $^{\circ}$ C保持1 min。数据处理: 根据式2来计算产物浓度, 因测定产率低于20%时, 反应速率数据较为准确。为此我们选取2 min、5 min、8 min时的产率数据来计算反应速率常数(三个时刻的速率常数结果的平均值), 根据我们之前的研究结果表明该反应的反应级数为二级, 而二级反应速率常数计算公式^[15]如下:

$$k = \frac{1}{t_1(c_{B,0} - \frac{b}{a}c_{A,0})} \ln \frac{c_{A,0}(c_{B,0} - \frac{b}{a}x_1)}{c_{B,0}(c_{A,0} - x_1)} \quad (3)$$

式3中, k 为 t_1 时刻该反应的速率常数, 其中 $c_{A,0}$ 为反应物A的初始浓度, $c_{B,0}$ 为反应物B的初始浓度, x_1 为 t_1 时刻已参与反应A的浓度, $\frac{b}{a}$ 为化学计量数之比。

5 实验结果与讨论

5.1 底物具不同取代基的Suzuki偶联反应的反应监测图

由图3们可以分析得到: 溴苯上的取代基对该反应速率影响不大而苯硼酸上的取代基对反应速率有影响。进一步分析图3的数据表明苯硼酸上的吸电子取代基如硝基、三氟甲基、溴原子、氟原子等

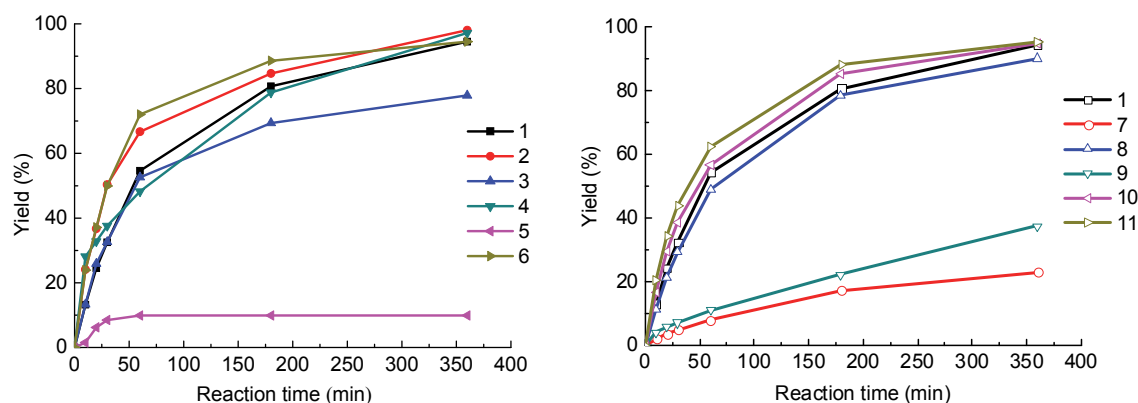


图3 反应1-11监测图

使反应速率减慢, 而给电子取代基如甲氧基、甲基、乙基等使反应速率加快, 说明在Suzuki偶联过程中苯硼酸参与的转金属化过程对Suzuki偶联反应影响较大。

5.2 底物具不同取代基的Suzuki偶联反应的速率常数和Hammett方程的绘制

在有机金属催化领域Hammett方程被广泛应用于探究反应物的结构和性能之间的定量关系, 也是优化反应体系和研究反应机理的重要方法。由前文分析可知苯硼酸上的取代基对反应速率的影响具有一定的规律, 以反应监测数据来计算反应1和反应5-11的反应速率常数, 最终结果见表2。

表2 反应1和反应5-11的反应速率常数

反应编号	反应速率常数 $k/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	反应编号	反应速率常数 $k/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
1	1.3×10^{-3}	8	1.1×10^{-3}
5	2.2×10^{-4}	9	3.6×10^{-4}
6	2.6×10^{-3}	10	2.3×10^{-3}
7	5.8×10^{-4}	11	2.0×10^{-3}

我们将反应1的速率常数设为 k_0 , 反应5-11的速率常数设为 k_x , σ 值可以通过查表获得, 根据Hammett方程 $\lg k_x = \lg k_0 + \rho\sigma$ 计算最终得到反应常数 ρ 值为-1.01, 具体的Hammett方程如图4所示。负的 ρ 值反映出吸电子取代基使反应速率减慢, 而给电子取代基使反应速率加快; 但是苯硼酸上氟原子取代并没有明显使反应速度减慢, 这是由于氟原子处于对位时与苯环共轭给电子会抵消氟原子的吸电子诱导效应^[16]。该实验表明在Suzuki偶联反应中转金属化过程中的四配位硼酸盐中间体存在正电荷中心, 因此给电子基在这个过程中能够让四价硼酸盐中间体更稳定, 同时使得硼原子的亲核性增加, 有利于芳基的离去, 加速了转金属化的过程^[4]。实验结果与图2中关于转金属化过程的描述是一致的。

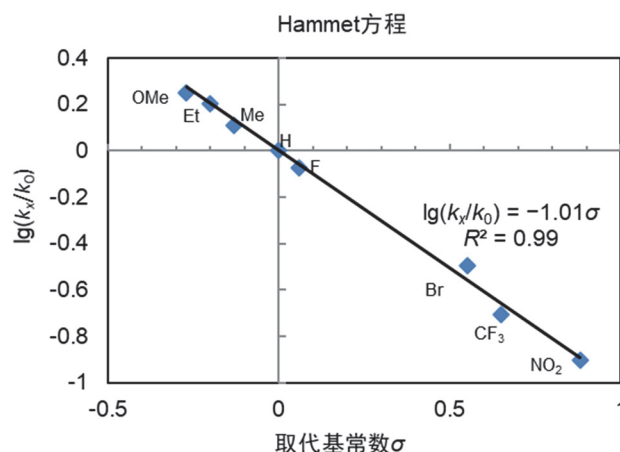


图4 Suzuki偶联反应的Hammett方程图

6 实验教学组织运行建议

本实验中的Suzuki偶联反应涉及配位化学和催化化学的基础知识, 这些基础知识对理解该反应的机理十分必要, 本实验可以作为化学、材料、环境等专业高年级本科生的创新实验和研究生的综合实验教学项目。实验教学主要包括文献调研、设计实验方案、实施实验方案、实验结果讨论及分析、课后思考及拓展等5个环节^[17], 实验教学设计流程图如图5所示。

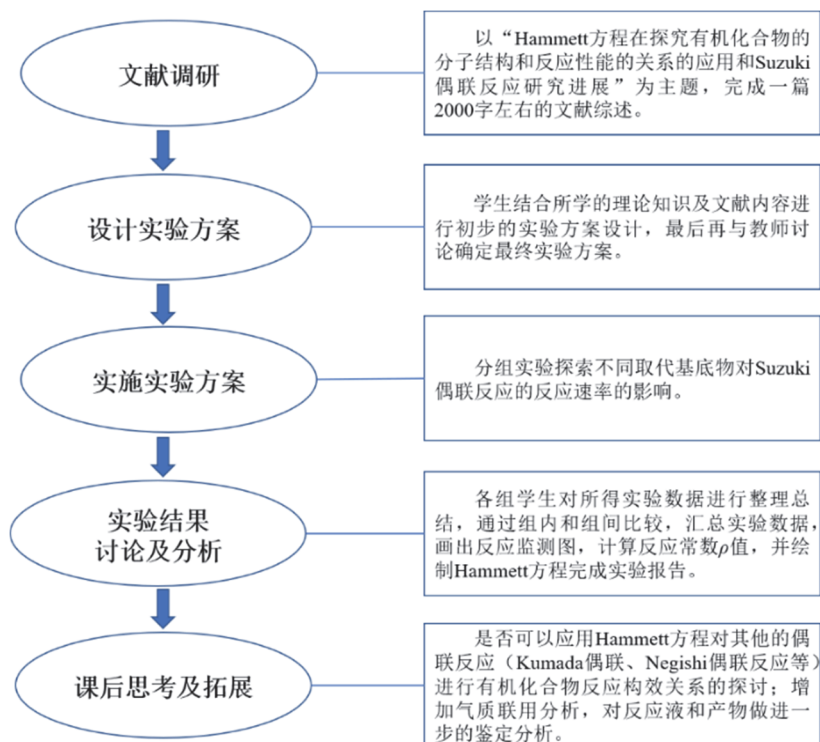


图5 实验教学流程图

(1) 文献调研和预习要求。

实验前教师以“Hammett方程在探究有机化合物的分子结构和反应性能的关系的应用和Suzuki偶联反应研究进展”为主题布置文献调研任务，通过查阅相关文献，学生需要了解Suzuki偶联反应机理及当前研究进展，以及Hammett方程在探究有机化合物反应构效关系上的应用，并以此完成一篇2000字左右的文献综述，同时学生还需要提前了解气相色谱仪的工作原理及谱图解析的内容。

(2) 设计实验方案。

通过前期的文献调研可知，Hammett方程在探究芳香族化合物的分子结构和反应效能关系上应用广泛，而suzuki偶联反应是构建芳基碳-碳单键偶联的重要手段。为了探究不同取代基底物对Suzuki偶联反应速率的影响，学生结合所学的理论知识及文献内容进行初步的实验方案设计，最后再与教师讨论确定最终实验方案。选择一系列对位具有不同取代基的溴苯和苯硼酸作为底物研究，同时将班级学生分为4组，每组选择不同底物分子的suzuki偶联反应为研究对象。

(3) 实施实验方案。

学生根据前面的实验设计方案分组实施，实验内容包括启动具有不同取代基底物的Suzuki偶联反应(2学时)、反应监测取样(1学时)、GC样品前处理(1学时)、GC图谱分析(1学时)和数据处理图表绘制(1学时)等内容，共安排6学时。因本实验会使用到气相色谱仪等大型仪器，受设备数量的限制也为了保证良好的教学效果，本实验最大选课人数为16人，4人一组。同一组学生可以再分为2个小组进行重现性的比较，各大组之间比较不同取代基底物对Suzuki偶联反应速率的影响。实验的成功与否可以根据气相色谱图确定，反应速率的快慢情况可以初步根据气相产率进行比较得出。

(4) 实验结果讨论与分析。

实验完成后，各组学生对所得实验数据进行整理总结，通过组内和组间比较，汇总实验数据，画出反应监测图，计算反应常数 ρ 值，并绘制Hammett方程完成实验报告。最后教师根据各组情况进行总结，引导学生根据实验结果对Suzuki偶联的反应机理做进一步解释。

(5) 课后思考及拓展。

作为实验后的思考与拓展：可以让学生分析是否可以应用Hammett方程对其他的偶联反应(Kumada偶联、Negishi偶联反应等)进行有机化合物反应构效关系的探讨，让学生课后从理论上分析可行性，针对学有余力的同学可以增加气质联用分析，对反应液和产物做进一步的鉴定分析，进一步激发学生的科研探索精神。

7 结语

在有机金属催化领域，Hammett方程被广泛应用于探究反应物的结构和性能之间的定量关系，也是优化反应体系和研究反应机理的重要方法。本实验以Suzuki偶联反应为研究对象，探究了不同取代基底物对Suzuki偶联反应速率的影响，进一步得出Hammett方程的关系曲线图。学生通过该综合创新实验的学习能够熟练掌握无水无氧操作以及气相色谱仪等大型仪器的操作技能和测试解析手段，掌握应用Hammett方程研究有机化合物反应构效关系的方法和思路，激发学生对有机化学的科研兴趣，从文献调研、实验设计开展、数据分析、报告撰写的全过程中得到基础的科研训练，提升学生综合素质。

参 考 文 献

- [1] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [2] Kurti, L.; Czako, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*; Science Press: Beijing, 2008; pp. 448–449.
- [3] 黄培强. 有机人名反应、试剂与规则. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2019: 148–152.
- [4] Murphy, S. K.; Bruch, A.; Dong, V. M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 174.
- [5] Shi, S. Y.; Zhang, Y. H. *Green Chem.* **2008**, *10*, 868.
- [6] Tao, L. M.; Xie, Y. X.; Deng, C. L.; Li, J. H. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 1365.
- [7] Li, X. M.; Zhang, H.; Feng, F. F.; Hu, Q. H.; Yuan, Z. L. *Chem. Select.* **2018**, *3*, 12287.
- [8] Keenan, S. K.; Peterson, K. P.; Peterson, K.; Jacobson, K. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 558.
- [9] Ziegler, B. E. *J. Chem. Educ.* **2013**, *90*, 665.
- [10] Yau, H. M.; Haines, R. S.; Harper, J. B. *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 538.
- [11] Hoogenboom, R.; Meier, M. R.; Schubert, U. S. *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1693.
- [12] 周少林, 徐利文, 夏春谷, 李经纬, 李福伟. 有机化学, **2004**, *24* (12), 1501.
- [13] Hartwig, J. F. *Organotransition Metal Chemistry from Bonding to Catalysis*; University Science Books: New York, NY, USA, 2009; pp. 890–898.
- [14] 魏荣宝. 高等有机化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2021: 65–70.
- [15] 朱志昂, 阮文娟. 物理化学. 第5版. 北京: 科学出版社, 2014: 230–250.
- [16] Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
- [17] 肖朵朵, 李翠妍, 熊敏东, 叶华清, 曾志威, 周建敏. 化学教育, **2022**, *43* (6), 83.