





# 第六章

# 芳香烃

(Aromatic hydrocarbons)

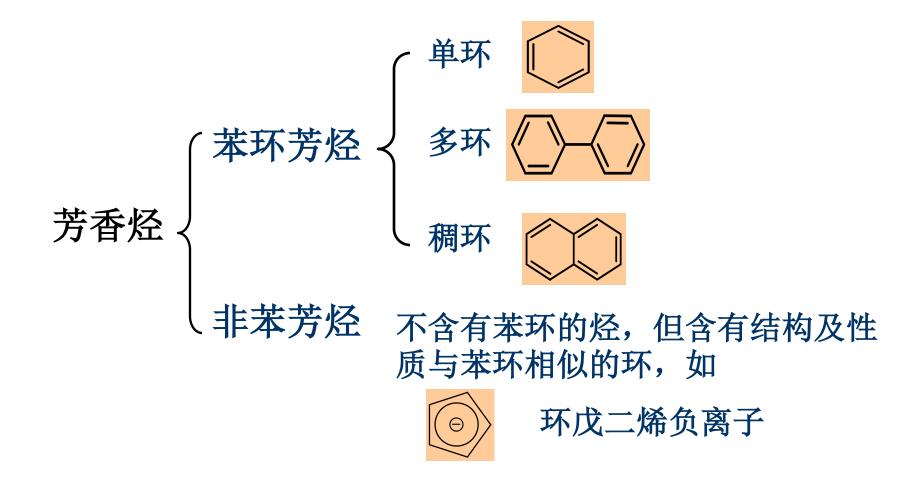
有机化学(Organic Chemistry)

#### 本章主要内容



- 一、苯的结构
- 二、单环芳烃的同分异构和命名
- 三、单环芳烃的来源
- 四、单环芳烃的物理性质
- 五、单环芳烃的化学性质※
- 六、苯环上亲电取代反应定位规律及理论解释△※
- 七、稠环芳烃
- 八、非苯芳烃和休克尔规则





## 一、苯的结构



## 1.苯的特征:

- (a) 分子式C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C:H=1:1, 不饱和程度高
- (b) 稳定性好——可由煤在1000°C制取; 不被KMnO₄氧化,不易发生加成反应。

## 芳香族化合物的特性 —— 芳香性

- (a) 苯环易发生取代,难发生加成反应
- (b) 不易氧化
- (c) 苯环具有特殊稳定性

# 2. 苯的Kekulé结构

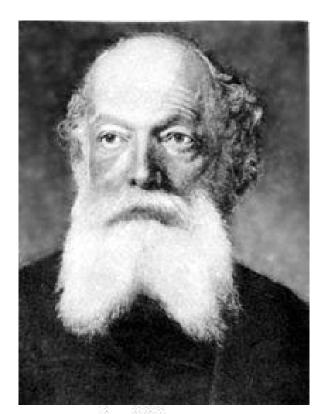


- 1825年英国科学家法拉弟(Faraday)首先发现 了苯
- 1834年德国科学家米希尔里希 (E.E.Mitscherlich)为苯进行了命名
- 法国化学家日拉尔(C.F.Gerhardt)等人又确定了苯的相对分子质量为78,分子式为C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>
- 1865德国化学家凯库勒提出了苯的环状结构 学说



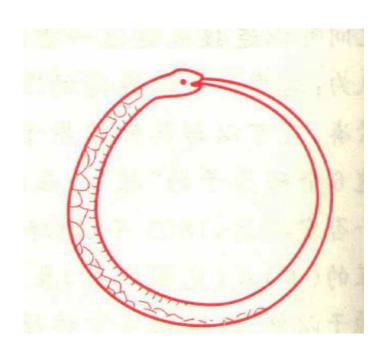


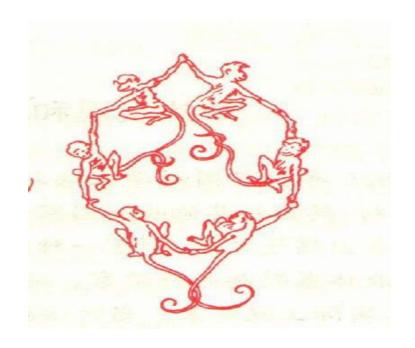
法拉第



凯库勒, F.A.

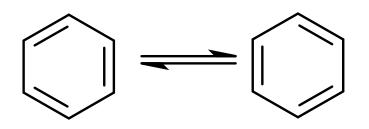








## 最为人们所普遍接受的是共轭环己三烯苯



Kekulé 苯

## Kekulé 苯能解释苯的一些现象:

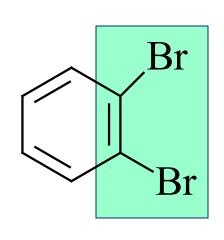
- (a) 苯的一取代物只有一种
- (b) 苯可以加氢还原为环己烷
- (c) 在光照条件下,苯可以和3分子氯气加成

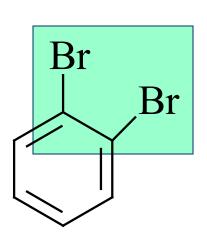


# Kekulé苯结构式不能解释的现象:



- 苯容易发生取代反应,却难于发生加成 和氧化反应
- 按照Kekulé结构式,邻位二取代苯应该 有两个异构体,但实际上只有一个
- 苯的氢化热远低于环己三烯结构





# 环烯烃的氢化热

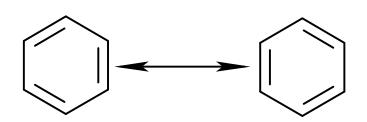


## 氢化热(kJ/mol)

# 3. 苯的共振结构



- 近代物理方法对苯结构的研究结果
  - 苯的6个碳原子形成平面正六边形
  - 碳-碳键长均等,为0.139nm
  - 所有键角均为120°
- 根据共振论,苯可视为2个等价的Kekulé 结构式的共振杂化体:\_\_\_\_\_



Robinson 1925年 建议用如下表达式

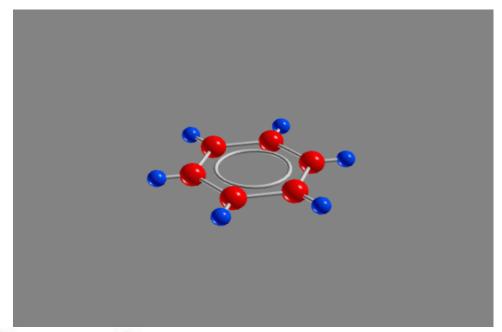


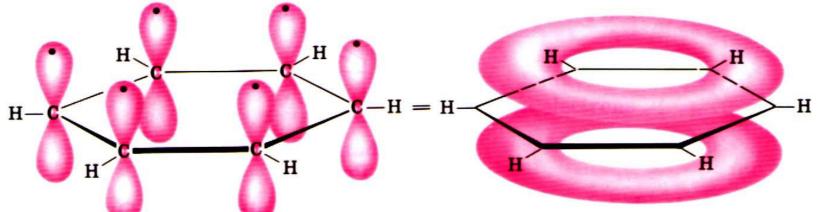
# 4. 苯的分子轨道描述



- 6个碳原子都是sp<sup>2</sup>杂化
- 未参与杂化的p轨道带着一个电子垂直于环平面,形成一个闭合环状的大策π键
- 6个原子轨道组成6个分子轨道(其中3个是成键轨道,3个为反键轨道)
- 在基态,6个π电子都处于成键轨道上







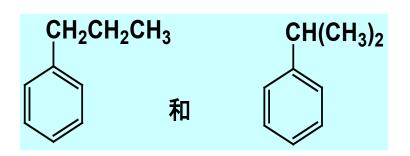
## 二、单环芳烃的同分异构和命名



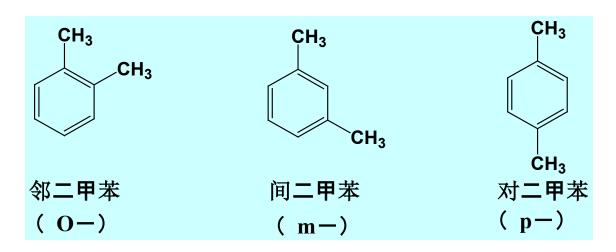
#### (一) 同分异构

#### 1.一元取代苯只有一种

取代基自身异构,也可产 生同分异构



#### 2.二元取代或多元取代苯,因取代基位置不同产生同分异构



#### (二)命名



当化合物分子中含有2个以上官能团和取代基时,按下列顺序确定主官能团:

-COOH -SO<sub>3</sub>H -COOR -COX -CONH<sub>2</sub>

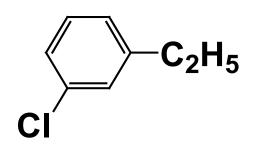
 $-CN - CHO > C = O - OH - NH_2 - OR - R$ 

-OH, -NH<sub>2</sub>与苯环一起构成母体"苯酚"、"苯 胺";

一OH以前基团与苯环相连时,苯环作为取代基命名。



1.当苯环连有-R(烃基),-X(卤素), $-NO_2$ (硝基),苯环为母体



1-乙基-3-氯苯

3一氯乙苯

$$\begin{array}{c}
& \text{Br} \\
O_2 \text{N} \xrightarrow{\frac{3}{4}} & \text{CH}_3 \\
& \text{CI} & \end{array}$$

1-甲基-4-硝基-5-氯-2-溴苯

4一硝基一5一氯一2一溴甲苯

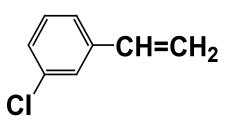
- 环上连有多个取代基: 1) 取代基的位次和最小
  - 2) 较优基团后列出的原则

# **O**



#### 2. 当苯环连有C=C, C≡C, -COOH, -SO,H, -C-,

#### 苯环为取代基



3-氯苯乙烯

$$O_2N$$
— $SO_3H$ 
 $CH_3$ 

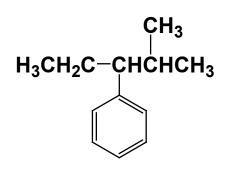
2-甲基-4-硝基苯磺酸

2一苯基一2一丁烯

2一乙基苯甲酸

# 3.当烃基较长较复杂时,以链烃为母体,苯环作为取代基





2-甲基-3-苯基戊烷

#### 4.常见的芳香基

1) <

苯基, Ph-

- 2) 《 CH<sub>2</sub>- 苯甲基, 苄基
- 3) 《CH<sub>3</sub> 邻甲苯基
- 4) Ar- 芳香基

# 三、单环芳烃的来源和制法(P<sub>120-121</sub>)



## 1. 煤焦油的分馏

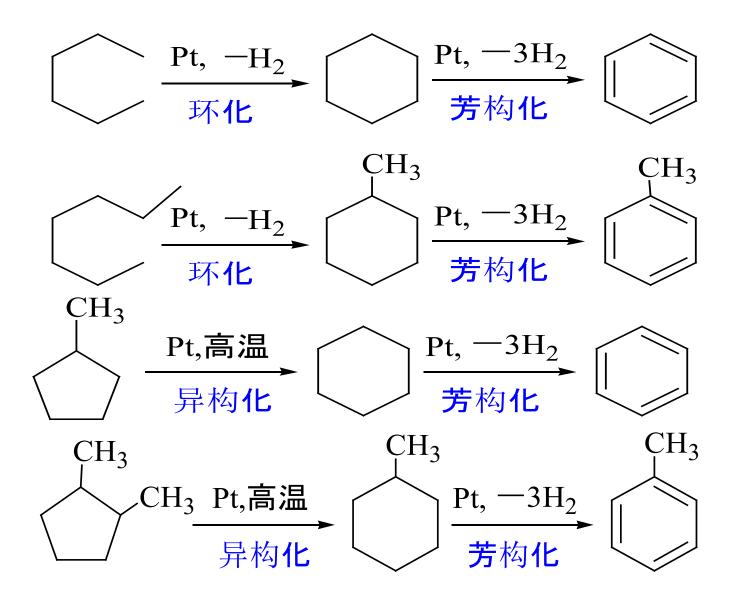
煤焦油大约有350种不同的化合物。从1000吨的 煤炼焦中,可得6.5吨苯、0.6吨甲苯和二甲苯

## ■ 在分馏中有约40%的焦油经分馏蒸出

- (1) 80~170°C 轻 油(1~2%) 苯、甲苯、二甲苯
- (2) 170~215°C 酚 油(2~3%) 苯酚、 甲酚、二甲酚
- (3) 215~230℃ 萘 油(8~10%) 萘
- (4) 230~290°C 洗涤油(8~10%) 萘、苊、芴
- (5) 290~350°C 蒽 油(18~25%) 蒽、菲
- 残留物 焦油沥青(约55%)

# 2. 石油的芳构化





# 四、单环芳烃的物理性质(P<sub>121-122</sub>)



- 1、性状: 具特殊芳香味的无色液体
- 2、熔、沸点:与取代基的结构及取代基的相对位置有关。
- 3、溶解性: 芳烃类分子不溶于水,与有机溶剂相溶性很好。
- 4、毒性:有毒,能破坏造血系统,降低白血球

# 五、※单环芳烃的化学性质

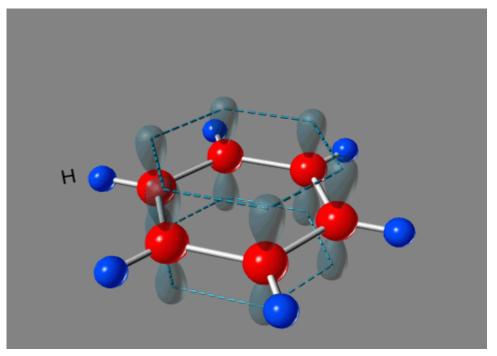


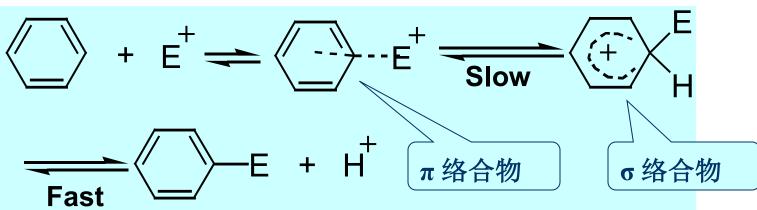
## (-) 环上亲电取代反应及反应历程 $(S_E)$

(electrophilic substitution)

1. 亲电取代反应历程







## 2. 卤代反应



$$Ar-H + X_2 \xrightarrow{FeX_3 \not x Fe} Ar-X$$

$$+ \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{FeCl}_3} \text{Cl}$$



$$CH_3$$
  $CI_2$   $CH_3$   $CH_3$ 

- 1) 此反应为不可逆的
- $2) X_2 = Cl_2, Br_2$
- 3) Fe或FeX<sub>3</sub>为催化剂,X<sub>2</sub>+FeX<sub>3</sub>→X<sup>+</sup> + FeX<sub>4</sub><sup>-</sup>

#### 3. 硝化反应



## 反应机理



$$HONO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2O-NO_2 + HSO_4$$
 $H_2O-NO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_3O^+ + NO_2 + HSO_4$ 
 $+ NO_2 \longrightarrow H_3O^+ + NO_2 \longrightarrow H_3O^+ + NO_2 \longrightarrow H_3O^+ + NO_2 \longrightarrow H_3O^+ \longrightarrow H_$ 



# 凡是能产生硝基正离子 (NO<sub>2</sub>) 的化合物都能作为硝化试剂

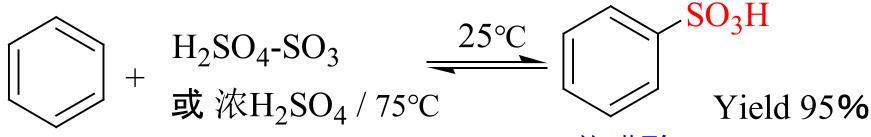
$$N_2O_5 + 2HF + 3BF_3 \longrightarrow 2NO_2^+BF_4^- + HBF_3^+OH^-$$
  
 $NO_2^+F^- + BF_3 \longrightarrow NO_2^+BF_4^-$ 

## 硝基苯还原可得苯胺:

#### 4. 磺化反应



$$Ar-H+ H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} Ar-SO_3H$$



苯磺**酸** Benzenesulfonic acid

#### 苯磺酸的磺化

#### 甲苯的磺化



注意: 1) 此反应为可逆

2)磺化试剂,HOSO<sub>3</sub>H + H-HSO<sub>4</sub>→SO<sub>3</sub>H<sup>+</sup> +H<sub>2</sub>O + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>

3) 引入水溶性基团( $-SO_3H$ )

## 苯磺酸在稀酸溶液中加热, 磺酸基水解脱落



$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & + \text{H}_2\text{O} & \\ \hline & & \triangle & \end{array} + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \hline & & \\ & & \\ & & \\ \end{array}$$

芳香磺酸是染料、医药工业 重要的中间体

$$H_2N$$
— $SO_2NH_2$ 

对氨基苯磺酰胺(磺胺)

Sulfanilamide

# 苯环上亲电取代的定位规律:邻对位定位基



虽然每种位置都有三种共振式,但在邻对位取代的中间体的共振式中,都有一个特别稳定的振式。它们的共同特点是甲基与碳正离子直接相连,这时甲基对碳正离子的稳定作用最大它们是十分稳定的叔碳正离子。由它们参与形成的共振杂化体比间位稳定,因此邻对位反速度比间位快,产物的相对比例大。

# (二)、两类定位基团



1. 第一类定位基(邻对位定位基)

 $-NR_2$  -NHR  $-NH_2$  -OH

-OR -NHCOR -OCOR

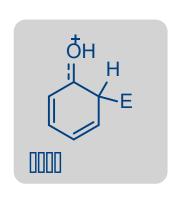
-R  $-C_6H_5$  -X

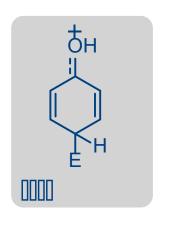
除卤素(X) 取代基,其余的邻对位定位基还是 芳香亲电取代的**活化基团** 

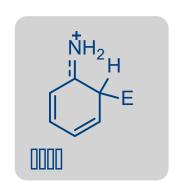
# 苯环上亲电取代的定位规律

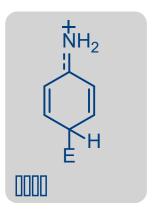


为什么 OH OR NH<sub>2</sub> NHR是邻对位定位基团,同时还是活化基团?









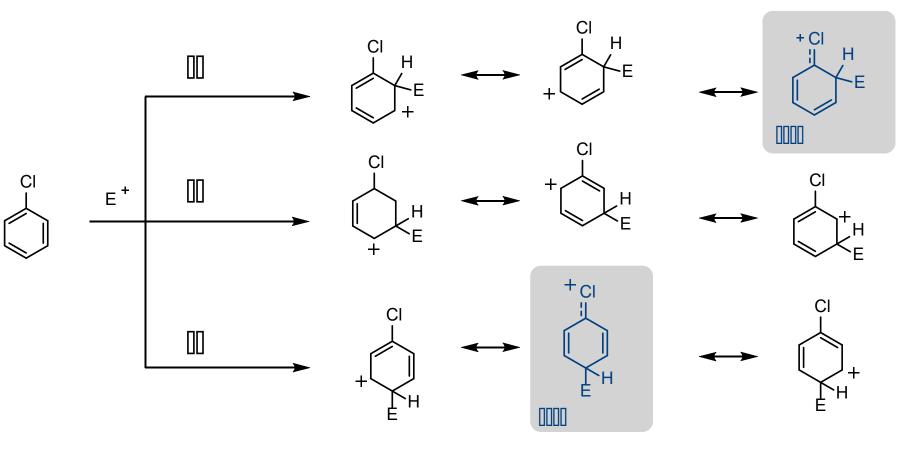
原因一:给电子共轭效应强于吸电子诱导效应(+C>>-I)—氧或者氮原子电负性强于碳原子,具有吸电子诱导效应,但是氧或者氮上带有孤对电子,可以有效稳定苯环上正电荷,具有很强的给电子共轭效应。

原因二:除氢原子以外的所有原子都是八隅体,具有稳定的惰性气体原子核外电子层结构

# 苯环上亲电取代的定位规律



为什么 卤原子是邻对位定位基团,却是钝化基团?



卤原子具有吸电子的诱导效应和供电子的共轭效应,但是诱导效应占据主导地位(+C < -I)

# 活化基团与钝化基团



活化基团:具有供电子效应的基团,是苯环亲电取代的活化基团。第一类定位基团除卤素之外的基团均为活化基团。

钝化基团:具有吸电子效应的基团,是苯环亲电取代的钝化基团。 第二类定位基团均为钝化基团

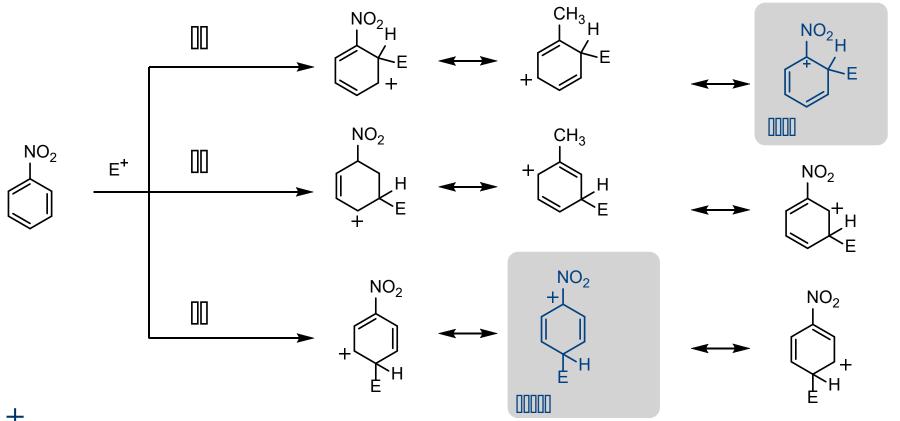


第一类定位基结构特点:带有负电荷或具有孤对电子,或与苯环相连是单键,促进 亲电取代反应

特殊: -X, 钝化亲电取代反应

## 苯环上亲电取代的定位规律: 间位定位基





-N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>或-CF<sub>3</sub>类基团都是强拉电子的。含极性双键的基团,如一NO<sub>2</sub>,由于极性双键的拉电子作用,使与苯相连的原子上带有正电荷,它们也是拉电子的。这几类基团均**使苯环钝化**,但**它们对苯环邻对位的钝化作用大于间位**,相比之下间位取代速度比邻对位快。

# 2. 第二类定位基 (间位定位基)



$$-NR_3$$
  $-NO_2$   $-CCl_3$   $-CN$   $-SO_3H$   $-CHO$   $-COR$   $-CO_2R$   $-CONH_2$ 

定位基结构特点:带有正电荷或与苯环相连的原子具有重键

都是钝化亲电取代反应的取代基



供电子基团对邻对位的活化作用比间位更强

吸电子基团对邻对位的钝化作用比间位更强



1. 苯环亲电取代反应中, 所有邻对位定位基团都是活化基团?

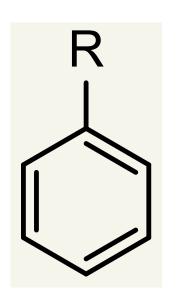
错误。卤素是邻对位定位基团,但是钝化基团

2. 苯环亲电取代反应中,所有间位定位基团都是钝化基团?

正确

# 各类取代苯发生亲电取代的活性排序





第一类定位基团(除卤原子)>氢>X(卤

原子)>第二类定位基团

#### 5. Friedel—Crafts反应(付氏反应)



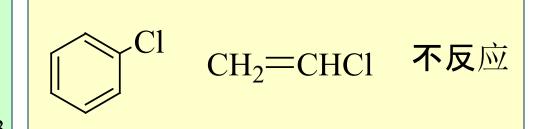
## (A) 付氏烷基化(Alkylation)反应

$$+ CH_{3}CH_{2}Br \xrightarrow{AlCl_{3}} + HBr$$

$$+ (CH_{3})_{2}CHCl \xrightarrow{AlCl_{3}} + HCl$$

#### 催化剂 Lewis 酸

FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>



#### 反应机理



CH<sub>3)2</sub>CHCl + AlCl<sub>3</sub> 
$$\xrightarrow{\text{CH}}$$
  $\xrightarrow{\text{CH}}$   $\xrightarrow{\text{CH}}$ 

#### 烷基化易发生多取代现象



# Ar 1958 to

## 当RX超过3个碳原子时,可能发生重排反应

$$+ CH_{3}CH_{2}CH_{2}CI \xrightarrow{AlCl_{3}} + HCl$$

$$+ CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3} + HCl$$

$$+ CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{3} + HCl$$

$$+ CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{3}$$

$$+ CH_{2}CH_{2}CH_{3}$$

$$+ CH_{2}CH_{2}CH_{3}$$

$$+ CH_{2}CH_{2}CH_{3}$$

$$+ CH_{2}CH_{3}CH_{2}CH_{3}$$

$$+ CH_{2}CH_{3}CH_{2}CH_{3}$$

$$+ CH_{3}CH_{2}CH_{3}CH_{3}$$

$$+ CH_{3}CH_{2}CH_{3}CH_{3}$$

$$+ CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}$$

$$+ CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}$$

$$+ CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}$$

$$+ CH_{3}CH$$

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}CI + AlCl_{3} \longrightarrow CH_{3}CHCH_{2}$$

$$CH_{3}CHCH_{3}$$

#### 烷基化试剂除卤代烃外,还可以用醇、烯烃



# (B)付氏 酰基化(Acylation)反应



$$\begin{array}{c|c} & O \\ & & \\ &$$

Acetyl chloride

乙酰氯

Acetophenone

苯乙酮

#### 反应机理



$$R - C - C1 + AlCl_3 \longrightarrow R - C + + AlCl_4$$

$$Q \longrightarrow C - R$$

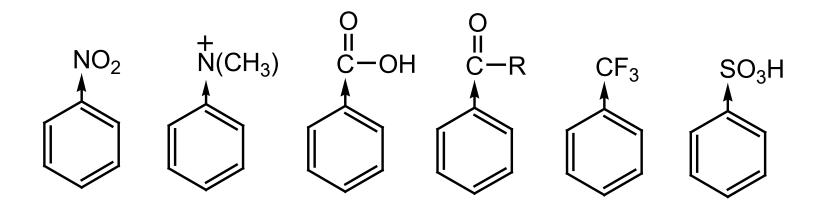
$$+ R - C + \longrightarrow H$$

$$Q \longrightarrow C - R$$

# (c) 烷基化、酰基化反应的异同点



- 相同点: 1) 催化剂相似
  - 2) 反应历程相似
  - 3) 当苯环上有强吸电子取代基时 不发生Friedel—Crafts反应





# 不同点: 1) 烷基化反应,C>2时,会发生异构化反应

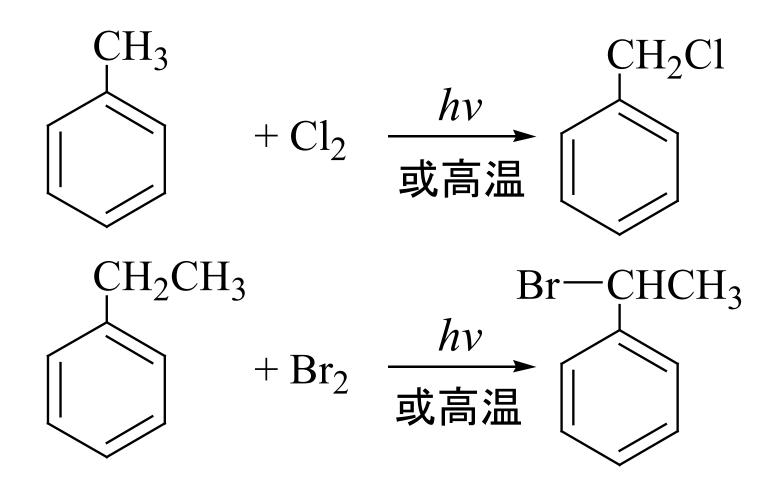
2) 酰基化反应,不会发生异构化 O C-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-C-Cl AlCl<sub>3</sub> 80°C

**Clemmenson reduction** 

# (二)侧链的反应

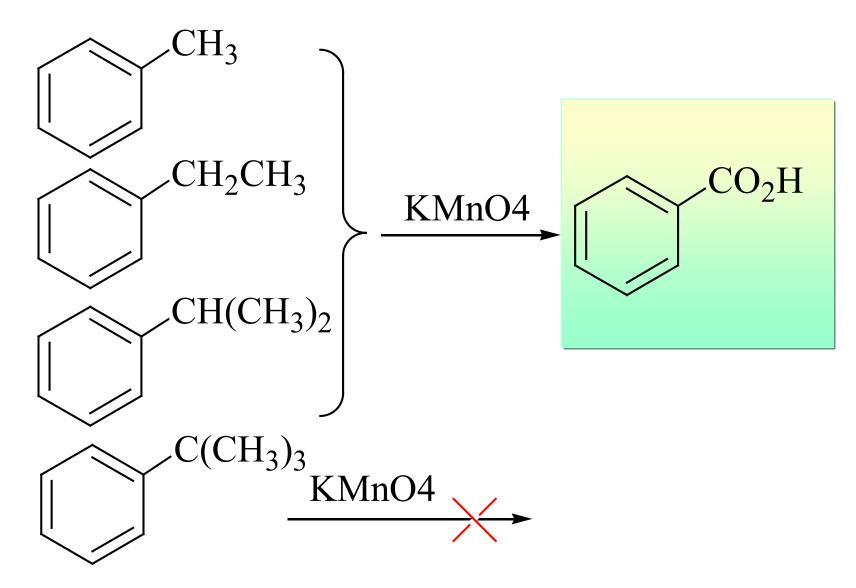


#### 1. α-卤代反应

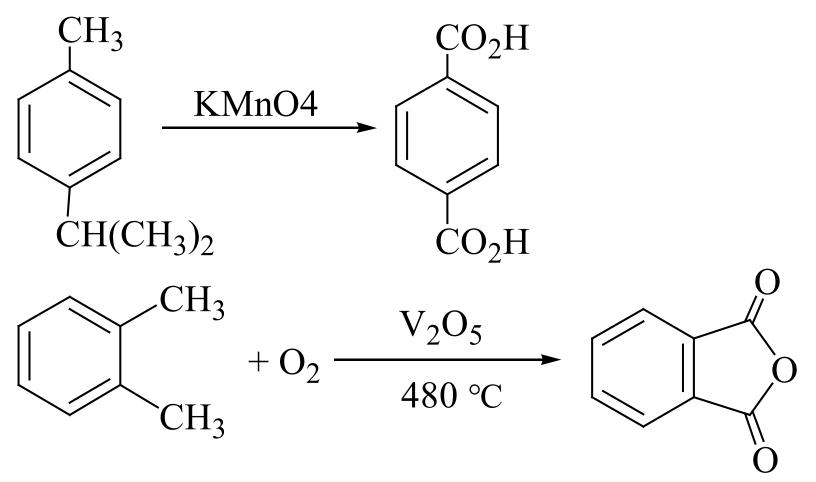


# 2. 侧链氧化





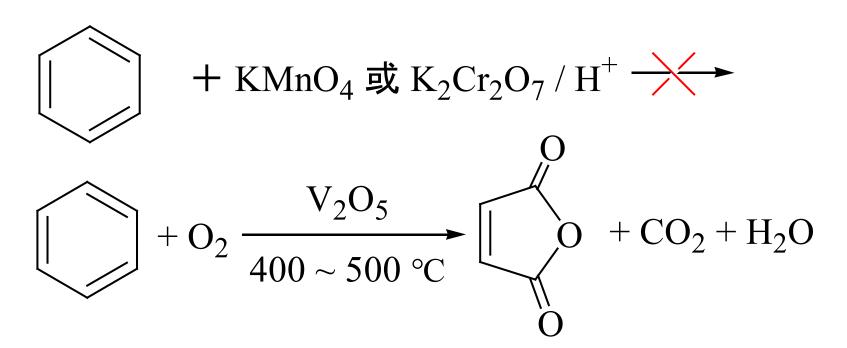




邻苯二甲酸酐

## (三) 苯环的氧化





顺丁烯二酸酐 Maleic anhydride

#### (四)加成



#### 1. 与氯气加成

$$\begin{array}{c} + 3Cl_2 & \xrightarrow{hv} & \begin{array}{c} Cl \\ \\ Cl \end{array} \\ \hline \\ Cl \end{array}$$

六氯化苯 " 六六六"

8个异构体,分别称为a  $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 和 $\xi$ 

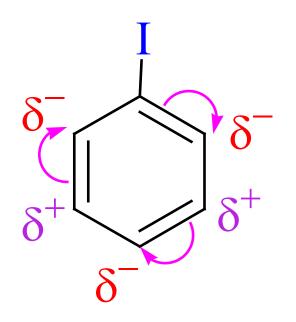
# 2. 加氢



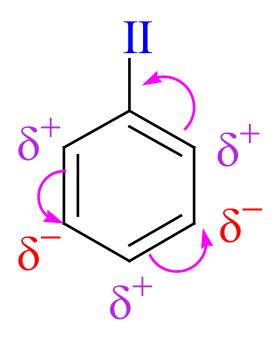
# (三)、定位规律的理论解释



# 1. 苯环上的电子分布情况



I类定位基



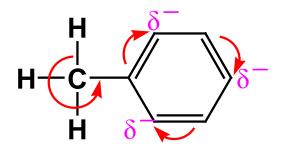
Ⅱ类定位基

#### 2. 各种取代苯的亲电取代定位规律的解释



1) 
$$A = -CH_3$$
,  $-R$ 

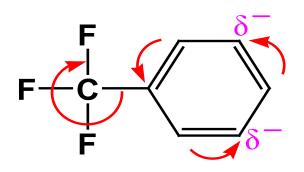
#### +1(给电子诱导效应)



给电子的诱导效应,使苯环上的电子云密度增大,使亲电取代比苯环容易, $\rho_{o,p} > \rho_{m}$ 

2) 
$$A = -CF_3$$
,  $-SO_3H$ ,  $-NR_3$  \(\frac{+}{N}R\_3\)

#### -I(吸电子诱导效应)

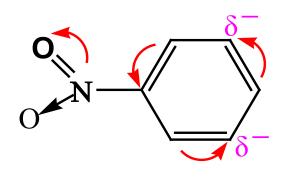


吸电子的诱导效应,使苯环上的电子云密度减少,使亲电取代比苯环难, $\rho_m > \rho_{o,p}$ 

#### 3) $A = -NO_2$ , -CN, -COOH, -CHO等



#### -I、-C(吸电子诱导效应、共轭效应)

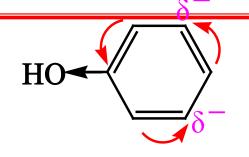


吸电子的诱导效应、共轭效应的影响,使苯环上的电子云密度减少,使亲电取代比苯环难, $\rho_{\rm m} > \rho_{\rm o,p}$ 

4) A=-OH, -NH<sub>2</sub>,-NHCOR,-OCOR,-OR等

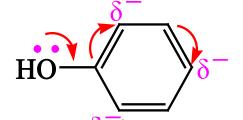
一I、+C(吸电子诱导效应、给电子共轭效应)





-I效应,使苯环 上电子云密度降低

-I < +C



+C效应,使苯环 上电子云密度增加

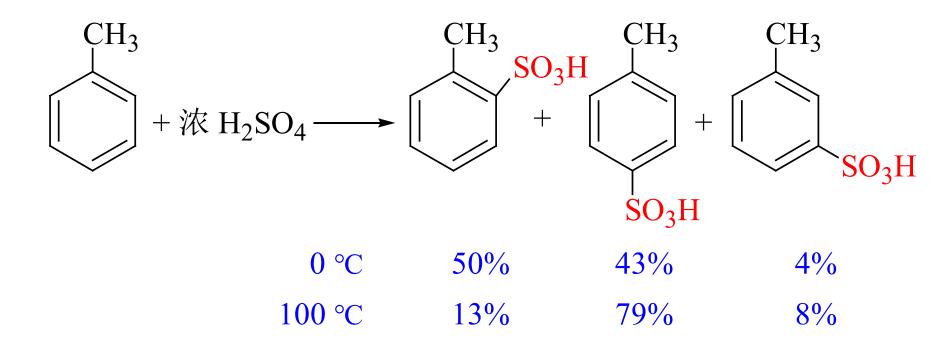
5) 特殊A = -X, -I > +C (钝化苯环亲电取代反应)

卤原子的诱导效应使苯环钝化,而卤原子 的共轭效应却使邻位和对位上的钝化作用 小于间位,主要得到邻、对位取代产物

# (四) 影响定位效应的因素



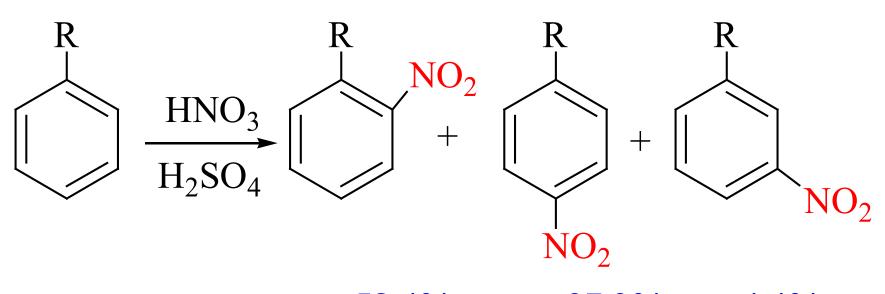
#### 1. 温度的影响



### 2. 空间效应的影响



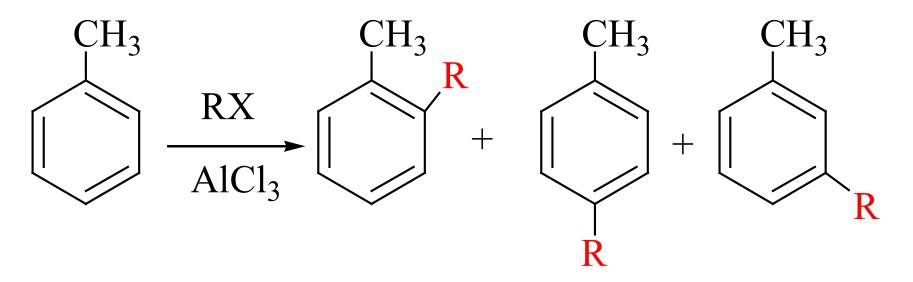
取代基体积增大,邻位产物减少,对位产物增多



$R = CH_3$	<b>58.4%</b>	<b>37.2%</b>	4.4%
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	45.0%	48.5%	6.5%
$CH(CH_3)_2$	30.0%	<b>62.5%</b>	<b>7.7%</b>
$C(CH_2)_2$	15.8%	72.7%	11.5%

## 试剂的体积

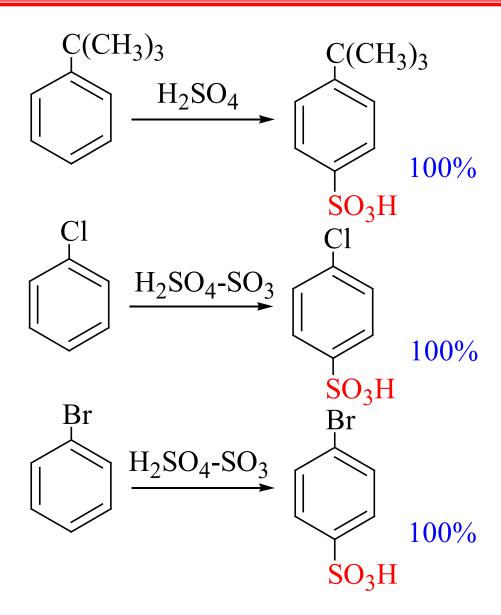




$$R = CH_3$$
 53.8% 28.8% 17.3%  $CH_2CH_3$  45% 25% 30%  $CH(CH_3)_2$  37% 32.7% 29.8%  $C(CH_3)_3$  0% 93% 7%

# 取代基与试剂体积都大时,邻位产物极少





#### 练习:按环上硝化反应的活泼性顺序排列



- 1) 苯,甲苯,间二甲苯,对二甲苯间二甲苯,对二甲苯,甲苯,苯
- 2) 苯,溴苯,硝基苯,甲苯 甲苯,苯,溴苯,硝基苯
- 3) 对苯二甲酸,甲苯,对甲苯甲酸,对二甲苯对二甲苯,对二甲苯,甲苯,对甲苯甲酸,对苯二甲酸
- 4) 氯苯,对氯硝基苯,2,4一二硝基氯苯 氯苯,对氯硝基苯,2,4一二硝基氯苯

# (五) 二元取代苯的定位

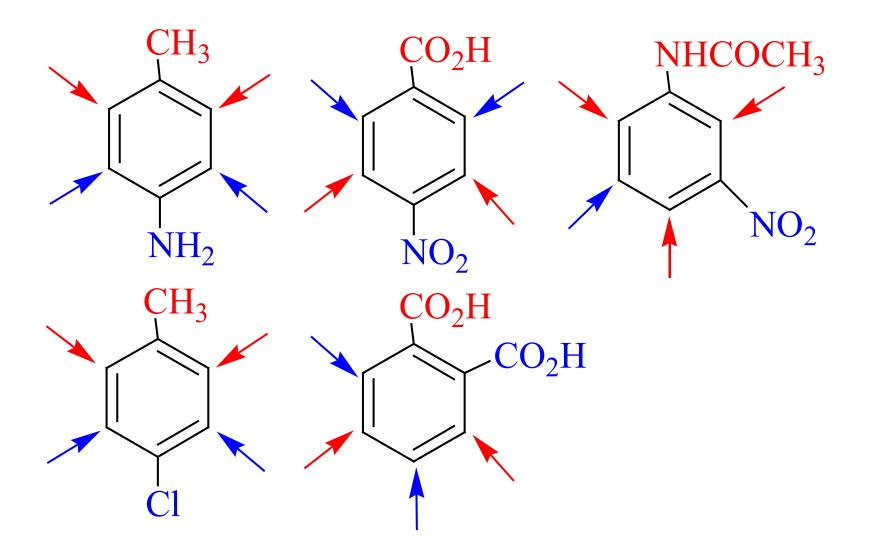


### 1. 两个取代基定位效应一致,由定位规则决定

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 \\ \hline H_2SO_4 & NO_2 \\ \hline \\ CH_3 & CH_3 \\ \hline \\ Cl_2 & Cl_2 \\ \hline \\ Cl & Cl_2 \\ \hline \end{array}$$

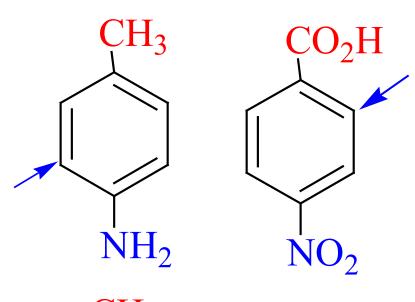
# 2. 两个取代基定位效应不一致



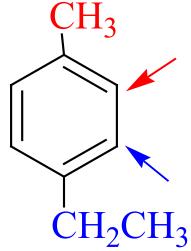


# 两个取代基同类





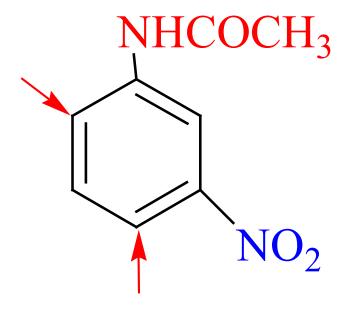
服从较强取代基的定位规则



定位能力差不多 两者都有



#### 两个取代基不同类

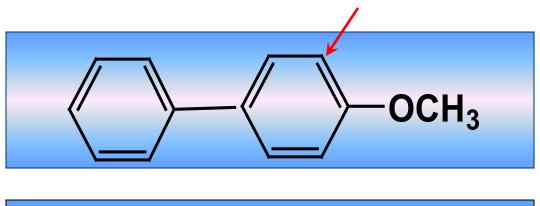


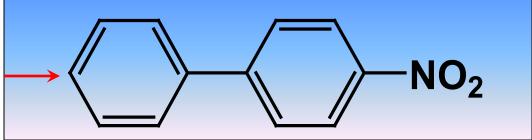
# 服从一类定位基的定位

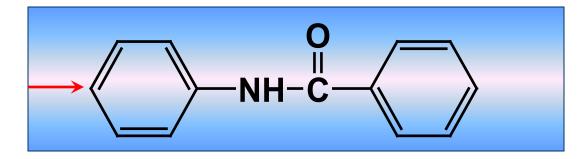
# (六) 定位规律的应用



#### 1.预测反应的主要产物

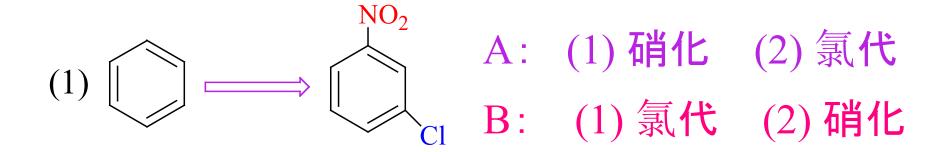


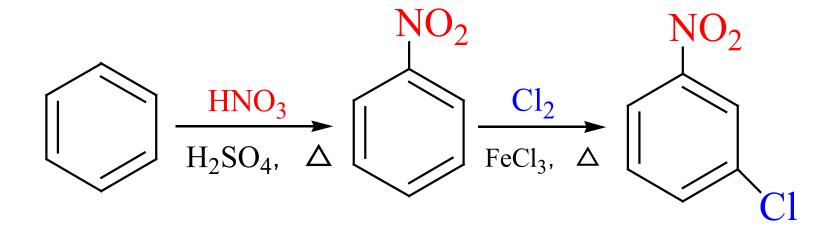




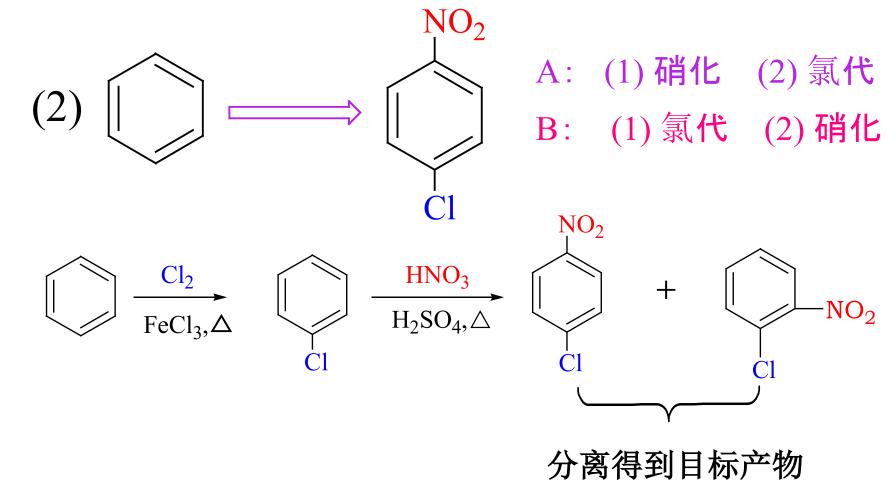
#### 2.指导合成设计路线





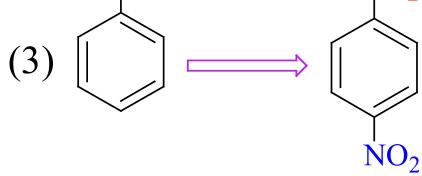








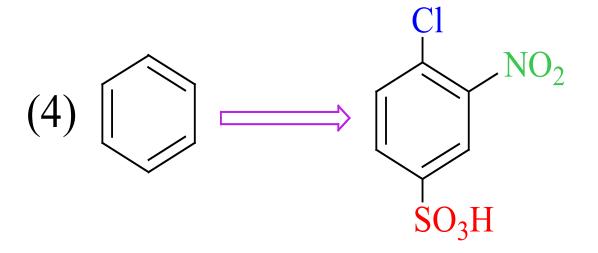
CH<sub>3</sub> CO<sub>2</sub>H



A: (1) 硝化 (2) 氧化 B: (1) 氧化 (2) 硝化

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 \\ \hline HNO_3 & H_2SO_4, & \Delta \end{array} + \begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 \\ \hline NO_2 & \\ \hline KMnO_4 & \\ H^+, & \Delta \\ \hline CO_2H & \\ \hline NO_2 & \\ \hline \end{array}$$

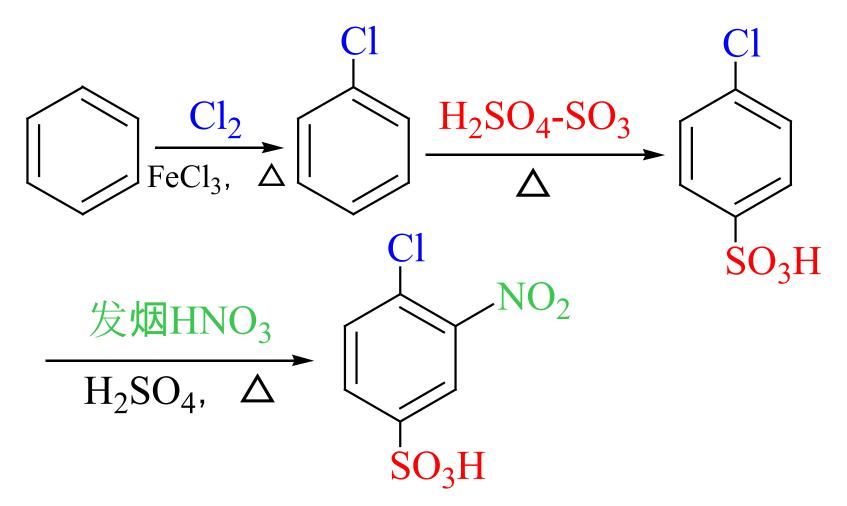


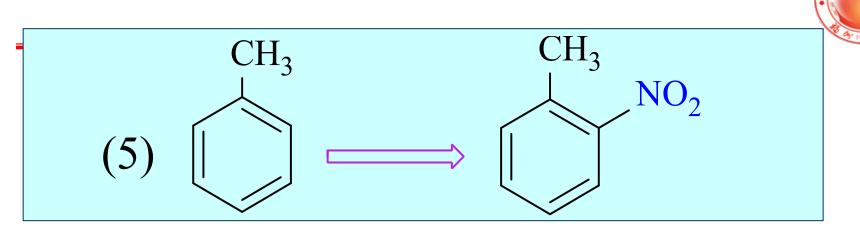


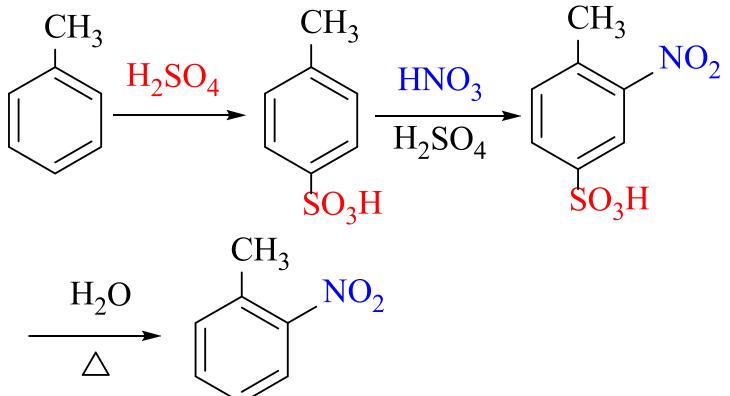
A: (1) 硝化 (2) 氯代 (3) 磺化 C: (1) 硝化 (2) 磺化 (3) 氯代

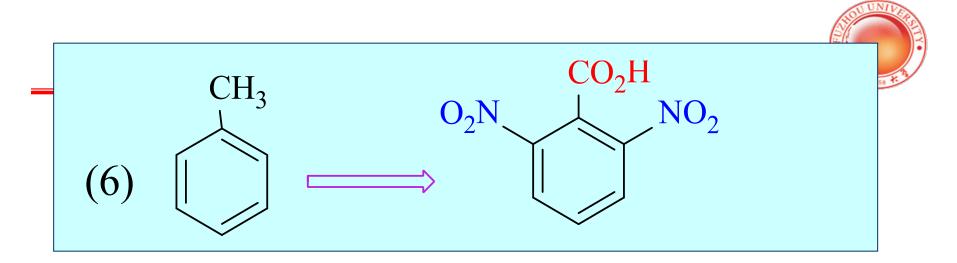
B: (1) 氯代 (2) 硝化 (3) 磺化 D: (1) 氯代 (2) 磺化 (3) 硝化











$$CH_3$$
  $CH_3$   $O_2N$   $NO_2$   $EMHNO_3$   $H_2SO_4$   $SO_3H$   $CO_2H$   $O_2N$   $O_2N$ 

## 七、稠环芳烃

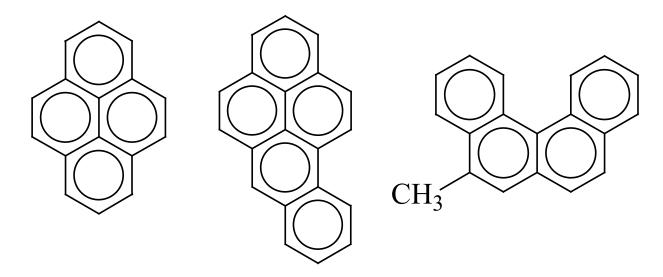


多环芳烃分子中有两个或两个以上的苯环以共用两个相邻碳原子的方式相互稠合



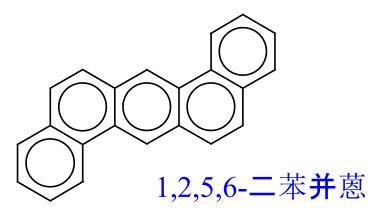
## 致癌芳烃





芘 (Pyrene)

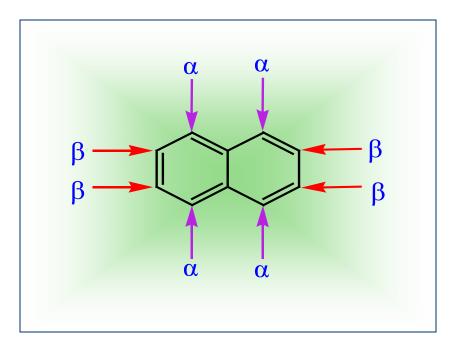
3,4-苯并芘 2-甲基-3,4苯并菲

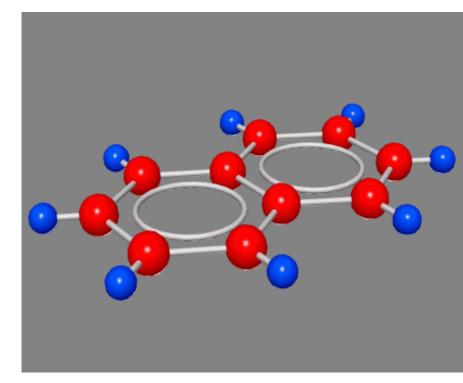


## (一) 萘 (Naphthalene)的结构

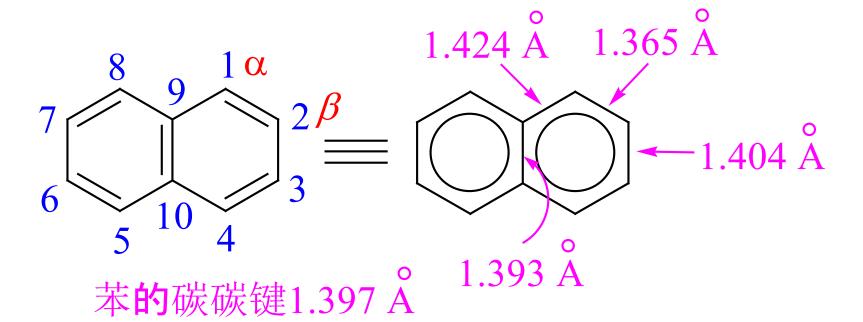


- 1.所有原子共平面,形成大π键
- 2.键长没有平均化
- 3.电子云密度 $\rho_{\alpha}$ > $\rho_{\beta}$
- 4.四个 $\alpha$ 位,四个 $\beta$ 位
- 5.稳定性小于苯





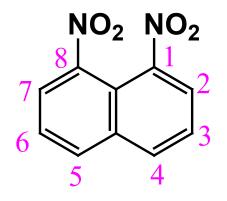




#### (二) 萘的命名



- 1.编号从最靠近官能团的α位开始
- 2.取代基为-X, $-NO_2$ ,-R等时,以萘为母体
- 3.取代基为-OH, $-SO_3H$ ,-COOH等时,萘写在前



6 2 3 CH<sub>3</sub>

1,8一二硝基萘

1,2一二硝基萘 ×

4-甲基-2-萘磺酸

#### (三) 萘的化学性质



#### 1.亲电取代反应

 $:: \rho_{\alpha} > \rho_{\beta}, ::$ 取代一般在 $\alpha$ 位,比苯容易

1) 硝化

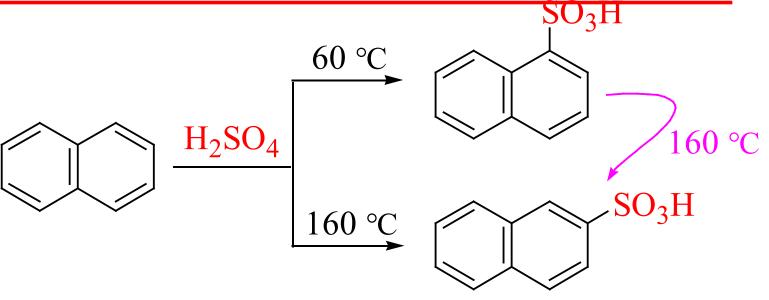
$$\frac{\text{HNO}_3/\text{HOAc-Ac}_2\text{O}}{50 \sim 70 \, ^{\circ}\text{C}} + \frac{\text{NO}_2}{10 : 1}$$

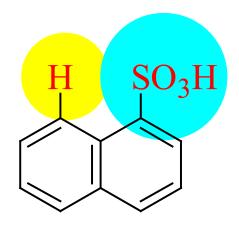
2) 卤化

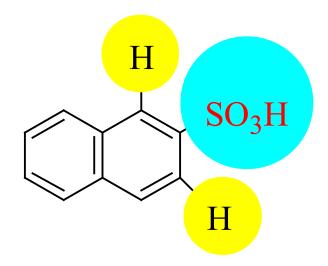
$$\frac{Br_2, Fe}{\Delta} + HBr$$
75%

#### 3) 磺化



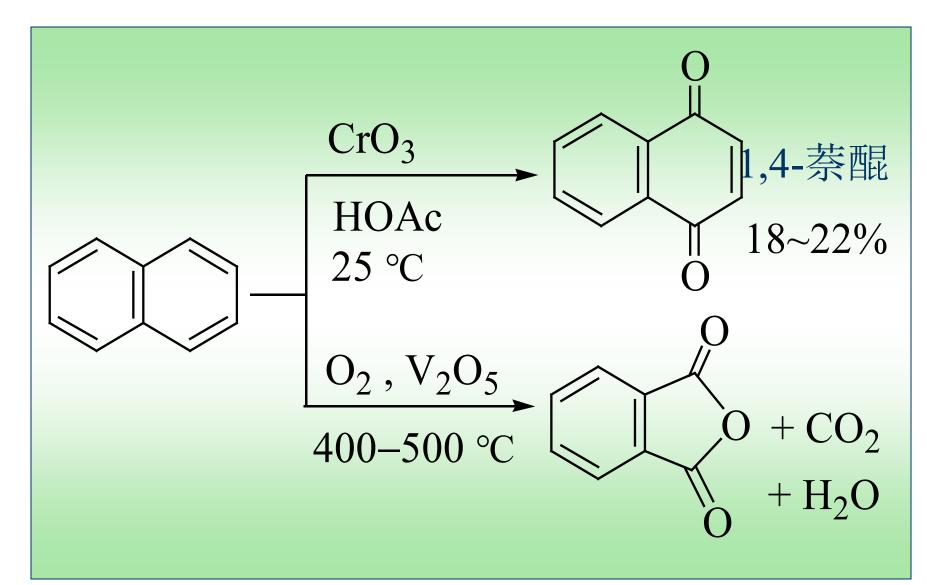






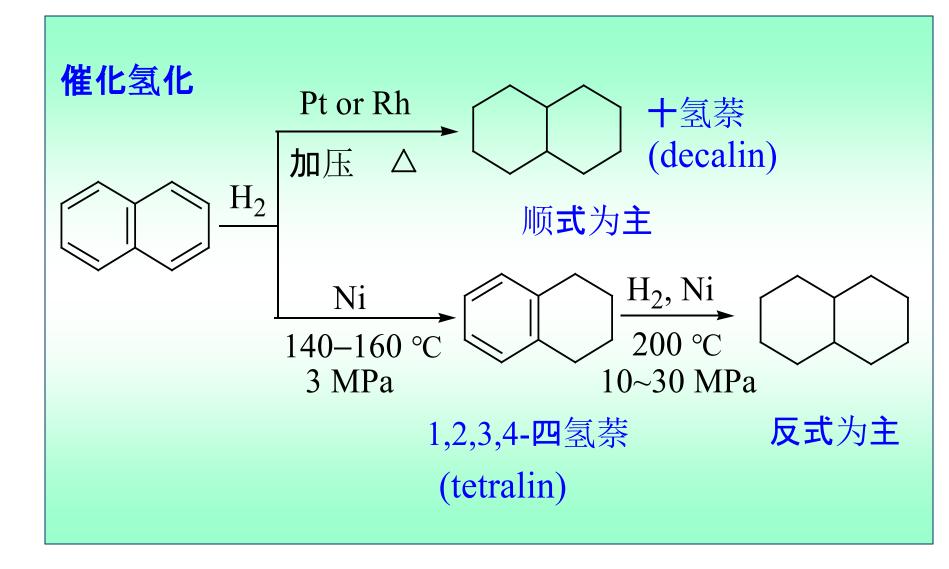
## 2.氧化反应





## 3.还原反应



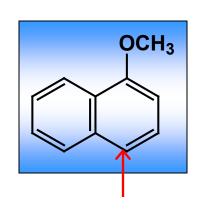


#### (四) 萘环上二元取代的定位规则

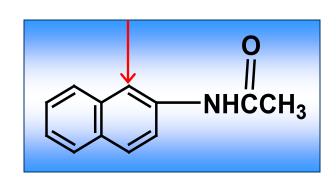


#### 1.原有取代基为邻对位基,发生同环取代

原取代基在 $\alpha$ 位时, 进入同环 $\alpha$ 位

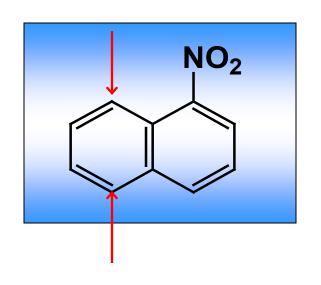


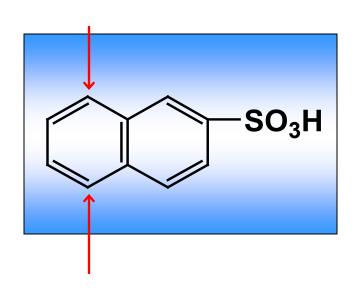
原取代基在β位时, 进入同环靠近原取代 基的α位



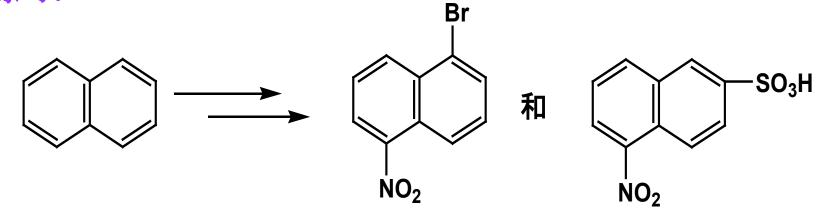




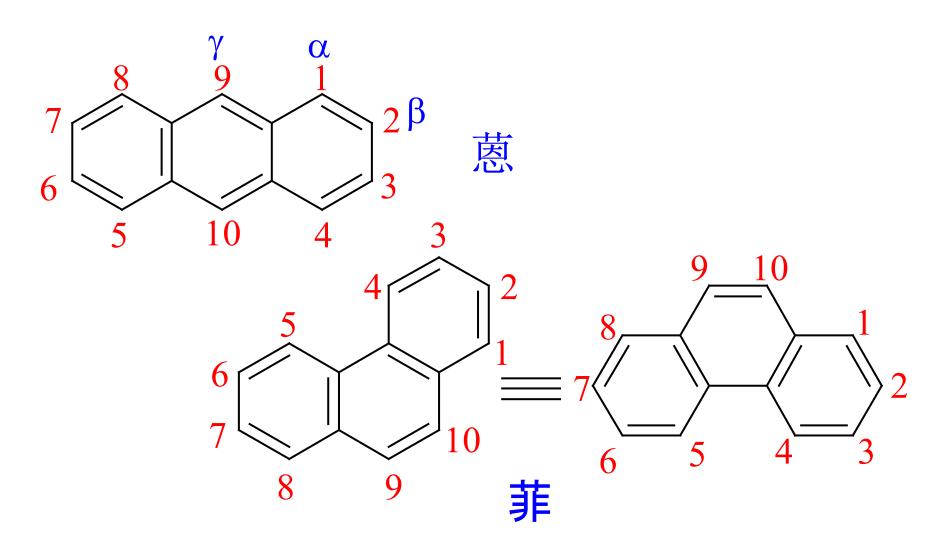




#### 练习:

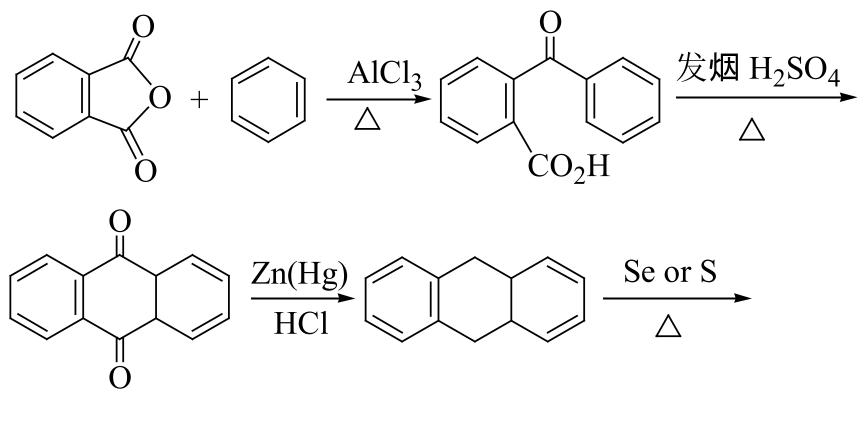


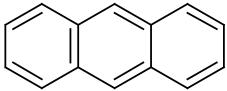
# (五) 蔥和菲(Anthracenes and Phenanthrenes)



## 蒽的合成

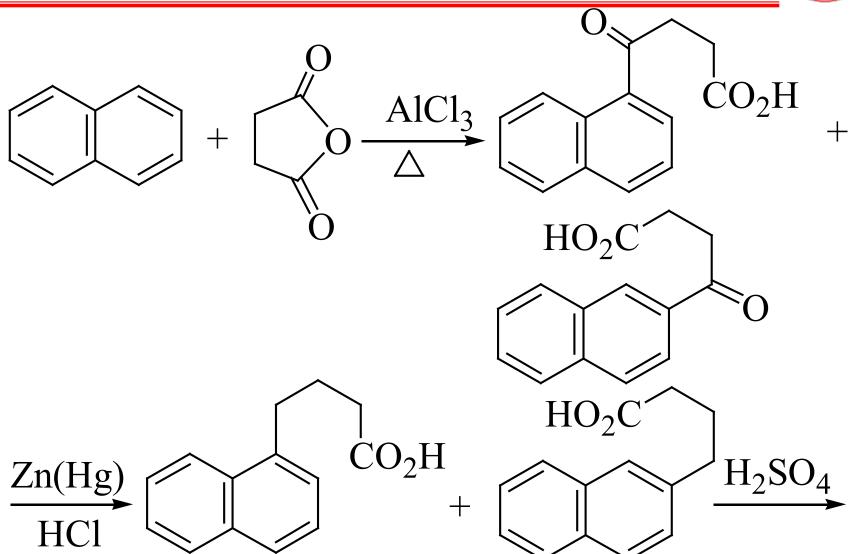






## 菲的合成







$$\frac{\operatorname{Zn(Hg)}}{\operatorname{HCl}}$$
Se or S

# 八、芳香性(Aromaticity)与Huckél规则



#### (一) 芳香性表现在以下方面:

1. 结构特点:

碳原子以sp<sup>2</sup>杂化形成环状化合物;

成环原子共平面;

形成闭合环状大π键,基态时π电子处于成键轨道,

π电子数符合4n+2规则

#### 2. 化学性质



■ 易发生亲电取代,不易发生加成反应。

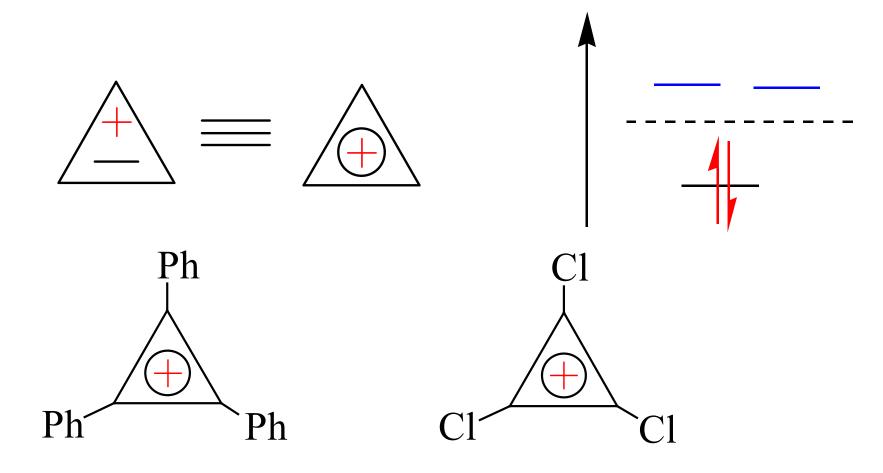
## (二) Huckél规则:

一个具有共平面环状闭合共轭体系的单环 多烯化合物,只有当其π电子数符合4n+2时, 才可能有芳香族的稳定性。n=0,1,2,3....

#### (三) 常见的非苯芳烃

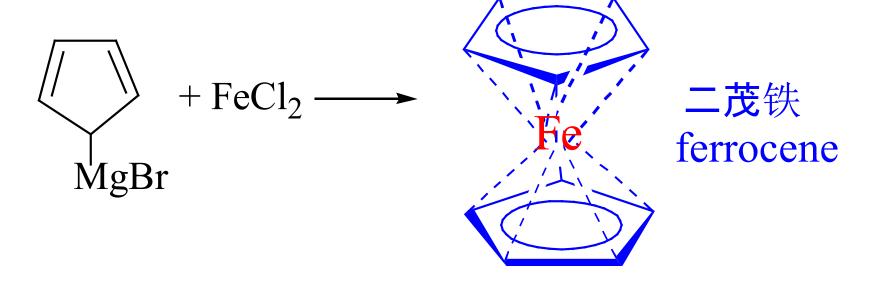


## 1. 环丙烯正离子(Cyclopropenyl cation)



# 2. 环戊二烯负离子(Cyclopentadienyl anion)和环庚三烯正离子(cycloheptatrienyl cation)



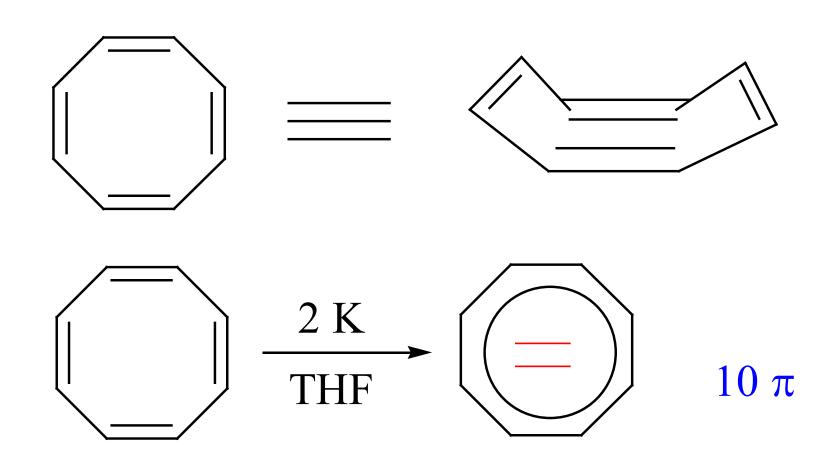


sandwich compound

# 3. 环辛四烯双负离子(Cyclooctatetraene



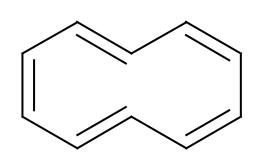
## dianion)

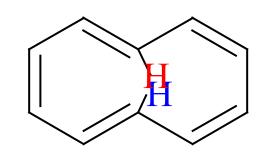


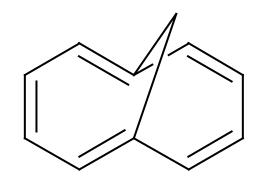
## 4. 轮烯(Annulenes)



分子式符合 (CH)x  $(x \ge 10)$ 的多次甲基化合物 x = 10,12,14,16,18....





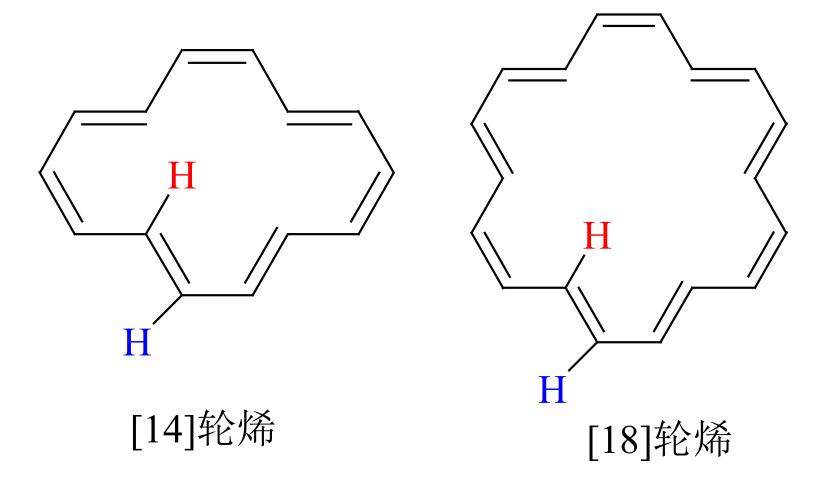


[10]轮烯 [10]annulene

非平面

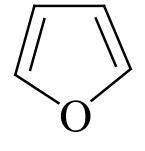
非平面



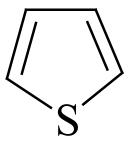


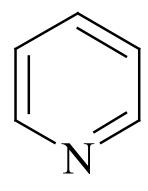
# 5. 杂环化合物











呋喃

吡咯

噻吩

吡啶



# 作业

p<sub>140</sub> 3, 4, 5, 6, 7, 9 3) 5), 11, 12

p<sub>157</sub> 2 1) 3) 6), 3,7