



普通高等教育“十三五”规划教材

# 有机化学选论

## ——立体化学与反应机理

赵明根 孙金鱼 编著



中国石化出版社

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

普通高等教育“十三五”规划教材

# 有机化学选论

## ——立体化学与反应机理

赵明根 孙金鱼 编著



中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书分为上下两篇，各由3章组成。内容选择了有机化学中较难的立体化学和有机反应机理，在分类讲述基础上突出了应用，注重分析问题、解决问题的方法，在深度和广度上有所延伸。全书例题、习题均是近年来国内研究生招生试题，习题解答紧随题后以便于学习；有助于读者熟悉、掌握有机化学中立体化学、反应机理内容，掌握解题方法和规律，开阔思路，提高分析问题和解决问题的能力。

本书可作为高等学校化学专业、应用化学专业开设专业选修课的教材或教学参考用书，也可作为研究生考试复习的辅导资料。

## 图书在版编目(CIP)数据

有机化学选论：立体化学与反应机理 / 赵明根，孙金鱼编著. —北京：中国石化出版社，2017.12  
普通高等教育“十三五”规划教材  
ISBN 978-7-5114-4696-1

I. ①有… II. ①赵… ②孙… III. ①有机化学  
—立体化学—高等学校—教材 IV. ①O641.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 272547 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](mailto:press@sinopec.com)  
北京富泰印刷有限责任公司印刷  
全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 13 印张 323 千字  
2018年1月第1版 2018年1月第1次印刷  
定价：35.00 元

# 前　　言

有机化学是大学化学专业的一门主干基础课程，也称为核心课程之一；其体系庞大，内容繁多，分子结构复杂，学生学习起来困难较多。大学有机化学教材版本甚多，都是以官能团为主线编排，凸显出自身的系统性和规律性，便于学生对有机化学的理解和学习。但是对于广大学生来说，有机化学仍然是较难学习的一门课程。我们在有机化学课程之后开设立体化学、反应机理、有机合成、有机波谱等专业选修课，在广度和深度两方面加以拓宽与深化，结合学生的后续学习发展，将大量研究生招生试题纳入教学例题，以反应机理为核心，从根本上学懂弄通有机化学。在十多年的教学实践中，我们积累了丰富的教学内容与教学经验，在教学讲义基础上充实而成此书，实际使用效果非常好，对学生后续学习有机化学，特别是参加研究生招生考试帮助很大，深受学生的欢迎。

本书包含了立体化学和有机反应机理两部分，也是学生理解较为困难的两部分。书中所用例题、习题均为近年来国内研究生招生考试试题，适用于教师开设选修课作为教材使用和学生学习有机化学使用。本书突出了学好有机化学的核心是有机反应机理，而有机反应机理又涉及动态立体化学；只要掌握此两方面知识，有机化学学习中的问题可迎刃而解，并且在解决实际问题时显得得心应手。

参与本书编写的是赵明根教授、孙金鱼副教授，部分学生提供了较多的研究生招生试题资料，在此表示感谢。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中错误和疏漏在所难免，敬请读者批评指正。

# 目 录

## 上篇 立体化学

第1章 有机反应中需要考虑的因素 .....	( 3 )
1.1 有机反应和试剂的研究 .....	( 3 )
1.1.1 有机反应的分类 .....	( 3 )
1.1.2 有机反应中试剂的分类 .....	( 3 )
1.2 热力学控制和动力学控制的反应 .....	( 4 )
1.3 有机反应中的取代基效应 .....	( 5 )
1.3.1 电子因素的影响 .....	( 5 )
1.3.2 立体因素的影响 .....	( 12 )
1.3.3 邻近基团参与的影响 .....	( 20 )
第2章 静态立体化学 .....	( 26 )
2.1 立体异构体的分类 .....	( 26 )
2.1.1 对映异构 .....	( 26 )
2.1.2 非对映异构 .....	( 26 )
2.1.3 构象异构 .....	( 27 )
2.2 对映异构 .....	( 28 )
2.2.1 对映异构实例 .....	( 28 )
2.2.2 对映异构体书写方法 .....	( 28 )
2.2.3 对映异构体命名方法 .....	( 32 )
2.2.4 手性分子的判断 .....	( 35 )
2.2.5 手性分子的分类 .....	( 35 )
2.3 顺反异构 .....	( 36 )
第3章 周环反应(动态立体化学) .....	( 38 )
3.1 周环反应的特征和类型 .....	( 38 )
3.2 电环化反应 .....	( 39 )
3.2.1 $\pi$ 电子数为 $(4n+2)$ 分子的电环化反应 .....	( 39 )
3.2.2 $\pi$ 电子数为 $4n$ 分子的电环化反应 .....	( 41 )
3.2.3 考研试题实例 .....	( 42 )
3.3 环加成反应 .....	( 43 )
3.3.1 【 $2+2$ 】环加成反应 .....	( 43 )
3.3.2 【 $4+2$ 】环加成反应 .....	( 45 )
3.3.3 考研试题实例 .....	( 49 )

3.4 σ-键迁移反应	( 51 )
3.4.1 [1,j]σ-键氢迁移	( 52 )
3.4.2 [1,j]σ-键烷基碳原子的迁移	( 54 )
3.4.3 [i, j]σ-键迁移	( 55 )
3.4.4 考研试题实例	( 56 )

## 下篇 有机反应机理

<b>第4章 有机反应中的活泼中间体</b>	( 61 )
4.1 碳正离子	( 61 )
4.1.1 碳正离子的结构	( 61 )
4.1.2 碳正离子的稳定性	( 62 )
4.1.3 碳正离子的产生方法	( 64 )
4.1.4 碳正离子的反应	( 65 )
4.1.5 非经典碳正离子	( 68 )
4.2 碳负离子	( 70 )
4.2.1 碳负离子的结构	( 70 )
4.2.2 碳负离子的稳定性	( 71 )
4.2.3 碳负离子的产生	( 73 )
4.2.4 碳负离子的反应	( 74 )
4.3 自由基	( 78 )
4.3.1 自由基的结构	( 78 )
4.3.2 自由基的稳定性	( 79 )
4.3.3 自由基的产生	( 80 )
4.3.4 自由基的反应	( 81 )
4.3.5 离子自由基	( 82 )
4.4 卡宾	( 84 )
4.4.1 卡宾的结构	( 84 )
4.4.2 卡宾的产生	( 85 )
4.4.3 卡宾的反应	( 86 )
4.5 乃春	( 91 )
4.5.1 乃春的产生	( 91 )
4.5.2 乃春的反应	( 92 )
4.6 苯炔	( 94 )
4.6.1 苯炔的产生方法	( 94 )
4.6.2 苯炔的结构	( 95 )
4.6.3 苯炔的生成方向及加成方向	( 95 )
4.6.4 苯炔的反应	( 97 )
<b>第5章 有机反应机理</b>	( 101 )
5.1 反应机理的推断	( 101 )

5.2 饱和碳原子上的亲核取代机理( $S_N$ ) .....	(101)
5.2.1 反应机理及类型 .....	(101)
5.2.2 影响取代反应的因素讨论 .....	(102)
5.2.3 紧密离子对理论 .....	(103)
5.2.4 仲醇发生亲核取代反应的特殊性 .....	(104)
5.2.5 考研试题实例 .....	(105)
5.2.6 习题 .....	(107)
5.3 消除反应机理(E) .....	(113)
5.3.1 1,2-消除( $\beta$ -消除)反应 .....	(113)
5.3.2 1,1-消除( $\alpha$ -消除)反应 .....	(115)
5.3.3 热消除反应 .....	(115)
5.3.4 考研试题实例 .....	(116)
5.3.5 习题 .....	(118)
5.4 碳碳重键的加成反应机理 .....	(122)
5.4.1 烯键的亲电加成 .....	(122)
5.4.2 烯烃亲电加成反应应用实例 .....	(124)
5.4.3 自由基加成(指对烯键) .....	(128)
5.4.4 炔键的加成 .....	(128)
5.4.5 亲电加成反应考研试题实例 .....	(129)
5.5 对羰基的亲核加成反应机理 .....	(131)
5.5.1 亲核加成反应机理 .....	(131)
5.5.2 羰基加成反应的立体化学 .....	(135)
5.5.3 考研试题实例 .....	(136)
5.6 羧酸衍生物的取代反应机理 .....	(145)
5.6.1 反应机理 .....	(145)
5.6.2 应用实例 .....	(148)
5.6.3 习题 .....	(152)
5.7 芳环上的取代反应机理 .....	(157)
5.7.1 芳香族亲电取代反应机理(加成-消除) .....	(157)
5.7.2 芳香族亲核取代反应机理(亲核加成-消除) .....	(162)
5.7.3 经苯炔历程的取代反应机理(消除-加成) .....	(163)
5.8 氧化还原反应 .....	(164)
5.8.1 氧化反应 .....	(164)
5.8.2 还原反应 .....	(168)
<b>第6章 分子重排反应 .....</b>	(174)
6.1 分子重排反应的含义和分类 .....	(174)
6.1.1 分子重排反应的含义 .....	(174)
6.1.2 分子重排反应的分类 .....	(174)
6.2 亲核重排反应及其立体化学 .....	(174)
6.2.1 邻二叔醇(pinacol)重排 .....	(175)

6.2.2	瓦格纳尔-梅尔外因(Wagner-Meerwein)重排	(182)
6.2.3	二苯羟乙酸(benzilic acid)重排	(184)
6.2.4	霍夫曼(Hofmann)酰胺降级重排	(186)
6.2.5	贝克曼(Beckmann)重排	(189)
6.2.6	拜尔-维利格(Baeyer-Villiger)重排	(192)
6.2.7	过氧化氢烃重排	(194)
6.3	亲电重排反应	(195)
6.4	芳香族重排反应	(196)
6.4.1	联苯胺重排反应	(196)
6.4.2	傅瑞斯(Fries)重排反应	(197)
	主要参考文献	(200)

# **上篇 立体化学**



# 第1章 有机反应中需要考虑的因素

## 1.1 有机反应和试剂的研究

根据价键的电子理论，两个粒子之间发生的化学反应即是它们之间发生了电子转移。常将发生反应的双方分别称为反应底物(简称底物或反应物)和试剂。而且通常总是把无机物或较简单的有机物称为试剂。

### 1.1.1 有机反应的分类

由于有机反应中主要是共价键的形成或断裂，因而根据共价键断裂方式，有机反应可分为下列三种类型：

#### 1. 均裂反应——自由基型反应



发生在非极性或极性小的共价键上，一般在气相或非极性溶剂中进行。光( $h\nu$ )和自由基引发剂可催化反应。

#### 2. 异裂反应——离子型反应



或



一般发生在强极性共价键处。通常在极性溶剂中进行，并且常常可被酸或碱所催化。

#### 3. 周环反应

键的形成和断裂是在一步反应过程中同时完成，是协同进行的，又叫协同反应。一般只受热或光的影响而不受溶剂、引发剂、酸、碱等的影响。周环反应属于协同反应的一种。

此外，从反应物和产物之间的相互关系来看，也可分为：

- ① 取代反应：亲电取代，亲核取代，自由基取代。
- ② 加成反应：亲电加成，亲核加成，自由基加成。
- ③ 消除反应： $\alpha$ -消除， $\beta$ -消除。
- ④ 重排反应：碳正离子重排，碳负离子重排，自由基重排。并伴有进一步的取代、加成和消除反应，是一个综合型反应。
- ⑤ 氧化-还原反应：也常是综合反应的结果。

有机反应中最常见的是离子型反应，比较重要的是碳负离子参与的反应。

### 1.1.2 有机反应中试剂的分类

#### 1. 亲电试剂

凡是缺少电子的物质都属于亲电试剂，用  $E^{+}$  或  $E$  表示。常见的亲电试剂有：

质子酸  $H^+$ ,  $X^+$ (来自  $Cl_2$ 、 $Br_2$ 、 $I_2$ 、 $HOX$ )、 $^{+}NO_2$ 、 $^{+}NO$ 、 $ArN_2^+$ 、 $SO_3$ 、 $H_2O_2$ 、 $O^+$ 等。

## 2. 亲核试剂

凡是负离子或带有孤对电子的物种都属于亲核试剂，常用  $Nu^-$  或  $Nu$  表示。常见的亲核试剂有：

$H^-$ ( $LiAlH_4$ 、 $NaH$  等)、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NH_2^-$ 、 $:NH_3$ 、 $:NH_2G$ (氨衍生物)、 $N_3^-$ 、 $HS^-$ 、 $H_2S$ 、 $RS^-$ 、 $[ :SO_2OH ]^-$ 、 $OH^-$ 、 $H_2O$ 、 $RO^-$ 、烯胺、 $ROH$ 、 $RCOO^-$ 、 $CN^-$ 、 $RC \equiv C^-$ 、 $RCOCH_2^-$ 、 $RMgX$  等金属有机化合物，等。

## 1.2 热力学控制和动力学控制的反应

一个反应的主要产物与该反应是热力学控制的还是动力学控制的有关。热力学告诉我们，系统有转移到它的最稳定状态(即具有最低自由能)的趋势。标准状态下，反应的自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$  与平衡常数  $K$  之间有如下关系：

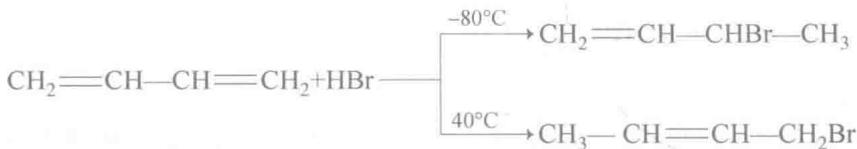
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K$$

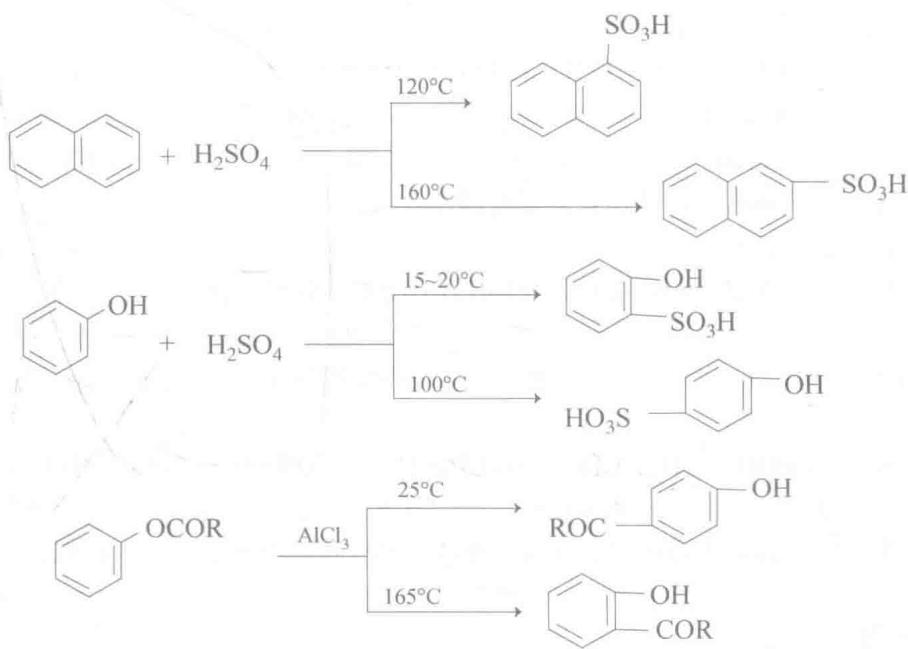
热力学虽然告诉了我们在给定条件下要使一个反应发生的基本要求( $\Delta G^\ominus < 0$ )，但没有告诉我们反应所需要的时间(反应速率如何)。按动力学观点，反应过程中总是存在着一个能垒，反应物是先要到达能垒的顶峰变成活化络合物(过渡态)，然后再变成中间体或产物。过渡态与反应物之间的能量差就是活化能。显然，过渡态越稳定，活化能就越小，反应速率就越大。对于多步骤反应，活化能最大的一步其反应速率最慢，因而是决定反应总速率的一步。

任何使过渡态稳定的因素都将导致过渡态较快地达到，即可使反应速率加快。但过渡态仅是反应物转变为产物的过程中所经过的一个自由能最高的活化络合物，目前还是无法分离得到和通过实验观察到的。因而通常我们是用相应的中间体作为模型来代替过渡态进行讨论。

当一个反应有可能生成几种中间体时(也有几种可能的最终产物时)，各中间体的比例即取决于各自的相对稳定性(从而也就决定了各产物的生成速率)，这称为动力学控制(也称为速率控制)。例如： $CH_2=CHCH_3$  与  $HCl$  的加成，第一步是慢的和决定总速率的一步，可得到两种中间体： $CH_3CH^+CH_3$  和  $^+CH_2CH_2CH_3$ ，前者比后者稳定，故较易生成，最后的主要产物是经由  $CH_3CH^+CH_3$  中间体而得到的  $CH_3CHClCH_3$ 。

由于有机反应通常是较慢的，常常是在没有使它真正建立平衡之前就终止反应并进行产物的分离，因而所得的主要产物大多是动力学控制的产物(也称为速率控制产物)。只有当反应易于达到可逆平衡或产物之间可互相转化时，产物的相对比例才取决于它们的相对热力学稳定性(称为热力学控制或平衡控制)。例如，在下面一些反应中，不同的反应温度得到的主要产物不同，在较高温度反应得到的主要产物是热力学稳定的产物。





## 1.3 有机反应中的取代基效应

有机物分子中的取代基影响着有机物的反应活性，其方式有通过电子效应的影响和通过空间位阻效应的影响，这是解决有机化学问题最基本的基础理论。

### 1.3.1 电子因素的影响

决定产物稳定性(在热力学控制时要考虑的)和过渡态稳定性(在动力学控制时要考虑的)最重要因素是电子因素和空间因素。电子因素决定着分子中电子云密度的分布，最常见的是诱导效应、共轭效应和超共轭效应。

#### 1. 诱导效应

在两种不同原子或基团组成的共价键中，电子对总是偏向于电负性较大的原子一边，这样的共价键称为极性键，极性的大小主要取决于这两个成键原子(元素)的电负性之差。

在有机化合物中，键的极性并不局限于形成键的两个原子之间，它可沿着 $\sigma$ 键传递而依次影响分子中的其它原子，因而称为诱导效应(inductive effect，常用I表示，负号表示拉电子，正号表示推电子)。其特点是随着距离的增加而显著减弱，一般相隔三个 $\sigma$ 键以上即可忽略不计。

诱导效应的强度和方向是与氢元素(H)的电负性比较得出来的。比如可根据取代酸的离解常数或偶极矩数值的大小等而确定。

诱导效应包括静态诱导效应、动态诱导效应和场效应三种。

**静态诱导效应实例：**

**例1** 乙酸及氯代乙酸的酸性：



$$K_a, 25^\circ\text{C} \quad 1.2 \quad 5.14 \times 10^{-2} \quad 1.55 \times 10^{-3} \quad 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a \quad 0.64 \quad 0.86 \quad 1.26 \quad 4.75$$

例 2 丁酸及氯代丁酸的酸性：

	$\text{EtCHClCOOH} > \text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH} > \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} >$ 丁酸
$K_a, 25^\circ\text{C}$	$1.4 \times 10^{-4}$
$pK_a$	2.82

表明：-I 的影响随着碳链的增长而迅速减小。

例 3 卤代乙酸的酸性：

	$\text{CH}_2\text{FCOOH} > \text{CH}_2\text{ClCOOH} > \text{CH}_2\text{BrCOOH} > \text{CH}_2\text{ICOOH}$
$pK_a$	2.59

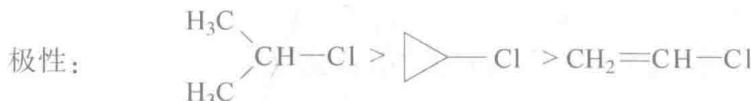
拉电子诱导效应：F>Cl>Br>I，-I 越强，相应的酸性越强。

例 4 几种酸的酸性：

$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	$< (\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$< \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$< \text{CH}_3\text{COOH}$	$< \text{HCOOH}$
$pK_a$	5.05	4.86	4.82	4.76

R 显示+I 效应，其大小顺序为， $t-\text{Br} > i-\text{Pr} > n-\text{Pr} > \text{Me} > \text{H}$ 。因此，+I 越强，相应羧酸的酸性越弱。

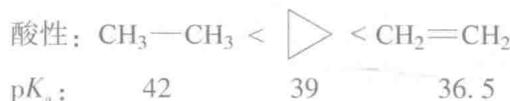
例 5 解释下列结果：



偶极矩( $\mu$ )： 2.15D 1.76D 1.44D

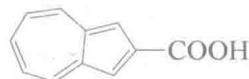
解：环丙基中碳的杂化态介于异丙基碳( $\text{sp}^3$ )与乙烯基碳( $\text{sp}^2$ )之间，接近于  $\text{sp}^2$  杂化。杂化轨道中 s 成分增大，相应烃基的电负性增大，给出电子的能力减小，相应的氯代烃的极性下降。

例 6 解释下列结果：



解：碳原子杂化轨道中 s 成分越多，碳原子电负性越大，相应的烃给出质子的能力越强，酸性越强。

例 7 比较下列两个异构体的偶极矩大小：

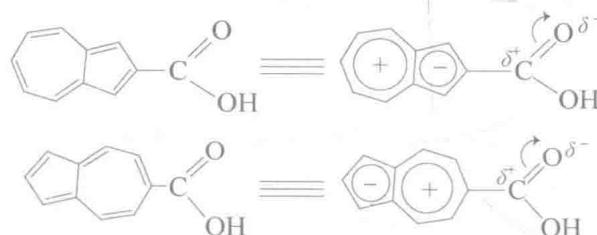


(1)



(2)

解：对于稠环烃，按休克尔规则判断，符合休克尔规则的是芳香性的，不符合休克尔规则的是非芳香性的。两个异构体分子中环周边  $\pi$  电子数的多少符合  $4n+2$  规则，且为平面共轭的体系，属于芳香性的，可将结构式改写为：



在(1)中，偶极方向一致，极化程度增大，偶极矩较大；在(2)中，偶极方向相反，极化程度减小，偶极矩较小。

结论：(1)的极性较强，偶极矩比(2)大。

### (1) 静态诱导效应

在静态分子中所表现出的诱导效应称为静态诱导效应。

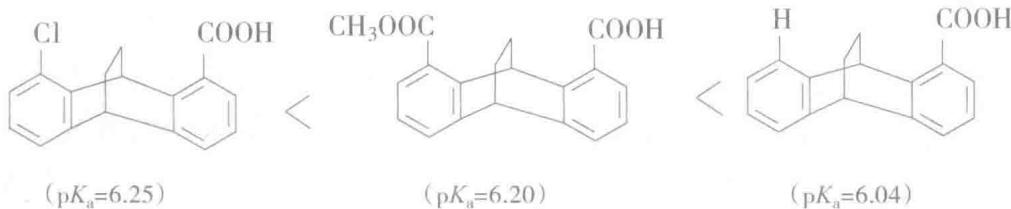
### (2) 动态诱导效应

在化学反应过程中，反应物分子中的某一个键受外加试剂电场的影响，使键电子云分布发生瞬时改变，这种改变是一种暂时的性质，只有在化学反应中才表现出来，一般对于反应来说是积极的、促进效应，这种诱导效应称为动态诱导效应。

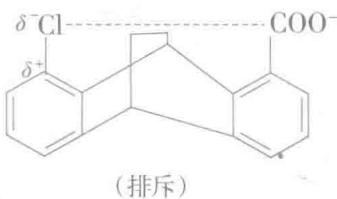
### (3) 场效应

诱导效应是通过键传递静电作用，而场效应是诱导效应的另一种形式。它是通过空间传递静电作用的一种电子效应，即取代基在空间可以产生一个电场，对另一个空间的反应中心产生影响。我们把这种直接通过空间发生的静电作用称之为场效应(field effect)。大量事实证明，场效应起的作用可能比诱导效应的影响还要广泛，大多数分子中诱导效应与场效应同时存在，方向可能相同，也可能相反。

#### 例1 酸性强弱比较：



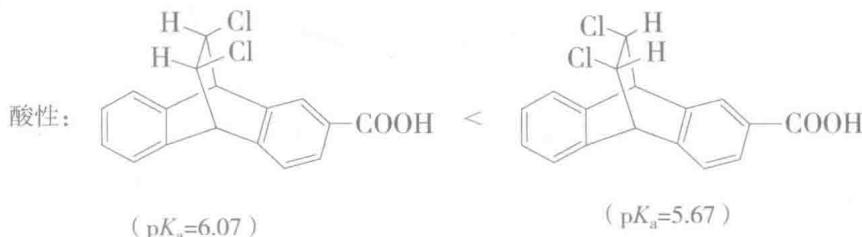
此处 Cl 和 COOCH<sub>3</sub> 与 COOH 间隔 6 个单键，静态诱导效应几乎不存在，从结构上看也可排除共轭效应和氢键的影响。当 H 换成极性的 Cl 或 COOCH<sub>3</sub> 之后，化合物酸性下降，只能通过场效应来解释，即极性的 Cl 或 COOCH<sub>3</sub> 通过空间影响使 COOH 给出 H<sup>+</sup> 的能力下降，酸性减弱。



(排斥)

Cl 提供电子给羧基碳，致使羧酸根负离子不稳定性增加，或者说离解变得比原来困难。

#### 例2 比较酸性：



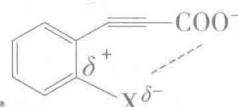
此处，Cl 和 COOH 相隔 6 个单键，静态诱导效应极弱，Cl 是通过空间传递对 COOH 起影响作用，因前者 Cl 原子在空间距 COOH 较近，场效应比后者强，Cl 使 COOH 给出 H<sup>+</sup> 的

能力下降，酸性较弱。

例 3 比较酸性：



如果仅考虑诱导效应，因邻卤代苯丙炔酸中 X 与 COOH 最近， $-I$  效应最强，酸性应该最强。而实际上酸性最弱，正是由于同时存在场效应的原因：



此处场效应方向与 $-I$  方向相反，故邻卤代苯丙炔酸酸性最弱，但仍然比苯丙炔酸酸性要强。

例 4 三甲铵乙酸酸性很强



此处，诱导效应与场效应方向一致，均使羧基中的 H 易于离去，酸性增强。

实际上很多场合场效应与静态诱导效应方向是一致的，二者很难区别；除特别指明外，一般所说的诱导效应是指二者而言。

## 2. 共轭效应

在共轭体系( $\pi-\pi$ ,  $\pi-p$ ,  $p-p$  共轭)中，相邻的  $\pi$  键或 p 电子、p 轨道相互影响从而使体系中的电子云密度重新分布，这种影响称为共轭效应 (conjugative effect)，记为 C。+C 表示推电子基所显示出的效应；-C 表示拉电子基所显示的效应。

共轭效应只存在于共轭体系中，它可引起分子中电子云密度平均化分布。其传递必须通过共轭链进行，不论距离远近，共轭作用可贯穿于整个共轭体系中，且不因共轭结构增长而降低。此为共轭效应的特点。

### (1) 共轭效应的分类

- ① 静态共轭效应：此为共轭体系的内在性质。
- ② 动态共轭效应：此为在外电场影响下所表现的性质，一般是在反应瞬间产生的，但电子偏移机理与静态时一致。

### (2) 共轭体系的种类

$\pi-\pi$  共轭体系： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$  等。

$\text{p}-\pi$  共轭体系： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-^+\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\cdot\text{CH}_2$ ,  $-\text{CO}-\text{X}^-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}_2$  等。

### (3) 常见显示共轭效应的基团

显示+C 效应的基团： $-\text{X}$ , ( $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ ),  $-\text{SR}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NHCOR}$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{R}$  等。

显示-C 效应的基团：—NO<sub>2</sub>, —CN, —COR, —COOR, —CONH<sub>2</sub>等。

#### (4) 共轭效应强弱规律

① +C 效应：在同一周期中+C 效应随原子序数增大而减小。



在同一族中，+C 效应随原子序数增大而减小。



② -C 效应：在带有重键原子团的共轭体系中，处于原子团末端的元素在同一周期中越靠右边的元素拉电子的能力越大(强)，-C 效应越强。原因是靠右的元素具有较大的电负性。



值得指出的是某原子(团)的共轭效应不是恒定不变的，因为共轭效应的强弱不仅取决于该原子(团)的情况，同时也取决于分子中其它原子(团)以及整个分子的结构。共轭体系的结构可用共振论来处理。

#### 例 1 极性比较：



$$\mu = 1.86\text{D} \text{ (气态)} \quad \mu = 1.70\text{D} \text{ (气态)}$$

两者差别在于 CH<sub>3</sub>Cl 中只有-I 效应，而在 PhCl 中同时存在有 p-π 共轭效应及-I 效应，且 p-π 共轭效应方向与-I 效应方向相反，导致 PhCl 的偶极矩小于 CH<sub>3</sub>Cl。单从诱导效应看也是上述结果。

#### 例 2 偶极矩大小比较：



丙烯醛中主要为+C 效应；丙醛中主要为+I 效应(指乙基)。

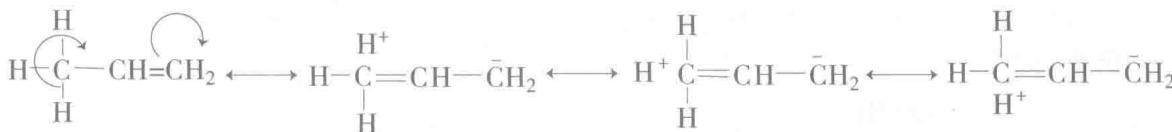
#### 例 3 偶极矩大小比较：



氯乙烷中主要为-I 效应，氯乙烯中则同时存在+C 效应与-I 效应，Cl 的两种效应方向相反，减弱极性(同氯乙烯、氯苯相似)。

### 3. 超共轭效应

在 C—H 单键和重键之间、p 轨道之间(σ-π, σ-p, 称为超共轭体系)，也存在共轭效应，特称为超共轭效应。例如，丙烯中的电子云偏向于 C，即是由于 σ-C—H 超共轭的结果：



超共轭体系种类：

σ-π 共轭体系：CH<sub>2</sub>=CH—CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>等。