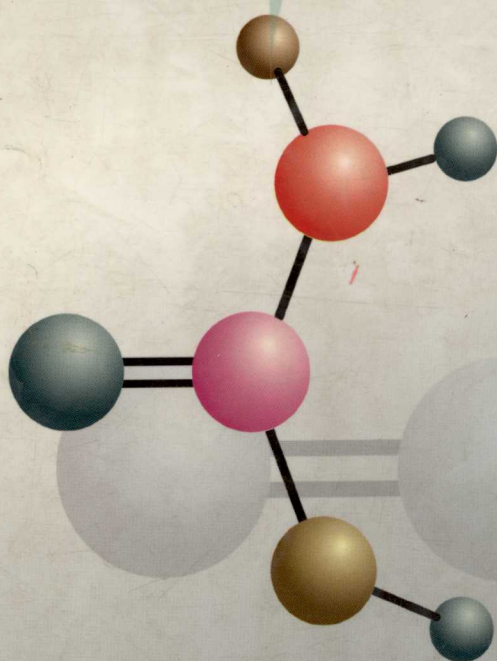


# 高等有机化学

主编 冯 锋 孟双明



地震出版社

062  
90  
J260059

# 高等有机化学

主 编 冯 锋 孟双明  
副主编 袁 雯 张新迎  
范学森 胡志国

地震出版社

2000

图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学 / 冯锋, 孟双明主编. —北京: 地震出版社, 2000. 7

ISBN 7-5028-1783-2

I. 高... II. ①冯...②孟... III. 有机化学-理论  
IV. 0621.12

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第38928号

高等有机化学

主编 冯 锋 孟双明

责任编辑: 宋炳忠

责任校对: 王花芝

\*

地震出版社 出版发行

北京民族学院南路9号

北京地大彩印厂印刷

全国各地新华书店经售

\*

787 × 1092 1/16 33.375印张 854千字

2000年7月第一版 2000年7月第一次印刷

印数 0001—1000

ISBN 7-5028-1783-2/0·32

(2314) 定价: 40.00元

# 前 言

高等有机化学是有关专业本科生及研究生的重要课程，它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。高等有机化学研究的逐步深入，对整个有机化学的发展起了重要的理论指导作用。

近十年来，国内引进或编写了一些高等有机化学方面的教材，但这些教材多数没有习题，或有的教材虽配有少量习题但没有习题答案，这给该课程的讲授和学习均带来不便。为满足有关高等院校本科生、研究生及从事高等有机化学或有机化学的教学人员的需要，为了帮助学生消化所学高等有机化学的理论知识，特别是指导学生解决实际问题的方法，我们编写了这本附有一定数量、一定难度的习题和习题答案的教材。本书内容充实丰满，高度概括，语言简练、通俗流畅，习题经典、囊括题海之精华；答案详实，便于自学。

本书共分十四章，由山西雁北师范学院化学系、河南师范大学化学系及山西大学师范学院几位多年从事高等有机化学课程教学的教师共同编写。参加具体编写工作的有山西雁北师范学院冯锋、孟双明，河南师范大学张新迎、范学森、胡志国，山西大学师范学院袁雯。其中第一章、第二章、第三章、第五章由孟双明负责编写，第四章由胡志国负责编写，第六章、第七章、第八章由张新迎和范学森负责编写，第九章、第十章、第十一章、第十二章、第十三章由冯锋负责编写，第十四章由袁雯负责编写。

本书可作为高等学校化学系高等有机化学课程的教材，也可供青年教师、科技人员及硕士研究生参考。

本书是多年从事高等有机化学教学的教师们共同执笔完成的。虽经认真磋商和校核，难免存在错误和不妥之处，还望专家和读者们不吝赐教和指正，以便我们在今后的工作中加以改进。

编 者

1999年12月



# 目 录

第一章 有机反应中的电子效应	(1)
一、诱导效应 (Inductive effect)	(1)
1. 静态诱导效应的方向	(1)
2. 静态诱导效应的传递方式	(2)
3. 诱导效应传递所达的限度	(2)
4. 诱导效应的相对强度	(2)
二、共轭效应 (Conjugative effects)	(4)
1. 共轭体系与共轭效应	(4)
2. 共轭效应对分子性质的影响	(4)
3. 共轭效应的存在和传递	(4)
4. 共轭效应的方向	(5)
5. 共轭效应的相对强度	(7)
6. 共轭效应对有机反应的影响	(7)
三、场效应 (Field effects)	(11)
四、电子效应对有机反应活性的影响	(11)
1. 电子效应引起有机化合物酸性增强或减弱	(11)
2. 电子效应引起有机化合物碱性增强或减弱	(12)
3. 电子效应引起反应区域选择性的改变	(12)
4. 电子效应对反应活性的影响	(13)
5. 电子效应引起反应历程的改变	(13)
6. 电子效应对有机化合物物理常数的影响	(14)
7. 电子效应引起互变异构平衡反应平衡位置的偏移	(14)
五、共振论简介	(15)
六、取代基效应的定量理论	(16)
1. Hammett 方程	(16)
2. Taft 方程	(19)
3. Hammett 方程应用简介	(20)
习 题	(21)
习题解答	(30)
参考文献	(40)
第二章 空间效应和溶剂效应	(41)
一、空间效应 (立体效应 Steric effects)	(41)
1. 空间位阻所引起的各种张力对有机反应活性的影响	(41)

2. 空间位阻对化合物活性中心的封闭作用 .....	(42)
3. 空间效应引起共轭效应的减少或消失 .....	(43)
4. 空间效应引起溶剂化立体障碍效应 .....	(43)
5. 空间位阻引起反应立体选择性的改变 .....	(43)
6. 空间位阻引起单键正常旋转受阻 .....	(43)
7. 空间位阻引起反应机理的改变 .....	(44)
8. 空间键角引起的 I - 张力 (内张力 internal strain) 对反应活性的影响 .....	(44)
二、溶剂效应 .....	(44)
1. 溶剂化引起的空间位阻对反应活性的影响 .....	(45)
2. 溶剂化引起平衡反应平衡位置的偏移 .....	(45)
3. 溶剂化引起反应速度的改变 .....	(46)
4. 溶剂化引起双位负离子亲核中心活性次序的颠倒 .....	(47)
5. 溶剂化引起反应立体选择性的改变 .....	(47)
6. 溶剂化效应引起化学选择性改变 .....	(48)
7. 溶剂化引起反应机理的改变 .....	(48)
习 题 .....	(48)
习题解答 .....	(52)
参考文献 .....	(60)
<b>第三章 有机反应活性中间体</b> .....	(61)
一、碳正离子 (Carbocations) .....	(61)
1. 碳正离子的生成 .....	(61)
2. 碳正离子的结构和稳定性 .....	(65)
3. 碳正离子的反应 .....	(67)
4. 碳正离子的稳定性对有机反应活性的影响 .....	(69)
二、碳负离子 (Carbanions) .....	(70)
1. 碳负离子的生成 .....	(70)
2. 碳负离子的结构 .....	(73)
3. 碳负离子的稳定性 .....	(73)
4. 碳负离子的反应 .....	(74)
三、自由基 (Free radicals) .....	(86)
1. 自由基的生成 .....	(86)
2. 自由基的结构 .....	(88)
3. 自由基的稳定性 .....	(88)
4. 自由基的反应 .....	(89)
四、碳烯 (卡宾) .....	(90)
1. 碳烯的生成 .....	(91)
2. 碳烯的结构 .....	(92)
3. 碳烯的反应 .....	(92)
五、氮烯 .....	(97)

(48)	1. 氮烯的生成 .....	(97)
(281)	2. 氮烯的结构 .....	(98)
(881)	3. 氮烯的反应 .....	(98)
(88)	六、苯炔 .....	(99)
	1. 苯炔的生成 .....	(99)
(001)	2. 苯炔的反应 .....	(101)
(001)	习 题 .....	(102)
(001)	习题解答 .....	(115)
(001)	参考文献 .....	(139)
	<b>第四章 芳香性</b> .....	(140)
(801)	一、芳香性、非芳香性、反芳香性的概念 .....	(140)
(108)	1. 芳香性、非芳香性、反芳香性 .....	(140)
(001)	2. 芳香性化合物的特点 .....	(140)
(001)	3. 芳香性化合物的结构特征 .....	(141)
(000)	二、芳香性的判据 .....	(143)
(100)	1. Hückel $4n + 2$ 规则判据 .....	(143)
(700)	2. B. A. Hess, Jr. 和 L. J. Schand 的 <i>REPE</i> 指标芳香性判据 .....	(145)
(010)	3. 氢质子的化学位移判据 .....	(148)
(010)	三、各类芳香性化合物的讨论 .....	(149)
(010)	1. 三员环化合物 .....	(149)
(010)	2. 四员环化合物 .....	(150)
(010)	3. 五员环化合物 .....	(151)
(010)	4. 七员环和八员环化合物 .....	(152)
(010)	5. 大环轮烯 .....	(153)
(010)	6. 稠环化合物 .....	(154)
(010)	7. 同芳香性化合物 .....	(155)
(010)	习 题 .....	(155)
(010)	习题解答 .....	(161)
(010)	参考文献 .....	(172)
	<b>第五章 立体化学</b> .....	(173)
(000)	一、顺反异构 (cis-trans isomerism) .....	(174)
(000)	1. 含碳—碳双键的顺反异构 .....	(174)
(000)	2. 环状化合物的顺反异构 .....	(177)
(000)	二、对映异构 (enantiomorphism) .....	(178)
(000)	1. 平面偏振光与旋光性物质 .....	(178)
(000)	2. 物质的旋光性与手性 (chirality) .....	(179)
(000)	3. 手性与对称元素 .....	(179)
(000)	4. 对映异构体 .....	(179)
(000)	5. 旋光化合物的类型 .....	(181)



(79)	6. 外消旋化及外消旋体的拆分 .....	(184)
(80)	三、不对称合成 .....	(185)
(80)	1. $\alpha$ -碳原子为手征性碳原子的链型醛和酮的羰基的不对称加成反应 .....	(186)
(89)	2. 非对称环酮的羰基的不对称加成 .....	(188)
(90)	3. 具有前手征性中心的非光学活性反应物与手性化学试剂作用下进行的 不对称合成 .....	(190)
(101)	4. 利用手性催化剂的不对称合成 .....	(192)
(102)	四、构象与构象分析 .....	(192)
(111)	1. 链型化合物的构象及构象分析 .....	(192)
(139)	2. 环己烷及衍生物的构象及构象分析 .....	(194)
(141)	3. 含杂原子的六员环化合物的构象及构象分析 .....	(198)
(141)	4. 桥环化合物的构象 .....	(198)
(141)	五、构象与化合物的性质 .....	(199)
(141)	1. 环己烷衍生物的反应性 .....	(199)
(143)	2. 链型化合物的消除反应 .....	(200)
(143)	习 题 .....	(201)
(143)	习题解答 .....	(207)
(143)	参考文献 .....	(213)
	<b>第六章 饱和碳原子上的亲核取代反应</b> .....	(214)
(149)	一、饱和碳原子上的亲核取代反应分类 .....	(214)
(150)	二、亲核取代反应机理 .....	(215)
(151)	1. $S_N1$ 机理 .....	(215)
(152)	2. $S_N2$ 机理 .....	(216)
(153)	3. 离子对机理 .....	(217)
(152)	4. $S_{Ni}$ 机理 .....	(218)
(152)	5. $S_N1$ , $S_N2$ , $S_{Ni}$ , 机理 .....	(219)
(152)	6. 邻基参与 .....	(219)
(161)	三、影响亲核取代反应的因素 .....	(223)
(172)	1. 底物的结构 .....	(223)
(173)	2. 离去基团 .....	(224)
(174)	3. 亲核试剂 .....	(225)
(177)	4. 溶剂的影响 .....	(226)
(177)	四、亲核试剂的类型 .....	(227)
(187)	习 题 .....	(227)
(187)	习题解答 .....	(232)
	<b>第七章 消除反应</b> .....	(237)
(187)	一、消除反应分类 .....	(237)
(187)	二、消除反应机理 .....	(238)
(187)	1. $E1$ 机理 .....	(238)



(285)	2. E1cb 机理 .....	(238)
(285)	3. E2 机理 .....	(239)
(885)	4. E <sub>i</sub> 机理 .....	(240)
(885)	5. $\alpha$ -消除反应 .....	(241)
(885)	三、消除反应的活性与方向 .....	(241)
(885)	(一) 消除反应的活性 .....	(241)
(085)	1. 影响各消除反应机理的因素 .....	(241)
(085)	2. 消除反应机理间的竞争 .....	(242)
(085)	3. 相对活性 .....	(242)
(885)	(二) 消除反应的方向 .....	(242)
(085)	1. Saytzeff (查依采夫) 规律 .....	(242)
(085)	2. Hofmann (霍夫曼) 规律 .....	(243)
(085)	3. 消除方向与机理 .....	(243)
(085)	4. Bredt (布瑞特) 规则 .....	(244)
(085)	四、消除反应的立体化学 .....	(245)
(085)	五、消除反应和亲核取代反应的竞争 .....	(246)
(085)	1. 反应底物的结构 .....	(247)
(085)	2. 离去基的影响 .....	(247)
(085)	3. 反应条件的影响 .....	(248)
(085)	习 题 .....	(249)
(085)	习题解答 .....	(255)
(085)	参考文献 .....	(260)
(085)	<b>第八章 碳—碳重键的加成反应</b> .....	(261)
(085)	一、亲电加成反应 .....	(261)
(085)	(一) 亲电加成反应历程 .....	(261)
(085)	1. 双分子反应历程 .....	(261)
(085)	2. 三分子反应历程 .....	(264)
(085)	(二) 亲电加成反应的方向 .....	(265)
(085)	(三) 亲电加成反应的活性 .....	(266)
(085)	1. 化学结构与反应活性 .....	(266)
(085)	2. 反应条件与反应活性 .....	(267)
(085)	(四) 亲电加成反应的立体化学 .....	(267)
(085)	(五) 反式加成优势的 FMO 解释 .....	(268)
(085)	二、亲核加成反应 .....	(270)
(085)	习 题 .....	(272)
(085)	习题解答 .....	(277)
(085)	参考文献 .....	(285)
(085)	<b>第九章 芳香环上的取代反应</b> .....	(286)
(085)	一、芳环上的亲电取代反应 .....	(286)

(838)	(一) 芳环上亲电取代反应的历程	(286)
(839)	1. 芳烃正离子历程	(286)
(840)	2. $S_E1$ 历程	(288)
(145)	(二) 芳环上亲电取代反应的定位规律及反应活性	(288)
(141)	1. 一元取代苯的定位规律及反应活性	(288)
(145)	2. 二元取代苯中的定位效应	(289)
(145)	3. 定位规律的局限性	(290)
(145)	4. 分速率因数和选择性	(291)
(145)	5. 定位规律的应用	(292)
(145)	二、芳环上的亲核取代反应	(293)
(145)	(一) 反应历程	(294)
(145)	1. 双分子历程 ( $S_NAr2$ )	(294)
(145)	2. 单分子历程 ( $S_NAr1$ )	(296)
(145)	3. 消除 - 加成历程 (苯炔历程)	(296)
(145)	(二) 芳香族亲核取代反应的反应活性	(297)
(145)	1. 被作用物结构的影响	(297)
(145)	2. 离去基团效应	(298)
(145)	3. 进攻亲核试剂的影响	(299)
(145)	习 题	(299)
(145)	习题解答	(303)
(145)	参考文献	(314)
	<b>第十章 碳杂重键的亲核加成反应</b>	(315)
(145)	一、醛、酮中羰基的亲核加成反应	(315)
(145)	1. 反应历程	(315)
(145)	2. 影响羰基活性的因素	(316)
(145)	3. 羰基亲核加成反应中的立体选择性	(318)
(145)	4. 醛酮与各种亲核试剂的加成反应	(319)
	二、羧酸衍生物中羰基的亲核加成	(328)
(145)	1. 反应历程	(329)
(145)	2. 结构与加成反应活性	(329)
(145)	3. 酯的水解反应	(330)
(145)	4. Claisen (克莱森) 酯缩合反应	(332)
(145)	5. 与络合金属氢化物的亲核加成反应	(333)
(145)	三、 $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的加成反应	(334)
(145)	1. 亲核加成反应历程	(334)
(145)	2. 影响亲核加成方式的因素	(334)
(145)	3. $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物亲核加成反应的应用	(336)
(145)	四、碳-氮重键的亲核加成反应	(338)
(145)	1. 亚胺的亲核加成	(338)

(404)	2. 腈的亲核加成 .....	(340)
(404)	习 题 .....	(341)
(407)	习题解答 .....	(347)
(413)	参考文献 .....	(362)
	<b>第十一章 分子重排反应</b> .....	(363)
(420)	一、分子重排反应的分类 .....	(363)
(420)	1. 按反应历程分类 .....	(363)
(420)	2. 按元素分类 .....	(363)
(422)	3. 按有机化合物类型分类 .....	(364)
(423)	4. 按光学活性分类 .....	(364)
(423)	二、亲核重排反应历程 .....	(364)
(424)	1. 碳正离子的重排 .....	(364)
(424)	2. 缺电子氮的重排 .....	(370)
(425)	三、亲电重排反应历程 .....	(373)
(425)	四、其他类型的重排 .....	(376)
(426)	1. 缺电子氧的重排 .....	(376)
(426)	2. 安息香重排 .....	(378)
(426)	3. 碳烯的重排 .....	(379)
(426)	4. 环重排 .....	(379)
(426)	5. 游离基重排反应 .....	(381)
(426)	习 题 .....	(383)
(426)	习题解答 .....	(385)
(426)	参考文献 .....	(390)
	<b>第十二章 周环反应</b> .....	(391)
(427)	一、周环反应理论的解释 .....	(391)
(427)	1. 前线轨道理论 .....	(391)
(427)	2. 能级相关理论 .....	(391)
(427)	3. 芳香过渡态理论 .....	(392)
(427)	二、电环化反应 .....	(393)
(427)	1. 电环化反应的选择规则 .....	(393)
(427)	2. 电环化反应的基本模式 .....	(394)
(427)	3. 应用举例 .....	(396)
(427)	三、环加成反应 .....	(397)
(427)	1. 环加成反应的选择规则 .....	(398)
(427)	2. 环加成反应的立体选择性 .....	(399)
(427)	3. 应用举例 .....	(400)
(427)	四、 $\sigma$ 键迁移反应 .....	(401)
(427)	1. $\sigma$ 键迁移的类型和方式 .....	(401)
(427)	2. 氢原子的 $[1, j]$ 迁移 .....	(402)



3. 碳原子的 [1, j] 迁移	(404)
4. 碳原子的 [3, 3] 迁移	(404)
习 题	(407)
习题解答	(413)
参考文献	(419)
<b>第十三章 自由基反应</b>	(420)
一、自由基的产生及相对稳定性	(420)
1. 自由基的产生	(420)
2. 自由基的相对稳定性	(422)
二、自由基反应的分类	(423)
1. 二聚反应	(423)
2. 碎裂反应与重排反应	(424)
3. 歧化反应	(424)
4. 夺取或取代反应	(425)
5. 加成反应	(425)
6. 氧化与还原反应	(426)
三、典型的自由基反应	(426)
1. 自由基的夺取反应	(426)
2. 芳基自由基取代反应	(430)
3. 自由基加成反应	(432)
4. 自由基重排反应	(435)
5. 自由基碎裂反应	(436)
习 题	(437)
习题解答	(441)
参考文献	(453)
<b>第十四章 波谱分析</b>	(454)
一、紫外吸收光谱	(455)
1. 基本原理	(455)
2. 影响化合物吸收峰波长的因素	(458)
3. 紫外光谱在有机化合物结构分析中的应用	(463)
二、红外吸收光谱	(466)
1. 基本原理	(466)
2. 影响化合物吸收峰位的因素	(467)
3. 红外光谱在有机化合物结构分析中的应用	(469)
三、核磁共振波谱法	(475)
1. 基本原理	(475)
2. 影响化学位移的因素	(479)
3. 核磁共振波谱在有机化合物结构分析中的应用	(486)



四、质谱法.....	(492)
1. 基本原理 .....	(492)
2. 开裂类型及开裂规律 .....	(493)
3. 基本有机化合物的质谱 .....	(497)
习    题.....	(503)
习题解答.....	(516)

# 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，它直接和间接与共价键的极性有关，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。

## 一、诱导效应 (Inductive effect)

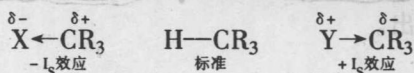
共价键的极性不仅决定于成键原子的电负性，而且受着相邻键和不直接相连原子和基团的明显影响。例如 C—C 键在乙烷中是非极性的，但在氯乙烷中，由于受了相邻 C—Cl 键的影响，C—C 键与在乙烷中不同，也发生了极化。这是因为电负性较大的氯原子引起的 C—Cl 键极化，而影响到 C—C 键的结果。 $\overset{\delta+}{\text{CH}_3} \rightarrow \overset{\delta+}{\text{CH}_2} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{Cl}}$  这种由于成键原子的电负性不同所引起的、电子云沿键链（包括  $\sigma$  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，用  $I_s$  表示。其中 S 为 Static 一词的缩写，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，即只表示由于电子位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。在有机反应过程中，当进攻试剂接近反应物分子时，因外界电场的影响，也会使共价键上的电子云分布发生瞬时改变，键的极性发生改变，这称为动态诱导效应 (Inductomeric effect)。一般以  $I_D$  表示，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，供电子



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，电荷  $\delta^+$  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。如 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  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  中，

氯原子的诱导效应可表示如下： $\text{Cl} \leftarrow \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \leftarrow \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{H}$ ，氧原子的诱导效应可表示如下：

$\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \rightarrow \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{H}$ ，分子中电子云分布状况为各取代基或原子相互影响的总和。

## 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。一般经过三个原子后诱导效应已经很弱，经过五个原子以上则基本观察不到诱导效应的影响。

表 1-1 距离对诱导效应的影响

取代酸	$\text{p}K_a^*$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	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

\*  $\text{p}K_a$  为酸解离常数的负对数。

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。

## 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。

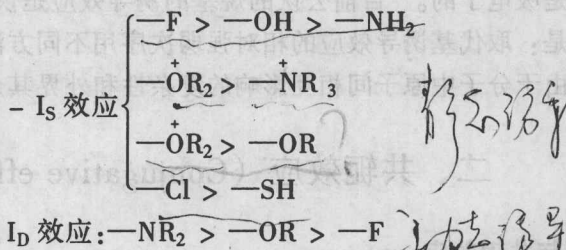
(1) 电负性推断法。



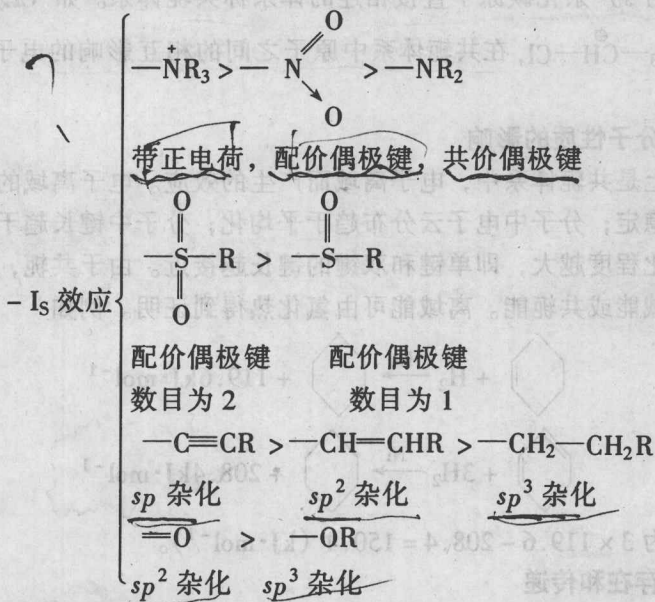
同族元素及它们形成的基团:



同周期元素和它们形成的基团:

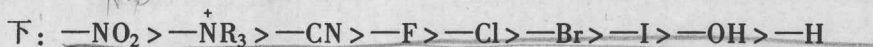


同一元素原子形成的基团:



(2) 测定取代酸、碱了解常数法。

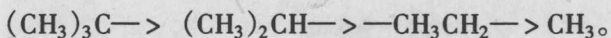
以乙酸为参考酸, 测定取代乙酸的酸解常数, 可得取代基吸电子诱导效应相对强度如下:



(3) 测定偶极矩法。

测定 H-Cl、CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-Cl、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-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<sub>s</sub> 效应为:





(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导效应。测定  $\text{Z}-\text{CH}_3$  中（Z 为取代基）甲基氢 nmr 谱的化学位移得出取代基吸电子诱导效应的相对强弱次序为： $-\text{NO}_2 > -\text{F} > -\text{OH} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{SH} > \text{C}_6\text{H}_5- > -\text{N}(\text{CH}_3)_2 > -\text{I} > -\text{COCH}_3 > -\text{COOH} > -\text{CN} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$ ，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。另一种意见认为：“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。

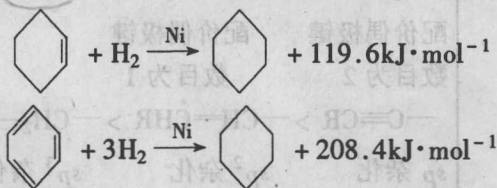
## 二、共轭效应 (Conjugative effects)

### 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  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{Cl}$ ，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。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的，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：

