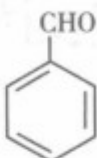
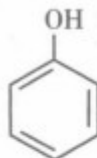
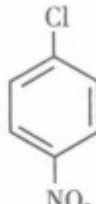
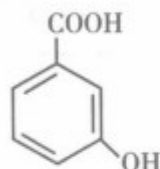
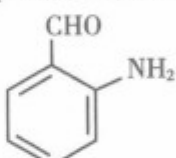
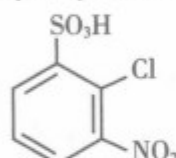
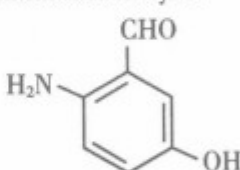
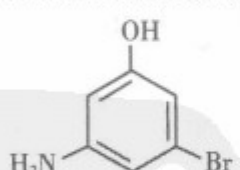
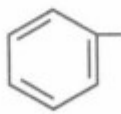
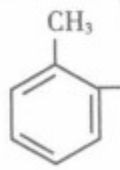



芳烃 芳核上的亲电取代反应

一、芳烃的分类和命名

分 类	命名实例	备 注
苯型芳香烃	<p>1,2-二甲苯 邻二甲苯 <i>o</i>-dimethylbenzene</p>	苯的二元取代物用邻、间、对或1,2-、1,3-、1,4-表示相邻、相隔、相对位置
	<p>1,3-二甲苯 间二甲苯 <i>m</i>-dimethylbenzene</p>	
	<p>1,4-二甲苯 对二甲苯 <i>p</i>-dimethylbenzene</p>	
单环芳烃	<p>1,2,3-三甲苯 连三甲苯 1,2,3-trimethylbenzene victrimethylbenzene</p>	三个相同取代基的位置也可用连(vic)、偏(unsym)、均(sym)表示
	<p>1,2,4-三甲苯 偏三甲苯 1,2,4-trimethylbenzene unsymtrimethylbenzene</p>	
	<p>1,3,5-三甲苯 均三甲苯 1,3,5-trimethylbenzene symtrimethylbenzene</p>	
苯型芳香烃	<p>2-苯基戊烷 2-phenylpentane</p>	当取代基较复杂或为不饱和基团,或取代基为氨基、羧基、醛基、酰胺基等时,可将苯环作为取代基
	<p>苯胺 phenylamine</p>	
苯型芳香烃	<p>苯乙烯 styrene</p>	
	<p>苯甲酸 benzoic acid</p>	



续表

分 类	命名实例	备 注
苯型芳香烃	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>苯甲醛 benzaldehyde</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>苯酚 phenol</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>对硝基氯苯 <i>p</i>-nitrochlorobenzene</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>间羟基苯甲酸 <i>m</i>-hydroxybenzoic acid</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>邻氨基苯甲醛 <i>o</i>-aminobenzaldehyde</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>3-硝基-2-氯苯磺酸 2-chloro-3-nitrobenzenesulfonic acid</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>2-氨基-5-羟基苯甲醛 2-amino-5-hydroxybenzaldehyde</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>3-氨基-5-溴苯酚 3-amino-5-bromophenol</p> </div> </div> <p>母体官能团的优先次序为：—COOH，—CHO，—OH， —NH₂，—C≡C，—C=C，—R 常见的芳香烃基 (Ar—):</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>C₆H₅—, Ph— 苯基</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>o</i>-CH₃C₆H₄— 邻甲苯基</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>C₆H₅CH₂— 苯甲基或苄基</p> </div> </div>	<p>当苯环上连有不同取代基时，要选择一个官能团作为母体官能团，其他官能团作为取代基</p>

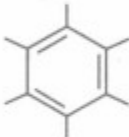
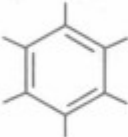
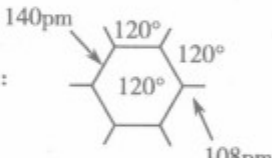
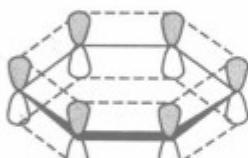
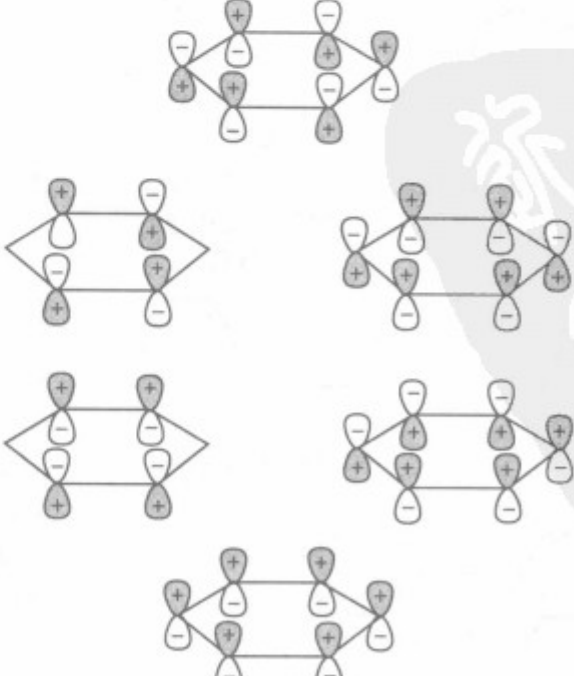

续表

分 类	命名实例	备 注
苯型芳香烃	<p>多苯代脂肪烃：脂肪烃中两个或两个以上氢原子被苯环取代的产物</p> <div data-bbox="651 412 935 524" data-label="Chemical-Block"> </div> <p>二苯甲烷 diphenylmethane</p>	<p>将苯作为取代基，按脂肪烃命名</p>
	<p>稠环芳香烃：苯环共用相邻的碳原子相互耦合而成的化合物</p> <div data-bbox="405 680 708 936" data-label="Chemical-Block"> <p>萘</p> </div> <div data-bbox="724 680 1027 936" data-label="Chemical-Block"> <p>蒽</p> </div> <div data-bbox="1043 636 1362 936" data-label="Chemical-Block"> <p>菲</p> </div> <div data-bbox="564 972 820 1173" data-label="Chemical-Block"> <p>1-萘磺酸(α-萘磺酸)</p> </div> <div data-bbox="948 1016 1203 1173" data-label="Chemical-Block"> <p>2-萘磺酸(β-萘磺酸)</p> </div> <div data-bbox="612 1173 804 1429" data-label="Chemical-Block"> <p>5-甲基-1-萘甲酸</p> </div> <div data-bbox="948 1218 1187 1429" data-label="Chemical-Block"> <p>1, 2-二溴萘</p> </div>	
	<p>联苯和联多苯：两个或两个以上的苯环以单键直接相连</p> <div data-bbox="453 1532 740 1711" data-label="Chemical-Block"> <p>联苯</p> </div> <div data-bbox="852 1464 1123 1711" data-label="Chemical-Block"> <p>2,3'-二甲基联苯</p> </div> <div data-bbox="628 1711 932 1930" data-label="Chemical-Block"> <p>6-硝基-2',6'-二氯联苯-2-羧酸</p> </div>	<p>取代联苯衍生物可用邻、间、对的方式命名，或用环上碳原子的编号来标明取代基的位置</p>

续表

分 类	命名实例	备 注
非 苯 型 芳香烃	 环戊二烯负离子  [18]轮烯	满足休克尔规则

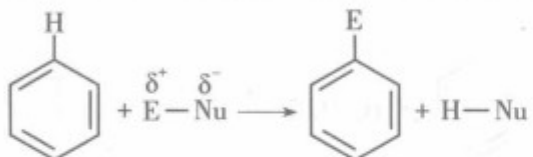
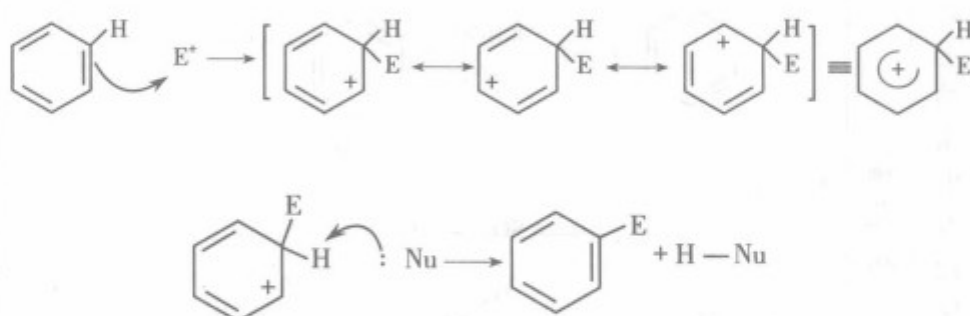
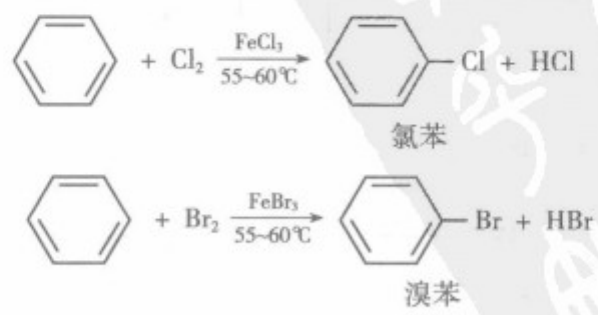
二、苯的结构特点及物理性质

苯 的 结 构	<p>苯环中6个碳原子均为 sp^2 杂化, 6个 $2p$ 轨道相互平行重叠构成一个由六个碳原子共享6个 π 电子的环状大 π 键。分子呈平面正六边形, 6个碳和6个氢处于同一平面, 键角均为 120°</p> <p>苯分子结构示意图:</p> <div style="text-align: center;">   </div> <p>凯库勒式:</p> <div style="text-align: center;">   </div> <p>芳香六隅体:</p> <p>苯的分子轨道模型:</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;">  </div> <div style="flex: 1;">  </div> </div>
------------------	---



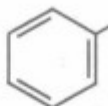
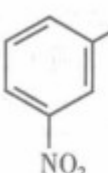



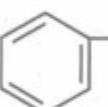
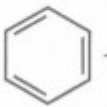
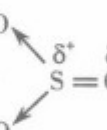
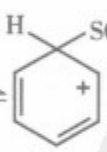
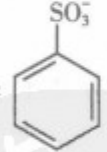
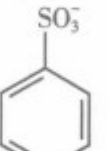
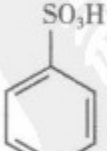

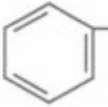

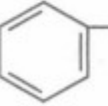
续表

物理性质	性状	苯及其同系物常温下多为液体，具特殊气味；相对密度和折光率较相应的链烃和环烃高；不溶于水，大多具有毒性
	波谱性质	IR: 苯环 C—H 伸缩振动 $\sim 3030\text{cm}^{-1}$ ；苯环 C=C 骨架振动 $1600\sim 1400\text{cm}^{-1}$ ；Ar—H 面外弯曲振动 $900\sim 600\text{cm}^{-1}$ $^1\text{H-NMR}$: 苯环上六个质子是等价的，由于屏蔽效应的存在，质子吸收峰明显移向低场， δ 值为 7.27；其他芳烃衍生物芳环上的质子 δ 值约为 6.58

三、苯及其衍生物的化学性质

苯环上的亲电取代反应	反应通式		
	反应机制	 <p>第一步: 亲电试剂从苯环上接受一对 π 电子, 生成碳正离子中间体。此步较慢, 控制整个反应速率 第二步: 与亲电试剂 E 相连的碳上的氢以质子形式从碳正离子上离去恢复苯环的六电子 π 体系</p>	
	卤代反应	 <p>氯苯 溴苯</p> <p>亲电试剂 (X^+) 的产生: $\text{FeX}_3 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{FeX}_4^- + \text{X}^+$ </p>	<p>卤素的活性次序为: 氟 > 氯 > 溴 > 碘。氯代和溴代最常见</p>

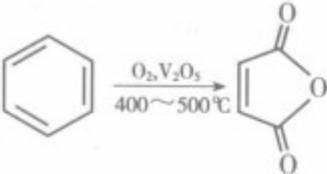
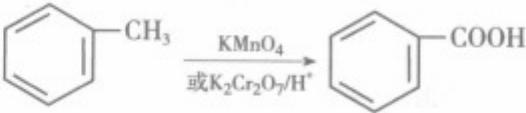
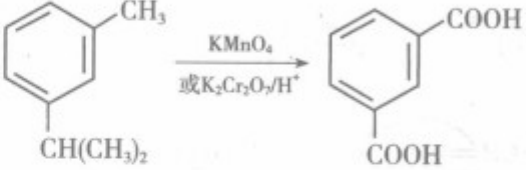
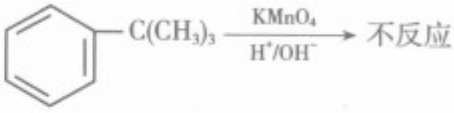
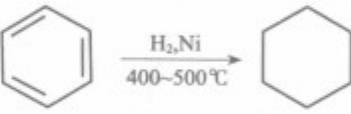
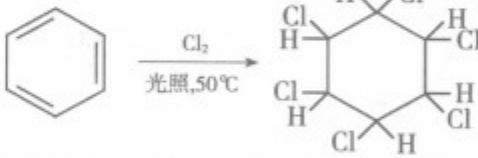

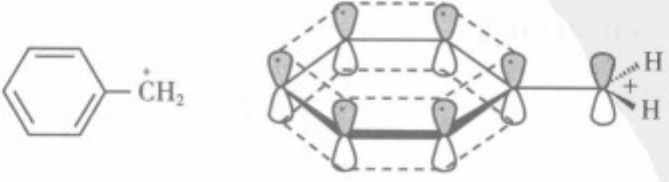
续表

	硝化反应	<p>  + 浓HNO₃ $\xrightarrow[55 \sim 60^\circ\text{C}]{\text{浓H}_2\text{SO}_4}$  + H₂O 硝基苯 </p> <p>  $\xrightarrow[95^\circ\text{C}]{\text{发烟硝酸, 浓硫酸}}$  间二硝基苯 </p> <p>亲电试剂 (NO₂⁺) 的产生:</p> $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$	硝基苯不易继续硝化
苯环上的亲电取代反应	磺化反应	<p>  + H₂SO₄(浓) $\xrightarrow{75 \sim 80^\circ\text{C}}$  苯磺酸 </p> <p>  + SO₃ $\xrightarrow[40^\circ\text{C}]{\text{浓H}_2\text{SO}_4}$  苯磺酸 </p> <p>反应机制:</p> $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ <p>  +  \rightleftharpoons  $\xrightarrow{\text{HSO}_4^-}$  + H₂SO₄ </p> <p>  + H₃O⁺ $\xrightleftharpoons{\text{快}}$  + H₂O </p>	进攻试剂为SO ₃ 。磺化反应是可逆反应, 苯磺酸与稀酸共热重新生成苯和硫酸
	傅-克反应	<p>Friedel-Crafts 烷基化反应:</p> <p>  + RX $\xrightarrow{\text{Lewis 酸}}$  + HX </p> <p>  + (CH₃)₂CHCl $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$  </p>	最常用的 Lewis 酸是 AlCl ₃

续表

苯环上的亲电取代反应

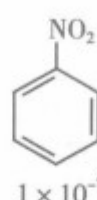
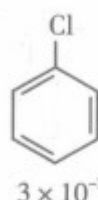
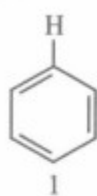
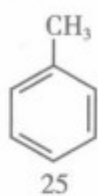
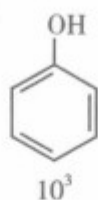
续表

苯环氧化		<p>氧化反应</p> <p>侧链氧化</p> <p>含有 α-H 的侧链无论长短, 均被氧化为羧基</p>
	  	
加成反应	 	<p>苯环不易发生加成反应, 需特殊条件</p>
侧链自由基反应	<p>烷基苯在光照条件下发生侧链自由基取代反应, 反应发生在苯环的 α-碳原子上</p>  <p>苄基碳正离子的结构:</p>  <p>各种自由基的稳定性次序: 苄基自由基 \geq 烯丙基自由基 $>$ 叔碳自由基 $>$ 仲碳自由基 $>$ 伯碳自由基</p>	

四、取代苯亲电取代反应的定位规律

取代基对反应速率的影响

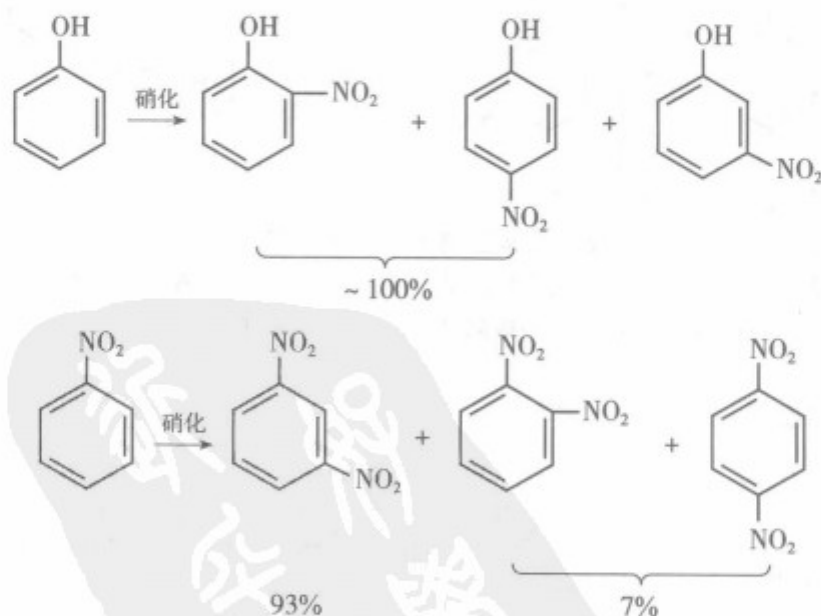
苯及取代苯硝化反应的相对反应速率:



活化(致活)基团: 能使芳环亲电取代反应活性提高的取代基, 如羟基、甲基等

钝化(致钝)基团: 能使芳环亲电取代反应活性降低的取代基, 如卤素、硝基等

一取代苯的亲电取代反应的定位规律



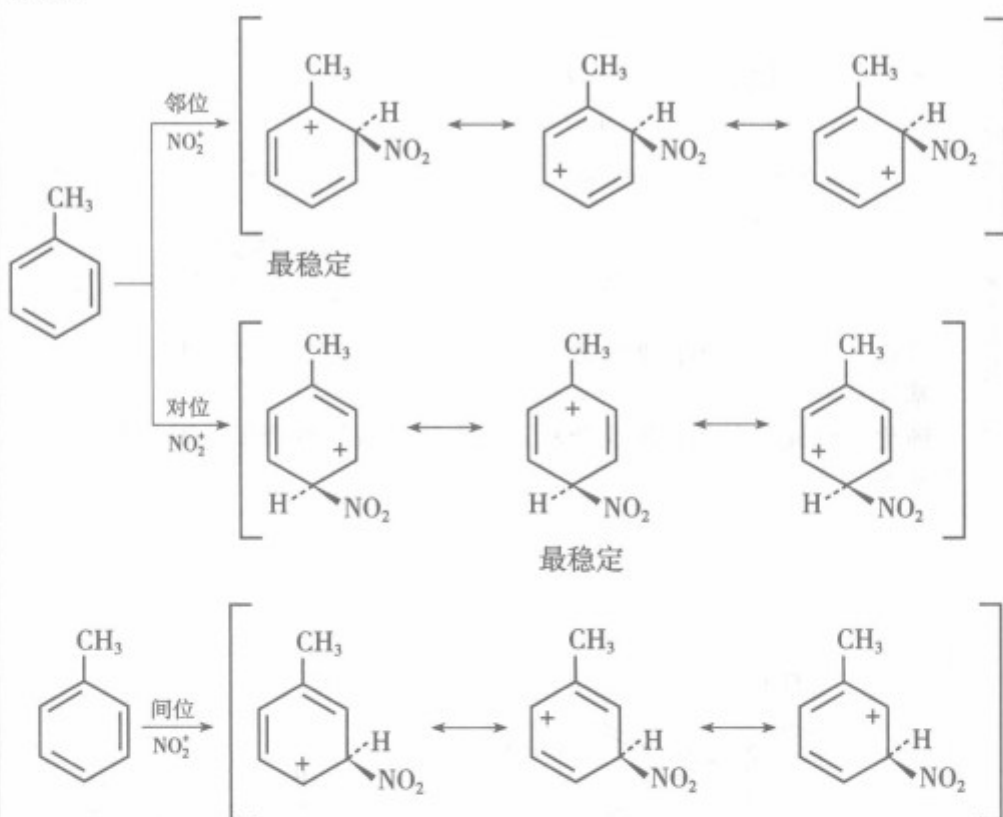
邻、对位定位基: 使亲电试剂主要进攻邻、对位的定位基。其结构特点是与苯环直接相连的原子多为饱和原子, 且多数带有未共用电子对。除卤素外, 绝大多数邻、对位定位基使苯环活化

间位定位基: 使亲电试剂主要进攻间位的定位基。其结构特点是与苯环直接相连的是带正电荷的原子或极性不饱和基团。间位定位基都可使苯环钝化

续表

亲电取代反应定位规律和活性的理论解释

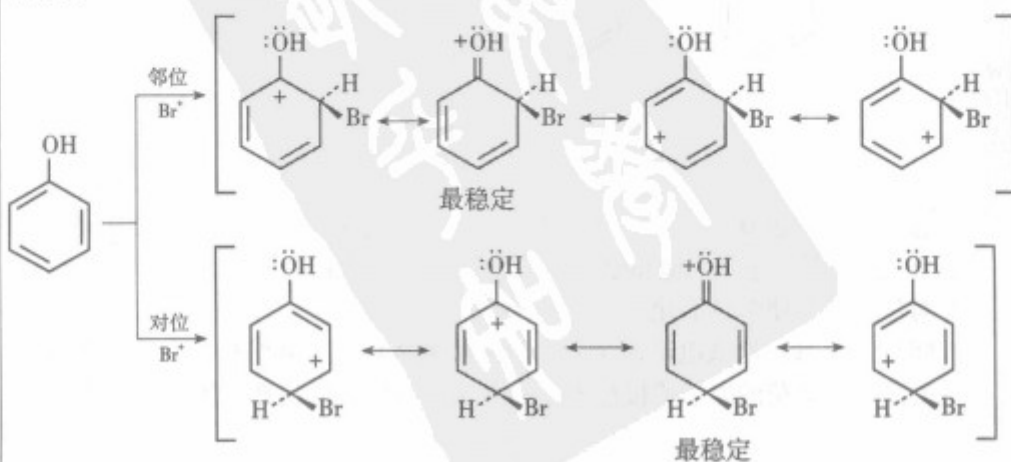
甲基:



甲基是邻、对位致活定位基

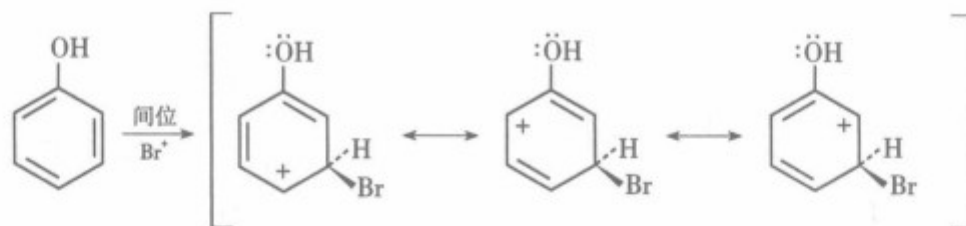
- (1) 甲基是给电子基, 使碳正离子中间体稳定性增加
- (2) 进攻邻对位时, 三个极限式中包含一个叔正碳离子, 对共振杂化体有主要贡献; 而进攻间位时, 三种极限式均为仲正碳离子

羟基:



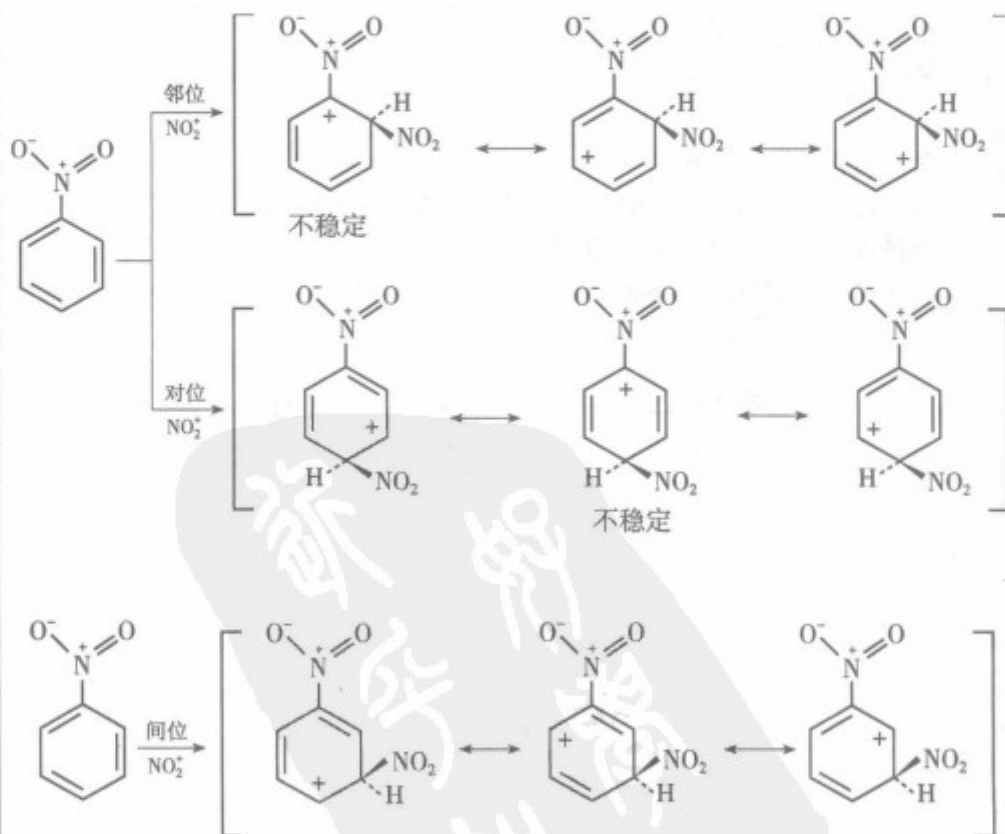
续表

亲电取代反应定位规律和活性的理论解释



羟基是邻、对位致活定位基。进攻邻对位产生的碳正离子中间体共有四个极限式，且包含一个较稳定的极限式。而进攻间位只有三个极限式，且没有明显稳定的极限式

硝基：



硝基是间位致钝定位基。进攻邻对位产生的碳正离子包含不稳定的极限式，进攻间位无此不稳定极限式

续表

亲电取代反应定位规律和活性的理论解释	<p>卤素:</p> <p>邻、对位致钝定位基</p> <p>(1) 进攻邻、对位产生的碳正离子中间体中有较稳定的氯鎓离子结构的极限式; 而进攻间位没有这种较稳定的极限式</p> <p>(2) 氯原子的供电子的 $p-\pi$ 共轭效应弱于其强吸电子诱导效应的影响, 故其为钝化基团</p>						
二取代苯亲电取代反应的经验规律	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="304 1189 1114 1451"> </td><td data-bbox="1114 1189 1353 1451">均为邻、对位定位基时, 第三取代基进入的位置由定位能力强的定位基决定</td></tr> <tr> <td data-bbox="304 1451 1114 1720"> </td><td data-bbox="1114 1451 1353 1720">分别为邻、对位定位基和间位定位基时, 第三取代基进入的位置由邻对位定位基决定</td></tr> <tr> <td data-bbox="304 1720 1114 1919"> </td><td data-bbox="1114 1720 1353 1919">均为间位定位基且处于 1,3 位时, 新基团主要进入 5 位</td></tr> </table>		均为邻、对位定位基时, 第三取代基进入的位置由定位能力强的定位基决定		分别为邻、对位定位基和间位定位基时, 第三取代基进入的位置由邻对位定位基决定		均为间位定位基且处于 1,3 位时, 新基团主要进入 5 位
	均为邻、对位定位基时, 第三取代基进入的位置由定位能力强的定位基决定						
	分别为邻、对位定位基和间位定位基时, 第三取代基进入的位置由邻对位定位基决定						
	均为间位定位基且处于 1,3 位时, 新基团主要进入 5 位						

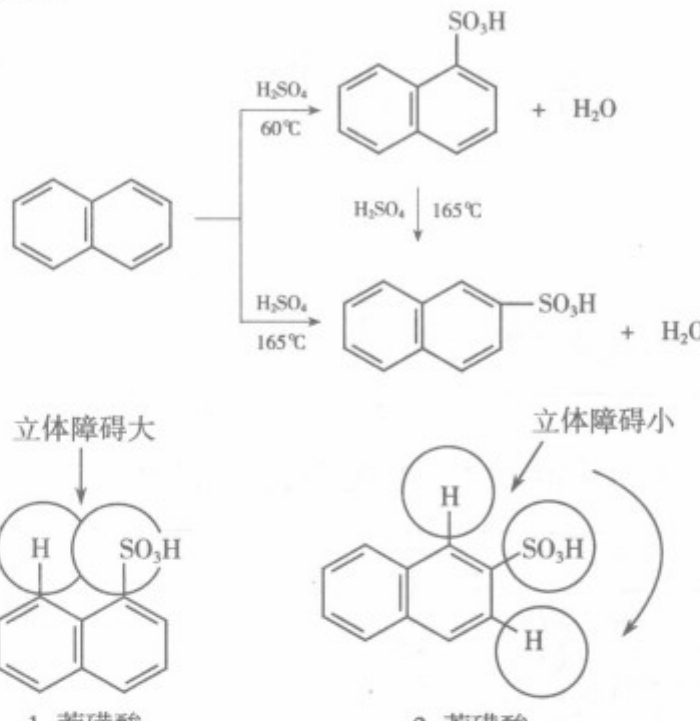

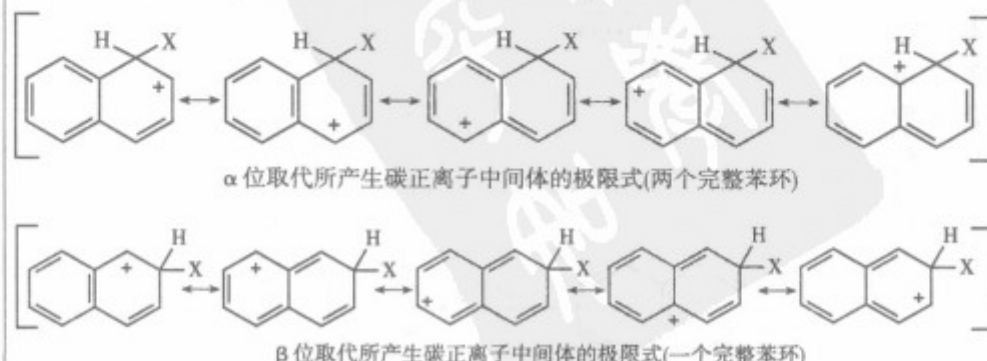
续表

定位规律的应用	<p> <chem>c1ccccc1</chem> $\xrightarrow{\text{Cl}_2/\text{Fe/FeCl}_3}$ <chem>Clc1ccccc1</chem> $\xrightarrow{\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4}$ <chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1Cl</chem> + <chem>O=[N+]([O-])c1ccc(Cl)cc1</chem> <chem>c1ccccc1</chem> $\xrightarrow{\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4}$ <chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem> $\xrightarrow{\text{Cl}_2/\text{Fe/FeCl}_3}$ <chem>O=[N+]([O-])c1cccc(Cl)c1</chem> </p>
---------	---

五、萘的结构特点和化学性质

萘的结构	<p>萘的芳香大 π 键</p> <p>萘环中的碳碳键长</p> <p>萘的极限式</p>	<p>萘的十个碳原子上电子云分布不均匀, α 位电子云密度最高, β 位次之, 共用碳最低。萘比苯容易发生亲电取代、氧化及加成反应</p>
萘的化学性质	<p>硝化:</p> <p>1-硝基萘 (主产物) 2-硝基萘</p> <p>卤代:</p> <p>1-溴萘 72%~75%</p>	<p>α 位亲电取代反应活性最高</p>

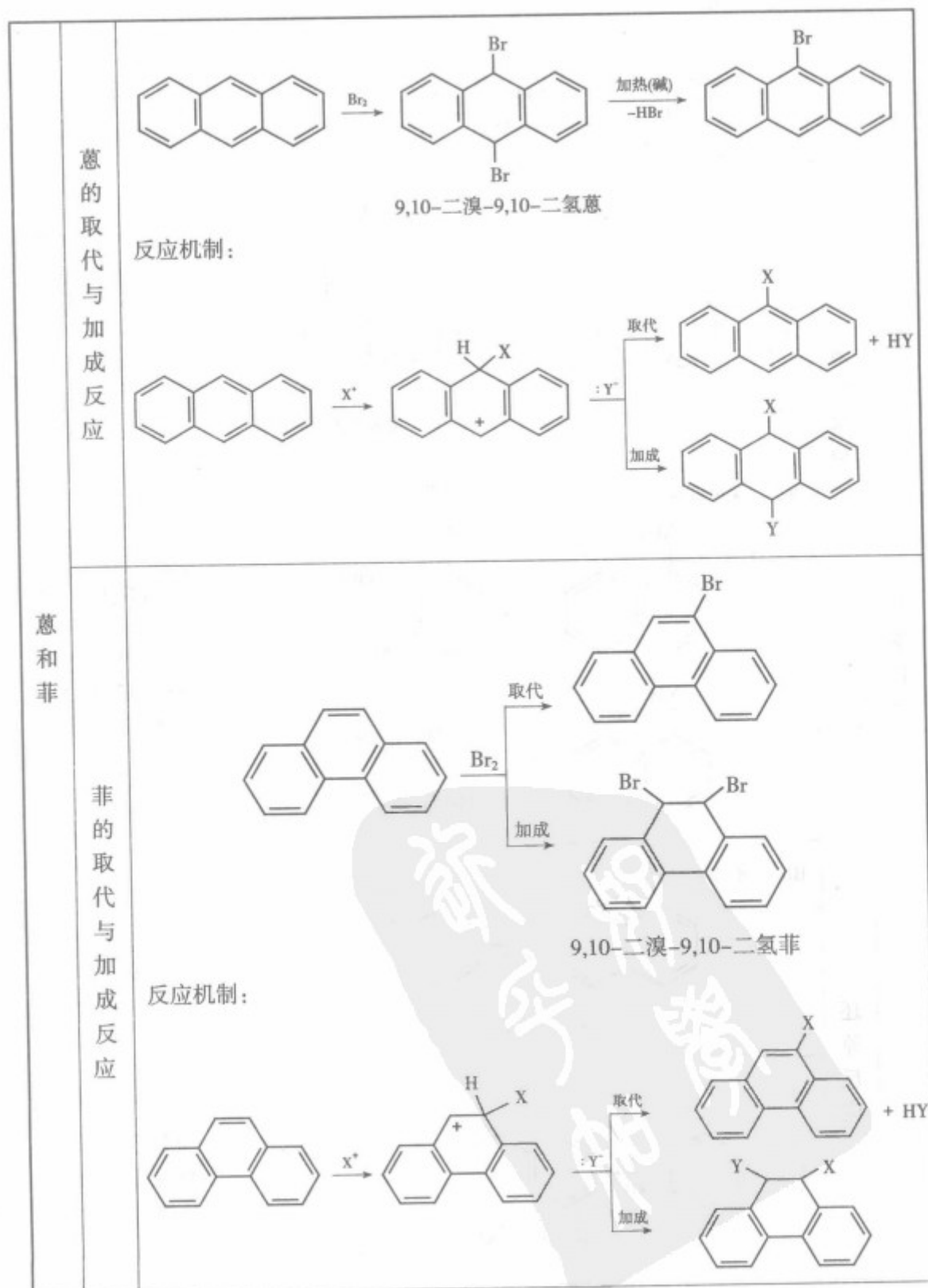
续表

萘的化学性质	亲电取代反应	<p>磺化:</p>  <p>1-萘磺酸</p> <p>2-萘磺酸</p>	<p>1 位反应活性高, 但 2-萘磺酸在热力学上比较稳定。产物在低温下由动力学控制, 高温下由热力学控制</p>
		<p>Friedel-Crafts 反应</p>  <p>(3:1产物难以分离)</p> <p>2-乙酰基萘</p>	<p>反应产物往往依赖于反应条件和试剂浓度</p>
		<p>共振论对 α 位比 β 位易发生亲电取代反应的解释:</p>  <p>α 位取代所产生碳正离子中间体的极限式(两个完整苯环)</p> <p>β 位取代所产生碳正离子中间体的极限式(一个完整苯环)</p>	

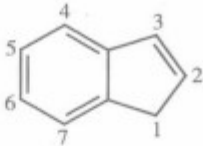
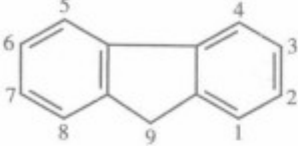
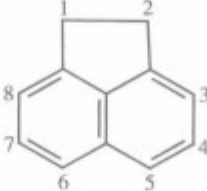
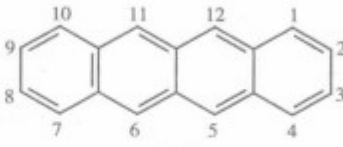
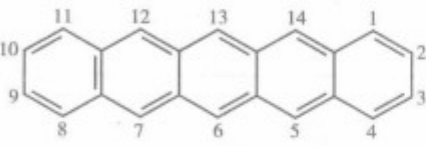
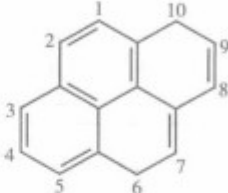
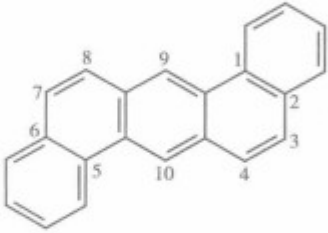
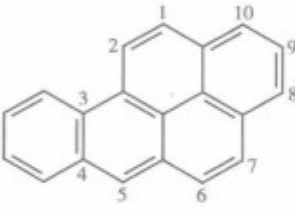
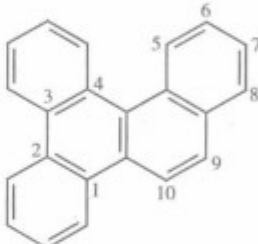
续表

萘的化学性质	氧化反应	<p>萘的氧化:</p> <p>1,4-萘醌(α-萘醌)</p> <p>邻苯二甲酸酐</p>	<p>萘比苯易被氧化, 反应主要发生在 α 位上, 不同条件下可得到不同产物</p>
		<p>取代萘的氧化:</p>	<p>连有给电子基的环较易被氧化开环; 连有吸电子基的环难被氧化开环</p>
	还原反应	<p>Birch 还原:</p> <p>1,4-二氢萘</p>	<p>1,4-二氢萘难进一步还原</p>
		<p>氢化:</p> <p>1,2,3,4-四氢萘 十氢萘</p>	<p>铂催化完全氢化主要得顺式十氢萘</p>

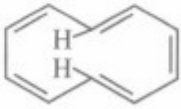
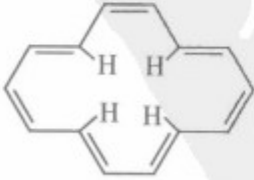

六、蒽、菲和其他多环芳烃




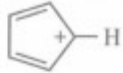
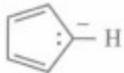







续表

其他稠环芳烃	与脂环相耦合的芳烃:	 茚	 芴	 芏
	高级稠环芳烃:	 四苯	 五苯	 芘
	致癌芳烃:	 1,2,5,6-二苯并茚	 3,4-苯并芴	 1,2,3,4-二苯并菲

七、非苯芳烃

休克尔规则 ($4n+2$ 规则)	芳香性分子必须具备三个条件: (1) 分子必须是平面环状的结构; (2) 构成环的原子必须均为 sp^2 杂化原子, 它们能形成一个离域的 π 电子体系; (3) π 电子数等于 $4n+2$ (n 为自然整数)		
轮烯的芳香性	 [10]轮烯 非平面环, 无芳香性	 [14]轮烯 非平面环, 无芳香性	 [18]轮烯 平面环, 芳香性

续表

环状 正、 负离 子的 芳香 性						
	环戊二烯 无环状共轭体系 无芳香性	环戊二烯正离子 4 π 电子 无芳香性	环戊二烯负离子 6 π 电子 芳香性	环庚三烯负离子 8 π 电子 无芳香性	环庚三烯正离子 6 π 电子 芳香性	
						
	环丙烯 正离子 2 π 电子	环丁二烯 双正离子 2 π 电子	环丁二烯 双负离子 6 π 电子	环戊二烯 负离子 6 π 电子	环庚三烯 正离子 6 π 电子	环辛四烯 双负离子 10 π 电子

(孙学斌)