

—— 高等学校教材 ——

有机化合物分子中原子间的 相互影响问题

苏企洵 編

高 等 教 育 出 版 社

高等学校教材



有机化合物分子中原子間的
相互影响問題

苏企洵編

高等教育出版社

本书討論了有机化学中极为重要的一个问题，即分子中原子間的相互影响問題。研究这个问题，对于深入了解分子結構与性质之間的关系，甚有帮助。

书中把原子間的相互影响概括为电子效应和立体效应两大类。在电子效应中，則又分別討論了誘导效应、共轭效应和超共轭效应。对于这些效应的基本原理，均通过客观现象作了闡述。

本书内容比較通俗而又有系統，可作为教学参考书，供高等工业学校化工系各专业学生及青年教师閱讀，并可供高等学校化学系师生参考之用。

有机化合物分子中原子間的 相互影响問題

苏 企 洵 編

北京市书刊出版业营业許可証出字第 119 号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店經售

統一书号 K13010·1172 开本 853×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 2 $\frac{8}{16}$

字数 58,000 印数 6,001—8,000 定价(5) 0.28

1965 年 3 月第 1 版 1965 年 12 月北京第 2 次印刷

序

本书系主要供高等学校学生和青年教师閱讀之用。书中对有机化合物分子中原子間的相互影响問題，用比較通俗的内容作了系統的介紹，以供教学上的参考。

分子中原子間的相互影响問題，在有机化学中极为重要。对这个問題进行研究，就能深入了解关于分子的結構与性质之間的关系。因此，关于这个問題的研究不仅具有重大的理論意义，而且具有广泛的实用价值。

本书把原子間的相互影响概括为电子效应和立体效应两大类。在电子效应中，則又分別討論了誘导效应、共軛效应和超共軛效应。这样分开討論，仅仅是为了使讀者易于接受；而实际上，在很多情况下，往往是两种或多种效应同时存在的。

书中内容系通过客观現象来闡述各种效应的基本原理及其規律。因篇幅所限，仅作了定性的討論。

在研究原子間的相互影响問題时，必須用辯证唯物主义的观点，重視理論与实际結合，研究不同效应之間的相互联系和相互制約，找出其中的一般規律。分子中原子間的相互影响主要依賴于分子的化学結構，結構不同，所表現的相互影响也就不同。所以，对于具体情况要作具体分析。这是应有的科学态度。

本书承北京大学馮新德教授审閱，天津大学惲魁宏教授复审，作者謹向二位深表謝意。

仓促定稿，难免尚有欠妥之处，如蒙讀者予以指正，当不胜感謝。

苏 企 洵

于浙江大学

一九六四年八月

目 录

序	vi
一、引言	1
二、电子效应	2
I. 诱导效应	2
§ 1. 共价键的极性和极化性	3
§ 2. 静态诱导效应	5
§ 3. 静态诱导效应的相对强度	8
(1) 静态亲电诱导效应的相对强度	9
(2) 静态供电诱导效应的相对强度	10
§ 4. 诱导效应的传递	11
§ 5. 直接效应	12
§ 6. 动态诱导效应	13
§ 7. 动态诱导效应的相对强度	14
§ 8. 诱导效应对物理性质的影响	15
(1) 偶极矩	15
(2) 介电常数	17
(3) 折射率	17
§ 9. 诱导效应对化学平衡的影响	18
§ 10. 诱导效应对反应速度的影响	19
II. 共轭效应	21
§ 11. 共轭效应的存在	21
§ 12. π, π -共轭	22
§ 13. p, π -共轭	24
§ 14. 静态共轭效应和动态共轭效应	27
§ 15. 共轭效应的相对强度	29
§ 16. 苯环上取代基的电子效应	31
§ 17. 共轭体系所表现的特性	33
(1) 几何特性	33
A. 共轭体系的共平面性	34

B. 键长	34
(2) 电子特性	36
A. 偶极矩	36
B. 极化度	37
(3) 光学特性	37
A. 分子折射	37
B. 吸收光谱	37
(4) 能量特性	39
(5) 化学特性	40
A. 酸碱性	40
B. 加成反应和聚合反应	42
C. 取代反应和置换反应	44
§ 18. 关于共振问题	46
III. 超共轭效应	49
§ 19. 超共轭效应的提出	49
§ 20. 超共轭体系	51
(1) σ, π -共轭	51
(2) σ, p -共轭	53
A. 游离基	53
B. 正离子	53
(3) σ, σ -共轭	54
§ 21. 静态和动态超共轭效应	55
(1) 静态超共轭效应	55
A. 在物理性质上的表现	55
B. 在化学性质上的表现	56
(2) 动态超共轭效应	57
§ 22. 超共轭效应与反应方向	57
§ 23. 关于超共轭效应的探讨	59
三、立体效应	61
§ 24. 原子的范德华半径	61
§ 25. 立体障碍	63
§ 26. 立体障碍在物理性质和化学性质上的表现	64
(1) 对分子内旋转的影响	64
(2) 对酸碱度的影响	64
(3) 对反应性能的影响	66
(4) 对反应速度的影响	67

§ 27. 立体張力	68
§ 28. 环張力	72
四、結束語	73
思考題	74

一、引言

在有机化学中,有很多已知的事实,毫无疑问地说明了,分子中的原子是彼此相互影响着的。

A. M. 布特列洛夫 (Бутлеров) 在他的化学结构理论中早就强调指出,分子中原子间的相互影响是化学结构的一个重要内容。随着有机化学实验材料的积累,这种观点就越来越被化学家所重视。

大家知道,同样的原子在不同的化合物中常表现出不同的化学性质。例如,四氯化硅的氯原子在水的作用下很容易被羟基取代,而四氯化碳的氯原子在同样情况下则不起反应。之所以有这种差别,显然是由于硅与碳的性质不同,从而对其直接相连的氯原子发生了不同影响的原故。

非直接相连的原子也能发生相互影响。例如,氢氰酸的氢原子在化学性质上与甲烷的氢原子不同;虽然在这两个化合物中,氢原子都是与碳原子相连的。在这种情况下,氢原子的化学性质改变,是由于受到连接在碳原子上的其他原子(分别是氮和氢)的影响不同而造成的。

在研究分子中原子相互影响的过程中,不少化学工作者曾提出过许多重要的经验规则,分别说明了在某些结构条件下所发生的原子间相互影响的规律性。然而关于其中的原理,却是在知道了原子结构和化学键的本性以后,才逐步得到了了解的。

由于有机化学及有机化学工业的迅速发展,对于化学结构理论不断地提出了新的要求。目前,除了继续积聚有关化学结构理

論方面的化学实验材料,并随时加以整理和总结外,还应用量子力学和近代物理方法对分子结构进行研究,使得结构理论的内容日益丰富。在原子相互影响方面,也得到了进一步的阐明。

现代的化学结构概念,不仅包括分子中原子的联结次序和所含化学键的性质,同时也包括分子中原子的空间配置。分子中原子的相互影响,决定于分子的化学结构。按照近代的电子理论,分子的化学结构是与它的电子云密度分布相适应的。关于分子中原子相互影响问题的实质,一般可用电子效应和立体效应来描述。电子效应说明分子中的电子云密度分布对性质所产生的影响,立体效应说明分子的空间结构对性质所产生的影响。这两种效应有时共同存在于一个体系中,发生了相互联系和相互制约,并在体系的稳定状态下统一起来。

分子中原子间的相互影响是有机化学中极为重要和普遍存在的现象。它不仅在分子的静止状态下表现出来,而且能在分子的活动状态下表现出来。对于分子中原子间相互影响问题的正确理解,可为研究分子结构和反应性能提供很多宝贵的资料。

二、电子效应

从分子中原子相互影响的电子效应来说,可以基本上分为诱导效应和共轭效应(包括超共轭效应)两种类型。

I. 诱导效应

在谈诱导效应之前,有必要将共价键的极性和极化性说明一下,以便更好地了解诱导效应的本质。

§ 1. 共价键的极性和极化性

当两个不相同的原子由共价键结合时，共享电子^①常偏向于其中一个原子；也就是说，在一个原子附近的电子云密度较大，而在另一个原子附近的电子云密度则较小。于是在共价键的两端就出现了符号相反的部分电荷，而使共价键具有偶极。这种共价键叫做极性共价键。

共价键的极性大小，决定于成键原子的相对电负性。原子的电负性表示该原子对于共享电子的吸引能力。原子的电负性愈大，吸引共享电子的能力就愈强。某些元素的电负性数值如表 1 所示。

表 1. 元素的电负性

Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ge 1.7	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Sn 1.7	Sb 1.8	Te 2.1	I 2.5

注：H 的电负性是 2.1

可以看出，元素电负性的变化与周期表很有关系。在同一周期中，元素的电负性随原子序的增加而加大；在同一族中，元素的电负性随原子序的增加而减小。共价键的极性，一般可由成键原子电负性间的差数来估计；差数愈大，键的极性也愈大。

但是严格地说来，由成键原子电负性间的差数来估计键的极性，是不能十分令人满意的。因为按照这种观点，不论两个成键原子的电负性大小如何，只要它们电负性间的差数相等，所形成的键

① 亦称共用电子。

就应该具有同样的极性。然而在实际上，我們并不能得出这样的結論。例如，对于 $K-Br$ 、 $Li-Cl$ 、 $Al-O$ 、 $B-F$ 等鍵來說，成鍵原子电負性間的差数都等于 2，但是它們的极性并不相同；前两个是离子鍵，后两个是共价鍵。显然，一个鍵的极性，不仅与成鍵原子电負性間的差数有关，而且与它們的电負性大小有关，从而与它們电負性的和数有关。因此，在估計鍵的极性时，最好是用各原子的电負性分数来代替它的电負性。原子的电負性分数，就是在两个成鍵原子的电負性和数中該原子的电負性所占的分数。例如在 $A-B$ 鍵中， A 原子和 B 原子的电負性分数分别是：

$$\frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B} \text{ 和 } \frac{\chi_B}{\chi_A + \chi_B}$$

在这里， χ_A 表示 A 原子的电負性， χ_B 表示 B 原子的电負性。 $A-B$ 鍵的极性用 A 与 B 的电負性分数之間的差值来衡量，即：

$$\frac{\chi_A - \chi_B}{\chi_A + \chi_B}$$

換句話說，鍵的极性可用成鍵原子电負性間的差数与电負性的和数之比值来衡量。如果 $\chi_A = \chi_B$ ，則 $A-B$ 鍵并无极性。

共价鍵的极性是鍵的固有性质。这是鍵的永久极性，在平时就已表現出来。

在外界电場作用下，共价鍵的电子云密度分布，将受电場影响而发生改变。鍵的极性也随之发生改变。这个現象叫做共价鍵的极化。不同的共价鍵，对外电場的影响有不同的感受能力。这种感受能力通常叫做鍵的极化度。共价鍵的极化度愈大，就愈容易受外电場的影响而发生极化。鍵的极化度随其电子活动性的增大而提高，电子的活动性則与成鍵原子的电負性及原子半徑有关。共价鍵是由两个原子的价电子配对形成的。但原子的有效核电荷对价电子有一定的約束力，約束力越大，价电子的活动性就愈小。

同一周期中的原子，其价电子的活动性随原子序的增加而降低。如果原子的有效核电荷相同，则价电子的活动性将因原子半径的增加而加大；亦即同一族中的原子，其价电子的活动性随原子序的增加而加大。键的极化度主要决定于原子的极化度，即决定于原子的价电子活动性的大小。但是如果键的类型不同，则含有 π 键的将更加容易发生极化。因为 π 键的极化度比 σ 键要大得多。

共价键受外界电场影响而发生的极化，是键的暂时性质。除去外界电场，键的电子云分布又立刻恢复它的原来状态。

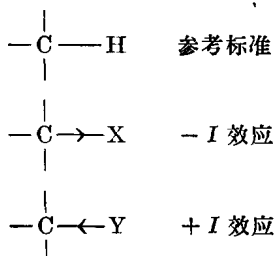
§ 2. 静态誘导效应

在多原子分子中，由于各原子在整个分子中的直接和间接联系，一个键的极性将影响到分子中的其他部分，使分子的电子云密度分布发生一定程度的改变。这是分子中原子间相互影响的重要形式之一。它表现在分子中发生电子的转移。这种转移是由成键原子的电负性不同而引起，并通过静电诱导作用沿着分子键而传递下去。我们把这种原子间的相互影响叫做誘导效应。在静态分子中所表现的誘导效应叫做静态誘导效应。

在有机化学中，誘导效应的方向是以C—H键作为标准来衡量的。碳氢化合物可以看作是其他有机化合物的母体，C—H键的氢原子被其他原子(或原子团)取代后，能得到各种各样的衍生物。将取代衍生物和母体化合物的电子云密度分布加以比较，就可以明显地看出誘导效应的存在。

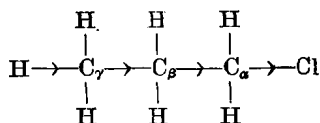
由其他原子(或原子团)取代C—H键的氢原子后，键的电子云密度分布将发生一定程度的改变。改变的情况视取代原子(或原子团)的性质而异。假定X的电负性大于氢原子，则当X取代氢原子后，键的电子云将移向X。X具有吸电子性(与氢原子相比)，我们把它叫做吸电子基或亲电基。由它所引起的誘导效应叫做吸

电子诱导效应或亲电诱导效应。亲电诱导效应一般用 $-I$ 表示。相反地,假定Y的电负性小于氢原子,则当Y取代氢原子后,键的电子云将移向碳原子。Y具有斥电子性(与氢原子相比),我们把它叫做斥电子基或供电基。由它所引起的诱导效应叫做斥电子诱导效应或供电诱导效应。供电诱导效应一般用 $+I$ 表示。



由诱导效应所引起的电子转移方向,可将箭头画在 σ 键的中央来表示,以免与配价键发生混淆。

在多原子分子中,不论是由亲电基或供电基所引起的诱导效应,都能沿分子链传递下去。例如在下面的1-氯丙烷分子中:

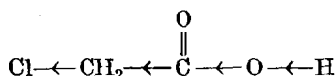


氯原子的吸电子性使 $\text{C}_\alpha-\text{Cl}$ 键的电子云偏向氯原子方面。于是氯原子带有部分负电荷, C_α 原子带有部分正电荷。 C_α 原子的正电荷吸引 $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ 键的共享电子(同时也吸引 $\text{C}_\alpha-\text{H}$ 键的共享电子),使 C_β 碳原子的电子云密度适当降低。同理, C_β 碳原子又吸引 $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$ 键的共享电子,使 C_γ 碳原子的电子云密度有所降低。这样,氯原子的吸电子效应就沿着分子链而诱导地传递下去,并引起电子云沿着分子链作同方向的转移;从而使整个分子的电子云密度分布发生了改变,分子的极性也就随之而发生变化。这种变化

可由测定分子的偶极矩而衡量出来。

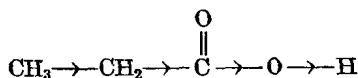
一个原子(或原子团)究竟是亲电基还是供电基,通常可由测定有关取代酸的电离常数而得到了解。大家知道,羧酸的强弱用电离常数 K_a 来表示^①, K_a 的值越大,则酸性越强。从电子观点来说,羧酸是否容易电离,与羧基中的氢原子是否容易形成质子有关。显然,分子中凡能使这个氢原子的电子云密度降低的因素,都将促进羧酸的电离,而使酸性增强;反之,凡能使这个氢原子的电子云密度增大的因素,则都将阻碍羧酸的电离,而使酸性减弱。

在 25°C 时,乙酸的 K_a 是 1.8×10^{-5} , 而氯乙酸的 K_a 是 155×10^{-5} 。由此可见,当乙酸的 α 氢原子被氯原子取代后,氯原子的吸电子性通过分子链而影响到羧基,使酸性大大地增强起来。氯乙酸分子中的诱导效应可以表示如下:



如果乙酸的 α 氢原子继续被氯原子取代,则所得氯代乙酸的酸性,将随氯原子的增加而加强。实际上,三氯乙酸在水溶液中的酸性已和强的无机酸相近($K_a = 2 \times 10^{-1}$)。

丙酸的 K_a 是 1.34×10^{-5} , 比乙酸要弱些。这就是说,当乙酸的一个 α 氢被甲基取代后,甲基的供电性通过分子链而影响到羧基,使羧酸的电离变得较为困难。



上面的例子说明,当乙酸的 α 氢原子被其他原子(或原子团)取代后,就会引起酸性的改变。亲电基的取代使酸性增强,供电基的取代则使酸性减弱。

① 在文献中也常用 pK_a 来表示, $pK_a = -\log K_a$, K_a 的值越大则 pK_a 的值越小。

对于作为有机碱的胺类来说，则与上述情况相反。亲电基的引入使碱性减弱，而供电基的引入则使碱性增强。

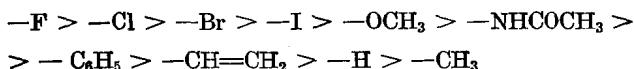
§ 3. 静态诱导效应的相对强度

在同样条件下测定各种取代乙酸的电离常数，就可以比较出各种取代基的诱导效应及其相对强度。某些取代乙酸的电离常数如表 2 所示。

表 2. 取代乙酸的电离常数

取 代 基	$K_a \times 10^5$	取 代 基	$K_a \times 10^5$
$-\text{OH}_3$	1.34	$-\text{OCH}_3$	33
$-\text{H}$	1.8	$-\text{I}$	75
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	4.5	$-\text{Br}$	138
$-\text{C}_6\text{H}_5$	5.5	$-\text{Cl}$	155
$-\text{NHCOCH}_3$	22.5	$-\text{F}$	210

根据表 2 中所列数据，得出各取代基的电负性次序为：



在 H 前面的是亲电基，在 H 后面的是供电基。

但是，为什么烷基具有供电性，而苯基和乙烯基却具有亲电性呢？这个问题可能与碳原子电子轨道的杂化方式有关。大家知道，烷基中碳原子的电子轨道采取 sp^3 杂化，而苯基和乙烯基中碳原子的电子轨道则采取 sp^2 杂化。由于 s 电子云的分布比 p 电子云更靠近于原子核，而 sp^2 轨道中的 s 成分比 sp^3 轨道中要多一些，因此， sp^2 杂化电子云的分布比 sp^3 杂化电子云更靠近于原子核；换句话说，不饱和碳原子比饱和碳原子具有较大的电负性。

从表 2 中的数据还可以看出，虽然氧的电负性大于氯，而甲氧基的亲电诱导效应却小于氯原子。由此可知，多原子基团的诱导

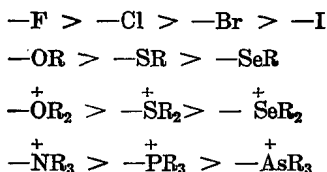
062-744
1344-1044₃

效应是由整个基团的电负性所决定的。

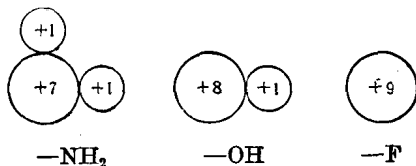
在前面已经提到, 元素的电负性与它在周期表中的位置有关。因此, 从元素在周期表中的位置, 就可以比较它们的诱导效应的相对强度。带有电荷的原子, 其电负性与不带电荷的原子有着显著的差别; 带正电荷的具有很强的亲电能力, 带负电荷的具有很强的供电能力。

(1) 静态亲电诱导效应的相对强度

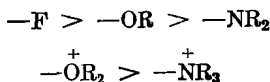
一般说来, 原子(或基团)的电负性愈大, 则吸电子能力愈强。因此, 在同一族的原子, 它们的亲电诱导效应随原子序的增加而减弱。



对于同一周期的原子来说, 由于它们的原子价不同, 而形成了含有不同原子数的基团(如 $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$)。很容易看出, 随着键原子^①(取代基通过这个原子与分子的其他部分相连)的原子序增加, 总的核电荷就变得更加集中起来。因此, 取代基对电子的吸引能力也就随之而增强。

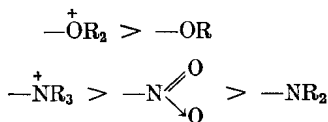


因此它们的亲电诱导效应的相对强度是:

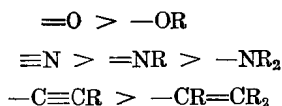


① 亦称键原子。

如果取代基的钼原子相同,而所带的电荷不同,则取代基的亲电诱导效应随其正电荷的增加而加强。

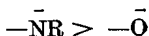


如果钼原子相同而不饱和程度不同,则取代基的亲电诱导效应将因不饱和程度的增加而有所加大。

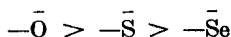


(2) 静态供电诱导效应的相对强度

原子(或基团)的供电诱导效应依赖于它的斥电子能力。可以预料,在同一周期的带负电荷的原子,它们的供电诱导效应将因原子电负性的增大而减弱。



然而在同一族的带负电荷的原子,它们的供电诱导效应随原子序的增加也有所减弱。



初看起来,这个次序与电负性的概念似乎有矛盾的。因为由元素的电负性所预料的供电诱导效应大小,正好与这次序相反。这里并不否定电负性对诱导效应所起的作用。不过,同时也要考虑到,离子的电荷仅分布在价电子层;但原子的体积随原子序的增加而加大,负电荷的分布将因原子体积的加大而变得分散,以至降低了它的斥电子能力。这种作用超过了由电负性所起的作用,致使它们的供电诱导效应次序出现了似乎是反常的现象。

甲基虽然是一个弱供电基,但是如果甲基中的氢原子逐一被甲基取代,则所得烷基的供电诱导效应将依次增强。