

取代反应

陈腾龙 编著



广东高等教育出版社

取代反应

陈腾龙 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

0621.25

15

广东高等教育出版社

广州

1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷

787×1092毫米 32开本 8.25印张 110千字

ISBN 7-5381-0547-9/O·54

广东高等教育出版社

065400

无机化学

陈腾龙 编著

取代反应

陈腾龙 编著

广东高等教育出版社出版发行

佛冈县印刷厂印刷

787×1092毫米32开本 5.25印张 116千字

1990年10月第1版 1990年10月第1次印刷

ISBN 7—5361—0547—9/O·24

定价：1.30元

本书是有机化学的参考书，其主要对象是高等院校化学、化工等专业师生，也可供有机化学研究人员及实验员参
 考。本书共分八章，第一章为绪论，第二章至第八章为取代反应。本书在编写过程中，参考了国内外有关文献，力求做到概念清晰、重点突出、由浅入深、循序渐进。本书可作为高等院校化学、化工等专业师生的参考书，也可供有机化学研究人员及实验员参
 考。

前 言

当前高校的有机化学教科书，原则上是按照官能团或者脂肪族、芳香族及杂环的母环进行分类编写的。这从体系上看，对说明各类不同结构或官能团同反应性能之间的关系是有利的；但从反应类型来看，例如取代反应、加成反应、消除反应等必须分散到许多章节去讲授，这对培养学生综合分析问题能力有些不利。因此从横向上把相同类型的反应组合在一起进行讨论，对培养学生分析、综合问题的能力和扩充这方面的理论及提高知识水平是有益的。本书就是专题讨论有机化学中的一类重要反应——取代反应。希望通过综合性的讨论，能帮助读者在已经初步了解有机取代反应的基础上，对取代反应有进一步的较全面的认识。

书中的取代反应按饱和碳原子取代、芳香族化合物取代、杂环化合物取代和一些其它取代反应四部分介绍。重点放在饱和碳原子取代和芳香族化合物取代上。着重讨论它们的反应历程，结构对反应历程、反应活性及反应产物的影响；也详细地讨论离去基团、亲核试剂性质、溶剂的极性 etc 对取代反应历程影响。所编材料是以有机化学基础知识为起点，对一般教科书中的有关取代内容进行适当的深入的讨论。期望读者能更好地深入理解和掌握取代反应的一般规律，进一步扩大其应用。

本书是有机化学的参考书，其主要对象是高等院校化学、化工等专业师生，也可供有机化学研究人员及实验员参

考。

本书承蒙吉林大学黄化民教授、大连理工大学袁履冰教授审阅，并提出了许多宝贵意见。林美芳同志也为本书出版给予大力协助，在这里一并致谢。

由于作者水平所限，缺点和错误之处，请读者批评指

正。因該會照錄吳士便窮，中梓卷等外略前錄高前並
上卷梓以茲。前官錄集合刊註不刊錄及卷卷卷，茲胡韻
吳將夫館同之語則以同國語音道麻該同不來各編者

所居面全歸師也一盤育血氣外環狀，土
 環合外卷香芒，升環子氣難味師難通又升環師中件
 點重。盤个合帶四血氣外環官其些一味升環師合外環桑，升
 師官外板重善。土升環師合外卷香芒味升環子氣難味師為故
 歸師味氣通又及卦部血氣，歸血通又快師歸，歸血通又師
 等卦歸師師客，則卦隨右射桑，因基去萬外行師歸行也；師
 歸氏師師基學外師官以長林林歸血。師歸歸血通又升環狀
 行師人第師些些計些客內外環官師中件林桑盤一板，點
 歸盤一師通又升環歸掌味歸歸人第師秋更游貴些盤映。師

外，蘇、鄧等高級黨校要主真，許崇智的學外時育吳許本
參員劉雲如員入談形學外時育粉下出，主職業寺等工外，學

(18)		
(18)		
(19)		
(88)		
(001)		

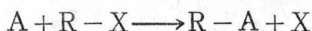
目 录

绪论	(1)
第一部分 饱和碳原子上的取代反应	(3)
(一、前线轨道理论).....	(3)
(二、饱和碳原子上的亲电取代反应).....	(10)
1. 碳负离子.....	(10)
2. 亲电取代反应历程.....	(16)
3. 影响亲电取代反应历程因素.....	(25)
4. 饱和碳原子上的亲电取代反应.....	(26)
(三、饱和碳原子上的亲核取代反应).....	(32)
1. 碳正离子.....	(33)
2. 饱和碳原子上的亲核取代反应历程.....	(35)
3. 饱和碳原子上的亲核取代反应的立体化学.....	(40)
4. 邻近基团的参与.....	(51)
5. 影响亲核取代反应因素.....	(56)
6. 进攻试剂和反应物的硬软性与亲核取代反应.....	(66)
7. 亲核取代反应的竞争反应.....	(67)
四、烷基游离基取代反应.....	(71)
1. 游离基取代反应.....	(72)
2. 游离基反应的规律及特点.....	(74)
第二部分 芳香族化合物的取代反应	(78)
一、芳香性及休克尔规则.....	(78)
二、苯系芳香族化合物的结构和性质——共振.....	(80)

三、芳香族亲电取代反应	(84)
1. 芳香族亲电取代反应历程	(84)
2. 结构与活性的关系	(91)
3. 汉默特方程	(98)
4. 具体的芳香族亲电取代反应历程	(100)
四、芳香族亲核取代反应	(111)
1. 芳香族亲核取代反应历程	(111)
2. 影响亲核取代反应因素	(118)
五、芳香族化合物游离基取代反应	(123)
1. 芳香族游离基取代反应历程	(124)
2. 芳香族游离基取代反应的最新进展	(129)
第三部分 芳杂环化合物的取代反应	(135)
一、呋喃型芳杂环的取代反应	(135)
二、吡啶型芳杂环的取代反应	(137)
三、喹啉型芳杂环的取代反应	(143)
第四部分 其它取代反应	(147)
一、烯丙碳上亲核取代、烯丙重排	(147)
二、脂肪族三角碳上亲核取代, 四面体历程	(153)
三、乙烯碳上的亲核取代	(158)
参考书目	(159)
有机化学中常用符号及缩写	(161)
(17)	
(57)	
(47)	
(87)	
(87)	
(08)	

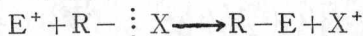
绪 论

在有机化学中取代反应也称置换反应，是应用范围最广泛的一类反应。通常所称的取代反应是指氢被其它原子或原子团（基团）取代的反应。然而更广义的取代概念为任何原子或原子团被其它原子或原子团所取代的反应。



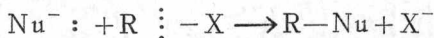
根据R-X键断裂的性质，取代反应可分为三种类型：

（1）亲电取代（S_E）



E⁺为亲电试剂，R-X键断裂时，X不带成键电子分裂出去。

（2）亲核取代（S_N）



Nu⁻为亲核试剂，R-X键断裂时，X带着一对成键电子而分裂出去。

（3）游离基取代（S_R）



A·为游离基，R-X键发生均裂，R与X各带走一个成键电子。

本书着重讨论饱和碳原子和芳香族化合物的取代反应，

其中饱和碳原子的亲核取代、芳环的亲电、亲核取代是最基本和最重要的。前者是历程研究得最多的一类，合成上的应用也非常广泛；后者亲核取代在农药、制药、染料和元素有机合成方面都已广泛应用。

普

在有机化学中取代反应也称作置换反应，是应用范围最广的一类反应。通常所说的取代反应是指原子或原子团（基团）的取代反应。更广义的取代反应是指原子或原子团被其他原子或原子团所取代的反应。



根据R-X键断裂的性质，取代反应可分为三类：

(1) 亲电取代 (S_E)



E^+ 为亲电试剂，R-X键断裂时，X不带成键电子分离出去。

(2) 亲核取代 (S_N)



Nu^- 为亲核试剂，R-X键断裂时，X带着一对成键电子分离出去。

(3) 自由基取代 (S_R)



A·为自由基，R-X键发生均裂，R·与X·各带走一个成键电子。

本书着重讨论饱和碳原子和芳环的亲电、亲核取代反应。

第一部分 饱和碳原子上的取代反应

饱和碳原子上的取代反应，按反应历程的不同，可分为亲电取代、亲核取代和游离基取代。亲电取代反应，因为从定域的 σ 键得到电子比从大 π 键得到电子要困难，即从饱和碳原子上比芳香族碳原子上难于得到电子，所以涉及范围较少，只在金属有机化合物中较为常见。游离基取代只在烷烃的卤代和硝化中较常出现；而亲核取代是历程研究得最多、应用最广的一类。

一、前线轨道理论

对于协同反应，国际上主要有三种理论，即前线轨道理论、能级相关理论和芳香过渡态理论。这三种理论，都是以分子轨道理论的基本概念为基础，从不同角度来分析协同反应过程的能量变化关系，以期找出能量最低的过渡态来判断反应进行的方式和立体化学选择规律，并得到了基本一致的结果。这里从取代反应角度，扼要介绍前线轨道理论。

将分子轨道理论用于反应历程的研究中，1952年日本福井谦一指出：分子轨道中能量最高的填有电子的轨道和能量最低的空轨道，在分子反应中是最重要的。福井认为能量最高的分子轨道（简称HOMO）上的电子束缚得较松弛，最容易激发到能量最低的空轨道（简称LUMO）中去，并用图象说明化学反应中的一些经验、规律。因为这些轨道在化学反应中，好似前沿交战阵地一样，故称为前线轨道或前沿

轨道，其理论称为前线轨道理论。例如，丁二烯分子总共有 4 个 π 电子，有 4 个 π 电子轨道： ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 ，其中 ψ_1 和 ψ_2 为成键轨道， ψ_3 和 ψ_4 为反键轨道。根据能量最低原理和保里规则，丁二烯处于基态时，分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 各有两个电子，电子态为 ψ_1^2 、 ψ_2^2 ，因为 $E_2 > E_1$ ，所以 ψ_2 就是最高能量占有轨道（HOMO）。 ψ_3 和 ψ_4 是空轨道，而 $E_3 < E_4$ ，所以 ψ_3 就是最低空轨道（LUMO），HOMO 和 LUMO 都处在前线，所以都称为前线轨道（简称为 FMO），如图 1 所示。

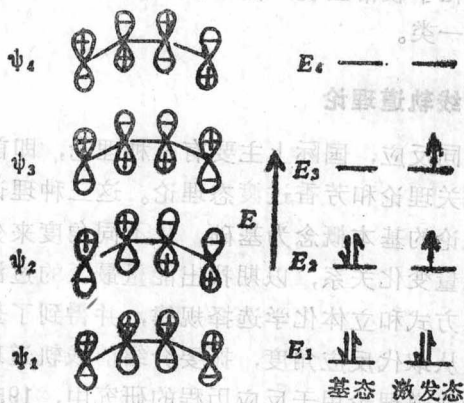


图 1 丁二烯的分子轨道

几种常见共轭多烯体系的 HOMO 与 LUMO 见表 1。其中烯丙基游离基体系内含有 3 个电子，电子配置为 ψ_1^2 、 ψ_2^1 ， ψ_3^0 ， ψ_2 中只有 1 个电子，所以它既是 HOMO，又是 LUMO，这种轨道称为单占轨道（SOMO）。在化学领域中化学键

的形成主要由FMO的相互作用所决定。

表1 几种共轭多烯体系的HOMO与LUMO

共轭多烯体系	HOMO		LUMO	
	轨道	位相符号	轨道	位相符号
乙 烯	ψ_1	++	ψ_2	+-
丁 二 烯	ψ_2	++--	ψ_3	+--+
己 三 烯	ψ_3	++--++	ψ_4	+--++-
烯丙基正离子	ψ_1	+++	ψ_2	+0-
烯丙基游离基	ψ_2	+0-	ψ_2	+0-
烯丙基负离子	ψ_2	+0-	ψ_3	+ - +

1. 单分子反应

1965年, Woodward和Hoffmann首先用前线轨道理论解析了电环反应的途径和立体选择性, 指出开键共轭烯烃的环化及其逆反应的途径和立体选择性是由其 HOMO 的对称性决定的。

例如丁二烯型化合物, 在加热的条件下, 只能得到顺旋环化的产物。这是由于基态丁二烯的HOMO是 ψ_2 (++)-, 对 C_2 轴是对称的, C_1 和 C_4 的 p 轨道只有使正瓣与正瓣相碰, 才能发生同位相重叠, 转变为环丁烯的成键 σ 轨道, 而生成稳定的顺旋产物。环丁烯的 σ 轨道, 对 C_2 轴也是对称的。在反应过程中轨道的对称性保持不变 (见图 2)。

如果是对旋, 则导致正瓣与负瓣相碰, 这就相当于构成环丁烯的反键的 σ 轨道, 使体系的能量升高。这时 σ 轨道对 C_2 轴是反对称的, 反应物与产物的轨道对称性不一致, 所以反应不能进行 (见图 3)。

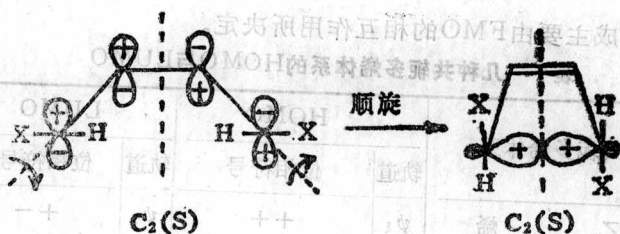


图2 丁二烯的顺旋

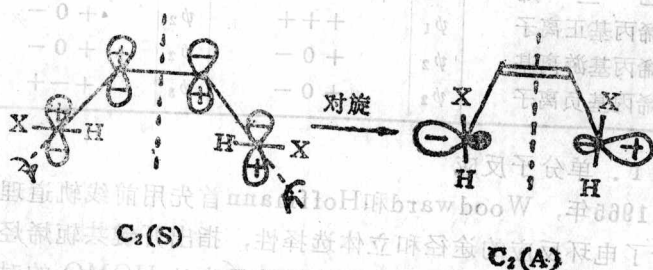
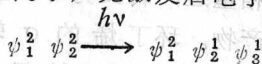


图3 丁二烯的对旋

丁二烯型化合物在光照的条件下，只得到对旋环化产物。这是由于基态丁二烯经过光照吸收了光子，使 ψ_2 轨道上的一个电子激发到相邻能量更高的 ψ_3 空轨道上去，这时最高占有轨道就是 ψ_3 了，光激发后电子组态变化为：



ψ_3 对 σ 面是对称的， C_1 和 C_4 的 p 轨道都是正瓣在上方，只有对旋关环才能发生同位相重叠，转变为具有相同对称性的环丁烯 σ 轨道，生成稳定的对旋环化产物。在这种情况下，反应不会按顺旋的方式进行（见图4）。

通过以上讨论可以看出，对于这类单分子参加的电环反



图 4

应，当多烯体系的HOMO对称于 C_2 轴时，按顺旋的方式进行环化；当其对称于 σ_v 面时，反应则按对旋的方式进行。

2. 双分子反应

前线轨道理论认为，两个分子之间的协同反应或基元反应，按下列三个规则进行。

(1) 起决定作用的轨道，是反应中一个分子的HOMO和另一个分子的LUMO。当两个分子反应时，电子便从一个组分的HOMO流入另一组分的LUMO。

(2) 对称匹配必须相当。当两个分子相互接近时，两个起决定作用的轨道必须有共同的对称性。也就是要求一个组分的HOMO与另一个组分的LUMO能够发生同位相重叠。

(3) 相互作用的两个轨道，能量必须接近，能量相差越少反应越容易进行。

例如：丁二烯与乙烯的Diels—Alder反应：



同向又，数重册分同主我 99.98% 0.02% 聊密不 (的森拔最

加热的条件下只生成〔4 + 2〕环加成产物。在这个反应过程中，丁二烯与乙烯分别处于两个平行的平面 P 、 Q 上，互相接近，体系存在一个对称面 σ_v ，如图 5。

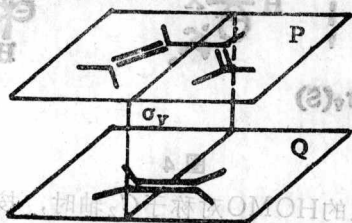


图 5

考察丁二烯与乙烯的HOMO与LUMO的对称匹配情况，分析它们对 σ_v 面对称性：一种情况是丁二烯的HOMO (ψ_2) 与乙烯的LUMO (π^*) 匹配，如图 6 (a)，它们对 σ_v 面都是反对称的；另一种情况是丁二烯的LUMO (ψ_3) 与乙烯的HOMO (π) 匹配，如图 6 (b)，它们对 σ_v 面都

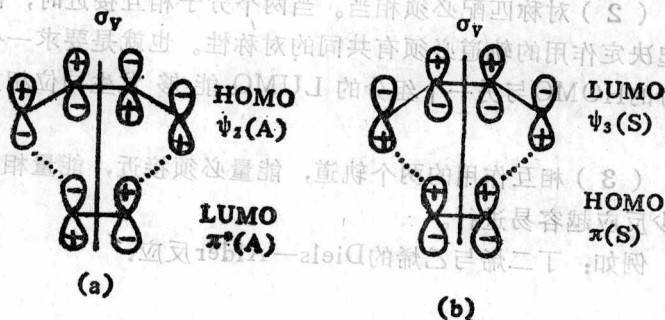


图 6

是对称的，不论哪一种情况都可以发生同位相重叠，反应可

以顺利进行。

由图6可以看出，丁二烯中HOMO的 C_1-C_2 及 C_3-C_4 之间是成键的， C_2-C_3 之间是反键的；而其LUMO则相反， C_2-C_3 是成键的， C_1-C_2 及 C_3-C_4 是反键的。这样，当电子从HOMO流出或流入LUMO时，必使 C_1-C_2 及 C_3-C_4 键削弱，使 C_2-C_3 键加强。而乙烯当电子从HOMO转出或流入LUMO时， $C-C$ 键都受到削弱。因此，当丁二烯与乙烯发生电子互换时，不论电子从丁二烯HOMO流入乙烯LUMO，还是从乙烯HOMO流入丁二烯LUMO，都会使丁二烯的两个双键和乙烯的双键削弱，而使丁二烯的 C_2-C_3 单键加强。这正是Diels—Alder反应所要求的，最后导致环己烯的生成。

Diels—Alder反应几乎不生成 $[2+2]$ 环加成产物，这是因为两分子乙烯（或两个乙烯体系）互相平行接近时，体系还存在一个对称面 σ_v ，但是两个乙烯的HOMO与LUMO对这个 σ_v 面却没有共同对称性，不能发生同位相重叠，因而反应难以进行（见图7）。

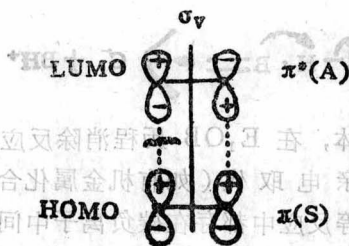


图7

3. 对称允许与对称禁阻
像丁二烯的顺旋环化和Diels—Alder反应在基态时，有关分子轨道具有适当对称性，可以互相匹配形成能量较低的

过渡态，有利于反应的进行，这种反应称为对称允许反应。反之，像丁二烯对旋环化和〔2+2〕环加成反应，则称为对称禁阻反应。这里的“允许”与“禁阻”只表示一个基元步骤或协同过程难易程度。一个对称禁阻反应，并不是不能发生，而是表示其在基态时，不能按协同历程进行；在激发状态按对称允许的协同途径进行，或者通过非协同的历程发生。

二、饱和碳原子上的亲电取代反应

饱和烷烃中的氢原子很不活泼，难以质子化。但当氢原子的酸性增大时，例如，在 α -位有羰基或氢原子和 $C\equiv C$ 相连，则亲电取代反应常在更显酸性的位置上发生。由于金属离子容易带正电荷，可预期有机金属化合物容易发生亲电取代反应。

1. 碳负离子

在许多有机反应中， $C-H$ 键在适当条件下发生异裂，生成的质子转移给碱，形成一个具有未共用电子对的三价碳原子，称为碳负离子。



带负电荷的中间体，在 E_1OB 历程消除反应、芳香族亲核取代、脂肪族亲电取代（如有机金属化合物的质子化作用）、羟醛缩合等反应中都存在碳负离子中间体。碳负离子的碳原子周围最外层有 8 个电子，比相应碳正离子多 2 个电子，比游离基多 1 个电子，因此，它带 1 个单位负电荷。

碳负离子的几何构型为角锥形，碳原子以 sp^3 杂化轨道和 3 个原子或基团结合，如图 8 所示。