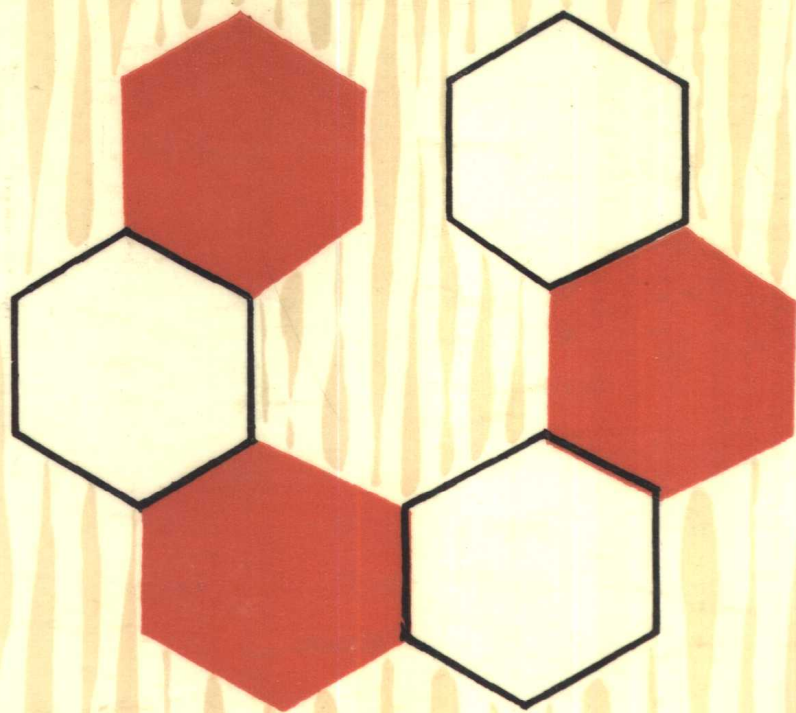


YOUJIHECHENGHUAXUE



有机合成化学

黄 宪 陈振初 编著

化学工业出版社

有机合成化学

黄 宪 陈振初 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了有机合成化学的理论和方法。全书共分两篇，第一篇从有机结构理论的角度来介绍各类合成反应的机理；第二篇叙述各类有机化合物的合成方法及其特点和应用范围。在介绍基础理论时，做到由浅入深，简明扼要；在选择合成方法时，注意了实用，内容新颖，并附有大量参考文献。因此，本书既可作为学习有机合成化学的参考书，亦可作为查阅合成方法的手册。

本书可供高等院校有机合成专业及制药专业的师生以及从事有机合成的科研人员、工厂技术人员参考。

有 机 合 成 化 学

黄 宪 陈振初 编著

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

外文印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092 1/16 印张43 1/2 字数1,101千字 印数1-10,110

1983年12月北京第1版 1983年12月北京第1次印刷

统一书号: 15063·3405 定价4.60元

前 言

近二、三十年来，有机合成化学发展极为迅速，新理论、新反应、新试剂和新技术不断出现，有机合成化学正处于日新月异、一日千里的新时期。有机合成化学既是一门基础理论的学科，又是一门与生产实践密切联系的应用科学。目前，举国上下都全力以赴地为加速实现四个现代化而努力奋斗，因此，及时地反映这个学科发展的先进理论和方法，就显得十分必要了。

本书共分两篇。第一篇主要从有机结构理论的角度，叙述各类合成反应机理，使我们可以充分了解有机反应过程中的旧键断裂和新键形成的实质。第二篇叙述各类有机化合物的合成方法以及它们的特点和应用范围。在选择内容时，我们着重考虑那些经典的和经过改进的合成方法以及近年发展起来的各种新方法。对所列的各种方法均注明原始文献，便于读者能进一步查阅和研究。

本书初稿写成后，承蒙中国医学科学院黄兰孙教授仔细审阅，并提出许多宝贵意见，特此表示衷心的感谢。

有机合成化学不仅内容丰富，而且发展迅速，但囿于作者的业务水平，书中缺点与错误在所难免，恳切希望读者指正。

黄 宪 陈振初
1981年10月于杭州

目 录

绪 论	1
第一篇 有机合成基础理论	
第一章 电子云分布理论	4
1.1. 诱导效应	4
1.2. 共轭效应	6
1.3. 超共轭效应	8
1.4. 分子轨道法简介	9
第二章 立体化学	14
2.1. 对映异构	14
2.2. 顺反异构	22
2.3. 构象	24
第三章 饱和碳原子上的亲核取代反应	28
3.1. 亲核取代反应的历程	28
3.2. 亲核取代反应的立体化学	29
3.3. 影响亲核取代反应速度的因素	31
3.4. 亲核取代反应在有机合成中的应用	34
第四章 消除反应	39
4.1. 形成碳—碳双键的 β -消除反应	39
4.2. 形成其他双键 ($C=N$ 、 $C=O$) 的 β -消除反应	44
4.3. 形成叁键的 β -消除反应	44
4.4. α -消除反应	45
第五章 碳—碳重键的亲电加成反应	48
5.1. 卤素对碳—碳重键的亲电加成反应	48
5.2. 卤化氢对碳—碳重键的亲电加成反应	50
5.3. 亲电加成反应在有机合成中的应用	52
5.4. 顺式加成反应	55
第六章 碳—氧双键的亲核加成反应	58
6.1. 亲核加成反应的历程	58
6.2. 形成 $C-O$ 键、 $C-S$ 键和 $C-N$ 键的亲核加成反应	59
6.3. 形成 $C-C$ 键的亲核加成反应	61
6.4. 形成 $C-H$ 键的亲核加成反应	63
6.5. 羧酸及其衍生物的亲核加成反应	64
6.6. 对其他重键的亲核加成反应	67
第七章 芳香族化合物的取代反应	69

7.1. 芳香族化合物的亲电取代反应	69
7.2. 芳香族化合物的亲核取代反应	74
7.3. 芳香族化合物的游离基取代反应	76
第八章 分子重排反应	78
8.1. 脂肪族化合物的亲核重排反应	78
8.2. 脂肪族化合物的亲电重排反应	85
8.3. 芳香族化合物的重排反应	86
第九章 游离基反应	89
9.1. 游离基的形成	89
9.2. 饱和碳原子上的游离基取代反应	91
9.3. 游离基加成反应	93
9.4. 芳香族化合物的游离基取代反应	95
9.5. 自动氧化反应	95
第十章 氧化还原反应	97
10.1. 氧化反应	98
10.2. 还原反应	103
第十一章 周环反应	109
11.1. 电环反应	109
11.2. 环加成反应	115
11.3. σ -键迁移反应	124

第二篇 有机合成法

第十二章 烷烃及芳烃	129
12.1. 还原反应	130
12.2. 烷基化反应	142
12.3. 偶联反应	147
12.4. 取代反应	157
12.5. 环化反应	160
12.6. 脱氢反应	167
第十三章 烯烃	169
13.1. 消除反应	170
13.2. 还原反应	184
13.3. 偶联反应	190
13.4. 缩合反应	195
13.5. 加成反应	200
13.6. 环加成反应	204
13.7. 异构化及重排反应	207
第十四章 炔烃	211
14.1. 消除反应	211
14.2. 炔化反应	216

14.3.	偶联反应	219
14.4.	重排反应	221
第十五章	卤代烃	223
15.1.	碳—氢键的氢原子的卤代反应	224
15.2.	官能团的卤代反应	235
15.3.	加成反应	248
15.4.	缩合反应	258
第十六章	醇和酚	260
16.1.	还原反应	261
16.2.	加成反应	278
16.3.	取代反应	289
16.4.	氧化反应	296
16.5.	羰基化反应	303
16.6.	缩合反应	305
16.7.	重排反应	308
第十七章	醚和环氧化物	312
17.1.	O-烃化反应	312
17.2.	加成反应	324
17.3.	还原反应	327
17.4.	环化反应	330
第十八章	醛	337
18.1.	氧化反应	338
18.2.	还原反应	348
18.3.	甲酰化反应	352
18.4.	烃化反应	361
18.5.	缩合反应	366
18.6.	水解及水化反应	371
18.7.	重排反应	373
第十九章	酮	376
19.1.	氧化反应	377
19.2.	还原反应	388
19.3.	烃化反应	391
19.4.	1,4-加成反应	401
19.5.	芳香族化合物及烯、炔化合物的酰化反应	407
19.6.	有机金属化合物的酰化及羰基化反应	412
19.7.	具有活性甲基或亚甲基化合物的酰化反应	418
19.8.	水化与水解反应	423
19.9.	重排反应	428
第二十章	羧酸	432
20.1.	氧化反应	433

20.2. 水解反应	446
20.3. 羧化及羰化反应	457
20.4. 烃化反应	468
20.5. 酰化反应	474
20.6. 缩合反应	477
20.7. 重排反应	481
第二十一章 羧酸酯	485
21.1. O-酰化及 O-烃化反应	486
21.2. C-烃化反应	502
21.3. 缩合反应	509
21.4. 氧化及还原反应	518
21.5. 烷氧羰基化反应	526
21.6. 重排反应	529
第二十二章 酰胺和酰亚胺	531
22.1. N-酰化及 N-烃化反应	531
22.2. C-酰化反应	547
22.3. 加成反应	550
22.4. 氧化及还原反应	555
22.5. 重排反应	559
第二十三章 腈	564
23.1. 氧化及还原反应	564
23.2. 消除反应	569
23.3. 取代反应	576
23.4. 加成反应	584
第二十四章 硝基化合物	590
24.1. 取代反应	590
24.2. 加成反应和烃化反应	597
24.3. 氧化反应	603
第二十五章 胺	607
25.1. 还原反应	608
25.2. N-烃化反应	624
25.3. 水解反应	631
25.4. 加成反应	638
25.5. 重排反应	645
第二十六章 硫醇、硫酚、硫醚、二硫化物	652
26.1. 硫醇和硫酚	652
26.2. 硫醚	660
26.3. 二硫化物	665
第二十七章 亚砷和砷	671
27.1. 亚砷	671

27.2. 砒	675
第二十八章 磷酸	681
28.1. 取代反应	681
28.2. 其他反应	685

绪 论

1. 有机合成化学的任务

一切科学都是为了适应一定社会生产的需要而产生和发展起来的，生产实践经常不断地要求如何用最少的时间和劳力，从尽可能少的易得原料出发，而获得人类需要的最大数量的产品。有机合成化学就是研究用化学的方法合成各种有用的有机化合物的科学。它的具体任务如下。

(1) 合成各种新的医药、农药、染料、助剂、高分子单体、高能燃料、特种溶剂等，为社会主义建设服务。

(2) 合成从自然界不断发现的新有机物，以达到了解自然、探索自然奥秘的目的。同时，改造某些天然产物的结构，以寻找比天然产物性能更好的化合物，达到改造自然的目的。

(3) 合成预期有优异性质或重大理论意义的化合物，从而研究其性质和结构的关系，或研究反应机理和论证新的理论。

2. 有机合成化学的发展

自从1828年维勒(Wöhler)第一次用无机物氰酸氨合成尿素，使有机化学成为一门独立的科学以来，有机合成贯穿了整个的有机化学发展过程。有机合成化学的发展大体上遵循两条途径。一条是通过天然产物、药物、染料和其他特定性能的材料，或有理论意义的有机化合物的合成工作而发展的。在这一过程中，由大量的实验材料，总结出理论，理论又指导合成实践。十九世纪七十~九十年代，凯库勒(kekulé)从甲烷衍生物的合成及对苯系化合物的研究，提出了碳四价的概念和碳链、碳环结构的假说，奠定了有机结构理论的基础。同一时期范特荷甫(Vant Hoff)和勒贝尔(Le Bel)从研究酒石酸钠铵的异构现象中，揭开了立体化学的序幕。此后，本世纪二十年代开始发展的电子效应，四十年代出现的空间效应，都是大量合成工作的经验总结和理论深化。特别是近二十年来，在研究周环反应的过程中逐渐发展起来的分子轨道对称守恒原理，可以看成是理论有机化学的重大突破，它已成为思考合成问题、设计合成路线有力的理论工具。

有机合成化学发展的另一条途径是有意识地寻找新试剂、新反应或无意识地发现了某种现象，跟踪追迹而发现了新反应。本世纪初，格利雅(Grignard)首次将金属有机化合物用于有机合成。二十年代狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)发现了第一个周环反应。三十年代齐格勒(Ziegler)引入了有机锂，五十年代，又引入了有机铝。近二十年来，合成化学的手段更大大地加强，合成领域迅速扩大。例如，魏梯钒(Wittig)为首研究的有机磷，科里(Corey)为首研究的有机硫，布朗(Brown)为首研究的有机硼，波斯纳(Posner)为首研究的有机铜等新试剂，新反应像雨后春笋茁壮成长。而微生物合成、仿生合成、激光合成等等新领域犹似含苞欲放的蓓蕾。可以看出，具有一百年发展史的有机合成这一学科，由于近年来吸收了来自各方面的丰富营养，进一步焕发出了青春，今天正以推陈出新的姿态向前飞跃。可以预料，到本世纪末，有机合成化学的面貌与七十年代相比，将会发生一个更深刻的变化。一方面是将普遍应用的微观概念和理论能更加准确地阐明和控制宏观现象。另一方面将是通过电

子计算机的应用，大幅度提高合成设计和合成实践的能力。而生物有机化学和金属有机化学的渗透以及有关新技术的使用，将把有机合成化学推进到一个崭新的阶段。

3. 有机合成化学的讨论方法

有机合成反应已有三千余种，所以必须分类讨论。目前有机合成化学大致有下列几种讨论方法。

(1) 根据合成对象所具有的官能团进行分类。可分为烷、烯、炔、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物、腈、硝基化合物、胺、硫醇、硫醚、磺酸等。

(2) 根据合成时所采用的单元反应进行分类。可分为氧化、还原、卤化、硝化、磺化、重氮化、偶联、烃化、酰化、缩合等。

(3) 根据反应过程中形成的键或断裂的键的种类进行分类。可分为碳-氢键、碳-氧键、碳-氮键、碳-硫键、碳-碳键等。

(4) 根据反应机理进行分类。可分为取代反应、消除反应、加成反应、重排反应、周环反应等。

作为一个有机合成工作者，不仅应当掌握更多的合成方法，而且应该对反应机理有所了解。对反应机理的了解与否，往往是能否顺利完成合成计划的关键。所以，本书分为两个部分来介绍有机合成化学。第一篇为有机合成的基础理论，第二篇为各类化合物的合成方法。在第一篇中，通过典型的反应，着重叙述反应过程中旧键断裂和新键形成的情况、影响反应的因素及立体化学形象，而不过多地叙述反应过程及立体化学的验证和论据。有的地方，从反应机理的讨论，来分析新键形成的方法。使反应机理与有机合成方法的讨论紧密配合起来。由于第一篇以介绍反应机理为主，故按反应机理分章讨论。第二篇着重介绍各类化合物的合成方法，显然应以合成的化合物来分章讨论为宜。所介绍的合成方法，均是选择具有实用价值较大的通法，但对近年来发展迅速的新方法、新反应亦重点介绍。

第一篇 有机合成基础理论

随着有机化学的迅速发展，新的合成反应不断涌现。如何来理解这些千变万化的有机反应，掌握它们的客观规律，正是有机合成工作者所迫切需要的。

研究有机合成基础理论，就是为了认识在反应过程中，发生反应的体系中的原子（或基团）在位置、次序和结合方式上所发生的变化，从而了解反应是如何进行的，以及决定反应进行的内在和外在的因素。这样就能把我们所掌握的这些客观规律运用到有机合成的实际问题中去。

反应进行的途径决定于分子本身的反应性能和进攻试剂的性质以及反应的条件。而分子的反应性能又与分子中原子的价键状态、电子云分布情况以及它们的立体形象均有密切的关系。因此，只有在对分子本身的反应性能有所了解的基础上，才能进一步讨论物质的反应性能、试剂的性质和反应的条件等因素对合成反应历程的影响。所以本篇首先叙述分子中电子云的分布和分子的立体形象，然后再逐章介绍各种类型的合成反应机理。

第一章 电子云分布理论

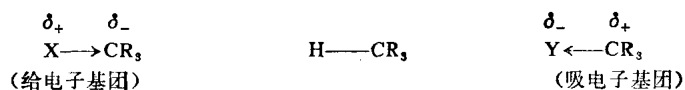
分子的性质依赖于它的化学结构，从电子理论观点来看，分子的化学结构是与它的电子云分布情况相适应的。为了深入了解分子结构与其性能的依赖关系，必须掌握分子中的电子云分布理论。

自本世纪三十年代以来，有机化学中的电子理论得到迅速发展。其中最重要的是为了解释分子中原子间相互影响的电子效应而建立并发展起来的诱导效应及共轭效应等理论。这些理论虽然存在着很大的局限性，但是由它们导出的若干定性规律，不仅具有较大的指导意义，而且在很多地方和现代量子力学所导出的结论相吻合。因此，迄今为止这些理论在一定的范围内还继续被采用，并能定性地解释有机分子的多种性质和化学反应。

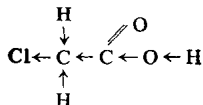
在发展电子理论的过程中，近年来量子化学中的分子轨道法取得了丰硕的成果。特别是分子轨道对称守恒原理的确立，已成为近代理论有机化学的重大突破。分子轨道理论已成为有机化学工作者思考问题和进行科学研究的有力武器。因此，本章在介绍诱导效应、共轭效应的基本理论后，还将介绍一些分子轨道的基本概念。

1.1. 诱导效应

1.1.1. 静态诱导效应 不同原子形成键时，由于键内的电子云偏向于电负性较大的原子，因此键具有极性。极性的大小由它们的相对电负性来决定的。在有机分子中，关于各种原子或基团的相对电负性，通常采用C-H键作为比较的标准。因为它不仅是组成有机化合物的基本结构之一，而且氢原子可被其他原子或基团取代而产生大量的衍生物。当任何原子或基团取代C-H键中的氢原子时，键内电子云密度的分布就会发生变化。如果在化合物X-CR₃中的CR₃电子云密度比在化合物H-CR₃中的CR₃电子云密度大，我们就说X是一个给电子基团；反之，若在化合物Y-CR₃中的CR₃电子云密度比在化合物H-CR₃中的CR₃电子云密度小，则说Y是一个吸电子基团。也就是说，原子或基团的给电性或吸电性是根据它的电负性大于或小于氢原子而定的。键内的箭头表示电子云转移的方向。

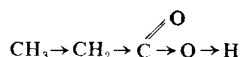


原子或基团的相对电负性，可由取代酸电离常数的测定而求出。乙酸的电离常数 $K_A = 1.8 \times 10^{-5}$ 。当乙酸的 α -氢原子被氯原子取代后，它的酸性就要比乙酸强得多（氯乙酸的电离常数 $K_A = 1.5 \times 10^{-3}$ ）。这是由于氯原子是吸电子基团，当它取代氢原子后，就发生了电子云向氯原子的转移。这种电子云的转移不仅发生在与氯原子直接相连的部分，而且这种影响沿单键而传递下去，结果使羧基的O-H键内的电子云也按照同一方向转移，即向氧原子方向转移，因而使生成氢离子更加容易，所以氯乙酸能显出更强的酸性。



可以想像，若用氯原子继续取代 α -位上的氢原子，那么所得产物的酸性也将继续增强（见表 1-1）。

当乙酸的 α -位上氢原子被甲基取代后，所得丙酸的酸性却比乙酸弱（丙酸的 $K_A = 1.4 \times 10^{-5}$ ）。由此可见，甲基的电负性小于氢原子，是一个给电子基团。由它所引起的键内电子云转移情况，正与上述氯原子的情况相反，系接离开甲基的方向而转移。其结果使羧基中的 O-H 键的离解较为困难，因而降低了酸性。



由上述讨论可见，当分子连有不同电负性的原子或基团时，由于静电的诱导作用而引起电子云的转移，产生了键的极性。这种效应是以静电诱导的方式沿单键（或双键中的 σ -键）

表 1-1 氯乙酸的离解常数

化 合 物	K_A
CH ₃ COOH	1.8×10^{-5}
CH ₂ ClCOOH	1.5×10^{-3}
CHCl ₂ COOH	5×10^{-2}
CCl ₃ COOH	2×10^{-1}

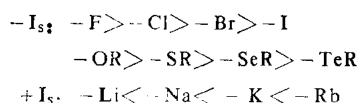
表 1-2 Cl(CH₂)_nCOOH 的 pK_a

化 合 物	pK _a
ClCH ₂ COOH	2.8
Cl(CH ₂) ₂ COOH	4.0
Cl(CH ₂) ₃ COOH	4.5
CH ₃ COOH	4.7

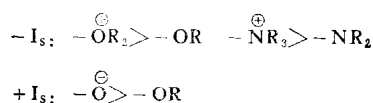
而传递的，是分子静止状态的固有性质，因此把它称为静态诱导效应，常以 I_s 表示。给电子取代基的诱导效应，表现在其本身带有部分正电荷，因此以 $+I_s$ 表示其诱导效应；吸电子取代基的诱导效应，表现在其本身带有部分负电荷，因此以 $-I_s$ 表示其诱导效应。诱导效应沿单键传递时，只涉及电子云密度分布的改变，并不造成共用电子对单独属于某一原子核情况的改变。诱导效应的影响随取代基的距离愈远就愈小。经过三个原子以后，其影响已属极微。例如氯代酸的酸性随氯原子取代的位置愈远而酸度愈小（见表 1-2）。

1.1.2. 诱导效应的强弱 诱导效应的强度是由原子或基团的电负性所决定的。

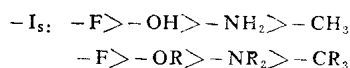
1. 在同族元素中，原子量愈大，电负性愈小，因此吸电子能力愈弱，故 $-I_s$ 效应随原子量增大而减小。 $+I_s$ 效应则随原子量增大而增大。



如原子带有电荷，则正电荷增加其吸电性，因此 $-I_s$ 效应增大。同样理由，带负电荷则使其 $+I_s$ 效应增加。



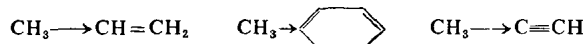
2. 在同周期元素中，例如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$ 中，由于元素 C、N、O、F 的电负性依次增加，所以这些原子或基团的 $-I_s$ 效应逐渐增大， $+I_s$ 效应逐渐减小。



3. 甲基比氢原子易于极化，因此烷基属于 $+I_s$ 效应的基团。



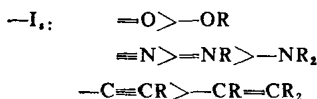
甲基与不饱和基团相连时,实验结果表明电子云按下述方向移动:



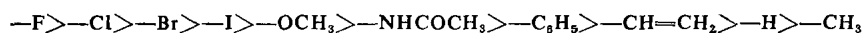
乙烯与苯基的 $-I_s$ 效应几乎相等,但乙炔基的 $-I_s$ 效应比两者都大。



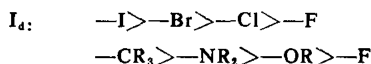
故在一般情况下,重键的不饱和程度愈大,吸电性愈强,即 $-I_s$ 效应愈大。



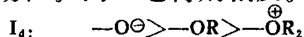
实验上比较诱导效应的大小,常用测定取代酸强度或测定取代衍生物偶极矩的方法来决定其次序。例如测定取代乙酸的电离常数,可得下列各基团诱导效应的比较次序:



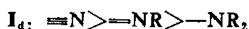
1.1.3. 动态诱导效应 分子受外电场的影响或在反应的瞬息受极性反应试剂的影响,也能因诱导作用而引起电子云的转移。由于这种诱导效应只有在外界影响下才能表现出来,因此把这种由外界因素而引起的电子云分布的改变称为动态诱导效应,以 I_d 表之。发生动态诱导效应时,键内电子云转移的方向取决于外界的电场方向。而动态诱导效应的强弱的比较次序,则由该原子或基团所影响成键的那一对电子的极化度来决定。在同族或同周期元素中,如果原子的电负性愈大,则其对于电子的“约束”性愈大,亦即电子云的极化度愈小,所以 I_d 也愈小。



负电荷可以增加电子云的流动性。而正电荷则相反。故有下列次序:



在重键化合物中,不饱和程度愈大,键愈易发生极化,故 I_d 也愈大。



1.2. 共轭效应

1.2.1. 共轭体系 共轭体系有多种类型,最常见而且最重要的共轭体系是 $\pi-\pi$ 共轭和 $p-\pi$ 共轭体系。

1. $\pi-\pi$ 共轭体系 在 $\pi-\pi$ 共轭体系中,含有交替的单双键,常称为共轭双键。共轭双键就是 $\pi-\pi$ 共轭体系的结构特征。如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ 等均是 $\pi-\pi$ 共轭体系。

2. $p-\pi$ 共轭体系 这种共轭体系的结构特征是具有未共用电子对的原子通过单键与某原子相连,而后者则以 π -键与其他原子相连。如: $\overset{\cdot\cdot}{\text{Br}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{C}=\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ 、 $:\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}-\text{C}\equiv$

|
R

N等均是 $p-\pi$ 共轭体系。

在共轭体系中,由于 sp^2 或 sp 杂化轨道形状决定了构成共轭体系的原子以及和这些原子直接结合的原子都在同一平面里。否则共轭作用便被破坏。

由于共轭体系中相邻的 p 轨道可以相互交盖,以及 π -电子的高度活性,使得组成共轭体系的各个键上的电子云密度,在或大或小的程度上都趋向于平均化。因此在相邻的单键和重键之间的区别也部分或甚至全部消失。例如在1,3-丁二烯分子中 C_2 和 C_3 间的距离为

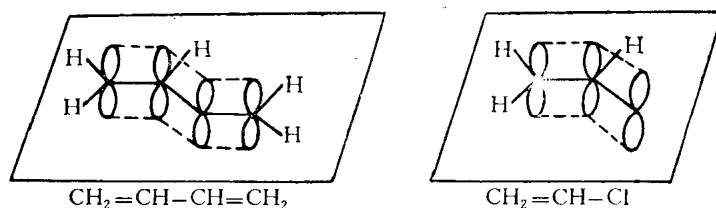


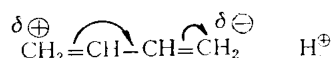
图 1-1 1,3-丁二烯与氯乙烯的共轭体系

1.46 Å, 小于 C—C 单键的键长(1.54 Å); C₁、C₂ 和 C₃、C₄ 间的距离为 1.35 Å, 比乙烯中的 >C=C< 双键(1.34 Å)略长。在氯乙烯分子中, >C=C< 键的键长为 1.38 Å, 比乙烯的 >C=C< 双键(1.34 Å)略长; 而 C—Cl 键的键长为 1.69 Å, 比 CH₃Cl 的 C—Cl 键(1.77 Å)略短。

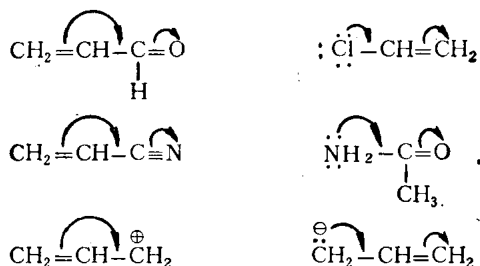


1.2.2. 静态共轭效应和动态共轭效应 与诱导效应相似, 共轭效应也有静态和动态的区别。静态共轭效应是共轭体系的内在性质, 在任何时候都能表现出来。动态共轭效应是外界电场所引起的, 只有在分子进行化学反应时才表现出来。


1,3-丁二烯的静态共轭效应, 表现在电子云密度分布的平均化。由于电子云密度分布的对称性, 分子的偶极矩等于零。但是当它参加反应时, 因受试剂电场的影响而发生了电子云密度的重新分布。例如当 1,3-丁二烯与卤化氢进行加成时, 在氢离子的影响下, 整个 π 电子云就会沿着共轭链而发生转移(动态共轭效应); 转移的方向和强度, 视试剂电场的方向和它的强弱而定。这时, 分子中电子云密度分布的对称性被破坏了, 在共轭链的两端就产生了电性相反的部分电荷。



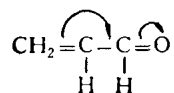
丙烯醛及氯乙烯分子在平时就已具有极性, 因为它们的静态共轭效应已引起了 π 电子云的转移。在试剂电场影响下所发生的动态共轭效应, 常常是加强了这种转移, 因此它总是对反应起着促进作用, 而不会起阻碍作用。



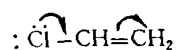
1.2.3. 共轭效应的强弱 虽然共轭效应亦有静态和动态的区别, 但一般情况下, 进攻试剂所引起的动态共轭效应分数不大($<10\%$)。由于动态共轭效应与静态共轭效应的传递方式相同, 因此动态和静态两个效应的比较次序也是一致的。共轭效应也用正负号来区别其电性。正、负号的意义与诱导效应中的意义一样, 正共轭效应使邻近碳原子上的电子云密度增加,

负共轭效应使邻近碳原子上的电子云密度减小。常用 “” 表示共轭体系中电子云的转移或重新分布。

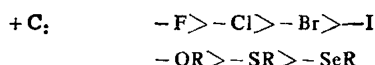
共轭效应的强度与组成共轭体系的原子的性质、价键状态及空间配置有关。例如丙烯醛分子中存在 C=O 双键与 C=C 双键共轭，由于氧原子的电负性较大，电子云密度沿共轭体系向氧原子方向转移，即为负共轭效应，常用 -C 表示。



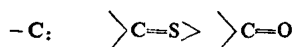
又如氯乙烯分子中，氯原子的未共用电子对与 C=C 的 π -电子共轭，其结果使电子云密度沿共轭体系向碳原子的方向转移，即为正共轭效应，常用 +C 表示。



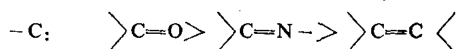
1. 同族元素组成的取代基中，原子序数愈大，原子半径也愈大。若元素的主量子数与碳原子的主量子数相差愈大(即原子半径相差愈大)，此时它们与碳原子形成 $p-\pi$ 共轭体系时， p -轨道的交盖程度就愈差，形成的 π 键也愈不牢固。所以对同族元素而言，随着原子序数的增加，它们的 +C 效应愈小。



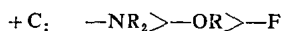
显然，同族元素与碳原子形成 $\pi-\pi$ 共轭体系时，应该是元素的原子序数愈大，它们的 -C 效应愈大。



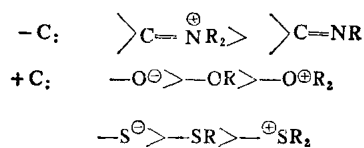
2. 与碳原子形成 $\pi-\pi$ 共轭体系的同周期元素中，原子序数愈大，电负性愈大，因此愈易使相邻的碳原子的电子云密度降低，所以 -C 效应愈大。



显然，同周期元素与碳原子形成 $p-\pi$ 共轭体系时，应该是元素的原子序数愈大，电负性愈大，因此给电子能力愈差。所以它们的 +C 效应愈小。



3. 如取代基带有电荷，则正电荷加强 -C 效应。负电荷加强 +C 效应。



1.3. 超共轭效应

前节已讨论了 $p-\pi$ 及 $p-\pi$ 的共轭效应。但大量实验证实还存在单键与双键的共轭($\sigma-\pi$ 共轭)和两个单键的共轭($\sigma-\sigma$ 共轭)。例如丙烯的甲基氢原子要比丙烷的甲基氢原子更富有反应能力。丙烯的甲基氢原子在液态氘中，能被氘所取代，而丙烷的甲基氢原子则无此反应。这是由于甲基中的 C-H 键电子云的界面如图 1-2 所示，与其说电子云分布在 C-H 之间，倒不如说， H^{\oplus} 嵌在 σ 键的电子云中。因此 C-H 键好像未共用电子对，可以和不饱和体系发