

高等学校教学参考书

有机化学选论

第 二 辑

饱和碳原子上的亲核取代反应历程

张 黯 主编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机化学选论

第二辑

饱和碳原子上的亲核取代反应历程

张 黯 主编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机化学选论

第二辑

饱和碳原子上的亲核取代反应历程

张 贻 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 5.875 字数 142 000

1987 年 10 月第 1 版 1987 年 10 月第 1 次印刷

印数 00 001—2,620

ISBN 7-04-000099-7/O·46

书号 13010·01469 定价 1.35 元

前 言

《有机化学选论》第二辑的内容是有关饱和碳原子上的亲核取代反应历程的几个问题。1930年前后, C. K. Ingold 和 E. D. Hughes 指出, 饱和碳原子上的亲核取代反应(S_N 反应)有两种历程——双分子历程(S_N2)和单分子历程(S_N1)。Ingold-Hughes 的 S_N2 和 S_N1 历程对于有机反应历程的研究是一个重大的贡献, 在解释 S_N 反应时获得了非常的成功。此后, 特别是到了 1950 年后, 在 S_N 反应历程的研究中又出现了两个重要的发展: 一个是 S. Winstein 的溶剂解离子对历程; 另一个是邻基参与。本书中的第一题和第二题分别介绍这两部分内容。底物分子中的离去基、亲核剂和溶剂对于 S_N 反应有着明显的影响, 它们不但影响着 S_N 反应的速度, 甚至可以改变 S_N 反应的历程。这些因素依次是本书第三题、第四题和第五题讲述的内容。本书的第六题则是以链醚的酸催化醚键断裂和环氧乙烷衍生物的开环反应为例, 讨论底物结构、亲核剂和反应条件的改变对 S_N 反应历程, 以及生成产物结构的影响。

本书的第一题由王常有同志和张黯同志合编, 任友达同志审阅; 第二题由陈锡如同志编写, 李忠福同志审阅; 第三题由袁履冰同志编写, 任友达同志审阅; 第四题由冉兰芬同志编写, 李忠福同志审阅; 第五题由任友达同志编写, 张黯同志审阅; 第六题由张黯同志编写, 任友达同志审阅。最后承蒙徐寿昌同志复审全书, 谨致谢意。

限于编者的水平, 书中必有不少缺点和错误, 恳切地希望读者批评指正。

编 者

1986年3月

目 录

一 Winstein 溶剂解离子对历程

1.1 Winstein 溶剂解离子对历程——溶剂解中的离子对···	2
1.2 溶剂解中存在离子对的实验根据和研究方法·····	5
1.2.1 同离子速度降低·····	6
1.2.2 负离子交换·····	7
1.2.3 离去基对产物组成的影响·····	9
1.2.4 溶剂解的立体化学·····	11
1.2.5 底物的外消旋化·····	13
1.2.6 特殊盐效应·····	15
1.2.7 ^{18}O 平均化·····	18

二 邻基参与和非经典离子

2.1 概述·····	23
2.1.1 邻基参与和邻基促进·····	23
2.1.2 非经典离子的表达式和涵义·····	27
2.2 研究邻基参与的方法·····	30
2.2.1 动力学的证据·····	30
2.2.2 立体化学的判据·····	36
2.2.3 产物的鉴定·····	38
2.2.4 中间体的测定·····	40
2.3 n 电子对的参与·····	43
2.3.1 含氧官能团的参与·····	44
2.3.2 含氮官能团的参与·····	49
2.3.3 卤素的参与·····	51
2.4 π 电子的参与·····	53
2.4.1 碳碳双键的参与·····	53
2.4.2 芳基的参与·····	62
2.5 σ 电子的参与·····	71

2.5.1 双环[2.2.1]庚烷体系·····	73
2.5.2 邻近烷基·····	83
2.6 小环的参与·····	86
2.6.1 小环的活性·····	86
2.6.2 小环的参与·····	87
2.7 同共轭作用和同芳香性·····	93

三 离去基对 S_N 反应的影响

3.1 常见的离去基及其相对活性·····	100
3.2 影响离去基活性的因素·····	105
3.2.1 烃基结构的不同对离去基的影响·····	105
3.2.2 亲核剂的不同对离去基的影响·····	107

四 亲核剂对 S_N 反应的影响

4.1 亲核性对 S_N 反应的影响·····	111
4.1.1 对反应速度的影响·····	112
4.1.2 对反应历程的影响·····	113
4.1.3 对选择底物反应中心的影响·····	114
4.2 决定亲核性的因素·····	115
4.2.1 碱性·····	115
4.2.2 极化性·····	120
4.2.3 α -效应·····	124
4.2.4 体积效应·····	124
4.3 C. G. Swain-C. B. Scott 方程和 J. O. Edwards 方程·····	125
4.4 双位亲核剂·····	132
4.5 软硬酸碱原理在亲核剂亲核性方面的应用·····	135

五 溶剂对 S_N 反应的影响

5.1 溶剂的性质和分类·····	139
5.1.1 溶质(分子或离子)与溶剂分子间的作用力·····	139
5.1.2 溶剂的分类·····	140
5.1.3 溶剂的极性·····	140
5.2 溶剂化·····	143

5.3	溶剂对 S_N 反应速度的影响	146
5.4	溶剂对 S_N 反应速度影响的定性解释	147
5.4.1	Hughes-Ingold 规律	147
5.4.2	Hughes-Ingold 规律的局限性	149
5.5	专属溶剂化对 S_N 反应速度的影响	151
5.5.1	专属溶剂化对离去基的影响	151
5.5.2	质子及非质子极性溶剂对负离子亲核活性的影响	154
5.5.3	溶剂对双位负离子亲核活性的影响	157
5.5.4	正离子的专属溶剂化对 S_N 反应的影响	159
5.5.5	溶剂对 S_N 反应历程及产物比例的影响	162

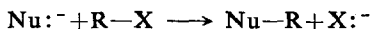
六 醚键的断裂

6.1	醚键的酸催化断裂	166
6.2	环氧乙烷及其衍生物的开环反应	171
6.2.1	开环反应的定位	172
6.2.2	开环反应的立体化学	177

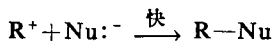
— Winstein 溶剂解离子对历程

1927~1935 年, C. K. Ingold 和 E. D. Hughes 广泛、深入地研究了饱和碳原子上的亲核取代反应(S_N 反应), 指出这类反应有两种历程——双分子历程(S_N2)和单分子历程(S_N1)^①。

S_N2 :

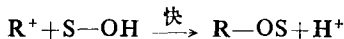


S_N1 :



在上式中, R-X 叫做底物, 底物可以是分子, 也可以是正离子, 这里 R-X 表示的是分子; X 叫做离去基, 离去基可以是作为负离子离去, 也可以是作为分子离去, 这里 X:^- 表示的是负离子; Nu: 叫做亲核剂(Nucleophile), 亲核剂可以是负离子, 也可以是分子, 这里 Nu:^- 表示的是负离子。

如果反应是 S_N1 溶剂解, 这时溶剂(SOH)是亲核剂, 其历程则是:



溶剂解一般是在羟基溶剂(例如 H-OH 、 R-OH 、 HCO-OH 、 $\text{CH}_3\text{CO-OH}$ 等)中进行的, 上式中的 S-OH 表示羟基溶剂。

Ingold-Hughes 的 S_N2 - S_N1 历程的提出, 不仅在解释 S_N 反

① 反应历程也叫做反应机理。

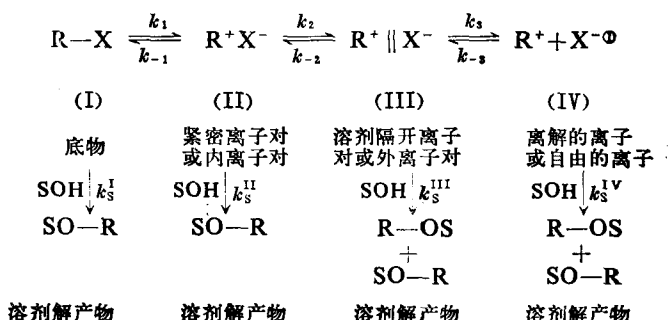
应中获得了非常的成功，而且在有机反应历程的研究中也是一个重大的贡献。到了1950年以后，由于对于 S_N 反应进行了更深入的研究，发现Ingold-Hughes的 S_N2-S_N1 历程无法解释某些实验结果，为了解释这些新的实验事实，S. Winstein提出了他的溶剂解离子对历程。Winstein的溶剂解离子对历程发展了Ingold-Hughes的 S_N2-S_N1 历程。虽然如此，Ingold-Hughes的 S_N2-S_N1 历程现在仍然是讨论 S_N 反应历程的一个最合适的基础。

本篇中讲述的主要内容就是Winstein溶剂解离子对历程^[1~3]。

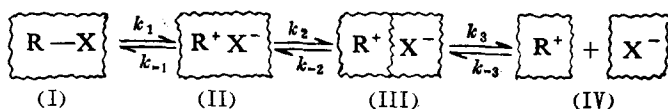
1.1 Winstein 溶剂解离子对历程——溶剂解中的离子对

1950年以后，在大量的实验基础上，Winstein指出在溶剂解中，存在着两种离子对——紧密离子对和溶剂隔开离子对。下面先给出Winstein溶剂解离子对历程，至于离子对存在的实验根据，将在下节中讲述。

Winstein 溶剂解离子对历程



① 为了更形象些便于理解，这个模式也常写为：



在溶液中,底物 $R-X$ 分子(I)被溶剂化。在溶剂笼子中,底物 $R-X$ 分子电离首先生成紧密离子对或内离子对(II)。在紧密离子对(II)中, R^+ 离子和 X^- 离子之间已经不存在共价键,它们之间是通过静电引力紧密地挨在一起的。 R^+ 离子和 X^- 离子之间没有溶剂分子把它们隔开,它们是作为一个整体被溶剂化的。从紧密离子对(II)进一步生成溶剂隔开离子对或外离子对(III)。在溶剂隔开离子对(III)中, R^+ 离子和 X^- 离子之间一般是被一个溶剂分子隔开 $R^+ \cdots O-H \cdots X^-$, 再作为一个整体被溶剂化。最后,



从溶剂隔开离子对(III)离解生成离解的离子或自由的离子(IV)—— R^+ 离子和 X^- 离子。 R^+ 离子和 X^- 离子是分别被溶剂化的。它们不是离子对。在这个过程中,电离(ionization)和离解(dissociation)的涵义是不同的。从(I)生成(II)叫做电离;从(III)生成(IV)叫做离解。

上述电离-离解的逆过程叫做返回(return)。从(II)生成(I)叫做紧密离子对返回或内返回;从(III)生成(I)叫做溶剂隔开离子对返回或外离子对返回;从(IV)生成(I)叫做外离子返回。从(II)生成(I)和从(III)生成(I)也叫做离子对返回;从(III)生成(I)和从(IV)生成(I)也叫做外返回。

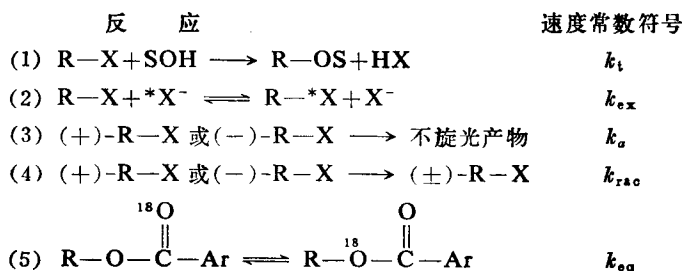
在Winstein 溶剂解离子对历程中,如果慢的一步(速度控制一步)是(I) $\xrightarrow{k_1}$ (II),或(II) $\xrightarrow{k_2}$ (III),或(III) $\xrightarrow{k_3}$ (IV),这个反应就属于 S_N1 历程;如果慢的一步是溶剂分子进攻(I)、(II)、(III)或(IV)——速度常数分别是 k_s^I 、 k_s^{II} 、 k_s^{III} 或 k_s^{IV} ,这个反应就属于 S_N2 历程。

从 Winstein 溶剂解离子对历程中可以看出,发生溶剂解时,如果溶剂分子进攻的是紧密离子对(II)中的 R^+ 离子,溶剂分子则

只能从背面——而不能从前面——进攻 R^+ 离子, 原因是 R^+ 离子的前面没有溶剂分子, 而且还被 X^- 离子屏蔽。背面进攻导致生成构型反转的溶剂解产物。如果溶剂分子进攻的是溶剂隔开离子对(III)中的 R^+ 离子, 溶剂分子则可以从两面进攻 R^+ 离子, 导致生成构型反转和构型保持的溶剂解产物。如果溶剂分子进攻的是离解的 R^+ 离子, 这时, 由于溶剂分子从平面形 R^+ 离子的两面进攻的机会均等, 导致生成的则是等量的构型反转和构型保持的产物。

从 Winstein 溶剂解离子对历程中还可看出, R^+ 离子和离去基 X^- 离子的稳定性越大, 溶剂的介电常数越大、溶剂化 R^+ 离子和 X^- 离子的能力越强、亲核性越弱, $R-X$ 就越容易电离、离解, 溶剂解也就更容易发生在 $R-X$ 电离-离解的后期阶段, 即(III)或(IV)阶段; 反之, 则较易发生在前期阶段, 即(II)或(III)阶段。

底物 $R-X$ 进行溶剂解时, 除溶剂解外, 还常发生其它反应。测定这些反应的速度常数, 对于 Winstein 溶剂解离子对历程的提出起着决定性的作用。这些反应是:



反应(1)是溶剂解。底物 $R-X$ 溶剂解, 在生成溶剂解产物 $R-OS$ 的同时还生成产物 HX 。从反应式可以看出, 底物 $R-X$ 消失的速度, 即溶剂解速度, 与产物 HX 生成的速度相等。 HX 一般是

强酸或较强的酸，可以用滴定法测定。所以底物 $R-X$ 的溶剂解速度可以用滴定法测定。溶剂解速度常数，即滴定测定速度常数，用 k_t 表示。反应(2)是负离子交换。溶剂解时，在溶剂中加入同位素标记 $^*X^-$ 离子。底物 $R-X$ 与外加的 $^*X^-$ 离子发生负离子交换。测定负离子交换速度，其速度常数用 k_{ex} 表示。反应(3)指的是这样的反应——旋光的底物生成不旋光的产物。溶剂解时，旋光的底物 $(+)-R-X$ 或 $(-)-R-X$ 生成不旋光的产物。用旋光仪测定这个反应的反应速度，其速度常数用 k_a 表示。反应(4)是外消旋化。溶剂解时，旋光底物 $(+)-R-X$ 或 $(-)-R-X$ 生成不旋光的 $(\pm)-R-X$ ——外消旋化。测定旋光底物的外消旋化速度，其速度常数用 k_{rac} 表示。反应(5)是 ^{18}O 平均化(equilibration)。

溶剂解时，底物 $R-O-\overset{^{18}O}{\overset{\parallel}{C}}-Ar$ 生成 $R-O-\overset{^{18}O}{\overset{\parallel}{C}}-Ar$ 。测定这个反应的反应速度，其速度常数用 k_{eq} 表示。

1.2 溶剂解中存在离子对的实验根据和研究方法

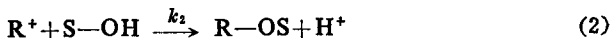
在溶剂解中，证明有离子对存在的实验一般是：

1. 同离子速度降低
2. 负离子交换
3. 离去基对产物组成的影响
4. 溶剂解的立体化学
5. 底物的外消旋化
6. 特殊盐效应
7. ^{18}O 平均化

上述实验具有普遍适用的意义。它们既是溶剂解中存在离子对的实验根据，又是研究离子对的方法。今依次简述于下。

1.2.1 同离子速度降低

Ingold-Hughes S_N1 溶剂解历程是:



这是一个两步历程。第一步是底物 $R-X$ 电离生成离解的或自由的 R^+ 离子和 X^- 离子〔反应式(1)〕。生成的离解的 R^+ 离子既可以与 X^- 离子结合重新生成底物 $R-X$, 也可以与溶剂反应生成溶剂解产物 $R-OS$ 和 H^+ 离子。 R^+ 离子与溶剂反应是 S_N1 溶剂解历程的第二步〔反应式(2)〕^①。应用化学动力学中的“稳态法”处理(1)和(2), 则得:

$$v = -\frac{d[\text{R-X}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{R-X}]}{k_2 + k_{-1} [\text{X}^-]} \quad (3)$$

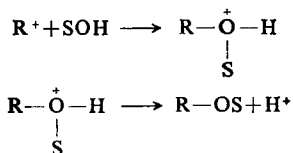
溶剂解速度可用滴定法测定。方程(3)是 S_N1 溶剂解历程典型的动力学方程。当 $k_2 \gg k_{-1}[X^-]$ 时, 则

$$v = -\frac{d[\text{R-X}]}{dt} = k_1[\text{R-X}] \quad (4)$$

这是极限情况。

从方程(3)可以看出,底物 $R-X$ 溶剂解时,如果在溶剂中加入同离子盐 M^+X^- ,由于增大 $[X^-]$,将导致溶剂解速度降低。这个现象叫做同离子速度降低或质量作用定律效应^②。从反应式(1)和

① 这是简化了的一步。严格说来,应是:



② 在溶剂中加入盐,将增大溶剂介质的离子强度,导致溶剂解速度加大。这叫做离子强度效应或正常盐效应。如果加入的是同离子盐,由于同离子速度降低超过正常盐效应,净结果仍然表现为溶剂解速度降低。

(2)也可以看出同离子速度降低的原因。增大 X^- 离子浓度的结果,有利于 R^+ 离子与 X^- 离子结合重新生成底物 $R-X$, 相对地不利于 R^+ 离子与溶剂反应生成溶剂解产物,从而降低了溶剂解速度。表 1.1 给出外加盐对于二苯基卤甲烷溶剂解速度的影响。

表 1.1 25°C, 在 80% 丙酮-水(体积)中,外加盐对于二苯基卤甲烷溶剂解速度(初期的)的影响

外加盐, 0.1mol·L ⁻¹	(C ₆ H ₅) ₂ CH—Cl		(C ₆ H ₅) ₂ CH—Br	
	$k/10^{-5}s^{-1}$	k 的变化/%	$k/10^{-5}s^{-1}$	k 的变化/%
无	7.00	—	1.53	—
LiBr	8.16	+17	1.33*	-13
LiCl	6.09*	-13	1.94	+27

*如果扣除正常盐效应,同离子速度降低的数值比表中所给出的显然要大。

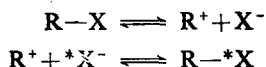
从Winstein 溶剂解离子对历程(第2页)来看,同离子速度降低是来自外离子返回——离解的 R^+ 离子与 X^- 离子结合重新生成底物 $R-X$ 。所以,同离子速度降低是溶剂解时生成了离解的 R^+ 离子和 X^- 离子的一个判据,也就是说,溶剂解时有离解的 R^+ 离子与溶剂发生反应生成溶剂解产物。

最后应该指出,有些底物溶剂解时并不存在同离子速度降低。例如,叔丁基溴在丙酮-水中溶剂解就没有同离子速度降低现象。这是可以理解的。 $(CH_3)_3C^+$ 离子的活性远比 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+$ 离子的大。溶剂解时,在生成离解的 $(CH_3)_3C^+$ 离子以前,例如在生成溶剂隔开离子对 $(CH_3)_3C^+ \parallel X^-$ 时,离子对中的 $(CH_3)_3C^+$ 离子就与溶剂发生了反应,所以不存在同离子速度降低现象。

1.2.2 负离子交换

如果底物 $R-X$ 溶剂解时发生外离子返回,那么,在溶剂中加入同位素标记 $^*X^-$ 离子的盐 $M^+^*X^-$,外离子返回的结果将会生成 $R-^*X$,也就是说,在反应体系中出现了 $R-^*X$ 。这个现象叫

做负离子交换。



实验发现,发生同离子速度降低时,同时发生负离子交换。这是显然的。因为外离子返回既导致同离子速度降低,又导致负离子交换。不过,应该指出,同离子速度降低与负离子交换不是等同的。虽然发生同离子速度降低时,发生负离子交换;但是发生负离子交换时,并不一定发生同离子速度降低。例如, (±)-苏- $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-\text{对})-\text{CH}(\text{OBs})-\text{CH}_3$ ^① 乙酸解时,发生负离子交换,但是不发生同离子速度降低。

Ingold-Hughes 的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程不能解释上述现象。因为按照 Ingold-Hughes 的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程,底物 R-X 电离生成的是离解的 R^+ 离子和 X^- 离子,它们的返回是外离子返回,而外离子返回既导致负离子交换,又导致同离子速度降低。Winstein 溶剂解离子对历程则圆满地解释了上述现象。那就是,同离子速度降低只来自外离子返回;而负离子交换既可来自外离子返回,也可来自外离子对返回。上述底物乙酸解时,反应发生在底物电离-离解生成离解的正、负离子以前的溶剂隔开离子对这个阶段。溶剂乙酸和外加的 ${}^*\text{X}^-$ 离子与溶剂隔开离子对中的正离子反应,分别生成乙酸解产物和负离子交换产物。结果是,溶剂解时只发生负离子交换,而不发生同离子速度降低。

由此还可得出一个结论——电离-离解生成的正离子的活性

① 这里底物中的离去基(以 BsO^- 离子形式离去)不是与同位素标记 Bs^*O^- 离子交换,而是与构造非常相似的 TsO^- 离子交换。 Bs 代表对溴苯磺酰基 $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$, BsO 代表对溴苯磺酸根 $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-$; Ts 代表对甲苯磺酰基 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$, TsO 代表对甲苯磺酸根 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-$ 。

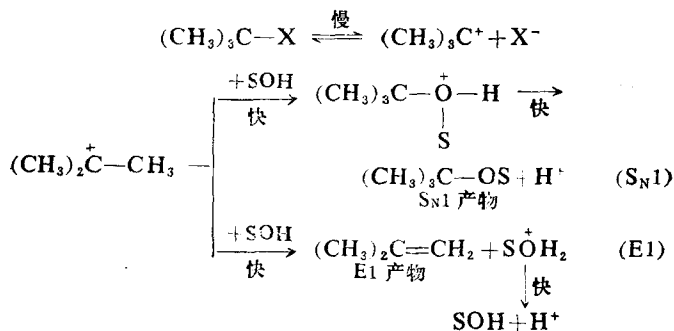
比上述底物生成的正离子的活性大的那些底物，在与上述底物相同的条件下乙酸解时，不会生成离解的正离子。

最后还应指出，溶剂解时，在生成紧密离子对这个阶段，还没有发现过负离子交换。

1.2.3 离去基对产物组成的影响

离去基对产物组成的影响可以作为 Winstein 溶剂解离子对历程的一个实验根据。表 1.2 给出在不同溶剂中 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{X}$ 溶剂解生成烯烃的摩尔百分数^[4]。

Ingold-Hughes 的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程难以解释上述现象。按照 Ingold-Hughes 的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 溶剂解历程，溶剂解时底物 $\text{R}-\text{X}$ 首先电离生成离解的 R^+ 离子和 X^- 离子①(慢)；然后，离解的 R^+ 离子与溶剂结合生成 $\text{S}_{\text{N}}1$ 产物(快)，或者在溶剂的帮助下消去 H^+ 离子生成 $\text{E}1$ 产物——烯烃(快)。例如：



因此，底物 $\text{R}-\text{X}$ 中的离去基 X 只能影响溶剂解的速度(慢的一步)；而不会影响产物的组成(快的一步)②。

Winstein 溶剂解离子对历程可以解释表 1.2 中的结果。在

① 表 1.2 中的第四个底物是一个正离子 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{+}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2$ ，所以作为离去基离去的不是负离子，而是中性分子 $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ 。

② 溶剂解时所用的溶剂显然是既影响溶剂解的速度，又影响产物的组成。

表 1.2 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{X}$ 溶剂解产物中烯烃的摩尔百分数

$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{X}$ 中的 X	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, % (mol)		
	$\text{H}_2\text{O}, 75^\circ\text{C}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, 75^\circ\text{C}$	$\text{CH}_3\text{COOH}, 75^\circ\text{C}$
Cl	7.6	44.2	73
Br	6.6	36.0	69.5
I	6.0	32.3	—
$^+\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{ClO}_4^-$	6.5	17.8	11.7

上述三种溶剂中,使底物 $\text{R}-\text{X}$ 电离-离解能力最强的是水。在水中溶剂解,反应可能发生在生成离解的 R^+ 离子和 X^- 离子这个阶段,因而产物中烯烃的量不因离去基的不同而有所改变(在实验误差范围以内)。在乙醇和乙酸中溶剂解,由于它们使底物 $\text{R}-\text{X}$ 电离-离解的能力比水弱,反应可能发生在生成离子对阶段。在离子对中,离去基 X^- 离子与 R^+ 离子并没有完全分离——离解,而是有相当密切的联系,所以离去基 X^- 离子影响着 R^+ 离子发生的反应,从而影响着产物的组成。 50°C , 使 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ 在 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ (^-Cl 是同位素标记氯负离子)存在下乙酸解,实验发现,实际上没有发生负离子交换。这也是 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ 乙酸解时反应是发生在生成离解的 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 离子和 Cl^- 离子以前阶段的一个实验根据。

对位取代苯磺酸-2-金刚烷基酯在乙醇-水中的溶剂解是另一个例子^[5]。

