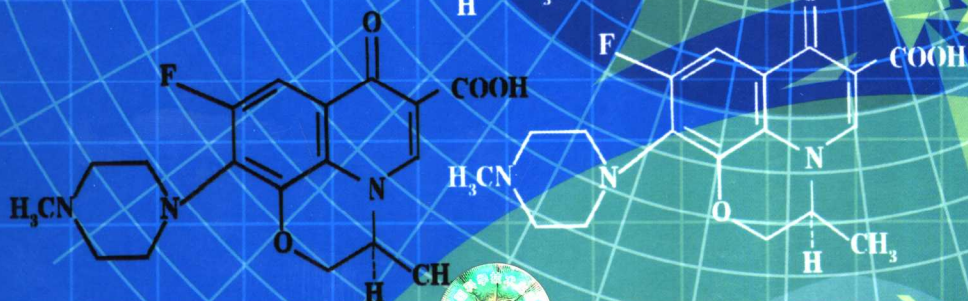
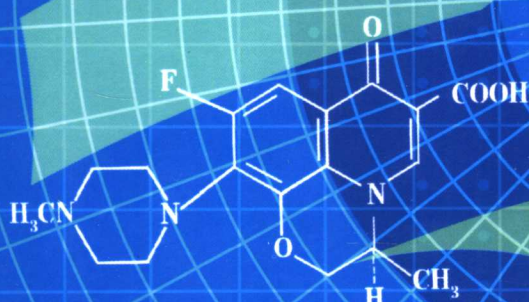
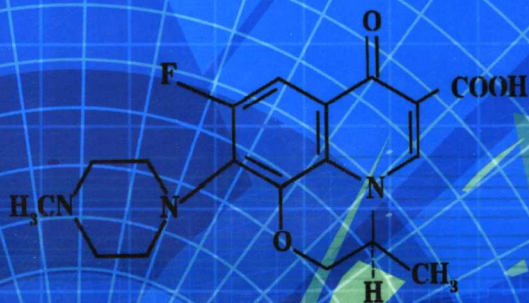


● 许琳 刘文 张素芳 孟双明 石兰 著

# 理论

# 有机化学



中国科学技术出版社

山西大同大学优秀著作出版基金资助

# 理论有机化学

许琳 刘文 张素芳 著  
孟双明 石兰

中国科学技术出版社

· 北 京 ·

## 图书在版编目(CIP)数据

理论有机化学/孟双明著. —北京:中国科学技术出版社,2006.6  
ISBN 7-5046-4401-3

I.理... II.孟... III.有机化学... IV.062

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第069386号

自2006年4月起本社图书封面均贴有防伪标志,未贴防伪标志的为盗版图书。

中国科学技术出版社出版

北京市海淀区中关村南大街16号 邮政编码:100081

电话:010-62103210 传真:010-62183872

<http://www.kjbooks.com.cn>

科学普及出版社发行部发行

北京长宁印刷有限公司印刷

\*

开本:787毫米×1092毫米 1/16 印张:18.75 字数:480千字

2006年6月第1版 2006年6月第1次印刷

印数:0001-1000册 定价:35.00元

---

(凡购买本社的图书,如有缺页、倒页、  
脱页者,本社发行部负责调换)

# 前 言

理论有机化学是化学专业和相关专业本科生及研究生的重要课程。本书着重论述有机化合物的结构和反应性能的关系,并讨论一些重要的有机反应机理。随着研究的逐步深入,理论有机化学将对有机化学的发展起着重要的理论指导作用。

本书对有机化学的理论部分,包括电子效应、空间效应、溶剂效应、芳香性、立体化学进行了深入的论述,并对有机化学的反应机理作了详细的讨论,内容充实丰满,语言简练,通俗流畅,对于广大的化学工作者学习有机化学理论和反应机理有着重要的意义。

本书共分十二章,由山西大同大学化学与生命科学学院和雁北教育学院几位多年从事高等有机化学课程教学的教师合著,具体编写人员有许琳(第二、三、八、十章)、刘文(第十一、十二章、第四章第一、二节、第一章习题)、张素芳(第六、七、九章、第四章习题)、孟双明(第一章第一、二、三、四节)、石兰(第五章),全书由许琳、孟双明统稿、定稿。

本书得到山西大同大学优秀著作出版基金资助。

由于我们水平有限,书中难免有缺点甚至错误,希望读者提出批评和修改意见。

2006年5月

责任编辑:金陵  
封面设计:沈松  
正文设计:马宁  
责任印制:安利平

# 目 录

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 第一章 有机反应中的电子效应 .....       | (1)   |
| 第一节 诱导效应 .....             | (1)   |
| 第二节 共轭效应 .....             | (4)   |
| 第三节 场效应 .....              | (6)   |
| 第四节 共振论简介 .....            | (7)   |
| 第二章 空间效应和溶剂效应 .....        | (15)  |
| 第一节 空间效应 .....             | (15)  |
| 第二节 溶剂效应 .....             | (19)  |
| 第三章 有机反应活性中间体 .....        | (33)  |
| 第一节 碳正离子 .....             | (33)  |
| 第二节 碳负离子 .....             | (42)  |
| 第三节 自由基 .....              | (58)  |
| 第四节 碳烯(卡宾) .....           | (63)  |
| 第五节 苯炔 .....               | (69)  |
| 第四章 芳香性 .....              | (100) |
| 第一节 芳香性、非芳香性、反芳香性的概念 ..... | (100) |
| 第二节 芳香性的判据 .....           | (103) |
| 第五章 立体化学 .....             | (116) |
| 第一节 顺反异构 .....             | (117) |
| 第二节 对映异构 .....             | (122) |
| 第三节 不对称合成 .....            | (129) |
| 第六章 饱和碳原子上的亲核取代反应 .....    | (141) |
| 第一节 反应历程 .....             | (141) |
| 第二节 影响亲核取代反应的因素 .....      | (147) |
| 第七章 消除反应 .....             | (156) |
| 第一节 反应历程 .....             | (156) |
| 第二节 影响消除反应的因素 .....        | (159) |
| 第三节 消除反应的方向 .....          | (162) |
| 第四节 消除反应的立体化学 .....        | (165) |
| 第八章 碳-碳重键的加成反应 .....       | (173) |
| 第一节 亲电加成反应 .....           | (173) |
| 第二节 碳碳双键亲核加成反应 .....       | (180) |

---

|      |                                |       |
|------|--------------------------------|-------|
| 第三节  | 碳碳三键亲核加成反应                     | (182) |
| 第四节  | 卡宾和碳碳重键加成反应                    | (183) |
| 第九章  | 芳香环上的取代反应                      | (193) |
| 第一节  | 亲电取代反应                         | (193) |
| 第二节  | 亲核取代反应                         | (200) |
| 第十章  | 碳杂重键的亲核加成反应                    | (212) |
| 第一节  | 醛、酮中羰基的亲核加成反应                  | (212) |
| 第二节  | 羧酸衍生物中羰基的亲核加成反应                | (215) |
| 第三节  | $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的亲核加成 | (216) |
| 第四节  | 碳-氮重键的亲核加成反应                   | (218) |
| 第十一章 | 分子重排反应                         | (238) |
| 第一节  | 亲核重排反应                         | (238) |
| 第二节  | 亲电重排反应                         | (250) |
| 第三节  | 自由基重排反应                        | (261) |
| 第十二章 | 周环反应                           | (273) |
| 第一节  | 电环化反应                          | (273) |
| 第二节  | 环加成反应                          | (278) |
| 第三节  | $\sigma$ 键迁移反应                 | (280) |

# 第一章 有机反应中的电子效应

有机化合物的反应归根到底无非是旧键的断裂和新键的生成问题,这是直接或间接与共价键的极性有关的,因此,共价键的极性是有机化合物结构与反应性能关系的基础。共价键的极性不仅与成键原子的电负性、共价键的性质有关,而且与相邻键的性质、不直接相连的原子之间的相互影响也有关系。这种通过键的极性传递所表现的分子中原子之间的相互影响,称为电子效应。

## 第一节 诱导效应

共价键的极性不仅决定于成键原子的电负性,而且受着相邻键和不直接相连原子和基团的明显影响。例如 C—C 键在乙烷中是非极性的,但在氯乙烷中,由于受了相邻 C—Cl 键的影响,C—C 键与乙烷中不同,也发生了极化。这是因为电负性较大的氯原子引起的 C—Cl 键极化,而影响到 C—C 键的结果。 $\overset{\delta\delta+}{\text{CH}_3} \longrightarrow \overset{\delta+}{\text{CH}_2} \longrightarrow \overset{\delta-}{\text{Cl}}$ 这种由于成键原子的电负性不同所引起的,电子云沿键链(包括  $\sigma$  键和  $\pi$  键)按一定方向移动的效应,称为诱导效应(Inductive effect)。一般以 I 表示。在静态分子中所表现出来的诱导效应称静态诱导效应,  $I_s$  表示。其中 S 为 Static 一字的缩写,意即静态的。氯乙烷分子中诱导效应就是静态诱导效应。这里箭头“ $\rightarrow$ ”表示电子移动的方向, $\delta+$  和  $\delta-$  表示微量的正、负电荷,不代表自由极,即只表示由于电移而失去或得到的部分电荷。

静态诱导效应是分子本身固有的性质,是与分子基态时的永久极性有关的。在有机反应过程,当进攻试剂接近反应物分子时,因外界电场的影响,也会使共价键上电子云分布发生瞬改变,键的极性发生改变,这称为动态诱导效应(Inductomeric effect)。一般以  $I_D$  示, D 是 Dynamic 一词的缩写,表示动态的。动态诱导效应是由于外加因素引起的、暂时的极化效应,是与共价键的可极化性(Polarizability)有关的。共价键的可极化性愈大,动态诱导效应也愈强。

静态诱导效应是分子固有的性质,它可以促进、也可以是阻碍反应的进行,而动态诱导效应则是由于进攻试剂所引起的,它只能有助于反应的进行,不可能阻碍或延缓反应,因为不利于反应的需要时,它就不会被试剂所引起了。因此,化学反应过程中动态因素往往起着主导作用。

### 1. 静态诱导效应的方向

在有机化学中,诱导效应的方向是以 C—H 键作为标准的,比氢电负性大的原子或基团具有吸电子性,称吸电子基,由它引起的诱导效应称吸电子诱导效应。用  $-I_s$  表示;比氢电负性小的原子或基团具有供电子性,称供电子基,由它引起的诱导效应称供电子诱导效应。用  $+I_s$  表示,





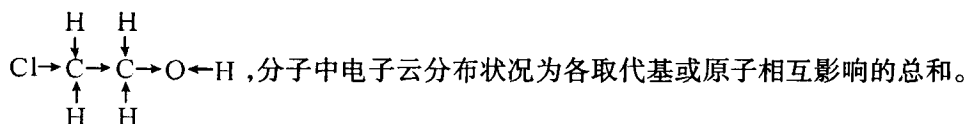
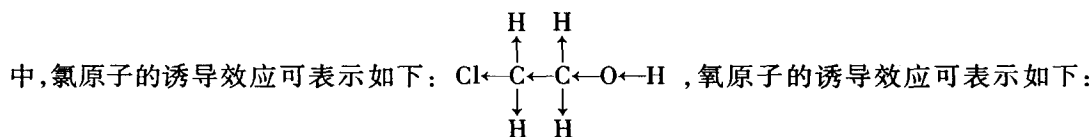
需注意的是,取代基诱导效应的方向是选定氢原子为标准的,因此,电  $\delta^+$  和  $\delta^-$  也是以氢原子在相当位置时的情况作为标准的比较电性

### 2. 静态诱导效应的传递方式

诱导效应的传递,是以静电诱导的方式沿键链( $\sigma$ 键或 $\pi$ 键)传递的。这种传递方式只涉及电子云分布状况的改变,只涉及键的极性的改变,一般不引起整个电荷的转移、价态的变化。

诱导效应是沿键链依次由近及远地传递下去,由此而造成的极性变化是单一方向的,因此,诱导效应不产生极性交替现象。在1-氯丁烷中;由于氯原子的吸电子诱导效应,分子中电荷分布如下: $\overset{\delta^-}{\text{Cl}} \leftarrow \overset{\delta^+}{\text{CH}_2} \leftarrow \overset{\delta\delta^+}{\text{CH}_2} \leftarrow \overset{\delta\delta\delta^+}{\text{CH}_3}$

在复杂的分子中,同一键链上可以传递不同基团的诱导效应。例如在  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



### 3. 诱导效应传递所达的限度

诱导效应沿键链传递,随距离的增加而由近及远依次减弱,距离愈远诱导效应愈弱。一般经过3个原子后诱导效应已经很弱,经过5个原子以上则基本观察不到诱导效应的影响。

由表1-1可知,由于氯原子的吸电子诱导效应,促进了质子的离解,加强了酸性,但随着氯原子与羟基距离的增加,诱导效应的影响迅速减弱。

表 1-1 距离对诱导效应的影响

| 取代酸  | $\text{PK}_a$ |
|--|---------------|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$   | 4.82          |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$   | 2.84          |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ | 4.06          |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ | 4.52          |

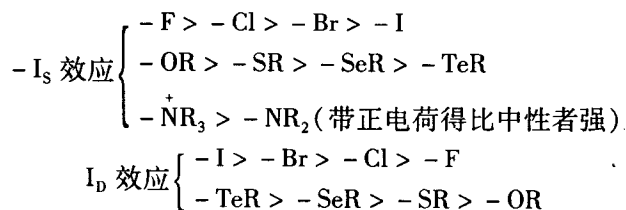
### 4. 诱导效应的相对强度

诱导效应的强度主要决定于取代基中心原子相对电负性的大小,比氢原子相对电负性

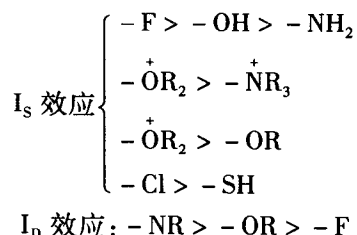
愈大者则  $-I_s$  效应愈强,比氢原子相对电负性愈小者则  $+I_s$  效应愈强。一般地取代基诱导效应的相对强度可用下列方法给出。

(1) 电负性推断法

同族元素及它们形成的基团:



同周期元素和它们形成的基团:



(2) 测定取代酸、碱离解常数法

以乙酸为参考酸,测定取代乙酸的酸离解常数,可得取代基吸电子诱导效应相对强度如下:  $-\text{NO}_2 > -\overset{+}{N}R_3 > -\text{CN} > -F > -Cl > -Br > -I > -OH > -H$

(3) 测定偶极矩法

测定  $\text{H}-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$  的偶极矩依次为 1.07D、1.83D、2.00D、2.15D、2.15D,由此可推断烷基为供电子基团,其  $+I_s$  效应为:  $(\text{CH}_3)_3\text{C}- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}- > -\text{CH}_3\text{CH}_2- > \text{CH}_3$

(4) 测定 nmr 谱中氢的化位移法

在 nmr 谱中,质子去屏蔽(亦即低磁场位移)的程度与围绕质子的电子密度有关,而围绕质子的电子密度和取代基的吸电子或供电子效应有关,因而, nmr 化学位移就表明了取代基的诱效应。测定  $\text{Z}-\text{CH}_3$  中(Z 为取代基)甲基氢 nmr 谱的化学性位移得出取代基吸电子诱导效应的相对强弱次序为:  $-\text{NO}_2 > -F > -OH > -Cl > -Br > -SH > \text{C}_6\text{H}_5- > -\text{N}(\text{CH}_3)_2 > -I > -\text{COCH}_3 > -\text{COOH} > -\text{CN} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$ ,这里  $-\text{CH}_3$  成为吸电子基,与偶极矩测定结果  $-\text{CH}_3$  具有供电子性恰恰相反。烷基的诱导效应究竟是吸电子的呢?还是供电子的呢?目前主要有两种意见:一种意见认为烷基不但可以作为供电子基,而且也可作为吸电子基,这与它连接的原子或基团有关。另一种意思认为:“以氢原子的电负性为标准烷基的诱导效应是吸电子的。”目前公认的烷基的诱导效应是供电子的。

需要指出的是:取代基诱导效应的相对强弱次序用不同方法或不同条件下测定,结果可能不一致。这是由于分子中原子间相互影响的复杂性和外界其余因素影响的结果。

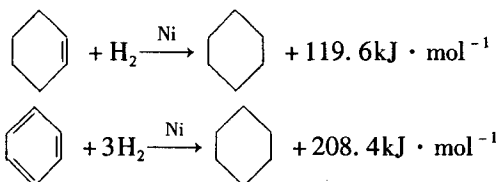
## 第二节 共轭效应

### 1. 共轭体系与共轭效应

单双键交替排列的体系,或具有未共用电子对的原子与双键直接相连的体系,或具有未共用电子对的原子与  $SP^2$  杂化碳原子直接相连的体系称共轭体系。如  $CH_2 = CH - CH = CH_2$ 、 $CH_2 = CH - \ddot{Cl}$ 、 $CH_3 - \overset{\oplus}{C}H - \ddot{Cl}$ , 在共轭体系中原子之间的相互影响的电子效应称共轭效应 (Conjugative effects)。共轭效应用 C 表示。

### 2. 共轭效应对分子性质的影响

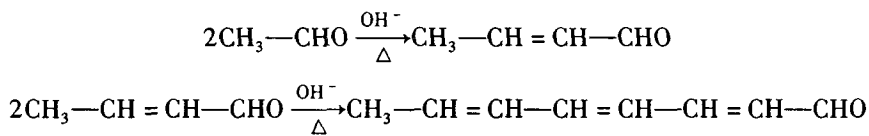
共轭效应实质上是共轭体系中,电子离域而产生的效应。电子离域的结果必然使分子能量降低,体系趋于稳定;分子中电子云分布趋于平均化;分子中键长趋于平均化;共轭体系延伸得越长,平均化程度越大,即单键和双键的键长越接近。由于共轭,电子离域而产生的额外稳定能称为离域能或共轭能。离域能可由氢化热得到证明。例如:



所以,苯的离域能为  $3 \times 119.6 - 208.4 = 150.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 3. 共轭效应的存在和传递

共轭效应存在于共轭体系中,组成共轭体系的原子必须是共平面的。共轭效应的传递是通过共轭链靠电子离域传递,因而共轭效应在传递过程中不随共轭链的增长迅速减弱。例如:



由此可知:

2-丁烯醛中,在甲基与羰基之间插入碳碳双键后,由于  $C = C$  与  $C = O$  共轭,  $-CHO$  的吸电子性对  $-CH_3$  的影响与在乙醛中相同,因而能与乙醛发生相同的反应。这种现象称插稀规律。

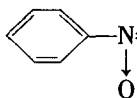
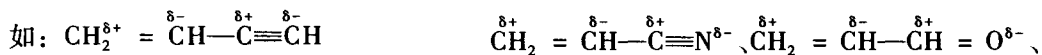
共轭链中原子的电负性不同时,电子云定向移动呈现正负偶极交替的现象。 $CH_2 = \overset{\delta+}{C}H - \overset{\delta+}{C}H = \overset{\delta-}{C}H - \overset{\delta-}{C}H = \overset{\delta+}{O}$  这与诱导效应是不同的。弯箭头表示  $\pi$  电子转移的方向,  $\delta+$  和  $\delta-$  表示原子的微量电荷。

### 4. 共轭效应的方向

取代基共轭效应的方向取决于其电负性的大小及电子密度的大小。

(1)  $\pi-\pi$  共轭体系

单双键交替排列组成的共轭体系是  $\pi$  轨道电子离域的体系称为  $\pi-\pi$  共轭体系。



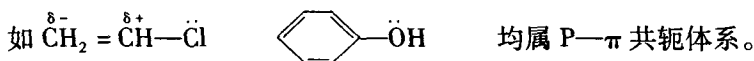
该体系中,取代基共轭效应的方向由其相对电负性大小决定。4种体系

中,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\text{N}}=\text{O}$  的电负性分别比  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 的电负性大。所以,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\text{N}}=\text{O}$  四种基团具有吸电子性。称吸电子

基。由它们引起的共轭效应称吸电子共轭效应,用  $-C$  表示。 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 基具有供电子性。称供电子基,由它们引起的共轭效应称供电子共轭效应,用  $+C$  表示。

 (2)  $P-\pi$  共轭体系

具有处于  $P$  轨道的未共用电子对的原子与  $\pi$  键直接相连的体系,称为  $P-\pi$  共轭体系。



在  $P-\pi$  共轭体系中,按照电子云分布趋于平均化的特点来确定基团共轭效应的方向。

如在  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$  中形成  $\pi_3^4$  键,电子云分布趋于平均化的结果必然是氯原子的未共用电子对向双键偏移。因此,氯原子是供电子基,由它引起的共轭效应是供电子共轭效应 ( $+C$  效应)。相对来讲,乙烯基是吸电子共轭效应的基团。在烯丙基正碳离子  $\text{CH}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$  中,根据电子云分布平均化原则,乙烯基  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  具有供电子性、属供电子共轭效应的基团,烯丙基正离子相对比较稳定,正是由于  $P-\pi$  共轭效应分散了正电荷的结果。由此可知,无论是负电荷,还是正电荷或是单电子离域程度越大,稳定性越大,体系能量越低。这是判断正碳离子、负碳离子、自由基相对稳定性的根本依据。

 (3)  $P-P$  共轭体系

具有处于  $P$  轨道的未共用电子对与  $SP^2$  杂化的碳直接相连的体系,称  $P-P$  共轭体系。

如  $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\text{CH}_3$        $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$  属  $P-P$  共轭体系。该体系与  $P-\pi$  共轭体系一样,依据电子云分布平均化的特点,判断基团共轭效应的方向。上例中,  $-\text{OCH}_3$  和  $-\text{Cl}$  均具有供电子性,它们是供电子共轭效应的基团。即是  $+C$  效应基团。这是正碳离子比通常的三级正碳离子稳定,也是由于  $P-P$  共轭效应,分散了正电荷的结果。

 (4)  $\sigma-\pi$  共轭效应(超共轭效应)

当  $C-H\sigma$  键和碳-碳双键直接相连或  $C-H\sigma$  键和  $SP^2$  杂化的碳直接相连时, $\alpha-C-H\sigma$  键的键合电子显示一定程度的离域现象,称  $\sigma-\pi$  或  $\sigma-P$  共轭效应(超共轭效应)。例如:



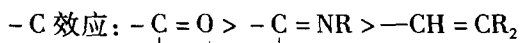
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  氢化热  $119.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 2-丁烯的氢化热较小, 主要原因是它有 6 个 C—H $\sigma$  键与双键共轭, 而 1-丁烯只有 2 个 C—H $\sigma$  键与双键共轭。参加共轭的 C—H $\sigma$  键越多, 离域越充分, 分子越稳定。

必须指出, C—H $\sigma$  轨道和  $\pi$  轨道是不平行的, 重叠很少, 所以超共轭与  $\pi-\pi$  共轭相比要弱得多。在超共轭体系中, 烷基具有供电子性, 即显示 +C 效应。

### 5. 共轭效应的相对强度

取代基共轭效应的相对强度主要决定于两个因素, 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。

同周期元素主量子数相同, 随原子序数增大电负性增大, -C 效应增大, +C 效应减小。



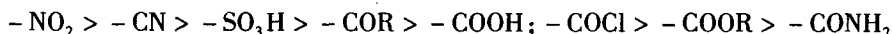
带正荷的元素将具有更强的 -C 效应:  $-\underset{|}{\text{C}}=\overset{+}{\text{N}}\text{R}_2 > -\underset{|}{\text{C}}=\text{NR} + \text{C 效应: } -\text{NR}_2 > -\text{OR} > -\text{F}$ , 带负电荷的元素将具有更强的 +C 效应:  $-\text{O}^- > -\text{OR} > -\overset{-}{\text{O}}\text{R}_2$

同族元素随着原子序数增大时, 主量子数增大, 电负性减小, +C 效应减小。这是因为主量子数与碳原子的主量子数差值愈小, P 轨道大小愈接近, 愈能充分交盖, 电子离域程度愈大, 共轭效应愈大, 此时, 电负性大小对共轭效应的影响成为次要因素。

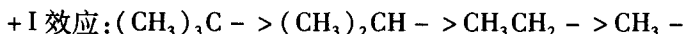
+C 效应:  $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}, -\text{OR} > -\text{SR} > -\text{SeR}, -\text{NR}_2 > -\text{PR}_2 > -\text{AsR}_2$

必须指出: 一个取代基往往同时具有诱导效应和共轭效应, 归纳起来主要有 5 种类型。

第一类: -I 效应和 -C 效应基团, 吸电子能力大致如下:



第二类: +I 效应和 +C 效应基团, 供电能力大致如下:



+C 效应:  $(\text{CH}_3)_3\text{C} - < (\text{CH}_3)_2\text{CH} - < \text{CH}_3\text{CH}_2 - < \text{CH}_3 -$ , 另一  $\text{O}^-$  和  $-\text{COO}^-$  也属这一类。

第三类: +C 效应 > -I 效基团, 供电能力大致如下:  $-\text{NR}_2 > -\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{OCH}_3 > -\text{NHCOR} > -\text{OCOR} > \text{Ph} - > \text{CH}_2=\text{CH} -$

第四类: +C 效应 < -I 效应, 吸电子能力大致如下:  $-\text{F} < -\text{Cl} < -\text{Br} < -\text{I}$

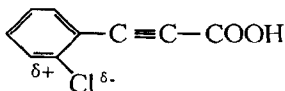
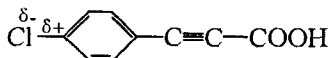
第五类, -I 效应基团: 这类基团有



以上吸电子或供电能力是取代基连于苯环时测得值。

## 第三节 场效应

分子中原子之间相互影响的电子效应, 不是通过键链传递而是通过空间传递的, 称为场效应 (Field effects)。例如, 邻氯苯基丙炔酸的酸性比对氯苯基丙炔酸的酸性弱, 只能从场效应来解释。



从诱导效应考虑,邻位异构体酸性应比对应位异构体强;从共轭效应考虑,邻位异构体的酸性也不应比对应位异构体酸性弱。从场效应考虑,在邻位异构体中,由于碳氯原子上部分正负电荷在羧基处产生的正负电场抑制了羧基的酸式电离,而在对位异构体中碳氯原子上部分正负电荷在羧基处产生的正负电场促进了羧基的酸式电离,因而邻位异构体比对应位异构体的酸性弱。邻位异构体中称供电性场效应,对位异构体中称吸电性的场效应。

必须指出:场效应与诱导效应通常是难以区分的,因为它们往往同时存在而且作用方向一致。不过在许多情况下已经分开了,通常是利用场效应依赖于分子的几何结构,而诱导效应只依赖于键的性质的事实。

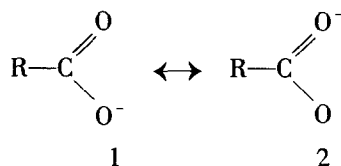
#### 第四节 共振论简介

共振论的基本观点是,许多不能用一个经典价键结构式(即一条线代表单键,两条线代表双键等)描述的分子,可以用几个经典价键结构式的组合来描述。物质的真实结构可以认为是这些价键结构式的共振杂化体。每个参与描写真实物质结构的价键结构式称为共振结构。鲍林指出,这些共振结构本身是不存在的,是假想的。共振论就是用假想的共振结构去近似地描绘真实物质的结构的理论。

书写共振结构的原则:

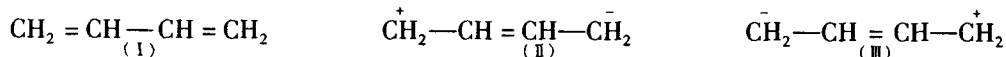
- (1) 共振结构符合价键结构理论要求。
- (2) 各共振结构的原子核位置相同。

例如羧基的共振杂化体可由共振结构 1 和共振结构 2 来表示:其中碳氧的核位置不变,共振结构 1 与共振结构 2 的共振杂化体表示羧基中两个碳氧间的距离是相等的,两个氧之间没有区别,这与羧基的真实状态相符:



- (3) 各共振结构的配对电子数及未成对电子数不变。
- (4) 贡献大的共振结构是能量较低的稳定结构。

①画出的共振结构中,共价键多的共振结构比共价键少的共振结构稳定,在共振杂化体中贡献也大。如:丁二烯的共振结构可写出 3 个:即共振结构(Ⅰ)、(Ⅱ)及(Ⅲ)



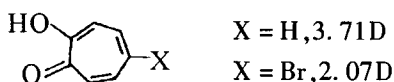
共振结构(Ⅰ)中有 5 个共价键,而共振结构(Ⅱ)和(Ⅲ)中,每个中只有 4 个共价键,因此,共振结构(Ⅰ)比共振结构(Ⅱ)、(Ⅲ)稳定。

②两上相同电荷分别占据两上相邻原子的结构是不稳定的。此即“邻近电荷规则。”

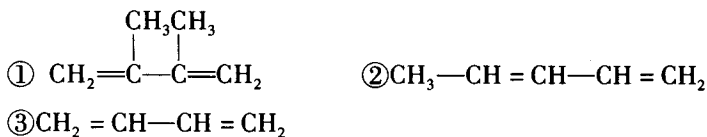
③一个碱性原子,其孤对电子配位于邻近原子而形成双键时或一孤对电子配位于邻近原子而形成双键时其结构可以得到稳定。

④负电荷在电负性较大的元素上比在电负性较小的元素上稳定。

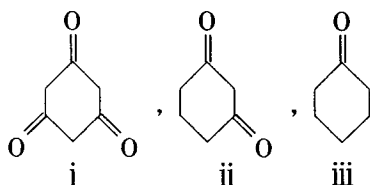




4. 排列下面化合物紫外吸收光的波长从大到小的顺序。



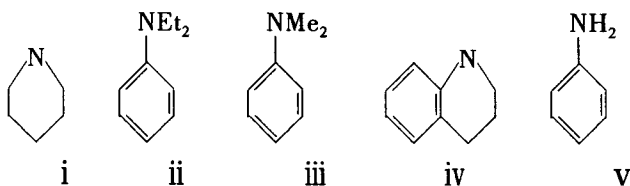
5. 按烯醇式含量多少排列下列化合物。



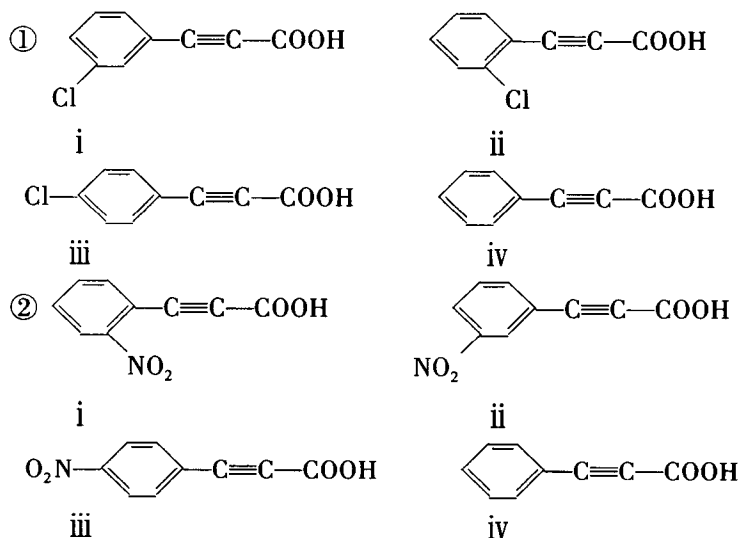
6. 苯甲酸的  $\text{PK}_a = 4.20$  而对硝基苯甲酸的  $\text{PK}_a = 3.42$ ; 苯酚的  $\text{PK}_a = 9.95$  而对硝基苯酚的  $\text{PK}_a = 7.16$  由此可见, 硝基取代苯酚中的氢酸性增加比取代苯甲酸中的氢酸性增加的程度大得多, 为什么?

7. 一般讲, 胺是一个弱碱, 而胍的碱性强度 ( $\text{PK}_a = 13.5$ ) 可以与无机氢氧化物相比, 试用共振论观点加以明。

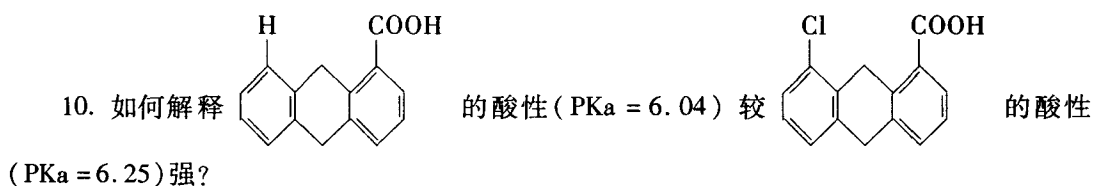
8. 比较下列各组化合物碱性强弱。



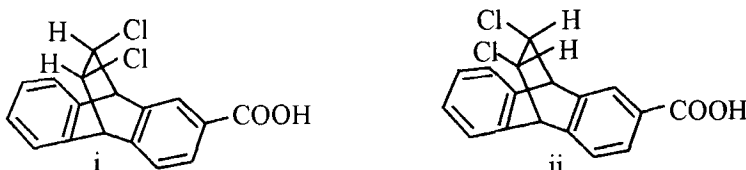
9. 比较下列化合物的酸性强弱次序。



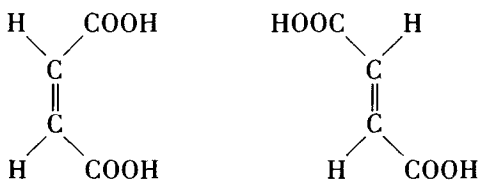




11. 预计下列化合物哪个酸性强?




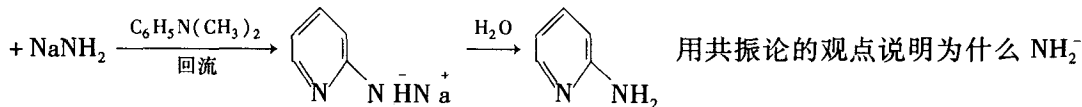
12. 顺式与反式丁烯二酸的第一电离常数和第二电离常数如下:



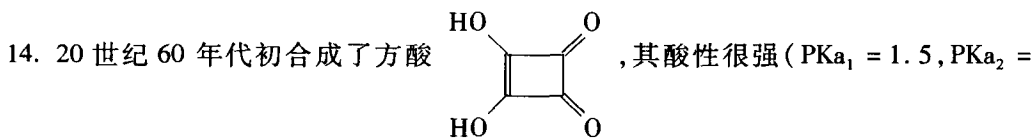
|                |      |      |
|----------------|------|------|
| $\text{PKa}_1$ | 1.93 | 3.03 |
| $\text{PKa}_2$ | 6.59 | 4.54 |

说明其原因。

13. 吡啶可进行亲核取代反应,如吡啶与氨基钠进行的反应(Chichibabin 反应) 



主要进攻  $\text{C}_2$  位得到 2-氨基吡啶?



3.5), 试解释之一。

15. 预测下列反应发生的位置,为什么?

