



# 专升本

教育部师范教育司组织编写  
中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材

# 高等有机化学

主 编 傅相锴

副主编 刘 群 周立人

43



高等教育出版社

教育部师范教育司组织编写  
中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材

# 高等有机化学

主 编 傅相锴  
副主编 刘 群 周立人

高等教育出版社

## 内容简介

本书是教育部师范教育司组织编写的中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材,全书共14章。第一章至第三章内容为有机化学结构理论,讨论了电子效应、空间效应、立体化学和酸碱理论。第四章论述了有机反应机理、测定方法和活泼中间体。第五章至第九章为极性反应方面的内容。分别讨论了脂肪族取代反应、芳香族取代反应、碳-碳重键的加成反应、碳-杂重键的亲核加成反应和消除反应。第十章至第十三章讲述了自由基反应、氧化还原反应、分子重排反应和周环反应。第十四章讨论有机反应定量和半定量理论。书末附有习题参考答案及提示。

本书可作为化学专业(专科起点)进修本科的高等有机化学课程的教材,也可供理工科化学化工高年级学生、研究生参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学/傅相锺主编. —北京:高等教育出版社,2003.6

中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材

ISBN 7-04-011429-1

I. 高... II. 傅... III. 有机化学-高等教育: 师范教育-教材 IV. 062

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第085588号

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市东城区沙滩后街55号  
邮政编码 100009  
传 真 010-64014048

经 销 新华书店北京发行所  
印 刷 北京奥隆印刷厂

开 本 787×1092 1/16  
印 张 22.5  
字 数 540 000

书 热线 010-64054588  
免费咨询 800-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>

版 次 2003年4月第1版  
印 次 2003年4月第1次印刷  
定 价 28.10元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

# 前 言

高等有机化学是大学基础课有机化学的后续课程,基础有机化学主要介绍有机化学的基本理论、基本概念和有机化合物官能团转化的基本反应。高等有机化学则对有机化合物的结构、有机反应机理进行了较为系统详尽的讨论。本书共分 14 章,第一至第三章属于有机化学结构理论部分,讨论了电子效应、空间效应、立体化学和酸碱理论,为了减少章节,芳香性的讨论合并第六章。第四章讨论有机反应机理、测定方法和活泼中间体。第五至第九章属于极性反应部分,分别讨论脂肪族取代反应、芳香取代反应、碳-碳重键的加成反应、碳-杂重键的亲核加成反应和消除反应。第十章至第十三章讨论自由基反应、氧化还原反应、分子重排反应和周环反应。第十四章讨论有机反应定量和半定量理论。本书在编写时,尽可能注意了以下两点:

1. 高等有机化学教材应适当体现有机化学领域的前沿性、新颖性,在涉及的章节尽可能介绍近年来有机化学研究的新成果、新进展,如立体电子效应、超强酸和超强碱、非经典离子、 $S_N2'$  反应、 $S_Ni$  反应、脂肪族亲电取代反应、分子力学、微扰分子轨道理论等,但限于篇幅,只能在确保基本内容的基础上适当地提及。

2. 每章都附有一定数量的习题,书末附有习题提示或参考答案,供读者对所学内容进行复习、总结。但有的章节习题仍显偏少,教师可以适当另选补充习题。

高等有机化学已有较多的中文版本,1979 年高振衡先生编著的《物理有机化学》是文化大革命后出版的较有影响的教材。陶慎熹、赵景旻 1981 年翻译出版了 J 马奇的 1977 年英文第二版《高等有机化学 反应、机理和结构》,该书现已出版第四版英文版。20 世纪 80 年代又陆续出版了夏炽中和王积涛翻译的 F A 凯里和 R J 森德伯格第一版英文版《高等有机化学》A、B 卷,该书现已出版第三版英文版。其间国内又出版了俞凌舫编写的《基础理论有机化学》第一、二版,恽魁宏编写的和何久龄编写的《高等有机化学》等。本书编写中在借鉴它们的部分经典内容的同时,尽可能体现本书的特色。

本书是教育部师范教育司组织编写的中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材,经教育部师范教育司和高等教育出版社面向全国高校招标确定主编和副主编。1999 年 12 月在武汉湖北教育学院由高等教育出版社组织主编和副主编讨论了编写原则、编写内容、章节和篇幅,并进行了分工。2000 年 9 月完成了第一稿,经初审提出了修改意见。2001 年 12 月完成了第二稿,第二稿根据国内外发展增减了部分内容,按高等教育出版社的意见,扩大了本书的读者对象。带星号的部分超出专升本范围,不作要求。可供理工科化学化工专业高年级学生、研究生及科技工作者参考。

本书主编是西南师范大学傅相锴教授,副主编是东北师范大学刘群教授和湖北教育学院周立人副教授。第一、三、四、五、十三、十四章由傅相锴负责编写,第二、九、十、十一、十二章由刘群负责编写,第六、七、八章由周立人负责编写,全书由傅相锴统稿。除了三位主编以外,参加编写工作的还有:西南师范大学马学兵博士副教授(第四章)、李龙芹讲师(第一章)、陈静蓉讲师(第五章),东北师范大学赵保中博士副教授(第十一章),鞍山师范学院林春副教授(第九、十、十二章),

湖北教育学院郑平讲师(第八章)。

本书的编写和出版得到了教育部师范教育司和高等教育出版社的关心和支持,初稿经天津大学高鸿宾教授审阅指正。高等教育出版社的编辑为本书的出版倾注了大量热情。编者在此表示衷心的感谢。有机化学知识内容浩瀚丰富、新内容新知识层出不穷、发展迅速。由于参编人数较多,虽经主编统稿,仍不免深浅不当、简繁不一,前后风格会有差异。由于编者水平有限,未能全面详尽地查考文献内容,在选材和编排方面定然存在不少选排不当、偏简或过繁、叙述不清、解释不贴切甚至偏颇、错误之处,诚恳企盼广大读者不吝赐教提出宝贵意见,以利改进提高。

编 者

2002年5月



## 郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话:(010)84043279 13801081108

传 真:(010)64033424

E-mail:dd@hep.com.cn

地 址:北京市东城区沙滩后街55号

邮 编:100009

|      |     |
|------|-----|
| 责任编辑 | 秦凤英 |
| 封面设计 | 张楠  |
| 责任绘图 | 尹文君 |
| 版式设计 | 史新薇 |
| 责任校对 | 王效珍 |
| 责任印制 | 张小强 |

# 目 录

|                         |    |                            |    |
|-------------------------|----|----------------------------|----|
| 第一章 电子效应和空间效应 .....     | 1  | 第二章 立体化学 .....             | 22 |
| § 1.1 诱导效应 .....        | 1  | § 2.1 含有刚性结构化合物的构型异构 ..... | 22 |
| 一、共价键的极性与静态诱导效应 .....   | 1  | 一、双键化合物的构型异构——顺反异构 .....   | 22 |
| 二、静态诱导效应的强度及其比较 .....   | 2  | 二、脂环化合物的顺反异构 .....         | 23 |
| 1. 根据酸碱的强度比较 .....      | 3  | § 2.2 对映异构 .....           | 24 |
| 2. 根据偶极矩比较 .....        | 3  | 一、含有一个手性中心的化合物 .....       | 24 |
| 3. 由核磁共振化学位移比较 .....    | 4  | 二、含有多个手性中心的化合物 .....       | 25 |
| 4. 根据诱导效应指数比较 .....     | 4  | 三、非对映异构关系 .....            | 26 |
| 三、关于烷基的诱导效应问题 .....     | 4  | 四、含有手性中心的环状化合物 .....       | 26 |
| 四、动态诱导效应 .....          | 5  | 五、外消旋体的拆分 .....            | 27 |
| 五、诱导效应对反应活性的影响 .....    | 6  | * 六、前手性碳原子和前手性分子 .....     | 28 |
| 1. 对反应方向的影响 .....       | 7  | § 2.3 构象与构象分析 .....        | 28 |
| 2. 对反应机理的影响 .....       | 7  | 一、开链饱和体系的构象 .....          | 29 |
| 3. 对反应速率的影响 .....       | 7  | 1. 乙烷的构象 .....             | 29 |
| 4. 对化学平衡的影响 .....       | 7  | 2. 正丁烷的构象 .....            | 29 |
| § 1.2 共轭效应 .....        | 8  | 3. 其他开链体系的构象 .....         | 30 |
| 一、电子离域与共轭效应 .....       | 8  | 二、环己烷及其衍生物的构象 .....        | 32 |
| 二、静态共轭效应 .....          | 9  | 1. 环己烷的构象 .....            | 32 |
| 1. 共轭效应的表现 .....        | 9  | 2. 一取代环己烷衍生物的构象 .....      | 32 |
| 2. 共轭效应与诱导效应的区别 .....   | 9  | 3. 二取代环己烷的构象 .....         | 34 |
| 3. 共轭效应的相对强度 .....      | 9  | 4. 其他碳环的构象 .....           | 35 |
| 三、动态共轭效应 .....          | 10 | 5. 稠合脂环化合物的构象 .....        | 37 |
| 四、共轭体系 .....            | 12 | 6. 杂环化合物的构象 .....          | 37 |
| 1. $\pi-\pi$ 共轭体系 ..... | 12 | § 2.4 反应过程中的立体化学简介 .....   | 40 |
| 2. $p-\pi$ 共轭体系 .....   | 12 | 一、区域选择反应和区域专一反应 .....      | 40 |
| 五、共轭效应与反应性 .....        | 12 | 二、立体选择反应和立体专一反应 .....      | 41 |
| 1. 对化合物酸碱性的影响 .....     | 13 | 主要参考文献 .....               | 42 |
| 2. 对反应方向和反应产物的影响 .....  | 13 | 习题 .....                   | 42 |
| 3. 对反应机理的影响 .....       | 13 | 第三章 酸碱理论 .....             | 44 |
| 4. 对反应速率的影响 .....       | 13 | § 3.1 酸碱概念 .....           | 44 |
| § 1.3 超共轭效应 .....       | 14 | 一、酸碱的质子理论 .....            | 44 |
| § 1.4 场效应和空间效应 .....    | 16 | 二、酸碱的强度及测定 .....           | 45 |
| 一、场效应 .....             | 16 | 三、酸碱的电子理论 .....            | 49 |
| 二、空间效应 .....            | 16 | § 3.2 结构和介质对酸碱强度的影响 .....  | 50 |
| * § 1.5 立体电子效应 .....    | 19 | 一、分子中主要原子在周期表中的位置 .....    | 50 |
| 习题 .....                | 20 | 二、诱导效应和场效应 .....           | 51 |

|                             |    |   |     |
|-----------------------------|----|---|-----|
| 三、共轭效应 .....                | 51 | 3. 碳正离子的反应 .....                                    | 77  |
| 四、空间效应 .....                | 53 | * 4. 非经典离子 .....                                    | 77  |
| 五、氢键的影响 .....               | 53 | 二、碳负离子 .....  | 79  |
| 六、溶剂对酸碱强度的影响 .....          | 53 | 1. 碳负离子的构型与稳定性 .....                                | 79  |
| § 3.3 硬软酸碱原理(HSAB 原理) ..... | 54 | 2. 碳负离子的形成 .....                                    | 81  |
| 一、硬软酸碱的分类 .....             | 54 | 3. 碳负离子的反应 .....                                    | 81  |
| 二、硬软酸碱原理 .....              | 56 | 三、内盐 .....  | 82  |
| 三、硬软酸碱原理在有机化学中的应用 .....     | 57 | 四、自由基 .....   | 82  |
| 1. 有机化合物的稳定性 .....          | 57 | 1. 自由基的生成 .....                                     | 83  |
| 2. 亲核活性 .....               | 58 | 2. 自由基的结构 .....                                     | 83  |
| 3. 羧酸的 O-烷基酯化 .....         | 60 | 3. 自由基的稳定性 .....                                    | 83  |
| 4. 两可亲核试剂和两可亲电试剂 .....      | 60 | 五、碳烯 .....  | 83  |
| 5. 氧化反应 .....               | 61 | 1. 碳烯的结构 .....                                      | 83  |
| § 3.4 酸碱催化 .....            | 61 | 2. 碳烯的形成 .....                                      | 84  |
| 一、一般酸碱催化和特殊酸碱催化 .....       | 61 | 3. 碳烯的反应 .....                                      | 85  |
| 二、Brønsted 催化定律 .....       | 62 | 六、氮烯 .....  | 87  |
| * § 3.5 超强酸和超强碱 .....       | 62 | 1. 氮烯的生成 .....                                      | 87  |
| 一、常见的超强酸体系 .....            | 63 | 2. 氮烯的反应 .....                                      | 88  |
| 二、超强酸体系中的反应 .....           | 63 | 七、芳炔 .....  | 89  |
| 1. 碳正离子和其他阳离子 .....         | 63 | 1. 结构 .....   | 89  |
| 2. 超强酸和石油化工 .....           | 64 | 2. 芳炔的生成 .....                                      | 89  |
| 3. 超强酸催化的有机反应 .....         | 64 | 3. 芳炔的反应 .....                                      | 90  |
| 三、超强碱 .....                 | 64 | § 4.5 有机反应机理的测定方法 .....                             | 91  |
| 习题 .....                    | 65 | 一、产物的鉴定 .....                                       | 92  |
| <b>第四章 有机反应机理、测定方法和活泼</b>   |    | 二、中间体存在的确定 .....                                    | 92  |
| <b>中间体</b> .....            | 67 | 三、同位素标记 .....                                       | 92  |
| § 4.1 有机反应分类 .....          | 67 | 四、立体化学的研究 .....                                     | 92  |
| 一、自由基反应 .....               | 68 | 五、动力学研究 .....                                       | 92  |
| 二、离子反应 .....                | 68 | 习题 .....  | 93  |
| 三、分子反应 .....                | 68 | <b>第五章 脂肪族取代反应</b> .....                            | 96  |
| § 4.2 有机反应中的试剂分类 .....      | 68 | § 5.1 亲核取代反应历程 .....                                | 96  |
| § 4.3 反应速率理论 .....          | 69 | 一、脂肪族亲核取代反应类型 .....                                 | 96  |
| 一、反应的能学原理 .....             | 69 | 二、单分子亲核取代反应(S <sub>N</sub> 1)历程 .....               | 97  |
| 二、化学反应动力学 .....             | 70 | 三、双分子亲核取代反应(S <sub>N</sub> 2)历程 .....               | 98  |
| 三、过渡状态理论 .....              | 72 | 四、离子对历程 .....                                       | 99  |
| 四、Hammond 假设 .....          | 73 | * 五、S <sub>N</sub> 2' 反应 .....                      | 100 |
| 五、同位素效应 .....               | 73 | * 六、分子内的亲核取代反应(S <sub>N</sub> i)历程 .....            | 100 |
| § 4.4 有机反应中的活泼中间体 .....     | 74 | § 5.2 亲核取代反应的立体化学 .....                             | 101 |
| 一、碳正离子 .....                | 74 | 一、S <sub>N</sub> 1 反应 .....                         | 101 |
| 1. 碳正离子的结构与稳定性 .....        | 74 | 二、S <sub>N</sub> 2 反应 .....                         | 102 |
| 2. 碳正离子的形成 .....            | 76 | * 三、S <sub>N</sub> 2' 反应和 S <sub>N</sub> i 反应 ..... | 102 |



|                          |            |                               |            |
|--------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| § 5.3 亲核取代反应的影响因素 .....  | 102        | 1. 多苯稠环体系 .....               | 130        |
| 一、反应物烃基的结构 .....         | 102        | 2. 萘(azulene) .....           | 130        |
| 1. 电子效应 .....            | 103        | 五、杂环 $\pi$ 体系的芳香性 .....       | 130        |
| 2. 空间效应 .....            | 104        | 六、同芳香性 .....                  | 131        |
| 二、亲核试剂 .....             | 105        | § 6.2 芳香亲电取代反应 .....          | 131        |
| 三、离去基团 .....             | 108        | 一、反应历程 .....                  | 131        |
| 四、溶剂的性质 .....            | 109        | 二、亲电体的活性 .....                | 133        |
| § 5.4 邻基参与 .....         | 111        | 三、定位效应和反应活性 .....             | 134        |
| 一、 $n$ 参与 .....          | 112        | 1. 邻对位定位基和间位定位基 .....         | 134        |
| 二、 $\pi$ 参与 .....        | 113        | 2. 定位规则的解释 .....              | 135        |
| 1. C=C 双键参与作用 .....      | 113        | 3. 一个以上取代基的定位效应 .....         | 136        |
| 2. 环丙基的参与作用 .....        | 114        | 4. 分速率因子 .....                | 137        |
| 3. 芳基参与作用 .....          | 115        | 5. 影响邻、对位产物比的因素 .....         | 138        |
| § 5.5 亲核取代反应实例 .....     | 115        | 四、早期和晚期过渡态 .....              | 139        |
| 一、醇及相关的含氧化合物 .....       | 116        | 五、芳香亲电取代反应实例 .....            | 141        |
| 二、硫醇和有关 C-S 键化合物 .....   | 116        | 1. 氢交换 .....                  | 141        |
| 三、卤代烷和 C-X 键化合物 .....    | 117        | 2. 硝化 .....                   | 141        |
| 四、胺及相关的 C-N 键化合物 .....   | 117        | 3. 卤化 .....                   | 141        |
| 五、C-H 键的形成 .....         | 118        | 4. 磺化 .....                   | 142        |
| 六、C-C 键的形成 .....         | 118        | 5. Friedel-Crafts 烷基化反应 ..... | 143        |
| * § 5.6 亲电取代反应 .....     | 118        | 6. Friedel-Crafts 酰基化反应 ..... | 144        |
| 一、亲电取代反应历程 .....         | 118        | § 6.3 芳香亲核取代反应 .....          | 147        |
| 二、影响亲电取代反应历程的因素 .....    | 119        | 一、反应历程 .....                  | 147        |
| 1. 反应物结构 .....           | 119        | 1. 中间体络合物历程 .....             | 147        |
| 2. 离去基团 .....            | 119        | 2. 重氮盐 $S_N1$ 历程 .....        | 148        |
| 3. 溶剂效应 .....            | 120        | 3. 苯炔历程 .....                 | 148        |
| 三、亲电取代反应实例 .....         | 120        | 二、反应活性 .....                  | 149        |
| 1. 氢交换反应 .....           | 120        | 1. 反应物结构的影响 .....             | 149        |
| 2. 双键的迁移 .....           | 120        | 2. 离去基团的影响 .....              | 150        |
| 3. 含碳离去基团的反应 .....       | 120        | 3. 进攻亲核试剂的影响 .....            | 151        |
| 习题 .....                 | 121        | 习题 .....                      | 151        |
| <b>第六章 芳香性和芳香化合物的取代</b>  |            | <b>第七章 碳-碳重键的加成反应 .....</b>   | <b>154</b> |
| <b>反应 .....</b>          | <b>125</b> | § 7.1 亲电加成反应 .....            | 154        |
| § 6.1 芳香性 .....          | 125        | 一、反应历程 .....                  | 154        |
| 一、芳香化合物的特点 .....         | 125        | 1. 双分子亲电加成反应 $Ad_E2$ .....    | 154        |
| 二、Hückel $4n+2$ 规则 ..... | 126        | 2. 三分子亲电加成反应 $Ad_E3$ .....    | 156        |
| 三、单环 $\pi$ 体系及轮烯 .....   | 126        | 二、亲电加成反应的立体化学 .....           | 157        |
| 1. 小环芳香结构 .....          | 126        | 1. 反应机理和立体化学 .....            | 158        |
| 2. 中环芳香结构 .....          | 128        | 2. 影响亲电加成反应立体化学的因素 .....      | 160        |
| 3. 大环芳香结构 .....          | 129        | 三、取代基的性质对烯烃加成反应的影响 .....      | 160        |
| 四、多环芳香结构 .....           | 130        |                               |            |

|                                      |     |                            |     |
|--------------------------------------|-----|----------------------------|-----|
| 1. 加成反应的方向 .....                     | 160 | 三、应用 .....                 | 194 |
| 2. 烯烃的反应活性 .....                     | 161 | § 8.4 碳-氮重键的亲核加成 .....     | 195 |
| 四、共轭烯烃的加成反应 .....                    | 162 | 一、亚胺的亲核加成 .....            | 195 |
| § 7.2 亲电加成反应的实例 .....                | 163 | 二、腈的亲核加成 .....             | 195 |
| 一、烯烃与卤化氢的加成反应 .....                  | 163 | 1. 腈的水解 .....              | 195 |
| 二、烯烃与卤素的加成反应 .....                   | 163 | 2. Thorpe 反应 .....         | 196 |
| 三、加次氯酸 .....                         | 164 | 主要参考文献 .....               | 197 |
| 四、酸催化水合 .....                        | 164 | 习题 .....                   | 197 |
| 五、加碳正离子 .....                        | 165 | <b>第九章 消除反应</b> .....      | 200 |
| 六、硼氢化反应 .....                        | 166 | § 9.1 消除反应的历程 .....        | 200 |
| 七、汞氧化反应 .....                        | 166 | 一、双分子消除(E2)反应历程 .....      | 200 |
| § 7.3 亲核加成反应 .....                   | 167 | 二、单分子消除(E1)反应历程 .....      | 201 |
| 一、烯烃的亲核加成 .....                      | 167 | 三、共轭碱单分子消除(E1cb)反应历程 ..... | 202 |
| 二、炔烃的亲核加成 .....                      | 168 | § 9.2 消除反应的取向 .....        | 203 |
| 习题 .....                             | 169 | 一、消除反应的一般规则 .....          | 203 |
| <b>第八章 碳-杂重键的亲核加成</b> .....          | 171 | 1. Saytzeff 规则 .....       | 203 |
| § 8.1 醛、酮的亲核加成反应 .....               | 171 | 2. Hofmann 规则 .....        | 203 |
| 一、反应历程 .....                         | 171 | 二、反应历程与消除反应的取向 .....       | 204 |
| 二、醛、酮的反应活性 .....                     | 172 | § 9.3 影响消除反应的因素及消除反应与      |     |
| 1. 影响醛、酮活性的空间因素 .....                | 172 | 取代反应的竞争 .....              | 206 |
| 2. 影响醛、酮活性的电子效应 .....                | 173 | 一、反应物的结构 .....             | 206 |
| 三、醛、酮亲核加成反应的立体化学 .....               | 173 | 二、碱的影响 .....               | 207 |
| 四、醛、酮的亲核加成反应举例 .....                 | 175 | 三、离去基团的影响 .....            | 208 |
| 1. 与杂原子亲核试剂的加成反应 .....               | 175 | 四、溶剂的影响 .....              | 208 |
| 2. 与碳原子亲核试剂的加成-消除                    |     | 五、温度的影响 .....              | 209 |
| 反应 .....                             | 176 | § 9.4 消除反应的立体化学 .....      | 209 |
| 3. 与氮亲核试剂的加成-消除反应 .....              | 184 | 一、E2 反应的立体化学 .....         | 209 |
| § 8.2 羧酸及其衍生物与亲核试剂的加成 .....          | 184 | 二、E1 反应的立体化学 .....         | 212 |
| 一、反应历程 .....                         | 184 | 三、E1cb 历程中的立体化学 .....      | 212 |
| 二、结构与活性 .....                        | 185 | § 9.5 热消除反应 .....          | 213 |
| 三、反应举例 .....                         | 185 | 一、热消除反应的历程 .....           | 213 |
| 1. 酯化与水解 .....                       | 185 | 1. 环状过渡态历程 .....           | 213 |
| 2. 酯化和合成酰胺的反应 .....                  | 188 | 2. 自由基历程 .....             | 214 |
| 3. 酯交换反应 .....                       | 190 | 二、热消除反应的取向 .....           | 214 |
| 4. 酯缩合及其有关反应 .....                   | 190 | 三、热消除反应举例 .....            | 215 |
| § 8.3 $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的亲核加成 |     | 1. 羧酸酯的热消除反应 .....         | 215 |
| .....                                | 192 | 2. Cope 消除反应 .....         | 215 |
| 一、反应历程 .....                         | 192 | 3. Chugaev 反应 .....        | 216 |
| 二、影响加成方式的因素 .....                    | 193 | 习题 .....                   | 217 |
| 1. 反应物 .....                         | 193 | <b>第十章 自由基反应</b> .....     | 218 |
| 2. 亲核试剂 .....                        | 193 | § 10.1 自由基的产生和活性 .....     | 218 |
| 3. 温度 .....                          | 194 |                            |     |

|                          |     |                               |     |
|--------------------------|-----|-------------------------------|-----|
| 一、热均裂反应 .....            | 218 | 1. 多相催化氢化 .....               | 246 |
| 二、光解反应 .....             | 219 | 2. 均相催化氢化 .....               | 247 |
| 三、单电子氧化还原反应 .....        | 219 | 二、用氢负离子还原 .....               | 248 |
| § 10.2 自由基取代反应 .....     | 220 | 三、用活泼金属还原 .....               | 251 |
| 一、饱和碳原子上的自由基取代反应 .....   | 220 | 1. 羰基的还原反应 .....              | 251 |
| 1. 反应历程 .....            | 220 | 2. 酯的还原反应 .....               | 252 |
| 2. 影响取代反应活性的因素 .....     | 220 | 3. 羰基还原为亚甲基的反应 .....          | 253 |
| 3. 邻近基团参与 .....          | 222 | 4. Birch 还原 .....             | 253 |
| 4. 反应举例 .....            | 223 | 5. 其他的还原反应 .....              | 254 |
| 二、芳环上的自由基取代反应 .....      | 225 | 习题 .....                      | 254 |
| 1. 反应历程 .....            | 225 | <b>第十二章 分子重排反应</b> .....      | 256 |
| 2. 芳基化反应 .....           | 225 | § 12.1 重排反应的分类 .....          | 256 |
| 3. 烷基化反应 .....           | 226 | 一、分子内重排和分子间重排 .....           | 256 |
| § 10.3 自由基加成反应 .....     | 226 | 二、按反应历程分类 .....               | 256 |
| 一、反应历程 .....             | 226 | 三、按不同元素之间的迁移分类 .....          | 257 |
| 二、反应选择性及活性 .....         | 227 | 四、按迁移基团迁移的位置分类 .....          | 257 |
| 三、立体化学 .....             | 228 | 五、按有机化合物的三大类型分类 .....         | 257 |
| 四、反应举例 .....             | 229 | § 12.2 亲核重排 .....             | 257 |
| 1. 加卤素 .....             | 229 | 一、缺电子碳的重排 .....               | 257 |
| 2. 醇、醛和羧酸等对烯烃的加成 .....   | 229 | 1. 邻二叔醇重排 .....               | 257 |
| § 10.4 分子内的自由基反应 .....   | 230 | 2. Wagner - Meerwein 重排 ..... | 261 |
| § 10.5 自由基碎裂反应 .....     | 232 | 3. 二苯基乙二酮重排 .....             | 263 |
| § 10.6 电子转移反应 .....      | 233 | 二、缺电子氮的重排 .....               | 264 |
| 习题 .....                 | 235 | 1. Beckmann 重排 .....          | 264 |
| <b>第十一章 氧化还原反应</b> ..... | 236 | 2. Hofmann 重排 .....           | 265 |
| § 11.1 几种典型反应历程 .....    | 237 | 3. Wolff 重排 .....             | 266 |
| 一、电子直接转移历程 .....         | 237 | 三、缺电子氧的重排 .....               | 266 |
| 二、氢负离子转移历程 .....         | 238 | 1. 氢过氧化物的重排 .....             | 266 |
| 三、氢原子转移历程 .....          | 238 | 2. Baeyer - Villiger 重排 ..... | 267 |
| 四、形成酯中间体历程 .....         | 239 | § 12.3 亲电重排 .....             | 268 |
| 五、置换反应历程 .....           | 239 | 一、Favorskii 重排 .....          | 268 |
| 六、加成 - 消除反应历程 .....      | 239 | 二、Stevens 重排 .....            | 270 |
| § 11.2 氧化反应 .....        | 239 | 三、Wittig 重排 .....             | 271 |
| 一、烃的氧化 .....             | 239 | § 12.4 芳环上的重排反应 .....         | 272 |
| 1. 不饱和烃 .....            | 239 | 一、联苯胺重排 .....                 | 272 |
| 2. 饱和烃 .....             | 242 | 1. 重排反应规律 .....               | 273 |
| 二、醇类的氧化 .....            | 242 | 2. 反应历程 .....                 | 273 |
| 1. 铬酸氧化剂 .....           | 242 | 3. 联苯胺重排反应应用举例 .....          | 274 |
| 2. 其他氧化剂 .....           | 243 | 二、Fries 重排 .....              | 274 |
| 三、醛、酮的氧化 .....           | 244 | 1. 反应历程 .....                 | 274 |
| § 11.3 还原反应 .....        | 246 | 2. 影响反应的因素 .....              | 275 |
| 一、催化氢化 .....             | 246 | 3. 反应实例 .....                 | 275 |

|                                |            |                                 |            |
|--------------------------------|------------|---------------------------------|------------|
| § 12.5 自由基重排 .....             | 276        | 四、周环反应芳香过渡态理论的选择规则 .....        | 304        |
| 习题 .....                       | 278        | 主要参考文献 .....                    | 305        |
| <b>第十三章 周环反应</b> .....         | <b>280</b> | 习题 .....                        | 305        |
| § 13.1 周环反应的特点 .....           | 280        | <b>第十四章 有机化学定量和半定量理论</b> .....  | <b>309</b> |
| 一、基元反应、协同反应和分步反应 .....         | 280        | § 14.1 Hammett 方程和线性自由能关系 ..... | 309        |
| 二、周环反应的特点 .....                | 281        | § 14.2 同系线性规律 .....             | 312        |
| § 13.2 前线轨道理论 .....            | 281        | 一、同系线性规律 .....                  | 312        |
| 一、分子轨道的对称性 .....               | 281        | 二、同系线性规律的主要应用 .....             | 315        |
| 二、前线轨道理论 .....                 | 283        | § 14.3 分子力学 .....               | 316        |
| § 13.3 电环化反应 .....             | 285        | 一、分子力学的基本原理 .....               | 316        |
| 一、含 $4n$ 个 $\pi$ 电子的体系 .....   | 286        | 二、分子力学在有机化学中的应用 .....           | 317        |
| 二、含 $4n+2$ 个 $\pi$ 电子的体系 ..... | 288        | § 14.4 HMO 法基础上的微扰分子轨道 (PMO)    |            |
| § 13.4 环加成反应 .....             | 289        | 理论 .....                        | 317        |
| 一、 $[4+2]$ 环加成 .....           | 290        | 一、交替烃的成对定理 .....                | 317        |
| 1. Diels-Alder 反应的历程 .....     | 290        | 二、NBMO 系数的求算 .....              | 318        |
| 2. $[4+2]$ 环加成的选择规则和前线轨道       |            | 三、分子间的微扰 .....                  | 319        |
| 理论解释 .....                     | 291        | 1. 奇交替烃与奇交替烃结合 .....            | 319        |
| 3. Diels-Alder 反应的方位选择性和次级     |            | 2. 偶交替烃与偶交替烃结合 .....            | 320        |
| 效应 .....                       | 291        | 3. 奇交替烃与偶交替烃结合 .....            | 320        |
| 4. 1,3-偶极环加成 .....             | 292        | 四、芳香性的 PMO 处理 .....             | 321        |
| 二、 $[2+2]$ 环加成 .....           | 292        | 1. 偶交替烃的芳香性 .....               | 321        |
| § 13.5 $\sigma$ -迁移反应 .....    | 293        | 2. 偶非交替烃的芳香性 .....              | 322        |
| 一、氢的 $[1,j]\sigma$ -迁移 .....   | 294        | 五、取代基定位规则的 PMO 法讨论 .....        | 323        |
| 二、碳的 $[1,j]\sigma$ -迁移 .....   | 296        | 六、烃类的质子化及芳香亲电取代反应 .....         | 324        |
| 三、碳的 $[3,3']\sigma$ -迁移 .....  | 297        | 七、PMO 法的其他应用 .....              | 325        |
| 1. Cope 重排 .....               | 297        | 1. 含氮化合物的碱性 .....               | 326        |
| 2. Claisen 重排 .....            | 298        | 2. 苯基取代乙烷的解离和苯基取代甲烷             |            |
| * § 13.6 分子轨道对称守恒原理 .....      | 299        | 的酸性 .....                       | 327        |
| * § 13.7 芳香过渡态理论简介 .....       | 300        | 3. 卤代烷的溶剂分解 .....               | 328        |
| 一、芳香性和芳香过渡态 .....              | 301        | 4. $S_N1$ 与 $S_N2$ 机理 .....     | 328        |
| 二、Hückel 型和 Möbius 型芳香体系 ..... | 301        | 5. 协同加成和分步加成 .....              | 329        |
| 三、周环反应过渡态的轨道拓扑学结构 .....        | 301        | 主要参考文献 .....                    | 330        |
| 1. 电环化反应的过渡态 .....             | 302        | 习题 .....                        | 330        |
| 2. 环加成反应的过渡态 .....             | 302        | <b>习题参考答案及提示</b> .....          | <b>332</b> |
| 3. $\sigma$ -迁移反应的过渡态 .....    | 303        |                                 |            |

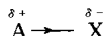
# 第一章 电子效应和空间效应

有机化合物的反应归根结底是旧键的断裂和新键的形成,这直接或间接与共价键的极性,即共价键上电子云的分布有关。而取代基的性质对一个化合物分子中共价键的极性产生很大的影响,从而影响整个分子的化学和物理性质。因取代基不同而对分子性质产生的影响称为取代基效应。归纳起来,取代基效应可以分为两大类。一类是电子效应,包括场效应和诱导效应、共轭效应。电子效应是通过键的极性传递所表现的分子中原子或基团间的相互影响,取代基通过影响分子中电子云的分布而起作用。另一类是空间效应,是由于取代基的大小和形状引起分子中特殊的张力或阻力的一种效应,空间效应也对化合物分子的反应性产生一定影响。本章主要讨论诱导效应和共轭效应。

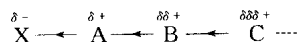
## § 1.1 诱导效应

### 一、共价键的极性与静态诱导效应

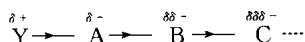
共价键虽然是由电子对共用所构成,但并不一定是平均共用的,也就是说,在成键原子间电子云并非完全对称分布,而是偏向电负性较大的原子一边,这样形成的共价键就具有了极性(polarity),称为极性共价键或极性键。例如电负性较大的原子或原子团 X 能使 X—A 键中电子云较多地集中在它附近,使 X—A 键具有极性。物理性质上,双原子分子 X—A 的偶极矩便是其例。



在多原子分子中,共价键的极性,不仅存在于相连两原子之间,而且影响到分子中不直接相连的部分,这种极性影响可以沿着分子键进行传递。X 使相邻原子 A 产生部分正电荷,随后此电荷又使下一个键 A—B 发生极化,并依次传递,使这些键上的电子云或多或少地向 X 原子或基团转移,与之相连的原子 A, B, C... 等比原先要呈现较多的正电荷。



若 Y 的电负性比 A 小, Y 的存在使 A, B, C 上的电子云密度增高,呈现较多负电荷。



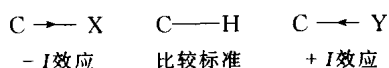
这种由于原子或基团电负性的影响沿着分子中的键传导,引起分子中电子云按一定方向转移或键的极性通过键链依次诱导传递的效应称为诱导效应(inductive effects)或 I 效应。这种效应如果存在于未发生反应的分子中就称为静态诱导效应,用  $I_s$  表示,其中 s 为 static(静态)一词的缩写。

诱导效应的传导是以静电诱导的方式沿着单键或重键传导的,只涉及电子云密度分布的改变,引起键的极性改变,一般不引起整个分子的电荷转移、价态的变化。这种影响沿分子链迅速减弱,实际上,经过三个原子之后,诱导效应已很微弱,超过五个原子便没有了。以 $\alpha, \beta, \gamma$ -氯代丁酸和丁酸为例,由于氯原子的电负性较大,诱导效应使羧基更易解离,相应的氯代丁酸的解离常数增大:

|                | $K_a \times 10^4$ |               | $K_a \times 10^4$ |
|----------------|-------------------|---------------|-------------------|
| $\alpha$ -氯代丁酸 | 14.0              | $\beta$ -氯代丁酸 | 0.89              |
| $\gamma$ -氯代丁酸 | 0.26              | 丁酸            | 0.155             |

上述数据表明氯原子距羧基越远,诱导效应作用越弱。氯原子的诱导效应大致按公比 1/3 的等比级数急速减小,若以 $\alpha$ 碳的诱导效应为 1,则 $\beta$ 碳为 1/3, $\gamma$ 碳为 1/9, $\delta$ 碳为 1/27...等。

诱导效应的方向以氢原子作为标准,当原子或基团的供电子的能力大于氢原子(或吸电子能力小于氢原子),则其诱导效应表现在其本身带有微量正电荷( $\delta+$ ),由其所引起的诱导效应称为供电诱导效应或斥电诱导效应,也称正诱导效应,用 $+I$ 表示。当原子或基团吸引电子的能力大于氢原子,则其诱导效应表现在其本身带有微量负电荷( $\delta-$ ),由其所引起的诱导效应称为吸电诱导效应或叫亲电诱导效应,也称为负诱导效应,用 $-I$ 表示。

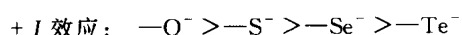
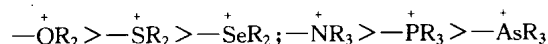
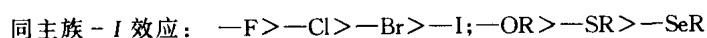
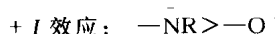
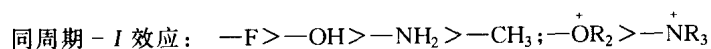


诱导效应具有加和性,一个典型例子是 $\alpha$ -氯代乙酸的酸性。氯原子取代越多,酸性越强。

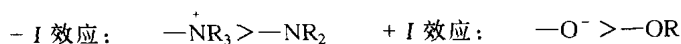
|               | $\text{CH}_3\text{COOH}$ | $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ | $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ | $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ |
|---------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| $\text{p}K_a$ | 4.75                     | 2.86                       | 1.26                       | 0.64                      |

## 二、静态诱导效应的强度及其比较

诱导效应的强度主要取决于有关原子或基团的电负性,与氢原子相比,电负性越大 $-I$ 效应越强,电负性越小则 $+I$ 效应越强。一般讲,诱导效应的强度次序可以从中心原子在元素周期表中的位置判断。因为元素的电负性在同周期中随族数的增大而递增,在同族中随周期数增大而递减,所以愈是周期表右上角的元素电负性愈大, $-I$ 效应也愈强。

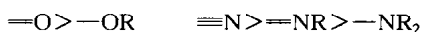


一般地说,中心原子带有正电荷的比不带正电荷的同类基团的吸电诱导效应强,而中心原子带有负电荷的比同类不带负电荷的基团供电诱导效应要强。例如:



如果中心原子相同而不饱和程度不同,通常随着不饱和程度的增大,吸电的诱导效应增强。

例如:



当然这样比较诱导效应强弱是以这些官能团与相同原子相连接为基础的,否则将没有比较的意义。

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. 根据酸碱的强度比较

选取适当的酸或碱,以不同的原子或基团取代其中某一个氢原子,测定取代酸碱的解离常数,可以估算出这些原子或基团的诱导效应次序。例如由各种取代乙酸的解离常数,可以得出下列基团诱导效应的强度次序。

+ I 效应:  $-\text{NO}_2 > -\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 > -\text{CN} > -\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I} > -\text{OH} > -\text{OCH}_3 > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{H} > -\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (-I 效应的方向与此相反)

值得注意的是,这种方法所得的结果只是相对次序的比较,由于影响酸碱强弱的因素很多,诱导效应只是其中之一,而且在不同的酸碱分子中,原子或基团之间的相互影响并不完全一样,所以选取不同的酸碱作比较标准,用不同的溶剂或在不同的条件下测定,都有可能得到不同的结果。

### 2. 根据偶极矩比较

静态诱导效应是一种永久的极性效应,表现在分子的物理性质上会直接影响分子偶极矩的大小。根据同一个烃上用不同的原子或基团取代所得不同化合物的偶极矩,可计算出原子或基团在分子中的诱导效应,从而排出各原子或基团的诱导效应强度次序。过去偶极矩  $\mu$  长期用德拜 D 为单位,现在  $\mu$  的法定单位为  $\text{C}\cdot\text{m}$ (库·米),  $1\text{D} = 3.335\ 64 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ 。

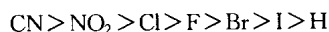
表 1-1 甲烷的一取代物的偶极矩

| 取代基              | $\mu/3.335\ 64 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ (在气态) | 取代基 | $\mu/3.335\ 64 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ (在气态) |
|------------------|---|-----|---|
| -CN              | 3.94  | -Cl | 1.86  |
| -NO <sub>2</sub> | 3.54  | -Br | 1.78  |
| -F               | 1.81  | -I  | 1.64  |

表 1-2 卤代烷的偶极矩

| 化合物                                   | $\mu/3.335\ 64 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ | 化合物   | $\mu/3.335\ 64 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ |
|---------------------------------------|---|---|---|
| CH <sub>3</sub> -Cl                   | 1.83  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Br | 1.97  |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Cl   | 2.00  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -Br               | 1.97  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-Cl | 2.15  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-Br             | 2.12  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Cl  | 2.15  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Br                                | 2.21  |

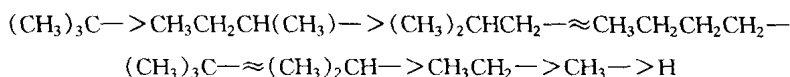
从表 1-1 中的偶极矩数值可以看出这些基团的负诱导效应(-I)的顺序<sup>①</sup>为:



从表 1-2 则可以得出不同烷基的正诱导效应(+I)的顺序。

① 从偶极矩的测定得 Cl 的 -I 大于 F 的 -I,与通常看法相反,目前还缺乏合理的解释。





### 3. 由核磁共振化学位移比较

质子核磁共振峰化学位移  $\delta$  值不同将反映质子周围电子云密度的变化,而电子云密度的变化与取代基的吸电或供电的诱导效应及其强度有关。从表 1-3 不难看出,X 不同时, $\delta$  值不同,质子周围电子云密度愈低, $\delta$  值愈大( $\delta$  移向低场)。由表 1-3 的数据也可列出一个 +I 效应的顺序。

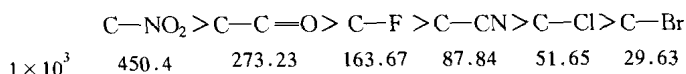
表 1-3 X-CH<sub>3</sub> 中甲基的  $\delta$  值

| X                             | $\delta$ | X                                | $\delta$ |
|-------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| NO <sub>2</sub>               | 4.28     | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 2.20     |
| F                             | 4.26     | I                                | 2.16     |
| OH                            | 3.47     | COCH <sub>3</sub>                | 2.10     |
| Cl                            | 3.05     | COOH                             | 2.07     |
| Br                            | 2.68     | CN                               | 2.00     |
| SH                            | 2.44     | CH <sub>3</sub>                  | 0.90     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 2.30     | H                                | 0.23     |

表 1-3 的数据与表 1-1 偶极矩测定的结果有所不同,如甲基取代氢后  $\delta$  值由 0.23 增大到 0.90, $\delta$  值移向低场,即 -CH<sub>3</sub> 与 -H 相比具有吸电性,而偶极矩测定的结果恰恰相反,-CH<sub>3</sub> 具有供电性。烷基是供电基还是吸电基? 存在着矛盾,有待进一步探讨。

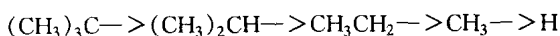
### 4. 根据诱导效应指数比较

我国著名理论有机化学家蒋明谦提出的诱导效应指数,利用元素电负性及原子共价半径,按照诱导效应指数的定义由分子结构推算出来的,在一定的基准原子或键的基础上,任何结构确定的基团的诱导效应是以统一的指数来表示的。例如:

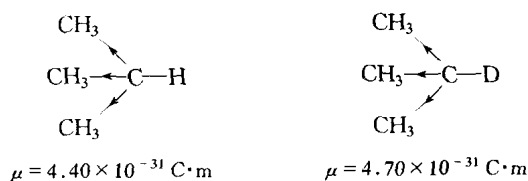


## 三、关于烷基的诱导效应问题

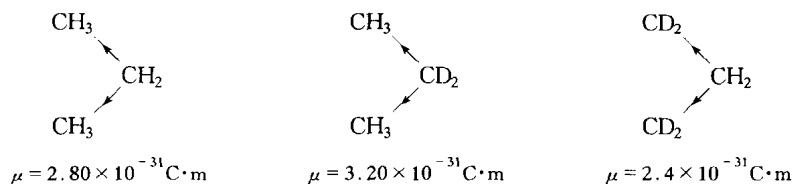
烷基的诱导效应是供电的还是吸电的,从前节中不同方法的测定数据分析确实存在着矛盾。从卤代烷偶极矩和烷基取代乙酸酸性的测定,可得出烷基是供电基的结论。其顺序为:



而从核磁共振谱数据推导烷基却表现吸电性。用微波法测定的偶极矩证明烷基为弱吸电基。例如,微波法测定异丁烷的偶极矩  $\mu = 4.40 \times 10^{-31} \text{ C}\cdot\text{m}$ ,若以氘取代异丁烷次甲基上的氢,偶极矩增大,已知氘比氢供电性略强,由此可推知甲基在这里具有吸电子作用,否则,偶极矩必将因氘也有供电性相互抵消而减小。



再测定下列三种丙烷的偶极矩发现,氘取代亚甲基上的氢偶极矩增大,取代甲基上的氢偶极矩减小,同样表明甲基的吸电性。

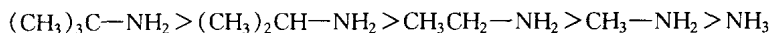


此外, Brauman 等人研究了简单脂肪醇在气相中的相对酸性顺序,发现和溶液中测得的结果相反。



在气相中排除了溶剂等因素的影响,孤立出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,使氢更易以质子失去,且使生成的 RO<sup>-</sup> 更加稳定,故使酸性增强。

用气相离子回旋共振谱测定胺的酸性顺序也发现与醇类似的情况,如下列酸性顺序:



这些都表明,烷基有吸电子诱导效应,且吸电子能力随分支的增加而增加。表 1-4 是一些文献中列出的烷基电负性。

表 1-4 烷基的电负性

| 基 团   | H    | —CH <sub>3</sub> | —CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
|-------|------|------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 基团电负性 | 2.10 | 2.20             | 2.21                             | 2.24                               | 2.26                              |

烷基到底是吸电子或供电子? 这一问题的讨论还在继续。现在一般认为烷基具有双重诱导效应,它可因电负性大于氢而吸电,也可受极化而供电。烷基是吸电基还是供电基取决于它与什么原子或基团相连。如果烷基与电负性较大的原子或基团相连,则烷基表现出通常所认为的供电子 + I 效应;如果烷基与电负性较小的原子或基团相连,则烷基表现出吸电子的 - I 效应。大量实验结果表明,当有重键体系或电负性大于 3 或极化度大于 6 的官能团存在时都可能诱导烷基极化供电,所以烷基在烯、炔、醛酮、羧酸及卤代烃中以供电诱导效应影响反应的进行。当醇作为酸时,烷基表现为吸电效应,当醇、胺作为碱时,烷基表现为供电效应。其次,如前所述,烷基的诱导效应还取决于化合物是处于气相、液相还是溶液中。这些都说明基团的特性与其所处的环境紧密相关。

此外,烷基与苯环或烯基相连表现出供电效应,有人认为是超共轭效应所致,从诱导效应讲,烷基还是吸电子的。因此,对于烷基的诱导效应应该辩证地看待。

#### 四、动态诱导效应

前面讨论的是静态时的情况,即静态诱导效应,是分子本身所固有的性质,是与键的极性即其基态时的永久极性有关的。当某个外来的极性核心接近分子时,能够改变共价键电子云的分布。由于外来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