

有机化学网络课程 第一讲 《电子效应及其应用》

刘革平

电子效应：诱导效应、共轭效应、场效应等

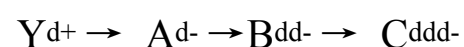
一. 诱导效应

1. 基础知识

存在于不同的原子形成的极性共价键中如：



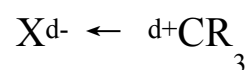
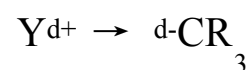
在多原子分子中，这种极性还可以沿着分子链进行传递



由于原子或原子团电负性的影响，引起分子中电子云沿 σ 键传递的效应称为诱导效应。

这种效应经过三个原子后其影响就很小

诱导效应的方向，是以氢原子作为标准。用 $-I$ 表示

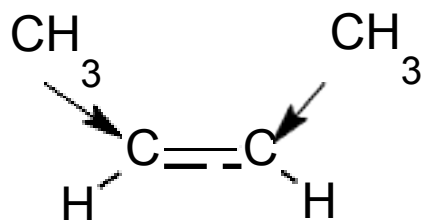


+I 效应

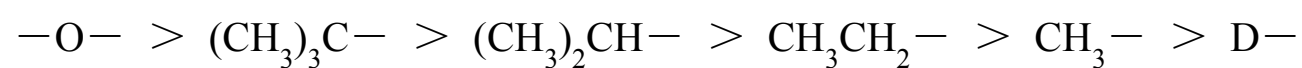
比较标准

-I 效应

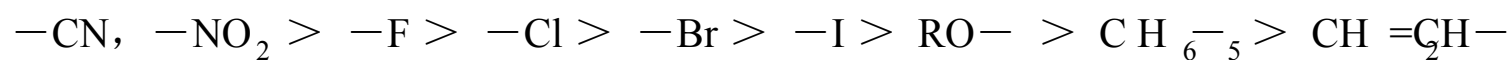
+I 诱导效应与-I 诱导效应相反。具有+I 效应的原子或原子团与碳原子成键后，可使电子云偏向该碳原子。正诱导效应用+I 表示。例：



常见的具有+I 效应的基团有：

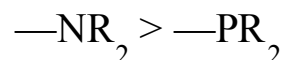
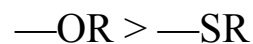
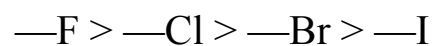


常见的具有-I 效应的基团有：

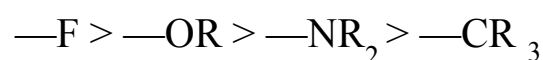


一般来说，诱导效应的强弱变化有以下规律：

A. 同一族的元素随着原子层的增加而吸电子诱导效应降低。如：



B. 同一周期的元素从左到右吸电子诱导效应增加。如：



C. 不同杂化状态的碳原子以 s 轨道成分多者吸电子能力强。（ $sp > sp^2 > sp^3$ ）反映在基团方向时，如：



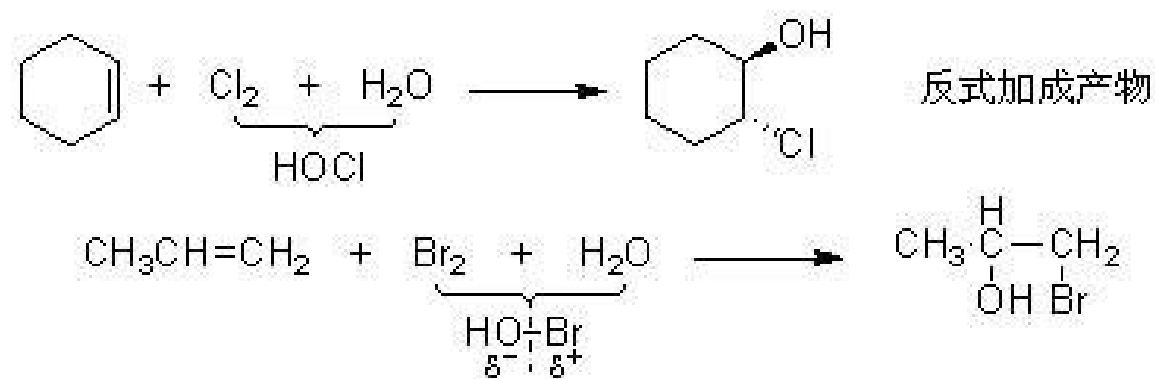
D. 带正电荷的基团具有吸电子诱导效应，带负电荷的基团具有给电子诱导效应。与硫直接相连的原子，具有共价键，有强的吸电子诱导效应。

上面为静态分子中所表现出来的诱导效应，称静态诱导效应，它仅与键本身的极性有关。另外，在化学反应中，由于分子受到许多外界条件的影响，例另一分子的影响，其它进攻试剂的影响，溶剂的影响等等。在外界电场的作用下，分子会发生诱导极化，这种在外界电场影响下在化学反应时才表现出来的诱导效应称为动态诱导效应。动态诱导效应往往是有机反应得以实现的决定性因素。

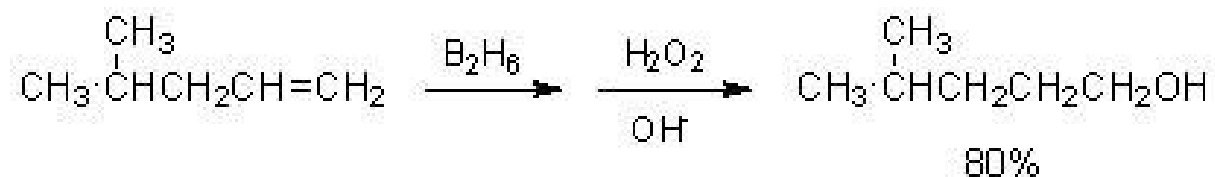
2. 应用

(1) 亲电加成（不饱和烃受亲电试剂进攻后， π 键断裂，试剂的两部分分别加到重键两端的碳原子上）

与次卤酸的加成：氯或溴在水或碱性稀水溶液中与烯烃发生加成反应。



烯烃的硼氢化反应



对于不对称的亲电加成反应来讲，反应一般符合马氏规则，产物具有区域选择性。但双键碳上连有吸电子基

或以有机硼化合物作亲电试剂时，产物是反马氏规则的，例如烯烃与乙硼烷生成烷基硼的反应。

(1) 亲核加成

如果进攻试剂本身已不具有获取电子倾向，反而有提供电子能力，如醇、-SH（巯）、胺基与炔反应时，是有提供电子能力的 RO⁻（不是离子，未达到电离程度）先进攻炔键，称亲核加成。此反应是由亲核试剂与底物发生的加成反应。反应发生在碳氧双键、碳氮叁键、碳碳叁键等等不饱和的化学键上。最有代表性的反应是醛或酮的羰基与格氏试剂加成的反应。水、醇、胺类以及含有氰离子的物质都可以与羰基加成。碳氮叁键(氰基)的亲核加成主要表现为水解生成羧基。此外，端炔的碳碳叁键也可以与HCN等亲核试剂发生亲核加成，如乙炔和氢氰酸反应生成丙烯腈(CH=CH-CN)。其他重要的亲和加成反应有：迈克尔加成、醇醛加成/缩合、Mukaiyama 反应等等。

富电子的原子进攻缺电子的原子 比如： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ N 富电子，CH₂ 的 C 缺电子（因为它连有一个吸电子的 Br）

(2) 羧酸的酸性

例如从氯代丁酸的 pK_a 值的变化，可以很明显地看出诱导作用随距离增大而迅速减弱的作用特点。

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{COOH}$	$\text{CH}_3\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
pK _a	2.82	4.41	4.70	4.82

(3) 取代定位规律的理论解释

邻、对位定位基对苯环反应性的影响

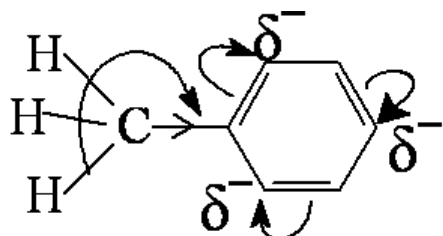


图4-1 甲基对苯环上电子云密度的影响

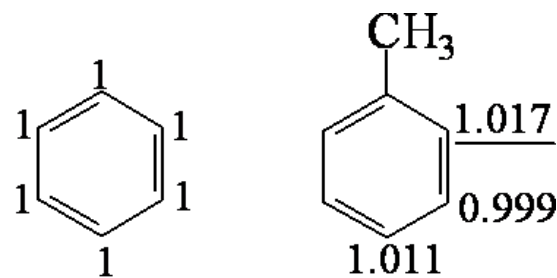
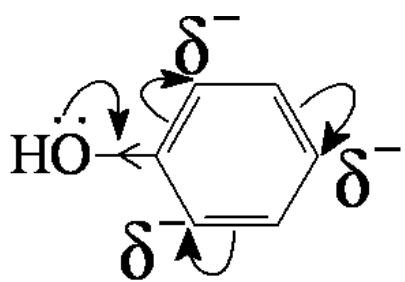


图4-2 甲苯分子中苯环上电荷密度分布

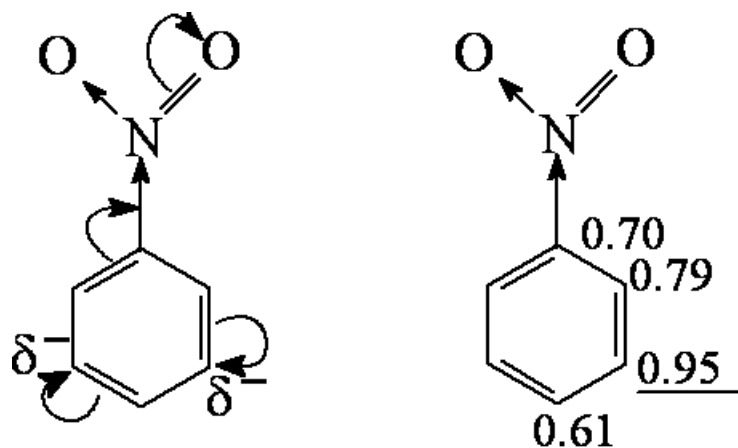


羟基对苯环上电子云密度的影响

除卤素之外，它们都是供电子基，使芳环上电子云密度增加，活化芳环，亲电取代活性大于苯。它们定位能力强弱的次序为： $-O-$ $>$ $-N(CH_3)_2$ $>$ $-NH_2$ $>$ $-OH$ $>$ $-OCH_3$ $>$ $-NHCOCH_3$ $>$ $-R$ $>$ $-OCOCH_3$ $>$ $-CH_3$ $>$ $-F$ $>$ $-Cl$ $>$ $-Br$ $>$ $-I$

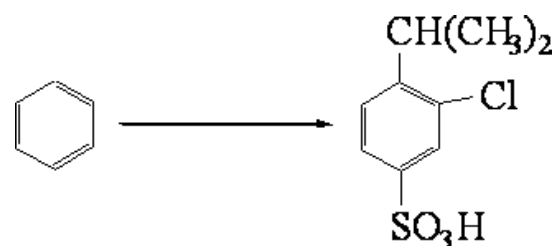
可以看出，这些基团与芳环相连的原子(除 R 和 Ph 外)都有未共用电子对，可以芳环发生P- π 超共轭，使芳环上电子云密度增加。

间位定位基对苯环反应性的影响



硝基对苯环上电子云密度的影响

间位定位基都是吸电子基，使芳环上电子云密度降低，钝化芳环，亲电取代反应活性小于苯。它们定位能力强弱的次序为： $-NH_3^+$ $>$ $-NO_2$ $>$ $-CN$ $>$ $-SO_3H$ $>$ $-COOH$ $>$ $-CHO$ $>$ $-COCH_3$ $>$ $-COOCH_3$ $>$ $-CONH_2$ 。可以看出，间位定位基(除带正电荷的 $-NH_3^+$ 外)都是由电负性较大的原子组成，且含有不饱和键，可以与芳环发生 $\pi-\pi$ 共轭，使芳环电子云密度降低。

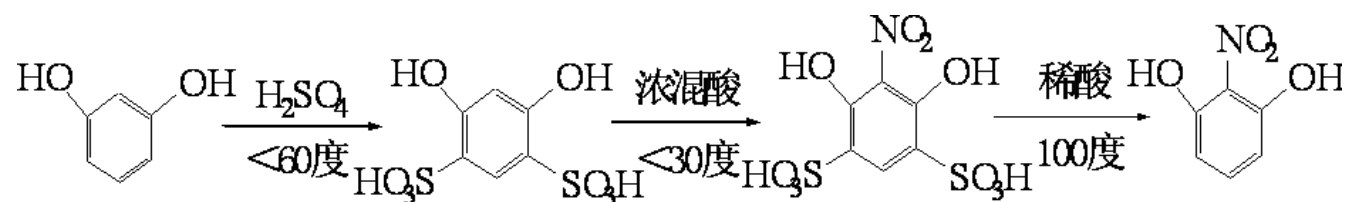
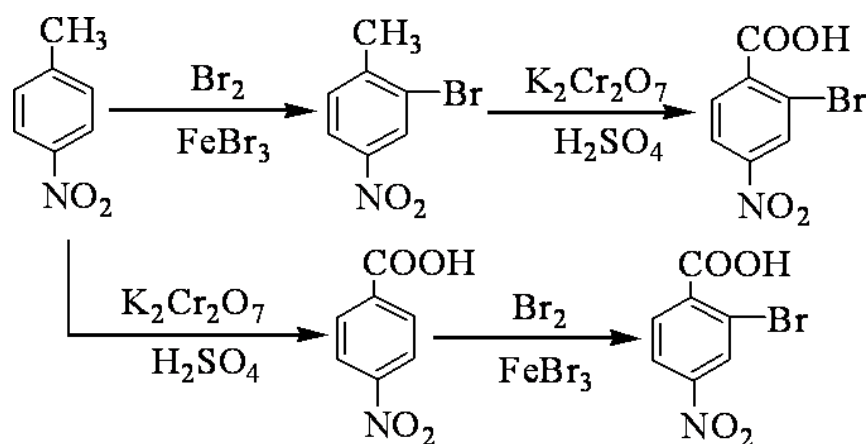
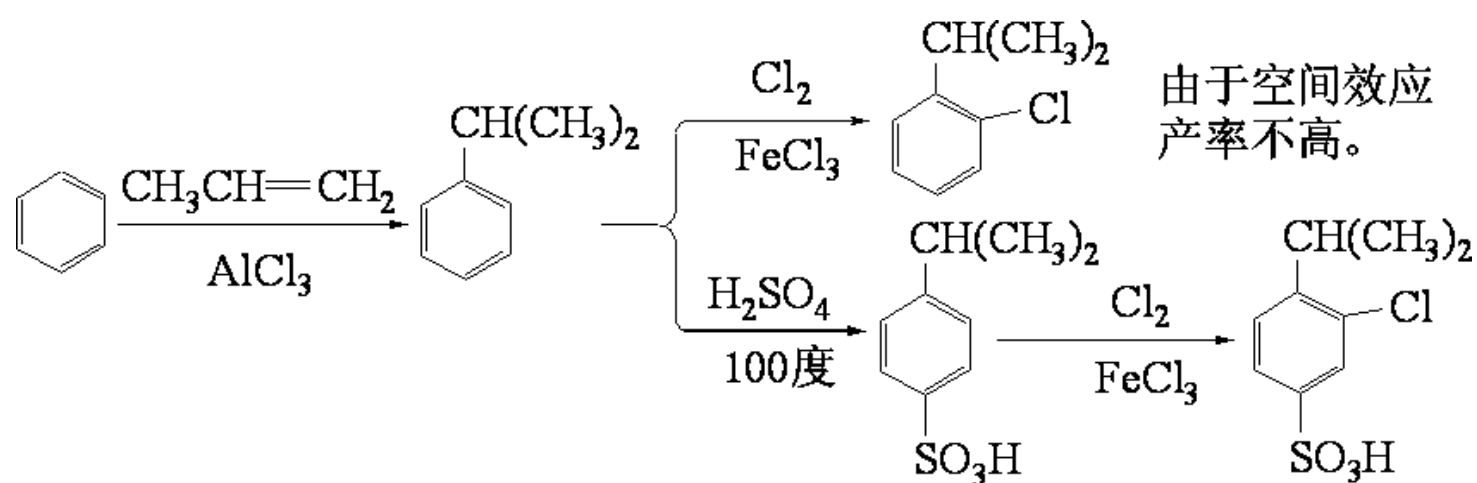


【例 1】

在合成之前，先要考虑几个问题：

- (1) 要考虑定位规律和空间效应。
- (2) 要考虑引入三个基团的先后顺序。

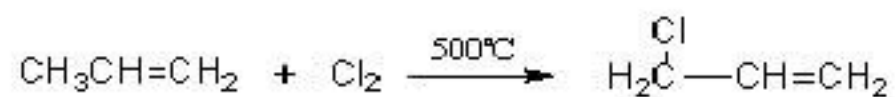
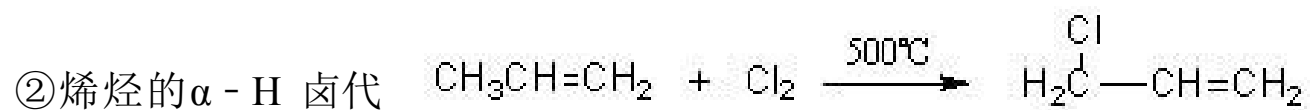
(3) 要考虑反应的难易，产率的高低。一般是先引入供电子基和大基团。



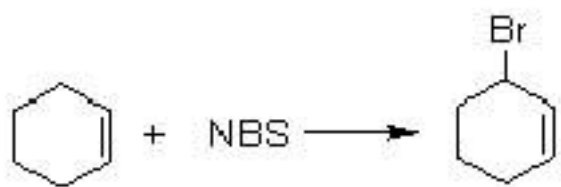
(5) α -H 的活性

①高中内容：卤代烃、醇等非典型 α -H 性质

消去反应列举

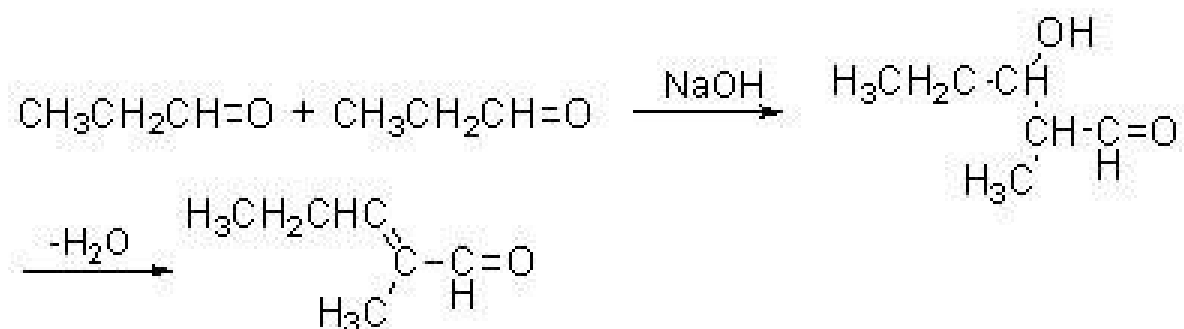


烯烃 α -H 受双键的影响具有活性,C-H 键能和烷烃中C-H 键相比小,在高温或光照下,可被氯取代。 NBS 是溴化剂,在温和条件下,选择性地对烯丙位进行溴代。

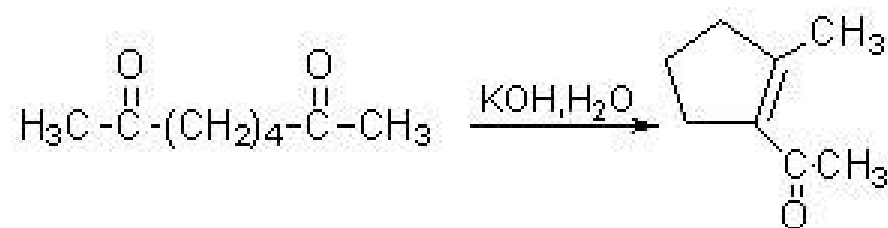


③醇醛（酮）缩合反应

醇醛（醛）缩合反应是醛（酮）的 α -活泼氢引起的典型的反应。由于羰基的吸电子性，使 α -H 具有酸性，在碱性条件下，醛（酮）失去 α -H，变成碳负离子，作为强的亲核试剂，与另一分子的醛（酮）发生亲核加成反应，生成 α -羟基醛（酮）。

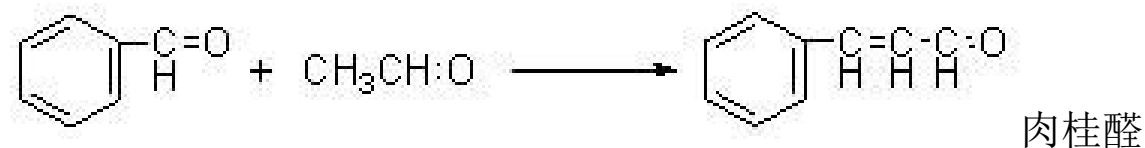


α -羟基醛（酮）加热脱水生成 α 、 β -不饱和醛。分子内的碱式酸性催化的醇醛（酮）缩合反应和随后的脱水反应是一个广泛用于制备 α 、 β -不饱和酮的合成方法，尤其是合成五、六元环。



85%

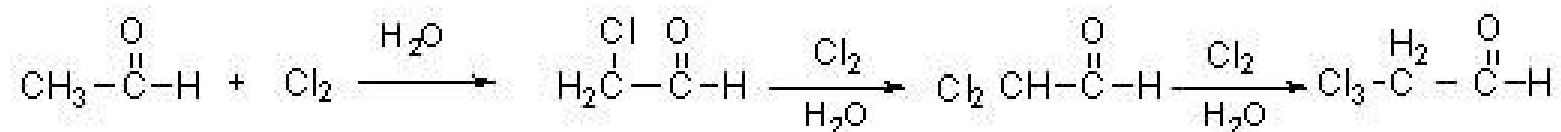
两种不同的醛（或酮）进行混合醇醛缩合反应，可得到高产率的 α 、 β -不饱和醛或酮。



α -活泼氢原子所引起的反应

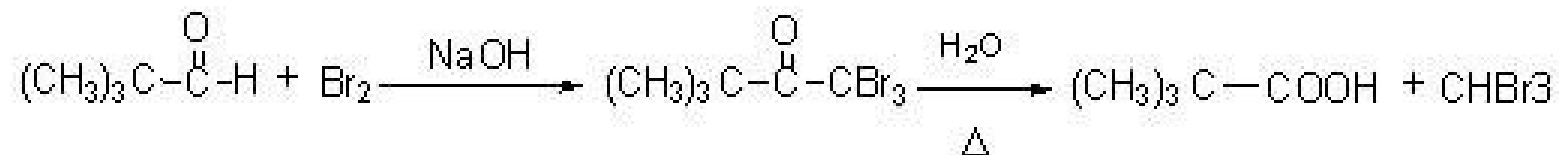
卤代和卤仿反应

醛酮 α -H 的活性还表现在 α -H 的卤代反应，当醛酮在碱或酸催化下。 α -H 可逐步被卤素取代生成各种卤代醛酮

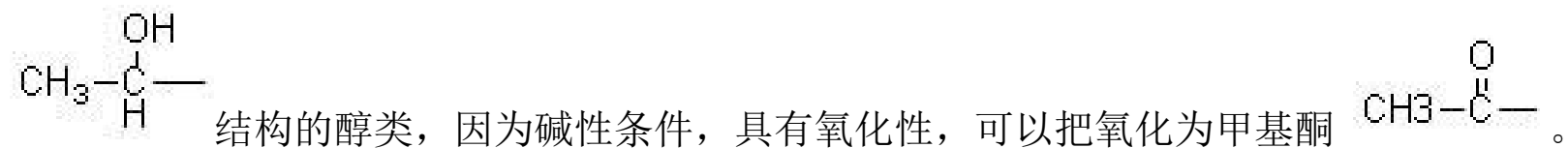


乙醛或甲醛酮在碱性条件下与卤素反应，三个 α -H 可完全被卤素取代，进一步生成卤仿和羧酸盐，该反应称

为卤仿反应。

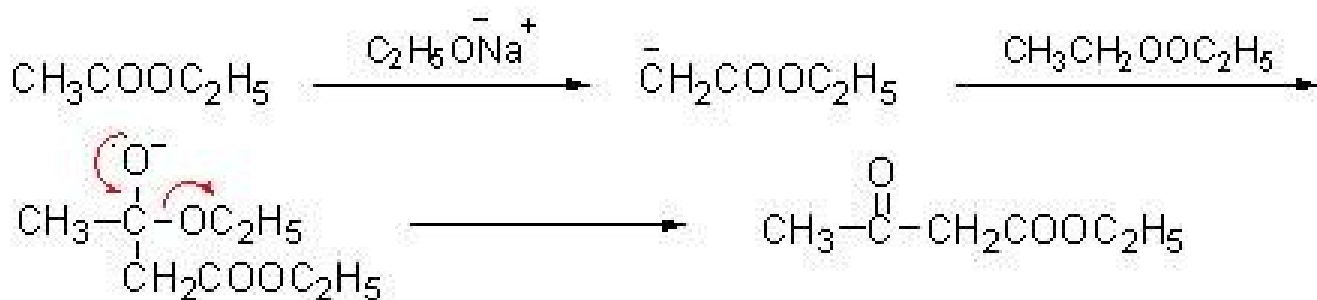


由于碘仿难溶于水，具有特殊的臭味，极易识别，所以常用碘的碱性溶液鉴别乙醛，甲基酮，及含有



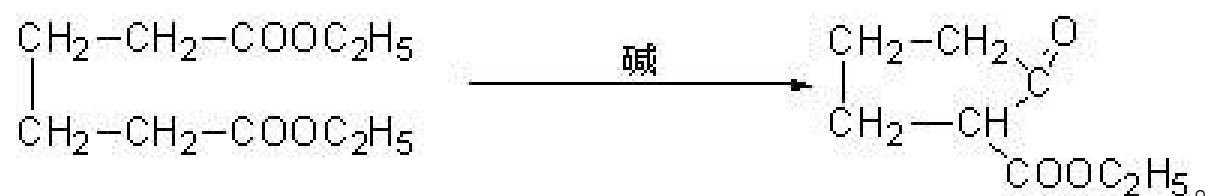
酯缩合反应

酯基是吸电子取代基， α -H具有活性，在碱性条件下，以质子形式离去，生成碳负离子，是强的亲核试剂，与另一分子酯发生亲核加成反应：

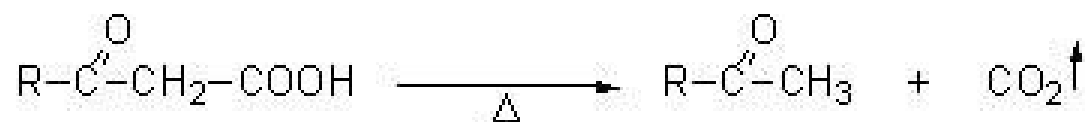


加成产物消除一个烷氧基，生成 β -酮酯，该反应也称为Claisen 缩合。

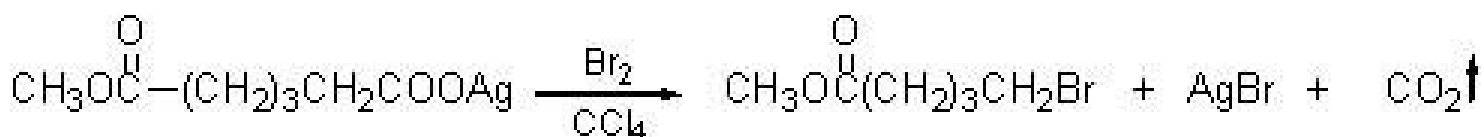
二元羧酸酯的缩合称为Dieckmann 缩合



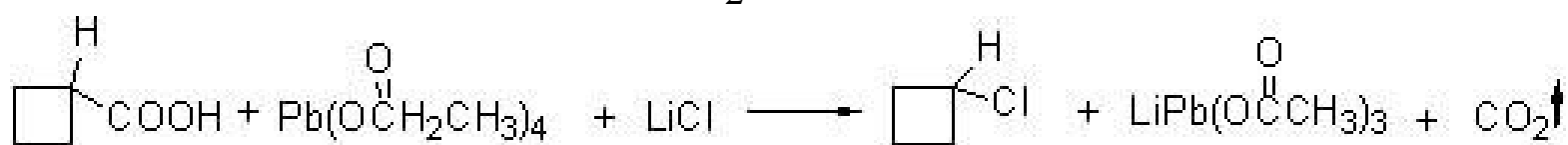
当 α -碳原子上有吸电子取代基时（如硝基、卤素、酰基和氰基等）容易脱羧：



羧酸的银盐与卤素在无水惰性溶剂中回流，失去 CO_2 ，生成少一个碳原子的卤代烃，该反应称为 Hunsdicker 反应。

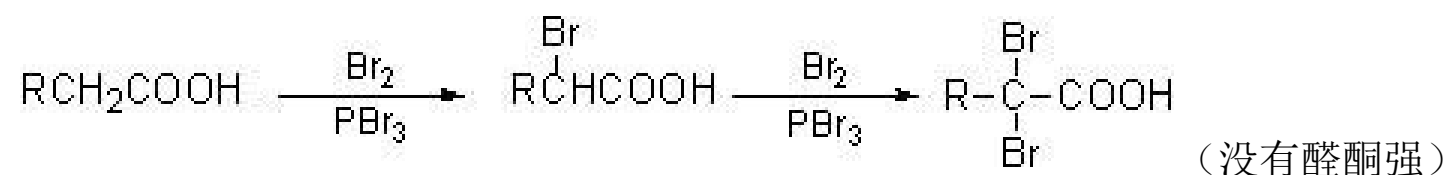


羧酸与四醋酸铅与氯化锂反应，脱去 CO_2 生成卤代烃，该反应称为 Kochi 反应。

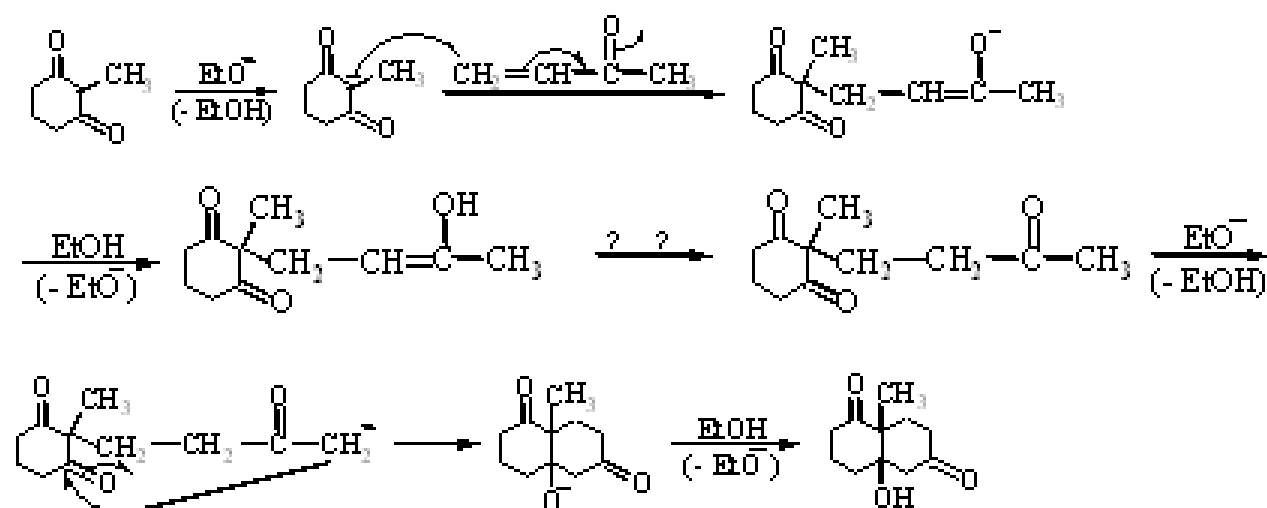


④羧酸的 α -H 卤代反应

羧基中羟基未共用p 电子对与羰基形成p- π 共轭作用，降低了羰基的正电性，使羧基的吸电子性比醛酮中羰基要弱。因此羧酸中 α -H 的活性比醛酮中 α -H 活性差，但在催化（红磷或卤化磷）作用下， α -H 可以顺利被取代：



α -活泼氢原子所引起的反应



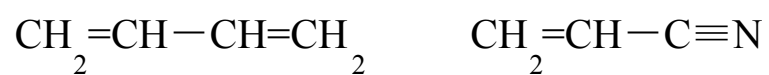
2. 共轭效应

共轭 ($\pi-\pi$, $\rho-\pi$) 和超共轭 ($\sigma-\pi$, $\sigma-\rho$) 的最大特点是分子共平面和电子云平均化。不共面的分子中的 ($\pi-\pi$, $\sigma-\pi$) 以及 ($\rho-\pi$), ($\sigma-\rho$) 一般不能发生共轭现象。如: C-H 的 σ 轨道与 ρ 或 π 轨道不能发生个交盖, 丙二烯的两个双键也不能发生交盖, 如

相对强弱: $\pi-\pi > \sigma-\pi \gg \rho-\pi > \sigma-\rho$

共轭效应一定存在于共轭体系中, 共轭体系有以下几类:

(1) $\pi-\pi$



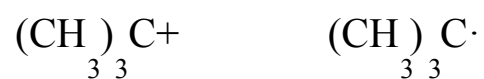
(2) $p-\pi$



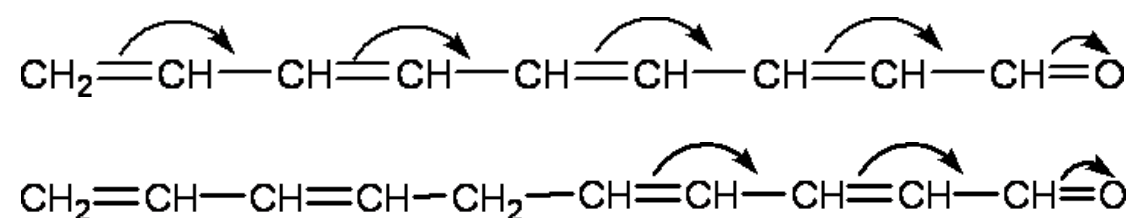
(3) $\sigma-\pi$



(4) $\sigma-p$



共轭效应是通过 π 电子(或 p 电子转移)沿共轭链传递,只要共轭体系没有中断,如 $\pi-\pi$ 共轭体系只要共平面,其共轭效应则一直可以沿共轭链传递至很远的距离。如:



在共轭体系中,凡是能够给出电子(推电子)的原子或基团,具有正共轭效应,用 $+C$ 表示;凡是具有吸引电子效应的原子或基团,称其具有负共轭效应,用 $-C$ 表示。

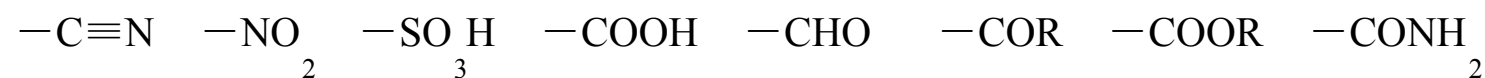
$+C$ 效应多出现在 $p-\pi$ 共轭体系中, $-C$ 效应在 $\pi-\pi$ 共轭体系中比较常见。

如在苯酚、苯胺分子中, OH 、 NH_2 具有强 $+C$ 效应,在 α,β -不饱和羧酸及不饱和腈中。 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 都具有强的 $-C$ 效应。

具有 $+C$ 效应的基团:



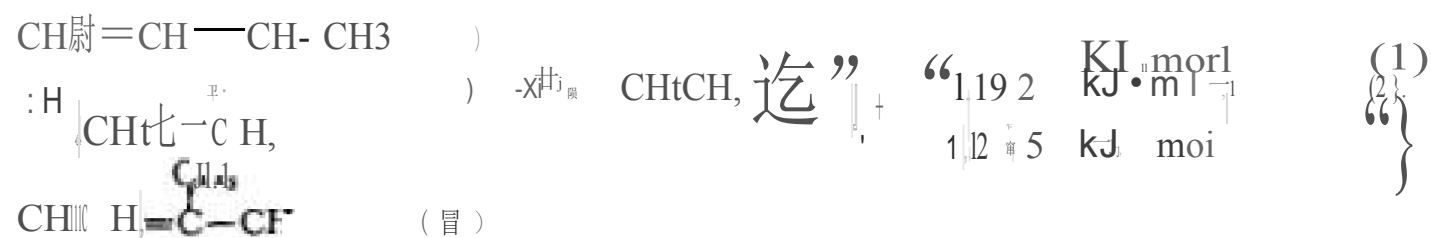
具有 $-C$ 效应的基团:



共轭效应通过反应物、中间物、产物的稳定性而对反应产生影响

(1) 共轭烯烃比不共轭烯烃稳定,共轭程度大的比共轭程度小的稳定

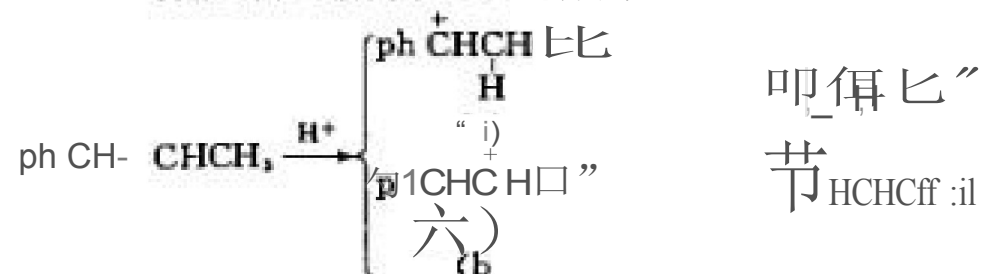
例 1



上面两组例子中，加氢摩尔数、氢化产物均相同，但氢化热(氢化反应放出的热量)不同。这说明作为反应底物的各个烯烃的内能不一样。氢化热少的烯烃，内能低更稳定，氢化热多的烯烃，内能高较不稳定。究其原因，主要是共轭效应的结果。



此反应被认为是经由正碳离子历程进行的



中间体(b)只有五根碳氢σ键与带正电碳的空p轨道产生σ-p超共轭效应。而中间体(a)除了有σ-p超共轭效应外，还存在带正电碳的空p轨道与苯环大π键的p-π共轭效应。由于p-π共轭效应大于σ-p超共轭效应的影响，所以，(a)中正电荷比(b)更分散，也就更稳定，更易形成(活化能低)。因此 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2\text{Br}$ 是反应(6)的主产物。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/598104142052006065>