

下 册

有机化学

[美] 道格拉斯·C·奈克 梅克尔·P·多伊尔 著

化学工业出版社



有机化学

下册

[美] 道格拉斯·C·奈克 著
梅克尔·P·多伊尔
金寄春 甘礼雅 常乐丰 译
方绮云 张自求
陈嘉楨 校

化学工业出版社

本书旨在介绍完整的现代有机化学概念,是一本取材新颖、内容丰富的有机化学教科书。中译本分上、下两册出版。上册包括第一章至第十六章;下册包括第十七章至第廿九章。

上册讨论最简单的有机化合物——烃类和卤代烷的结构、反应、命名和物理性质;主要官能团分类;各类含碳、氢、氧的有机化合物的简单官能团反应;含氮化合物和芳香族衍生物的结构和性质。还对各类有机化合物的结构化学、波谱学以及相关的物理化学等方面的基本概念设了专章,概念明确,重点突出。

下册讨论芳香族化合物、杂环化合物、氨基酸和蛋白质、以及元素有机化合物;介绍了对称控制反应这个新的研究范畴。还对自由基和卡宾,碳—碳、碳—氧重键加成,芳香族取代,消去反应,羰基取代和周环反应等机理分别作了讨论。内容丰富,深入浅出。

本书采用官能团系统和反应机理系统混合编排的方式,兼顾叙述性和理论性的内容。本书在正文中和章末附有上千习题,利于读者复习或自学。

本书可作为有机化学教学参考书用,供高等学校化学、化工、环境科学、医学、生物等专业师生参考,也可供有关技术人员自学用。

Douglas C. Neckers Michael P. Doyle

Organic Chemistry

John Wiley & Sons, 1977.

有机化学 下册

金寄春 甘礼雅 常乐丰 译
方绮云 张自求

陈嘉桢 校

责任编辑:何曙霓

封面设计:季玉芳

*

化学工业出版社出版
(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₁₆印张 33¹/₂ 字数825千字印数1—8,270

1985年11月北京第1版1985年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3660 定价6.50元

译者前言

本书是一本取材较新的有机化学教科书，内容丰富，重点难点写得深入浅出，循序渐进，符合认识规律，也利于自学。

译本分上、下两册出版，上册自第一章至第十六章，下册自第十七章至第廿九章。

上册先讨论最简单烃类和卤代烷的结构、反应、命名和物理性质，然后介绍主要官能团的分类。至十一章讨论各类含碳、氢、氧的有机化合物的简单官能团反应。十二章至十六章介绍简单的含氮化合物和芳香族衍生物。

上册中对“有机化合物的结构与性质”、“有机物光谱与结构关系”、“分子对称性和对映异构”、“反应如何发生”等有关结构化学、波谱学以及相关的物理化学等方面的基本概念设了专章，概念明确，重点突出。

下册则讨论芳香族化合物、杂环化合物、氨基酸和蛋白质，以及元素有机化合物等方面。有关反应机理的专章除了“饱和碳上的亲核取代”在上册中讨论外，“自由基和卡宾”、“碳—碳、碳—氧重键的加成”、“芳香族取代”、“消去反应”、“羰基取代”、“周环反应”等均在下册中分别讨论。

本书采用官能团系统和反应机理系统混合编排的方式，对叙述性内容和理论性内容都能兼顾，相得益彰，这也是本书的一个特点。

· 本书习题丰富，除了课文中穿插不少问题外，章末还附有大量习题。通过解题，既能对课文内容进行复习和巩固，又能对课文内容起到补充和进一步提高的作用。

在翻译过程中，我们力求文字通顺，符合原意，人名、地名除常见者外，首次出现时均附以原文，以便于读者查阅。科技术语及化合物命名以中国科学院编译出版委员会名词室所编“英汉化学化工词汇”再版本为主要依据。

参加本书翻译工作的有：金寄春（绪论、一~四、廿八、廿九章），甘礼骅（廿四~廿七章），常乐丰（九~廿一章），方绮云（六~七、廿三章），张自求（五、廿二章），马继森（八章）。

本书的部分章节由金寄春和甘礼骅初校。全书由陈嘉桢校订。

由于我们水平所限，译文难免存在错误和不足之处，敬请读者批评指正。

1982年初

序 言

本书旨在介绍一个完整的现代有机化学概念。作者认为本书的编排方式，从有机化学家的科学观点来看是合理的，另外也是切合实际的。读者会发现，本书对有关结构、机理和合成反应的重要基础知识，都作了综合性的论述。

本书首先讨论最简单的有机化合物——烃类和卤代烷的结构、反应、命名法和物理性质。然后介绍主要官能团的分类。到第十一章，将学完所有含碳、氢、氧的有机化合物的简单官能团反应。到第十六章为止，对简单的含氮化合物和芳香族衍生物都作了讨论。谱仪法（第四章）、反应机理（第六章）和立体化学（第二、五和九章）在本书的前面部分就已经出现，以后章节在涉及各类新的有机化合物时还要结合起来讨论。各章之间的衔接都有承接性，在介绍新内容的同时，再巩固以前学过的知识。

作者认为，对于介绍各类有机化合物的结构、物理性质、化学性质和立体化学来讲，官能团的分类是很实用的。同样情况，通过反应机理将各类有机化合物的反应联系起来，把反应机理看作学习有机化学的重要组成部分。如第六章讨论有关反应机理的基本概念，一般反应类型和化学反应中的重要中间体。关于反应机理的介绍，并不局限于某一类反应，而是着重于了解所有化学反应的一般特点。在以后讨论一些主要类型的反应机理时（如第十三章的亲核取代反应，第十七章的均裂、自由基和卡宾），更可以看出这种安排的优点。

但讨论反应机理并不是最终目的，而是告诉读者反应机理如何帮助我们理解有机化合物的制备过程（如第二十二章有机合成中的亲核取代反应）。从反应开始谈到机理和合成，然后再反复讲述并不断扩大，藉以加深我们对有机化学基本概念和原理的理解。

读者的学习目的、基本素养以及对职业的兴趣各不相同。为了适应这种情况，本书收集了一些专门题材并增加了若干补充内容，以利于复习和自学。为了提高读者的兴趣，对于生物学、卫生科学、环境科学和化学工程以及工业化学和药物化学的一些传统领域作了专节或专题介绍。本书和大多数有机化学教科书不同，关于一些重要的生化物质在本书中出现较早。在安排有关碳水化合物（第十五章）、脂肪（第十四章）、核酸（第二十四章）以及蛋白质（第二十七章）的内容时，是将它们作为有机化学整体中的一部分考虑的。有机化学的某些尖端科目，特别是元素有机（第二十八章）和对称控制反应（第二十九章）等，已经扩大了有机化学的传统的研究范围，所以将它们作为传统有机化学的延伸部分而包括在本书内。

任何一门学科只有通过实践才能掌握。本书附有1100多个习题。其中将近一半编在课文之中，有助于读者检验自己对课程的掌握情况。章末的习题难度逐步加深，用以衡量读者对化学原理的理解程度，并开阔他们在学习有机化学方面的眼界。

最后，有机化学所研究的是真实的化合物，可观察到它们的变化和具体的应用，所以我们着眼于这些化合物的实际反应产率、实验方法、制备步骤以及现代用途，让读者对有机化学尽可能产生真实感。

作者无法提出一个适合于所有班级的章节顺序。当初写这本书的时候，我们力图以特别有效的方式将有机化学的基础知识包括在前十九章内。第二十到二十九章，是在前面基础上

写成的，教师可根据需要进行选择，而不必遵循原书顺序。

希望读者阅读此书时和作者在编写此书时一样，感到有趣和鼓舞。

道格拉斯·C·奈克
梅克尔·P·多伊尔

目 录

第十七章 均裂反应——自由基和卡宾	1	二元醇	54
17.1 烷烃的卤代	1	18.14 烯炔的氧化——环氧化物和二元醇的 形成	56
17.2 烷烃卤代反应的相对活性	3	18.15 共轭烯炔的亲电加成——动力学与 热力学控制	59
17.3 自由基	3	18.16 利用亲电加成反应制取新化合物	61
17.4 键离解能	5	18.17 小环化合物的亲电加成	61
17.5 自由基链反应——卤代反应机理	7	本章复习题	64
17.6 自由基的稳定性	8	第十九章 芳香族取代反应	68
17.7 超共轭作用和自由基的稳定性	9	19.1 苯的芳香族亲电取代反应	68
17.8 电子自旋共振谱	11	19.2 苯和亲电试剂的反应——加成与取代	69
17.9 相对活性和自由基的稳定性	12	19.3 芳香族亲电取代反应——一般机理	72
17.10 烷烃卤代反应的选择性	13	19.4 芳香族亲电硝化——决定速率步骤的动 力学证据	73
17.11 苯基和烯丙基位置上的选择性卤代反 应——N-溴代丁二酰亚胺的溴代	14	19.5 芳香族亲电卤代—— π 络合物和 σ 络合 物	75
17.12 溴化氢的自由基加成反应——过氧化物 效应	16	具有芳香族化合物的 π 络合物	75
17.13 炔的氧化	18	19.6 芳香族亲电磺化——芳香族取代反应的 可逆性	77
17.14 自由基加成反应中碳碳键的形成	19	19.7 弗列德尔-克拉夫茨烷基化——碳正离 子作亲电试剂	79
17.15 自由基反应的引发剂	19	19.8 弗列德尔-克拉夫茨酰基化——酰基正 离子作亲电试剂	83
加成聚合物	22	一氧化碳和生化氧输送系统	84
17.16 卡宾	23	19.9 亲电取代的反应活性	85
17.17 产生卡宾的方法—— α 消去反应	24	19.10 亲电取代反应的定位效应	88
17.18 卡宾的反应	25	本章复习题	93
17.19 阿恩特-艾斯特合成	28	第二十章 芳香族化合物的合成与反应	98
本章复习题	29	20.1 烷基苯的生成	98
第十八章 碳—碳双键的极性加成反应	32	20.2 烷基苯的反应	98
18.1 布朗斯泰酸与烯炔和炔炔的亲电加成	32	20.3 苯甲酸的生成	100
18.2 碳正离子的稳定性和马尔柯夫尼柯夫 规则	35	20.4 苯甲酸的反应	102
18.3 烯炔和炔炔亲电加成的反应活性	38	20.5 苯甲醛的生成和反应	104
18.4 生成碳碳键的亲电加成	40	20.6 苯酚的生成	106
18.5 异辛烷的生成	40	有关向缺电子氧迁移的重排作用	106
18.6 阳离子加成聚合	42	20.7 酚类的反应	109
乙烯聚合物的立体化学	43	水杨酸的科尔柏合成法	112
18.7 烯炔分子内环化反应	45	20.8 酚类的酸度	113
羊毛甾醇的生物合成	46	20.9 芳香族亲核取代	116
18.8 卤素的亲电加成：反式加成	47	20.10 芳香族亲核取代的反应活性	118
18.9 卤正离子	49	20.11 苯胺的生成	120
二烷基卤正离子的酸-碱反应	50	20.12 苯胺类的反应	122
18.10 卤素亲电加成机理	50		
18.11 卤代醇的生成	51		
18.12 烯炔的硼氢化：顺式加成	53		
18.13 烯炔的氧化——用高锰酸盐氧化生成			

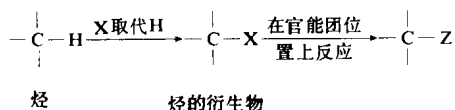
20.13 重氮苯盐的反应	125	22.23 可烯醇化的氢的交换	191
20.14 苯的取代基对反应中间体的影响—— 综述	130	本章复习题	192
20.15 取代反应机理——综述	132	第二十三章 多核芳香族化合物	198
本章复习题	132	23.1 萘	198
第二十一章 消去反应的进一步探讨	137	煤化学	200
21.1 E ₂ -消去反应——反式消去的 立体化学	137	23.2 萘的芳香族亲电取代反应	202
21.2 消去反应的空间控制——霍夫曼 法则	140	23.3 萘的磺化——动力学与热力学控制	204
21.3 E ₂ -消去反应的定位——查依采夫与 霍夫曼产物的生成	142	23.4 取代多核芳烃的命名	205
21.4 E ₂ -反应的过渡状态特性	144	23.5 萘衍生物的芳香族亲核取代反应	206
21.5 碳负离子机理	145	23.6 重氮偶合反应——偶氮染料的合成 染料和染色	207
21.6 顺式消去反应——乙酸酯的热解	146	23.7 取代萘的亲电取代反应	210
21.7 顺式消去反应——黄原酸酯热解	148	23.8 萘化合物的氧化—— 邻苯二甲酸和醌	212
21.8 顺式消去反应——胺氧化物的热解	149	23.9 萘化合物的还原——溶解金属还原	215
21.9 光化学消去反应	149	23.10 葱和菲——结构和反应 致癌性烃类	217
21.10 合成中的消去反应	150	23.11 合成多核芳烃的分子内环化反应 醌型染料	221
本章复习题	153	23.12 脱氢反应——芳构化	224
第二十二章 有机合成中的亲核取代	155	本章复习题	225
22.1 亲核取代反应范围	155	第二十四章 杂环芳香族化合物	229
22.2 亲核试剂对反应活性的影响	156	24.1 吡啶	229
22.3 溶剂对反应活性的影响	157	24.2 吡啶和吡啶衍生物的反应	231
22.4 用亲核取代反应制备有机化合物 有机合成中的亲核取代反应	159	24.3 吡啶的碱性	233
22.5 醚的命名与物理性质	165	24.4 吡啶和吡啶衍生物的亲核取代反应	234
22.6 醚的光谱性质——与醇和酯的对比	167	24.5 芳炔	237
22.7 醚的制备	169	24.6 吡咯、咪唑和噻吩	240
22.8 环氧化物通过取代反应的制法和 反应	170	24.7 从无环化合物合成吡咯、咪唑和 噻吩	241
22.9 硫醇和硫醚的合成与性质	172	24.8 吡咯、咪唑和噻吩的亲电取代反应 天然存在的五节环杂环化合物	242
22.10 生成新的碳—碳键的取代反应	173	24.9 含一个以上杂原子的环状化合物 生物碱	244
22.11 碳负离子	174	24.10 核苷和核苷酸	246
22.12 烃类的酸度	174	24.11 生物氧化	247
22.13 碳负离子的稳定性	176	24.12 (多)聚核苷酸	248
22.14 两可碱	176	24.13 DNA的复制——遗传的化学基础	250
22.15 互变异构现象——内部酸碱反应	177	24.14 DNA中化学信息的转录—— 遗传密码	251
22.16 两可亲核试剂的烷基化反应	180	化学进化	255
22.17 丙二酸酯合成法——羧酸的制备	181	本章复习题	256
22.18 乙酰乙酸酯合成法——甲基酮的 制备	184	第二十五章 亲核加成反应	260
22.19 醛和酮的直接烷基化和间接烷基化	185	25.1 醛和酮的加成反应	262
22.20 伯胺的加布里尔合成法	188	25.2 布朗斯泰酸和羰基加成的机理	264
22.21 碱性条件下羰基化合物的卤代 作用——对卤素的亲核取代	189	25.3 醛和酮的水合	265
22.22 碘仿反应	190	25.4 生成缩醛及缩酮	266

用缩醛和缩酮保护羰基	267	26.17 利用亲核加成-消去反应来制备	
25.5 生成氰醇	268	新化合物	324
25.6 醛和酮的氢化物还原	269	26.18 通过衍生物来鉴定有机化合物	326
25.7 有机金属化合物的亲核加成	270	26.19 缩合高聚物	328
瑞福马斯基反应	272	界面纺丝法	330
25.8 缩合反应	273	共聚反应	332
25.9 在缩合反应中形成 α, β -不饱和		本章复习题	334
羰基化合物	275	第二十七章 氨基酸和蛋白质	340
25.10 醇醛缩合	276	27.1 氨基酸	340
25.11 克莱生反应	278	27.2 偶极离子	342
缩合反应中活性氢组分的结构变化	278	27.3 氨基酸的酸碱性质	342
25.12 用亲核加成反应制备新化合物	280	27.4 等电点	344
25.13 碳-碳重键的亲核加成	281	27.5 氨基酸的制备	344
25.14 α, β -不饱和羰基化合物的		27.6 多肽和蛋白质	345
结构和性质	282	27.7 蛋白质及其生物功能	345
25.15 α, β -不饱和羰基化合物的亲电加成	286	27.8 多肽——结构及物理性质	346
25.16 受热力学控制的 α, β -不饱和		27.9 蛋白质和多肽类中氨基酸的分析	350
羰基化合物的亲核加成	287	氨基酸和多肽的电泳分离	352
25.17 碳亲核试剂和 α, β -不饱和羰基化合物		27.10 氨基酸的化学反应——端基分析	353
加成——迈克尔(Michael)反应	288	蛋白质的端基分析	354
25.18 α, β -不饱和羰基化合物的格林尼亚反应——		27.11 多肽和蛋白质的酶催化水解	356
亲核加成反应中的动力学控制	290	27.12 蛋白质和多肽的一级结构——	
本章复习题	291	氨基酸的顺序	357
第二十六章 羰基化合物的取代反应	295	胰岛素	357
26.1 羧酸的取代反应	295	蛋白质一级结构种的特异性	360
26.2 酰氯的形成和用途—— S_Ni 机理	296	27.13 多肽合成	361
26.3 酰氯和酸酐亲核取代反应的		27.14 固相多肽合成	364
一般机理	299	27.15 蛋白质的构象——二级结构	365
26.4 酰胺和酯的反应	301	27.16 蛋白质的立体结构	367
26.5 酯的碱性水解——同位素标记和		27.17 结合蛋白质、辅基及辅因子	367
B_{AC2} 机理	303	27.18 酶——生物催化剂	369
皂化当量	306	酶的活性	369
26.6 酯的形成和在酸性介质中酯的		27.19 酶促作用的机理——核糖核酸酶	370
水解—— A_{AC2} 机理	306	本章复习题	372
26.7 酰胺的水解	308	第二十八章 有机化学和周期表	376
26.8 羧酸衍生物的氢化物还原	309	28.1 有机锂化合物	376
26.9 有机金属化合物与羧酸衍生物的		28.2 有机铜试剂——选择性烷基化试剂	378
反应	311	28.3 有机合成中有机硼烷——	
有机镉试剂	312	烷基化反应	380
26.10 涉及亲核消去和取代的缩合反应——		28.4 有机合成中的有机硼烷——	
克莱生和狄克曼缩合	312	与一氧化碳反应	383
26.11 分子内与分子间反应	315	28.5 有机合成中的二甲基亚砷——	
26.12 酸酐的缩合反应——柏琴缩合	316	硫叶立德的反应	386
26.13 醛类及酮类的亲核加成-消去反应	317	28.6 二茂铁—— π -络合物	390
26.14 曼尼许反应	321	28.7 二茂铁的反应——芳香性的标志	391
26.15 叶立德(内鎗盐)	321	28.8 环丁二烯通过与过渡金属形成 π -络合物	
26.16 维蒂希反应	323	而达到的稳定作用	393

28.9 有机合成中的 π -络合物	395	有机化合物的结构和性质	433
28.10 乙烯和一元取代乙烯的齐格勒- 纳塔聚合反应	398	立体化学	434
本章复习题	399	有机化合物的光谱性质	435
第二十九章 轨道对称性制约的有机反应	402	酸和碱	435
29.1 周环反应	402	有机反应	436
29.2 原子轨道的结节性质——概述	404	有机反应机理	436
29.3 原子轨道的线性组合——分子轨道理论 对乙烯的应用	405	氧化和还原	437
29.4 共轭体系的分子轨道和电子状态	408	正碳离子	438
29.5 电环化反应的最高占据分子轨道和 最低未占据分子轨道	413	自由基和卡宾	438
29.6 轨道对称性	416	负碳离子	438
29.7 环加成反应的对称允许和对称禁阻	418	生物化学	438
29.8 同面和异面的 σ 迁移反应	422	聚合物和聚合作用	439
本章复习题	426	天然产物: 萜烯、甾族化合物和生物碱	439
参考书目	433	化学分析	440
有机化学引论	433	工业化学	440
命名	433	有机合成	440
		部分习题答案	441
		索引	

第十七章 均裂反应——自由基和卡宾

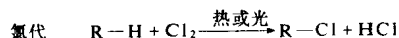
我们今天所涉及的大部分有机产品，归根到底都来源于石油，一种烷烃和芳烃两者的复杂混合物。这些烃类之所以有用，是由于它们能够进行取代反应，也就是说，氢能被其它官能团所取代。所得的取代产物再在官能团的位置上进行反应，又可转变成其它的有机化合物。



烷烃的碳—氢键是非极性的，通常不与亲核试剂或亲电试剂反应。尽管烷烃和布朗斯泰酸或碱不起作用，但在一定条件下，它仍可与某些试剂反应，使分子中的氢被某些官能团所取代。

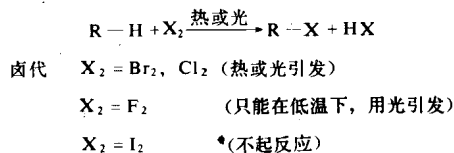
17.1 烷烃的卤代

最早发现的烷烃取代反应是氯代反应。象化学上的许多发现一样，这个重要的反应也是



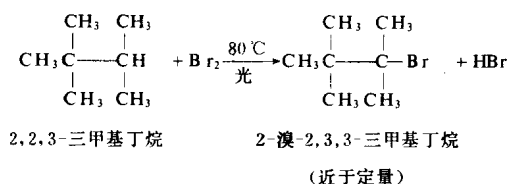
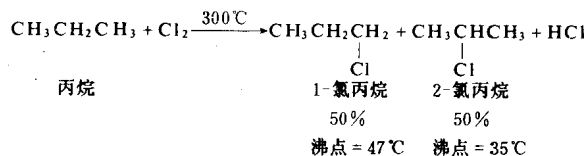
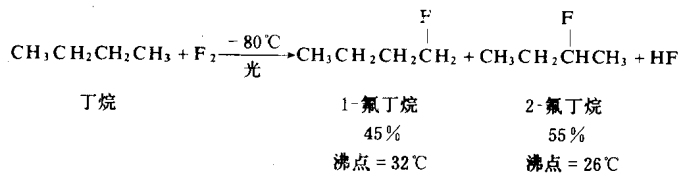
在研究一个实际问题时发现的。十九世纪初的一个傍晚，在巴黎皇宫 (Tuileries Palace) 的沙龙里发现一种刺激性很大的烟雾。最后查明这种烟雾乃是燃烧时带炭焰的蜡烛所产生的。受命调查这一事件的一位查理十世 (Charles X) 的宫廷化学家，委托他的女婿 J·杜马斯 (Dumas) 进行研究。杜马斯发现，这种刺激性烟雾是蜡烛发散出来的氯化氢，这种蜡烛曾用氯进行过漂白。这样，杜马斯就成了认识氯和烷烃化合成为氯代烷和氯化氢的第一个化学家。虽然，在这个事件之前，人们已经知道氯能和有机物反应，但尚没有任何人提出过氯可以取代氢。

氯和溴这两个卤素能取代 σ_{sp^3-s} 、碳—氢键中的氢。反应用加热或者光照进行引发，通常是可见光。烷烃也能进行氟代反应，但必须在低温下用光引发，因为在室温或室温以上，氟和烃的混合物常会发生爆炸。烷烃与碘不起反应，碘代烷不能直接通过烷烃的碘化来制取。



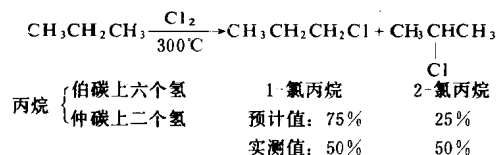
问题17.1 试以环己烷为原料，利用卤代反应合成下列化合物，并写出合成过程的各个步骤。(a) 环己基溴；(b) 环己醇；(c) 环己酸；(d) 甲基环己基酮；(e) 环己烯。

因为分子中每个氢都有被卤素取代的可能，所以卤代反应可以得到一元卤代物的所有异构体，例如：

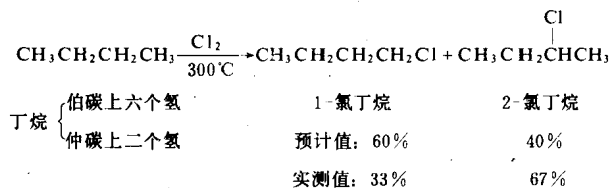


通常，用高效分馏柱和高回流比可将卤代烷的各个异构体分离开来。

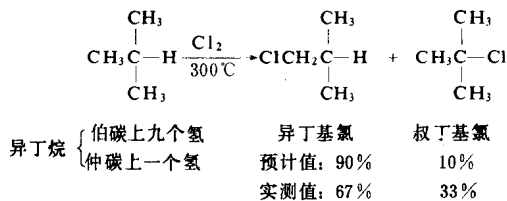
卤代烷异构体之间的比例并不直接与各个不同位置上的化学等性氢的相对数目一致。例如，丙烷两端碳上的六个伯位氢彼此全等，中间碳上的两个仲位氢也彼此全等。如果氯代反应完全是按统计学进行的，则产生的一元卤代物异构体之间的比例应等于两类不同化学等性氢数目之比，也就是1-氯丙烷和2-氯丙烷的比例应是6:2；而实际上两者的比例是1:1。



同样，丁烷中伯碳和仲碳上氢的比例是3:2，如果反应也是按统计学进行，则我们预计丁烷在300°C下进行氯代反应时，会得到60% 1-氯丁烷和40% 2-氯丁烷；但实际上丁烷氯代生成的1-氯丁烷和2-氯丁烷之比为1:2。



异丁烷在300°C下进行氯代反应，也得到类似的结果：



问题17.2 如果氯代反应只按统计学考虑，试预测：(a) 正戊烷和 (b) 2-甲基丁烷进行氯代时，所得的一元氯代物各异构体的相对产率。

17.2 烷烃卤代反应的相对活性

烷烃的一元卤代产物中，伯卤烷、仲卤烷和叔卤烷的产率比与统计学不符。根据产物的实际比例可以看出，伯、仲和叔位置上的反应活性并不相同。例如，丙烷在300℃下氯代，得到50% 1-氯丙烷和50% 2-氯丙烷，而不是得到按统计学计算的75% 1-氯丙烷和25% 2-氯丙烷。2-氯丙烷的实测产率与预测产率之比除以1-氯丙烷的实测产率与预测产率之比，所得的比值表示了仲碳上氢和伯碳上氢在氯代反应中活性的差异，这个比值称为**相对活性**。

$$\frac{\frac{(2\text{-氯丙烷的百分数})_{\text{实测}}^{300\text{℃}}}{(1\text{-氯丙烷的百分数})_{\text{实测}}^{300\text{℃}}}}{\frac{(2\text{-氯丙烷的百分数})_{\text{预测}}}{(1\text{-氯丙烷的百分数})_{\text{预测}}}}$$

$$= 300\text{℃时仲碳上氢的相对活性}$$

$$\frac{(50\%)/(25\%)}{(50\%)/(75\%)} = 3.0$$

相对活性3.0这个数值说明了在300℃下进行氯代反应时，丙烷分子中仲碳上氢的活性是伯碳上氢的三倍。

问题17.3 试计算丁烷在300℃进行氯代时仲碳上氢的相对活性。

同样情况，异丁烷于300℃下进行氯代时，叔碳上氢的活性是伯碳上氢的4.5倍：

$$\frac{\frac{((\text{CH}_3)_3\text{CCl的百分数})_{\text{实测}}^{300\text{℃}}}{((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl的百分数})_{\text{实测}}^{300\text{℃}}}}{\frac{((\text{CH}_3)_3\text{CCl的百分数})_{\text{预测}}}{((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl的百分数})_{\text{预测}}}}$$

$$= 300\text{℃时叔氢的相对活性}$$

$$\frac{(33\%)/(10\%)}{(67\%)/(90\%)} = 4.5$$

300℃时氯代反应中氢的相对活性次序见下：

氯代反应中氢的相对活性：叔>仲>伯

300℃时所有气相氯代反应中，叔、仲和伯位氢的相对活性次序均相同。

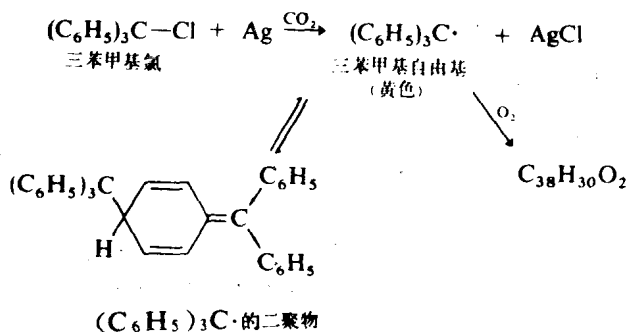
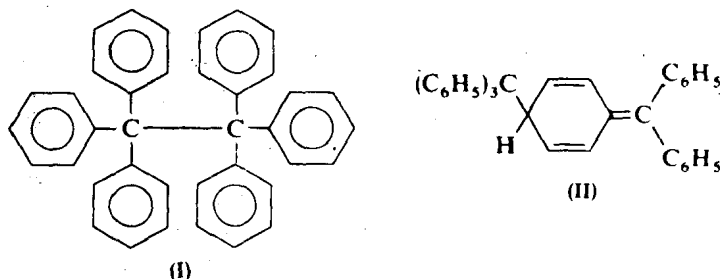
问题17.4 (a) 试根据叔位氢取代的相对活性4.5、仲位氢的相对活性3.0和伯位氢的相对活性1.0，预测在300℃时2-甲基丁烷一元氯代物的相对产率。(b) 试将你的预测产率和下列实测数据进行比较：1-氯-2-甲基丁烷(34%)、2-氯-2-甲基丁烷(22%)、2-氯-3-甲基丁烷(28%)和1-氯-2-甲基丁烷(16%)。

问题17.5 (a) 用正戊烷重复演习问题17.4(a)。(b) 试将你的预测产率和下列实测数据进行比较：1-氯戊烷(24%)、2-氯戊烷(49%)和3-氯戊烷(27%)。

让我们用自由基中间体来说明氯代反应是如何发生的，取代叔位氢为什么要比仲位或伯位氢容易。

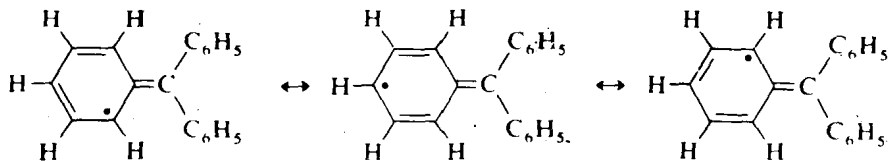
17.3 自由基

在发现三苯甲基正离子的前一年(1900年)，密执安(Michigan)大学的M. 冈伯格(Gomberg)发现了第一个自由基——三苯甲基自由基。冈伯格发现，在惰性气体(如CO₂)中，无色三苯甲基氯的苯溶液与锌粉或与细银粉一起搅拌，溶液会变成黄色。隔绝空气蒸发溶剂，得到一种白色固体物质(C₁₈H₂₀)；这种白色固体最初以为是六苯乙烷(I)，最近证实它的结构是(II)。如果将此白色固体重新溶于苯中，就又会呈现黄色。如果通入空气，三苯甲基自由基与氧反应，生成含氧的无色化合物C₁₈H₃₀O₂(见问题17.7)。根据这些事实



和其它一些现象，冈伯格断言“一定有三苯甲基自由基存在”。

三苯甲基自由基象三苯甲基正离子一样，未配对电子能离域到苯环上，增加了自由基的稳定性，所以能在溶液中长时期存在。我们可以用三种路易斯结构式来描述每个苯环上的离域作用。在前面的讨论中已经知道，苄基正离子中（13.8节）离域作用只能使电子处于邻位和对位上。倘若不考虑各个完整苯环的凯库勒结构式，则我们就可以写出十种描述三苯甲基自由基的路易斯结构式。



和碳正离子（13.11节）的情况相似，与缺电子基团（如乙烯基或苯基）直接相连的自由基，要比与烷基直接相连的自由基稳定。自由基的稳定性随着所连接的苯基或乙烯基的数目增多而增强。例如，苄基自由基比叔丁基自由基（17.6节）略为稳定一些。

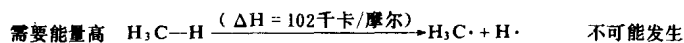
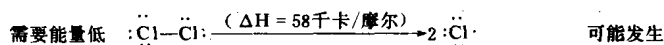
问题17.6 绘出三苯甲基自由基的所有共振贡献结构。

烷基自由基有两种可能的极限结构：一种是平面结构，在这个结构里，未配对电子分布于以 sp^2 -杂化的碳的 p 轨道内；另一种是锥形结构，在这种结构中，承受未配对电子的碳是 sp^3 -杂化的（图17.1）。对于象甲基那样的简单自由基来说，其平面结构最符合这种情况。

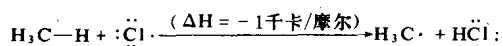
表 17.1 有代表性的共价键 (A-B) 的键离解能
(ΔH , 千卡/摩尔)

A-B	ΔH	A-A	ΔH	A-B	ΔH
H-H	104	H-H	104	CH ₃ -H	102
H-F	135	F-F	37	CH ₃ -F	108
H-Cl	103	Cl-Cl	58	CH ₃ -Cl	81
H-Br	87	Br-Br	46	CH ₃ -Br	67
H-I	71	I-I	36	CH ₃ -I	53
H-OH	118	HO-OH	54	—	—
H-NH ₂	102	H ₂ N-NH ₂	54	CH ₃ -NH ₂	79
H-SH	95	CH ₃ S-SCH ₃	73	CH ₃ -SH	74

A-B	ΔH	A-B	ΔH
CH ₃ -H	102	CH ₃ -Cl	81
CH ₃ CH ₂ -H	97	CH ₃ CH ₂ -Cl	83
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H	97	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -Cl	77
(CH ₃) ₂ CH-H	94	(CH ₃) ₂ CH-Cl	73
(CH ₃) ₃ C-H	91	(CH ₃) ₃ C-Cl	75
H ₂ C=CH-H	104~122	H ₂ C=CH-Cl	104
H ₂ C=CHCH ₂ -H	77	H ₂ C=CHCH ₂ -Cl	60
C ₆ H ₅ -H	102	C ₆ H ₅ -Cl	97
C ₆ H ₅ CH ₂ -H	78	C ₆ H ₅ CH ₂ -Cl	68



键离解能还可帮助我们预测继续发生反应的可能性。氯原子与甲烷作用时, 氯原子夺取甲烷中的氢原子, 反应过程中 C-H 键断裂 (102 千卡/摩尔) 并形成了 H-Cl 键 (-103 千卡/摩尔)。成键是键离解的逆过程, 有能量释放出来, 所以 $\cdot\text{Cl}$ 和 CH_4 反应是放热的, 放出 1 千卡/摩尔的热量。

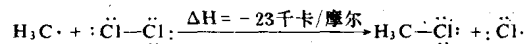


断裂一个 $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ 键的能量 = +102 千卡/摩尔

生成一个 $\text{H}-\text{Cl}$ 键的能量 = -103 千卡/摩尔

- 1 千卡/摩尔

甲基自由基继续与 Cl_2 反应, $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键发生断裂 (58 千卡/摩尔), 形成了 $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ 键 (-81 千卡/摩尔), 结果放出 23 千卡/摩尔的能量。 Cl_2 发生均裂之后的两步反应都是放热的 (必须



断裂一个 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键的能量 = +58 千卡/摩尔

形成一个 $\text{H}-\text{Cl}$ 键的能量 = -81 千卡/摩尔

- 23 千卡/摩尔

记住: 通常反应的活化能决定着反应是否能发生。在均裂过程中生成的自由基中间体的活化

