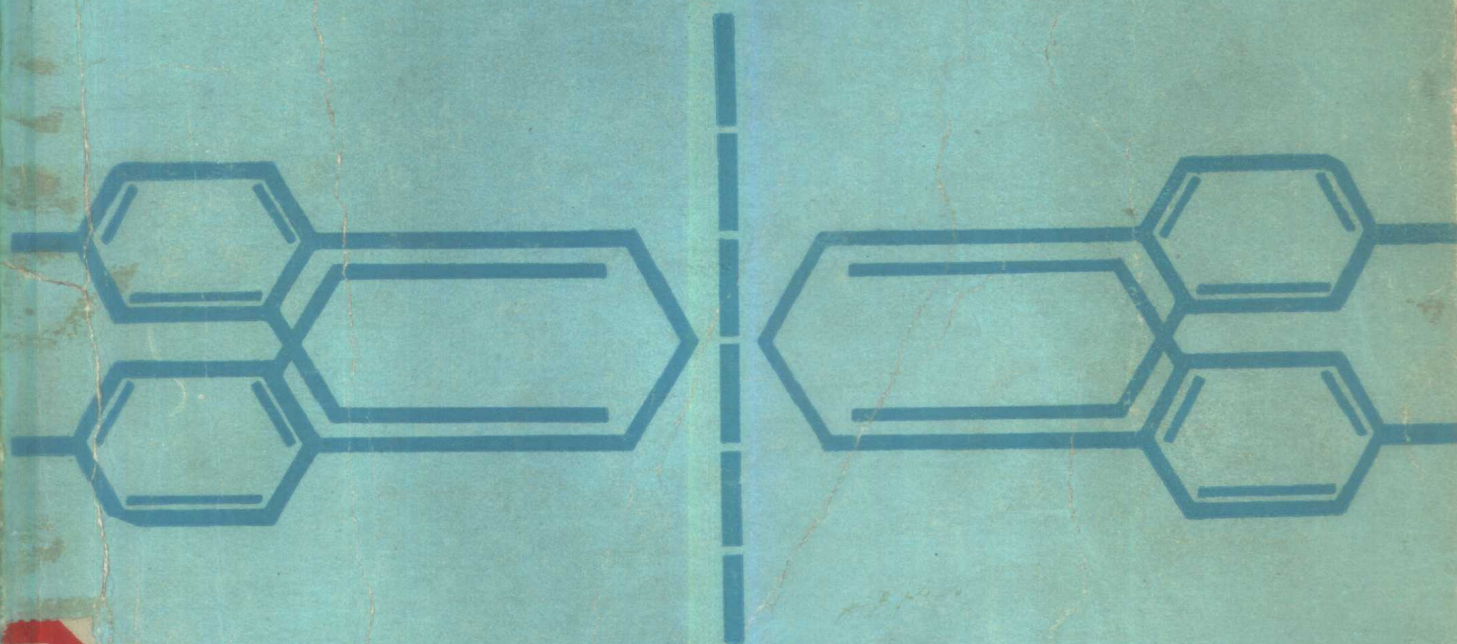


高等有机化学

何九龄 主编



化学工业出版社

高等有机化学

何九龄 主编

化学工业出版社

本书简要地介绍了有机分子结构中的基本原理、立体化学、构象；概述了研究有机反应机理的基础知识和方法；并分别讨论了各类重要的有机反应历程，在适当章节示范性地介绍了它们在有机合成中的应用；最后对周环反应和有机光化学反应作专章讨论。本书论述较为详尽，深入浅出，通俗易懂，便于自学。

本书可作为高等学校化学、化工类有关专业高年级学生及研究生的教学参考书，亦可供生产和科技有关工作人员参考。

高等有机化学

何九龄 主编

责任编辑：何曙霓

封面设计：许立

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092¹/₁₆印张27¹/₂字数687千字印数1—4,170

1987年12月北京第1版1987年12月北京第1次印刷

ISBN7-5025-0038-5/TQ·1 定价5.90元

前 言

近二十年来,有机化学在有机化合物的结构和反应历程方面有了极大的发展,从而对结构和性能之间的内在联系能够更深入系统地了解。这些内容不但对有机化学本身极为重要,而且也是学生们学完基础有机化学后,往往不能深入了解和运用的部分。目前国内关于这方面的书还不多,为此,我们在为研究生和教师班讲授高等有机化学的基础上编写了这本书,以作为有机专业的学生进一步学习有机化学的参考用书。

本书首先讨论了有机化合物结构方面的问题,随后概述了研究有机反应历程的基础知识,并分别讨论了各类重要的有机反应历程,在亲核取代和羰基化合物反应之后还简要地介绍了反应历程在合成中的应用。最后是周环反应和有机光化学反应。

由于篇幅关系,只能选择一些最重要的、典型的和有代表性的反应及有关资料编入书中。然而,还是尽可能的保留了对各类重要反应历程提出的论证,这不只是告诉学生确定该历程的方法,还为了使学生们认识到反应历程是建立在科学实验基础上面的,并启发培养学生分析和解决问题的逻辑思维能力。

根据国内目前的实际情况,编写的起点放得稍低一点,并尽可能作到深入浅出,通俗易懂,以便于自学。但由于编者水平有限,可能会出现挂一漏万,或有某些观点不当,甚至错误之处。恳切希望读者批评指正!

全书共十一章,二、六两章由刘敬镛执笔,八、十两章由余从焯执笔,九、十一两章由伍惠然执笔,其余五章由何九龄执笔。全部初稿由何九龄统审。

在编写过程中,张迎潮、孙红军分别担任了缮写及绘图工作,在此特表谢意。

编 者

目 录

第一章 基本原理	1
1-1 共价键的键能	1
1-2 共价键的极性和偶极矩	2
1-3 诱导效应和场效应	3
1-4 共轭效应和超共轭效应	4
1-5 空间效应	5
1-6 取代基效应和线性自由能关系	7
一、哈密特方程	7
二、塔夫脱方程	11
三、哈密特方程的应用简介	14
第二章 立体化学	17
2-1 旋光异构 (对映异构)	17
一、旋光性与分子结构的关系	17
二、含一个手性碳原子化合物的旋光异构	20
三、含两个及多个手性碳原子的化合物的旋光异构	23
1. 两个构型不同的手性碳原子 (AB型)	23
2. 两个构型相同的手性碳原子 (AA型)	24
3. 具有多个手性碳原子的旋光异构体	25
四、外消旋化及构型的转化	25
1. 外消旋化	25
2. 瓦尔登转化	27
3. 光学纯度	28
五、外消旋体的拆分	29
1. 机械法	29
2. 生化法	29
3. 化学法	30
4. 诱导结晶法	30
六、分子中基团的立体化学关系	31
1. 对映异位的原子、基团和面	31
2. 非对映异位的原子、基团和面	31
3. 潜 (前) 手性	32
七、手性合成——不对称合成	33
1. 活性作用物	33
2. 活性试剂	37
3. 活性催化剂或溶剂	39
八、分子的不对称性	40
九、含其他手性原子化合物的旋光异构	43

2-2 几何异构 (顺反异构)	44
一、含 >C=C< 化合物的几何异构	44
二、含 >C=N< 结构的几何异构	48
1. 利用贝克曼重排确定肟结构	48
2. 利用是否生成腈的性质证明肟的结构	49
三、环状化合物的顺反异构和旋光异构	49
2-3 构象和构象分析	53
一、乙烷及其衍生物的构象	53
二、环己烷及其衍生物的构象	58
三、其他环状化合物的构象	61
1. 小环	61
2. 中环 (环庚烷至环癸烷)	62
3. 稠环体系	63
4. 环烯	64
四、构象分析	64
1. 链状化合物	65
(1) 稳定性	65
(2) 化合物的反应性	66
2. 环状化合物的构象分析	67
(1) 稳定性	67
(2) 反应性	67
第三章 有机反应历程及其研究	69
3-1 产物的研究	71
一、产物的分离和鉴定	71
二、立体化学研究	72
三、同位素标记法	72
四、活性中间体的研究	74
3-2 化学动力学	77
一、反应速率	77
二、反应级数	77
三、反应分子数	78
3-3 反应速率理论	82
一、碰撞理论	82
二、过渡态理论	83
3-4 动力学同位素效应	87
3-5 动力学控制和热力学控制	89
第四章 饱和碳原子上的亲核取代反应	92
4-1 亲核取代反应的历程, $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$	92
一、饱和碳原子上亲核取代反应的动力学特征	93
二、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应	94
1. 反应历程与动力学二级反应的关系	94

2. 证据	94
三、 S_N1 反应	98
1. 反应历程与动力学一级反应的关系	98
2. 证据	98
4-2 影响亲核取代反应的因素	101
一、烷基结构的影响	101
二、重排	108
三、亲核试剂的性质	108
1. 亲核性和碱性	109
2. 溶剂对亲核性的影响	111
3. 空间因素对亲核性的影响	113
四、离去基的性质	113
五、溶剂的性质	116
六、 S_N1 反应性和 S_N2 反应性的对比	118
4-3 亲核取代的离子对历程	119
4-4 邻基参与和邻基历程	127
4-5 亲核取代反应在合成上的应用	135
一、在有机合成中常用的一些亲核取代反应	135
1. 醇和有关的C—O键化合物	135
2. 硫醇和有关的C—S键化合物	138
3. 卤代烷, C—X键化合物	138
4. 胺及相关的C—N键化合物	141
5. C—C键的形成	143
二、相转移催化	144
第五章 消除和加成反应	146
5-1 消除反应	146
一、 β -消除反应	147
1. $E1$ 历程	147
2. $E2$ 历程	147
3. $E1cB$ 历程	147
二、 β -消除反应历程的证据	149
1. $E1$ 历程的证据	149
2. $E2$ 和 $E1cB$ 历程的证据	149
三、消除反应的方向	152
四、消除反应的立体化学	157
五、影响反应活性的各种因素	163
1. 作用物结构的影响	163
2. 碱性试剂的影响	165
3. 离去基的影响	165
4. 溶剂的影响	166
六、热消除反应	167
1. 羧酸酯和黄原酸酯	167
2. 叔胺氧化物	168

5-2 亲电加成反应	168
一、酸催化水合反应	169
二、与卤化氢的加成反应	171
三、与卤素的加成反应	174
四、硼氢化反应	181
五、环氧化-羟基化反应	184
六、卡宾的加成反应	186
1. 结构和反应	186
2. 反应速率的影响因素	189
3. 卡宾化合物与烯烃的环加成反应	190
第六章 芳香环上的取代反应	192
6-1 亲电取代反应的历程	192
一、中间体—— σ -络合物	193
1. σ -络合物的分离	193
2. 同位素效应	194
3. 测定 σ -络合物的稳定性	194
二、硝化反应	195
1. NO_2^+ 直接取代氢	195
2. NO_2^+ 先加到芳环上, 随后再失去质子	195
三、卤化反应	196
四、傅瑞德尔-克拉夫茨反应	197
1. 烷基化反应	197
2. 酰化反应	200
3. 氯甲基化反应	202
五、磺化反应	202
六、钨化反应	204
七、 π -络合物和三步历程	205
6-2 芳环上取代反应的定位效应	210
一、邻、对位定位基	210
二、间位定位基	212
三、影响邻/对比例的因素	213
6-3 芳环上的亲核取代反应	216
一、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程	216
二、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程	219
三、苯炔历程	220
第七章 羰基化合物的反应	225
7-1 醛、酮中羰基的亲核加成反应	225
一、简单的加成反应	226
1. 加水、氢氰酸和亚硫酸氢钠	226
2. 羰基上取代基对平衡位置的影响	229
3. 加有机金属化合物	231
4. 加负氢离子	232
5. 加成的立体化学	235

二、加成-消除反应	237
1. 缩醛和缩酮	237
2. 碳亲核试剂的加成	238
(1) 烯醇和烯醇负离子	239
(2) 醇醛缩合及其有关反应	243
(3) 酯和醛、酮的缩合反应	249
(4) 柯脑文格缩合反应	250
(5) 满尼赫反应	251
(6) 魏惕希反应	255
(7) 安息香缩合	262
3. 氮亲核试剂的加成	263
(1) 亚胺和烯胺	264
(2) 加成-消除反应历程	265
(3) 亲核试剂的催化作用	265
7-2 羧酸及其衍生物的亲核取代反应	266
一、酯的碱性水解	267
二、酯的酸性水解和酯化反应	269
三、酯交换反应	271
四、酯缩合及其有关反应	272
1. 克莱森缩合反应	272
2. 狄克曼缩合反应	275
3. 酮与酯的缩合	275
7-3 α, β -不饱和羰基化合物的亲核加成反应	276
一、格氏试剂的加成反应	277
二、迈克尔反应	277
7-4 亲核加成和亲核取代反应在有机合成中的应用	282
1. 合成路线的战略设计	284
2. 合成路线的推导	285
3. 选择性和保护基团	291
4. 立体化学的控制	292
第八章 分子重排	297
8-1 分子间和分子内的重排	297
一、分子间的重排：奥顿重排	297
二、分子内的重排：联苯胺重排	298
三、 <i>N</i> -取代苯胺的重排	302
8-2 亲核重排：1,2-迁移	303
一、瓦格涅尔-梅尔文重排	303
二、频哪醇和有关的重排	305
三、碘烯重排	309
四、烷基从碳到氮的迁移	311
1. 柯蒂乌斯重排	312
2. 施米特重排	313
3. 霍夫曼重排	314

五、贝克曼重排	314
3-3 关于非经典离子的讨论	315
一、非经典离子和 σ 参与	316
二、2-降冰片基系统	317
三、甲基和氢的迁移	319
第九章 自由基反应	321
9-1 自由基的产生和特性	321
一、三苯甲基和甲基自由基	321
二、杂原子自由基	323
三、键解离能和自由基的稳定性	324
四、链反应	327
五、自由基的产生	329
六、自由基的立体化学	333
9-2 自由基反应的特性	336
一、碎裂和重排	336
二、偶联和歧化	337
三、氧化-还原反应	338
四、自由基-分子反应	338
9-3 偶联反应	338
一、酚的氧化偶联	339
二、科尔贝反应	340
9-4 自由基在饱和碳上的反应	340
一、卤代反应	340
二、自动氧化	345
三、取代反应的立体化学	347
9-5 自由基加成反应	347
一、简单的加成反应	348
二、加成反应的立体化学	350
三、自由基聚合反应	350
9-6 芳环上的自由基取代反应	354
一、芳基化反应	355
二、直接氮化	357
9-7 自由基的分子重排	357
第十章 周环反应	362
10-1 周环反应理论	363
一、分子轨道	363
二、前线轨道理论	366
三、相关图方法	368
四、莫比乌斯-休克尔理论	372
五、普遍规则	374
10-2 电环化反应	377
一、热电环化反应	378
二、光化学电环化反应	381

10-3 环加成反应	382
一、环加成的反应理论	382
二、狄尔斯-阿尔德反应	385
1. 狄尔斯-阿尔德反应的历程	385
2. 狄尔斯-阿尔德反应的相对速率	386
3. 狄尔斯-阿尔德反应的定向选择性	387
4. 次级作用	389
三、1,3-偶极环加成	390
10-4 σ 迁移重排	390
一、氢的迁移	391
二、碳的[1,j] σ 迁移	394
三、带电荷的烷基迁移	395
四、[3,3] σ 迁移, 考普和克莱森重排	396
第十一章 有机光化学反应	398
11-1 光化学中的一些物理过程	398
一、光化学与热化学	398
二、能量的吸收与电子跃迁	399
三、毕尔-兰伯特定律	400
四、激发的途径	400
五、能量传递与光敏作用	401
六、量子产率	401
11-2 有机光化学反应历程	402
一、抽取氢	402
二、键的裂解	405
三、键的异构化	408
四、重排	409
五、环加成反应	411
11-3 有机光化学合成应用	412
参考文献	417
英汉人名对照	419
主题索引	422

第一章 基本原理

本章首先概括地介绍一些基本知识,为后面的论述打基础。对于基础有机化学中已详细讨论过者从略。

1-1 共价键的键能

几乎一切有机分子中的原子都是由共价键结合起来的。分子轨道理论认为,两个原子接近到一定程度时,它们的原子轨道便互相交盖而形成两个分子轨道。其中一个分子轨道具有的能量低于原来的原子轨道,称为成键轨道;而另一个分子轨道则具有较高的能量,称为反键轨道。由于反键轨道的能量高,故在基态时它是空着的。构成键的一对电子占据成键轨道,并倾向于集中在两个原子之间。可以认为两个原子的结合是由两个电子的负电荷与两个核的正电荷间的静电作用导致的,这样结合在一起的键称为共价键。

共价键的键能是指将结合两个原子的共价键断裂成原子时所吸收的能量。例如,将1mol氢分子在基态情况下离解成2mol氢原子时,需要的热量为435.4kJ/mol(104kcal/mol)。这种由双原子组成的气态分子分解为气态原子时所需的能量,即为键能,也叫键离解能。但多原子分子中的键能和键离解能并不一致,分子的键能等于分子中所有键能的总和。如甲烷分裂成4个氢原子和1个气态碳原子时,需要吸收1660kJ/mol的总能量,因此,每个C—H键的平均键能应为415kJ/mol。但分子中某一个键的键离解能是指仅仅断裂该键时所需的能量。例如,甲烷分子断裂第一个C—H键时所需能量为435kJ/mol,断裂第二个C—H键时离解能为443kJ/mol,第三个C—H键的离解能为443kJ/mol,第四个C—H键的离解能为339kJ/mol,它们依次反映了分子中尚未断裂键对该键破裂时的影响。

共价键键能的大小取决于成键电子云重叠的程度,电子云重叠越多,所形成的共价键越强。例如,主量子数相同的原子轨道所形成的 $p-p\sigma$ 键比 $s-s\sigma$ 键强。 π 键中两个 p -轨道肩并肩重叠较 $p-p\sigma$ 键中电子云重叠的少,故 π 键键能比 σ 键键能小,没有 σ 键牢固。键能越大,断裂时所需能量越多,这说明分子的总能量低,也说明分子中键的键能大。

表 1-1 常见共价键的键能

双原子分子			多原子分子					
平均键能 $\Delta H^\circ, 25^\circ\text{C}$	kcal/mol	kJ/mol	平均键能 $\Delta H^\circ, 25^\circ\text{C}$	kcal/mol	kJ/mol	平均键能 $\Delta H^\circ, 25^\circ\text{C}$	kcal/mol	kJ/mol
H—H	104.2	436	O—H	111	464	C=O	176 (醛)	736
F—F	37.5	157	N—H	93	389		179 (酮)	748
Cl—Cl	58.0	243	S—H	83	339	C—N	73	305
Br—Br	46.3	194	C—H	99	414	C=N	147	615
I—I	36.5	153	C—F	116	485	C≡N	213	890
H—F	135.9	568	C—Cl	81	339	C—C	83	347
H—Cl	103.1	431	C—Br	68	284	C=C	146	610
H—Br	87.4	365	C—I	51	213	C≡C	200	836
H—I	71.4	299	C—O	86	359	N—O	53	221
						N=O	145	606

表 1-2 常见共价键的离解能

键	离解能 kcal/mol kJ/mol		键	离解能 kcal/mol kJ/mol		键	离解能 kcal/mol kJ/mol	
CH ₃ —H	104	435	CH ₃ —F	108	451	<i>i</i> -C ₃ H ₇ —F	105	439
C ₂ H ₅ —H	98	410	CH ₃ —Cl	84	351	<i>i</i> -C ₃ H ₇ —Cl	81	339
<i>n</i> -C ₃ H ₇ —H	98	410	CH ₃ —Br	70	293	<i>i</i> -C ₃ H ₇ —Br	68	284
<i>i</i> -C ₃ H ₇ —H	95	397	CH ₃ —I	56	234	<i>i</i> -C ₃ H ₇ —I	53	222
<i>t</i> -C ₄ H ₉ —H	92	389	C ₂ H ₅ —F	106	443	<i>t</i> -C ₄ H ₉ —F	—	—
C ₆ H ₅ —H	112	472	C ₂ H ₅ —Cl	82	343	<i>t</i> -C ₄ H ₉ —Cl	78	326
C ₆ H ₅ CH ₂ —H	85	355	C ₂ H ₅ —Br	69	288	<i>t</i> -C ₄ H ₉ —Br	63	263
CH ₂ =CHCH ₂ —H	89	372	C ₂ H ₅ —I	54	226	<i>t</i> -C ₄ H ₉ —I	50	209

双原子分子的键能可通过分子光谱测定，但多原子分子的键能不能用它测定，多由热化学数据计算而得。这种键能的数据可为分子的结构和性质提供重要依据。

有机反应的发生都要涉及到键的破坏和形成，故知道了键能，对了解一个化学反应来说是很重要的；有时它还能告诉我们关于某一个化学反应的性状。

1-2 共价键的极性和偶极矩

由两个相同原子形成的共价键，由于成键原子核间的电子云分布是对称的，故此键没有极性。但当由两个不同原子结合成共价键时，则由于它们的电负性不同，其成键电子云的分布亦不对称，偏向于电负性较大的原子，这种键的正负电荷中心不再重合，因而显出极性特征。两个原子间键的极性大小决定于它们的电负性差值的大小。一般电负性差值在 1.7 以上时，形成离子键；在 0~0.6 间形成共价键；介于这二者之间，即相差 0.6~1.7 时，则为极性共价键。可见从离子键到共价键是一个连续的变化，并无严格的划分。最常用的原子电负性表是由鲍林 (Pauling) 制定的。

表 1-3 部分原子的电负性

H	B	C	N	O	F
2.1	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
		Si	P	S	Cl
		1.8	2.1	2.5	3.0
					Br
					2.8
					I
					2.5

共价键极性的的大小用偶极矩 (μ) 表示。偶极矩等于电荷 e 与正、负电荷距离的乘积：

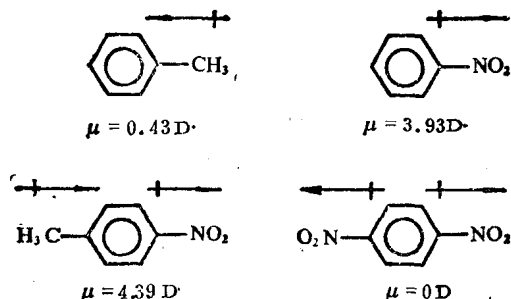
$$\mu = e \cdot d$$

μ 的单位为 D (德拜 Debye, $D = 10^{-18} \text{e} \cdot \text{s} \cdot \text{u}.$)^①。偶极矩是一个矢量，用 $\rightarrow$ 表示，箭头指向负电荷的方向。偶极矩表明分子极性的强弱。它对于研究分子结构是非常重要的。根据偶极矩可推断分子的几何形状。

分子的偶极矩等于它所含键的偶极矩总和。例，

① $1 \text{e} \cdot \text{s} \cdot \text{u} (\text{静电单位}) = 3.33564 \times 10^{-12} \text{C} \cdot \text{m}$,
 $1 \text{D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ ——编者注。

而



计算数值与实验结果较为一致。根据甲苯和硝基苯的偶极矩，可推算出对硝基甲苯的偶极矩为4.36 D左右，而实际为4.39 D，相当一致。对二硝基苯的偶极矩则由于分子的对称性，使键的偶极矩相互抵消，而分子的总偶极矩为零。又如反-1,2-二溴乙烯和四氯化碳分子中的C—X键虽然是极性的，但由于分子的对称性而相互抵消，故分子的偶极矩为零。

1-3 诱导效应和场效应

共价键的极性是有机化合物的结构与反应活性关系的基础。例如，醋酸分子中的 α -H被电负性大的原子或基团取代后，可使解离常数增大；取代基越多，酸性解离常数越大。取代基的位置距羧基越远，取代基对羧基的影响越小。见表1-4所示。这种现象是由于电负性

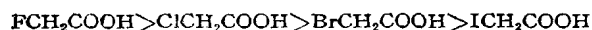
表 1-4 某些酸的 pK_a 值

CH_3COOH	4.74	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.52
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4.87	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4.05
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	4.82~4.95	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	2.86
$n=2\sim7$		ClCH_2COOH	2.86
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	4.86	Cl_2CHCOOH	1.26
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	5.05	Cl_3CCOOH	0.64
FCH_2COOH	2.59	$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	1.68
ClCH_2COOH	2.86	HOCH_2COOH	3.83
BrCH_2COOH	2.90		
ICH_2COOH	3.18		

大的取代基，通过键的极化作用，使羧酸负离子的电荷比未取代时更为分散，从而使羧酸负离子变得较为稳定。如下图所示：

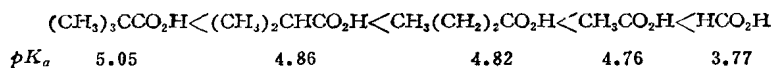


取代基的电负性越大，羧酸负离子的电荷越分散，其亦越稳定，解离常数就越大。故卤代醋酸的酸性顺序为：



同理，电负性大的取代基越多，解离常数也越大。如三氯醋酸由于三个氯原子吸电子的影响而变成了强酸。

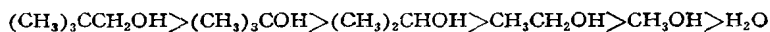
当烷基取代醋酸分子的 α -H后，酸的解离常数变小，其顺序为：



由此得出烷基是供电子基的结论，其顺序为：



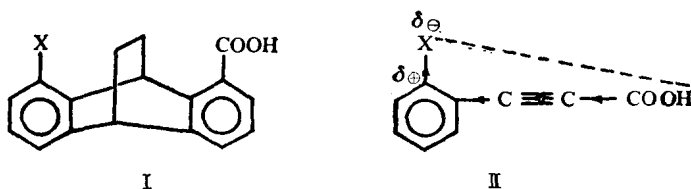
但近年来在气相中对羧酸酸性的测量证明：丙酸的酸性大于乙酸，此外，在气相中测量醇的酸性，结果为：



这与在水溶液中测量的结果正好相反，表现出烷基是吸电子基。在水溶液中烷基使酸性降低的主要原因，也许并非由于电子效应引起的，而是与 CH_3CO_2^- 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ 等基团的溶剂化程度有关。即后者的溶剂化会受到较大的空间抑制作用。一些迹象表明，烷基根据反应的需要可表现为弱供电子基，也可表现为弱吸电子基。当烷基与不饱和体系相连时，常为供电子基；但当它在其它体系中时，有的显示出供电子效应，有的则显示出吸电子效应。

这种由于取代基引起的键的极性，沿着分子中键传递所产生的静电效应，称为诱导效应。它的影响随着键长的增加而迅速减小，一般经过 3 个原子后，诱导效应就很小了。这可由表 1-4 中氯代丁酸的 pK_a 值看出。

分子中极性取代基的电荷还可以直接通过空间或溶剂分子传递而产生电子效应，称为场效应。大多数分子中诱导效应和场效应不但同时存在，而且方向也常常一致，因此这两种效应很难区别。然而，在某些情况下是可以把它们区分开来的。例如，



在 I 中 $\text{X}=\text{H}$, $pK_a=6.04$; $\text{X}=\text{Cl}$, $pK_a=6.25$; $\text{X}=\text{CO}_2\text{CH}_3$, $pK_a=6.20$ 。从 I 的结构来看，可排除共轭和氢键的影响，且 X 和 $-\text{COOH}$ 间的诱导效应也极小。当 X 为 H、Cl 或 COOCH_3 时， pK_a 值的不同只能由场效应来解释，即极性的 Cl 和 CO_2CH_3 基团经过空间的影响，使羧基的酸性降低。在 II 中，由 X 所引起的吸电子诱导效应应提高酸性强度；而其场效应则为供电子的作用，故应降低酸性强度。与间位或对位的卤代酸比较，邻位者是较弱的酸，这就说明了场效应的作用。由实验获得的证据和电荷密度理论数据都说明场效应较诱导效应重要得多。通常将这两种效应都作为极性效应一起考虑。除指明者外，一般所提到的诱导效应是指二者而言。

1-4 共轭效应和超共轭效应

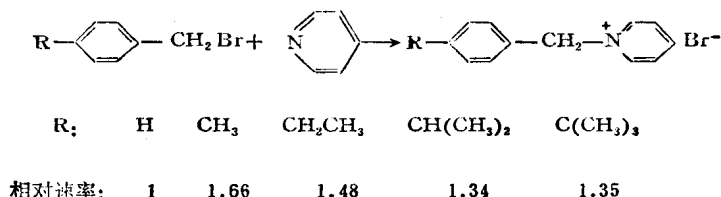
共轭效应是存在于共轭体系中的一种电子效应。象诱导效应那样，它可由原子间电负性的不同，引起分子中电子密度分布的不均衡而偏向某方；所不同的是共轭效应必须通过共轭 π 键传递，而且不论距离远近，其作用可贯穿于整个共轭体系中。这是由于共轭链中每个原子的 p 电子在整个分子中的离域现象所导致的结果。举几个表现离域作用的共轭结构如下：



最简单的丁二烯分子中电子密度是对称分布的。但在丙烯醛中，由电负性的羰基所引起的共轭效应通过 π 键使分子中的电子密度向弯箭头所指（电负性大的元素）方向转移，结果造成了电子密度分布的不均，并出现电荷分布的交替现象。而在 $p-\pi$ 共轭体系的氯乙烯分子中，共轭效应则由具有孤对电子的原子向相反的 π 键方向移动，结果也出现交替电荷的分布。因此，共轭效应对分子的物理性质和化学性质有着重要的影响。如丙烯醛的偶极矩（2.88 D）比相应的丙醛（2.49 D）增大；而氯乙烯（1.66 D）则比氯乙烷（2.05 D）降低。在化学性质方面，如在丙烯醛分子中由于羰基吸电子共轭效应的影响，使烯键的电子密度降低，因而能发生亲核加成反应；在氯乙烯分子中则由于氯原子上的孤对电子向 π 键的离域作用，而使C—Cl键增强，其结果表现为C—Cl键的键长变短和不易发生亲核取代反应等。

共轭效应和诱导效应常同时存在于分子中，它们之间有时互相加强，或不同程度地相互抵消，在丙烯醛中诱导和共轭效应方向是一致的，因而总电子效应是二者之和；但在氯乙烯分子中的诱导和共轭效应的方向是相反的，诱导大于共轭，故表现出偶极矩比相应的氯乙烷小。由此可见，取代基的电子效应由于影响到静态分子中电子密度的分布，故必然会表现在它们的物理性质和化学性质方面。当分子发生反应时，反应中心的键如何变化则决定于反应的性质。取代基在末起反应的分子中或许只是轻微供电子的；但在反应中受到试剂攻击的瞬间，电子的分布将会进一步地改变，常将这种瞬间变化的因素，称为动态电子效应。

在C—H键中由 σ 电子离域所引起的一种电子效应——超共轭电子效应，与共轭效应中的 $\pi-\pi$ 或 $p-\pi$ 离域作用很不相同。贝克（Baker）和内森（Nathan）观测到，在对位烷基取代苯基溴和吡啶反应时，以对甲基苯基溴的反应速率最大：



其他研究者则观测到的对位烷基取代苯基溴的溶剂解结果与上面一致。反应活泼顺序为：

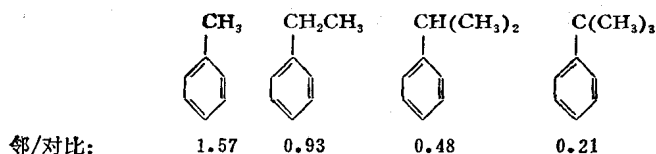


这种顺序与它们的诱导效应所表现出的结果恰好相反。据此，贝克和内森提出：在烷基侧链上的 α -C—H σ 键与相邻 π 键中的 p -轨道发生一定程度的重叠而产生离域现象，因而表现出供电子的能力，这种作用称为超共轭效应。由于甲基的 α -C—H键最多，故其超共轭效应最强，而叔丁基则最弱。这就较好地解释了上面的现象。

象共轭效应一样，超共轭效应对许多化学反应中分子的行为提供了适当的解释，但对超共轭效应的真实性曾经引起过争议。由偶极矩、键长、键能、光谱和反应性所提供的的数据，都能支持超共轭效应的存在。特别是对正碳离子，自由基以及激发分子来说，有证据表明超共轭效应是重要的。但近来反对超共轭作用的证据却是在基态的中性分子里。

1-5 空间效应

分子内多基团之间或两个分子相互接近时，由于基团之间的非键相互作用所引起的取代基效应称为空间效应。例如，当烷基苯用混酸硝化时，生成一硝基衍生物的邻/对比随烷基体积的增大而降低：

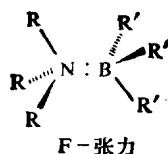


这表明了 NO_2^+ 对苯环邻位的接近受到烷基的妨碍，随烷基体积的增大硝化速率减小，故邻/对比按上述顺序递降。这种现象称为空间阻碍。

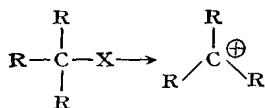
又如，在非水溶剂中，胺与质子酸作用时，胺的碱性次序与根据烷基的诱导效应所预期的相同：



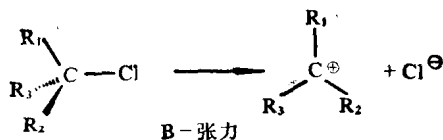
但若与体积大的路易斯 (Lewis) 酸作用时，如 R_3B ，则由于空间排斥作用而使上列顺序完全颠倒过来。这种涉及各带三个大基团的两个原子形成共价所引起的面对面张力，称为F-张力 (Face或Frontal strain)：



并非所有的空间效应都是减小反应速率的。如果反应物转变为生成物时，所经过的过渡态中空间拥挤的程度降低时，则会提高反应速率。例如，卤代烷溶剂解历程的速率慢步骤是正碳离子的形成：



由于 sp^3 杂化变为 sp^2 杂化，即键角由 $109^\circ 28'$ 变为 120° 。叔卤代烷分子中三个烷基的拥挤程度大于它转变成正碳离子过渡态的拥挤程度，故其溶剂解速率必然是拥挤程度大者比小者速率大。



	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}$	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CCl}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CCl}$
相对速率:	1.00	1.67	2.67	3.00

这种由于四面体反应物分子中庞大基团之间的拥挤所形成的张力，称为B-张力 (Back strain)。B-张力越大，形成正碳离子时解除的张力就越大，故反应活性也越大。

小环分子中有较大的张力，称为I-张力 (Internal strain)。因其对反应活性的影响是由键角决定的，故又名角张力。例如，1-甲基氯代环丙烷的溶剂解速率小于相应的开链化合物，其缺乏反应活性的部分原因大概是由于I-张力引起的。在环丙烷衍生物中的键角为 60° ，