



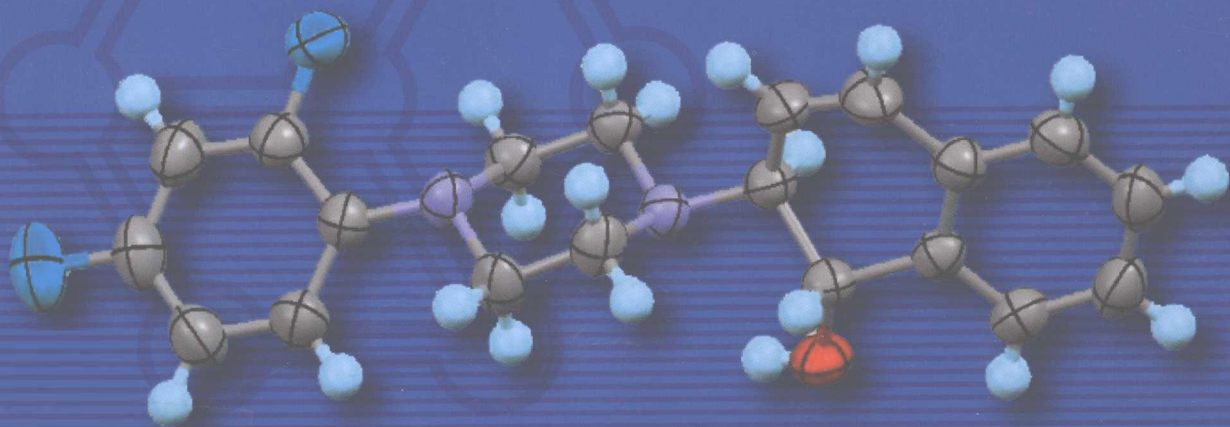
高等学校教材

高等有机化学

——结构、反应与机理

杨定乔 汪朝阳 龙玉华 编

Advanced Organic Chemistry



化学工业出版社

本书是高等学校化学化工类专业高等有机化学课程教材，经过多年研究生教学与本科生教学实践，结合有机化学学科发展的新方法、新技术，系统地论述了有机化学的基本理论、基本知识，以及如何运用新理论、新方法来解释有机化学反应中的新现象。此外还介绍了近几年来著名的人名反应。全书共分为 15 章，每章后均附有习题和习题参考答案。

本书可供高等院校化学、化工、材料化学、医药化学、环境化学等类专业研究生和高年级本科生专业课使用，也可以作为基础有机化学课程的教师用书以及相关科研人员用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

高等有机化学——结构、反应与机理/杨定乔, 汪朝阳,
龙玉华编. —北京: 化学工业出版社, 2012. 8

高等学校教材

ISBN 978-7-122-14696-0

I. ①高… II. ①杨…②汪…③龙… 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 (2012) 第 142812 号

责任编辑: 成荣霞
责任校对: 蒋 宇

文字编辑: 丁建华
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 23½ 字数 599 千字 2012 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

前 言

“高等有机化学”是本科化学教育专业和应用化学专业的高层次主要选修课程，以及有机化学专业研究生的一门重要专业必修课程。“高等有机化学”课程作为对当代有机化学发展前沿动态进一步的综述和扩展，其教材重点围绕结构、反应机理与性能的关系来进行讨论和论述，同时也对新的反应机理及研究方法、新化合物的结构、新反应和合成方法、新的分析方法和技术进行论述。基于此思路，我们编写了《高等有机化学》教材。

全书共分 15 章，分别是：电子效应和空间效应、立体化学、手性与不对称合成、有机反应活泼中间体、有机反应机理与测定方法、脂肪族亲核取代反应、芳香性和芳香化合物的取代反应、消除反应、碳-碳重键的加成反应、亲核加成反应、氧化还原反应、分子重排反应、周环反应、有机合成路线设计技巧、过渡金属催化交叉偶联反应。为了便于教学和自学，每章还附有习题和习题参考答案。

“高等有机化学”课程是基础有机化学的延伸、深化和提高，因此编者在多年为华南师范大学化学与环境学院硕士研究生开设的学位基础课“高等有机化学”讲稿的基础上，通过查阅近几年国内外科技文献资料和参考国内外《高等有机化学》教材撰写了本书。在各章中尽量列出了较多、较新、能反映有机化学最新进展的新方法、新理论、新知识。同时，选择能反映各二级学科相互渗透、关系密切的新知识点。

在文字上，尽量通俗易懂，使其既适合于有机化学专业教学和自学，也适合于非有机化学专业的读者自学和参考。因此，本书可供高等院校相关专业研究生和高年级本科生作为教材或教学参考书，也可供参加研究生考试的学生作为复习用书，还可供从事科技开发的化学工作者参考。

在本书编写过程中得到了华南师范大学研究生院“高等有机化学”精品课程建设经费的支持和化学工业出版社的支持和帮助，在此表示衷心的感谢！

全书由杨定乔、汪朝阳、龙玉华编写。硕士研究生陈汉超、霍景沛、方晒、傅建花、李晓璐、李建晓、梁秀丽、梁妮、罗时荷、毛超旭、谭越河、王文伶、王林、夏九云、熊金锋、薛福玲、张寒梅、邹致富、周亭等做了大量辅助性工作，如搜集资料、录入、校对等。由于编者学识水平有限，本书难免有内容上的缺憾、不妥及疏漏之处，恳请读者批评指正！

编 者

于广州大学城华南师范大学

2012 年 5 月 30 日

目 录

第 1 章 电子效应和空间效应	1
1.1 诱导效应	1
1.1.1 静态诱导效应 (I_s)	1
1.1.2 动态诱导效应 (I_d)	2
1.2 诱导效应的强度及其比较次序	2
1.2.1 静态诱导效应强度的比较	2
1.2.2 动态诱导效应强度的比较	3
1.2.3 烷基的诱导效应	4
1.3 场效应	5
1.4 共轭效应	5
1.4.1 共轭体系的分类	5
1.4.2 静态共轭效应	6
1.4.3 动态共轭效应	8
1.4.4 超共轭效应	9
1.5 共轭效应对化合物化学性质的影响	10
1.5.1 对化合物酸碱性的影响	10
1.5.2 对反应方向及反应产物的影响	11
1.5.3 对反应机理的影响	11
1.6 空间效应对反应活性的影响	11
1.6.1 消除反应	11
1.6.2 亲核取代反应	12
1.6.3 酯化反应	12
1.6.4 选择性反应	12
习题	13
习题参考答案	13
参考文献	14
第 2 章 立体化学	15
2.1 对称性与分子结构	15
2.1.1 对称面 (σ)	16
2.1.2 对称中心 (i)	16
2.1.3 对称轴 (C_n)	16
2.1.4 更迭对称轴 (S_n)	17
2.2 手性化合物的分类	18
2.2.1 含一个手性碳原子的化合物	18
2.2.2 含有两个及两个以上手性碳原子 的化合物	18
2.2.3 含有手性碳的环状化合物	18
2.2.4 不含有手性碳原子的化合物	19
2.2.5 含手性轴的化合物	20
2.2.6 单键自由旋转受阻的化合物	20
2.2.7 含手性面的化合物	21
2.3 构象与构象分析	22
2.4 链状化合物的构象	22
2.5 环己烷及其衍生物的构象	23
2.5.1 环己烷的构象	23
2.5.2 环己烷衍生物的构象	24
习题	25
习题参考答案	27
参考文献	27
第 3 章 手性与不对称合成	28
3.1 手性的意义	28
3.2 基本概念	29
3.2.1 外消旋化	29
3.2.2 非手性分子与不对称分子	31
3.2.3 ee 值与 de 值	31
3.2.4 比旋光度	31
3.2.5 潜手性分子	31
3.2.6 立体专一性和立体选择性	32
3.3 手性化合物构型标记	33
3.3.1 构型标记的特殊规定	33
3.3.2 含有手性原子的化合物	37
3.3.3 含有手性轴的化合物	37
3.4 构象异构体	40
3.5 特殊类型的化合物	41

3.6 关于旋光方向与构型的关系	42	3.7.4 催化不对称合成	45
3.7 手性化合物的制备	43	3.8 手性化合物与生理活性	51
3.7.1 天然产物中提取手性化合物	43	习题	53
3.7.2 外消旋体的拆分	43	习题参考答案	54
3.7.3 化学合成	45	参考文献	55
第4章 有机反应活泼中间体	56		
4.1 碳正离子	56	4.3.5 芳香自由基取代反应	71
4.1.1 碳正离子的结构及其稳定性	56	4.3.6 自动氧化反应	72
4.1.2 碳正离子的形成	58	4.3.7 自由基加成反应	74
4.1.3 碳正离子的反应	59	4.3.8 Birch 还原	75
4.1.4 非经典碳正离子	60	4.4 卡宾和乃春	75
4.2 碳负离子	61	4.4.1 卡宾	75
4.2.1 碳负离子的结构及其稳定性	61	4.4.2 乃春	81
4.2.2 碳负离子的形成	64	4.5 苯炔	82
4.3 自由基	66	4.5.1 苯炔的生成	83
4.3.1 自由基的形成	66	4.5.2 苯炔的反应	85
4.3.2 自由基的结构及其稳定性	68	习题	86
4.3.3 自由基的反应	69	习题参考答案	88
4.3.4 自由基取代反应	70	参考文献	90
第5章 有机反应机理、测定方法	91		
5.1 有机反应的分类	91	5.4 研究有机反应机理的一般方法	99
5.1.1 自由基反应	91	5.4.1 产物的鉴定	100
5.1.2 离子反应	92	5.4.2 中间体存在的确定	100
5.1.3 分子反应	92	5.4.3 同位素标记	101
5.2 有机反应中试剂的分类	92	5.4.4 催化剂的研究	101
5.3 反应方向与速率理论	93	5.4.5 立体化学的研究	102
5.3.1 反应的能学原理	93	5.4.6 动力学的研究	102
5.3.2 化学反应动力学	94	习题	102
5.3.3 过渡状态理论	97	习题参考答案	103
5.3.4 Hammond 假设	97	参考文献	103
5.3.5 动力学同位素效应	98		
第6章 脂肪族亲核取代反应	105		
6.1 亲核取代反应历程	105	6.2.4 溶剂的影响	116
6.1.1 S _N 2 历程	106	6.3 亲核取代反应在有机合成中的应用	117
6.1.2 S _N 1 历程	107	6.3.1 形成 C—C 键	117
6.1.3 邻基参与历程	108	6.3.2 形成 C—H 键	118
6.1.4 离子对历程	110	6.3.3 形成 C—O 键	118
6.2 影响亲核取代反应速率的因素	111	6.3.4 形成 C—S 键	118
6.2.1 底物结构(烷基结构)的影响	111	6.3.5 形成 C—N 键	119
6.2.2 离去基团(L)	112	6.3.6 形成 C—X 键	119
6.2.3 亲核试剂(:Nu ⁻)	114	习题	120

习题参考答案 122

参考文献 124

第7章 芳香性与芳香族化合物的取代反应 125

7.1 芳香性的一般讨论 125

7.1.1 芳香性(轮烯, 共平面, π 电子数为 $4n+2$, 共平面的原子均为 sp^2 或 sp 杂化) 125

7.1.2 反芳香性(轮烯, 共平面, π 电子数为 $4n$, 共平面的原子均为 sp^2 或 sp 杂化) 126

7.1.3 非芳香性 127

7.1.4 同芳香性 127

7.1.5 反同芳香性 127

7.2 芳香族化合物的亲电取代反应 127

7.3 结构与反应活性 129

7.4 同位素效应 130

7.5 芳香环的亲核取代反应机理 130

7.5.1 S_NAr 机理 130

7.5.2 S_N1 机理 132

7.5.3 苯炔机理 132

7.6 反应活性 133

7.6.1 底物的影响 133

7.6.2 离去基团的影响 135

7.6.3 亲核试剂的影响 135

习题 135

习题参考答案 136

参考文献 137

第8章 消除反应 138

8.1 消除反应历程 139

8.1.1 E1 历程 139

8.1.2 E2 历程 140

8.1.3 E1cB 历程 140

8.1.4 影响消除反应历程的因素 141

8.2 消除反应的定向规律 141

8.2.1 两种择向规律 141

8.2.2 消除反应择向规律的解释 142

8.3 消除反应的立体化学 144

8.4 消除反应与取代反应的竞争 146

8.4.1 作用物的结构 146

8.4.2 进攻试剂的影响 146

8.4.3 溶剂极性的影响 147

8.4.4 温度的影响 147

8.5 热消除反应 147

8.5.1 羧酸酯的热消除 148

8.5.2 黄原酸酯的热消除 149

8.5.3 叔胺氧化物的热消除 149

习题 150

习题参考答案 151

参考文献 152

第9章 碳碳重键的加成反应 153

9.1 亲电加成反应 153

9.1.1 反应历程 153

9.1.2 烯烃与卤化氢的加成反应 155

9.1.3 烯烃与卤素的加成反应 157

9.1.4 丙二烯类的亲电加成反应 159

9.1.5 共轭二烯类的亲电加成反应 160

9.1.6 烯烃与硼烷的加成反应 161

9.1.7 烯烃的羟汞化-去汞化反应 163

9.1.8 烯烃与其他亲电试剂的加成反应 164

9.2 亲电加成反应在有机合成中的

应用 164

9.2.1 C-X 键的形成 164

9.2.2 C-O 键的形成 164

9.2.3 C-C 键的形成 165

9.2.4 C-N 键的形成 165

9.3 碳碳重键的亲核加成反应 166

9.3.1 炔烃的亲核加成 166

9.3.2 烯烃的亲核加成 167

习题 167

习题参考答案 168

参考文献 169

第10章 亲核加成反应 170

10.1 醛酮的亲核加成反应 170

10.1.1 羰基的结构与活性的关系 170

10.1.2	亲核加成反应的立体化学	172	10.2.5	羧酸衍生物的反应	187
10.1.3	简单亲核加成反应	173	10.3	迈克尔加成反应	187
10.1.4	碳负离子亲核试剂的加成 反应	176	10.3.1	反应的类型	187
10.2	酯缩合反应	185	10.3.2	加成反应的机理	188
10.2.1	克莱森 (Claisen) 缩合	185	10.3.3	在合成上的应用	189
10.2.2	狄克曼 (Dieckmann) 缩合	186	习题		189
10.2.3	混合酯缩合	186	习题参考答案		191
10.2.4	酮的 α -碳进攻酯羰基的缩合	186	参考文献		193

第 11 章 氧化还原反应 194

11.1	氧化反应	194	11.2.1	还原反应基本定义	205
11.1.1	氧化反应定义	194	11.2.2	催化氢化	207
11.1.2	无机含氧氧化剂	194	11.2.3	催化氢解	208
11.1.3	其他无机非金属氧化剂	197	11.2.4	活泼金属试剂还原	211
11.1.4	无机金属氧化物氧化剂	199	11.2.5	负氢转移试剂还原	216
11.1.5	无机金属盐类氧化剂	200	11.2.6	其他试剂还原	220
11.1.6	纯有机物类氧化剂	201	习题		223
11.1.7	其他有机物氧化剂	203	习题参考答案		226
11.1.8	脱氢反应与芳香化	204	参考文献		229
11.2	还原反应	205			

第 12 章 分子重排反应 230

12.1	分子重排反应的分类与研究方法	230	12.3.2	Stevens 重排	239
12.1.1	常见的分子重排反应分类	230	12.3.3	Wittig 重排	239
12.1.2	分子重排反应历程的研究 方法	231	12.4	芳环上的重排反应	240
12.2	亲核重排	232	12.4.1	联苯胺重排	240
12.2.1	缺电子碳的重排	232	12.4.2	Fries 重排	240
12.2.2	缺电子氮的重排	235	12.5	自由基重排	241
12.2.3	缺电子氧的重排	237	习题		242
12.3	亲电重排	238	习题参考答案		243
12.3.1	Favorskii 重排	238	参考文献		245

第 13 章 周环反应 246

13.1	基本概念与原理	246	13.3.1	环加成反应分类	249
13.1.1	基元反应、协同反应和分步 反应	246	13.3.2	Diels-Alder 反应定义与机理	249
13.1.2	周环反应的定义与特点	246	13.3.3	Diels-Alder 反应亲双烯体	249
13.1.3	前线轨道理论	247	13.3.4	Diels-Alder 反应双烯体	251
13.2	电环化反应	247	13.3.5	Diels-Alder 反应的立体化学	255
13.2.1	含 $4n$ 个 π 电子的体系	247	13.3.6	逆向 Diels-Alder 反应	257
13.2.2	含 $4n+2$ 个 π 电子的体系	248	13.4	其他 $[4+2]$ 环加成反应	259
13.3	Diels-Alder 反应	249	13.4.1	烯丙基负离子的环加成反应	259
			13.4.2	烯丙基正离子的环加成反应	259

13.5	[3+2] 偶极环加成反应	260	应用	263
13.5.1	[3+2] 偶极环加成反应定义与机理	260	13.7 σ 迁移反应	264
13.5.2	[3+2] 偶极环加成反应的合成应用	261	13.7.1 σ 迁移反应定义与机理	264
13.6	[2+2] 环加成反应	262	13.7.2 氢的 [1, j] σ 迁移	265
13.6.1	[2+2] 环加成反应定义与机理	262	13.7.3 碳的 [1, j] σ 迁移	266
13.6.2	[2+2] 环加成反应的合成		13.7.4 碳的 [3,3'] σ 迁移	267
			习题	269
			习题参考答案	272
			参考文献	274

第 14 章 有机合成路线设计技巧 276

14.1	有机合成基础知识	276	14.4.4 烷烃与脂环化合物	302
14.1.1	碳链的增长	276	14.5 有机合成中逆合成分析技巧	303
14.1.2	碳链的缩短	277	14.5.1 从官能团处切割	303
14.1.3	碳环的形成	278	14.5.2 从支链处切割	304
14.2	有机合成中的选择性控制	280	14.5.3 对称性的运用	305
14.2.1	导向基团	280	14.5.4 综合应用举例	309
14.2.2	保护基团	283	14.6 天然产物仿生合成与逆质谱合成	310
14.2.3	潜官能团	285	14.6.1 仿生合成	310
14.3	逆合成分析法基本概念	289	14.6.2 逆质谱合成	312
14.3.1	合成子等基本定义	289	14.7 药物合成设计与计算机辅助有机合成	314
14.3.2	分割的三条原则	290	14.7.1 药物合成设计	314
14.3.3	合成树及其选择	290	14.7.2 计算机辅助有机合成	317
14.4	典型化合物逆合成分析举例	291	习题	319
14.4.1	芳香族化合物	291	习题参考答案	320
14.4.2	不含羰基的杂原子脂肪族化合物	293	参考文献	324
14.4.3	含羰基的脂肪族化合物	295		

第 15 章 过渡金属催化偶联反应 326

15.1	Heck 反应	326	15.3.2 定义及反应机理	338
15.1.1	得名与研究历史	326	15.3.3 Sonogashira 反应的底物	339
15.1.2	定义及反应机理	327	15.3.4 Sonogashira 反应条件	340
15.1.3	Heck 反应的催化条件	327	15.3.5 Sonogashira 反应绿色化进展	342
15.1.4	Heck 反应的底物	329	15.4 Stille 反应	343
15.1.5	Heck 反应绿色化进展	330	15.4.1 得名与研究历史	343
15.2	Suzuki 偶联反应	331	15.4.2 定义及反应机理	344
15.2.1	得名与研究历史	331	15.4.3 Stille 反应的亲电试剂	345
15.2.2	定义及反应机理	332	15.4.4 Stille 反应的有机锡试剂	347
15.2.3	Suzuki 反应的催化条件	332	15.4.5 Stille 反应的催化条件	348
15.2.4	Suzuki 反应中的亲电试剂	334	15.5 Glaser 偶联反应	349
15.2.5	Suzuki 反应中的亲核试剂	335	15.5.1 得名与研究历史	349
15.2.6	Suzuki 反应绿色化进展	336	15.5.2 定义及反应机理	350
15.3	Sonogashira 反应	337	15.5.3 Glaser 偶联反应的底物	350
15.3.1	得名与研究历史	337	15.5.4 Glaser 偶联反应的催化剂与	

氧化剂	352	15.7.2 定义及机理	358
15.5.5 Glaser 偶联反应绿色化进展	354	15.7.3 Hiyama 反应实例与应用	358
15.6 Negishi 反应	355	15.8 Kumada 反应	358
15.6.1 得名与研究历史	355	15.8.1 得名与研究历史	358
15.6.2 定义及机理	356	15.8.2 定义及机理	359
15.6.3 Negishi 反应的有机锌试剂	356	15.8.3 Kumada 反应实例与应用	359
15.6.4 Negishi 反应实例与应用	357	习题	360
15.7 Hiyama 反应	357	习题参考答案	362
15.7.1 得名与研究历史	357	参考文献	364

第 1 章 电子效应和空间效应

在有机化学中，取代基是取代有机化合物中氢原子的基团，取代基往往是影响有机化合物性质的官能团，不同的取代基会导致不同的效应，如诱导效应、共轭效应、场效应及空间效应等，从而使不同的化合物产生不同的性质。归纳起来，可以分为两大类。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而起作用的。②空间效应，也称为位阻效应，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，空间效应也直接影响到化合物分子的反应性能。本章重点讨论诱导效应 (inductive effect) 和共轭效应 (conjugative effect)。

1.1 诱导效应

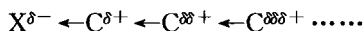
诱导效应 (inductive effect) 包括静态诱导效应与动态诱导效应，从广义的诱导效应讲还包括场效应。

1.1.1 静态诱导效应 (I_s)

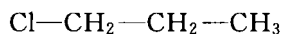
由不同原子所组成的共价键中，构成 σ 键的电子不是均匀地分布在两个原子之间，而是倾向于电负性较高的原子一边，这样形成的键是极性共价键。像碳卤键这样极性键存在于分子中，会明显地影响分子的性质。例如电负性较高的原子或原子团 X 能使 C—X 键中电子云比较多地集中在它的附近，使 X—C 键带有极性。



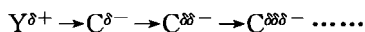
在多原子分子中，这种极性，可以沿着分子链进行传递。如 1-氯丙烷，氯原子通过诱导使相邻碳原子带有部分正电荷。



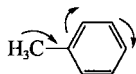
例如：



假定换一电负性小于碳原子或原子团 Y 与碳相连，则会使碳原子呈现较多的负电荷。



例如：

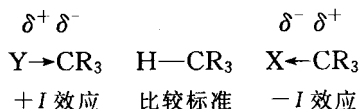


这种由于原子、原子团或取代基电负性的影响沿着分子中的 σ 键传导，引起分子中电子云依取代基对氢的比较电负性所决定的方向而“转移”的效应称为诱导效应 (inductive effect)。这种效应如果存在于未发生反应的分子中就称为静态诱导效应 (state inductive effect)，用 I_s 表示。

诱导效应的传导是以静电诱导的方式沿着单键或重键而传导，沿分子链迅速减弱，经过三个原子之后，诱导效应已很微弱，超过五个原子就会消失。

诱导效应的方向，以氢原子作为比较标准。当原子或原子团的排斥电子能力大于氢原子 (或吸电子能力小于氢原子)，则其本身往往带有微量正电荷 (δ^+)，该原子或原子团就具有

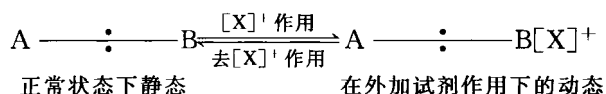
正诱导效应, 用 $+I$ 表示。当原子或原子团吸引电子的能力大于氢原子, 则其本身往往带有微量负电荷 (δ^-), 该原子或原子团就具有负的诱导效应, 用 $-I$ 表示。



1.1.2 动态诱导效应 (I_d)

当某个外来的极性核接近分子时, 能够改变分子中共价键的电子云分布。由于外在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。

动态诱导效应是一种暂时的极化现象, 故又称为可极化性。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不复存在, 分子的电子云分布又恢复到基态, 所以动态诱导效应是一种随时间变化的效应。



一个分子对于外界极化电场的反映, 即诱导极化度, 以 ρ 表示, ρ 的强度决定于分子中化学键的极化度 (α) 和外界极化电场的强度 (F), 即:

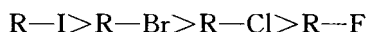
$$\rho = \alpha F$$

动态诱导效应在比较标准、传导方式等方面与静态诱导效应一致, 但在起源、传导方向、极化效果等方面, 二者有明显不同。

首先, 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。

其次, 当发生动态诱导效应时, 电子向有利于反应进行的方向转移, 结果使动态诱导效应的效果总具有致活作用, 能引起或促进化学反应。而静态诱导效应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是促进作用。

例如 C—X 键按静态诱导效应, 其大小顺序是: C→F>C→Cl>C→Br>C→I, 而动态诱导效应的顺序刚好相反: C→I>C→Br>C→Cl>C→F, 表现在化学反应中的活性顺序与动态诱导效应的顺序相同。如亲核取代反应的活性顺序为:



1.2 诱导效应的强度及其比较次序

1.2.1 静态诱导效应强度的比较

关于静态诱导效应, 其强度取决于原子或原子团的电负性, 其电负性与氢原子相差愈大者其诱导效应愈强。通常通过测定取代酸碱的解离常数、偶极矩及反应速率等来比较诱导效应的强度。

(1) 根据偶极矩确定诱导效应的次序 根据在同一个烃分子中用不同的原子或原子团取代所得不同化合物的偶极矩, 可计算出该原子或原子团在分子中的诱导效应, 从而排出各种原子或原子团诱导效应的顺序。如果改变烷基, 对比具有不同分支程度的烷基的卤代烷的偶极矩, 则可以初步得出不同烷基的诱导效应的顺序。

表 1-1 列出了甲烷中氢被不同原子或原子团取代后的偶极矩。表 1-2 则列出了不同烷基的氯代烷与溴代烷的偶极矩变化情况。

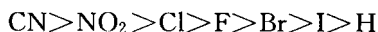
表 1-1 甲烷的一取代衍生物的偶极矩

化合物	$\mu/D(\text{气态})$	化合物	$\mu/D(\text{气态})$
CH_3-CN	3.94	CH_3-Cl	1.86
CH_3-NO_2	3.54	CH_3-Br	1.78
CH_3-F	1.81	CH_3-I	1.64

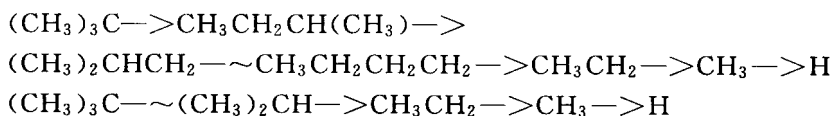
表 1-2 氯代烷与溴代烷的偶极矩

化合物	$\mu/D(\text{气态})$	化合物	$\mu/D(\text{气态})$
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

根据表 1-1 的偶极矩数值可以得出这些基团的负诱导效应 ($-I$) 的顺序为:

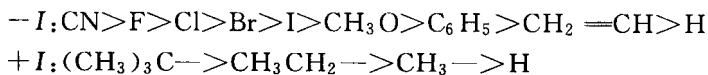


根据表 1-2 则可以得出不同烷基的正诱导效应 ($+I$) 的顺序为:



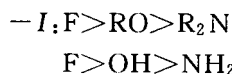
(2) 根据酸碱的离解常数来比较诱导效应 通过测定取代酸碱的离解常数, 就可以得出这些原子或原子团的诱导效应次序。

如由各种取代乙酸的离解常数, 可以得出下列基团诱导效应的强度次序。

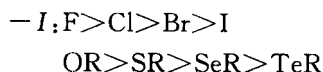


(3) 通过周期表来比较诱导效应 元素周期表的顺序严格地体现了元素的电负性变化次序, 所以根据原子或原子团所对应的元素在周期表中的位置来比较诱导效应的强度次序则较为可靠。

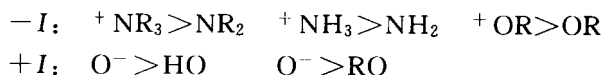
在同一周期中, 愈是位于周期表中右边的元素的原子, 其电负性愈大, 它的 $-I$ 效应也愈大。如:



在同一族中愈是位于周期表中上面的元素的原子其电负性愈大, 故其 $-I$ 效应愈大。如:



另外一般带有正电荷的原子或原子团比同类型不带电荷的原子或原子团吸引电子能力强得多, 带有负电荷的原子或原子团排斥电子的能力又比同类原子或原子团强得多。如:

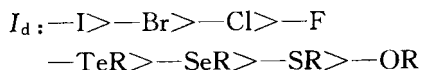


1.2.2 动态诱导效应强度的比较

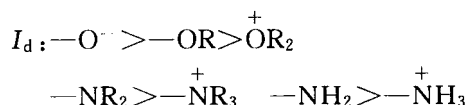
由于动态诱导效应是一种暂时的效应, 根据元素在周期表中所在的位置来进行比较。

(1) 同族元素的原子及其形成的原子团 在同一族中, 由上到下原子序数增加, 电负性减小, 电子受到核的约束愈来愈小, 电子的活动性、极化性增加, 所以其动态诱导效应必然

增加。如：



如果原子或原子团带有电荷，就同一元素而言，带正电荷的原子或原子团比相应的中性原子或原子团对电子的约束性较大，而带负电荷的原子或原子团则相反，所以 I_d 效应随着负电荷的增加而递增。如：



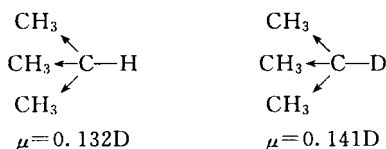
(2) 同周期元素的原子及其所形成的原子团 在同一周期中，随着原子序数的增加，元素的电负性增加，对电子的约束性增大，因此极化性变小，故动态诱导效应随原子序数的增加而降低。



1.2.3 烷基的诱导效应

在目前的教科书中一般认为烷基具有排斥电子作用的正诱导效应 (+I)，自 20 世纪 60 年代开始的一些研究工作表明：烷基亦能显示出吸引电子的负诱导效应 (-I)。由此引起了不少学者的关注。

1960 年 D. R. Lide 等人用微波法测定了某些烷烃的偶极矩，如测定叔丁烷的偶极矩 $\mu = 0.132D$ ，但不能确定方向。用 D 取代 $(CH_3)_3CH$ 中之 H 后测得氘代叔丁烷 $(CH_3)_3CD$ ，偶极矩 $\mu = 0.141D$ ，这种偶极矩的增加显然是由于引入了 D 的结果。再根据氘取代氢得到的氘代羧酸解离常数降低的事实，证明氘排斥电子能力略大于氢。由此可推知甲基在这里具有吸电子作用。因若甲基在这里起排斥电子作用则偶极矩应变小。

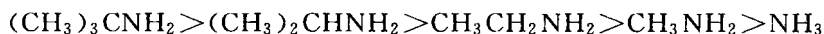


1968 年 J. I. Brauman 等人研究了简单脂肪醇类在气相中的相对酸性顺序，发现与在溶液中测得的结果相反。



这里排除了溶剂等外界因素的影响，醇的酸性只与烷基有关。烷基吸引电子的能力愈强，才会使 O—H 键的极性增大，使 H 更易以质子脱出，且使生成的 RO^- 更加稳定，故使酸性增强。

在气相离子回旋共振谱测定胺的酸性顺序时也发现有与醇的酸性类似的情况，如下列酸性顺序：



另一个更有力的证据是 ^{13}C NMR 的核磁共振数据。表 1-3 列出了几种羧酸的 pK_a 及羰基碳 ^{13}C NMR 的 δ 值。羧酸酸性大小按常规法测定，从酸性大小顺序中认为烷基是供电子

基。但从¹³C NMR 谱中羰基碳的化学位移的 δ 值可以看出, 当 R 取代 H 后, δ 值增大, 说明吸收移向低场, 从而证明烷基是吸电子基, 只有吸电子基才会使 δ 移向低场。

表 1-3 羧酸 pK_a 的值及羰基碳¹³C NMR 的 δ 值

化合物	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ COOH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH
pK_a	3.74	4.76	4.88	4.82	4.81
$\delta_{C=O}$	166.0	176.9	180.1	179.3	179.4
$\Delta\delta = \delta_R - \delta_H$	0	10.9	14.1	13.3	13.4

实际上从电负性来看, 烷基的电负性就比氢的大, 说明烷基的静电效应应该是吸电子的(见表 1-4)。

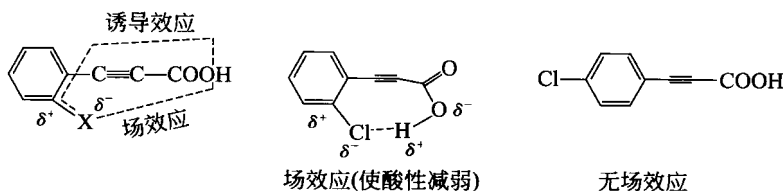
表 1-4 烷基的电负性

烷基	H	-CH ₃	--CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-C(CH ₃) ₃
基团电负性	2.10	2.20	2.21	2.24	2.26

烷基到底是吸电子还是供电子? 则取决于它和什么样的原子或基团相连。如果烷基与电负性比烷基大的原子或基团相连, 则烷基表现出通常所认为的供电子的 +I 效应; 如果烷基和电负性比烷基小的原子或原子团相连, 则烷基表现出的是吸电子的 -I 效应。

1.3 场效应

场效应是分子中相互作用的两个部分通过空间传递的一种电子效应。如邻卤代苯丙炔酸的场效应就与诱导效应的方向相反。从诱导效应来讲, 邻卤代苯丙炔酸的酸性应大于对卤代苯丙炔酸的酸性, 但由于邻位的 $C^{\delta+} - X^{\delta-}$ 键其负性一端 X 靠近 -COOH 中正性质子, 使 H^+ 不易离解出来。因此这种场效应趋向于减小该化合物的酸性。如邻氯代苯丙炔酸酸性反而小于对氯代苯丙炔酸。



1.4 共轭效应

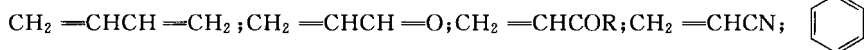
双键、单键相间的共轭体系称为 π - π 共轭体系。共轭效应是存在于共轭体系中原子间的一种相互影响, 是轨道离域或电子离域所产生的一种效应。共轭效应是区别于诱导效应的另一种电子效应, 共轭效应往往对有机化合物化学性质的影响作用更大。

1.4.1 共轭体系的分类

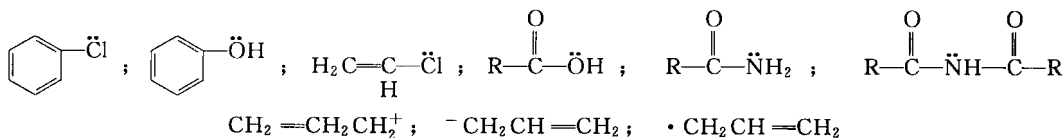
共轭效应必定存在于一定的共轭体系中, 可将共轭体系(或共轭效应)分类如下:

1.4.1.1 按参加共轭的化学键或电子类型分类

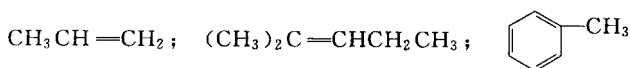
(1) π - π 共轭体系 如:



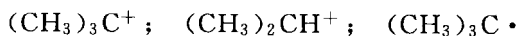
(2) p- π 共轭体系 如:



(3) σ - π 共轭体系 如:



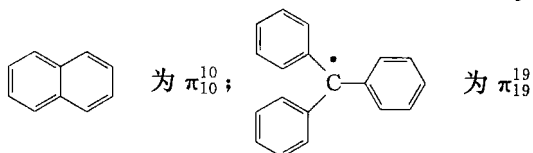
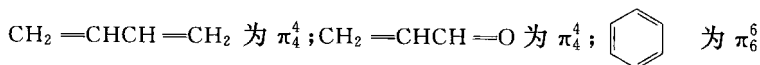
(4) σ -p 共轭体系 如:



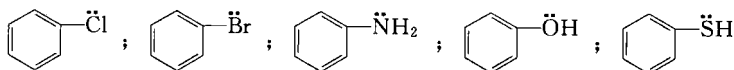
1.4.1.2 按参加共轭的原子数与电子数分类

按离域 π 键, 并将由 n 个原子提供 n 个相互平行的 p 轨道和 m 个电子形成的离域 π 键记为 π_n^m , 根据参加共轭的电子数目 m 等于、大于或小于原子数目 n , 可将离域 π 键分为三类。

(1) 正常离域 π 键 ($m=n$) 如:

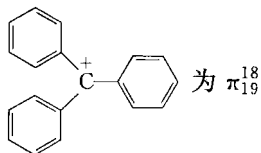
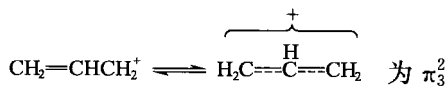


(2) 多电子离域 π 键, $m > n$ 如:



等为 π_7^8

(3) 缺电子离域 π 键, $m < n$ 如:



1.4.2 静态共轭效应

静态共轭效应是分子所固有的一种永久的效应, 下面从几个方面来讨论。

1.4.2.1 共轭效应的存在

共轭效应只存在于共轭体系中, 不像诱导效应那样存在于一切键中。

1.4.2.2 共轭效应的表现

共轭效应的主要表现有: 共轭体系中各键上的电子密度发生了平均化, 引起了键长的平

均化, 单键与重键(如双键)的差别减小。与非共轭体系相比, 共轭体系的能量降低, 各能级之间能量差减小, 也即是能量最低空轨道与能量最高占据轨道之间的能量差变小, 分子中电子激发能低, 以致使共轭体系分子的吸收光谱向长波方向移动。随着共轭链增长, 吸收光谱的波长移向波长更长的区域, 进入可见光区, 这就是有颜色的有机化合物分子绝大多数具有复杂的共轭体系之缘故。见表 1-5。

表 1-5 某些化合物吸收峰波长与颜色

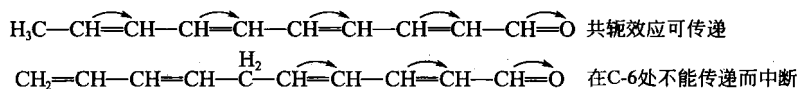
化合物	共轭双键数	最大吸收峰波长/nm	颜色
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1	171	无
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	2	217	无
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	2	223	无
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	3	268	无
二甲辛四烯	4	298	淡黄
番茄红素	11	470	红色

此外共轭体系中电子云更易流动, 即电子活动性增强, 使得分子的折光率增大。如 1, 5-己二烯, 2, 4-己二烯与 1, 3, 5-己三烯分子折光率的试验值分别为:

	分子折光率(MD)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	28.85
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$	30.73
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	30.99

1.4.2.3 共轭效应传导的方式

诱导效应是由于键的极性或极化性沿 σ 键而传递, 而共轭效应则是通过 π 电子的转移沿共轭链而传递。而且共轭效应的传递不像诱导效应削弱得那么快, 只要共轭体系不中断, 共轭效应可以一直沿着共轭链传递而没有明显削弱情况。如:



1.4.2.4 共轭效应的比较次序

通常将共轭体系中给出 π 电子的原子或原子团显示的共轭效应称为 +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。

静态共轭效应也影响分子的偶极矩, 一般地讲, 饱和化合物的偶极矩是由诱导效应所引起, 而不饱和化合物、芳香化合物的偶极矩, 可以由诱导效应与共轭效应二者引起。表 1-6 列出了某些饱和的醛、腈和相应的不饱和化合物的偶极矩, 可以发现不饱和醛、腈的偶极矩比相应饱和的化合物偶极矩要高。表 1-7 则列出了某些饱和卤素衍生物和相同碳原子数共轭的不饱和卤素衍生物的偶极矩, 可以看出饱和和卤素衍生物的偶极矩高得多。

表 1-6 某些饱和醛、腈和相应的不饱和化合物的偶极矩

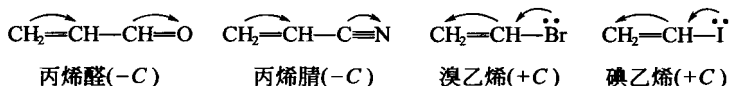
化合物	偶极矩/D	化合物	偶极矩/D
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	2.49	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	3.57(溶液)
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	2.88	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	3.88
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	2.57	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	4.05
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	3.67	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$	4.45

表 1-7 某些饱和卤素衍生物和相应的不饱和化合物的偶极矩

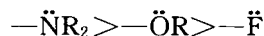
R \ 偶极矩/D	卤素		
	Cl	Br	I
CH ₃ CH ₂ —	2.05	2.09	1.70
CH ₂ —CH—	1.66	1.48	1.26
C ₄ H ₉ CH ₂ CH ₂ —	2.12	2.16	2.09
C ₄ H ₉ CH—CH—	1.23	1.06	0.75
C ₅ H ₁₁ CH ₂ CH ₂ —	2.12	2.16	2.09
C ₅ H ₁₁ CH—CH ₂ —	1.27	1.05	0.80

醛基、氰基与卤素原子都是电负性大的基团，为什么它们与不饱和碳原子相连，对分子偶极矩的影响却不一致呢？连有醛基、氰基的共轭不饱和化合物的偶极矩比相应的饱和化合物有所增加，而连有卤素的共轭的不饱和化合物的偶极矩反比相应的饱和化合物的偶极矩低。这些都不能由诱导效应解释，因为根据诱导效应，醛基、氰基和卤素对偶极矩的影响基本一致，而且卤素连于不饱和碳原子的化合物后，由于 π 电子高度的可极化性，其偶极矩似乎应该比相应的饱和卤素衍生物高。

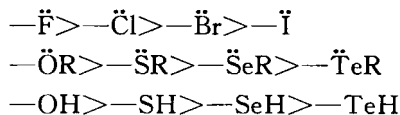
这里显然是共轭效应起了主导作用。因在不饱和醛、腈中存在 π - π 共轭体系（-C 效应），而上面所列饱和卤素衍生物中存在着 p - π 共轭体系（+C 效应）。如：



(1) +C 效应 在同一周期中随着原子序数的增加而减小。

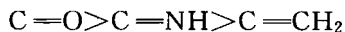


在同一族中随着原子序数的增加而减小。



从上面可以看出： p - π 共轭总是给电子的 +C 效应，且随着原子序数增加；原子半径增大，能级差别加大，使得 p 电子与碳原子的 π 轨道重叠变得困难，故形成 p - π 共轭的能力削弱。

(2) -C 效应 -C 效应一般表现在 π - π 共轭体系中，对于同周期的元素来说，原子序数愈大，电负性愈大，-C 效应愈强。



对于同族元素，随着原子序数增加，半径变大，能级升高，即与碳原子差别变大，使 π 键与 π 键的重叠程度变小，故 -C 效应变弱。如：



1.4.3 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，由于进攻试剂或气态外界条件的影响使电子云重新分布，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 电子云向有利于发生反应的方向流动。所以虽然动态共轭效应是一种暂时的效应，但一般都对化学反应起促进作用。也就是说，动态共轭效应是在帮助一个化学反应进行时才会产生，这一点与静态共轭效应是完全不同的。例如 1,3-丁二烯与氢溴酸加成，当亲电试剂 H^+ 进攻时，在丁二烯原来静态共轭效应的基础上产生了动态共轭效应，并引起了 p 电子云向 H^+ 进攻的方向转