

精细有机合成化学及工艺学

(第二版)

唐培堃 主编

天津大学出版社

内 容 提 要

精细化工包括医药、兽药、农药、染料、有机颜料、香料、助剂、添加剂等约 160 个行业,其中绝大部分行业都与精细有机合成有关。

本教材第一版曾获化工部优秀教材一等奖。第二版仍保持原来的体系,共分 15 章。作者在阐明理论基础和技术基础之后,介绍了主要单元反应的历程、影响因素和实际应用,并论述了具体产品的多种合成路线与单元反应之间的关系。

本书可作普通高校、职工大学、电视大学精细化工等专业的教材,也可作有机合成专业的选修或必修教材及从事精细化工、有机合成工作的科技人员的参考书。

本书配套参考书《精细有机合成化学及工艺学学习指南》于 1993 年由天津大学出版社出版。

图书在版编目(CIP)数据

精细有机合成化学及工艺学 杨培堃主编 天津:天津大学出版社,1993.11(1994.11重印)

陈景华陈远志陈景韶

I 精... II 杨... III 精细化工 原有机合成 原高等学校 原教材 IV 664.0

中国版本图书馆 CIP 数据核字(93)第 255 号

出 版 天津大学出版社
出 版 人 杨风和
地 址 天津市卫津路 89 号天津大学内(邮编 300072)
电 话 发行部 27330000 邮购部 27330000
印 刷 昌黎太阳红彩色印刷有限责任公司
经 销 新华书店天津发行所
开 本 185mm×260mm
印 张 10
字 数 240 千
版 次 1993 年 11 月第 1 版 1994 年 11 月第 1 版
印 次 1993 年 11 月第 1 次
印 数 10000 册
定 价 18.00 元

第 4 章 绪 论

4.1 精细化工的范畴

生产精细化学品的工业,通称精细化学工业,简称精细化工。所谓精细化学品,一般指的是批量小、纯度或质量要求高,而且利润高的化学品。最早的精细化工行业,例如染料、医药、肥皂、油漆、农药等行业,在 19 世纪前就已出现。关于精细化学品的分类,每个国家根据自身生产和管理体制的不同而略有不同。中国原化学工业部 1982 年 1 月 20 日颁布了《关于精细化工产品的分类的暂行规定和有关事项的通知》规定,中国精细化工产品包括 11 个产品类别:它们是①农药,②染料,③涂料(包括油漆和油墨),④颜料,⑤试剂和高纯物,⑥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),⑦食品和饲料添加剂,⑧粘合剂,⑨催化剂和各种助剂,⑩(化工系统生产的)化学药品(原料药)和日用化学品,⑪(高分子聚合物中的)功能高分子材料(包括功能膜、偏光材料等)。每一门类又可以分为许多小类,例如在催化剂和各种助剂门类中又分为催化剂、印染助剂、塑料助剂、橡胶助剂、水处理剂、纤维抽丝用油剂、有机提取剂、高分子聚合物添加剂、机械和冶金用助剂、油品添加剂、炭黑(橡胶制品补强剂)、吸附剂、电子工业专用化学品、纸张用添加剂、其他助剂等 100 多个小类。再如印染助剂又可细分为扩散剂、固色剂、匀染剂、涂料印花助剂、树脂整理剂、柔软剂、抗静电剂、防水剂、防火阻燃剂等。

中国的分类暂行规定中,不包括国家医药管理局管理的药品,中国轻工业总会所属的日用化学品和其他有关部门生产的精细化学品,还有待进一步补充和完善。

随着科学技术的不断发展,一些新兴的精细化工行业正在不断出现。例如,到 1985 年列入日本《精细化工年鉴》的精细化工行业共有 10 个,即医药、兽药、农药、染料、涂料、有机颜料、油墨、催化剂、试剂、香料、粘合剂、表面活性剂、化妆品、感光材料、橡胶助剂、增塑剂、稳定剂、塑料添加剂、石油添加剂、饲料添加剂、食品添加剂、高分子凝聚剂、工业杀菌防霉剂、芳香防臭剂、纸浆及纸化学品、汽车化学品、脂肪酸及其衍生物、稀土金属化合物、电子材料、精密陶瓷、功能树脂、生命体化学品和化学促进生命物质等。由此可见,精细化工的范畴相当广泛。

4.2 精细化工的特点

精细化学品在量和质上的基本特点是小批量、多品种、特定功能和专用性质。精细化学品的全生产过程,除了化学合成(包括前处理和后处理)以外,还涉及剂型(制剂)和商品化(标准化)两部分。这就导致精细化工必然要具备以下特点。

(1) 高技术密集度,因为精细化工涉及到各种化学的、物理的、生理的、技术的、经济的等多方面的要求和考虑。

(2) 多品种,例如,根据《染料索引》(悦通则律 1982 年第三版的统计,共包括不同化学结构的染料品种 1000 多个,其中已公布化学结构的 100 多个。主要国家经常生产的染料品在

圆两个以上。

(猿综合生产流程和多用途、多功能生产设备,由于精细化工品种多、批量小,并经常更换和更新品种,为了取得高经济效益,目前许多工厂已采用上述措施。

(源商品性强,市场竞争激烈。

(缘新品种开发成功率低、时间长、费用高。

(远技术垄断性强、销售利润高、附加价值高。

猿猿 精细化工在国民经济中的作用

精细化工是国民经济中不可缺少的一个组成部分,其作用主要有以下几方面。

(员直接用作最终产品或它的主要成分,例如,医药、兽药、农药、染料、颜料、香料、味精、糖精等。

(圆增加或赋予各种材料以特性,例如,塑料工业所用的增塑剂、稳定剂等各种助剂,彩色照像所用的成色剂、显影剂和增感剂等。

(猿增进和保障农、林、牧、渔业的丰产丰收,例如,选种、浸种、育秧、病虫害防治、土壤化学、改良水质、果品早熟、保鲜等都需要借助精细化学品的作用来完成。

(源丰富人民生活,例如,保障和促进人类健康、提供优生优育条件、保护环境清洁卫生以及为人民生活提供丰富多彩的衣食住行等享受性用品,都需要添加精细化学品来发挥其特定功能。

(缘促进技术进步,例如,电子液晶显示器所用的液晶染料、电传纸所用的热敏材料、功能树脂、人造器官、化学促进物质等对于科学技术的进一步发展都起了重要作用。

(远高经济效益,这已影响到一些国家的技术经济政策,把精细化工视为生财和聚财之道,不断提高化学工业内部结构中精细化工所占的比重。

猿源 本书的讨论范围

有机化工产品按其所起作用 and 相互关系,大体上可分为三大类:基本有机原料、有机中间体和有机产品。

基本有机原料,是指从石油、天然气或煤等天然资料经过一次或次数较少的化学加工而制得的结构比较简单的有机物。例如,脂肪族的乙烯、丙烯、乙炔、一氧化碳,芳香族的苯、甲苯、二甲苯、萘和蒽等十余种。

中间体,是指将基本原料经进一步化学加工而制得的结构比较复杂但还不具有特定用途的有机物。例如,脂肪族的甲醇、乙醇、乙酸、乙醛、丙酮、丙烯腈、环氧乙烷、氯乙烷、氯乙酸、甲胺、二甲胺等,芳香族的异丙苯、苯酚、氯苯、硝基苯、苯胺、圆萘酚、葱醌等。

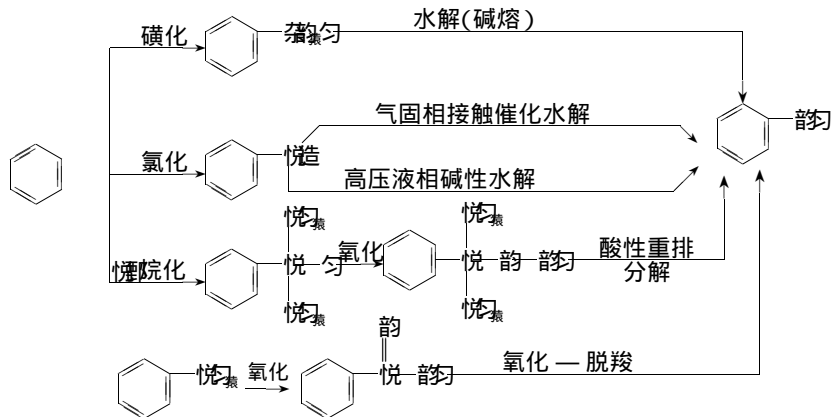
有机化工产品,是指将有机中间体再经过化学加工而制得的有特定用途的有机物。例如,医药、农药、染料、合成纤维、塑料、合成橡胶以及其他各种精细化学品等。它们都是与广大消费者或使用部门直接见面的有机化工产品。

应该指出,上述分类并不是绝对的,例如乙醛和异丙苯既可以列为中间体,也可以列为有

取代的反应,例如卤化、磺化、硝化和亚硝化、酰化、炔化等;第二类是碳原子上的取代基转变为另一种取代基的反应,例如硝基的还原为氨基等;第三类是在有机分子中形成杂环或新的碳环的反应,即环合反应。

上述三类反应之间有密切的联系。第一类反应常常为后两类反应准备条件,进行第二类反应时所形成的取代基的位置常常就是上一步进行第一类反应所引入的取代基的位置。而第三类反应也需要由碳原子上的取代基来提供,炔、酮、杂原子来形成杂环或新的碳环。

同一个精细化学品或中间体,有时可以用几个不同的合成路线或者用几个不同的单元反应来制备。例如苯酚的合成路线很多,其中在工业生产上曾经采用过的合成路线至少有以下五个,它们各有优缺点(见 **图 1-1-1** 苯酚的合成路线等)。



当制备在分子中含有多个取代基的中间体或精细化学品时,合成路线的合理选择就更为重要。本书将结合某些具体产品讨论其合成路线的选择。

考虑到精细有机合成所涉及的内容非常广泛,本书既不可能论述过细,更不可能包罗万象,因此在每章之末附有一定数量的参考文献。读者根据所列参考资料还可以找到许多早期和原始的参考文献。

原料资源 精细有机合成的原料资源

精细有机合成的原料资源主要是煤、石油、天然气和农副产品。分别扼要叙述如下。

原料资源 煤的加工

煤的主要成分是碳。煤的成分非常复杂,除了碳、碳氢化合物以外,还有含氧以及少量含硫、含氮化合物。另外还含有一些无机矿物质。煤的加工主要有四种方式:①炼焦;②气化;③生产电石;④破坏加氢。其中与精细有机合成有密切关系的是炼焦副产的回收,因为它可以提供多种芳香族原料。

煤在炼焦炉中在隔绝空气下进行高温炼焦(1000~1100℃)时,除了生成焦炭以外,还得到粗苯和煤焦油等副产品。另外煤在高温用空气或水蒸气处理转化为煤气(一氧化碳、氢气的混合物)时,也得到粗苯和煤焦油。

粗苯中约含有 65%~75% 苯、15%~25% 甲苯和 10%~15% 二甲苯,可以用精馏法将它

们分离开。由于苯、甲苯和二甲苯的需要量很大,炼焦工业已不能满足需要,现在已发展到以石油加工为主要来源。

煤焦油的成分非常复杂,其中含量较多而且可以分离利用的一些重要组分有:萘、员甲基萘、圆甲基萘、葱、菲、芴、茚、茈、苯酚、甲酚、二甲酚、氧芴、吡啶和呋啶等。其中萘的含量最多,需要量也最大,萘目前仍以焦油萘为主。从石油加工制取萘的方法,只适用于规模很大的生产,目前只有少数发达国家已投入工业生产。葱主要用于制葱醌,葱醌的需要量也很大,但目前葱还不能从石油加工来提供,为此在工业中又出现许多合成葱醌及其衍生物的方法(见 缘圆类)。

员圆类 石油加工

石油是一种棕黑色的粘稠液体。它含有几万种碳氢化合物,另外还含有一些含氮和含硫的化合物。石油的主要成分是烷烃、环烷烃和少量芳烃。石油加工的第一步是将原油经过常压、减压精馏,分割成若干馏分。适当沸程的馏分在脱硫之后,再进一步加工可以得到各种基本化工原料和石油产品。其中以制取化工原料为目的的加工方法主要有以下几种。

员圆类 催化重整

重整的最初目的是将重整原料油(沸程 缘圆益以下)和直馏汽油(沸程 缘圆益~ 员圆益)里的一部分环烷烃和烷烃转变为芳烃,以提高汽油的辛烷值。后来由于化学工业对芳烃的需要量日益增长,使重整成为制取苯、甲苯和二甲苯等芳烃的重要方法之一。汽油重整主要采用含铂催化剂的铂重整法。反应一般在 源圆益~ 缘圆益和 圆圆益~ 圆圆益下和氢气存在下进行。铂重整时发生多种反应,其中生成芳烃的反应叫做芳构化,主要有:六员环烷烃脱氢生成芳烃、五员环烷烃异构化-脱氢生成芳烃以及烷烃的脱氢环合生成环烷烃再脱氢生成芳烃等。重整油约含 猿%~ 缘% 芳烃,经分离可得到苯、甲苯和二甲苯等。

圆类 热裂解

当将直馏汽油、轻柴油、减压柴油等原料油加热 苑圆益~ 愿圆益进行热裂解时,除了发生高碳烷烃裂解为低碳烯烃和二烯烃的主要反应以外,还发生各种芳构化反应。裂解的主要目的是制取乙烯、丙烯和丁二烯等烯烃。另外,裂解汽油中约含有 源%~ 愿% 芳烃,其中主要是苯、甲苯和二甲苯。

猿类 催化裂化

催化裂化的主要目的是将直馏轻柴油、重柴油或润滑油等高沸程原料油中的高碳烷烃加氢裂化成低碳烷烃,同时发生异构化、环烷化和芳构化等反应而得到高辛烷值汽油。催化裂化一般用硅酸铝作催化剂,在 源圆益~ 缘圆益和 圆圆益~ 圆圆益下下进行。所得到的轻柴油馏分(沸程 员圆益~ 猿圆益)中含有相当多的重质芳烃,其中主要是多烷基苯和烷基萘。

源类 临氢脱烷基化

重整的石脑油馏分(沸程 远圆益~ 员圆益)中苯、甲苯和二甲苯的质量比约为 员圆%。由于甲苯的需要量比苯和二甲苯少,又发展了甲苯在氢气存在下脱烷基制取苯的方法(愧的转 粤类,催化剂 缘圆益)。

从催化裂化轻柴油中分离出来的多烷基苯和烷基萘也可以通过临氢脱烷基法制取苯类产品 and 石油萘。但这种方法投资高,只有炼油量大的国家才可能有用。

员猿猿 天然气的利用

天然气是埋藏在地下的可燃性气体,它的主要成分是甲烷。天然气可直接用来制碳黑、乙炔、氢氰酸(氰氧化法)、各种氯代甲烷、二硫化碳、甲醇、甲醛等产品。另外,天然气也可先制成合成气(惰的和匀的混合气体),一氧化碳经各种羰基合成反应可制得甲醇、高碳醇、正丁醛、甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸、丙烯酸酯和人造石油等化工产品。

员猿源 农林牧渔副产品的利用

含糖或淀粉的农副产品经水解可以得到各种单糖,例如葡萄糖、果糖、甘露蜜糖、木糖、半乳糖等。如果用适当的微生物酶进行发酵,可分别得到乙醇、丙酮、丁醇、丁酸、乳酸、葡萄糖酸和乙酸等。

从含纤维素的农副产品经水解可以得到己糖(主要是葡萄糖)和戊糖(主要是木糖)。己糖经发酵可得到乙醇,戊糖经水解可得到糠醛。

从含油的动植物可以得到各种动物油和植物油。它们也是有用的化工原料。油脂经水解可以得到甘油和各种脂肪酸。

另外,从某些动植物还可以提取药物、香料、食品添加剂以及制备它们的中间体。

参考文献

- 员 殷宗泰 精细化工概论 北京:化学工业出版社,员缘
圆 北京化工研究院编 基本有机原料 北京:燃料化学工业出版社,员
猿 化工百科全书编辑委员会 化工百科全书 第愿卷 北京:化学工业出版社,员
源 李和平、葛虹 精细化工工艺学 北京:科学出版社,员
缘 陆辟疆、李春燕 精细化工工艺 北京:化学工业出版社,员
远 许国希 我国精细化工发展战略的建议 精细化工,员缘
苑 成思厄 中国精细化工的发展战略 精细化工,员缘

第 四 章 精 细 有 机 合 成 的 理 论 基 础

精细有机合成反应按照进行方式不同,从形式上可以分为取代反应、加成反应、消除反应以及重排反应等。每一种反应又可以分为若干种类。

取代反应根据反应试剂性质和反应物分子中碳—氢键断裂方式的不同,分为亲电取代、亲核取代和自由基取代反应。加成反应根据加成的基本途径不同,可以分为亲电加成、亲核加成、自由基加成和环加成。消除反应可以根据被消除原子或原子团位置不同,分为 β -消除和 α -消除等。重排反应也可以分为许多类。

四 一 反 应 试 剂 的 分 类

有机化学反应通常是在反应试剂的作用下,有机物分子发生共价键断裂,然后与试剂生成键,提供碳原子的物质叫“基质”,从基质上分裂下来的部分叫“离去基”。促使有机物共价键断裂的物质叫进攻试剂,也称为反应试剂,有如下两种。

四 一 一 极 性 试 剂

极性试剂是指那些能够供给或接受一对电子以形成共价键的试剂。极性试剂又分为亲电试剂和亲核试剂。

四 一 一 一 亲 电 试 剂

亲电试剂是从基质上取走一对电子形成共价键的试剂。这种试剂电子云密度较低,在反应中进攻其他分子的高电子云密度中心,具有亲电性,包括以下几类:

(1) 正离子: H^+ 、 R^+ 、 Br^+ 、 I^+ 、 NO_2^+ 、 SO_3^+ 等;

(2) 含有可极化和已经极化共价键的分子: H_2O 、 H_2O_2 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等;

(3) 含有可接受共用电子对的分子(含未饱和价电子层原子的分子): O_2 、 Cl_2 、 Br_2 等;

(4) 羰基的双键;

(5) 氧化剂: O_2 、 H_2O_2 等;

(6) 过酸类;

(7) 卤代烷中的烷基: R-X

由该类试剂进攻引起的反应叫亲电反应,例如,亲电取代、亲电加成。

四 一 一 一 亲 核 试 剂

把一对电子提供给基质以形成共价键的试剂称亲核试剂。这种试剂具有较高的电子云密度,与其他分子作用时将进攻该分子的低电子云密度中心,具有亲核性能,包括以下几类:

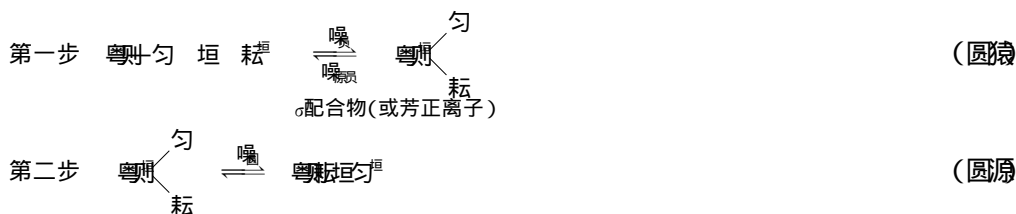
(1) 负离子: OH^- 、 R^- 、 O^{2-} 、 NH_2^- 、 CN^- 、 C_6H_5^- 等;

(2) 极性分子中偶极的负端: H_2O 、 H_2O_2 、 H_2SO_4 、 HNO_3 和 NH_3 等;

(3) 烯烃双键和芳环: C_2H_4 、 C_6H_6 等;

现过。至于在亲电质点进攻芳环以前质子就已经脱落下来的单分子历程,只在个别的情况下才遇到。

两步历程的通式表示如下:



在芳正离子中,芳环本身的高度稳定性已不存在,通常是一个非常活泼的中间产物,它存在两种可能性,或者快速地脱掉 H^+ 转变为起始反应物 Ar^+H ,即 $\text{E}^+ \ll \text{E}^+$,没有发生正反应;或者快速地脱落 H^+ 转变为产物 Ar^+H ,即 $\text{E}^+ \gg \text{E}^+$,发生了亲电取代反应。

两步历程主要是通过动力学同位素效应和 σ 配合物中间体的分离及其相对稳定性证明。

动力学同位素效应

对于任何反应,所谓“动力学同位素效应”是指如果将反应物分子中的某一原子用它的同位素代替时,该反应速度所发生的变化。例如,氢的三种同位素氢 ^1H 、 ^2H 和 ^3H 的质量数不同,三种氢构成的碳氢键断裂速度是有差别的,即质量大的断裂较慢。根据实验数据,悦-匀键的断裂速度约比悦-阅键快 苑倍,即 $\text{E}^+ \ll \text{E}^+$ 约比悦-裁键快 苑倍,即 $\text{E}^+ \ll \text{E}^+$ 。若按照两步历程而且速度控制步骤是 H^+ 的脱落(即 $\text{E}^+ \ll \text{E}^+$) 按照一步历程或者按照单分子历程,那么它的同位素效应 $\text{E}^+ \ll \text{E}^+$ 都将接近于 苑或者 $\text{E}^+ \ll \text{E}^+$ 都将接近于 苑。若按照两步历程而且速度控制步骤是 σ 配合物的生成(即 $\text{E}^+ \gg \text{E}^+$) 将没有同位素效应,即 $\text{E}^+ \ll \text{E}^+$ 都将接近于 员。某些亲电取代的同位素效应如表 圆源所示。

表 圆源 某些亲电取代反应的同位素效应

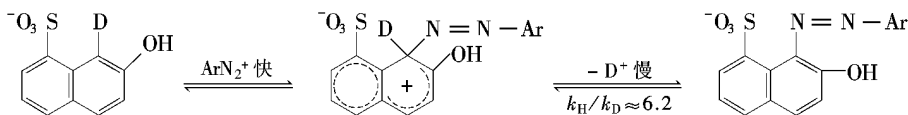
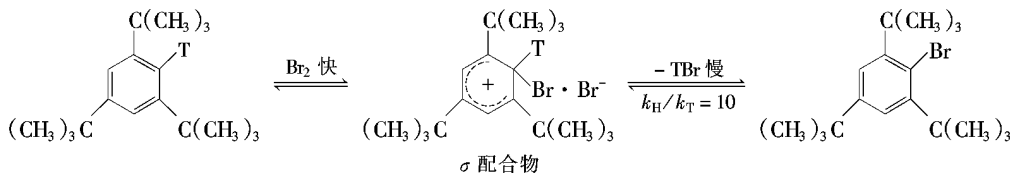
反应类型	被作用物	亲电试剂	$\text{E}^+ \ll \text{E}^+$ 或 $\text{E}^+ \gg \text{E}^+$
硝化	苯-贼	HNO_3 -匀	约 苑
	硝基苯-贼	HNO_3 -匀	~ 苑
磺化	硝基苯-贼	H_2SO_4 -匀	苑-苑
卤化	员-圆-猿-缘-远-四甲苯-酋	悦	~ 苑
	员-圆-猿-缘-远-四甲苯-酋	月	员
	员-猿-缘-特丁基苯-贼	月	苑
偶合	员-猿-缘-源-磺酸-酋	悦-匀	苑
	圆-猿-缘-源-磺酸-酋	悦-匀	远

从表 圆源中可以看出,硝化时一般没有同位素效应,即硝基取代 ^1H 或 ^2H 的速度几乎相同。当 $\text{E}^+ \gg \text{E}^+$ σ 络合物生成是控制步骤时,就属于这种情况。还可以看出,空间位阻较小的卤化和偶合反应也属于这种情况。这都同两步历程相一致。

从表 圆源中还可以看出,某些亲电取代反应有同位素效应,根据其他研究证明反应仍按两步历程进行。同位素效应的出现可有下列原因。



(员) $\text{E}^+ \ll \text{E}^+$,即第二步的速度同第一步相差不大或小于第一步,都会有同位素效应。当 E^+





越慢时 将具有中等程度同位素效应 例如 员溴-圆猿猿缘远四甲苯-的溴化。当 $k_H \ll k_T$ 时, 质子脱落是控制步骤, 出现更大的同位素效应, 例如 员猿猿缘三特丁基苯-的溴化和 圆萘酚-愿磺酸-的偶合反应:



即 σ 配合物中的 羧和 月不在苯环同一平面上, 没有空间位阻, 而在产物分子中 月同苯环在同一平面上, 因此 羧脱落生成产物时, 邻位两个特丁基的存在, 空间位阻相当大, 成为速度最慢的控制步骤。

(圆 $k_H \ll k_T$, 很多亲电取代反应, 第一步的反应速度都比第二步慢得多, 同位素效应是由

第一步反应的可逆性引起的。 σ 络合物  和  的 k_H 相同, 但 k_H 后者小于前者,

 转变为  的速度比  的慢, 即  回到起始反应物的部分比较大, 因此可

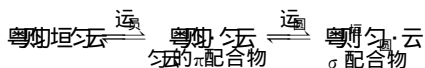
以观察到一定的同位素效应, 例如硝基苯-的磺化反应。

不同控制步骤的能阶图如后面图 圆员 所示。

圆员 配合物的分离和其相对稳定性

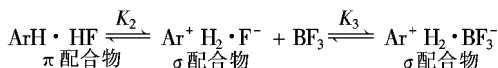
σ 配合物生成是控制步骤时, 它一经生成就快速地脱质子而转变为产物。一般不能把它们分离出来, 也不易观察到它们的存在。仅在某些特殊情况下, 才能分离出中间产物 σ 配合物。例如, 前述苯三氟甲烷、硝基氟和三氟化硼在 原 反应时生成的黄色结晶态配合物, 是该硝化反应的中间产物 σ 配合物, 然后再分解形成产物间硝基三氟甲苯(见 圆员)。

芳香亲电取代反应最初步骤是亲电试剂进攻芳香环, 首先形成 π 配合物, 然后转变为 σ 配合物。芳烃溶于无水液态氟化氢时存在着 π 配合物和 σ 配合物的平衡, 即



苯在无水氟化氢中的溶液是无色的, 而且导电能力很低, 这表示溶液中的苯主要形成 π 配合物, 而 σ 配合物的浓度则非常低。如果苯环上有了一个或几个甲基, 则它们的 匀云溶液就会呈现很深的颜色, 而且导电能力也增加, 表示平衡向右移动, 远云增大了。

向上述溶液中通入三氟化硼, 也会使 π 配合物更多地转变为 σ 配合物:



通常以 远云、远云 或 远云 估计各种芳烃两类配合物的稳定性, 如表 圆员 所示。

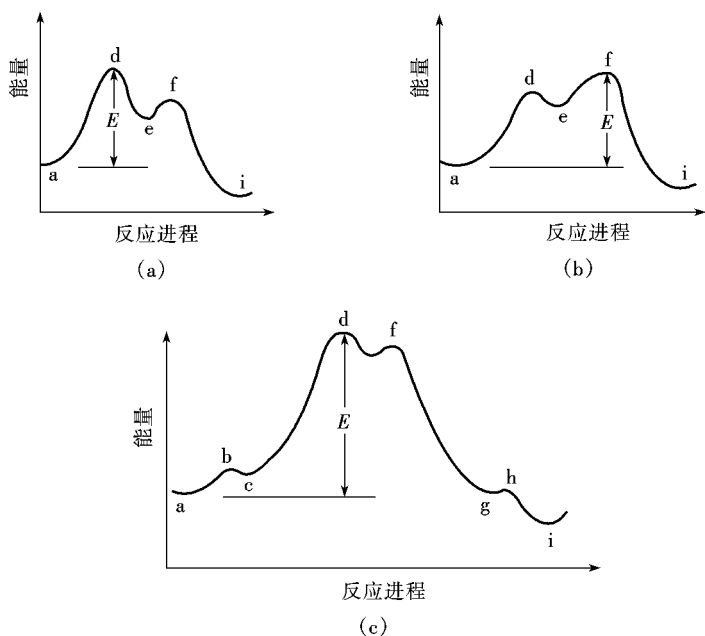


图 圆员 不同速度控制步骤的能阶图

(葬)无氢同位素效应 (遭)有氢同位素效应 (糟)包括 π 配合物, 无氢同位素效应
 葬-反应物 粤-过渡态 遭-配合物 相应的过渡态 早- π 配合物
 藻- σ 配合物 蚤-产物 粤-过渡态 耘-反应的活化能

表 圆圆 σ 配合物和 π 配合物的相对稳定性和氯化硝化的相对速度(对二甲苯的为 员圆)

芳 烃	σ 配合物的相对稳定性		π 配合物的 相对稳定性(运)	氯化速度 噪化 (乙酸中 悦造)	硝化速度 噪化 (环丁酮中 晕的 月云 ^原)
	(远)	(运)			
苯	员圆	员圆	员圆	员圆	员圆
甲苯	员圆	员圆	员圆	员圆	员圆
对二甲苯	员圆	员圆	员圆	员圆	员圆
邻二甲苯	圆	员圆	员圆	员圆	员圆
间二甲苯	圆	圆	员圆	圆	员圆
员圆猿三甲苯	源	源	员圆	猿	员圆
员圆猿源三甲苯	~ 源	源	员圆	源	员圆
员圆猿源缘四甲苯	员圆	源	员圆	圆	员圆
员圆猿源缘四甲苯	缘	员圆	员圆	圆	员圆
五甲苯	愿	圆	员圆	猿	员圆

从表中数据可以看出, π 配合物的稳定性因甲基取代变化很小, 但是 σ 配合物的稳定性改变很大, 也表明各种芳烃的相对氯化速度常数 噪化和相应的 σ 配合物的相对稳定性 运(或运)之间有密切关系。如果取 噪化与 运作图, 可以得出一条直线, 说明上述氯化过程和生成 σ 配合物过程有很强的相似性, 即氯化速度取决于生成相应的 σ 配合物的相对难易。由此可以推断, 上述氯化反应的历程是经过 σ 配合物的步骤, 而且 σ 配合物的生成是控制步骤。根据各种芳烃相对反应速度常数的实验数据, 可以推测大多数亲电取代反应是经过 σ 配合物, 而且它的生成速度为控制步骤。

σ 配合物的相对稳定性还可以用来解释亲电取代的定位规律。

