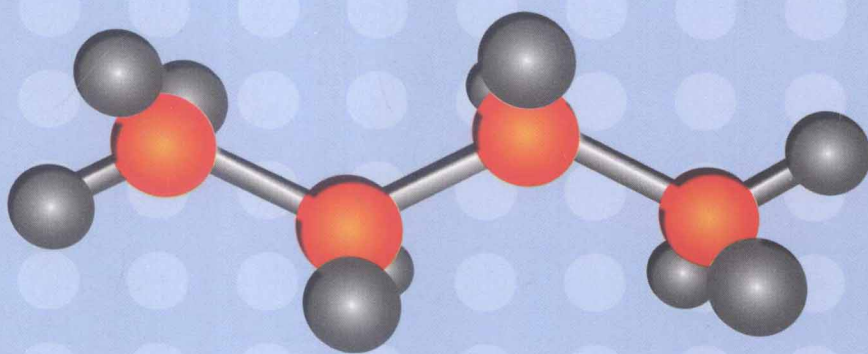


Topics on Organic Chemistry

有机化学专论

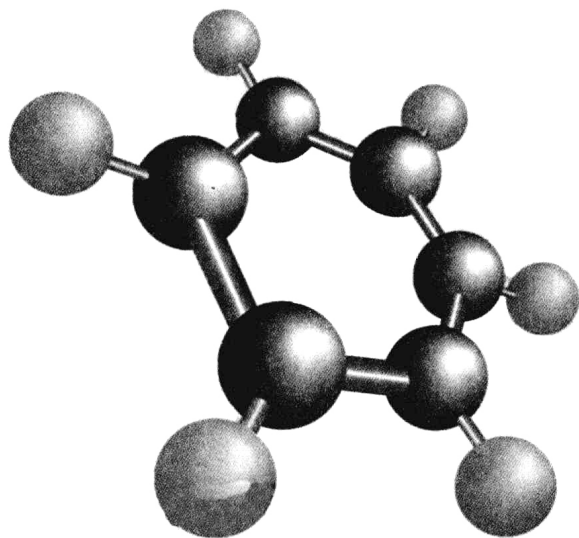
主编 尹汉东 龚树文



中国海洋大学出版社
CHINA OCEAN UNIVERSITY PRESS

有机化学 专论

主 编 尹汉东 龚树文
副主编 刘志鹏 崔继春 薛绳才



中国海洋大学出版社
· 青岛 ·

内容简介

本书是为化学专业本科生编写的有机化学专业教材,全书共八章,涉及有机化学知识体系相对独立的八个专题:有机化学中的取代基效应、立体化学、有机反应机理和研究方法、有机反应活性中间体、周环反应、重排反应、波谱分析在有机物结构分析中的应用和有机合成中的切断。本书编写的目的旨在加强学生对基础有机化学所学知识的总结,并提高学生理解和分析问题的能力。本书可作为综合性大学和师范院校化学专业学生学习有机化学的教材,也可以作为准备参加研究生入学考试的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学专论/尹汉东主编. —青岛:中国海洋
大学出版社,2012.5
ISBN 978-7-5670-0007-0

I. ①有… II. ①尹…②龚… III. ①有机化学
IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 093325 号

出版发行 中国海洋大学出版社

社 址 青岛市香港东路 23 号

邮政编码 266071

出 版 人 杨立敏

网 址 <http://www.ouc-press.com>

电子信箱 xianlimeng@gmail.com

订购电话 0532-82032573(传真)

责任编辑 孟显丽

电 话 0532-85901092

印 制 日照报业印刷有限公司

版 次 2012 年 5 月第 1 版

印 次 2012 年 5 月第 1 次印刷

成品尺寸 185 mm×260 mm

印 张 14.25

字 数 330 千字

定 价 25.00 元

前 言

随着教学改革的不深入,目前,国内大多高校的化学专业按专业基础课、提高课和选修课设置专业课程体系。编者所在化学专业的有机化学课程体系包括基础有机化学、有机化学专论、金属有机化学、有机合成路线设计、立体化学、波谱分析等,其中基础有机化学是专业基础课,围绕“结构决定性质”的主线,按照官能团分类介绍有机化合物的命名、结构、性质等相关知识;有机化学专论是专业提高课,金属有机化学、有机合成路线设计等课程是选修课,学生可根据需求选择相应的课程进行学习。

本书是为有机化学专论的教学而编写的教材。在基础有机化学授课内容的基础上,选取学生学习过程中反映最难掌握的内容,同时参考借鉴高等有机化学部分内容,起初确定了有机化学中的取代基效应、立体化学、有机反应机理和研究方法、有机反应活性中间体、重排反应、波谱分析在有机物结构分析中的应用和有机合成中的切断等七个相对独立的专题,作为有机化学专论的教学内容,后来由于授课学时限制,将基础有机化学中讲授的周环反应部分也加入进来,最终组成现在的有机化学专论教学内容。

本书第1,3,4章由尹汉东和龚树文共同完成,第2章由薛绳才和龚树文共同完成,第5,6,8章由刘志鹏完成,第7章由崔继春完成。牛梅菊和王大奇同志在本书的修订中提供了有益的建议,尹汉东教授审阅了全稿。

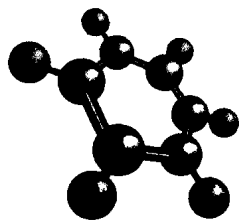
本书的出版得到山东省高等学校教学改革研究项目(2009210)和聊城大学校级规划教材建设基金项目的大力支持,在此表示衷心感谢。

由于编者的水平有限,书中的缺点与不妥之处在所难免,诚请读者不吝赐教,提出宝贵意见,以利改进。

编者

2012年3月

目 次



第一章 有机化学中的取代基效应	(1)
第一节 电子效应	(1)
一、诱导效应	(1)
二、共轭效应	(7)
三、超共轭效应	(13)
四、场效应	(14)
五、烷基的电子效应	(16)
第二节 空间效应	(17)
一、基团空间大小引起的空间效应	(18)
二、基团张力引起的空间效应	(19)
习 题	(21)
第二章 立体化学	(23)
第一节 几何异构	(23)
一、几何异构的类型和标记	(23)
二、几何异构体在物理、化学性质上的差异	(26)
第二节 对映异构	(29)
一、手性碳原子构型的表示	(30)
二、手性碳原子构型的标记	(31)
三、含有手性碳原子的对映异构	(32)
四、化合物具有手性的判断	(36)
五、不含手性碳原子化合物的对映异构	(38)
六、外消旋体的拆分	(42)
七、不对称合成	(42)
第三节 构象及构象分析	(45)
一、链状化合物的构象	(45)

二、一些环状化合物的构象	(48)
三、构象效应	(55)
第四节 动态立体化学	(58)
一、立体选择性反应	(58)
二、立体专一性反应	(59)
习 题	(61)
第三章 有机反应机理和研究方法	(63)
第一节 有机反应机理研究中需要考虑的几个因素	(63)
一、有机反应类型	(63)
二、中间体和过渡态的概念以及过渡态理论	(66)
三、动力学控制与热力学控制	(68)
第二节 研究反应机理的一般方法	(69)
一、反应机理研究的意义	(69)
二、研究反应机理的基本原则	(71)
三、研究反应机理的方法	(71)
习 题	(75)
第四章 有机反应活性中间体	(77)
第一节 碳正离子	(77)
一、碳正离子的类型	(77)
二、碳正离子的结构	(78)
三、碳正离子的稳定性	(78)
四、碳正离子的生成	(81)
五、碳正离子的反应	(82)
第二节 碳负离子	(84)
一、碳负离子的类型	(84)
二、碳负离子的结构	(84)
三、碳负离子的稳定性	(85)
四、碳负离子的生成	(88)
五、碳负离子的反应	(89)
第三节 自由基	(92)
一、自由基的类型	(92)
二、自由基的结构	(92)
三、自由基的稳定性	(93)
四、自由基的生成	(94)

五、自由基的反应	(96)
第四节 卡宾	(97)
一、卡宾的结构	(97)
二、卡宾的稳定性	(98)
三、卡宾的生成	(99)
四、卡宾的反应	(99)
第五节 氮烯	(103)
一、氮烯的生成	(104)
二、氮烯的反应	(104)
第六节 苯炔	(105)
一、苯炔的结构	(105)
二、苯炔的生成	(106)
三、苯炔的反应	(107)
习 题	(109)
第五章 周环反应	(112)
第一节 周环反应理论的提出和分子轨道对称守恒原理	(112)
一、分子轨道的对称性	(113)
二、分子轨道对称守恒原理	(115)
第二节 周环反应	(117)
一、电环化反应	(117)
二、环加成反应	(120)
三、 σ 键迁移反应	(124)
习 题	(130)
第六章 重排反应	(132)
第一节 常见的重排反应机理	(133)
一、亲核重排	(133)
二、自由基重排	(133)
三、亲电重排	(134)
第二节 反 应	(134)
习 题	(152)
第七章 波谱分析在有机物结构分析中的应用	(154)
第一节 有机质谱	(154)
一、有机质谱裂解反应机理	(154)
二、有机质谱提供的结构信息及特点	(160)

三、有机质谱的解析及应用	(161)
第二节 核磁共振谱	(165)
一、核磁共振氢谱提供的结构信息及特点	(166)
二、核磁共振氢谱的解析步骤	(168)
三、核磁共振碳谱(^{13}C NMR)	(171)
第三节 红外光谱	(173)
一、红外光谱提供的结构信息及特点	(173)
二、红外谱图解析	(175)
第四节 紫外光谱	(176)
第五节 波谱综合解析	(177)
习 题	(183)
第八章 有机合成中的切断	(190)
第一节 逆合成分析方法	(191)
第二节 几种常见多官能团化合物的切断	(197)
一、1,2-官能团碳架	(197)
二、1,3-官能团碳架	(198)
三、1,4-官能团碳架	(198)
四、1,5-官能团碳架	(199)
五、1,6-官能团碳架	(199)
第三节 保护基	(200)
第四节 合成问题的简化	(201)
一、利用分子的对称性	(201)
二、模型化合物的运用	(202)
第五节 多步骤有机合成示例	(202)
习 题	(204)
参考文献	(206)
习题参考答案	(207)

第一章

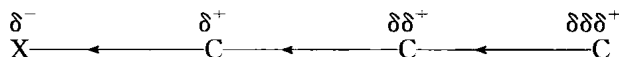
有机化学中的取代基效应

共价键的极性是有机化合物的结构和化学性质之间关联的基础,而共价键的极性取决于共价键的性质与成键原子的电负性,另外与共价键相邻键的性质,甚至与不直接相连原子之间的相互影响也有关。有机化合物分子中的某个原子或原子团对整个分子或分子中其他部分产生的影响,尤其是对分子性质产生的影响称为取代基效应。一般来说,取代基效应可以分为两个方面。① 电子效应,包括诱导效应、共轭效应和场效应。电子效应是通过影响分子中电子云的分布来影响分子的性质。② 空间效应,是由于取代基的大小或形状引起分子中特殊的张力或阻力的一种效应。空间效应是通过几何结构来影响化合物分子的性质。

第一节 电子效应

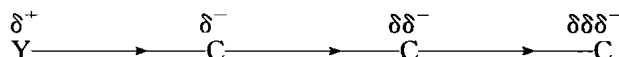
一、诱导效应

在多原子有机分子中,由成键原子电负性不同而引起的共价键的极性,不仅存在于相连的两个原子之间,而且影响到分子中不直接相连的部分,这种极性影响可以沿着分子链进行传递。



假设 X—C 共价键极性方向为由 C 到 X,即 X 的电负性大于 C,从而使原子 A 产生部分正电荷。随后此电荷又使与原子 A 相连的下一个键 C—C 发生极化,并依次传递,使这些键上的电子云或多或少地向 X 原子或基团转移,与之相连的原子 C—C 共价键中 C 要呈现较多的正电荷。 δ^+ 和 δ^- 分别表示部分正电荷和负电荷。

如果 Y 的电负性比 C 小,那么 Y 的存在使 C 上的电子云密度增高,C 呈现较多负电荷。



这种由于原子或基团电负性的影响沿着分子中的键传导,引起分子中电子云按一定方向转移,即共价键的极性通过键链依次传递的效应称为诱导效应(inductive effects),简称 I 效应。这种效应如果存在于未发生反应的分子中就称为静态诱导效应,用 I_s 表示。而在

反应过程中,当某个外来的极性核心接近分子时,能够改变共价键电子云的分布状况。由于外来因素的影响引起分子中电子云分布状态的暂时改变称为动态诱导效应,用 I_d 表示。

1. 静态诱导效应

(1) 诱导效应是短程效应。

静态诱导效应的产生与电负性大小密切相关。这种效应以静电诱导的方式沿着共价键(单键或重键)向电负性大的原子传递,通过影响电子云密度分布的改变引起键的极性改变,而且这种影响沿分子链迅速减弱。实际上,经过三个原子之后,诱导效应已很微弱,超过五个原子基本上就没有了。

以 α, β, γ -氯代丁酸和丁酸的酸性比较为例,由于氯原子的电负性较大,诱导效应使羧基更易电离,相应的氯代丁酸的电离常数增大,但随着氯原子距羧基越远,诱导效应作用越弱。

	α -氯代丁酸	β -氯代丁酸	γ -氯代丁酸	丁酸
$K \times 10^4$	14.0	0.89	0.26	0.155

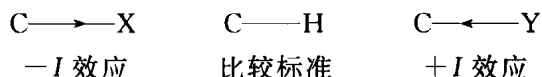
(2) 诱导效应具有加和性。

诱导效应具有加和性的一个典型例子是 α -氯代乙酸的酸性。从以下数据可以看出,氯原子取代越多,酸性越强。

pKa	CH_3COOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
	4.75	2.86	1.26	0.64

(3) 诱导效应的方向。

对于诱导效应的方向,一般以氢原子作为标准,当原子或基团的电负性小于氢原子,即供电子的能力大于氢原子(或吸电子的能力小于氢原子),其诱导效应表现为该原子本身带有微量正电荷(δ^+),这种诱导效应称为供电诱导效应或斥电诱导效应,也称正诱导效应,用 $+I$ 表示。相反,当原子或基团吸引电子的能力大于氢原子,其诱导效应表现为本身带有微量负电荷(δ^-),由其所引起的诱导效应称为吸电诱导效应或亲电诱导效应,也称为负诱导效应,用 $-I$ 表示。



(4) 诱导效应的强度。

诱导效应的强度主要取决于有关原子或基团的电负性。与氢原子相比,电负性越大, $-I$ 效应越强;电负性越小,则 $+I$ 越强。一般来说,诱导效应的强度次序可以从中心原子在元素周期表中的位置判断。

对于同周期元素,因为元素的电负性随族数的增大而递增,所以元素周期表中从左到右,元素的 $-I$ 效应增强、 $+I$ 效应减弱。例如:

同周期元素 $-I$ 效应: $-\text{F} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > \text{CH}_3$

$-\text{O}^+ \text{R}_2 > -\text{N}^+ \text{R}_3$

对于同主族元素,因为元素的电负性随周期数增大而递减,所以元素周期表中从上到

下,元素的 $-I$ 效应减弱、 $+I$ 效应增强。例如:

同主族元素 $-I$ 效应: $-F > -Cl > -Br > -I$

$-OR > -SR > -SeR$

$+I$ 效应: $-O^- > -S^- > -Se^- > -Te^-$

一般来说,中心原子带有正电荷的比不带正电荷的同类基团的吸电诱导效应强,而中心原子带有负电荷的比同类不带负电荷的基团供电诱导效应要强。例如:

$-I$ 效应: $-N^+R_3 > -NO_2 > -NR_2$

$+I$ 效应: $-O^- > -OR$

对于中心原子相同且相连接原子也相同但不饱和程度不同的基团,通常随着不饱和程度的增大,吸电诱导效应增强,如:

$=O > -OR; \quad \equiv N > =NR > -NR_2$

(5) 诱导效应强度的比较。

诱导效应强度的比较通常通过测定取代酸或碱的强度、偶极矩及反应速度等来比较诱导效应的强度。

① 根据酸碱的强度比较。

选取适当的酸或碱,以不同的原子或基团取代其中某一个氢原子,测定取代酸或碱的电离常数,可以得出下列基团诱导效应的强度次序。

例如,由各种取代乙酸的电离常数,可以得出下列基团诱导效应的强度次序。

$-I$ 效应: $-NO_2 > -N^+(CH_3)_3 > -CN > -F > -Cl > -Br > -I > -OH > -OCH_3 > -C_6H_5 > -CH=CH_2 > -H > -CH_3 > -CH_2CH_3 > -C(CH_3)_3$ ($+I$ 效应的方向与此相反)

必须指出的是,通过测定电离常数所得的结果只是相对次序的比较。由于影响酸或碱强弱的因素很多,诱导效应只是其中之一,而且在不同的酸或碱分子中,原子或基团之间的相互影响并不完全一样,所以选取不同的酸或碱作比较标准,用不同的溶剂或在不同的条件下测定,都有可能得到不同的结果。

② 根据偶极矩比较。

由于静态诱导效应是直接由分子中原子电负性的不同引起的,因此会直接影响分子偶极矩的大小;反之,根据同一个烃分子上用不同的原子或基团取代所得不同化合物的偶极矩,可计算出原子或基团在分子中的诱导效应,从而排出各原子或基团的诱导效应强度次序。

表 1-1 甲烷的一取代物的偶极矩

取代基	$\mu(D)$ (在气态)	取代基	$\mu(D)$ (在气态)
$-CN$	3.94	$-Cl$	1.86
$-NO_2$	3.54	$-Br$	1.78
$-F$	1.81	$-I$	1.64

从表 1-1 中的偶极矩数值可以看出这些基团的 $-I$ 效应的顺序为:

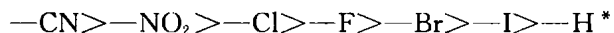
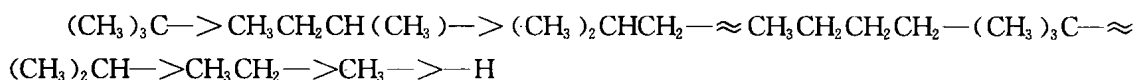


表 1-2 卤代烷的偶极矩

化合物	$\mu(\text{D})$	化合物	$\mu(\text{D})$
CH_3-Cl	1.83	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$	1.97
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Cl}$	2.00	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{Br}$	1.97
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{Cl}$	2.15	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Br}$	2.12
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$	2.15	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$	2.21

从表 1-2 中的偶极矩数值可以看出不同烷基的 $+I$ 效应的顺序为:



③ 由核磁共振化学位移比较。

不同质子的核磁共振峰化学位移 δ 值将反映质子周围电子云密度的变化,而电子云密度的变化与取代基的吸电或供电的诱导效应及其强度密切相关。质子周围电子云密度越低,即取代基的吸电子能力越强,屏蔽效应越小,化学位移移向低场, δ 值越大。由此,可通过化学位移的测定来对取代基的诱导效应强度进行排序。

从表 1-3 不难看出,X 不同时, δ 值不同。由表 1-3 的数据也可列出一个 $+I$ 效应的顺序。

值得注意的是,表 1-3 的数据与表 1-1 偶极矩测定的结果并不完全相同。如甲基取代氢后 δ 值由 0.23 增大到 0.90, δ 值移向低场,即 $-\text{CH}_3$ 与 $-\text{H}$ 相比表现出的是吸电性,而与偶极矩测定的 $-\text{CH}_3$ 具有供电性的结果恰恰相反。那么,烷基到底是供电基还是吸电基,不同方法得出的结论存在着矛盾,因此烷基的电子效应还有待进一步探讨。

表 1-3 X- CH_3 中甲基的 δ 值

X	δ	X	δ
$-\text{NO}_2$	4.28	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.20
$-\text{F}$	4.26	$-\text{I}$	2.16
$-\text{OH}$	3.47	$-\text{COCH}_3$	2.10
$-\text{Cl}$	3.05	$-\text{COOH}$	2.07
$-\text{Br}$	2.68	$-\text{CN}$	2.00
$-\text{SH}$	2.44	$-\text{CH}_3$	0.90
C_6H_5-	2.30	H	0.23

* 从偶极矩的测定得 Cl 的 $-I$ 大于 F 的 $-I$,与通常看法相反。对此,目前还缺乏合理的解释。

④ 根据诱导效应指数比较。

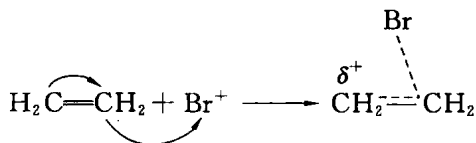
我国著名有机化学理论家蒋明谦提出的诱导效应指数,是利用元素电负性及原子共价半径,按照定义由分子结构推算出来的。在一定的基准原子或键的基础上,任何结构确定的基团的诱导效应是以统一的指数来表示的。一些取代基的诱导效应指数见表 1-4。

表 1-4 一些取代基的诱导效应指数

X	诱导效应指数(1×10^3)	X	诱导效应指数(1×10^3)
C—NO ₂	450.4	C—CN	87.84
C—C=O	273.23	C—Cl	51.65
C—F	163.67	C—Br	29.63

2. 动态诱导效应

由于静态诱导效应是由成键原子电负性不同引起的,因此是分子本身所固有的性质,是与键的极性即其基态时的永久极性有关的。对于动态诱导效应,则是在反应过程中,当某个外来的极性核心接近分子时,能够改变共价键电子云的分布引起的。由于外来因素的影响只引起分子中电子云分布状态的暂时改变,因此动态诱导效应是一种暂时的极化现象。例如,在烯烃与溴的亲电加成反应过程中,当溴正离子靠近乙烯分子中的一个碳原子,导致双键电子向这个碳原子偏移。



动态诱导效应又称可极化性,它依赖于外来因素的影响。外来因素的影响一旦消失,这种动态诱导效应也就不复存在,分子的电子云状态又恢复到原先状态。

(1) 动态诱导效应与静态诱导效应的区别。

在大多数情况下动态诱导效应和静态诱导效应是一致的,但在起源、传导方向、极化效果等方面,二者有明显的不同。

首先,二者引起的原因不同。静态诱导效应是由于键的永久极性引起的,是一种永久的不随时间变化的效应,而动态诱导效应是由于键的可极化性而引起的,是一种暂时的随时间变化的效应。

第二,动态诱导效应是由于外界极化电场引起的,电子转移的方向符合反应的要求,即电子向有利于反应进行的方向转移,所以动态诱导效应总是对反应起促进或致活作用,而不会起阻碍作用。而静态诱导效应是分子的内在性质,并不一定向有利于反应的方向转移,其结果对化学反应也不一定有促进作用。

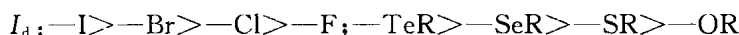
例如,C—X 键按静态诱导效应,其大小顺序为 C—F > C—Cl > C—Br > C—I,但卤代烃的亲核取代反应的活性却恰恰相反,其实际相对活性为 R—I > R—Br > R—Cl,原因就是卤代烃的亲核取代反应活性取决于动态诱导效应(可极化性)的强弱。

(2) 动态诱导效应的强度。

动态诱导效应是一种暂时的效应,不一定反映在物理性质上,一般不能由偶极矩等物

理性质的测定来比较强弱次序。比较科学、可靠的方法是根据元素在元素周期表中所在的位置来进行比较。

在同族元素中,由上到下原子序数增加,电负性减小,核外电子受核的约束减小,原子可极化性增加,动态诱导效应增强,如:



在同一周期中,随着原子序数的增加,元素的电负性增大,对电子的约束力增强,原子可极化性能力变小,故动态诱导效应随原子序数的增加而降低,如:



如果同一元素原子或基团带有电荷,带正电荷的原子或基团比相应的中性原子或基团对电子的约束力大,而带负电荷的原子或基团则相反,所以 I_d 效应随着负电荷的递增而增强,如:

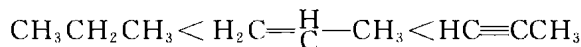


3. 诱导效应在有机化学中的应用

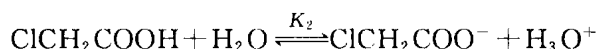
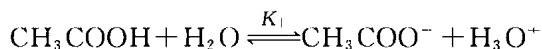
诱导效应对化合物的物理性质(如偶极矩)、NMR 谱等性质都有着直接的影响,对化合物化学性质的影响更是普遍,在酸性、反应方向、反应机理、化学反应平衡及反应速度等方面都有一定的影响。

(1) 对酸性的影响。

在酸碱分子中引入适当的取代基后,由于取代基诱导效应的影响,会使酸碱离解平衡常数增大或减小。一般来说,当与吸电子基团相连,酸性增强;与供电子基团相连,酸性减弱。例如,比较丙烷、丙烯和丙炔中甲基上氢的酸性,顺序是:



判断正确的关键就是分析炔、烯和烷基对甲基吸电子诱导效应的大小。又如,乙酸中的一个 α -氢原子被氯原子取代后,由于氯的 $-I$ 效应,使羧基电离程度加大,而且使生成的氯乙酸负离子比乙酸负离子稳定,从而 $K_2 > K_1$ 。

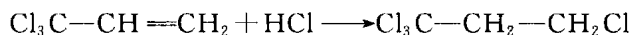


(2) 对偶极距的影响。

偶极距可以量度共价键的极性,因此对一个共价键,当与其相连的基团之间存在诱导效应时,可以影响到此键的偶极距强度。例如,分析 $Y-CH_2-X$ 中 Y 对 $C-X$ 偶极距的影响,一般来说, Y 对 C 原子诱导效应的方向如果与 $C-X$ 偶极距方向相同,会增强 $C-X$ 的偶极距;反之,偶极距会减弱。

(3) 对反应选择性的影响。

在某些反应中,诱导效应影响到反应选择性和产物。例如,3,3,3-三氯丙烯加卤化氢按反马氏规则的方向加成,很明显是三氯甲基具有强烈吸电子的诱导效应的结果。



又如,在苯环的定位效应中, $^+N(CH_3)_3$ 具有强烈的 $-I$ 效应,所以是很强的间位定位基,在苯环亲电取代反应中主要得到间位产物,而且使亲电取代比苯难于进行。

(4) 对反应速率的影响。

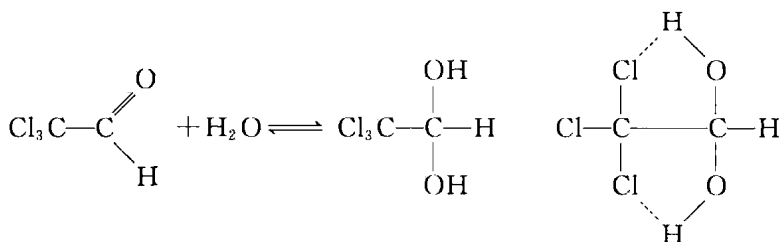
诱导效应可以通过影响反应中心的反应活性来影响反应速率。

例如,下列化合物的亲核加成反应速率为:



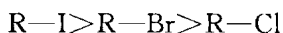
随着 α 氢被取代的数目的增多,吸电子诱导效应增强,羰基碳原子的电子云密度越低,就越容易和亲核试剂发生加成反应,因而反应速率较大。

乙醛的水合反应是可逆的,形成的水化物很不稳定,只能存在于稀水溶液中。而三氯乙醛的水合反应则比较容易进行,能生成稳定的水合物并能离析和长期存在。这主要是由于三氯甲基强烈的一I效应使羰基碳原子带部分正电荷,亲核反应容易进行,同时水合三氯乙醛因形成氢键也增加了其稳定性。



又如,烯烃的亲电加成反应,当双键碳上连接的烷基的数量越多,反应速率越快,其中一个原因就是与双键碳相连的烷基碳对其的供电子诱导效应的存在。因此,对于亲核反应,取代基的一I效应愈强,愈有利于反应的进行;而对于亲电反应,取代基的+I效应愈强,愈有利于反应的进行。

在卤代烷的亲核取代反应中,其活性顺序为:



这是动态诱导效应带来的结果。

(5) 对中间体稳定性的影响。

烷基碳正离子的稳定性是叔碳正离子>仲碳正离子>伯碳正离子,原因之一就是供电子诱导效应的存在。而通过对中间体稳定性的影响,诱导效应因素可以影响甚至改变反应机理,如溴代烷的水解反应,伯溴代烷如 CH_3-Br 主要按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程进行,而叔溴代烷如 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$ 则主要遵从 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程进行。

二、共轭效应

1. 电子离域与共轭体系

(1) 电子离域。

在1,3-丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 中C—C单键的键长为0.147 nm,比一般的C—C单键键长0.154 nm要短;而C=C双键键长为0.137 nm,比一般C=C双键键长0.134 nm要长,这说明1,3-丁二烯的键长不是简单的单键和双键的键长,而是存在着平均化的趋势。另外,乙烯碳正离子不稳定,但烯丙基碳正离子比较稳定,且比一般伯碳正离子稳定,这说明双键对正离子碳存在稳定作用。

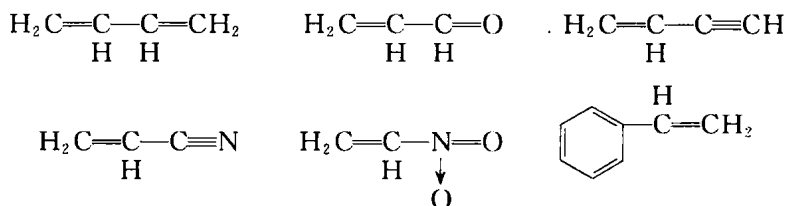
如上所述,在类似1,3-丁二烯或烯丙基碳正离子的结构体系中, π 轨道与 π 轨道或p轨道与 π 轨道之间存在着相互作用和影响, π 电子云不再定域于成键原子之间,而是离域

于整个体系形成了整体的分子轨道,这种现象称为电子的离域,这种键称为离域键,包含着这样一些离域键的体系通称为共轭体系。

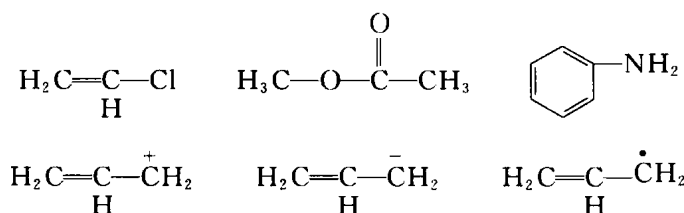
(2) 共轭体系类型。

电子离域是电子运动范围扩大的现象。在共轭体系中电子离域的充要条件是三个或三个以上互相平行的 p 轨道形成了大 π 键。按参加共轭的化学键或电子类型,共轭效应包括 π - π 共轭体系、 p - π 共轭体系、 σ - π 共轭体系和 σ - p 共轭体系等,而最常见的共轭效应有以下两种。

① π - π 共轭:体系中单键和不饱和键(双键和叁键)交替出现,形成 π 轨道与 π 轨道电子离域的体系,如:



② p - π 共轭:不饱和键碳原子相连的原子上有 p 轨道与不饱和键形成共轭体系,如:



可以看出, p - π 共轭体系中,与不饱和键相连原子的 p 轨道可以具有未共用电子对,也可以是负离子、正离子或自由基。

2. 共轭效应

共轭体系中,分子中任何一个原子周围电子云密度变化会引起其他部分的电子云密度的改变。在共轭体系中原子之间的相互影响的电子效应称为共轭效应(conjugative effects),简称 C 效应。这种相互影响的一般表现是共轭体系内键长趋于平均化,整体能量降低,体系趋于稳定。

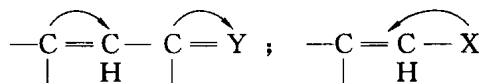
诱导效应与共轭效应虽然都是分子中原子之间相互影响的电子效应,但在存在方式、传导方式等方面共轭效应与诱导效应有所不同。

(1) 共轭效应的传递。

由于共轭效应起因于电子的离域,因此它只存在于共轭体系中,而且共轭效应的传导也是通过 π 电子的转移(电子离域)沿共轭链传递,可以一直沿着共轭键传递而不会明显削弱,而且共轭链愈长,通常电子离域愈充分,体系能量愈低愈稳定(由此而产生的额外的稳定能称为离域能),键长平均化的趋势也愈大。例如,苯可以看做无限延长的闭合共轭体系电子高度离域的结果,电子云已完全平均化,不存在单、双键的区别。苯环为正六边形, C—C 键角均为 120° , C—C 键长均为 0.139 nm , 离域能为 $150\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

同诱导效应一样,共轭效应也是有传递方向的,可以分为供电子共轭效应(+C 效应)和吸电子共轭效应(-C 效应)。通常将共轭体系中给出 π 电子的原子或原子团显示出的

共轭效应称为+C效应,吸引 π 电子的原子或原子团的共轭效应称为-C效应。例如下列结构中,如果Y电负性大于C,则使体系中 π 电子向Y转移,C=Y对C=C表现为-C效应;而X中有未共用电子,则X对双键表现为+C效应。



(2) 共轭效应的强度。

取代基共轭效应的强弱取决于组成该体系原子的性质、共价状态、键的性质、空间排布等因素,其强度可以通过偶极矩的测定计算出或由元素周期表推导出。

在同一体系中,相同位置上引入不同取代基时,取代基共轭效应的强弱主要取决于两个因素,即取代基中心原子的电负性的相对大小及其主量子数的相对大小。

对于同周期元素,随原子序数的增大,电负性越大,+C效应越小,-C效应增强,如:

+C效应: $\text{---NR}_2 > \text{---OR} > \text{---F}$

对于同主族元素,随原子序数的增大,原子半径越大,能级升高,与碳原子差别大,轨道重叠困难,电子离域程度小。因此,一般来说,+C效应和-C效应在同族中随中心原子的原子序数的增大而降低。

+C效应: $\text{---F} > \text{---Cl} > \text{---Br} > \text{---I}; \text{---OR} > \text{---SR} > \text{---SeR} > \text{---TeR}$

-C效应: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} > \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{S}$

相同的元素,带负电荷的原子,+C效应较强;带正电荷的原子,-C效应较强。

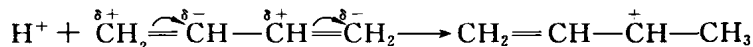
+C效应: $\text{---O}^- > \text{---OR} > \text{---O}^- \text{R}_2; \text{---O}^- > \text{---S}^- > \text{---Se}^- > \text{---Te}^-$

-C效应: $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{N}^+ \end{array} > \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{N} \end{array}$

需要指出的是,影响共轭效应的因素是多方面的、比较复杂的,不仅取决于中心原子的电负性和p轨道的相对大小,而且其强弱还受其他原子及整个分子结构的制约;同时,共轭效应和诱导效应是并存的,是综合作用于分子的结果,通常是难以严格区分的。

3. 动态共轭效应

动态共轭效应是共轭体系在发生化学反应时,由于进攻试剂或其他外界条件的影响使p电子云重新分布,实际上往往是静态共轭效应的扩大,并使原来参加静态共轭的p电子云向有利于反应的方向流动。例如,1,3-丁二烯在基态时由于存在共轭效应,表现体系能量降低,电子云分布发生变化,键长趋于平均化,这是静态共轭效应的体现。而在反应时,如在卤化氢试剂进攻时,由于外电场的影响,电子云沿共轭链发生转移,出现正负交替分布的状况,这就是动态共轭效应。



同时,在反应过程中产生的正碳离子活性中间体。由于发生相当于烯丙基的p- π 共轭离域而稳定,并产生了1,2加成与1,4加成两种可能。

