



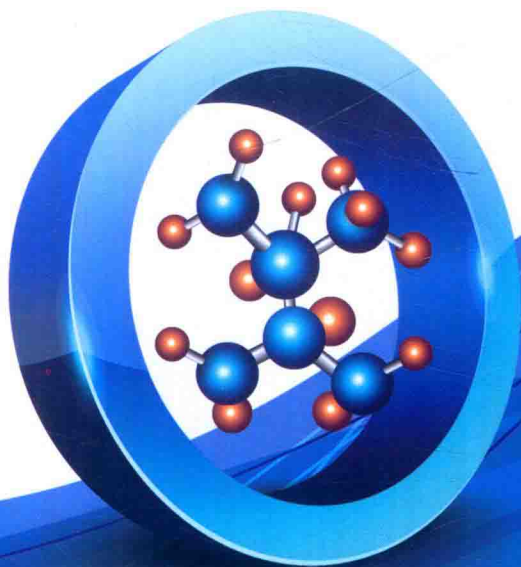
普通高等教育“十三五”规划教材

中级有机化学

——原理与反应



佟拉嘎 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十三五”规划教材

中级有机化学

——原理与反应

佟拉嘎 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书是在近五年高年级本科生和低年级硕士生《高等有机化学》课程教学工作的基础上,结合目前普通工科院校定位与培养特色编著而成,全书共14章。编写时注重与《基础有机化学》的衔接,内容方面注重概括、总结、提高、充实、扩展。

全书注重基本内容的全面性和系统性,力求叙述精炼,共提供各类化学反应及实例900多条,结合作者自身经历,对一些反应方法与技巧进行了评述。

本书可供高等学校化学、化工、制药、材料、环境、应用化学专业师生、研究生学习参考,也可供相关行业专业技术人员学习、参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

中级有机化学——原理与反应 / 佟拉嘎编著.
—北京:中国石化出版社,2017.2
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-5114-3610-8

I. ①中… II. ①佟… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第025699号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号

邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米16开本18印张415千字
2017年3月第1版 2017年3月第1次印刷
定价:48.00元

前 言

《中级有机化学》是化学、化工、应用化学、制药、高分子材料、石油加工、生命科学各专业高年级本科生和研究生的必修课，对相关专业知识的专业知识的稳固、基础知识的掌握、科学思维的养成、创新意识的培养都具有极其重要的作用。

随着近年来我国高等教育课程改革的不断深入，各级各类高校审时度势，锐意进取，都提出了符合自身定位与特色的发展目标。以本科教学质量评估、实验教学示范中心建设、质量工程建设、实验室合格评估、工程领域的 CDIO 教育和专业认证等为推手，各高校都对学生的培养目标、培养质量、毕业达成度等提出了明确的要求。教材体系的建设与改革在课程建设与改革中具有基础性作用，它与培养方案一起构成课程教学质量的基石。

北京石油化工学院是国家首批工程硕士培养试点单位，在学校还没有获得工程硕士培养资质之前，与中国石油大学(北京)和北京化工大学联合培养了十几届的硕士研究生。当时作者就已为这些研究生上了三轮《高等有机化学》课。2013年后，学校招收了自己的工程硕士研究生，作者继续为校内外研究生上《高等有机化学》课。硕士生与本科生不同，由于来自不同高校甚至不同专业方向，他们的基础水平和受教育背景不完全相同，所以每年上课的第一件事是摸清学生的情况，再确定教学内容、方式。若干年下来，为研究生选定教材成为了一项头疼的事情。研究生教学该不该有一本统编教材另当别论，要想学有所成，准备若干本好的学习用书确有必要。其实这些年，国内很多高校、很多前辈们翻译、编著了多种高水平的《高等有机化学》或类似的参考书，这些参考书侧重点不同、内容组织不同、难易程度不同，所针对的读者群体也不完全相同。教学中，作者将这些好的教材作为参考文献提供给学生阅读，当然自己也买了许多书，学习、整理、提炼教学内容，久而久之便整理出一套较为简练、通俗易懂、兼具实用性的讲义。本书就是根据该讲义进一步整理、充实而成。

扎实的基础知识是学生未来专业发展的根本。近年来本科教学改革的特点之一是压缩基础课课时。为解决强基固本与培养方案之间的新矛盾，我们在给本科生修订培养方案时特别增设了《中级有机化学》课程。该课程的主要内容是充实与弥补基础有机化学课程中被“遗忘”的内容，比如：萜类、甾族化合物、元素有机化学、碳水化合物、氨基酸、蛋白质、杂环化学等。本书在内容编写上尊重基础有机化学的知识积累规律，第1章~第11章以归纳、总结基础有机化学内容为主，力求知识层次上基于基础、有限提高，编写方式上精炼、易懂，

尽量避免长篇的基础理论叙述；第12章用较大篇幅介绍了含硫、含磷、含硅等元素有机化学部分，以合成方法和应用性能介绍为主；第13章集中介绍了萜类、甾族化合物、碳水化合物、氨基酸和蛋白质等，编写上基于基础、有所提高、突出工程应用特色。由于杂环化学在制药工程、功能材料专业课程中举足轻重，需要单独设课，所以本书未将其纳入编写内容。

在本书编写过程中，北京石油化工学院2013级、2014级、2015级研究生提出了很多宝贵意见，尤其是王悦、李贵梅、陈博、蔡卡莎、李雅、王永娟、曹前明、任冉冉等研究生对初稿进行了认真的阅读，并提出了很多修改意见，荣华老师阅读并审阅全书，对符号、文字和格式等提出了很多修改意见，在此一并表示感谢！

虽然在整个编写、整理过程中谨小慎微，力求全面、简练、规范，但由于作者水平有限、积累浅薄，错误和疏漏在所难免，望各位读者、专家、同行不吝赐教，多多批评指正。

编者

2016年12月北京

目 录

第 1 章 自由基反应	(1)
1.1 自由基结构和稳定性	(1)
1.1.1 自由基的结构	(1)
1.1.2 自由基的稳定性	(2)
1.2 烷烃自由基取代反应	(3)
1.2.1 卤代反应机理	(3)
1.2.2 卤代反应的速度决定步骤	(4)
1.2.3 不同烷烃的卤代反应	(4)
1.2.4 其他卤素的卤代反应	(4)
1.3 烯丙位和苄位氢的卤代	(6)
1.4 自由基加成和加聚反应	(7)
1.4.1 自由基加成反应	(7)
1.4.2 自由基加聚反应	(8)
1.5 烷基自由基的其他反应	(8)
1.5.1 自由基偶联反应	(8)
1.5.2 歧化、夺取、重排等反应	(9)
1.5.3 烷基自由基对烯烃的加成	(9)
1.5.4 酮醇缩合反应	(10)
1.5.5 烷基自由基热裂解反应	(11)
1.6 有机自由基反应展望	(12)
第 2 章 亲电加成反应	(14)
2.1 卤素与双键的亲电加成反应	(14)
2.1.1 亲电加成反应概述	(14)
2.1.2 取代基对加成速度的影响	(15)
2.1.3 亲电加成反应的立体化学	(16)
2.1.4 亲电加成的反应机理	(18)
2.2 氢卤酸对双键的亲电加成	(19)
2.2.1 卤化氢亲电加成反应的方向性	(19)
2.2.2 卤化氢亲电加成的立体化学	(20)
2.2.3 卤化氢亲电加成的反应机理	(21)
2.3 烯键其他亲电加成	(21)
2.3.1 与二卤化物的加成	(21)
2.3.2 酸催化水合反应	(22)
2.3.3 次卤酸的加成	(22)

2.3.4	硼氢化氧化反应	(23)
2.3.5	羟汞化-脱汞反应	(23)
2.3.6	碳正离子的加成	(24)
2.3.7	烯烃加成反应总结	(24)
2.4	三键的亲电加成	(25)
2.5	共轭二烯类的亲电加成	(26)
第3章	芳环上的亲电取代反应	(27)
3.1	芳环上亲电取代反应的机理	(27)
3.1.1	π -配合物和 σ -配合物	(27)
3.1.2	动态同位素效应	(28)
3.2	常见苯环亲电取代反应	(28)
3.3	取代苯环的反应活性	(29)
3.3.1	苯环上取代基的定位效应	(29)
3.3.2	二取代苯的定位规则	(31)
3.3.3	苯环上离去基团效应	(32)
3.4	亲电取代反应在现代有机合成中的应用举例	(32)
3.4.1	强亲电试剂	(32)
3.4.2	中强亲电试剂	(36)
3.4.3	弱亲电试剂	(38)
3.5	其他芳烃亲电取代反应	(40)
3.5.1	萘的亲电取代反应	(40)
3.5.2	联苯型化合物的亲电取代	(42)
第4章	协同反应	(44)
4.1	离域 π 键与共轭分子结构	(44)
4.1.1	σ - π 分离与 π 电子近似	(44)
4.1.2	变分原理及线性变分法	(45)
4.1.3	休克尔(Huckel)分子轨道法	(48)
4.1.4	休克尔分子轨道法对 1, 3-丁二烯的处理	(50)
4.1.5	休克尔(Huckel)分子轨道法对共轭体系处理的一般结果	(52)
4.2	Diels-Alder 反应	(53)
4.2.1	Diels-Alder 反应及机理	(53)
4.2.2	Diels-Alder 反应物活性	(55)
4.2.3	Diels-Alder 反应的立体化学	(56)
4.2.4	Diels-Alder 反应在有机合成中的应用	(57)
4.3	1, 3-偶极环加成反应	(58)
4.4	烯烃的[2+2]环加成反应	(59)
4.5	碳烯对不饱和键的环加成	(61)
4.6	电环化与 σ -迁移反应	(64)
4.6.1	电环化反应及机理	(64)
4.6.2	σ -迁移反应及机理	(67)

第5章 氧化还原反应	(72)
5.1 还原反应	(72)
5.1.1 催化加氢	(72)
5.1.2 用金属还原	(74)
5.1.3 其他化学还原剂	(77)
5.2 氧化反应	(79)
5.2.1 烃的氧化	(79)
5.2.2 醇的氧化	(83)
5.2.3 酚、芳胺的氧化	(85)
5.2.4 羰基化合物的氧化	(87)
5.2.5 胺的氧化	(88)
第6章 羰基的亲核加成反应	(90)
6.1 不可逆的亲核加成	(90)
6.1.1 氢负离子对羰基的亲核加成	(90)
6.1.2 Cannizzaro 反应	(94)
6.1.3 与金属有机化合物的反应	(94)
6.1.4 Reformatsky 反应	(95)
6.1.5 与金属炔化物的加成	(95)
6.1.6 Wittig 反应	(95)
6.2 可逆的亲核加成	(96)
6.2.1 氢氰酸和亚硫酸氢钠的加成	(96)
6.2.2 半缩醛和缩醛的生成	(97)
6.3 加成-消去反应	(98)
6.3.1 与氨衍生物的反应	(98)
6.3.2 缩合反应	(99)
6.3.3 Knoevenagel 缩合	(101)
6.3.4 Mannich 反应	(101)
6.3.5 安息香缩合	(102)
6.4 α , β -不饱和醛、酮的共轭加成和插烯作用	(102)
第7章 羰基碳上的亲核取代反应	(105)
7.1 羧酸衍生物反应活性	(105)
7.2 与金属有机化合物反应	(106)
7.3 酯的水解、酯化和酯交换	(107)
7.3.1 酯的碱性水解	(107)
7.3.2 酯的酸性水解和酯化	(108)
7.3.3 酯交换反应	(108)
7.4 酯缩合反应	(109)
7.4.1 Claisen 酯缩合反应	(109)
7.4.2 交叉酯缩合反应	(110)
7.5 酮与酯的缩合反应	(110)

7.6	Darzen 缩合和 Perkin 反应	(111)
7.6.1	Darzen 缩合	(111)
7.6.2	Perkin 反应	(112)
7.7	Michael 加成反应和 Robinson 环化反应	(113)
7.8	活泼亚甲基化合物的反应	(114)
第8章	分子重排反应	(119)
8.1	从碳原子到碳原子的重排	(119)
8.1.1	Wagner-Meerwein 重排	(119)
8.1.2	片哪醇重排	(120)
8.1.3	Demyanov 重排	(121)
8.1.4	Semipinacol 重排	(121)
8.1.5	二苯羟乙酸重排	(122)
8.1.6	Favorskii 重排	(122)
8.1.7	Arndt-Eistert-Wolff 重排	(123)
8.2	从碳原子到杂原子的重排	(124)
8.2.1	Beckmann 重排	(124)
8.2.2	Hofmann 重排	(125)
8.2.3	Curtius 重排	(126)
8.2.4	Schmidt 重排	(126)
8.2.5	Lossent 重排	(127)
8.2.6	Byayer-Villiger 重排	(127)
8.3	从杂原子到碳原子的重排	(128)
8.3.1	Stevens 重排	(128)
8.3.2	Sommelet-Hauser 重排	(129)
8.3.3	Smiles 重排	(129)
8.4	苯环上的重排	(130)
8.4.1	Fries 重排	(130)
8.4.2	联苯胺重排	(130)
8.4.3	Claisen 重排	(131)
8.4.4	羟胺重排	(132)
8.5	其他重排反应	(132)
8.5.1	烯烃的顺反异构	(132)
8.5.2	重氮烯的重排	(133)
8.5.3	环氧乙烷衍生物的重排	(133)
8.5.4	乙烯基丙烯基醚的重排(Claisen 重排)	(134)
8.5.5	醛、酮与重氮烷反应	(134)
第9章	金属有机化合物的反应	(136)
9.1	有机镁试剂的反应	(136)
9.1.1	有机镁试剂与羰基化合物的加成反应	(136)
9.1.2	有机镁试剂与环氧化合物的反应	(138)
9.1.3	有机镁化合物与卤代烃反应(偶合反应)	(139)

9.2 有机锂或有机铜锂试剂的反应	(139)
9.2.1 有机锂试剂与羰基化合物的加成反应	(139)
9.2.2 有机铜锂试剂的反应	(140)
9.3 有机钠化合物的反应	(141)
9.3.1 醇钠的制备与性质	(141)
9.3.2 Wurtz 反应	(142)
9.3.3 炔钠(锂)与卤代烃反应	(142)
9.4 有机锌化合物的反应	(142)
9.5 有机镍和有机铜络合物的偶合反应	(143)
第 10 章 饱和碳原子上的亲核取代反应	(145)
10.1 卤代烷的亲核取代反应机理	(145)
10.1.1 双分子亲核取代反应(S_N2)	(145)
10.1.2 单分子亲核取代反应(S_N1)	(146)
10.2 烃基结构对 S_N1 和 S_N2 反应的影响	(148)
10.2.1 烃基结构对 S_N1 反应速率的影响	(148)
10.2.2 烃基结构对 S_N2 反应速率的影响	(149)
10.3 离去基团对 S_N1 和 S_N2 的影响	(150)
10.4 亲核试剂的亲核性对 S_N1 和 S_N2 的影响	(150)
10.5 溶剂对 S_N1 和 S_N2 反应的影响	(152)
10.6 分子内亲核取代(邻基效应)	(153)
10.7 芳卤化合物亲核取代反应	(156)
10.7.1 芳卤化合物亲核取代反应	(156)
10.7.2 芳卤化合物亲核取代反应机理	(157)
10.8 亲核取代反应在有机合成中的应用	(159)
10.9 亲卤反应的机理	(164)
第 11 章 消除反应	(166)
11.1 β -消除反应的方向	(166)
11.2 β -消除反应的机理	(167)
11.2.1 $E1$ 反应机理	(167)
11.2.2 $E2$ 反应机理	(168)
11.2.3 $E1cB$ 反应机理	(170)
11.3 影响消除反应和取代反应的因素	(170)
11.3.1 烃基结构的影响	(170)
11.3.2 亲核试剂的影响	(171)
11.4 β -消除反应的立体化学	(171)
11.5 其他 β -消除反应	(174)
11.5.1 涉及环状过渡态的 β -消除	(174)
11.5.2 其他消除反应	(175)
第 12 章 元素有机化学初步	(177)
12.1 有机含硫化合物	(177)
12.1.1 分类	(177)

12.1.2	硫醇和硫酚	(177)
12.1.3	硫醚	(181)
12.1.4	磺酸	(184)
12.1.5	亚砷和砷的制备	(188)
12.1.6	芳磺酰胺简介	(192)
12.2	有机含磷化合物	(193)
12.2.1	分类	(193)
12.2.2	烷基磷的结构	(194)
12.2.3	有机磷化合物的性质及应用	(194)
12.3	有机含硅化合物	(201)
12.3.1	分类与结构	(201)
12.3.2	有机卤硅烷的制备	(201)
12.3.3	有机烷氧基硅烷的制备	(202)
12.3.4	有机卤硅烷的性质	(203)
12.3.5	有机硅化合物在合成中的应用	(204)
12.3.6	有机硅化合物在偶联剂领域的应用	(205)
12.3.7	硅油、硅橡胶、硅树脂简介	(206)
第13章 生命有机化学基础		(210)
13.1	萜类和甾族化合物	(210)
13.1.1	萜类化合物	(210)
13.1.2	甾族化合物	(216)
13.2	碳水化合物	(220)
13.2.1	单糖	(220)
13.2.2	二糖	(233)
13.2.3	三糖	(236)
13.2.4	环糊精	(236)
13.2.5	多糖	(237)
13.3	氨基酸、蛋白质和核酸	(241)
13.3.1	氨基酸	(241)
13.3.2	多肽和蛋白质	(248)
第14章 绿色化学简介		(268)
14.1	绿色化学产生的背景	(268)
14.2	绿色化学的涵义	(268)
14.3	绿色化学的特点	(269)
14.3.1	原子经济性	(270)
14.3.2	原料绿色化	(273)
14.3.3	催化剂绿色化	(274)
14.3.4	溶剂绿色化	(275)
14.3.5	产品绿色化	(276)
14.4	绿色化学的目标	(276)
参考文献		(277)

第 1 章 自由基反应

1.1 自由基结构和稳定性

自由基(free radicals), 又称游离基, 是化学键发生均裂时产生的含未成对电子的中间体。通常自由基不稳定, 容易发生反应而生成稳定的产物。涉及自由基的反应广泛存在。有机化合物的燃烧, 几乎都是自由基反应, 在内燃机中烷烃的氧化燃烧是规模最大和最广泛的化学反应之一。饱和烃的卤代反应、石油的裂解、高分子的合成、油漆的干燥、橡胶的老化、脂肪的变质、臭氧层被氟利昂破坏、一些有机污染物的催化降解等都与自由基有关。生命代谢的过程、细胞的凋亡、机体的衰老、某些疾病(如癌变)的产生等也与体内的自由基有很大关系。有机自由基化学虽在有机化学中发展较晚, 但却是不间断闪现出耀眼光芒的研究领域, 因此被称为有机化学中的“灰姑娘”。自由基反应在有机合成中的应用、电子转移反应和含自由基离子的反应、光诱导电子转移分子聚集体中的自由基反应、生物体中的自由基反应等都是尚未被完全认识的领域, 也是有可能会取得创新性研究成果的领域。

1.1.1 自由基的结构

Paneth 和 Hofeditz 在高温下使四甲铅 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ 热解产生甲基自由基, 含有甲基自由基的气流能同沉积在容器壁上的金属(Pb, Zn, Sb)镜作用, 使金属镜消失, 生成的金属有机化合物可以在冷凝物中检测出来。Paneth 和 Hofeditz 首先证明了作为反应活性中间体的自由基的存在。根据顺磁共振谱、红外光谱等资料推测, 自由基具有平面结构或角锥结构, 如图 1-1 所示。

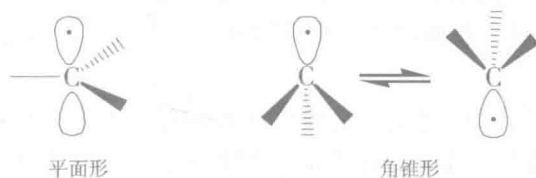


图 1-1 自由基的结构

甲基自由基是平面形的。甲基自由基中碳原子为 sp^2 杂化, 三个 sp^2 杂化轨道分别与三个氢原子形成三个 σ 键, 一个单电子占据未参加杂化的 p 轨道。由于自由基中心碳的周围只有 7 个电子, 未达到八电子稳定结构, 属于缺电子的活泼中间体。其他烷基自由基($\text{R}\cdot$)的中心碳原子大多数也是 sp^2 杂化, 其结构与甲基自由基类似。这种结论可用电子自旋共振谱(ESR)等来确定, 同时实验证明, 平面形构形的自由基稳定性大于角锥形自由基。因为在前者中三个 σ 键排斥力较小。甲基自由基、乙基自由基、异丙基自由基、叔丁基自由基的空间结构如图 1-2 所示。

桥环化合物的桥头碳自由基一般为角锥形, 角锥形自由基中心碳原子是 sp^3 杂化的, 如图 1-3 所示。

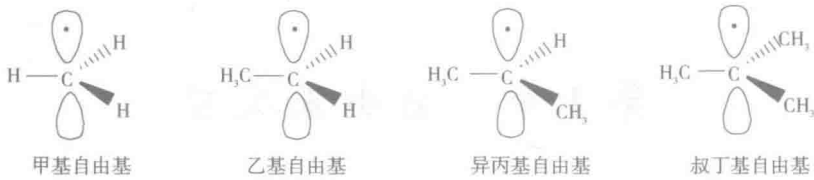


图 1-2 常见烷基自由基空间结构(平面形)

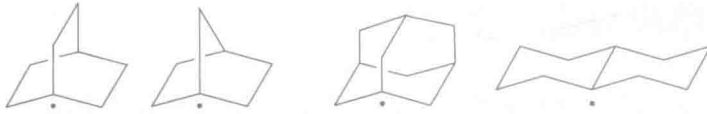


图 1-3 常见环烷基自由基空间结构(角锥形)

1.1.2 自由基的稳定性

实验证明, 烃分子中不同氢原子的活性不同。这被认为是与 C—H 键的离解能有关。键的离解能越小, 键均裂时吸收的能量越少, 化学键越容易均裂, 相应的自由基也越容易形成。常见化学键的离解能如表 1-1 所示。

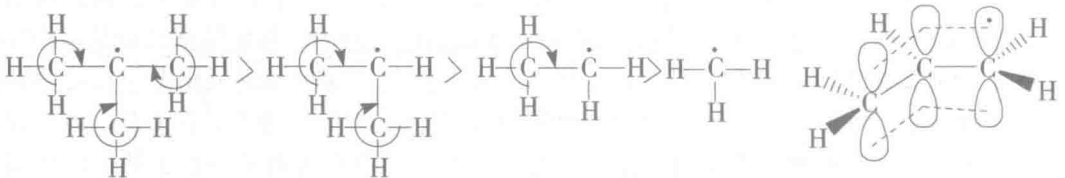
表 1-1 常见化学键的离解能^①

化学键	离解能	化学键	离解能
H—H	436.0	D—D	437.0
CH ₃ —H	435.0	CH ₂ =CHCH ₂ —H	360.0
CH ₃ CH ₂ —H	410.0	C ₆ H ₅ CH ₂ —H	368.0
(CH ₃) ₂ CH—H	397.0	C ₆ H ₅ —H	465.0
(CH ₃) ₃ C—H	381.0	CH ₃ —CH ₃	368.0

① 不同文献中数据有少量出入。

由表 1-1 数据可看出, 随着伯、仲、叔等与 H 连接的碳原子的不同, C—H 键的离解能也有所不同。通常将伯、仲、叔碳原子分别简写成 1°、2°、3°。则烷自由基的稳定性顺序是: 3° > 2° > 1° > ·CH₃。

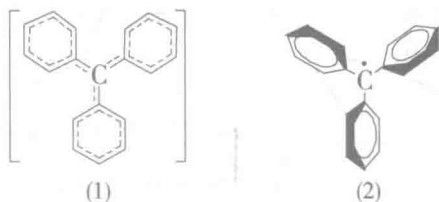
自由基的稳定性顺序可以通过超共轭效应进行解释。平面型自由基中心碳为 sp² 杂化, 与烷基相连时存在 σ-p 超共轭效应。通过 σ-p 超共轭, 使电子发生离域, 电子的活动范围扩大, 降低体系能量。所以自由基所连接的烷基越多, 体系中 σ-p 超共轭效应越显著, 自由基越稳定。例如, 叔丁基自由基可以形成 9 个 σ-p 超共轭键, 异丙基自由基可以形成 6 个 σ-p 超共轭键, 乙基自由基中也存在 3 个 σ-p 超共轭键。



烯丙基自由基 RCH=CHCH₂· 比起简单烷基自由基来, 较为稳定和反应活性较小, 这是由于烯丙基自由基, 可形成 p-π 共轭。增强了烯丙基自由基的稳定性。由于 p-π 共轭作

用比超共轭作用强，因此，各种自由基稳定性的顺序为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot > 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \cdot\text{CH}_3$ 。从表 1-1 中的数据看，丙烯 α -H 的离解能 (360.0 kJ/mol) 也比叔丁烷离解叔氢所需的离解能 (381.0 kJ/mol) 小。

苄基自由基中 $\text{Ph}_2\text{CH}\cdot$ 就比 $\text{PhCH}_2\cdot$ 更为稳定，而 $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ 则是一个很稳定的自由基。 $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ 中心碳原子肯定是 sp^2 杂化的，所以碳原子连向三个苯环的键处于同一平面上 (1)，但通过光谱和 X 射线结晶法的测定表明，事实上三苯甲基自由基是涡轮形的 (2)，各个苯环都对共同平面具有一个约为 30° 的夹角。

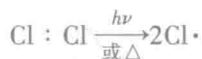


1.2 烷烃自由基取代反应

1.2.1 卤代反应机理

甲烷与氯气在光照或热 (250 ~ 400°C) 的作用下生成 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 等。这个反应按下列顺序进行。

链引发阶段 (chain initiation) 光照或高温产生自由基 $\text{Cl}\cdot$ ，引发反应



链增长反应 (chain propagation) 一个自由基消失，产生一个新的自由基并生成产物，用光引发时，吸收一个光子就能产生几千个氯甲烷分子。

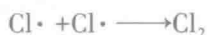


链增长反应中生成的 $\text{Cl}\cdot$ ，接着跟 CH_3Cl 按下列顺序发生反应而生成 CH_2Cl_2 。



进一步反应生成 CHCl_3 和 CCl_4 。如此循环往复，不断生成产物和新的自由基。因此，在反应进行中可能存在 $\cdot\text{Cl}$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\cdot\text{CHCl}_2$ 、 $\cdot\text{CCl}_3$ 五种自由基。把它们统一写成 $\text{R}\cdot$ ， $\text{R}\cdot$ 自由基偶联时，因没有新的自由基生成，链反应就会终止。

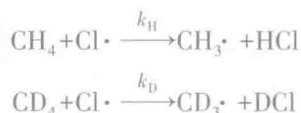
链终止反应 (chain termination) 任意二个自由基结合，自由基消失，结束反应。如：



把由 1 个光子引起的连锁反应，从链引发到链终止，反复进行链增长反应的周期数叫做量子产量。例如有这样的数据： CH_4 、 Cl_2 的分压分别为 24 kPa、14.7 kPa 时，量子产量是 5000。量子产量因反应条件而异，照射光的强度大或各组分的分压高的时候，量子产量减少。

1.2.2 卤代反应的速度决定步骤

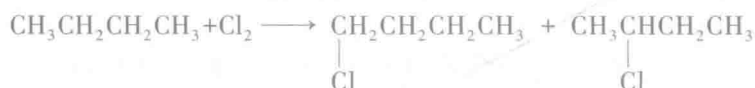
烷烃自由基卤代反应，如果反应目的是要以其中一种产物为主，常利用控制反应物的摩尔比(或物料比)来达到目的。例如工业上在 400~450℃ 下，调节甲烷与氯的摩尔比为 10:1，此时主要产物为一氯甲烷；在这样的反应条件下使 CH_4 和 CD_4 的等量混合物进行光氯化反应，则 CH_3Cl 比 CD_3Cl 生成的多。一般取代 H 和 D 的反应速度不同时，叫做第一同位素效应(primary isotope effect)。只有在 C—H、C—D 的断裂是反应的速度决定步骤时才出现这种效应。显然 C—D 的键离解能比 C—H 的键离解能大。换句话说，C—D 键比 C—H 键牢固。因此，在下列两个反应中 $k_{\text{H}} > k_{\text{D}}$ 。



即出现了同位素效应。所以，这一步是卤化反应的速度控制步骤。

1.2.3 不同烷烃的卤代反应

其他烷烃与卤素的反应也是自由基取代反应，甲烷和乙烷的一卤代产物只有一种，丙烷以上的烷烃，取代产物都在两种以上。例如，在正丁烷中通入少量 Cl_2 ，在 25℃ 用光照射时，生成摩尔比为 0.305:0.695 的伯氯代物和仲氯代物。

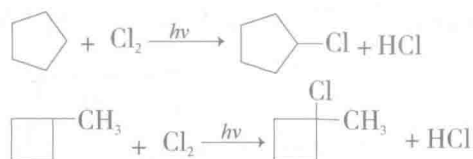


如果跟伯碳结合的氢原子和跟仲碳结合的氢原子反应活性相同，那么生成的伯氯代物和仲氯代物的比应当等于 H 的个数比，即 6:4。然而，实际上不是这个比。这是由于结合在伯碳上的氢原子和结合在仲碳上的氢原子反应活性不同引起的。仲氢与伯氢的活性之比为：

$$\frac{\text{仲氢}}{\text{伯氢}} = \frac{0.695/4}{0.305/6} = 3.4$$

就是说，亚甲基 H 的反应活性与甲基 H 的反应活性比为 3.4。用相同方法可以计算得到叔氢的反应活性与伯氢的反应活性比约为 5。如上所述，自由基的稳定性为 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \cdot\text{CH}_3$ 。自由基越稳定，其反应的活化能相对来说就小，所以叔氢被取代的速度要快于仲氢，仲氢被取代的速度要快于伯氢。

对于环烷烃，主要反应也是自由基取代反应，三种氢的反应活性顺序同样是 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 。例如：



1.2.4 其他卤素的卤代反应

从表 1-2 和表 1-3 反应热即活化能的数据来看，四种卤素与甲烷反应活性顺序为 $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。氟与甲烷反应时，两步反应都放出大量的热，反应过于剧烈，难以控制；而碘

与甲烷的反应总体上为吸热反应，且第2步反应的活化能较大，故反应难以进行。

表 1-2 甲烷卤化反应的反应热 ΔH^{\ominus} kJ/mol

反 应	卤素 (X)			
	F	Cl	Br	I
$X_2 \longrightarrow 2X\cdot$	+159	+243	+192	+151
$CH_4 + X\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HX$	-130	+4	+67	+138
$CH_3\cdot + X_2 \longrightarrow CH_3X + X\cdot$	-293	-108	-101	-83
总 $CH_4 + X_2 \longrightarrow CH_3X + HX$	-423	-104	-34	+55

① 相关数据摘自：王积涛等编. 有机化学. 第2版. 天津：南开大学出版社，2003。

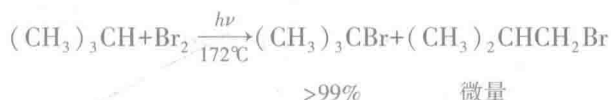
表 1-3 甲烷与不同卤素决速步骤的活化能 kJ/mol

反应过程	F	Cl	Br	I
$CH_4 + X\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HX$	+5.0	+16.7	+78	+140

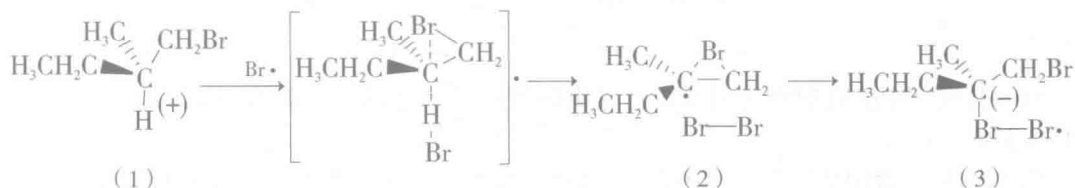
因此有实际意义的只是饱和烃的氯代和溴代反应。但是卤素的活性越高，选择性就越差。Cl· 的反应活性比 Br· 高的多，这意味着溴化比氯化有更高的选择性，按上述同样的计算方法计算，溴代时三种氢的活性之比为：

$$3^\circ : 2^\circ : 1^\circ = 1600 : 82 : 1$$

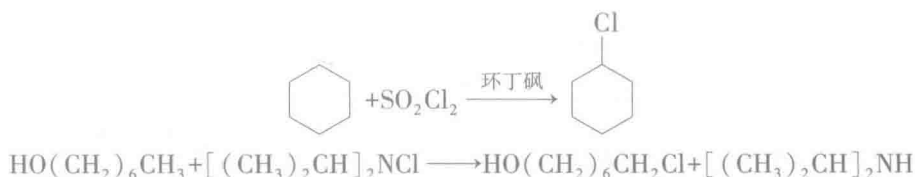
这一事实已成功应用于有机化合物制备上，如：



对一个手性烷烃的光学活性体 $RR'R''CH$ 进行卤化，由于自由基两侧进攻机率相等，一般产生一个外消旋 (\pm) 的卤化物。但对 (+)-2-甲基-1-溴丁烷(1) 的溴化则发现可产生一个光学活性的溴化物，(-)-2-甲基-1,2-二溴丁烷，即发生取代反应时构型保留。这被认为是由于原来的 1-溴取代基与中间体自由基(2) 的一侧相互作用，且作用方向处于被取代 H 的相反一侧，因而取代的溴与被取代的氢处在同一位置，化合物构型得以保留。2-甲基-1-氯丁烷的光催化溴化也导致保留构型。



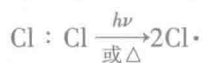
卤化试剂除氯和溴外，还有亚硫酰氯、磺酰氯、次卤酸叔丁酯、N-卤代仲胺、N-溴代丁二酰亚胺(NBS)等，且后三者的选择性均好于卤素。例如：



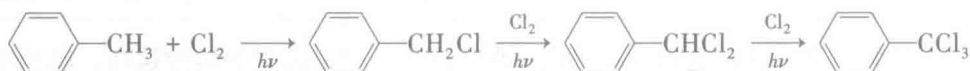
1.3 烯丙位和苄位氢的卤代

烯丙位和苄位氢的活性较高，在高温、光照或自由基引发剂的存在下容易发生卤代反应。此反应也属于自由基反应。

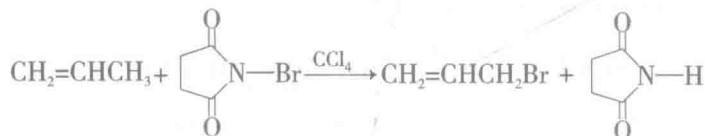
烯烃的 α 碳如果含有氢，在高温下， α -H 可被卤素取代，例如：



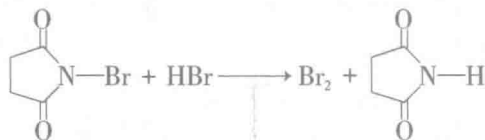
芳烃的 α -H 取代反应中生成的苄基自由基稳定性更强，所以甲基在光照氯代时很难停留在一取代阶段。



烯丙位或苄位上的溴代常采用试剂 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)。烯丙型烯烃、炔丙型炔烃及烷基取代芳烃在 *N*-溴代丁二酰亚胺(简称 NBS)及引发剂(如过氧化苯甲酰)的作用下，经光照，于惰性溶剂(如 CCl_4)中发生 α -H 的溴代反应。如：

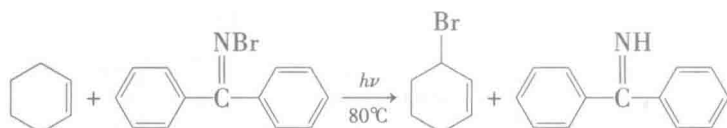


NBS 溴化反应机理如下：



NBS 与反应中生成的溴化氢反应，提供恒定的低浓度的溴。显然，溴的浓度较低有利于自由基取代反应。

除 NBS 外，常用的溴化试剂还有 *N*-溴代乙酰胺、*N*-溴代邻苯二甲酰亚胺、二苯酮-*N*-溴亚胺、三氯甲烷磺酰溴等。例如，二苯酮-*N*-溴亚胺与环己烯在紫外光照射下于 80°C 反应，生成 3-溴环己烯：



烷基芳烃的 α -氢也易被卤素取代，这是合成 α -卤代芳烃的重要方法。如：