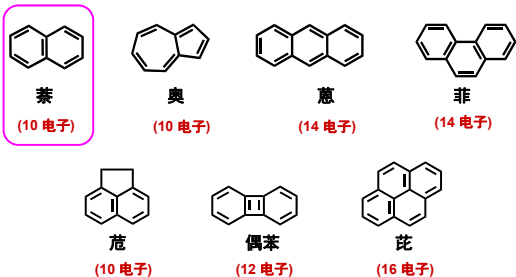


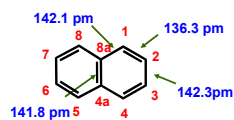
三、稠环芳烃



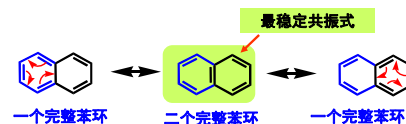
都有芳香性!

1

1. 萘的结构和芳香性



- 符合Hückel规则
- 共振能: 255 kJ/mol
- 主要反应: 亲电取代

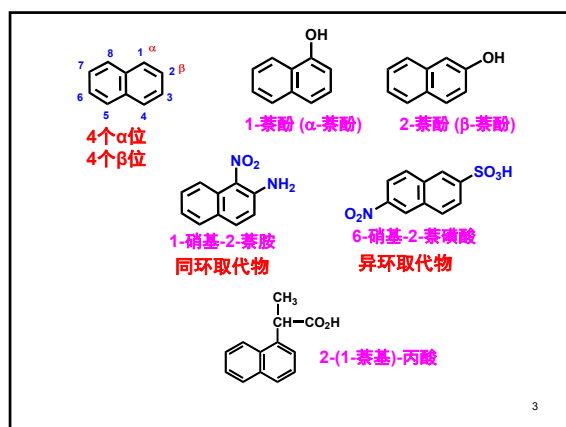


- 有四种不等性 C—C 键, 其中 C1—C2 双键性质最明显 (键最短)
- 只有一个环始终保持芳香性 (说明另一环较为活泼)

2

1

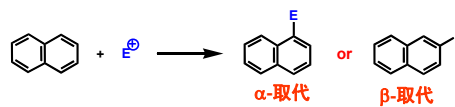
2



3

3

2. 萘环上的亲电取代反应 (比较重要)



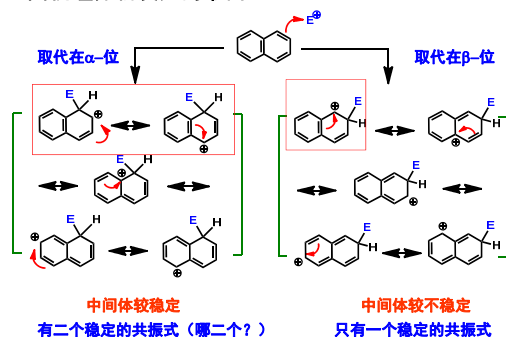
- 反应活性较苯活泼, 因为生成的碳正离子更稳定
- 一般为α-取代 (动力学控制产物)
- E 体积较大时为 β-取代 (热力学控制产物)



4

4

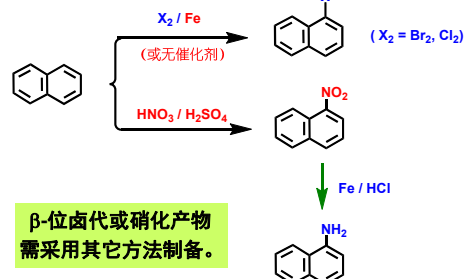
由机理分析反应的取向



5

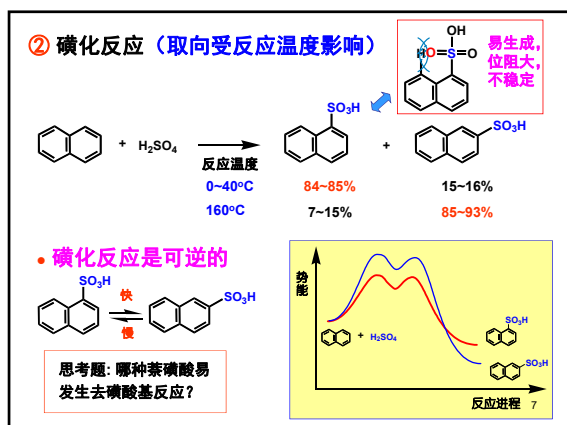
5

① 卤代反应和硝化反应 (α-取代)

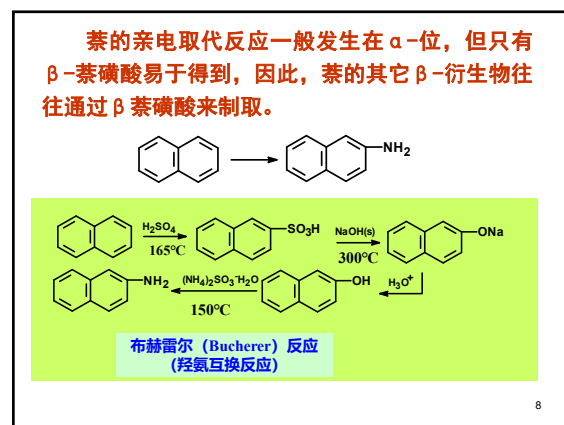


6

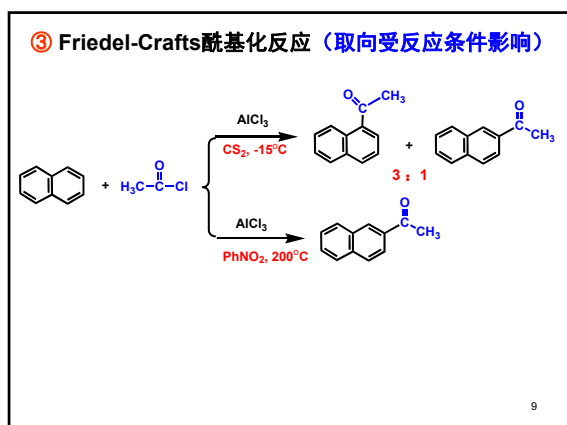
6



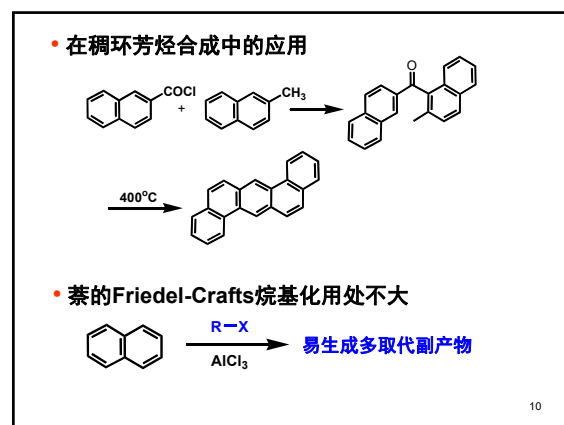
7



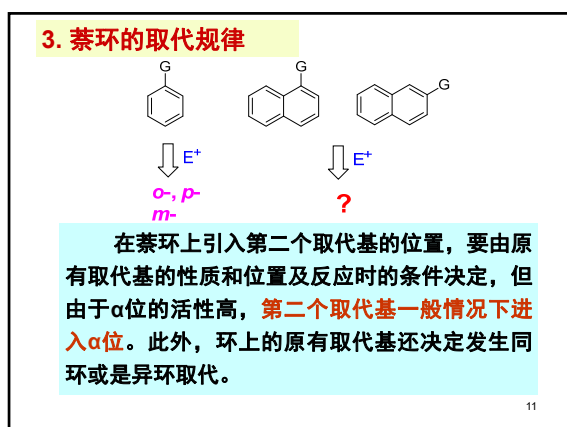
8



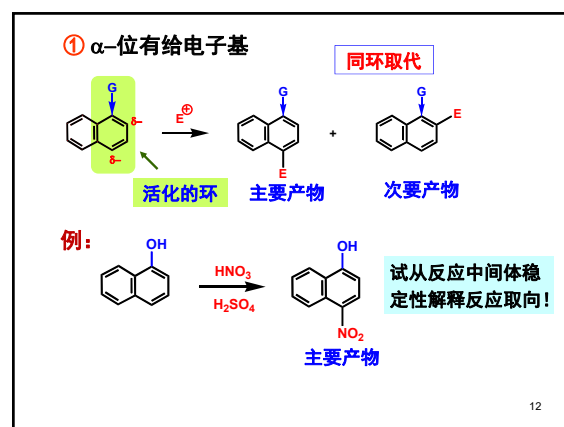
9



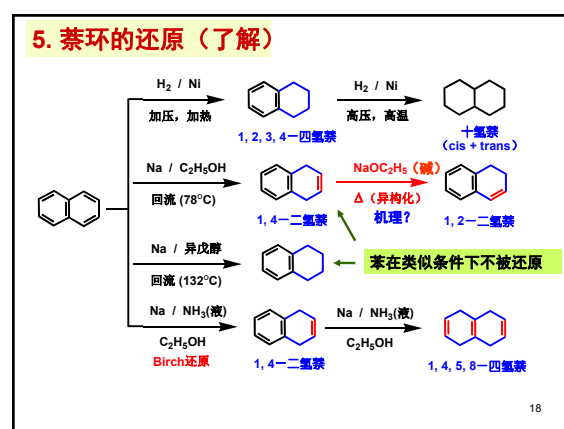
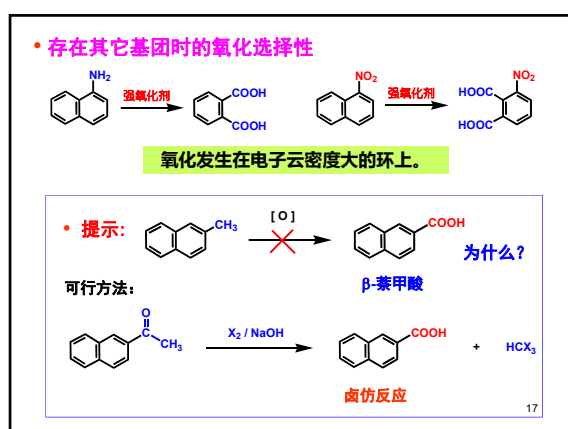
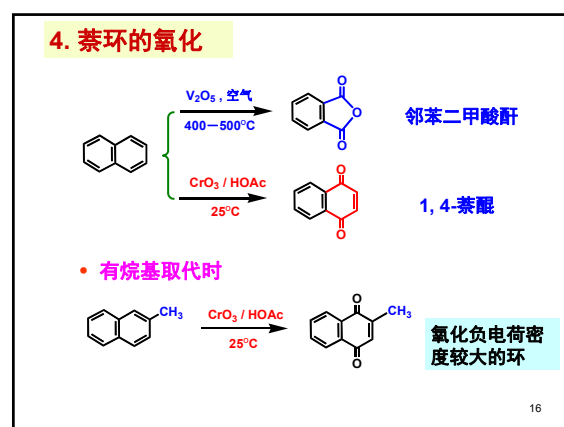
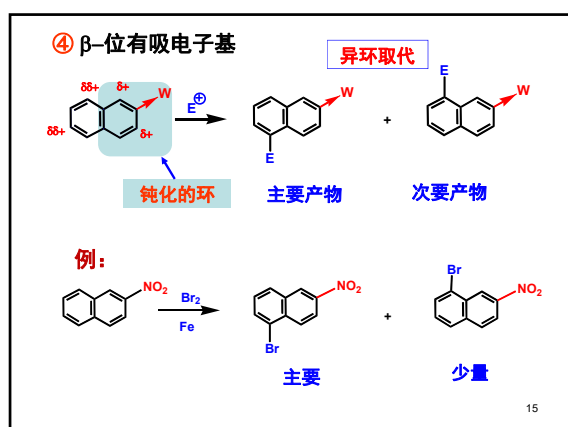
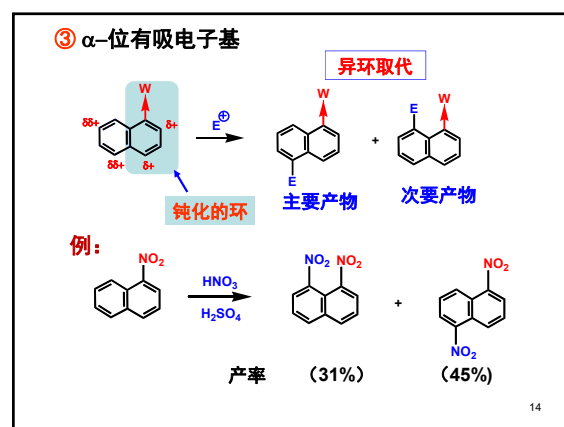
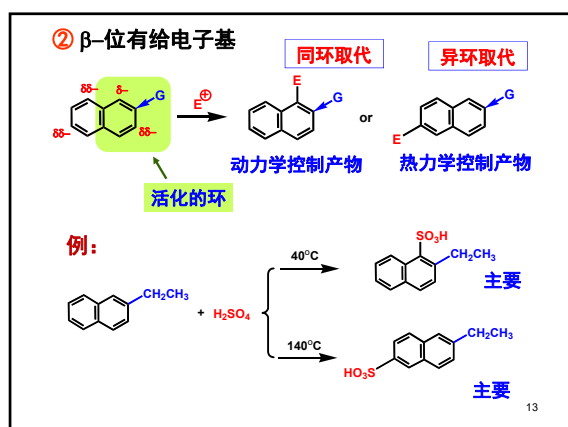
10



11

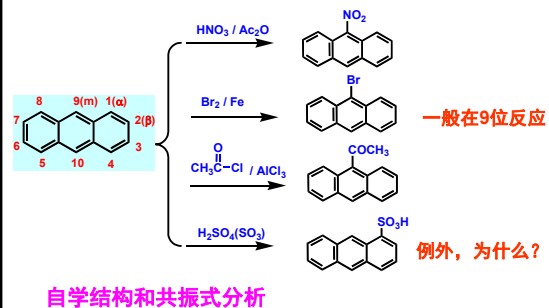


12



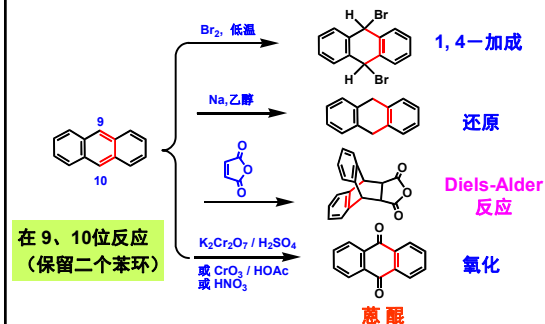
6. 蒽的化学反应（简单了解）

• 亲电取代（芳香性）



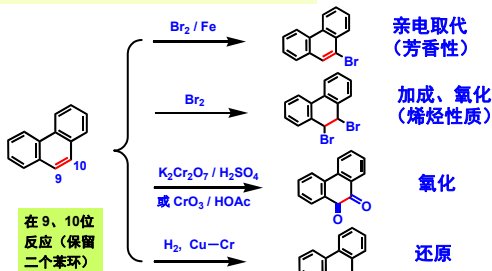
19

• 加成和氧化（共轭双烯性质）



20

7. 菲的化学反应（简单了解）



21

思考题

• 下列化合物中，能发生Diels-Alder反应的是（ ）。

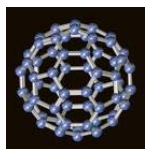
A. 苯 B. 联苯 C. 萘 D. 蒽

22

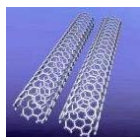
9. 全碳分子（自学了解）

碳的三种形态：

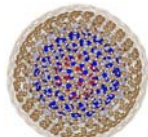
- 石墨
- 金刚石结构
- 原子簇晶态结构——全碳分子，碳的第三种形态



富勒烯



碳纳米管

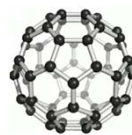


布基洋葱

23

23

富勒烯(fullerene)亦称为足球烯，是由C60、C70、C50等一类化合物的总称。




C₆₀的结构特点：


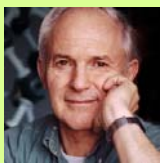

- ① 60个碳原子以12个五元环及20个六元环连接成似足球的空心对称分子；
- ② C-C之间以sp²杂化轨道相结合，在球形的表面有一层离域的π电子云。

24

24

 The Nobel Prize in Chemistry 1996


"for their work on fullerene"

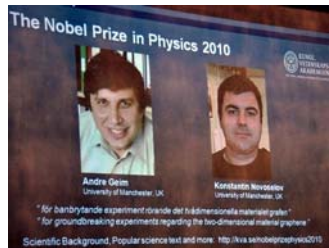




Robert F. Curl Sir Harald Kroto R. E. Smalley

25

25

 The Nobel Prize in Physics 2010



Andre Geim
University of Manchester, UK

Konstantin Novoselov
University of Liverpool, UK

"for bandybande experiment direkte der tiddimensional materialer gader"
"for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"

Scientific Background, Popular science text and more: <http://nva.sciencelibrary.no/2010>

26

26

6.7 杂环化合物

主要内容

- 芳杂环化合物的分类和命名
- 含氮杂环的酸性
- 五元杂环单环体系(呋喃、吡咯和噻吩)的反应
- 六元杂环单环体系(吡啶)的反应
- 含一个杂原子的苯并杂环体系(吲哚和喹啉)的合成

27

27

1. 杂环化合物的分类和命名

环状化合物

碳环化合物

脂肪族
芳香族


杂环化合物

无芳性
(脂杂环)
芳杂环 (★★)


杂原子为成环原子，最常见的杂原子有O、S、N等。

28


28




四氢呋喃



四氢吡咯




丁二酸酐




二氧六环

非芳香性杂环化合物


本节重点




呋喃




噻吩




吡咯




噁唑




吡啶




嘧啶



苯并呋喃



吲哚



喹啉

29

29

➤ **芳杂环化合物的命名**

- 母核的名称是英文名称的音译，并在同音汉字左边 + 口字。
- 母体杂环的编号：**杂原子的编号为“1”号** (异噻啉例外)。杂原子邻位的碳原子也可依次用α、β、γ...编号。
- 当环上有不同杂原子时，按O—S→N的次序编号。
- 若环上有取代基，则**取代基位置编号遵循编号最低原则**。

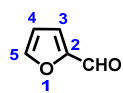
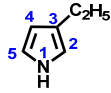
30

30

五元杂环

呋喃
(furan)噻吩
(thiophene)吡咯
(pyrrole)

命名举例:

2-呋喃甲醛
(糠醛)3-硝基噻吩
 β -硝基噻吩

3-乙基吡咯

31

31

含有两个杂原子的五元杂环, 若至少有一个杂原子是氮, 则该杂环化合物称为唑。

1,2-唑



异噁唑(isoxazole)



异噻唑(isothiazole)



吡唑(pyrazole)

1,3-唑



噁唑(oxazole)



噻唑(thiazole)

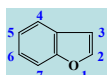
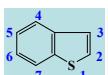
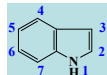


咪唑(imidazole)

32

32

五元杂环苯并体系

苯并呋喃
(benzofuran)苯并噻吩
(benzothiophene)

吲哚(indole)

33

33

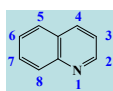
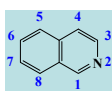
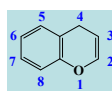
六元杂环

吡啶
(pyridine)吡喃
(pyran) γ -吡喃酮
(γ -pyrone) α -吡喃酮
(α -pyrone)哒嗪
(pyridazine)嘧啶
(pyrimidine)吡嗪
(pyrazine)

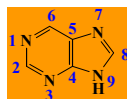
34

34

六元杂环苯并环系

喹啉
(quinoline)异喹啉
(isoquinoline)苯并吡喃
(benzopyran)苯并- γ -吡喃酮
(benzo- γ -pyrone)

杂环并杂环



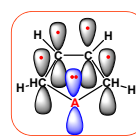
嘌呤(purine)

35

35

2. 五元芳杂环化合物

芳香性 (★★)

杂原子: sp^2 杂化

环戊二烯负离子



吡咯



呋喃



噻吩

富电芳杂环

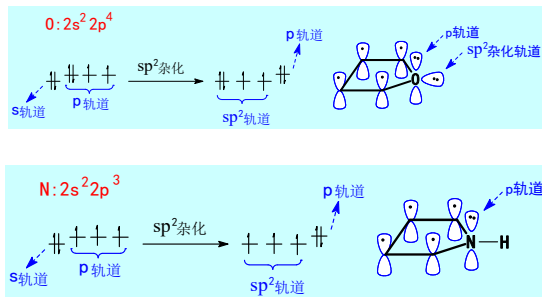
富电子体系



未参与共轭

36

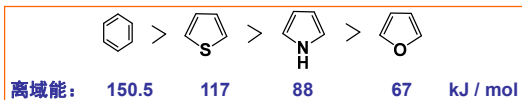
36

杂原子: sp^2 杂化, 不等性的杂化轨道

37

37

苯分子中的键长完全平均化, 而五元杂环化合物分子中的键长只是有**一定程度的平均化**。因此, 五元杂环化合物的芳香性比苯差。其**芳香性次序**是:



38

38

噻吩、吡咯的芳香性较强, 所以易取代而不易加成; 呋喃的芳香性较弱, 虽然也能与大多数亲电试剂发生亲电取代, 但在强亲核试剂存在下, 能发生亲核加成。

呋喃、吡咯、噻吩结构中, 均存在-I (吸电子的诱导效应) 与+C (推电子的共轭效应) 效应。

四氢呋喃:



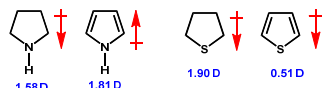
分子无 π 键, 分子偶极矩主要来源于分子中 C-O σ 键的极性。

呋喃:



π 电子离域导致的偶极矩方向
C-O σ 键的极性导致的偶极矩方向

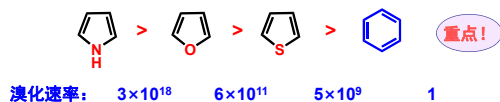
两种效应抵消的结果使得呋喃的净偶极矩很小, 沸点也比四氢呋喃的低。



39

39

亲电取代反应相对活性



重点!

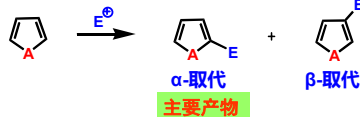
原因: 杂原子的给电子共轭效应

- 氧的电负性比氮大, 因此氧稳定碳正离子的能力不如氮, 所以呋喃 < 吡咯。
- 硫原子的 p 电子处于 3p 轨道, 与 π 系统的交盖不如处于 2p 轨道的氧原子或氮原子有效, 所以噻吩 < 呋喃。

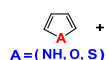
40

40

亲电取代反应的位置



主要产物



中间体有三个主要共振式, 较稳定

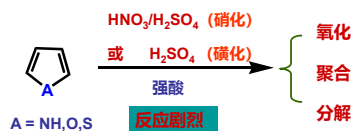
中间体有二个主要共振式, 较不稳定

41

41

五元杂环较活泼, 遇酸不稳定。

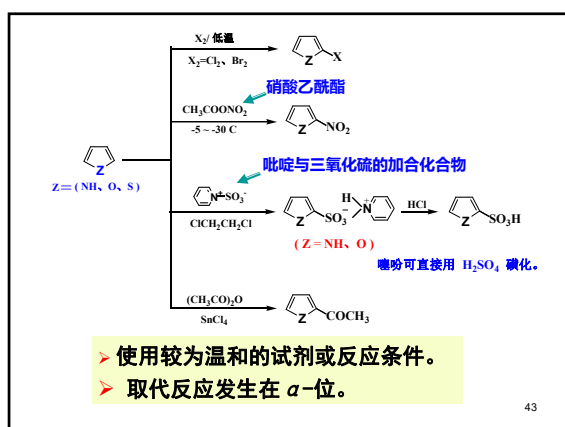
苯环亲电反应的条件不一定适用。



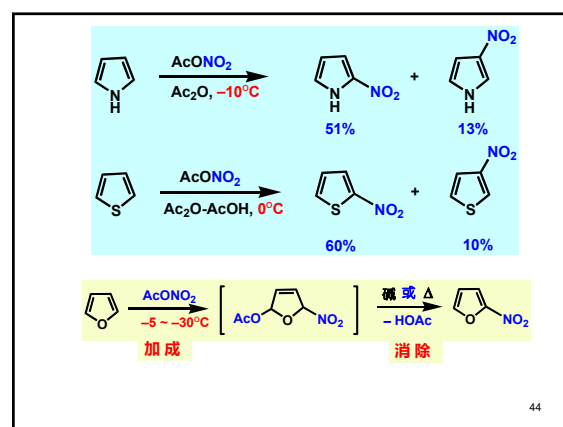
解决办法: 用温和试剂替代

42

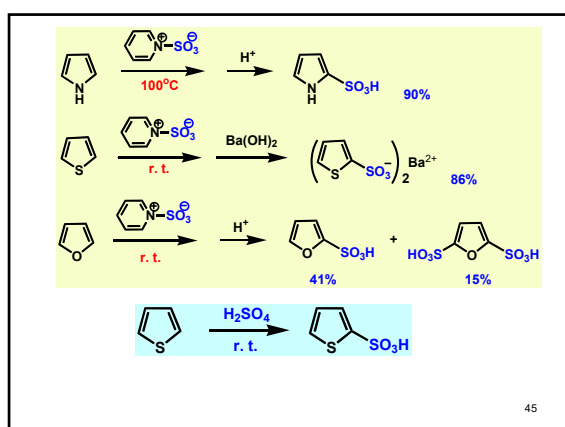
42



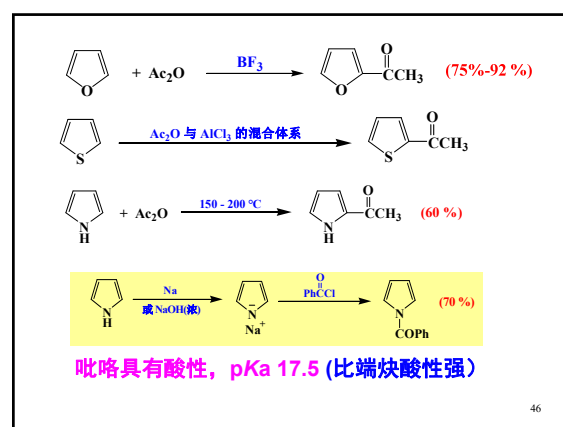
43



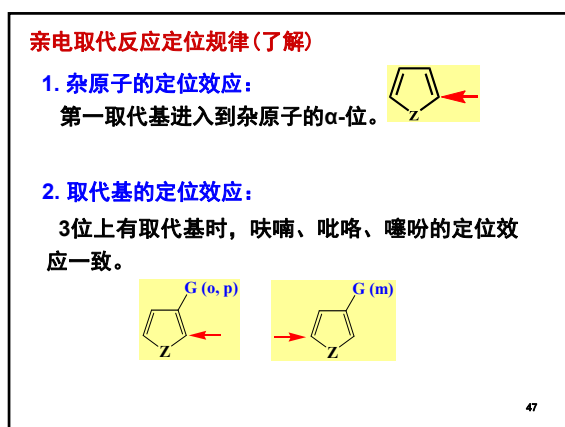
44



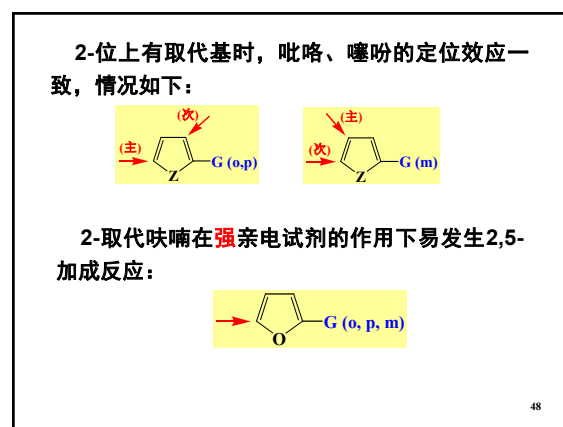
45



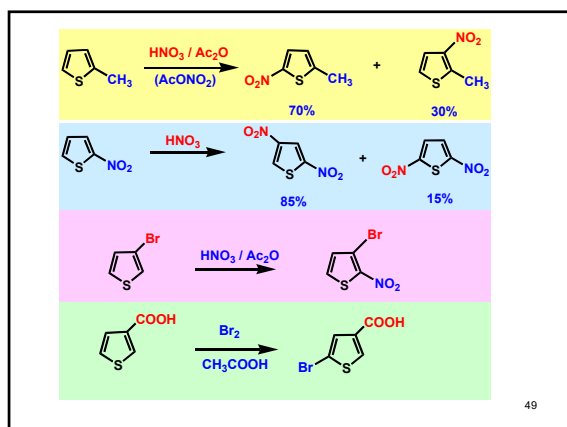
46



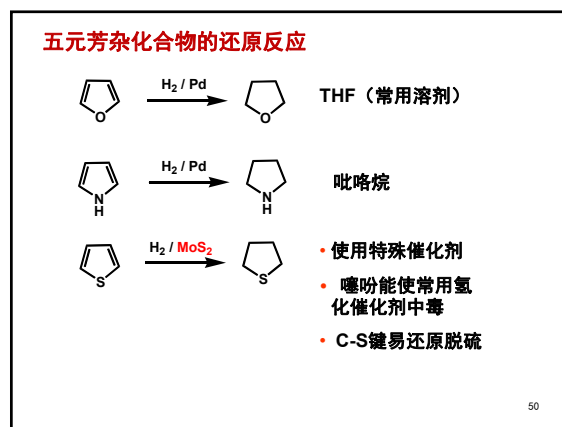
47



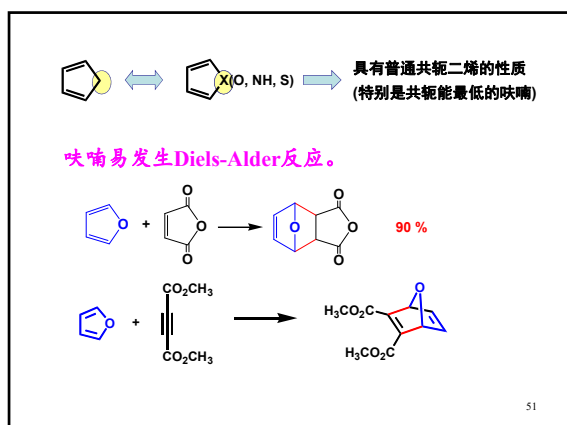
48



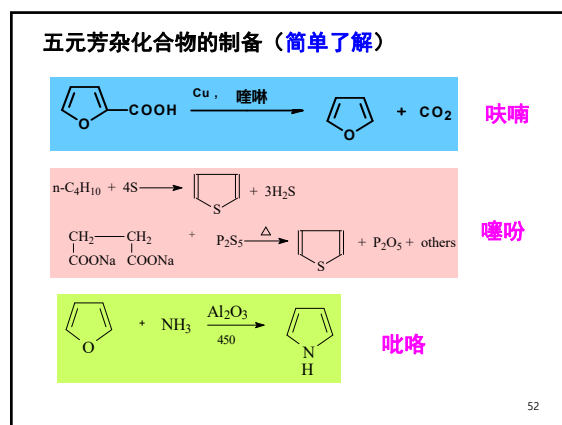
49



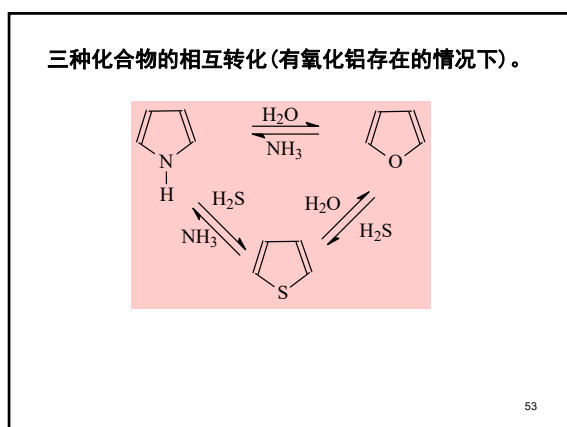
50



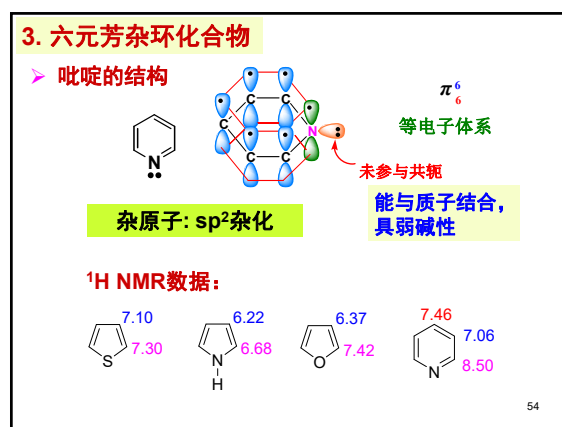
51



52

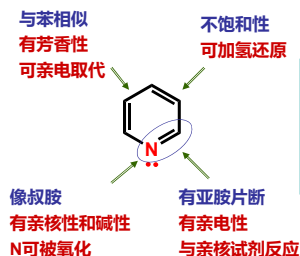


53



54

吡啶的化学性质分析



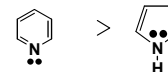
- 碱性
- N的亲核性
- 亲电取代反应
- 亲核取代反应
- 氧化与还原反应

吡啶的共振能133.5 KJ/Mol
苯的共振能150.5 KJ/Mol

55

55

例：碱性比较



吡啶N上孤电子对不参与共轭，可与H⁺结合，具有碱性；吡咯N上孤电子对参与共轭，减弱了对H⁺的亲核性，碱性较弱，因此不能与酸生成稳定的盐，而是聚合成树脂状物质。相反，由于N电负性强，其吸电子作用使N上H原子以H⁺形式解离而显示弱酸性。

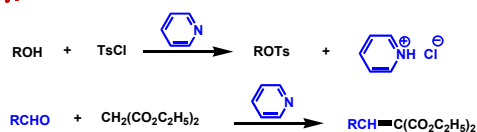
56

56

碱性的应用

作为碱，吡啶遇酸便形成稳定的盐。因此可用于缚酸剂或制备缓和磺化剂。

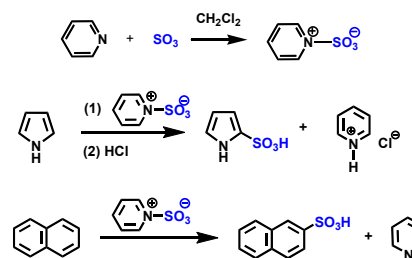
例：



57

57

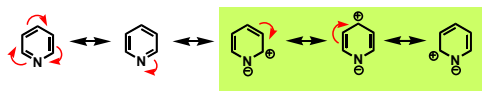
例：磺化试剂



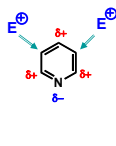
58

58

亲电取代反应



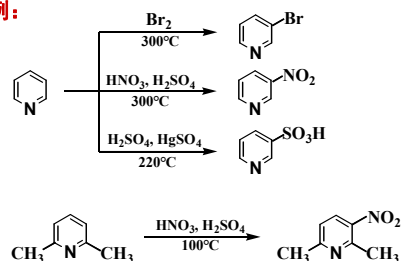
- 吡啶的环上带正电，不利于亲电取代，其活性类似于硝基苯，同时N可以看作是一个间位定位基。
- β位的正电荷密度相对较低，相对较为活泼。
- 吡啶环上有给电子基团时，反应活性增高。
- 硝化、磺化、卤化必须在强烈条件下才能发生。
- 不能发生傅-克烷基化、酰基化反应。



59

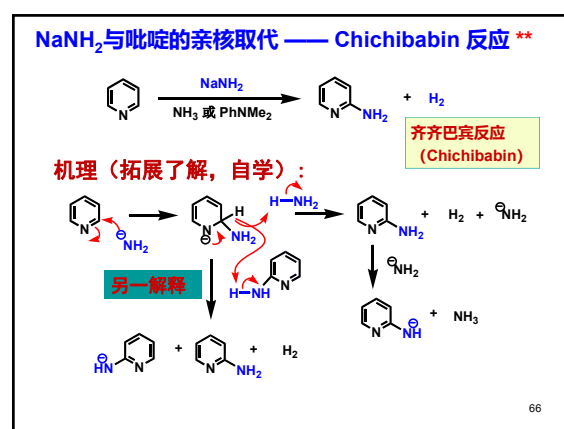
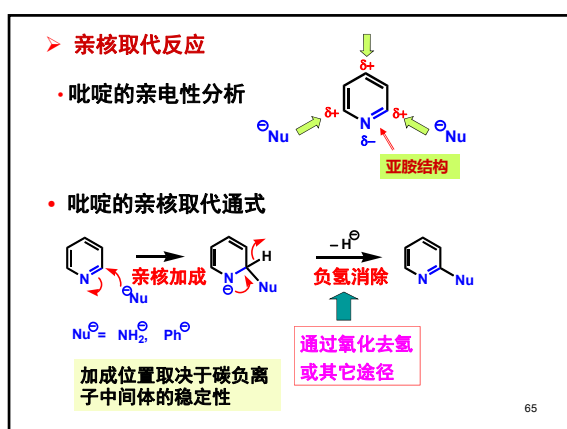
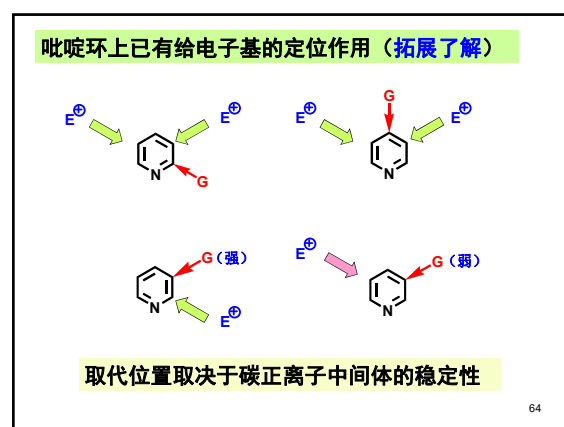
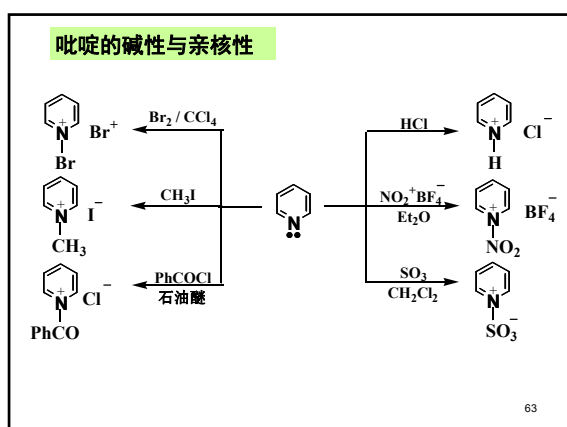
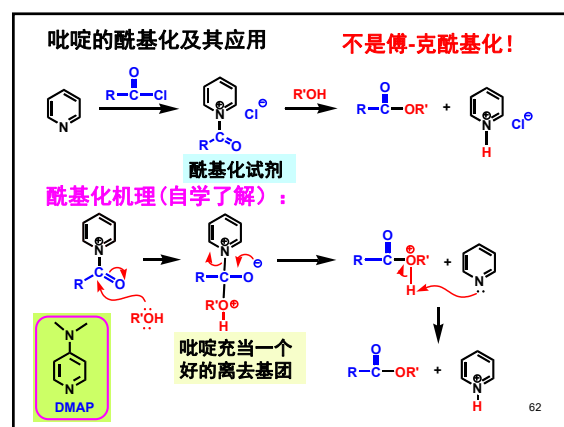
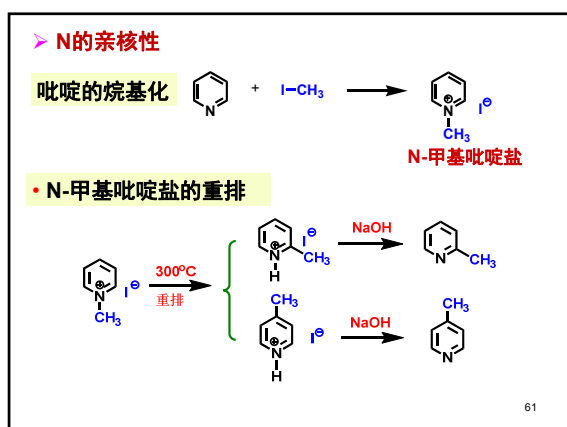
59

例：

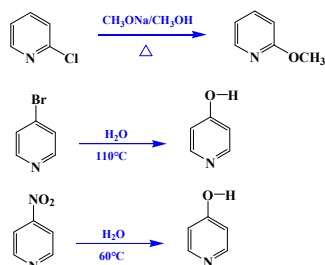


60

60



如在 α, γ 位有好的离去基团, 如Cl、 $-\text{NO}_2$ 、Br, 可以与氨(或胺)、烷氧化物、水等亲核试剂发生亲核取代反应(在亲核取代反应中, 吡啶N对邻、对位活化)。

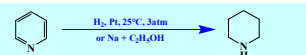


67

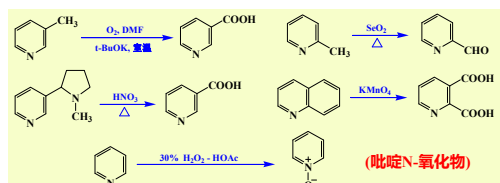
67

氧化与还原反应

还原反应

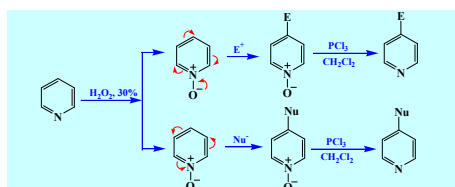


吡啶环本身不易被氧化, 但它的侧链很容易被氧化成醛或羧酸。



68

68



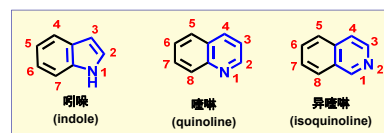
吡啶N-氧化物既可以发生芳香亲电取代反应, 又可以发生芳香亲核取代反应。两种取代反应均可在 α 位和 γ 位进行, 但主要在 γ 位。

由于吡啶N-氧化物可以由吡啶制备, 用三氯化磷处理后又得回原来的吡啶, 这为在吡啶环上引入各种基团提供了一个好途径。

69

69

4. 稠合杂环化合物



吲哚: 弱酸性(与醇近似)

喹啉: 碱性(比吡啶弱)

吲哚的亲电取代反应主要发生在C3上

喹啉的亲电取代反应主要发生在C5和C8上, 亲核取代主要发生在C2上。

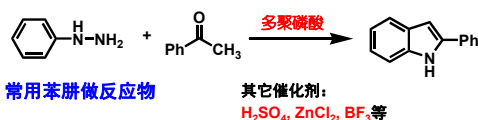
70

70

利用带有取代基的开链分子通过成环反应制备杂环化合物, 是合成吲哚和喹啉的主要方法。

• Fischer 吲哚合成法——制备2-, 3-位取代的吲哚

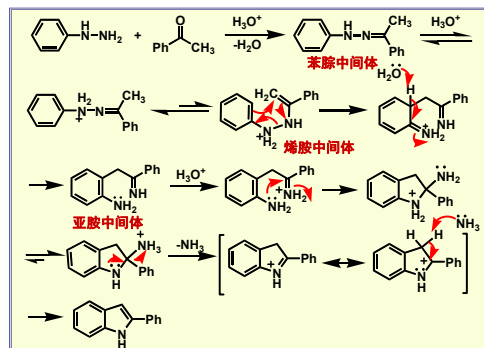
加热或酸性条件下, 由至少含有两个 α -氢的醛酮与苯肼或衍生物制备。



71

71

机理(简单了解, 自学):

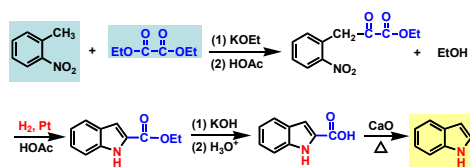


72

72

● **Reissert 吲哚合成法**——制备2-和3-位无取代及芳环上取代的吲哚（拓展了解，自学）

碱性条件下，草酸二乙酯和邻硝基甲苯或其衍生物制备。



适用范围：

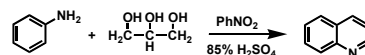
- (1) 可以制备2-和3-位无取代的吲哚
- (2) 当邻硝基甲苯上有其它取代基时，可以制备苯环上取代的吲哚

73

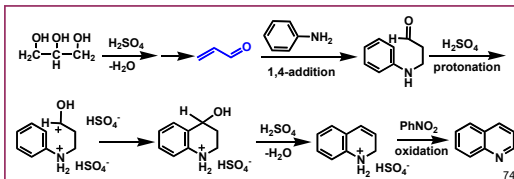
73

● **Skraup 喹啉合成法**

酸性条件下，苯胺及其衍生物与丙三醇反应制备喹啉的方法。



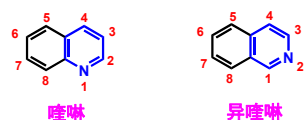
机理 (简单了解)：浓度较高时，易聚合，所以用丙三醇代替



74

74

● **喹啉和异喹啉的结构和性质分析**



喹啉

异喹啉

• 杂环部分像吡啶

碱性
亲核性
亲电取代
亲核取代
氧化和还原反应
支链上的反应

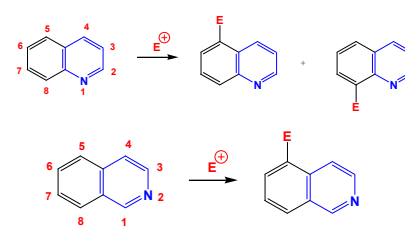
• 碳环部分像苯

亲电取代
氧化反应
还原反应

75

75

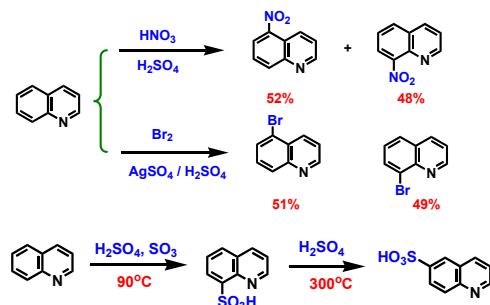
① **喹啉与异喹啉的亲电取代反应**



亲电取代反应多发生在苯环，以5-，8-位取代为主。

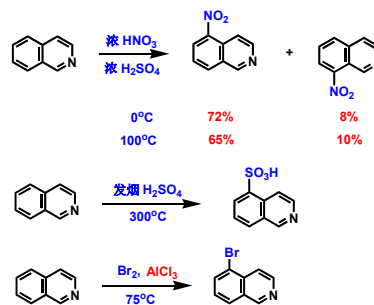
76

76



77

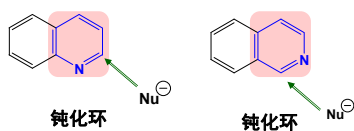
77



78

78

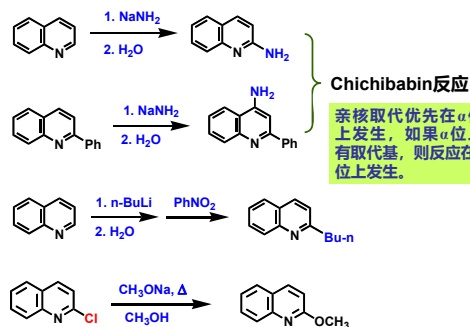
② 喹啉与异喹啉的亲核取代反应



Q: 亲核取代的位置与亲电取代相同吗?

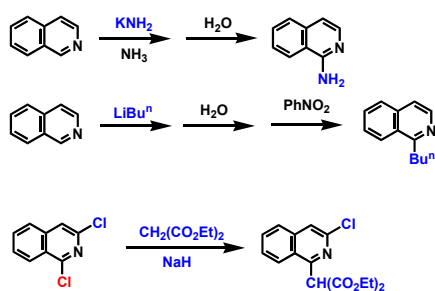
79

79



80

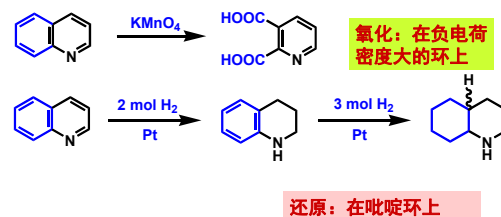
80



81

81

③ 喹啉与异喹啉的氧化与还原反应



82

82

6.7 芳烃的谱学解析

- ^1H NMR: 去屏蔽效应, Ar-H在6-9 ppm
- MS: 烷基苯有 m/z 91, 苄基正离子
- UV-Vis: 共轭体系, 有比较强的吸收峰
- IR: $\nu_{\text{=CH}}$ 3000-3100 cm^{-1}
 $\nu_{\text{C=C}}$ 1450-1650 cm^{-1}
 $\delta_{\text{=CH}}$ 650-950 cm^{-1}

83

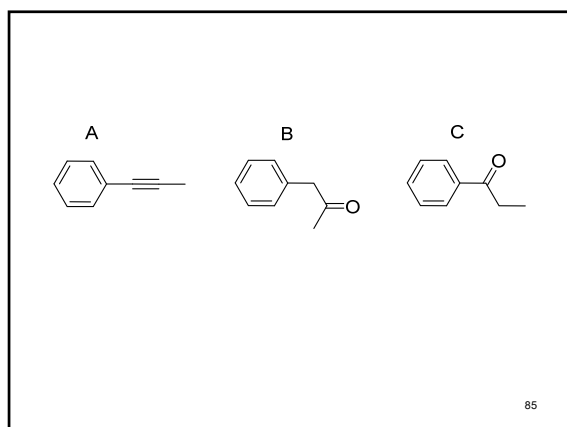
83

例题

- 化合物A与 $\text{HgSO}_4/\text{稀H}_2\text{SO}_4$ 反应, 生成化合物B和C, 两者分子式均为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, 波谱如下。化合物B: IR谱在1705 cm^{-1} 有强吸收峰; ^1H NMR谱为 δ 2.0 (s, 3H), 3.5 (s, 2H), 7.1 (m, 5H)。化合物C: IR谱在1690 cm^{-1} 有强吸收峰; ^1H NMR谱为 δ 1.2 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 3.5 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.1 (m, 5H)。推测A、B、C的结构。

84

84



本章作业

- 6-1 / (7), (12), (13)-①②③, (14)
- 6-2 / (2), (8), (9), (16), (17), (22), (24), (27), (31)
- 6-3 / (1)
- 6-5
- 6-6 / (1), (2), (3), (6), (7)
- 6-8 / (2), (3)
- 6-9 / (1), (4)



86