

## 第五章 苯和芳香烃（1）

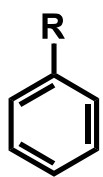
### 主要内容

- 芳香族化合物的特性——芳香性
- 苯环的卤代反应
- 苯环上的硝化反应
- 苯环上的磺化，苯磺酸的去磺酸基及其合成中的应用
- 苯环上的Friedel-Crafts烷基化反应
- 苯环上的Friedel-Crafts酰基化反应及在合成中的应用
- 芳环的氯甲基化反应和Gattermann-Koch反应

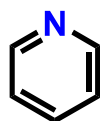
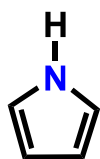
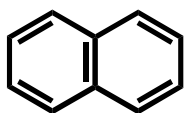
## 一. 芳香族化合物及芳香性

芳香族化合物(*Aromatic Compounds*): 具有特殊稳定性 (易取代, 难加成, 难氧化即芳香性) 的不饱和环状化合物。

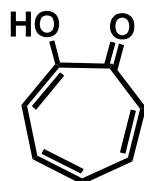
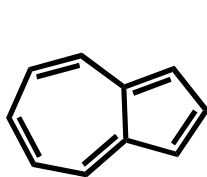
### ■ 芳香族化合物类型



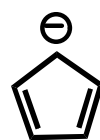
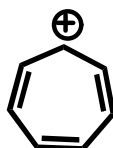
芳烃



杂环芳烃



非苯芳烃



满足Hückel规则

Hückel规则:

- 平面型环状分子
- 环状共轭体系
- 有 $4n + 2$ 个 $\pi$ 电子

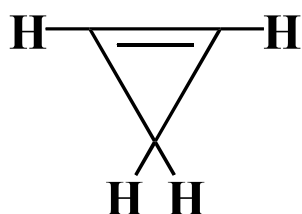
*E. Hückel, 1931*

## 非苯芳烃及性质简介

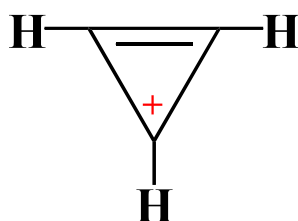
休克尔规则：含有 $4n+2$  ( $n=0, 1, 2, 3, \dots$ ) 电子的单环平面共轭多烯具有芳香性。

非苯芳烃主要包括一些环多烯和芳香离子。

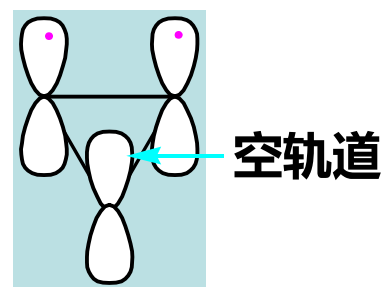
- $n=0$ 时，环丙烯正离子具有芳香性；



环丙烯

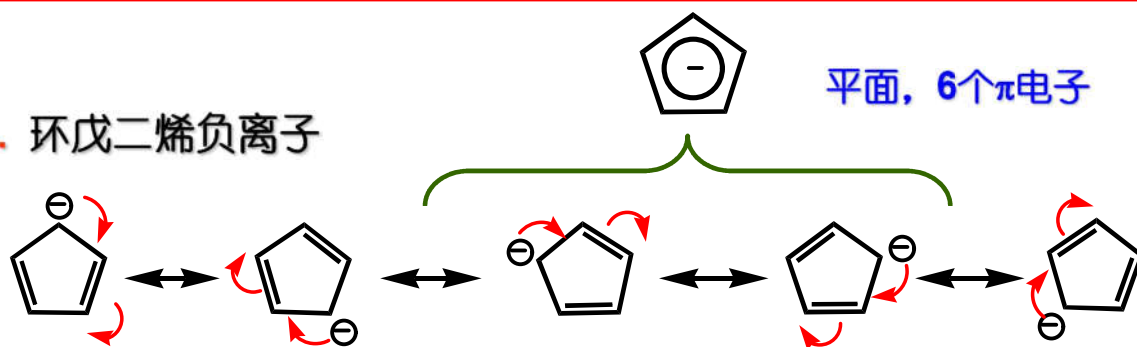


环丙烯离子

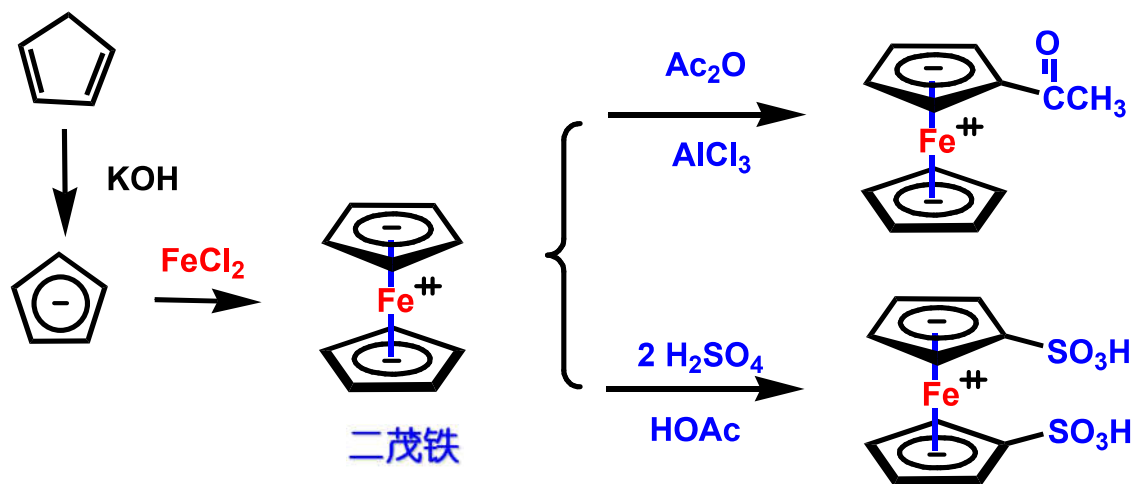


- $n=1$ 时，环戊二烯负离子，环庚三烯正离子具有芳香性。

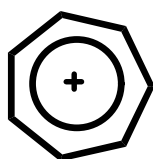
### 1. 环戊二烯负离子



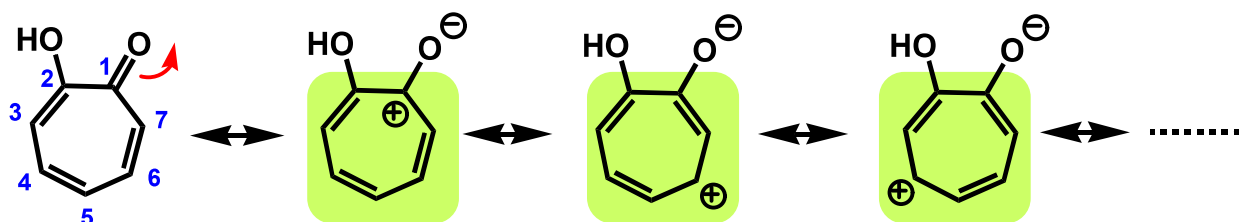
- 特点：能发生亲电取代反应（有芳香性）



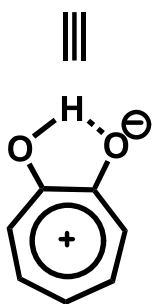
## 2. 环庚三烯正离子



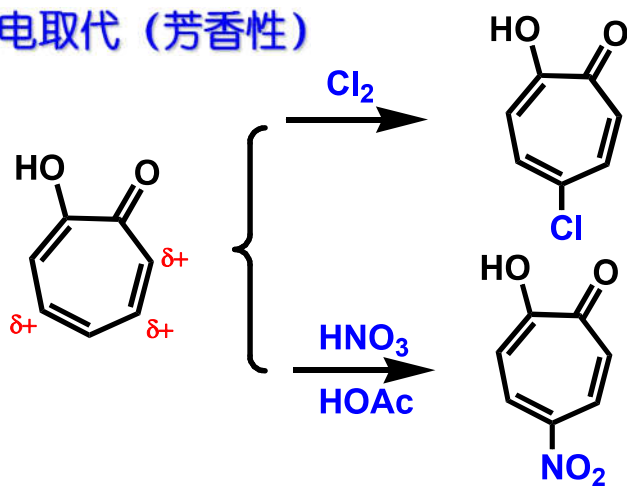
- 平面, 6个 $\pi$ 电子
- 有7个等价共振式



环庚三烯酚酮  
(Tropolone)

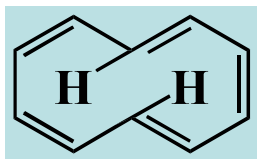


### • 亲电取代 (芳香性)



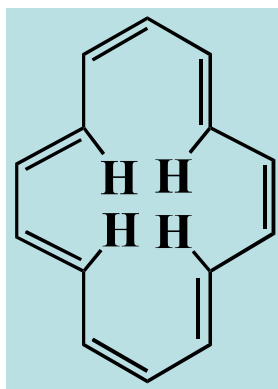
## 关于轮烯芳香性的判断

通常将 $n > 10$ 的单环共轭多烯 ( $C_nH_n$ ) 叫做轮烯。命名时将成环碳原子的数目写在方括号中，如[10]轮烯、[14]轮烯、[18]轮烯。



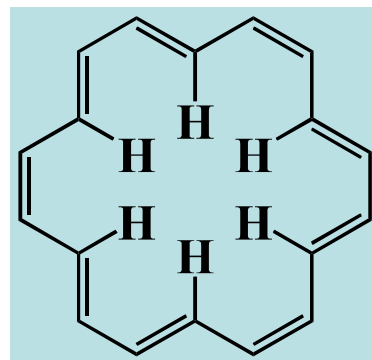
[10]轮烯

无芳香性  
(非平面)



[14]轮烯

有芳香性  
(基本共平面)



[18]轮烯

有芳香性  
(共平面)

## 历史上苯的表达方式

1825年法拉第发现了苯；1933年德国化学家测得其分子式为 $C_6H_6$ ；  
1858年凯库勒提出苯分子具有环状的结构。



Kekulé式



杜瓦苯



棱晶烷



向心结构式



对位键



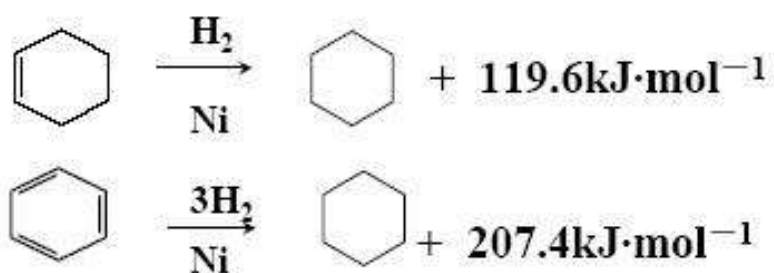
余价

对苯结构的种种猜测

1865年，Kekule提出苯环结构：单、双键交替的六元环结构

### 存在的问题

1 苯环有三个C=C, 但不易加成，环异常稳定。



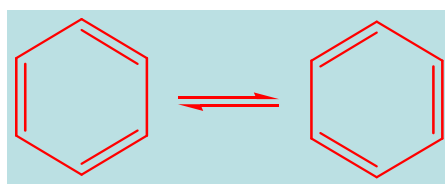
$$\text{差值 } 119.6 \times 3 - 207.4 = 151.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 如果为单双键交替体系，苯的邻位二取代产物应该有两种异构体，与事实不符。





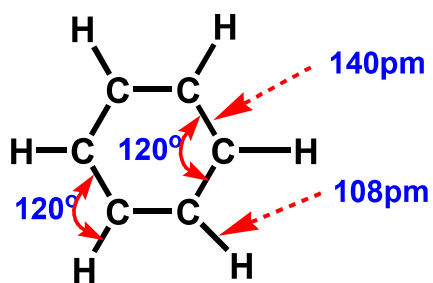
凯库勒进一步提出摆动双键学说，假定苯里的双键可以往返移动。



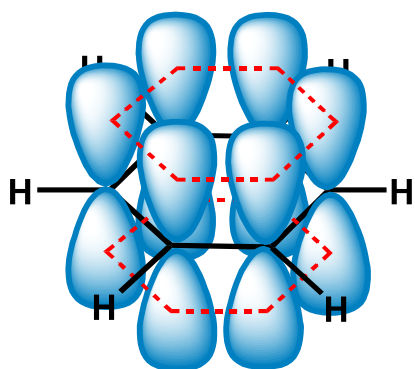
### 苯分子结构的近代观点

现代物理实验方法测定表明：苯为平面六边形，6个C-C键等长，键角均为 $120^\circ$ 。

## ■ 苯的结构

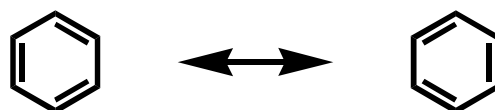


- 平面型分子
- C—C 完全相等

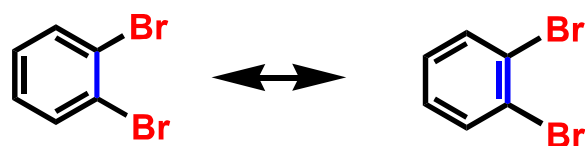
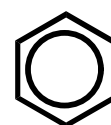


环形封闭共轭体系

## • 苯的结构表达方式



或

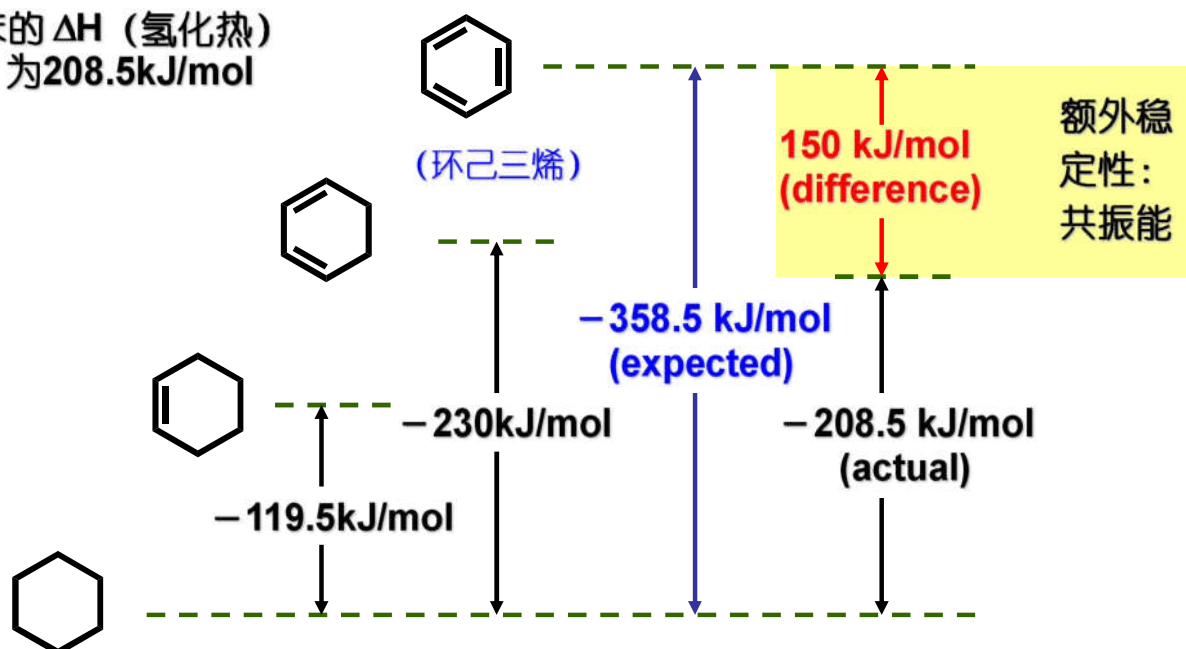


表达的是同一分子

(苯的1, 2-二溴代产物只有一个)

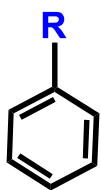
➤ 苯的氢化热低（共轭体系：稳定）

苯的  $\Delta H$ （氢化热）  
为  $208.5 \text{ kJ/mol}$

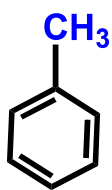


## ■ 芳香族化合物命名简介

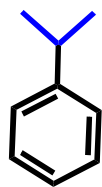
### ① 以苯为母体



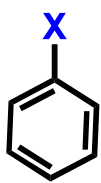
烷基苯



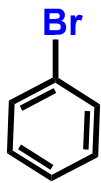
甲苯



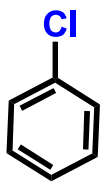
异丙苯



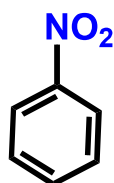
卤代苯



溴苯



氯苯



硝基苯

简写

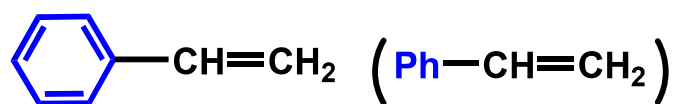
Ph-R

Ph-X

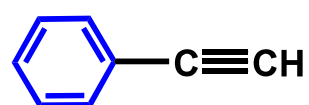
Ph-NO<sub>2</sub>

Ph: 苯基 (phenyl)

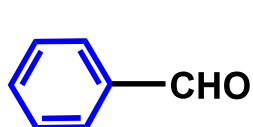
## ② 苯环为取代基



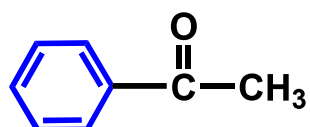
苯乙烯



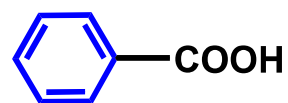
苯乙炔



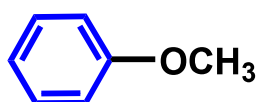
苯甲醛



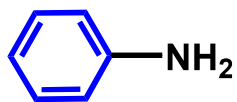
苯乙酮



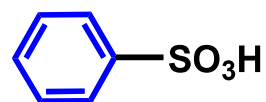
苯甲酸



苯甲醚



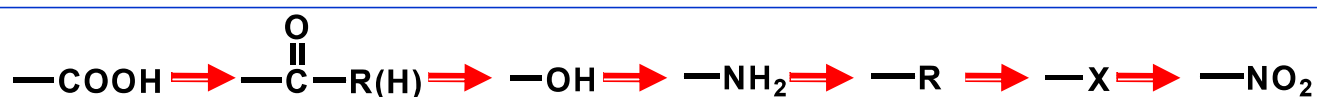
苯胺



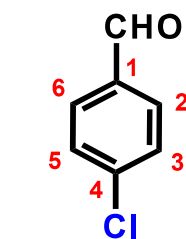
苯磺酸

### ③ 多取代苯的命名

- 多取代时母体选择次序 (课本P31-33)：按照官能团的优先顺序。



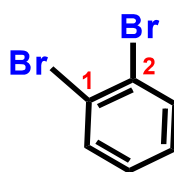
- 二个基团相对位置表示方法



4-氯苯甲醛

对氯苯甲醛

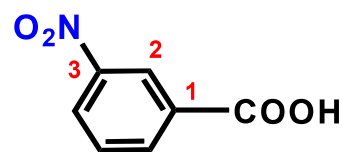
*p*-氯苯甲醛 (*para*)



1,2-二溴苯

邻二溴苯

*o*-二溴苯 (*ortho*)



3-硝基苯甲酸

间硝基苯甲酸

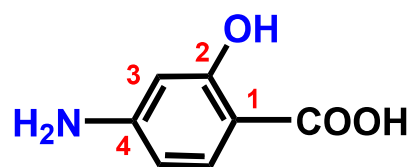
*m*-硝基苯甲酸 (*meta*)

简写 *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO

*o*-Br<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

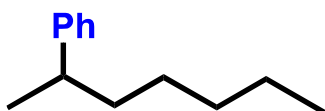
*m*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH

- 多个基团时用数字表示相对位置



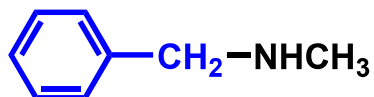
2-羟基-4-氨基苯甲酸

#### ④ 其它情况



2-苯基庚烷

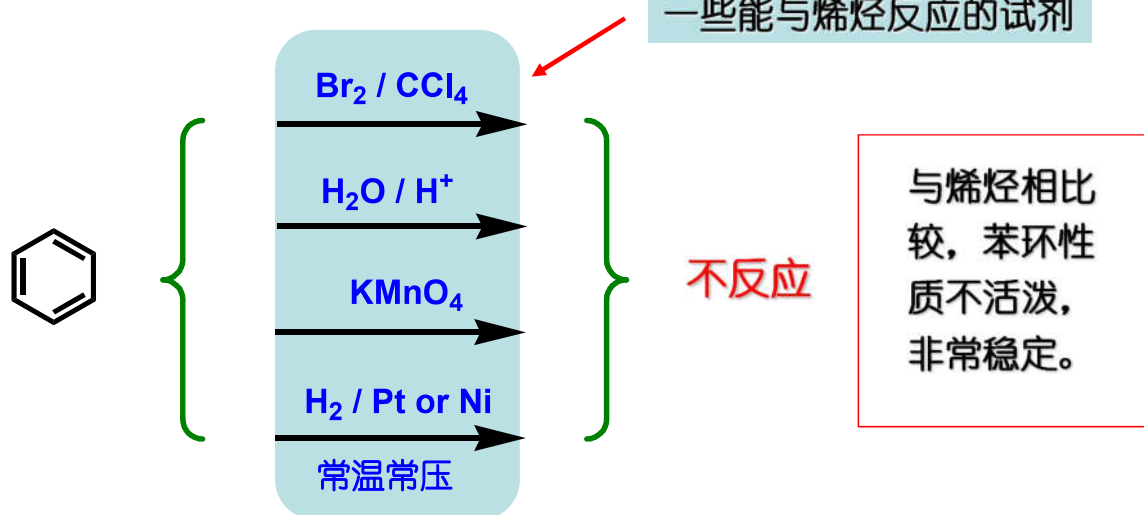
苯基为取代基



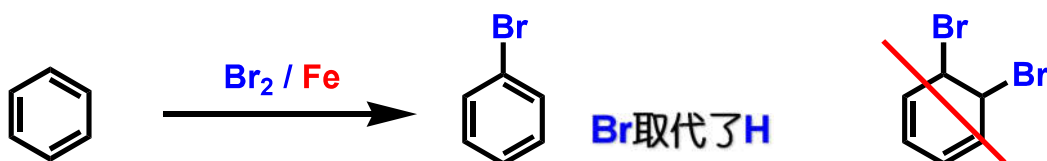
甲基苄基胺

## 二. 苯环上的亲电取代

➤ 苯的化学性质较为稳定



• 与亲电试剂发生取代反应，而不发生加成反应





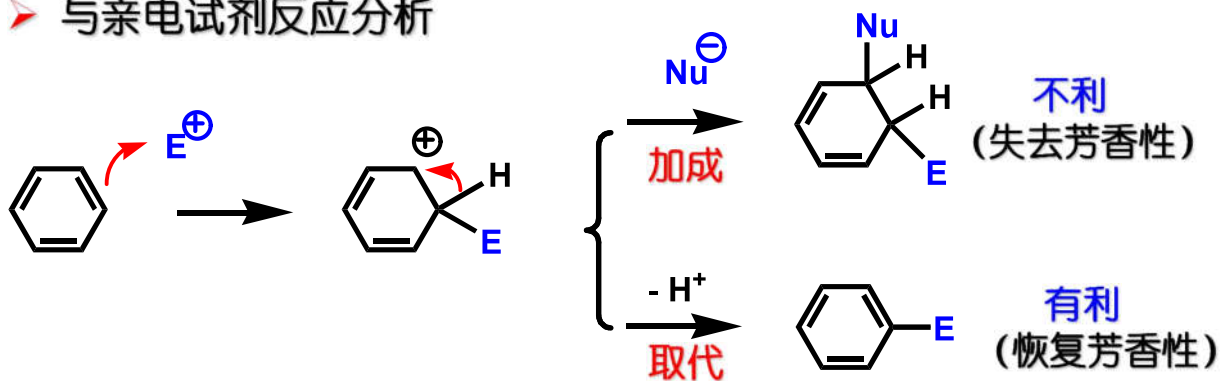
## 1. 苯环的性质分析



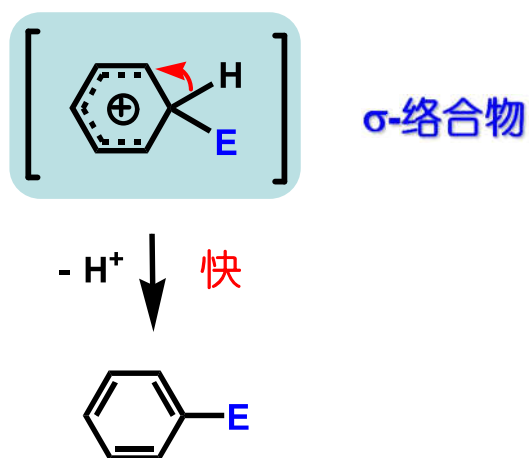
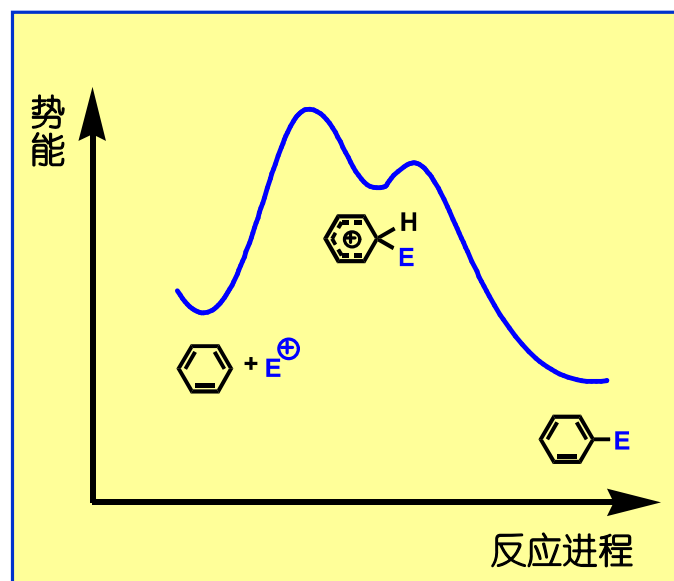
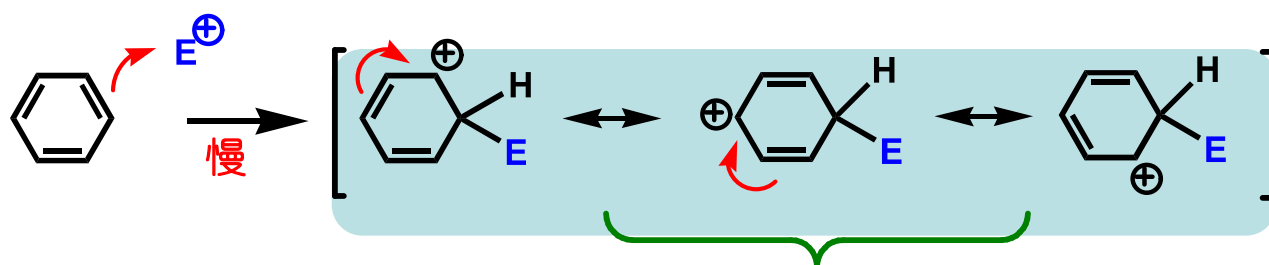
有 $\pi$ 电子，象烯烃，  
却难加成，难氧化。

- 与亲电试剂反应（主要性质）
  - 易取代 – 保持芳香性
  - 不饱和，可加成
  - 被氧化剂氧化
- } 失去芳香性，  
较难发生

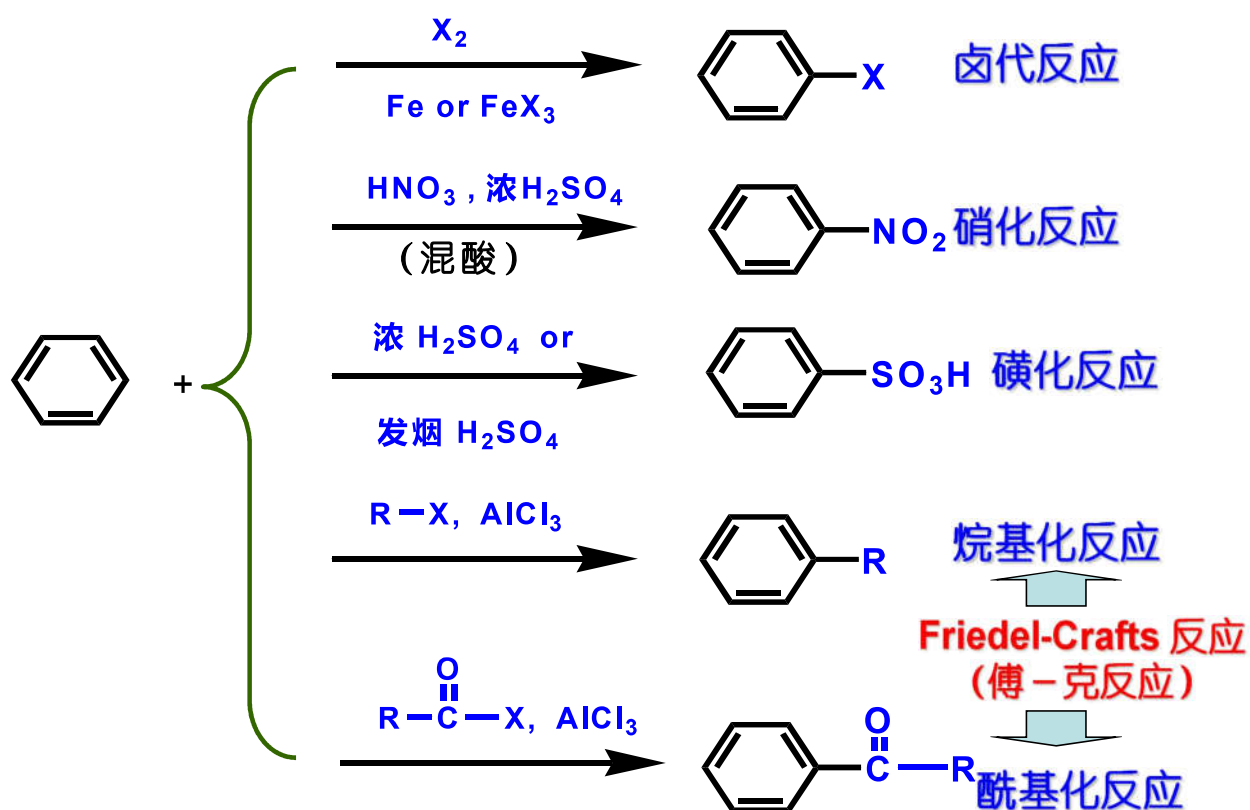
### ➤ 与亲电试剂反应分析



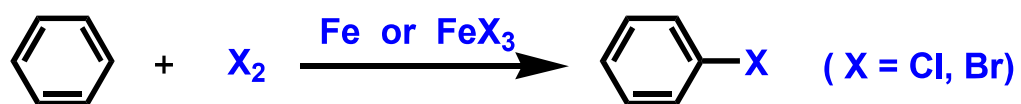
## ■ 苯环上的亲电取代机理通式



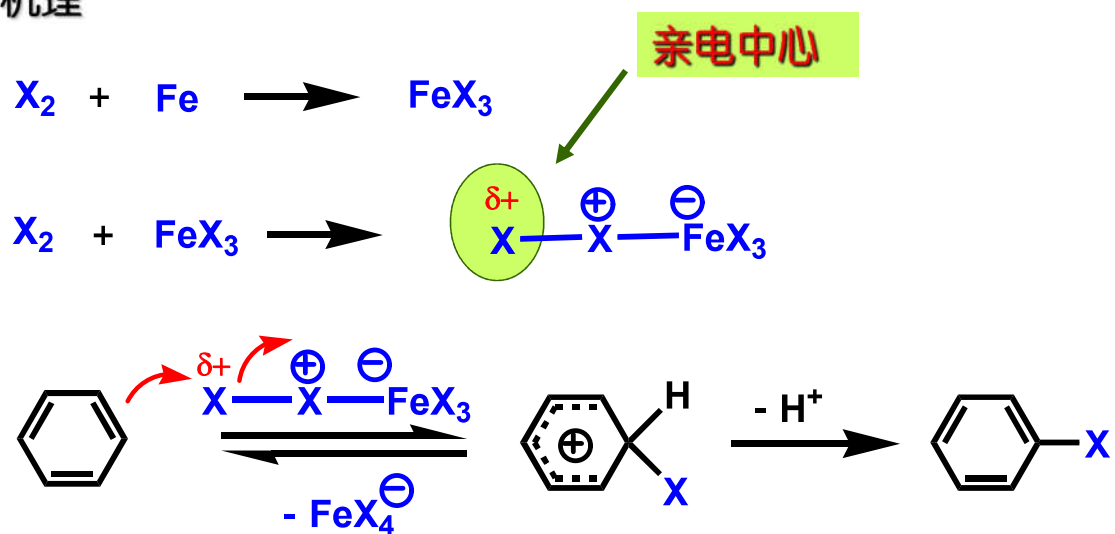
■常见的几类苯环上的亲电取代反应



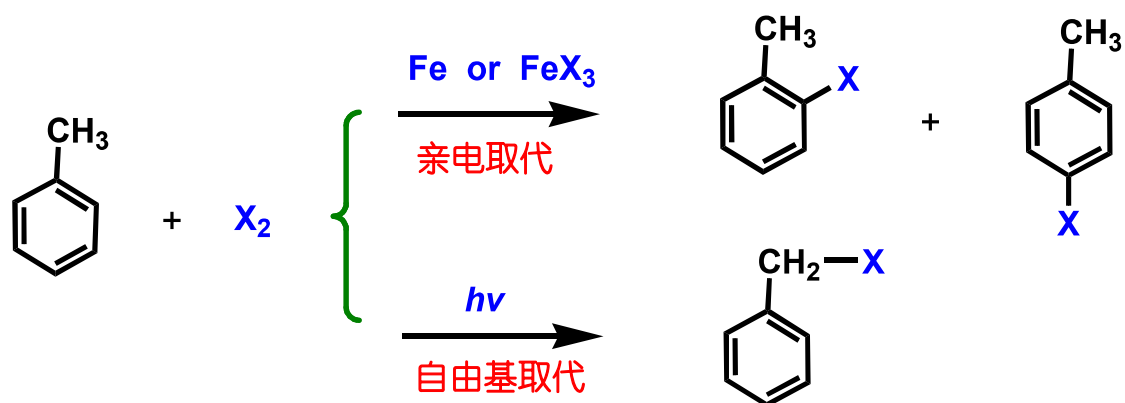
## 2. 苯环上的卤代反应



机理



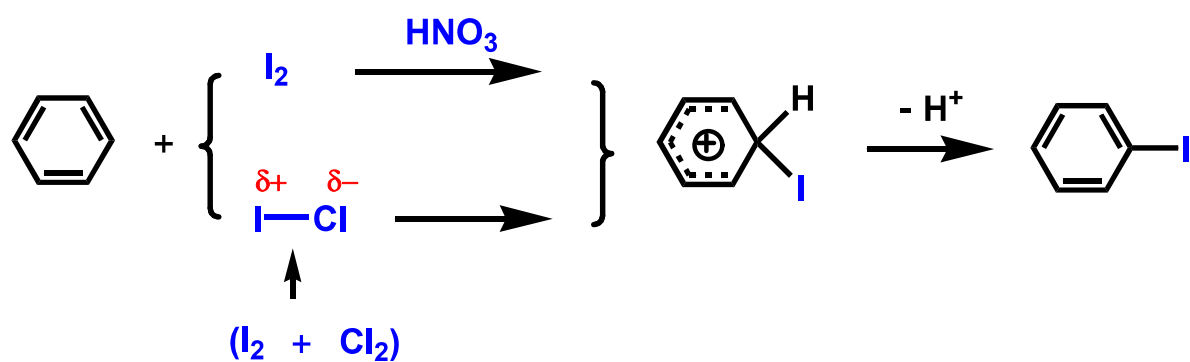
➤ 与自由基取代反应的区别



➤ 芳环上的卤代在合成上的重要性

- 是芳环引入卤素 (Cl、Br) 的主要方法之一 (其它引入方法: 课本第12章重氮盐法)。
- Ar-X是合成其它类型的化合物的重要中间体

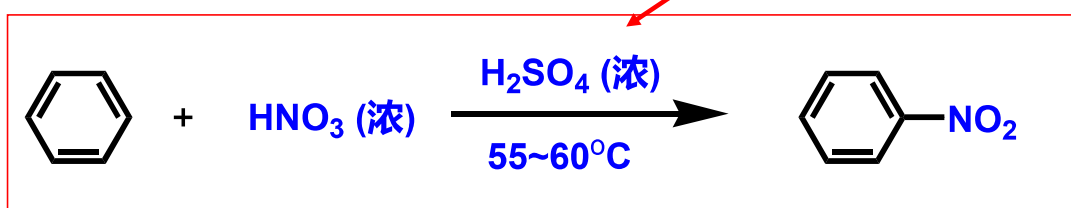
➤ 芳环的氟代和碘代方法（一般不采用）



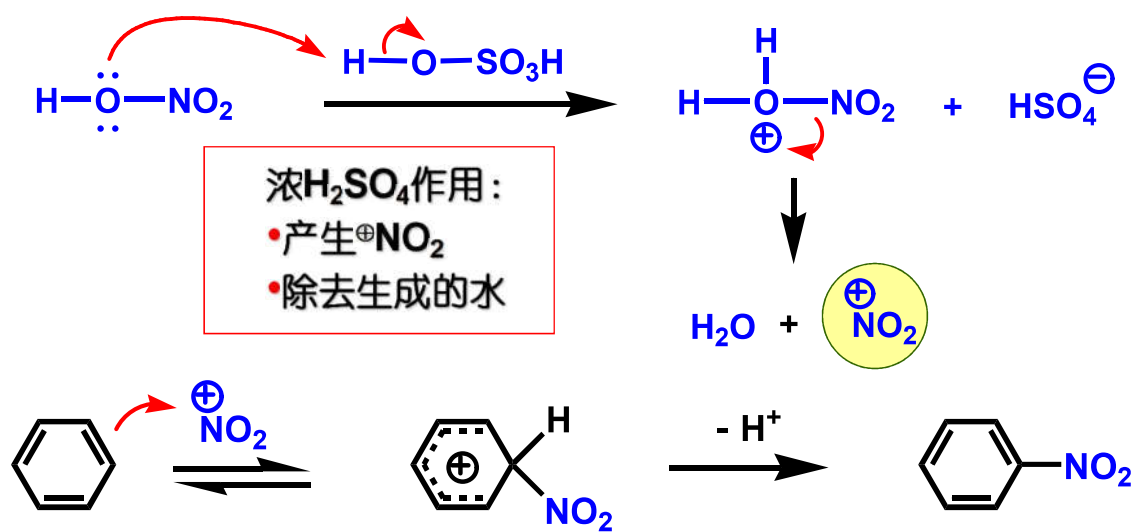
(其它方法：课本第12章重氮盐法)

### 3. 苯环上的硝化反应

无  $\text{H}_2\text{SO}_4$  时反应很慢

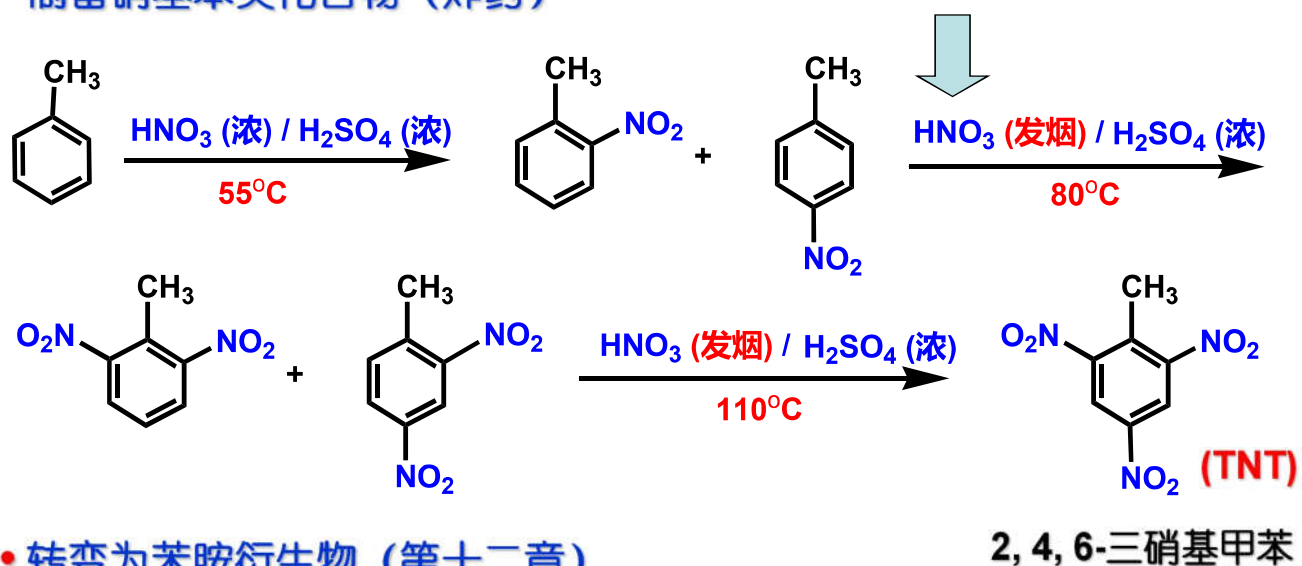


机理

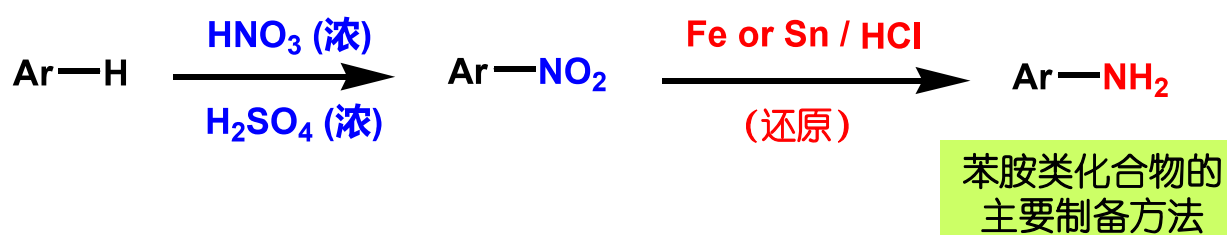


## ■ 硝化反应在合成上的重要性

### • 制备硝基苯类化合物（炸药）

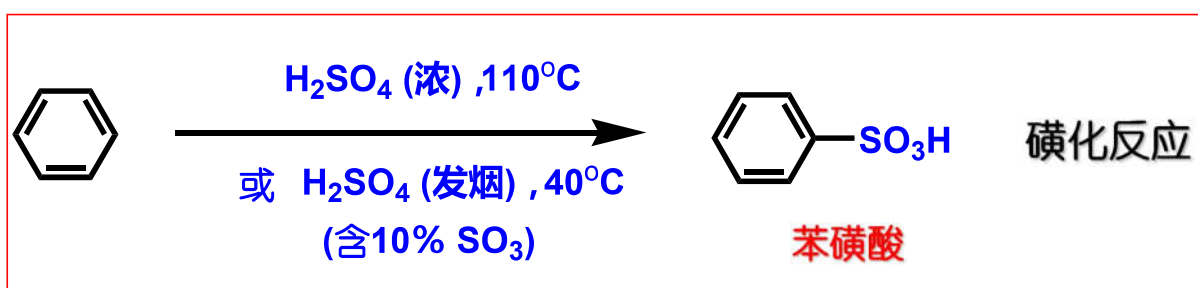


### • 转变为苯胺衍生物（第十二章）

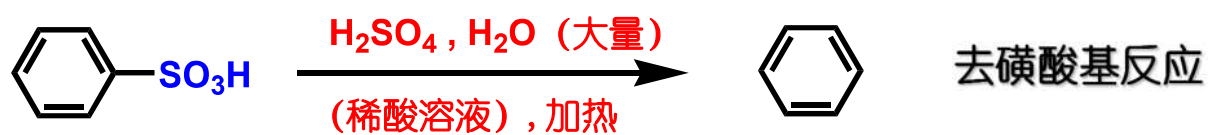




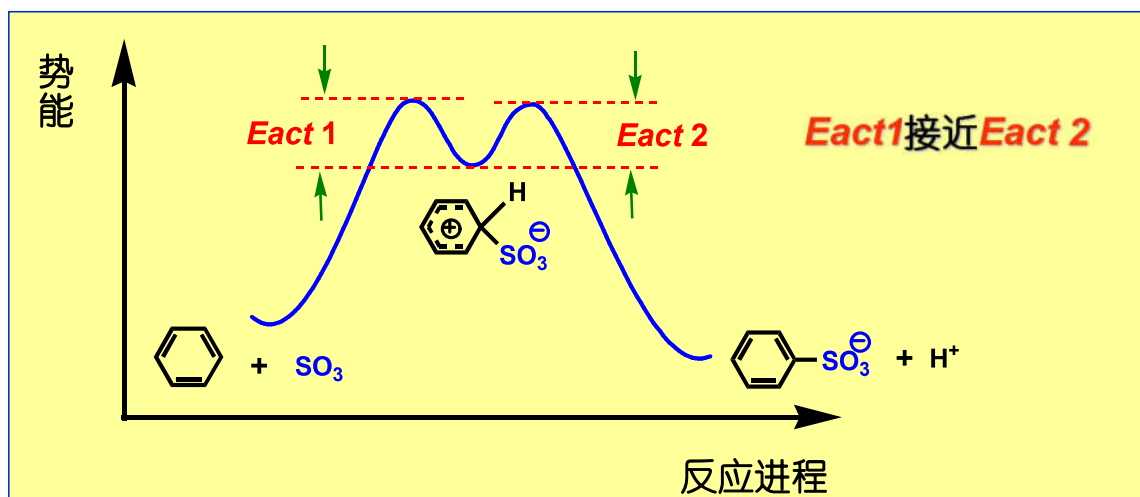
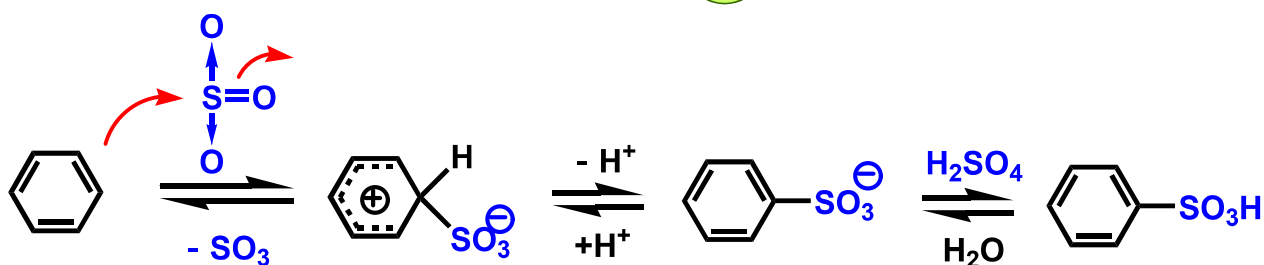
#### 4. 苯环上的磺化反应



注意：磺化反应是可逆的

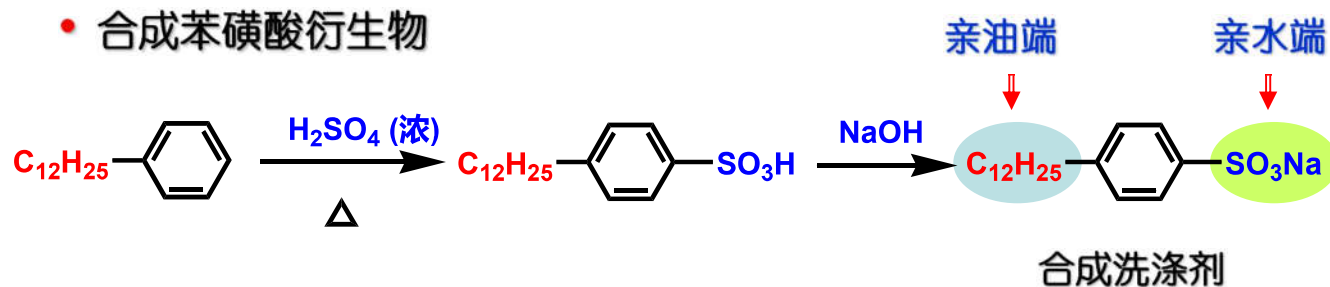


■ 苯环的磺化机理(逆向为去磺酸基机理)

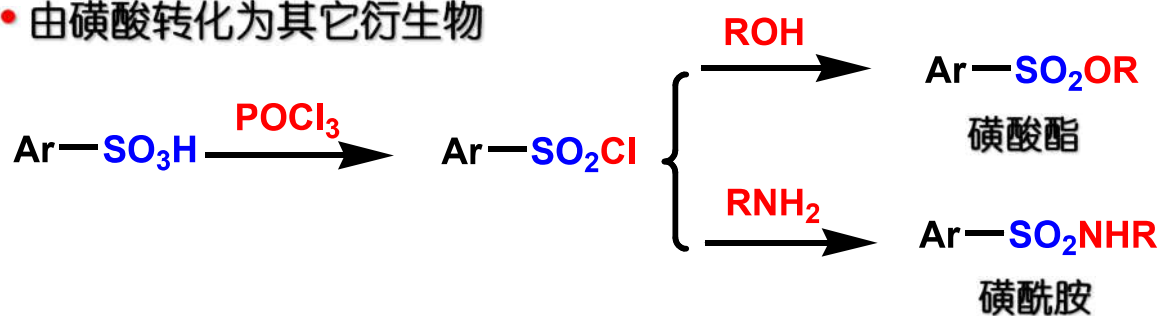


## ■ 磺化反应及苯磺酸衍生物的重要性

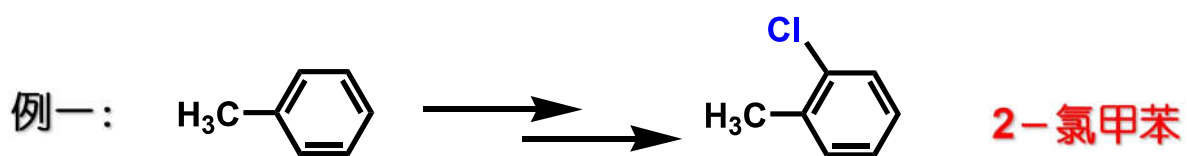
### • 合成苯磺酸衍生物



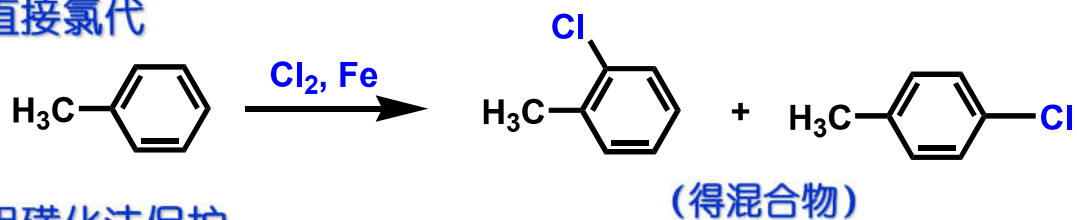
### • 由磺酸转化为其它衍生物



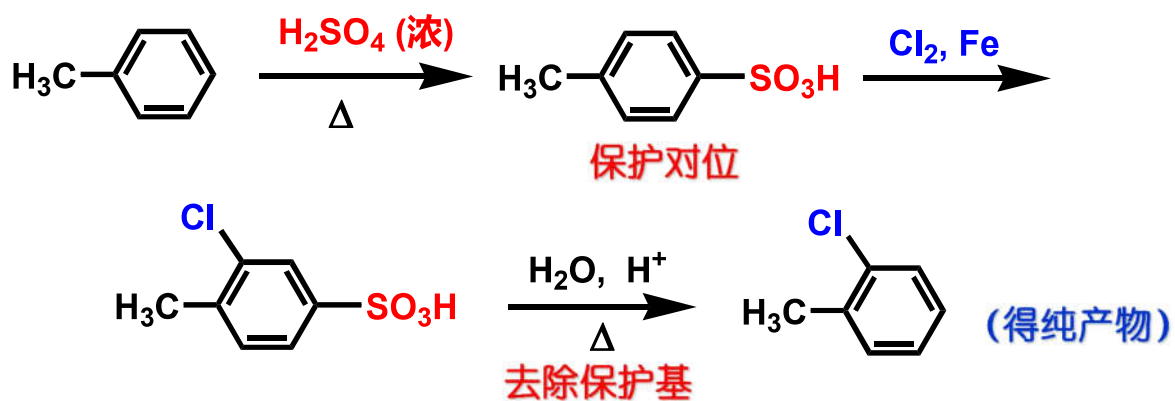
■ 磺化反应可逆性在合成上的应用



• 直接氯代

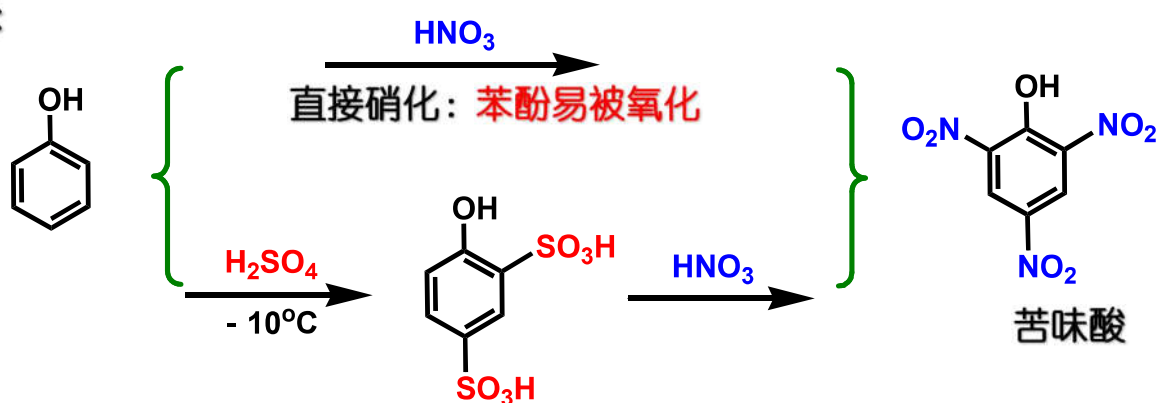


• 用磺化法保护

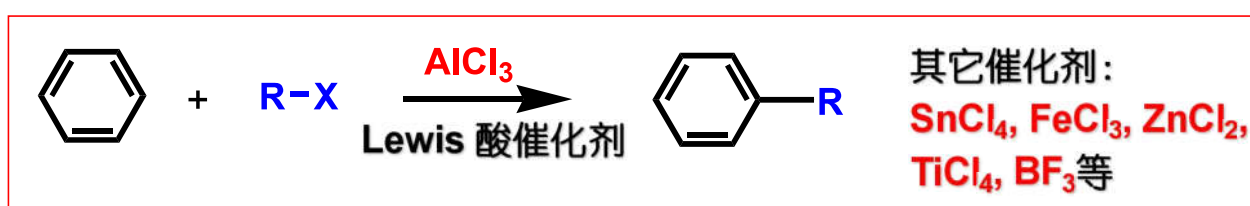


在有机合成上，可以利用磺化反应是**可逆反应**，把芳环上的一个位置保护（占位）起来，再进行其它反应，待反应后再把稀硫酸加到产物中加热水解脱去磺基。

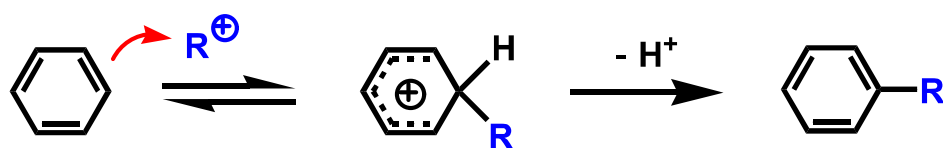
例二：



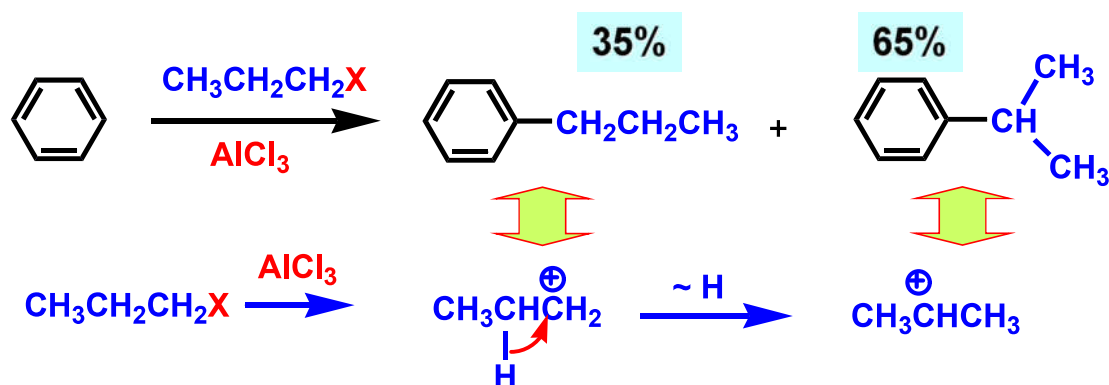
## 5. 苯环上的烷基化反应 (Friedel-Crafts烷基化反应)



• 机理



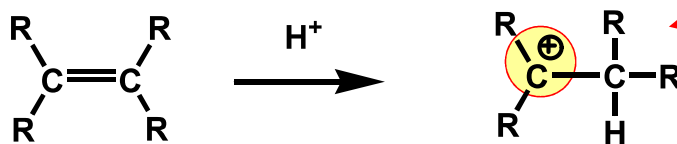
• 反应有重排现象:  
碳正离子  
证据



## ■ 苯环烷基化其它方法

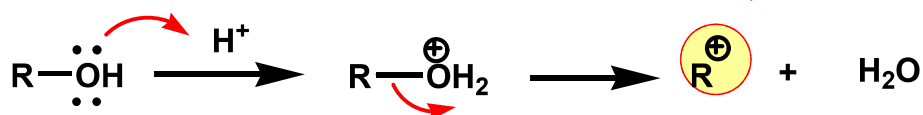
问题：正碳离子的产生途径还有那些？

• 由烯烃

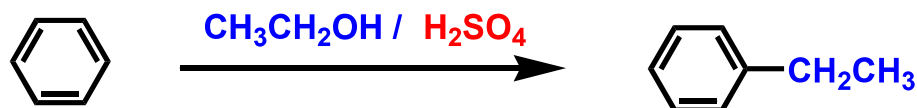
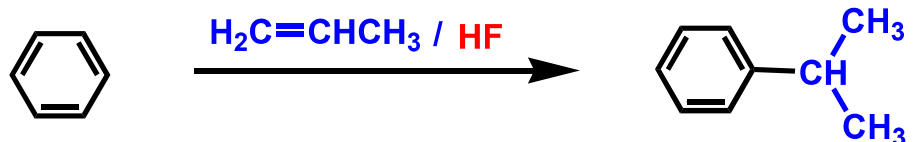


与苯环  
反应

• 由醇



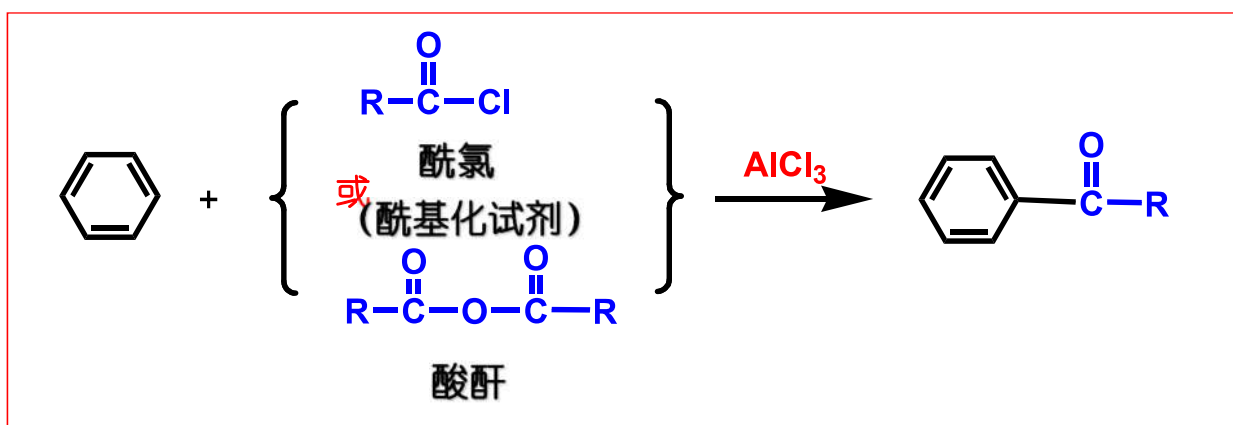
例



思考题：完成上述两例反应的机理。

结论：卤代烃，烯烃，醇都可以用作烷基化试剂。

## 6. 苯环上的酰基化反应 (Friedel-Crafts酰基化反应)



### $\text{AlCl}_3$ 用量:

- 用酰氯时, 用量 > 1倍烷基化试剂
- 用酸酐时, 用量 > 2倍酰基化试剂

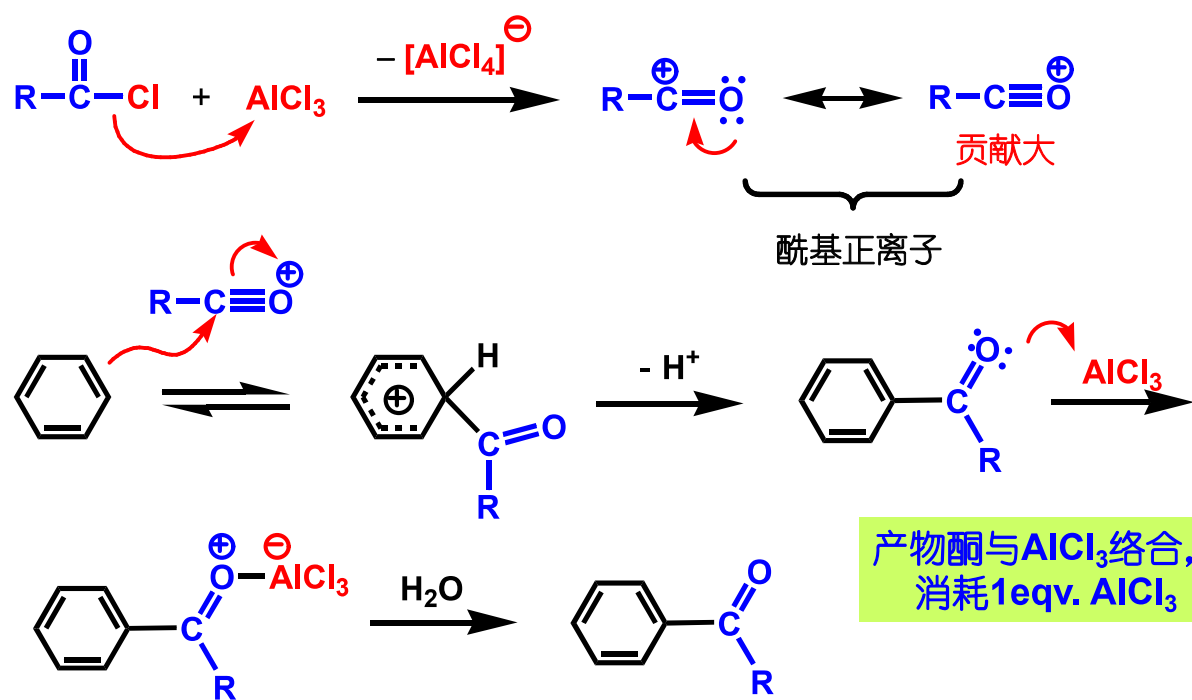
### 比较:

- 烷基化 $\text{AlCl}_3$ 用量为催化量

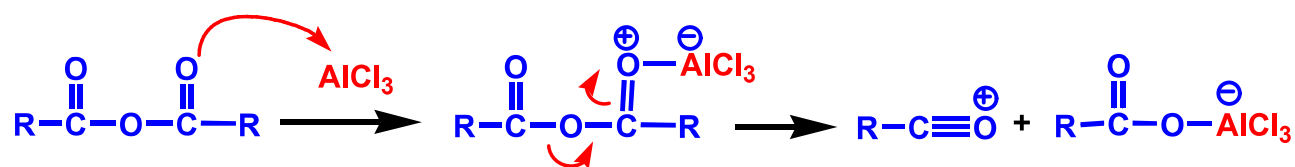


## ■ 反应机理

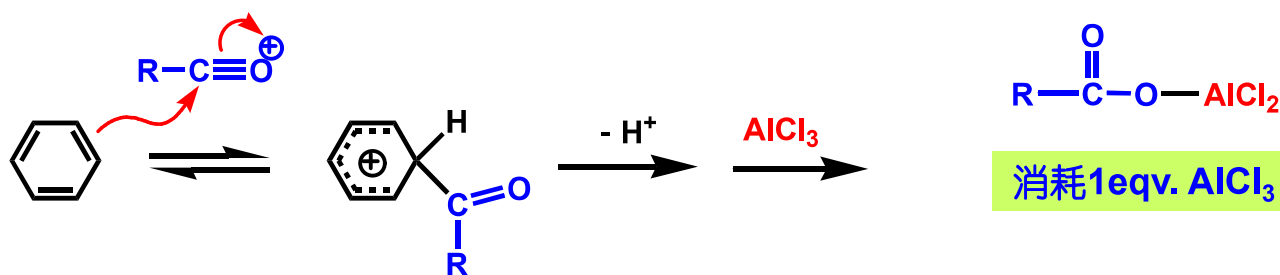
- 酰氯为酰基化试剂



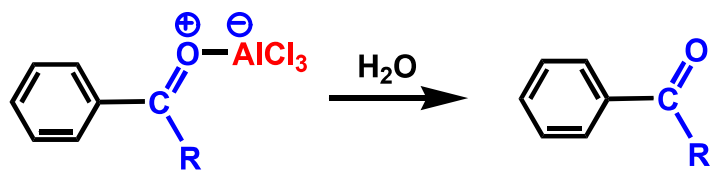
• 酸酐为酰基化试剂



以下步骤同前



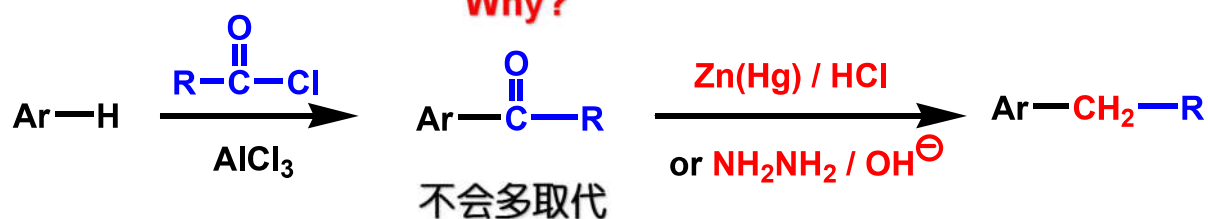
消耗1eqv.  $\text{AlCl}_3$



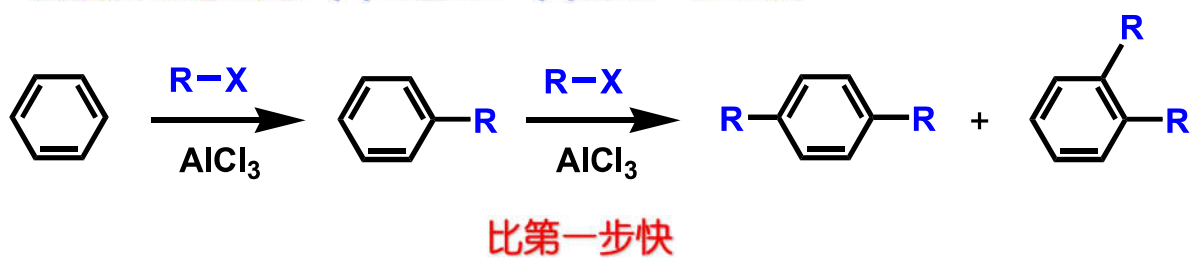
消耗1eqv.  $\text{AlCl}_3$

## ■ Friedel-Crafts酰基化反应在合成中的应用

- 制备芳香酮
- 间接制备烷基苯



直接法不足之处：(1)有重排。(2)易进一步取代



## 烷基化反应和酰基化反应的异同

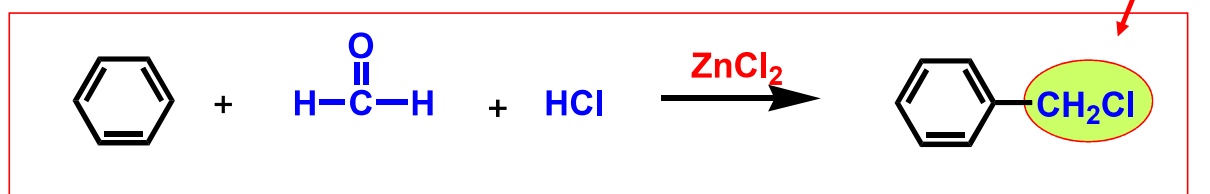
**相同点：**两者都是在路易斯酸的催化作用下与芳烃反应，在芳环上引入取代基。

**不同点：**

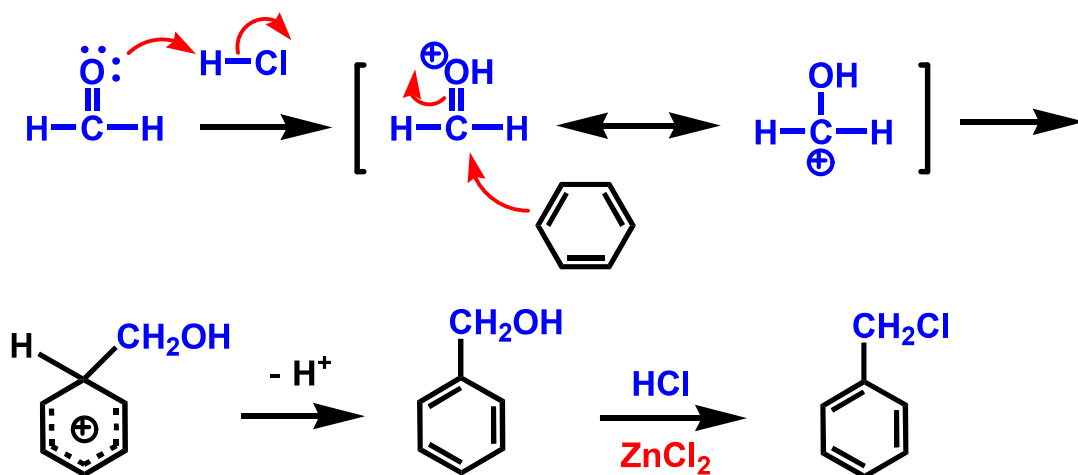
1. 烷基化反应容易发生多取代反应，而酰基化反应只存在一取代反应。
2. 烷基化反应产物容易发生重排，而酰基化反应没有重排现象。
3. 烷基化反应的催化剂用量很小，而酰基化反应催化剂用量至少是酰基化试剂的一倍以上。

## 7. 芳环的氯甲基化反应和Gattermann-Koch反应

### ■ 氯甲基化反应（与Friedel-Crafts烷基化类似）

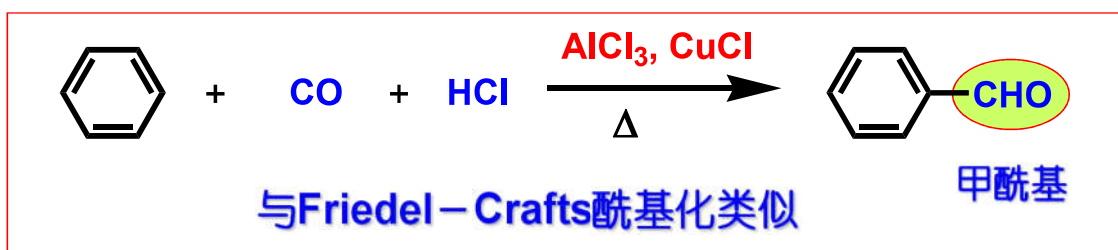


### • 机理

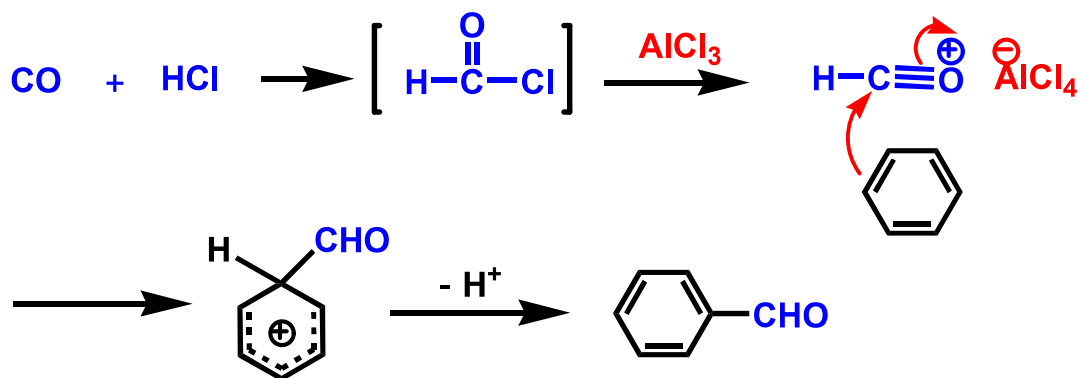


醇的氯代 (chapt. 9)

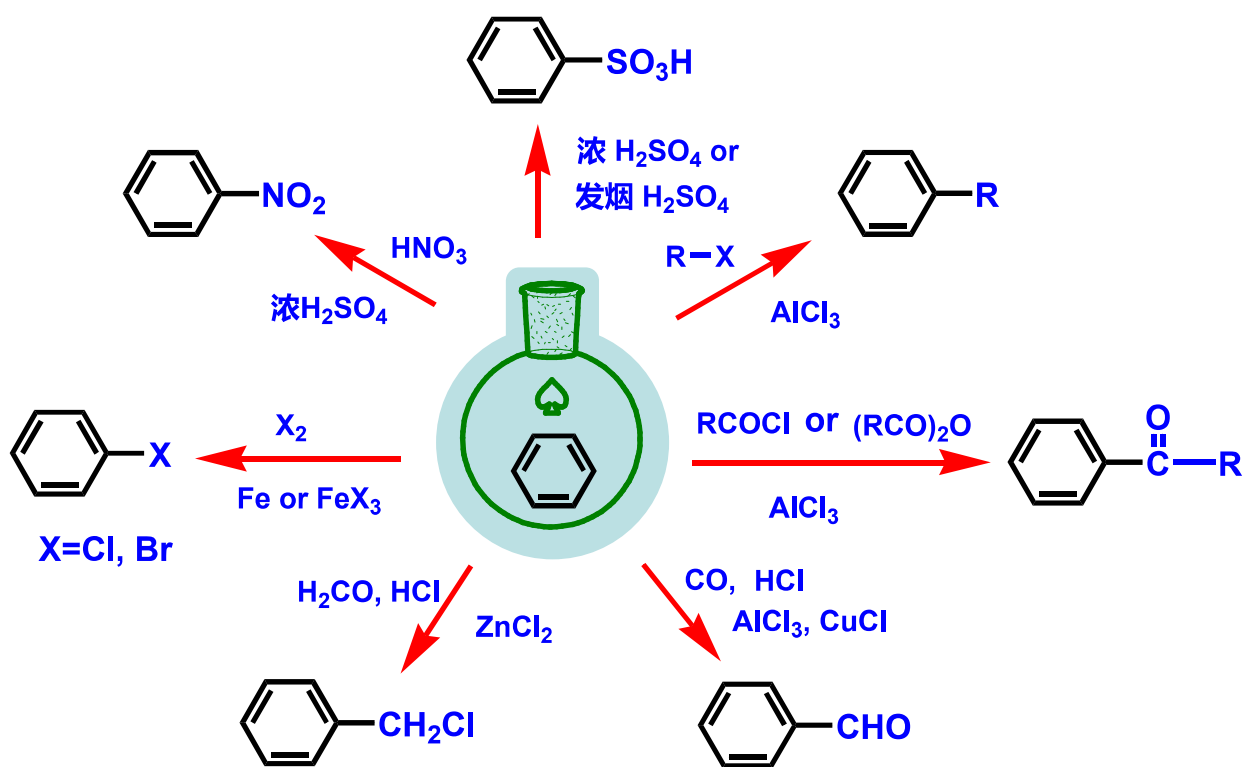
## ■ Gattermann-Koch反应 (了解)



### • 机理



## 苯环上的亲电取代反应小结



## 本次课小结

- 芳香族化合物类型， **Hückel**规则，芳香性
- 苯环的卤代反应，芳环上不同卤素的引入方法
- 苯环上的硝化反应，合成上的应用
- 苯环上的磺化，反应的可逆性，苯磺酸的去磺酸基及其合成中的应用
- 苯环上的**Friedel-Crafts**烷基化反应，机理的关键中间体——碳正离子
- 苯环上的**Friedel-Crafts**酰基化反应及在合成中的应用
- 芳环的氯甲基化反应和**Gattermann-Koch**反应