

吉
祥
禮

苯环取代基的定位效应

Yangguanghui

2015.06.02



取代基效应

R-substituent

电子效应

诱导效应 [δ 键; 普遍存在]

共轭效应 [Π 或 p键; 可能存在]

空间效应

R=



1. 两种电子效应同时存在，取代基的电子效应是二者综合的结果；

2. 苯环上的定位效应是电子效应和空间效应同时影响的结果，主要是由电子效应引起的；

取代基的定位效应

- 在进行亲电取代反应时，苯环上原有的取代基不仅会影响苯环的活性，同时决定着第二个取代基进入苯环的位置，即定位效应。
- 根据定位效应，可以把苯环上取代基分为两大类：

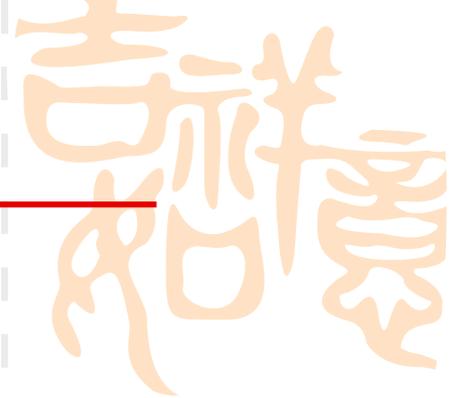
第一类定位基：邻对位定位基

一般为给电子基团，活化苯环。

$-\text{O}^-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{R}$,
 $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, C_6H_5 等。

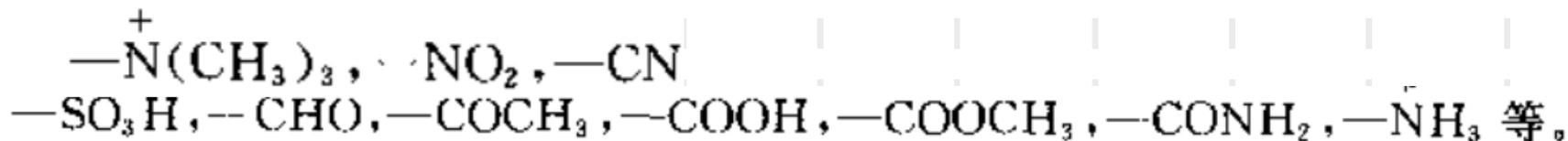
例外：X原子，钝化苯环。

取代基的定位效应



第二类定位基：间位定位基

一般为吸电子基团，同时钝化苯环。



■ 定位规则的理论解释

从取代苯进行亲电取代反应所生成的过渡态或 δ 络合物的稳定性进行分析。

■ 定位规则的理论判断

结合诱导效应和共轭效应从取代苯各个位置的电子云密度进行判断。

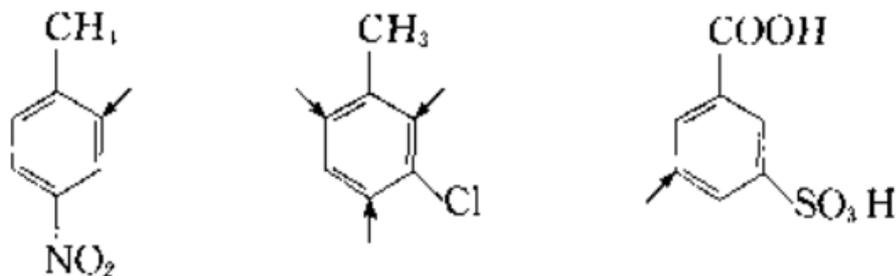


取代基的定位效应

二取代苯亲电取代的定位规则：

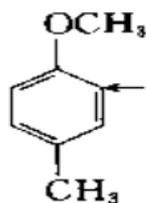
当苯环上有两个取代基时，第三个取代基进入苯环的位置，将主要由原来的两个取代基决定。

苯环上原有的两个取代基，对于引入第三个取代基的定位作用一致时，仍由上述定位规则决定。例如，下列化合物引入第三个取代基时，取代基主要进入箭头所示位置：

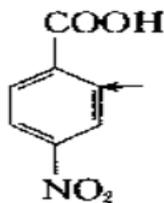


苯环上原有的两个取代基，对于引入第三个取代基的定位作用不一致时，有两种情况：① 两个取代基属于同一类时，第三个取代基进入苯环的位置，主要由较强的定位基决定。如果两个取代基定位作用的强弱相差较小时，则得到混合物。例如：

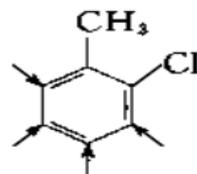
取代基的定位效应



主要产物

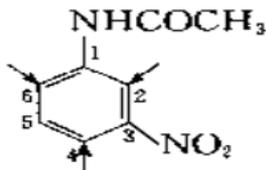


主要产物



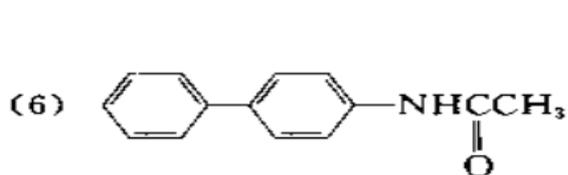
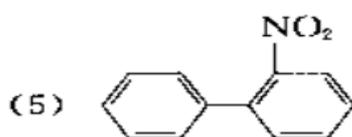
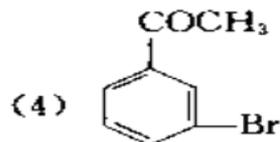
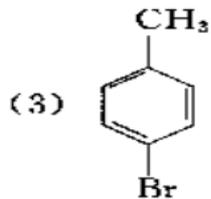
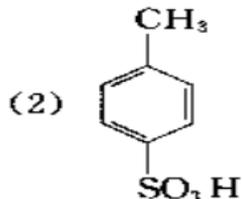
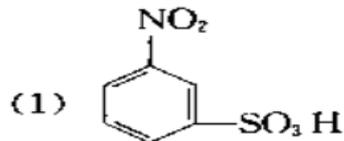
混合物

② 两个取代基属于不同类时,第三个取代基进入苯环的位置,一般由第一类定位基起主要定位作用。因为反应是亲电取代,第一类定位基使苯环电子云密度增加,而且生成的 σ 络合物也比较稳定。例如:



2 位由于空间阻碍作用较大,产率一般很低。

习题 5.16 写出下列化合物一溴化的主要产物。



吉祥

Thanks for your attention !

