

## 第一章 有机化学反应概论

有机化学反应与无机化学反应有较大的不同。无机化学反应为离子反应，可以在瞬间完成，而有机化学反应大多为分子反应，需要较长时间才能达到平衡。一个有机化学反应式仅表明了参加反应的原料、反应所需的条件以及反应产物及副产物，但却没有表示该反应微观上是如何进行的，即实际上经历了什么样的过程。原料通过化学反应变成反应产物所经历的全过程称为反应历程（也称反应机理，reaction mechanism）。反应历程描述了试剂的进攻、旧键的断裂及断裂顺序、新键的形成（即原子在反应时的结合）等问题。在化学反应进行时，从分子的碰撞到分子的激烈振动直至发生旧键的断裂及新键的生成所经的时间极其短暂（约在 $10^{-3}\text{s}$ 左右）。要在如此短暂的时间里直接观察原子与分子的运动，目前即使采用最先进的测试手段亦无能为力。因而目前的反应历程都是根据实验结果及所观察到的现象所作的理论推断。迄今为止，尚不能确切地说某反应历程已被完全证实。如果提出的某一反应历程能解释所有事实，而且该历程可预测实验结果，即可说该反应历程成立。如新的实验结果与所提出的反应历程不相符合则需将原有的历程进行修改、补充甚至更新。

有机反应历程是有机化学最重要的研究对象之一，研究有机反应历程对有机化学的发展有极其重要的意义。通过研究反应的历程可以揭示看起来似乎毫无联系的数目庞大的有机化学反应的实质，只要用很少的一些基本原理便可把这些反应联系起来。这样一来，我们便能深入系统地掌握有机化学反应，使学习过程理论化、相关化和简单化。换句话说，我们只要掌握一些典型类别反应的规律即可了解数以百万计的单个有机化学反应。不仅如此，深入研究反应历程，可以帮助我们选择最佳反应条件以提高反应产率，优化反应原料以防止对环境的污染以及设计新产品的合成等等。

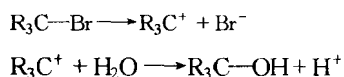
研究及确定一个新的有机反应历程时一般要经过如下步骤：首先要提出一个与已有的实验结果及理论知识相符合的可能的反应历程。其次，设计和进行实验以检验提出的反应历程。如果新的实验结果与提出的历程相符合即可对最初提出的历程加以肯定；如新的实验结果与假设的历程不符则需重新提出历程。

## 1.1 有机化学反应的分类

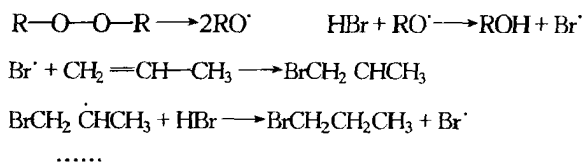
### 1.1.1 按反应历程分类

根据反应中旧键断裂及新键生成的方式可将有机化学反应分为离子反应、自由基反应及分子反应等。

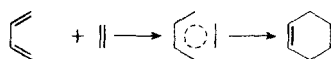
(1) 离子反应：通过共价键的异裂，生成两个离子而进行的反应。如  $S_N1$  反应：



(2) 自由基反应：通过共价键的均裂生成两个带单电子的自由基而进行的反应。如丙烯的反马氏加成：



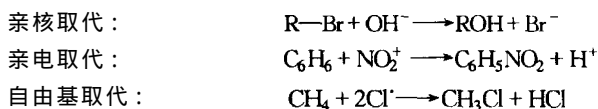
(3) 分子反应：分子反应历程中旧键的断裂与新键的生成同时进行，反应一步完成。如双烯合成：



### 1.1.2 按反应物与产物之间的关系分类

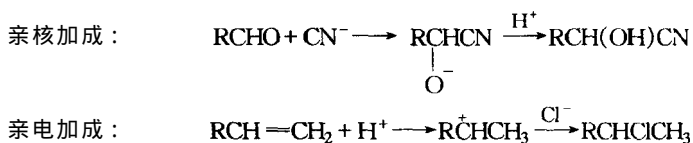
(1) 取代反应：在反应中一个原子或原子团被另一个原子或原子团所取代，反应物不发生饱和度的变化。

根据进攻试剂的类型又可分为亲核取代、亲电取代及自由基取代。



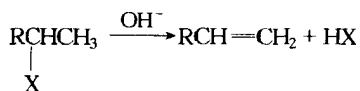
(2) 加成反应 在反应中重键的  $\pi$  键破裂，反应物增加了原子或原子团，反应物的不饱和度减小。

根据进攻试剂的类型又可分为亲核加成、亲电加成及自由基加成。



自由基加成：
$$\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{Br}\cdot \longrightarrow \text{RCH}(\cdot)\text{CH}_2\text{Br}$$

(3)消去反应：在反应时从有机分子中失去两个原子或原子团，分子的不饱和度增加。消去反应根据反应历程还可再分为离子消去、自由基消去及协同消去；也可根据消去基团在分子中的位置分为  $\alpha$ -消去或  $\beta$ -消去。下面所列的反应既是离子消去又是  $\beta$ -消去。



(4)重排反应：在反应中发生了碳骨架的变化，分子的不饱和度不变。重排反应根据反应历程还可再分为离子重排（包括亲核重排、亲电重排）、自由基重排及协同重排。

亲核重排：
$$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH} + \text{HBr} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

(5)氧化-还原反应：大多数有机反应并不直接涉及电子的得失转移，在有机分子中引入氧或去掉氢的反应叫氧化反应；去掉氧或引入氢的反应叫还原反应。

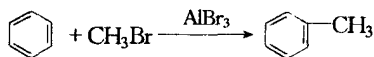
氧化反应：
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$$

还原反应：
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Zn-Hg}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$$

还有许多反应是某些反应类型的结合。

## 1.2 有机化学反应中的试剂

在有机化学反应中，我们常把某一种有机化合物视为反应中心（称底物、反应物或作用物），而把另外的有机化合物或无机化合物视为试剂。如在取代反应中，试剂往往带着被引进的取代基，而底物则在反应后与试剂提供的取代基相结合。



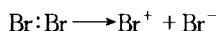
底物    试剂

在有机试剂中，绝大部分是离子试剂，它们都具有偶数电子，如： $\text{H}^+$ 、 $\text{CN}^-$ 。另外一些试剂称为自由基试剂，它们具有奇数电子，如： $\cdot\text{Br}$ 。

离子试剂可分为亲电试剂和亲核试剂两类。在反应中接受底物的电子或与底物共享电子的试剂称为亲电试剂；而供电子给进攻底物中带部分正电荷的原子的试剂称为亲核试剂。

大多数反应试剂是电中性的，通常既具有亲电反应中心又具有亲核反应中心，其中一个反应中心的反应性能往往要大一些，这种较强的反应中心即决定了该试

剂为亲电试剂还是亲核试剂。例如  $\text{Br}_2$ 、 $\text{HBr}$  是典型的亲电试剂， $\text{HCN}$  及  $:\text{NR}_3$  则属于亲核试剂而  $\text{H}_2\text{O}$  的亲核、亲电性能均不是很强。 $\text{Br}_2$  在离子反应中可异裂为正离子和负离子：



其中  $\text{Br}^+$  外层仅有 6 个电子比  $\text{Br}^-$  具有较大的反应性能，所以溴为亲电试剂。

$\text{HBr}$  在离子反应中异裂为  $\text{H}^+$  及  $\text{Br}^-$ ， $\text{H}^+$  比  $\text{Br}^-$  反应活性大得多故  $\text{HBr}$  为亲电试剂。

$\text{HCN}$  在反应中异裂为  $\text{H}^+$  及  $\text{CN}^-$ ，由于  $:\text{CN}^-$  具有未共用电子对，故反应性能比  $\text{H}^+$  强，因而  $\text{HCN}$  为亲核试剂。

而  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  等一些试剂随反应的条件和与它们反应的底物不同既可作亲电试剂也可作亲核试剂。

常见的亲电试剂与亲核试剂如下：

亲电试剂	}	正离子： $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{NO}_2^+$ 、 $\text{ArN}_2^+$ 、 $\text{R}_3\text{C}^+$ 、 $\text{R}_4\text{N}^+$
		正离子型化合物： $\text{CH}_3\text{X}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{RCHO}$ 、 $\text{R}_2\text{CO}$ 、 $\text{RCO}_2\text{R}$ 、 $\text{RCN}$
		酸类： $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$
		氧化剂： $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{HOCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$
亲核试剂	}	负离子： $\text{H}^-$ 、 $\text{HO}^-$ 、 $\text{RO}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{RCOO}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{NH}_2^-$
		负离子型化合物： $\text{RC}\equiv\text{CH}$ 、 $\text{RMgX}$ 、 $\text{RLi}$ 、 $\text{MCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$
		碱类： $\text{NH}_3$ 、 $\text{RNH}_2$ 、 $\text{R}_2\text{NH}$ 、 $\text{R}_3\text{N}$
		还原剂： $\text{Na}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{Sn}^{2+}$

### 1.3 化学反应的热力学和动力学要求

讨论一个化学反应首先要清楚的问题是反应进行的方向和限度，即反应的可能性如何。由于一般反应体系都趋向于最稳定状态，因此如产物比反应起始物稳定，则平衡偏向于产物一边，该反应进行的程度就越大。一个体系的最稳定状态就是能量最低状态，能量用焓 ( $H$ ) 来表示。

从热力学第二定律知道世界上的物质都具有由有序体系变成无序体系的倾向。一个体系的无序程度由熵 ( $S$ ) 来量度，熵值越大表示无序程度越高。

因此一个体系总是趋向于最低的焓值和最高的熵值。通过焓变 ( $\Delta H$ )、熵变 ( $\Delta S$ ) 及吉布斯自由能变 ( $\Delta G$ ) 关系式可计算和预测某反应达到平衡时的方向和程度。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

此外，通过反应自由能变 ( $\Delta G$ ) 可以计算反应的平衡常数：

$$\Delta G = -RT \ln K$$

或

$$\Delta G = -2.303RT \log K$$

从  $\Delta G$  可大概了解平衡常数  $K$  的大小。一个正值的  $\Delta G$  其  $K$  值很小，说明该反应不利于向生成物转变；一个负值的  $\Delta G$  可得到一个较大的  $K$  值，说明反应较利于向生成物转变。为了使平衡有利于生成物一边，必须使  $\Delta G$  为负值 即一个化学反应的自由能变小可推动反应向生成物方向进行。 $\Delta G$  越负，反应的推动力越大，反应进行的程度也越大。

对于放热 ( $\Delta H < 0$ ) 和分子数目增加 ( $\Delta S > 0$ ) 的反应，体系的自由能变  $\Delta G$  一定小于零，在所有温度范围内该反应都能自发进行。对吸热 ( $\Delta H > 0$ ) 和分子数目减少 ( $\Delta S < 0$ ) 的反应，在任何温度下都不能自发进行。对于放热 ( $\Delta H > 0$ ) 反应和分子数目减少 ( $\Delta S < 0$ ) 的反应 只有  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  时才可自发反应，此时较低的温度有利于该反应的进行。对于吸热 ( $\Delta H > 0$ ) 和分子数目增加 ( $\Delta S > 0$ ) 的反应则较高的温度是有利的。

大多数有机化学反应的  $\Delta S$  值较小 可以不加考虑 所以常用  $\Delta H$  来预测反应进行的程度。但某些反应的  $\Delta S$  也不可忽略，如反应物为液体而产物为气体时， $\Delta S$  就较大。许多有机反应只能在高温下进行，由于温度升高， $\Delta S$  比较重要 从而超过了  $\Delta H$  的影响。

化学热力学只能告诉我们发生反应的可能性和倾向，但不能告诉我们反应的具体进程和所需的时间，即负值的  $\Delta G$  只是一个反应自动发生的必要条件而不是充分条件。如烷烃氧化生成  $H_2O$  及  $CO_2$  的反应，虽具有较大的  $\Delta G$  负值 但在常温下烷烃是相当惰性的。

事实上一个反应如果要发生还必须克服能垒。换句话说，如果一个化学反应能自发地发生，它进行得快与慢也是重要的影响因素。这即是动力学所要讨论的问题——反应速度问题。

反应的动力学学说主要有碰撞理论和过渡态理论。碰撞理论认为：分子必须取得一定的能量变成活化分子后才能反应，这个能量的最低限即活化能 ( $E_a$ )， $E_a$  可用阿仑尼乌斯(Arrhenius) 方程表示：

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

式中： $k$  为反应的速度常量， $R$  为气体常量， $T$  为绝对温度， $A$  为碰撞频率和概率因素， $E_a$  为反应分子必须具有的活化能。 $e^{-E_a/RT}$  是碰撞分子中能量大于等于  $E_a$  的分子所占的分数，称为能量因素。

所以，

$$\text{反应速度} = \text{碰撞频率} \times \text{概率因素} \times \text{能量因素}$$

如反应温度为  $100^{\circ}\text{C}$  活化能  $105\text{kJ/mol}$  时,  $10^{15}$  次碰撞中只有一次的能量超过活化能; 而活化能较低只有  $63\text{kJ/mol}$  时,  $10^9$  次碰撞中就有一次超过活化能, 其反应速度比活化能为  $105\text{kJ/mol}$  时快 100 万倍。可见能量因素对反应速度影响极大。

反应温度对反应速度也有较大影响, 室温下活化能为  $150\text{kJ/mol}$  时, 温度每升高  $10^{\circ}\text{C}$  速度可增加一倍。

由此可见, 碰撞理论能较好地说明反应速度与温度间的关系。活化能的概念是了解化学反应活性的关键, 只有能量大于等于  $E_a$  的分子碰撞才是有效的碰撞, 才可能产生反应。但是能量大于活化能的分子发生反应的状态又是怎样的呢? 过渡态理论圆满地回答了这个问题。过渡态理论认为: 化学反应不是只通过分子间简单的碰撞就能完成的, 而是一种包括从反应物到生成物逐渐过渡的、连续的、两步电子变迁的过程。第一步生成过渡态为反应过程中能量最高点, 此步骤速度较慢。过渡态是一种高度不稳定的具有一定几何形状和电荷分布的活化络合物, 它与反应物、生成物或中间体不同, 它是无法分离和用实验观察到的。第二步是由过渡态分解为产物 其分解速度极快 (约  $10^{-13}\text{s}$ )。

过渡态理论认为: 反应过程中总是存在有能垒, 一个单元反应的反应物先要到达能垒的顶峰变成过渡态 (TS) 后才能转化为中间体或产物。图 1-1 及图 1-2 分别为放热及吸热反应进程中体系能量的变化图。

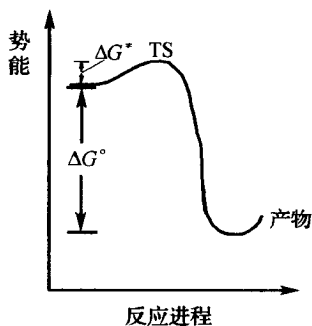


图 1-1 放热反应进程中体系能量变化图

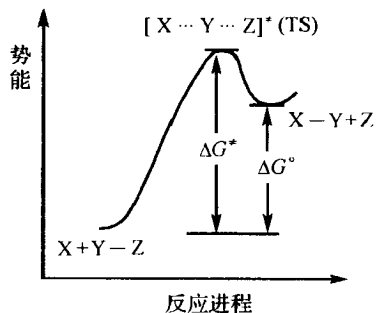


图 1-2 吸热反应进程中体系能量变化图

图 1-1 中曲线表示从反应物到产物的一步放热反应 (其中并无中间体生成), 其自由能变  $\Delta G^{\circ}$  小于零。

图 1-2 中曲线则表示一步吸热反应, 其自由能变大于零, 活化能大于自由能变。

活化自由能  $\Delta G^{\ddagger}$  ( $\ddagger$  表示反应的过渡态) 是反应所必须越过的能垒。当反应

物分子吸收能量互相接近到达能量最高点（即曲线的峰值）时，即为过渡态。

如图 1-2 中所示的反应：



反应开始时，X 进攻 Y—Z 中的 Y，Y—Z 键弱化，X—Y 键形成。由于 Y—Z 键断裂吸收较多的能量，而 X—Y 开始形成时放出的能量较少，不能补充 Y—Z 键断裂时所需的能量，所以随着反应的进行，整个体系能量升高直达过渡态  $[X \cdots Y \cdots Z]^{\ddagger}$ 。反应继续进行，能量下降，最后 Y—Z 键全部断裂，X—Y 键完全形成得到产物。图示的反应途径是由反应物到产物要求活化能最低的路线。该途径是正反应与逆反应所经过的相同途径，它为与正反应与逆反应提供了最低的能垒。

Hammond 假说 (postulat) 认为：分子的能量变化小，它的结构改变也小。因此，过渡态的结构应该与能量相近的分子（反应物或产物）相似。图 1-1 中过渡态的结构应与反应物相似，因为它们的能量相近，而图 1-2 中过渡态的结构则应与产物相似。

下面以涉及中间体的两步反应为例讨论反应物、过渡态、中间体及产物间的关系。

中间体与过渡态具有相似的结构，但中间体的能量较低。它在生成后不像具有能量最高点的过渡态一样转瞬即逝。当中间体在反应体系中具有一定浓度时可用物理方法检测出来。因此，常由检测到的中间体推测过渡态的结构。

以图 1-3 所示反应为例，两步反应有两个过渡态生成 ( $TS_1$  及  $TS_2$ ) 中间体位于两个过渡态之间的低谷处 (I)。反应的第一步首先到达过渡态  $TS_1$ ，此时要求较高的活化能  $\Delta G_1^{\ddagger}$ 。与第二步相比这是一步慢反应，它决定了整个反应的速度，这是由于第二步反应的  $\Delta G_2^{\ddagger}$  较低，中间体生成后容易达到  $TS_2$ ，再生成产物。图 1-4 所示的反应则相反，由于第二步反应的  $\Delta G_2^{\ddagger}$  较高，所以决定了整个反应的速度。

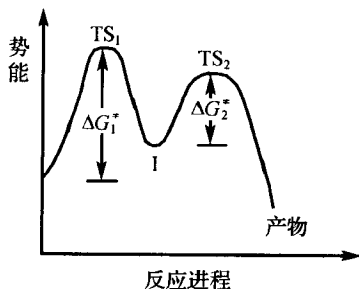


图 1-3 反应过程中的中间体及过渡态 (A)

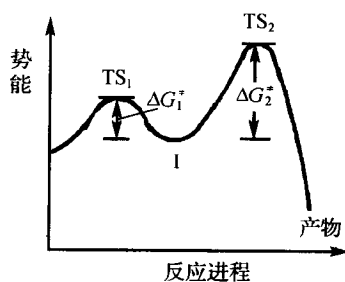


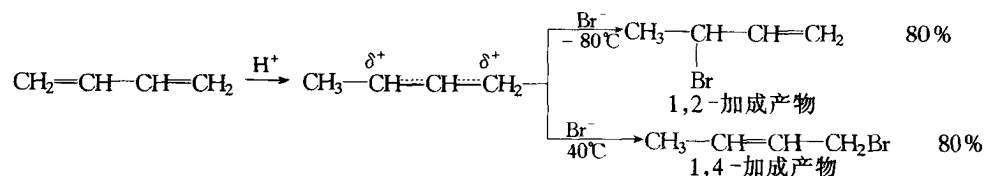
图 1-4 反应过程中的中间体及过渡态 (B)

综上所述，讨论化学反应速度时活化自由能 ( $\Delta G^\ddagger$ ) 是关键，它决定反应的速度。一般  $\Delta G^\ddagger < 40\text{kJ/mol}$  时反应较快而  $\Delta G^\ddagger > 120\text{kJ/mol}$  时反应很慢。

涉及中间体的反应，中间体越稳定，相应的过渡态也越容易生成。如反应中可以生成两种中间体，则有较稳定的中间体生成的反应历程产生的产物较多。

## 1.4 有机化学反应的热力学控制及动力学控制

以共轭二烯烃 1,3-丁二烯与  $\text{HBr}$  的加成为例。产物为 1,2-及 1,4-加成的混合物：



如将反应产物在溶液中较长时间放置，则 1,2-加成及 1,4-加成产物之间会建立平衡并以 1,4-加成产物为主。这表明 1,4-加成产物比 1,2-加成产物稳定。如在平衡还未建立之前将反应产物分离，则 1,2-加成产物的含量比 1,4-加成产物的含量多。这就说明由于 1,2-加成所需活化能较低，因而反应速度较快（如图 1-5）。

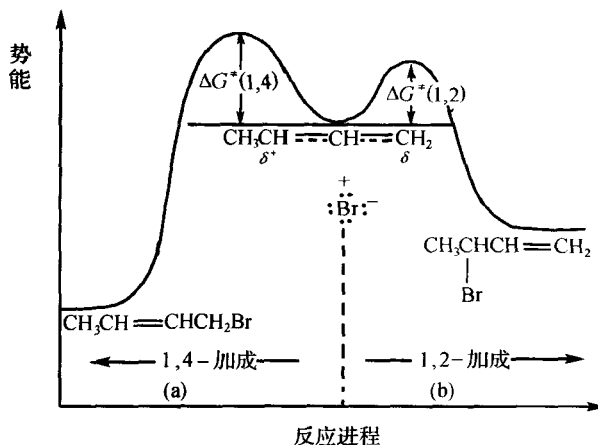


图 1-5 1,3-丁二烯与溴化氢加成的反应进程

我们把未经平衡时分离出的产物叫做动力学控制产物（也叫速度控制产物），其反应则叫做动力学控制反应（也叫速度控制反应）。而在平衡建立后分离出的产




碳负离子(  $\text{—}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{:}$  )带负电荷,是连有 3 个键的带有 1 对未共用电子的碳原子中间体。

自由基至少具有 1 个未共用电子的碳原子中间体。如碳自由基(  $\text{—}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{—}$  )。

卡宾 (Carbenes) 也叫碳烯,是具有 2 个键和 2 个电子的碳原子的中性中间体。

氮宾 (Nitrenes) 也叫氮烯,是卡宾的氮类似物。

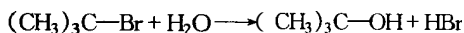
苯炔(  ) : 活性中间体的一种。

## 1.6 有机反应历程的研究

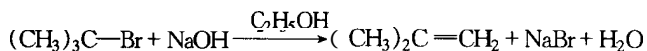
研究有机反应历程一般有产物的鉴定、中间体的确证、催化剂的研究、立体化学的研究、动力学的研究及同位素标记等几种方法。

### 1.6.1 产物的鉴定

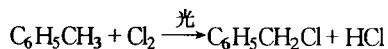
正确的反应历程必须能说明反应的主产物、副产物是什么以及它们的相对比例。例如:



该反应的产物为醇,为亲核取代反应历程。



上述反应产物为烯烃,系消去反应历程。



光照下的甲苯氯代反应为自由基取代反应,而甲苯在  $\text{AlCl}_3$  存在下与氯进行的则是苯环上的亲电取代反应。

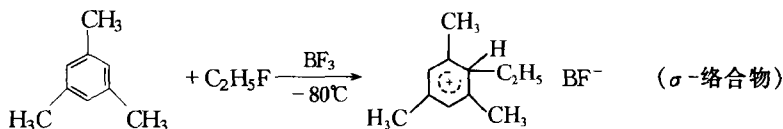
### 1.6.2 中间体的确证

通过对中间体的分离、捕获及检测可以确证中间体的存在。

#### 1. 分离中间体

活性中间体由于活性高、寿命短,难以分离。但某些活性中间体可以在特殊条件下分离出来。

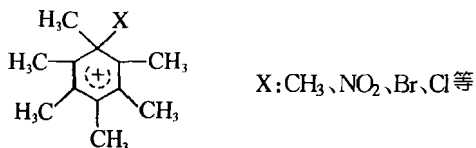
如均三甲苯乙基化时在  $-80$  可分离出碳正离子中间体 ( $\sigma$ -络合物)



## 2. 检测中间体

如上所述,多数活性中间体不易分离,但可利用红外光谱、核磁共振波谱、质谱、拉曼光谱、顺磁共振谱等现代物理检测方法检测出中间体的存在。

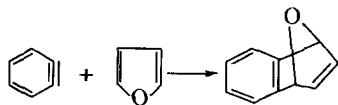
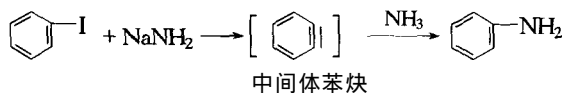
如用核磁共振波谱可检测出如下的  $\sigma$ -络合物:



芳烃硝化中的硝酰正离子 ( $\text{NO}_2^+$ ) 可用拉曼光谱检出,而自由基中间体则可用顺磁共振谱检出。

## 3. 捕获中间体

如在反应体系中加入某一化合物与中间体反应生成一个新的化合物,然后再鉴定这一新化合物,即可确定中间体的存在。如:碘苯与氨基钠反应时生成的中间体苯炔可用双烯化合物如呋喃等与其反应通过测定其产物结构而确定中间体的存在。

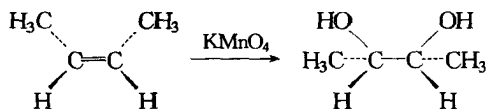


### 1.6.3 催化剂的研究

根据反应所需催化剂类型,往往可大致推测反应的历程。例如能被光或过氧化物催化的反应一般为自由基反应历程;能被酸催化的反应可能是有正离子中间体生成的历程;能被碱催化的反应则可能是有负离子中间体生成的历程。

#### 1.6.4 立体化学的研究

反应产物中不同的立体异构体可为反应历程提供某种信息。如亲核取代反应中生成外消旋产物可证明为  $S_N1$  历程，而得到构型反转 (Walden 转换) 的产物可视为  $S_N2$  历程 (见本书亲核取代反应的几种历程)。又如：当  $KMnO_4$  氧化顺-2-丁烯时，得到内消旋产物，证明羟基是从烯烃的同一边加到双键上的。

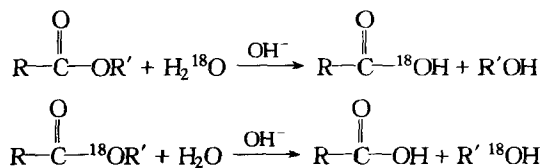


#### 1.6.5 动力学的研究

动力学数据可以提供大量有关反应过程的信息，因为动力学可研究各种反应因素如浓度、压力、温度、催化剂等对反应速度的影响。常在某一恒温条件下测定反应物或生成物的浓度随时间的变化关系来确定化学反应的速度方程，并求得反应级数和速度常数。通过速度常数可以知道活化自由能、活化焓和活化熵的数值，从而了解从反应物到产物的过程中必须经过的能垒高低和特定条件下控制整个反应的步骤。从反应级数可以知道有多少分子参与决定速度的步骤并确定哪些分子参与反应，这对说明反应的进程十分有用。例如在特定条件下，联苯胺的重排对质子的浓度  $[H^+]$  是二级的，因此任何认为在决定速度步骤中，不涉及到两个  $H^+$  的历程显然是错误的。

#### 1.6.6 同位素标记

用同位素标记的化合物作反应物，反应后测定产物中同位素的分布，往往可以为历程的确定提供有用的信息。例如将酯在含有  $^{18}O$  的重水中进行水解，发现生成的羧酸含有  $^{18}O$ ；而把用同位素标记的酯水解，得到的产物醇中含有  $^{18}O$  这些都证明酯的水解是酰氧键断裂的历程。



分子的反应活性与分子的化学结构 (即分子中原子的性质、价键状态、互相结合的方式、电子云密度的分布及空间立体效应等因素) 密切相关。进攻试剂的性质对反应的速度和反应的方向有重大影响，而反应介质及反应条件也是决定反应途径和速度的基本因素。因此在后面的许多章节中我们将从这三方面对反应历程进行讨论。

## 第二章 有机化学的电子理论

有机化合物的性质决定于它的化学结构。有机分子中，由于原子和基团之间的相互影响，分子中电子云的分布出现不同的变化，从而影响有机化合物的性能。关于有机化合物的电子结构以及组成原子和基团间的相互影响及规律的理论，称为有机化学电子理论。由于有机分子的反应性能和分子中电子云的分布密切相关，要了解有机分子的结构与其性质的依赖关系，掌握分子中电子云的分布规律即有机电子理论是十分必要的。

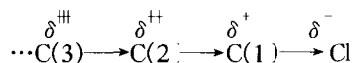
从 20 世纪 30 年代以来，有机化学电子理论发展迅速。其中最重要的是诱导效应和共轭效应。尽管这两个电子效应是根据经典价键理论发展而成的，在今天看来仍存在某些局限性，但由它们导出的若干规律不仅有较大的指导意义，而且在许多地方与现代量子力学所导出的结论相一致。因此，这些经典理论仍继续用来解释有机化合物分子的性质和反应性。本章主要介绍诱导效应和共轭效应以及它们对有机化合物反应性能的影响。

### 2.1 诱导效应

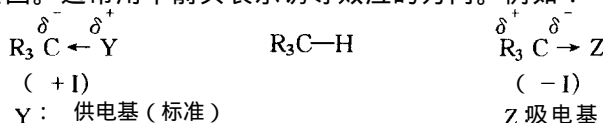
#### 2.1.1 静态诱导效应

在有机分子中，不同原子形成共价键时，由于成键原子电负性不同，成键电子云较多地偏向电负性较大的原子一边，使该原子带部分负电荷，电负性较小的原子则带部分正电荷。共价键的这种极化 (polarize) 是由于成键原子不同造成的，属于永久极化 (permanent polarization)。极性的强弱不仅与成键原子的电负性大小有关，还受分子中其他原子或基团的影响，而且这种影响将沿  $\sigma$  键传递。这种以静电诱导的方式使分子中原子或基团间的相互影响沿  $\sigma$  键传递，导致分子中其他部分的  $\sigma$  键发生极化作用，称为诱导效应 (inductive effect)，以  $I$  表示。分子静止状态 (即未发生反应) 的这种固有性质叫静态诱导效应，用  $I_s$  表示 (s 为 static 的首字母，意为静态的)。例如氯代烷分子中，由于氯的电负性较强，使  $C \rightarrow Cl$  键呈现极性， $C-1$  具有部分正电荷  $\delta^+$ ，而带部分正电荷的  $C-1$  又要吸引  $C(1)-C(2)$  间的  $\sigma$  电子对，从而使  $C-2$  也具有部分正电荷，不过  $C-2$  上的正电荷  $\delta^{++}$  比  $C-1$  少些，同样  $C-3$  亦将带上比  $C-2$  少一些的正电荷  $\delta^{+++}$ 。像这种沿  $\sigma$  键传递的电子偏

移效应称为诱导效应。



在有机化合物分子中，通常以氢原子的电负性（electronegativity）作为比较标准，衡量诱导效应的方向。电负性比氢原子大的原子或基团称为吸电子基团，反之则称为供电子基团。通常用单箭头表示诱导效应的方向。例如：



从上面可看出，诱导效应起源于成键原子的电负性差异所引起的键的极性。因此，诱导效应又可定义为由取代基的永久极性或可极化性所产生的基团的电子效应。从这一意义上讲，诱导效应可视为分子中的一种偶极-偶极间的相互作用。诱导效应是一种静电作用，在  $\sigma$  键链中传递只涉及到电子云密度的改变，不会使成键电子对单独归属于某个原子核。而且这种极性变化是向单一方向传递的，所传递的原子带有相同电性的部分电荷（用  $\delta$  表示），在传递的键链中不产生正、负电荷交替现象。

诱导效应沿着  $\sigma$  键链由近而远地依次传递，其影响随传递距离的增长而迅速减弱。一般从产生诱导效应的原子开始，经过 3 个原子以后，影响已经极微，经过 5 个原子，影响便消失殆尽。

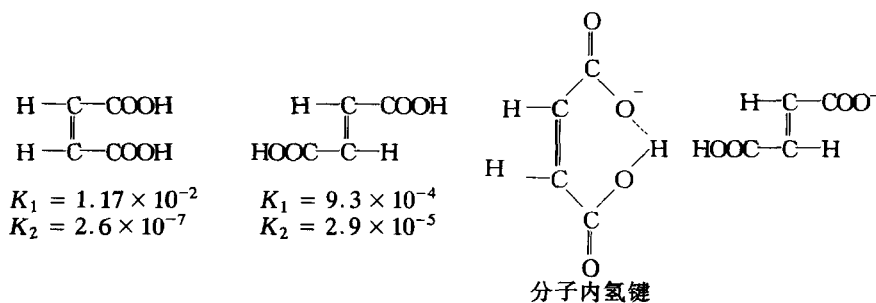
### 2.1.2 静态诱导效应的相对强度

在羧酸分子中，由于吸电基的 -I 效应可分散羧酸负离子上的负电荷，使负离子趋于稳定，不利于羧基负离子与氢离子重新结合成羧酸的趋势，从而使羧酸酸性增强。相反，供电基的 +I 效应可增加羧基负离子的负电荷，使负离子稳定性降低，因此羧酸酸性减弱。取代基的吸电子或供电子的能力大小既然可以影响羧酸的酸性大小，因此，通过测定含各种不同取代基的羧酸在水中的离解常数，就可以比较各种取代基的吸电子或供电子能力的相对强弱。不过有时分子中取代基有其他影响因素如共轭效应、空间效应、场效应等的存在，不能单纯根据离解常数来决定诱导效应的强弱次序。但当分子中不存在其他影响因素的情况下，取代羧酸在水中的离解常数则可作为衡量取代基诱导效应相对强度的一个尺度。一些取代乙酸的离解常数  $K_a$  如表 2-1 所示。根据取代酸的离解常数，一些取代基吸电子能力（-I）的强弱次序为： $:\text{NR}_3^+ > \text{SR}_2^+ > \text{NH}_3^+ > \text{NO}_2 > \overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 > \text{SO}_2\text{R} > \text{CN} > \text{SO}_2\text{Ar} > \text{COOH} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{OAr} > \text{COOR} > \text{COR} > \text{SH} > \text{SR} > \text{OH} > \text{C}\equiv\text{CR} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_2=\text{CH} > \text{H}$ 。

一些供电基团推电子能力 (+I) 的强弱次序为:  $\text{O}^- > \text{CO}_2^- > (\text{CH}_3)_3\text{C} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$ 。

诱导效应实际上是一种静电作用, 也可以在非键合原子或基团间产生, 这种不是通过  $\sigma$  链, 而是通过空间、静电场而传递的诱导效应称为场效应 (field effect)。

通过  $\sigma$  碳链传递的诱导效应和通过空间或溶剂分子传递的诱导效应经常是难以区分的。但在某些情况下, 这两种作用可以区分。例如, (*Z*)-丁烯二酸和 (*E*)-丁烯二酸的离解常数明显不同:



顺丁烯二酸的两个羧基位于双键同侧, 羧基氢原子因受另一羧基的场效应作用, 较易电离, 故比缺乏这种场效应的反丁烯二酸有强得多的一级电离。而顺丁烯二酸离解之后的羧基负离子能与另一羧基质子形成氢键, 故反丁烯二酸的第二级离解常数明显大于顺丁烯二酸。

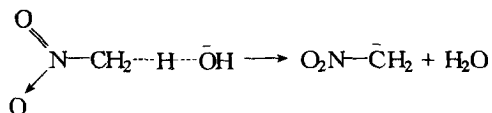
表 2-1 取代乙酸 ( $\text{ZCH}_2\text{COOH}$ ) 的离解常数 ( $K_a$ )

Z	K <sub>a</sub> (10 <sup>-5</sup> )	Z	K <sub>a</sub> (10 <sup>-5</sup> )
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.89	-I	66.1
-CH <sub>3</sub>	1.34	-Br	125.9
-H	1.75	-Cl	138.0
-CH=CH <sub>2</sub>	4.47	-F	218.8
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.90	-CN	346.7
-OH	14.80	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1479
-OCH <sub>3</sub>	29.5	-NO <sub>2</sub>	2089

### 2.1.3 动态诱导效应

在反应过程中, 带电荷的试剂或极性基团接近有机分子时, 能改变分子中共价键电子云分布的正常状态。这种由于外部因素引起的分子中电子云分布状态的改变称为动态诱导效应, 又称可极化性, 用 I<sub>d</sub> 表示 (d 是 dynamic 的首字母, 意为动

态的)。I<sub>d</sub> 是一种动态极化现象，对反应方向影响很大。当反应过程中存在 I<sub>d</sub> 时，I<sub>d</sub> 对进行的反应起致活作用。例如，在硝基甲烷分子中，硝基的 -I<sub>s</sub> 效应能使 C—H 键极化，氢原子具有一定酸性，但却不能电离出质子；只有当强碱（如 OH<sup>-</sup>）接近硝基甲烷分子时产生的 I<sub>d</sub> 效应 才能使 C—H 键进一步极化，以致于发生离解：

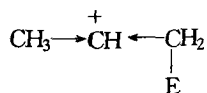


在大多数情况下，静态诱导效应与动态诱导效应的作用是一致的，有助于反应的进行。但真正对反应发生影响的，则是动态诱导效应。静态诱导效应是分子在基态时发生的一种永久极化现象，它只是表明分子中电子分布状态的变化，并不一定能引起化学反应。

例如 丙烯分子中 甲基的 sp<sup>3</sup> 杂化碳原子的电负性比双键的 sp<sup>2</sup> 杂化碳小，故发生如下的极化（式中弯箭头表示 π 电子或 p 电子的离域）：



上式表明含氢多的双键碳具有部分负电荷，可以接受亲电试剂的进攻（马氏规则）。但导致亲电试剂 E<sup>+</sup> 进攻含氢较多的双键碳的真正原因，却是 I<sub>d</sub> 效应，E<sup>+</sup> 加到该碳上所得的反应中间体更稳定：



I<sub>s</sub> 与 I<sub>d</sub> 对反应的影响也有相反的例子，如氯乙烯和溴化氢的加成。

I<sub>s</sub> (Cl<sup>δ-</sup> ← CH<sup>δ+</sup> = CH<sup>δ+</sup><sub>2</sub>) 使含氢多的双键碳带部分正电荷，有利于反应按反马氏加成方向进行 而 I<sub>d</sub> (Cl<sup>δ-</sup> ← CH<sup>δ+</sup> = CH<sup>δ+</sup><sub>2</sub> → H<sup>+</sup>) 则有利于反应按马氏规则加成。

#### 2.1.4 诱导效应对物质性质的影响

##### 1. 对反应活性中间体稳定性的影响

碳正离子、自由基、碳负离子是我们熟悉的几种典型的反应活性中间体，通常只能在反应过程中形成，并经过它们转变为最终产物。反应过程中越稳定的活性中间体越容易形成，相应的反应也就越容易发生。而活性中间体的稳定性是同它具有的能量相关的。取代基的电子效应是影响稳定性的重要因素之一。一般情况

下，我们可以通过分析活性中间体上取代基的电子效应，比较不同活性中间体的稳定性。

### (1) 碳正离子的稳定性

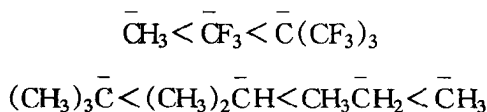
碳正离子是指碳原子上带有正电荷的烃基或取代烃基，它是有机离子型反应历程如烯烃的亲电加成反应、卤代烷的亲核取代反应等反应的活性中间体。碳正离子的稳定性与其所连的基团有关。由于碳上具有单位正电荷，任何能使正电荷分散的结构因素，都能提高碳正离子的稳定性。反之，则稳定性降低。总的说来，供电基团的 +I 效应可提高碳正离子的稳定性，而吸电基团的 -I 效应则会降低其稳定性。经典的碳正离子中带正电荷的碳原子为  $sp^2$  杂化。当烷基与缺电的中心碳相连时，烷基对中心碳表现出供电子性质。这是因为  $sp^2$  杂化轨道中含  $1/3s$  成分，而  $sp^3$  则含  $1/4s$  成分。含  $s$  成分愈多，就意味着相应电子云更靠近原子核，从而表现出较高的吸电子能力。所以，中心碳上连有较多的烷基时，具有较高的稳定性。例如： $(CH_3)_3C^+ > (CH_3)_2\dot{C}H > CH_3\dot{C}H_2 > \dot{C}H_3$ 。

### (2) 自由基的稳定性

同碳正离子一样，自由基也是一种缺电活性中间体，简单烷基自由基的相对稳定性与碳正离子相同。例如： $(CH_3)_3C\cdot > (CH_3)_2\dot{C}H > CH_3\dot{C}H_2 > \dot{C}H_3$ 。

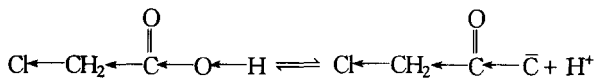
### (3) 碳负离子的稳定性

碳负离子中心碳原子上带有负电荷，其稳定性在很大程度上取决于取代基对负电荷的分散能力。吸电子诱导效应能使碳负离子的负电荷分散而增加稳定性。例如：



## 2. 对羧酸酸性的影响

羧酸的酸性主要取决于 O—H 键离解的倾向以及它的共轭碱的稳定性，而诱导效应对两者都有影响。如氯乙酸是一种取代乙酸，其酸性和诱导效应有直接的关系：



氯原子的引入，在氯乙酸分子中形成了一个  $C \rightarrow Cl$  极性键，氯原子的吸电诱导效应可使 O—H 间的电子云密度降低，从而使 O—H 键被削弱，使氢较易成质子脱下，氯的 -I 效应将部分分散氯乙酸根上的负电荷，从而提高其稳定性。结合上述两方面的讨论，可以看出：氯的引入既有利于羧酸质子的电离，又有利于羧酸根负