

石油化工大专院校统编教材

精细化学品合成原理

王 钊 唐丽华 苏 勇 编

中国石化出版社

石油化工大专院校统编教材

精细化学品合成原理

王钊 唐丽华 苏勇 编

MJ23/56

中国石化出版社

529

前 言

由于精细化学品的显著经济效益，精细化工在化学工业中所占的比重不断提高，发展精细化工已成为全球性的化工发展趋势。本书是根据 1995 年中国石油化工总公司人事教育部有关文件精神组织编写的石油化工大专院校统编教材，既有必要的理论，又尽力体现工程专科的特点。全书按反应单元分章，每章简要介绍反应历程，注重讨论反应的应用范围和各种主要影响因素，并且列举生产实例。

本教材共分十四章，其中第一、三、四、五、十一、十四章由江苏石油化工学院王钊编写，第六、七、十、十三章由辽阳石油化工高等专科学校唐丽华编写，第二、八、九、十二章由华东理工大学石油化工学院苏勇编写。全书由王钊主编。本书由南京大学陈金龙教授主审。在编写过程中还得到了周永南、宋国强、王霁雯、何美琴和高玉斌等同志的帮助，特此一并致以衷心的感谢。

由于编者水平有限，时间仓促，书中谬误疏漏之处在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	1
第一节 精细化学品的范围	1
第二节 精细化学品的特点	1
第三节 精细化工在国民经济中的作用	4
第二章 有机反应的一般原理	5
第一节 有机反应中的电子效应和空间效应	5
第二节 有机反应的分类	11
第三节 新型催化技术	23
参考文献	31
第三章 卤化反应	32
第一节 概述	32
第二节 取代卤化反应	32
第三节 加成卤化反应	40
第四节 置换卤化反应	44
参考文献	49
第四章 磺化反应	50
第一节 概述	50
第二节 磺化反应的主要影响因素	52
第三节 芳香烃的磺化	55
第四节 脂肪烃的磺化	62
参考文献	64
第五章 硝化反应	65
第一节 概述	65
第二节 硝化反应的主要影响因素	66
第三节 芳香烃的硝化	70
参考文献	78
第六章 还原反应	79
第一节 概述	79
第二节 催化氢化	79
第三节 化学还原	88

第四节 电解还原	97
参考文献	99
第七章 氧化反应	100
第一节 概述	100
第二节 催化氧化与催化脱氢	101
第三节 化学氧化	107
第四节 电解氧化	117
参考文献	120
第八章 烷化反应	121
第一节 概述	121
第二节 芳环 C - 烷化	121
第三节 N - 烷化	132
第四节 O - 烷化	139
第五节 相转移催化烷化	145
参考文献	149
第九章 酰化反应	150
第一节 概述	150
第二节 C - 酰化反应	150
第三节 N - 酰化反应	157
参考文献	164
第十章 缩合反应	165
第一节 概述	165
第二节 醛酮缩合	166
第三节 醛、酮与羧酸及其衍生物的缩合	179
第四节 酯缩合	189
第五节 成环缩合	195
参考文献	208
第十一章 羟基化反应	209
第一节 概述	209
第二节 芳磺酸盐的碱熔	209
第三节 有机化合物的水解	212
第四节 其它羟基化反应	216
参考文献	217
第十二章 氨解反应	218

第一节	概述	218
第二节	氨解反应的主要影响因素	220
第三节	氨解方法	221
参考文献		228
第十三章	酯化与水解反应	229
第一节	概述	229
第二节	酯化与水解反应的主要影响因素	230
第三节	酯化方法	232
第四节	酯水解	239
参考文献		241
第十四章	重排反应	242
第一节	概述	242
第二节	亲核重排反应	242
第三节	亲电重排反应	251
第四节	σ - 键迁移重排反应	256
参考文献		261

第一章 绪 论

第一节 精细化学品的范围

化工产品被划分为两大类别：通用化学品（Heavy Chemicals）和精细化学品（Fine Chemicals）。前者指从廉价、易得的天然资源（如煤、石油、天然气和农副产品等）开始，经一次或数次化学加工而制成的最基本的化工原料，它具有应用范围广、生产中化工技术要求很高、产量大而附加价值低等特点；后者是以通用化学品为起始原料，合成工艺中步骤繁多、反应复杂、产量小而产值高，并具有特定的应用性能的产品。我国化工界得到多数人认同的精细化学品的定义是：能增进或赋予一种（类）产品以特定功能，或本身有特定功能的小批量、高纯度和高利润的化学品。生产通用化学品的基本化学工业和生产精细化学品的精细化工，二者是相辅相成的，对于国计民生都是缺一不可的。

精细化工的生产和发展总是与人们的生活、生产活动紧密相连的。随着科学技术的进步，生产的发展和人们生活水平的提高，一些新兴精细化工行业正不断出现、发展并向更深的领域渗透，而一些原有的精细化工行业继续充实新内容。“精细化工”一词首先由日本提出。六十年代开始，日本把精细化工产品明确地从化工产品中划分出来，并逐步充实分类。但由于精细化学品范围很广，品种繁多，其类别的划分应根据每个国家各自的经济体制、生产和生活水平而有所不同，并不断地补充和修改。

我国近年来对精细化学品的开发极为重视。1986年化工部“关于精细化工产品分类的暂行规定和有关事项的通知”中明确规定我国精细化工产品包括11个产品类别：即农药、染料、涂料（包括油漆及油墨）、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品（包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品）、食品和饲料添加剂、粘合剂、催化剂和各种助剂、化工系统生产的药品（原药）和日用化学品、功能高分子材料（包括功能膜、偏光材料等）。若将精细化学品按属性划分，则可分为无机精细化学品和有机精细化学品两大类别。本书仅介绍有机精细化学品的合成原理。

第二节 精细化学品的特点

精细化学品在量和质上的基本特征是小批量、多品种、具有特定功能和专用性质。精细化学品不同于通用化学品，其生产过程由化学合成、剂型加工和商品化三部分组成，在每一个过程中又包含多种化学的、物理的、生理的、技术的以及经济的要求和考虑，这就导致精细化学品在生产、经济和商业性等方面表现出以下特点。

1. 小批量、多品种、大量采用复配技术

精细化学品的专用性强，有一定的应用范围，但用量不大。医药在制成成药后，其形式有药片、丸、粉、溶液或针剂等，每个患者的服用量都以毫克计；染料在纺织品上的用量也不过是织物重量的3%~5%；食品添加剂的用量是食品重量的百万分之几；一双鞋用的粘

合剂只不过是几克。对某一个具体品种来说，年产量少则几百公斤到几吨，多的可达上千吨。小批量的概念是相对于通用化学品而论的，但也存在一些例外。

精细化学品多品种的特点是与其批量小和具有特定功能的特征相联系的。例如：对于染料而言，不仅要求色谱齐全，能上染多种纤维，而且还要求能应用于塑料、金属等各种材料的着色以及满足正在开发的其它许多功能性用途。因此，染料品种的数量必然很庞大，而且新的品种不断涌现。据《染料索引》(Colour Index) 1976 年第三版统计，不包括已淘汰和重复的品种，不同化学结构的染料品种为 5232 个；又如医药，1977 年国际上生产的原药有 3400 种，从原药再做成各种制剂成药，其品种数还要翻 10 倍；对于表面活性剂，国外也已有五千多个品种投放市场，不断地开发新品种、新剂型和提高开发新品种的创新能力和当前国际上精细化工发展的总趋势。因此，多品种不仅是精细化工生产的一个特点，也是评价精细化工综合水平的重要标志之一。

精细化学品具有特定的功能，即应用的对象范围比较狭窄，专用性强而通用性弱，所以很难采用单一的化合物来满足不同应用对象的特殊要求，于是大量采用复配技术。即由化学合成得到的产品，除了要求加工成多种剂型（粉剂、粒剂、可湿剂、乳剂、液剂等）以外，常常必须加入多种其它试剂进行复配。例如：在合成纤维纺丝用油剂中，除润滑油以外，还必须加入表面活性剂、抗静电剂等多种其它助剂，而且还要根据高速纺和低速纺等不同的应用要求，采取不同的配方。采用复配技术所制成的商品，具有对精细化学品增效、改性和应用范围扩大等功能，其综合性能往往超过结构单一的产品。

2. 采用间歇式多功能生产装置

小批量、多品种的特点，决定了精细化学品的生产通常以间歇反应为主，而且采用批次生产。虽然精细化学品品种繁多，但是从合成角度看，其合成单元不外乎十几个，尤其是一些同系列产品，所经过的合成单元以及所采用的反应设备有许多相似之处。所以在精细化工生产中最合理的设计方案是按反应单元来组织反应设备，用若干个单元反应器组合起来生产不同的产品。近年来许多工厂广泛采用多品种综合生产流程，设计和制造用途广、功能多的生产装置，已收到明显的经济效益。

3. 高技术密集度

精细化工是综合性较强的技术密集型工业。这首先表现在生产过程中的工艺流程长、单元反应多、原料复杂、中间过程控制要求严格等，而且应用和涉及到多领域、多学科的理论知识和专业技能，其中包括多步合成、分离技术、分析测试、性能筛选、复配技术、剂型研制、商品化加工、应用开发和技术服务等。技术密集度高还反应在研究开发新品种的投资高、时间长和成功率低。这主要是由于产品的更新换代快，市场寿命短，技术专利性强和市场竞争激烈等。按化学工业的各个部门的统计数字可知，医药上的研究开发投资最高，可达年销售额的 14%；对一般精细化学品来说，研究开发投资占年销售额的 6%~7% 则是正常现象。但精细化学品的开发周期长，完成一个医药新品种的研制，60 年代约需 5 年时间，1980 年则需要 9~12 年；创新一个新农药，60 年代花费 3 年，1975 年则长达 8 年。而且，精细化学品的开发成功率很低，据报道美国和原联邦德国的医药和农药新品种的开发成功率为一万分之一，日本为一万至三万分之一。随着各国日益加强环境保护，新产品开发的投资和速度必将会受到严重的影响。技术密集还体现在情报密集、信息快。由于精细化学品是根据具体应用对象而设计的，它们的要求经常会发生变化，一旦有新的要求提出，就必须按照新要求来重新设计结构，或对原有的化学结构进行改进；另一方面，大量的基础研究工作产

生的新化学品也不断需要寻找新的用途。为此有的大型化学公司已经开始采用新型计算机信息处理技术对国际化学界研制的各种新化合物进行储存、分类以及功能检索，以达到快速设计和筛选的要求。

4. 商业性强

精细化学品商品繁多，用户对商品的选择性很高，市场竞争十分激烈。因而，在大力搞好新产品、新技术开发的同时，还需要花更大的力量去研究产品的应用技术和技术服务，以便不断开拓市场，提高市场信誉。世界工业发达国家对此十分重视，他们的技术开发、经营管理和产品销售（包括技术服务）人员比例大体为 2:1:3。而且他们选派富有实践经验的、业务能力强的人担任销售和技术服务工作，把销售工作中得到的市场信息反馈到生产计划中去，从而提高竞争能力，确保产品的畅销，增强企业的经济效益。

5. 经济效益高

精细化工的高经济效益已为实践所证明。概括起来，可以从下列三个方面加以阐明。

(1) 投资效益高 在总体上，化学工业属于资本型工业，资本密集度高。但精细化工生产设备的投资仅为石油化工投资平均指数的 0.3~0.5、化肥工业的 0.2~0.3。如日本化学工业的平均投资效率为 87.6%，化肥工业为 62%，化学纤维为 94.3%，而感光材料为 170.9%，医药更高达 241.4%，一般投资五年后即可收回全部设备投资。由此可见，精细化工投资少，效益高。

(2) 利润率高 据美国资料介绍，投入石油化工原料 50 亿美元，产出初级化学品 100 亿美元，再产出有机中间体 240 亿美元和最终成品 40 亿美元。如果进一步加工成合成橡胶、化学纤维、塑料制品、清洗剂 and 化妆品，可产出中间产品 400 亿美元和最终成品 270 亿美元。若再进一步深度加工成用户直接使用的农药、汽车材料、纸张及纸浆用化学品、家庭耐用品、建筑材料、纺织品、鞋、印刷品及出版物，总产值可达 5300 亿美元。一般来说，1 美元石油化工原料加工成合成材料，可增值 8 美元（塑料为 5 美元，合成纤维为 10 美元）；如果加工成精细化工产品，则可增值到 106 美元。国际上 70 年代评价利润率高低的的标准是：销售利润率小于 15% 为低利润率，15%~20% 为中利润率，大于 20% 为高利润率。1977~1980 年对世界 100 家大型化工公司的销售利润率进行的统计结果表明：属于中和高利润率的各为五家，均为生产精细化学品的公司。

(3) 附加价值高 随着对通用化学品的深度加工和产物的精细化，商品的附加价值率急剧增长。日本曾将化学工业的行业分为三大类，即精细化工、无机化工、化肥和石油化工，并对其原材料费率和附加价值率进行统计和比较。由表 1-1 和表 1-2 可知，精细化学品的附加价值与销售额的比率在化学工业的各行业中是最高的。而在精细化工中的一些门类中，附加价值最高的是医药。

表 1-1 日本化学工业中各行业的原材料费率和附加价值率

%

行 业	1965 年		1970 年		1975 年	
	原材料费率	附加价值率	原材料费率	附加价值率	原材料费率	附加价值率
精细化工	51	46	47	51	33	50
无机化工	56	37	55	39	65	35
化肥和石油化工	55	35	51	42	71	20
平均	54	39	50	45	60	36

表 1-2 日本精细化工产品中某些门类的纯附加价值/销售额比率

%

门 类	1965 年	1970 年	1973 年	1975 年	1980 年
油脂、肥皂、表面活性剂	31.8	35.6	38.4	38.7	36.6
医 药	54.5	61.2	62.3	60.0	62.8
其它精细化工产品	41.9	45.0	45.7	38.5	37.4

第三节 精细化工在国民经济中的作用

精细化学品所具有的鲜明特点,使它成为国民经济中不可缺少的一个重要组成部分。它除了直接用作最终产品或作为医药、兽药、农药、染料、颜料和香料等的主要成分之外,绝大多数是作为辅助原料或材料出现在生产和生活两大类物质资料中,参与其生产过程和应用过程。精细化学品不仅能增进或赋予各种材料以特性,还能够增进和保障农、林、牧、渔业的丰产丰收,丰富和改善人民的生活,促进和推动科学技术的进一步发展。它的高经济效益已影响到一些国家的技术经济政策。

加速精细化工的发展已成为世界性的趋势,尤其是几个工业发达国家都在致力于调整化工产品的结构,将化学工业的战略重点逐渐转向发展精细化工。表 1-3 即可说明这种趋势。

表 1-3 日本、德国、美国的精细化工产值占化学工业的比率

%

国 别	1971 年	1972 年	1973 年	1974 年	1975 年	1976 年	1977 年	1980 年~1985 年
日 本	44.1	44.4	45.3	47.9	51.5	49.9	50.8	55~58
德 国	35.5	—	—	40.5	44.0	—	—	≈53
美 国	—	37.2	37.8	38.8	36.9	36.8	≈40	≈50

造成这种趋势的主要原因在于:(1)科学技术和工农业各部门的发展以及人民生活水平的提高,迫切要求加快精细化工的发展,以便提供各种性能优异、用途广泛的精细化学品;(2)一些工业发达国家的石油化工已发展到相当规模,并具有技术优势,能为精细化学品的发展提供充足的原料、中间体和技术条件;(3)一些缺乏资源的工业发达国家,由于两次“能源危机”的冲击,不得不改变化工产品的结构,将其战略重点由石油化工转向省资源、省能源、附加价值高和技术密集的精化化工,以使用技术优势弥补资源劣势;(4)一些工业发达国家通用化学品的量已能满足需要,故要求进一步开发新产品,开拓新市场,从而转向发展精细化学品;(5)新材料、生物过程、新功能元件等新一代产业的基础技术与精细化工有着非常密切的关系,也要求精细化学品迅速发展。

由于上述原因,今后一些工业发达国家的精细化工在整体化学工业中的比重会不断提高,预计这个比例到本世纪末可能会上升到 60%。与此同时,发展中国家为了与精细化学品输出国进行竞争,占领本国的市场及发展国外市场,也会对精细化学品予以足够的重视。我国近年来十分重视精细化学品的开发,染料、涂料、表面活性剂、粘合剂、助剂、农药、医药、功能高分子材料、油品添加剂等行业都研究及制订了 2000 年前的发展规划。预期到本世纪末,我国持续发展的精细化工在化学工业中的比重可以超过 40%,接近世界发达国家 70 年代末、80 年代初的水平。在今后相当长的一段时间内,我国精细化工会出现一个生机勃勃的局面,有志献身于精细化工事业的科技工作者们一定会大有作为的。

第二章 有机反应的一般原理

第一节 有机反应中的电子效应和空间效应

有机化合物的性质取决于自身的化学结构,也与其分子中的电子云分布有关。分子相互作用形成新的化合物时,将发生旧键的断裂和新键的生成,这个过程不仅与分子中电子云的分布有关,还与分子间的适配性有关,了解和掌握这些相互关系对掌握有机反应的规律十分有益。

从本世纪 30 年代起,有机化学中的电子理论得到了迅速发展。其中有关电子效应的理论十分重要,由它所导出的若干定性规律不仅具有较大的指导意义,而且还在许多方面得到了近代量子力学的印证。但是从总体上看,这些理论还存在着较大的局限性。尽管这样,应用这些理论仍可以定性解释许多有机化合物分子的性质和化学反应。

空间效应作为一种分子内部或反应分子间客观存在的形体效应,与立体化学密切相关。本世纪 50 年代起,构象分析、构象效应的提出,尤其是近代物理方法的应用,使得定性、合理地解释空间效应对分子性能的影响成为可能。目前结合有关电子理论,运用空间效应的观点可以大致预测分子的性能,如物理性能、反应部位、反应取向、反应速度以及反应历程等。

一、电 子 效 应

电子效应可用来讨论分子中原子间的相互影响以及原子间电子云分布的变化。电子效应又可分为诱导效应和共轭效应。

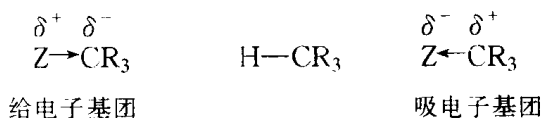
(一) 诱导效应

在有机分子中相互连接的不同原子间,由于原子各自的电负性不同而引起的连接键内电子云偏移的现象,以及原子或分子受外电场作用而引起的电子云转移的现象叫作诱导效应,用 I 表示。根据作用特点,诱导效应可分为静态诱导效应 I_s 和动态诱导效应 I_d 。

1. 静态诱导效应

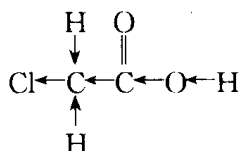
不同的原子在形成化学键时,由于各自电负性的差异,键内的电子云以及相邻原子或基团的影响出现不均衡分布。一侧带有部分负电荷,另一侧带有部分正电荷,这种共价键具有永久极性,在性质上介于离子键和纯共价键之间。

各种原子或基团的电负性,从本质上讲,是一种给予或获取电子能力的度量,通常以 $C-H$ 键作为比较的基准。任何其它原子或基团取代 $C-H$ 键中的氢原子后,必将引起原化学键中的电子云分布发生变化。以取代基 Z 取代 R_3C-H 键中的氢原子为例。如果 R_3C-H 中的 R_3C 电子云密度比原来的 R_3C-H 中的 R_3C 电子云密度大,则 Z 属于给电子原子(基团);相反,当 R_3C-Z 中的 R_3C 电子云密度小于原来 R_3C-H 中的 R_3C 电子云密度,则 Z 表现出吸电子特性,属于吸电子原子(基团)。显然,原子或基团的给电子性或吸电子性是相对的,只有在比较后才有意义。其一般的表示方法如下(键内的箭头表示电子云的偏移方向):



受取代基电负性的影响，中心碳原子上的电子云密度会发生变化，而且这种变化或影响是可以传递的，这是化合物分子内在固有的性质，被称为静态诱导效应，用 I_s 表示。

例如，乙酸的电离常数 K_a 为 1.8×10^{-5} ，氯乙酸的 K_a 为 1.5×10^{-3} 。氯原子具有较强的电负性，当它取代乙酸中的 α -H 后，Cl—C 键中的电子云将向氯原子偏移。由于这种电子云转移现象可沿单键传递，结果使羟基中的 O—H 键内的电子云偏向于 O 的一侧，从而使氢更容易作为质子氢而离去。

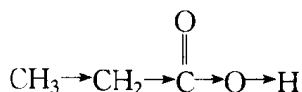


多取代氯乙酸中的氢的离去倾向更大，所以表现出更强的酸性，如表 2-1 所示。

表 2-1 乙酸、氯乙酸的离解常数

化 合 物	K_a
CH_3COOH	1.8×10^{-5}
CH_2ClCOOH	1.5×10^{-3}
CHCl_2COOH	5.0×10^{-2}
CCl_3COOH	2.0×10^{-1}

同样地，丙酸可看作是 CH_3 取代了乙酸中的 α -H，因为甲基具有给电子性，会引起电子云发生不利于氢离去方向的偏移，从而使丙酸的酸性减弱。



诱导效应沿着单键传递，并随着与取代基距离的增加而减弱。一般经过三个原子后，其影响已很微弱；经过五个原子以后，便可认为它的影响不存在了。氯代酸和乙酸的 pK_a 比较见表 2-2。

表 2-2 氯代酸和乙酸的 pK_a

化 合 物	pK_a
ClCH_2COOH	2.8
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	4.0
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	4.5
CH_3COOH	4.7

2. 动态诱导效应

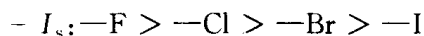
分子在外电场的作用下，或者在反应瞬间受到极性试剂的影响，其内部电子云分布发生瞬时变化的现象被称为动态诱导效应，也叫做可极化性，用 I_d 表示。

发生动态诱导效应时，外电场的方向将决定键内电子云偏离方向。如果 I_s 和 I_d 的作用方向是一致的，将有助于化学反应的进行。在两者的作用方向不一致的时候， I_d 往往起主导作用。

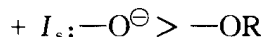
3. 诱导效应的强弱

(1) 静态诱导效应的强弱 静态诱导效应的强弱取决于原子或基团的电负性。给电子基团具有提供电子的倾向，以 $+I_s$ 表示；吸电子基团具有吸引电子的倾向，以 $-I_s$ 表示。

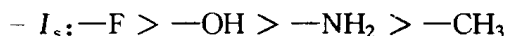
同族元素中，其电负性和 $-I_s$ 随着原子序数的增大而减小，但 $+I_s$ 随之增大。



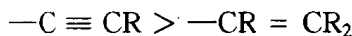
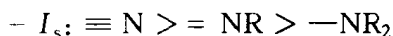
同一种原子上，富电荷增加其 $+I_s$ ；缺电荷增加其 $-I_s$ 。如：



同周期的元素中，其电负性及 $-I_s$ 从左至右逐渐增加，但 $+I_s$ 则相反。



不饱和键有吸电子的倾向。一般情况下，不饱和程度越高，吸电子性越强， $-I_s$ 也越大。

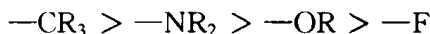
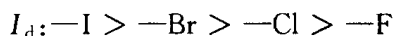


甲基等烷基具有给电子特性，属于 $+I_s$ 效应的基团。

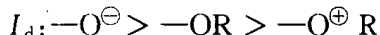


(2) 动态诱导效应的强弱 动态诱导效应的强弱与施加影响的原子或基团的性质有关，也与受影响的键内电子云可极化性有关。

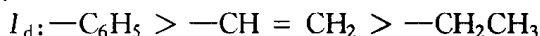
在同族或同周期的元素中，元素的电负性越大，即电子云的可极化性越小， I_d 也就越弱。



原子的富电荷性将增加其可极化的倾向。



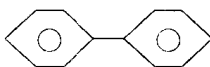
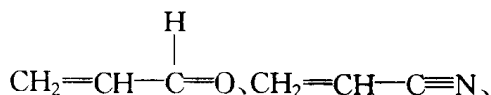
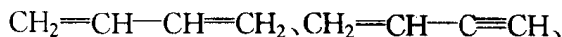
电子云的可流动性越强，其可极化倾向也大。一般来说，不饱和化合物的不饱和的程度大，其 I_d 也大。



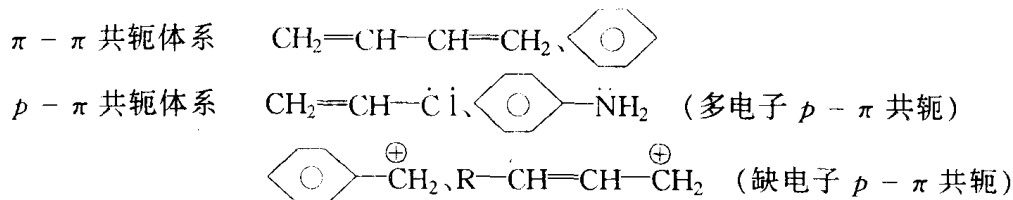
(二) 共轭效应

1. 共轭体系

共轭体系中以 $\pi - \pi$ 和 $p - \pi$ 共轭最为常见。前者含有交替出现的单双键：

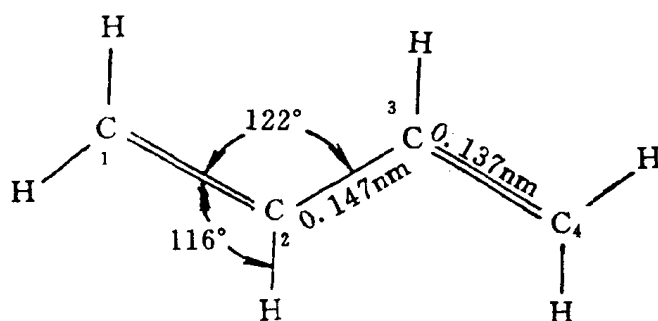


后者是含有孤电子对或全空的 p - 轨道，通过单键与带有 π 键的另一原子连接而成。例如：

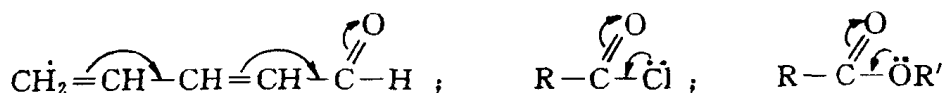


共轭体系形成后, 由于 π 电子的流动性以及相邻 p 轨道的相互交盖性, 从而使共轭体系内各键的电子云密度趋于平均化, 相邻的单双键之间的区别部分或全部地消失, 这种现象被称为共轭效应, 用 C 表示。

以 1,3-丁二烯分子为例, 其单键 C_2-C_3 的间距是 0.147nm, 小于普通 $\text{C}-\text{C}$ 单键的键长 0.154nm; 而双键 C_1 和 C_2 以及 C_3 和 C_4 的间距为 0.137nm, 则比乙烯中的双键 (0.134nm) 略长, 所以在整个共轭体系内, 由于电子云的流动, 造成了单键变短、双键变长, 这是一种电子离域现象。这种电子离域现象可使体系的能量降低, 稳定性能增加。

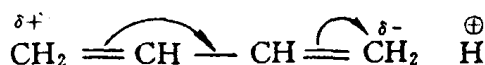


共轭效应沿 π 键传递可用弧形箭头表示。从重键开始指向单键或原子; 或起始于 p 轨道的孤电子对, 指向单键。



2. 两种共轭效应

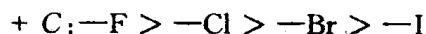
共轭效应也分为静态(以 C_s 表示)和动态(以 C_d 表示)共轭效应两种类型, 其中又可细分为给电子效应的正共轭效应($+C_s$, $+C_d$)和吸电子效应的负共轭效应($-C_s$, $-C_d$)。静态共轭效应(C_s)是共轭体系内在的、永久性的性质; 而动态共轭效应(C_d)则是由外电场作用所引起, 仅在分子进行化学反应时才表现出来的一种暂时的现象。如 1,3-丁二烯由于存在 C_s 效应, 电子云分布平均化, 因而分子的偶极矩为零。当用溴化氢对其进行加成反应时, 受到质子氢电场的作用, 丁二烯分子内部发生 $-C_d$ 效应, π 电子云沿着 π 键发生偏移, 导致电子云分布的不对称, 在分子两端出现电性相反的部分电荷。



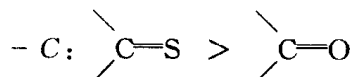
3. 共轭效应的强弱

共轭效应的强弱与组成共轭体系的原子性质、价键状况以及空间位阻等因素有关。静态共轭效应(C_s)和动态共轭效应(C_d)有相同的传递方式, 它们的强弱比较次序是一致的。

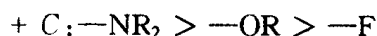
(1) 同族元素与碳原子形成 $p-\pi$ 共轭时, 随元素的原子序数增加, 正共轭效应 $+C$ 效应减小。



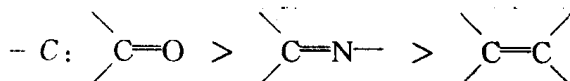
而同族元素与碳原子形成 $\pi-\pi$ 键共轭时, 随元素的原子序数增大, 其负共轭效应 $-C$ 效应也变大。



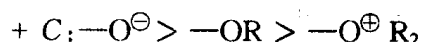
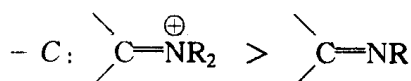
(2) 同周期元素与碳原子形成 $p-\pi$ 共轭时, $+C$ 效应随原子序数的增加而变小。



同周期元素与碳原子形成 $\pi-\pi$ 共轭时, 原子序数越大, $-C$ 效应也越大。

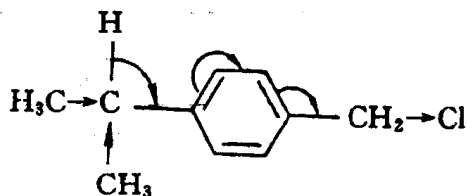
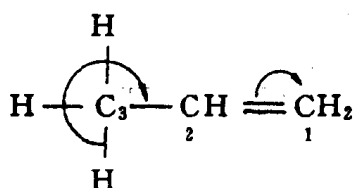


(3) 缺电荷性取代基增强 $-C$ 效应; 富电荷性取代基则加强 $+C$ 效应。

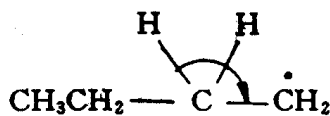
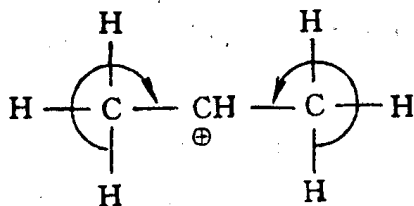


(三) 超共轭效应

单键与重键以及单键与单键之间也存在着电子离域的现象, 即出现 $\sigma-\pi$ 和 $\sigma-\sigma$ 共轭, 被称为超共轭效应。例如丙烯分子中, 甲基上的 $\text{C}-\text{H}$ 键可与不饱和体系发生共轭, 使 σ 键和 π 键间的电子云发生离域, 形成 $\sigma-\pi$ 键共轭体系, 致使丙烯中甲基上的氢原子比丙烷中的甲基氢原子活泼得多, 丙烯分子中的 C_2-C_3 键 (0.150nm) 也比一般的 $\text{C}-\text{C}$ 键 (0.154nm) 略短一些。



$\text{C}-\text{H}$ 键的电子云也可离域到相邻的空 p -轨道或仅有单个电子的 p -轨道上, 形成 $\sigma-p$ 超共轭效应, 使电荷分散, 体系稳定性增加。例如:



超共轭效应多数是给电子性的。它可使分子内能降低, 稳定性增加。但与普通的共轭效应相比, 其影响较弱。

二、空间效应

空间效应是由分子中各原子或基团的空间适配性，或反应分子间的各原子或基团的空间适配性所引起的一种形体效应，其强弱取决于相关原子或基团的大小和形状。最普通的空间效应是所谓的空间位阻，一般是指体积庞大的取代基直接影响化合物反应活性部位的暴露，阻碍反应试剂对反应中心的有效进攻；也可以是指进攻试剂的庞大体积影响其有效地进入反应位置。

例如，对烷基苯进行一硝化反应时，随着烷基基团的增大，硝基进入取代基邻位的空间位阻也增大，从而使邻位产物的生成量下降，而对位产物的生成量上升，见表 2-3。

表 2-3 烷基苯硝化反应的异构体分布

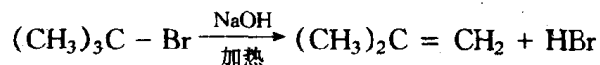
化 合 物	环上原有取代基(-R)	异构体分布/%		
		邻 位	对 位	间 位
甲 苯	-CH ₃	58.45	37.15	4.40
乙 苯	-CH ₂ CH ₃	45.0	48.5	6.5
异丙苯	-CH(CH ₃) ₂	30.0	62.3	7.7
叔丁苯	-C(CH ₃) ₃	15.8	72.7	11.5

同样，在向甲苯分子中引入甲基、乙基、异丙基和叔丁基时，随着引入基团（进攻试剂）体积的增大，进入甲基邻位的空间位阻也增大，所以邻、对位产物比例发生变化，见表 2-4。

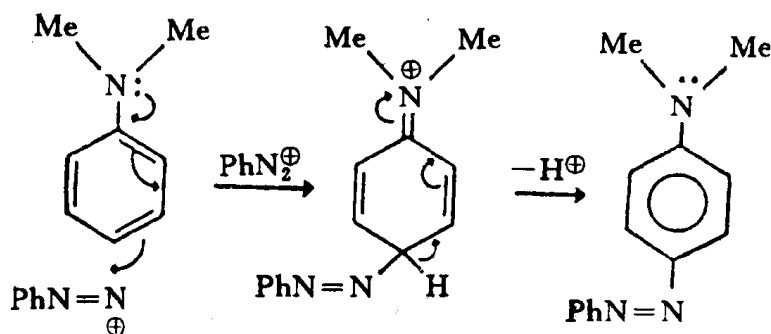
表 2-4 甲苯一烷基化时异构体的分布

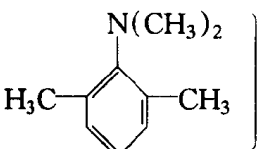
新引入基团	异构体分布/%		
	邻 位	对 位	间 位
甲基[-CH ₃]	53.8	28.8	17.3
乙基[-CH ₂ CH ₃]	45	25	30
异丙基[-CH(CH ₃) ₂]	37.5	32.7	29.8
叔丁基[-C(CH ₃) ₃]	0	93	7

又如，卤代烷与胺类物质进行 N-烷基化反应时，一般不用卤代叔烷作烷基化剂，这是因为卤代叔烷的空间位阻大。在反应条件下，卤代叔烷的反应中心不能有效地作用于氨基，相反，自身却容易发生消除反应，产生烯烃副产物。



在分子内部，各原子之间也有空间适配性问题。例如，*p*- π 共轭体系中的各原子其 *p* 轨道必须是平行的或很接近于平行，这样才能通过 π -轨道发生有效的电子云离域。如果这一平行状态受到阻碍，则电子云的离域就受到抑制。例如 *N,N*-二甲基苯胺具有 *p*- π 共轭结构，苯环可有效地进攻重氮铕阳离子 PhN_2^+ ，产生偶联在氮的对位产物。



但以 *N,N*-二甲基苯胺的2,6-二甲基衍生物  为原料，在相同

的条件下不能得到类似的对位偶联产物。这是因为连接在取代基 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 邻位的两个甲基在空间上对氮原子上的 p -轨道产生干扰，使其不能与芳环上的 p -轨道相平行，从而破坏了 $p-\pi$ 共轭体系，电荷不发生如同在 *N,N*-二甲基苯胺中那样的迁移。

第二节 有机反应的分类

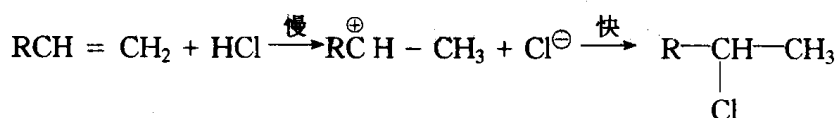
按反应类型对有机反应进行划分是最常见的分类方法。本节将简单介绍各种反应类型的基本原理。

一、加成反应

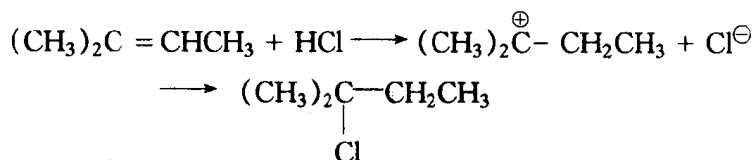
加成反应可分为亲电加成、亲核加成和游离基加成三种类型。

(一) 亲电加成

亲电加成反应大多发生在碳-碳双键上。烯烃和炔烃分子容易受亲电试剂的进攻，发生亲电加成反应。反应分两步进行，第一步形成碳正离子中间体，第二步此中间体与亲核试剂作用生成产物。如：



在碳-碳重键上连接有给电子基团时，将使重键上的电子云密度增加，有利于亲电试剂的进攻和碳正离子的生成及其稳定性的提高，可提高反应速度。



当碳-碳重键上连有吸电子基团时，重键上的电子云密度降低，不利于碳正离子的生成和稳定，反应较困难。

