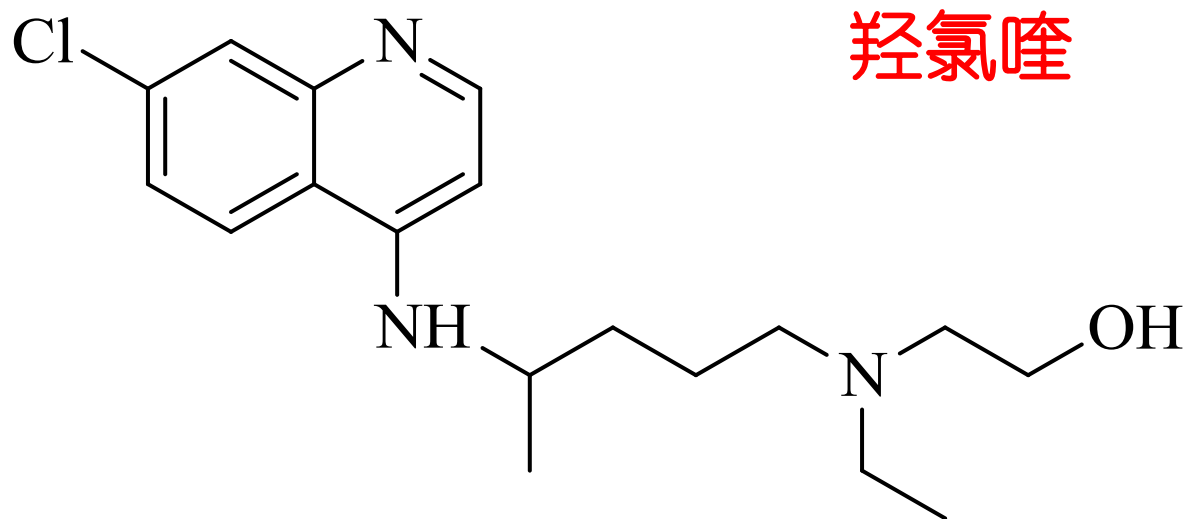




四川农业大学
Sichuan Agricultural University

第四章 芳香烃



羟氯喹

类风湿关节炎

青少年慢性关节炎

盘状和系统性红斑狼疮

由阳光引发或加剧的皮肤病变。

芳香烃的分类

芳香烃的命名

苯环的结构

单环芳烃的化学性质

亲电取代机理

定位规律

定位规律的应用

定位规律的理论解释

有机合成实例

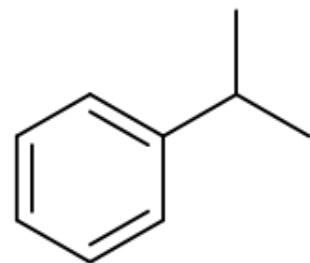
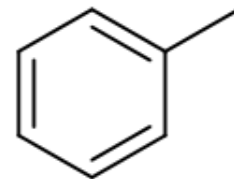
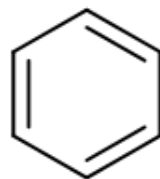
稠环芳烃的化学性质



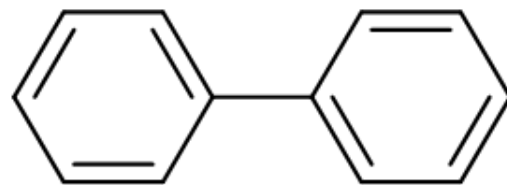
芳香烃的分类

芳烃

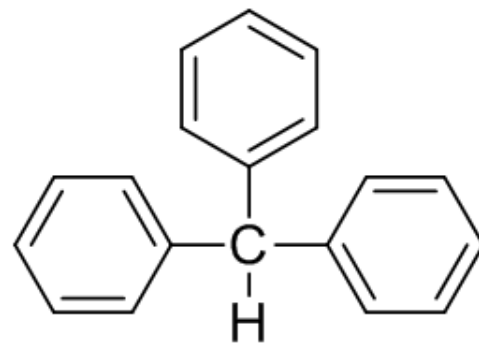
单环芳烃
(只含有一个苯环)



联苯类

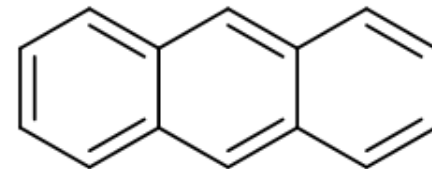
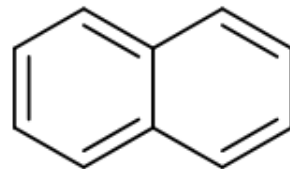


多苯代脂烃



多环芳烃

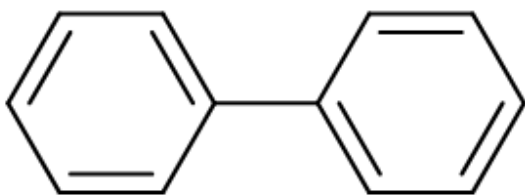
稠环芳烃



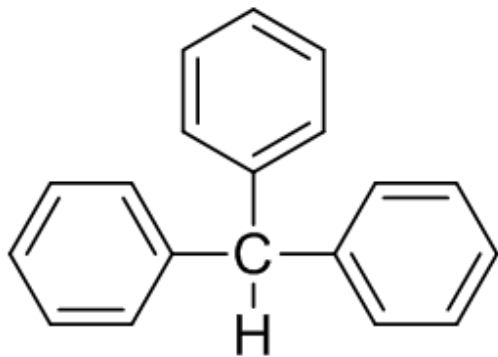


多环芳香烃：含两个或两个以上苯环的芳烃

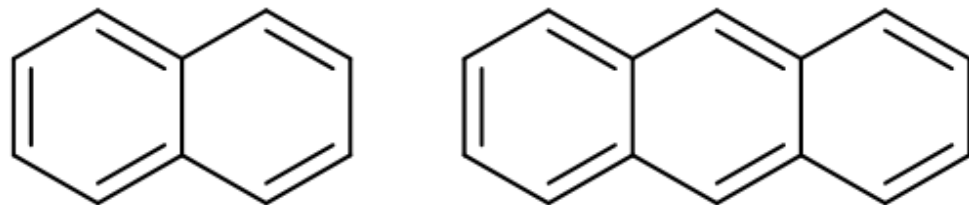
1) **联苯烃**：两个或者两个以上苯环分别以单键相连



2) **多苯代脂肪烃**：脂肪烃分子中两个或两个以上氢原子被苯基取代



3) **稠环芳香烃**：两个或以上的苯环彼此共用两个相邻碳原子

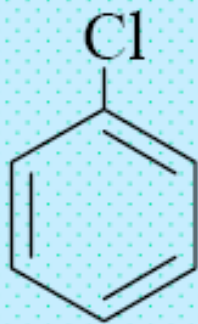




芳香烃的命名

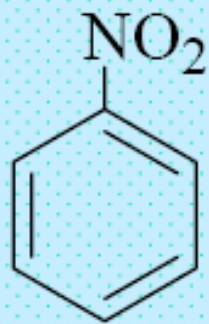
一取代苯

a 当苯环上连的是简单烷基（R-）， $-\text{NO}_2$ ， $-\text{NO}$ ， $-\text{X}$ 等基团时，则以**苯环为母体**，叫做某基苯。



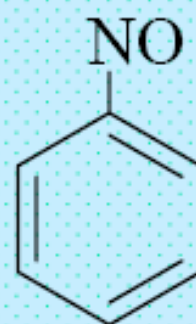
氯苯

Chlorobenzene



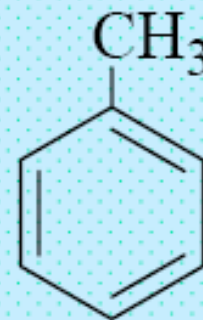
硝基苯

nitrobenzene



亚硝基苯

nitrosobenzene

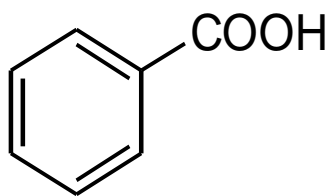


甲苯

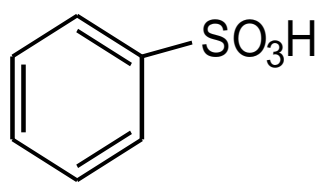
methylbenzene
(Toluene)



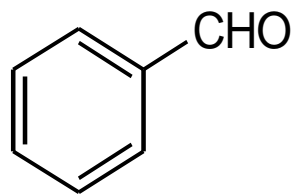
b 当苯环上连有 $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 或R较复杂时, 则把苯环作为取代基。



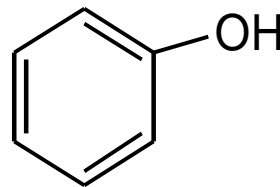
苯甲酸



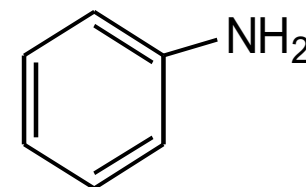
苯磺酸



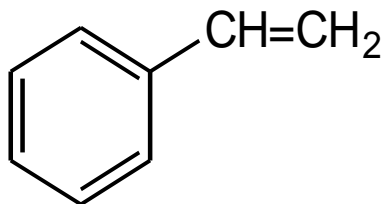
苯甲醛



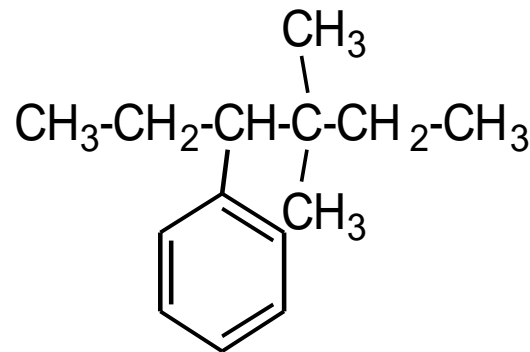
苯酚



苯胺



苯乙烯

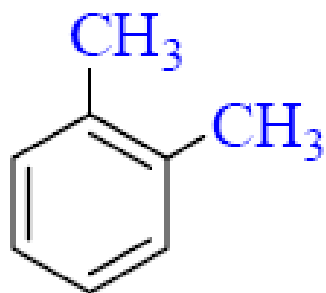


3, 3-二甲基-4-苯基己烷



二取代苯

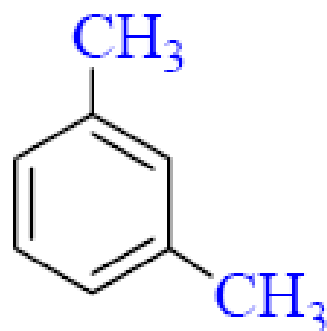
◆ 2个取代基非母体官能团(1,2-、o-、邻-； 1,3-、m-、间-； 1,4-、p-、对-)



1,2-Dimethylbenzene
(*o*-Xylene)

ortho

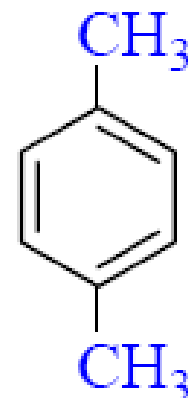
1,2-二甲苯
邻-二甲苯



1,3-Dimethylbenzene
(*meta*-Xylene)

meta

1,3-二甲苯
间-二甲苯



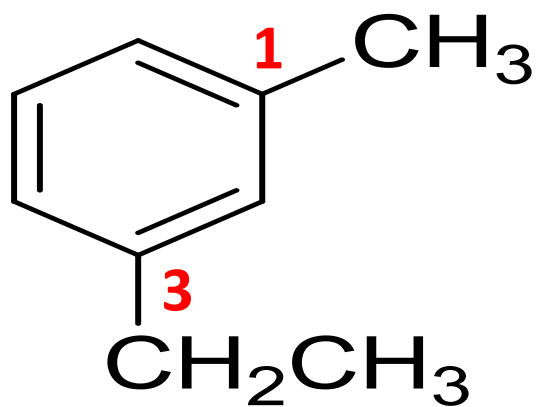
1,4-Dimethylbenzene
(*para*-Xylene)

para

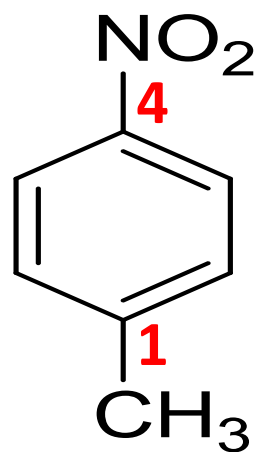
1,4-二甲苯
对-二甲苯



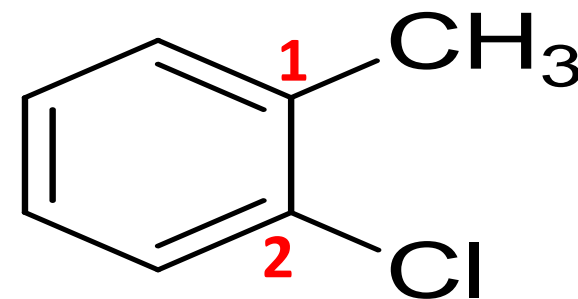
遵从最低序列原则



间乙基甲苯
3-乙基甲苯



对硝基甲苯
4-硝基甲苯

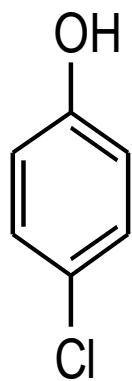


邻氯甲苯
2-氯甲苯

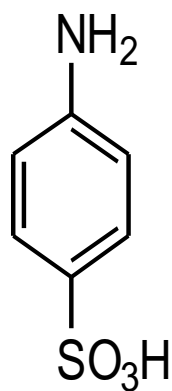


◆ 2个取代基中有母体官能团(确定主官能团给最小位号)

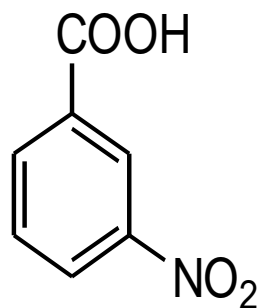
- **官能团次序**: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COCl}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CN}$
- $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$
- $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$
- $-\text{R}$, $-\text{X}$, $-\text{NO}_2$ 只能作取代基
- 按编号规则编号, 先使官能团位次最低, 然后使取代基位次最低
- 官能团排序一般依据氧化态的高低



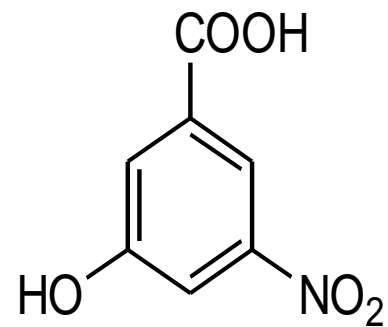
对氯苯酚



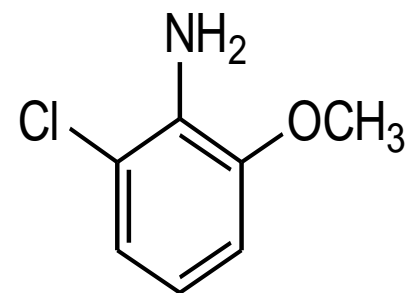
对氨基苯磺酸



间硝基苯甲酸



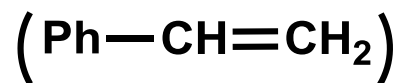
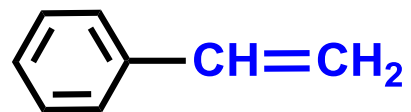
3-硝基-5-羟基
苯甲酸



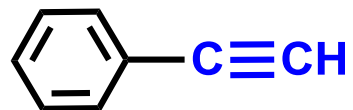
2-甲氧基-6-
氯苯胺



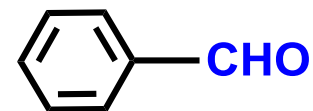
常见母体和基的命名



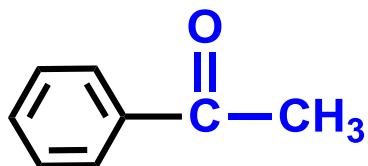
苯乙烯



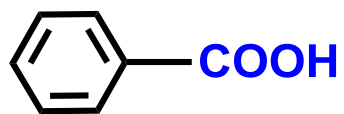
苯乙炔



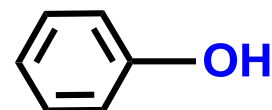
苯甲醛



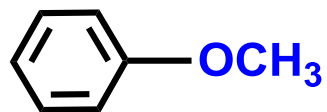
苯乙酮



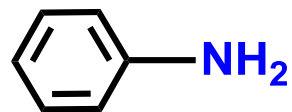
苯甲酸



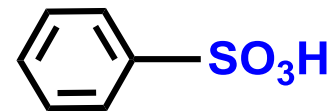
苯酚



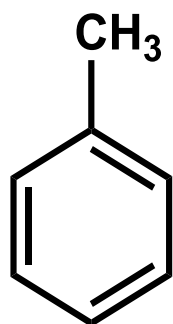
苯甲醚



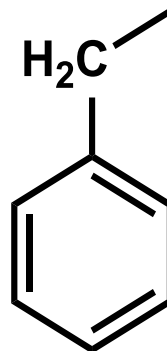
苯胺



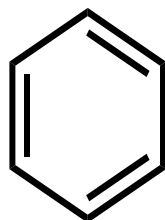
苯磺酸



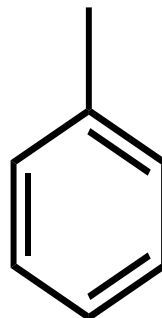
Toluene



Benzyl, Bn-



Benzene

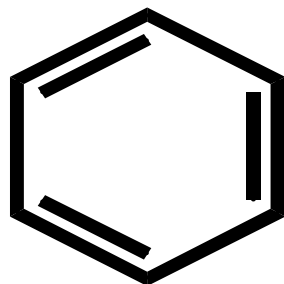


phenyl, ph-



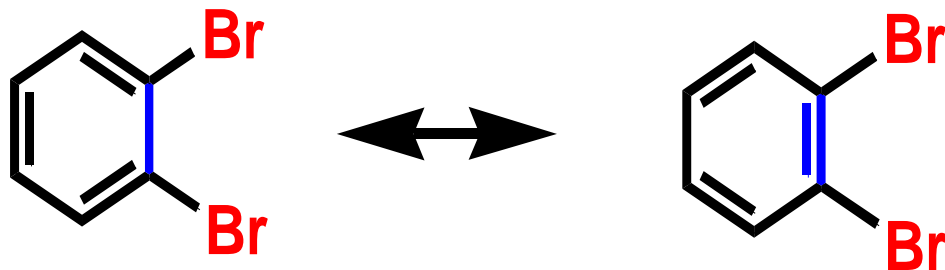
苯的结构 P60

苯的Kekulé式(经典式、价键式):



单双键交替

凯库勒式不能解释的实验事实:

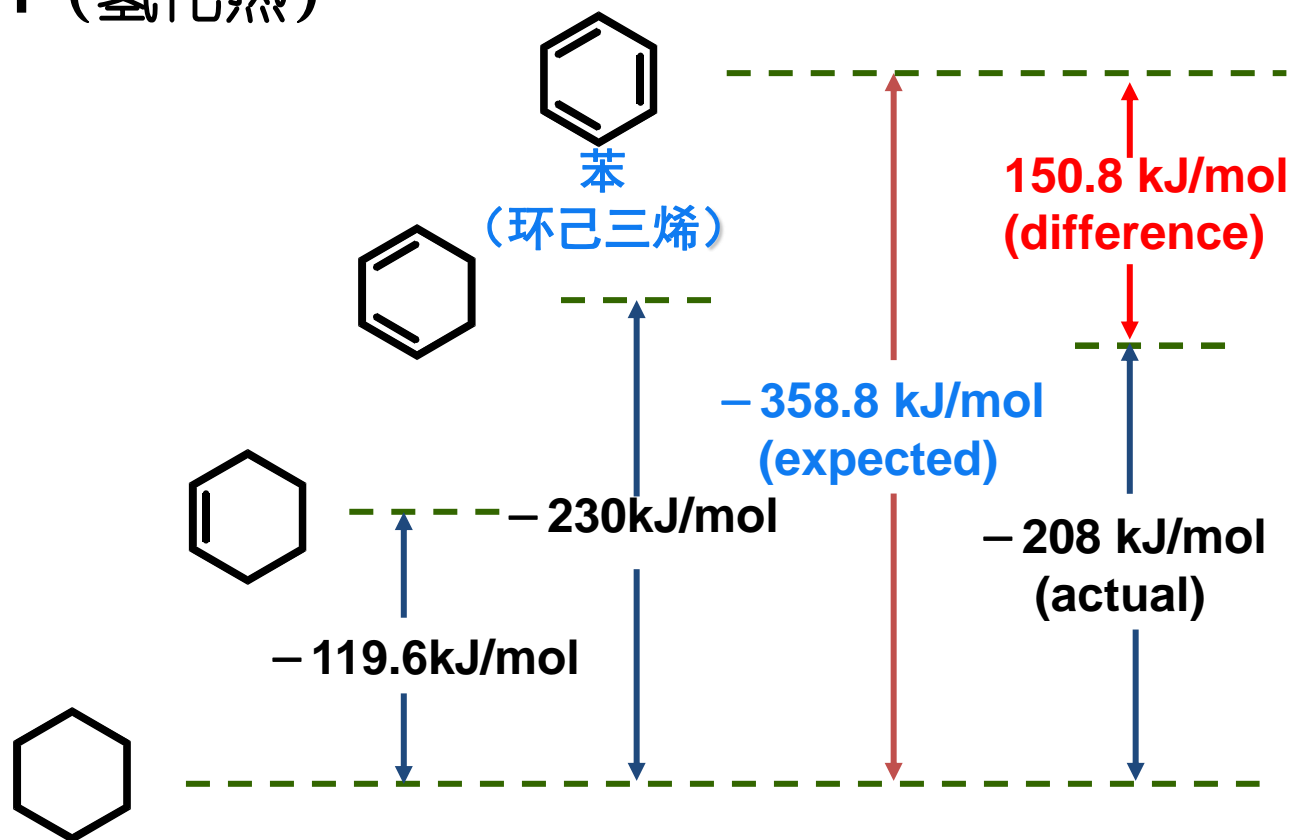




苯的氢化热

芳香性：芳香族化合物具有的特殊稳定性及特殊的化学性质

ΔH (氢化热)

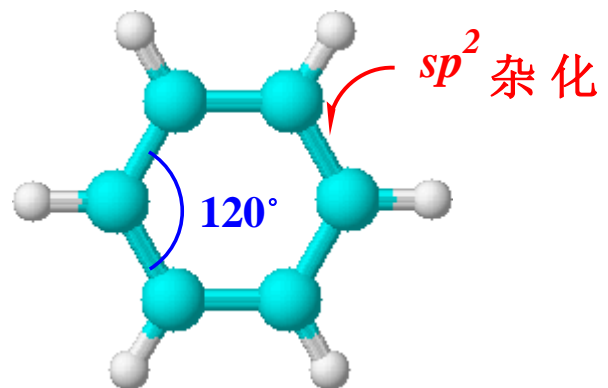


额外稳定性：
共振能

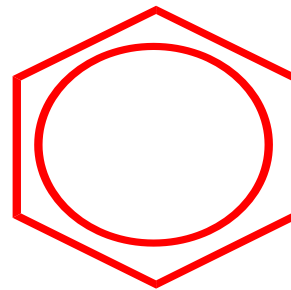
苯的氢化热低 (稳定)



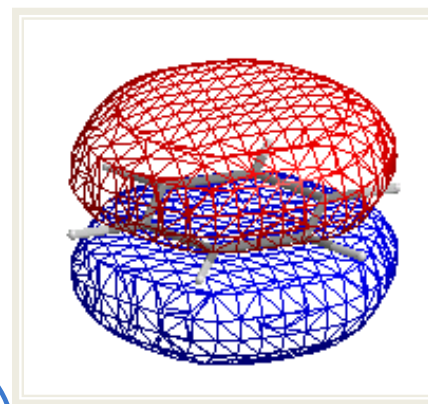
真实结构



平面型分子

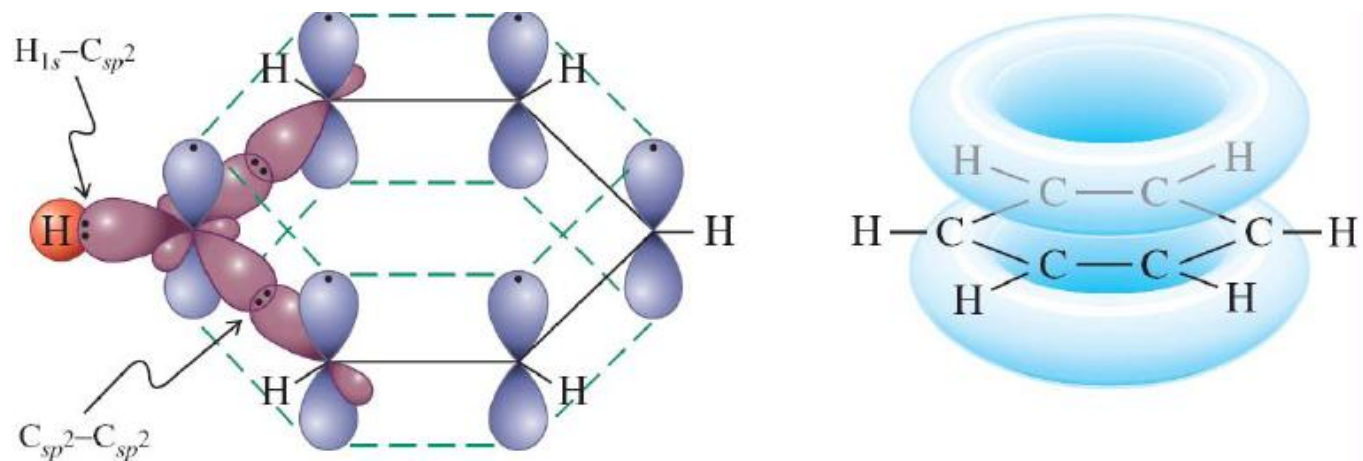


形成平面共轭闭合大 π 键。





价键理论解释

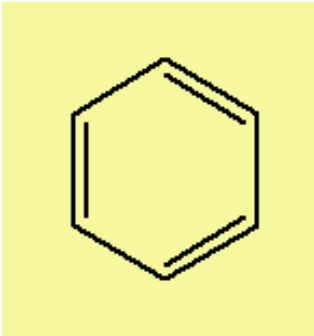


共轭效应的结果:

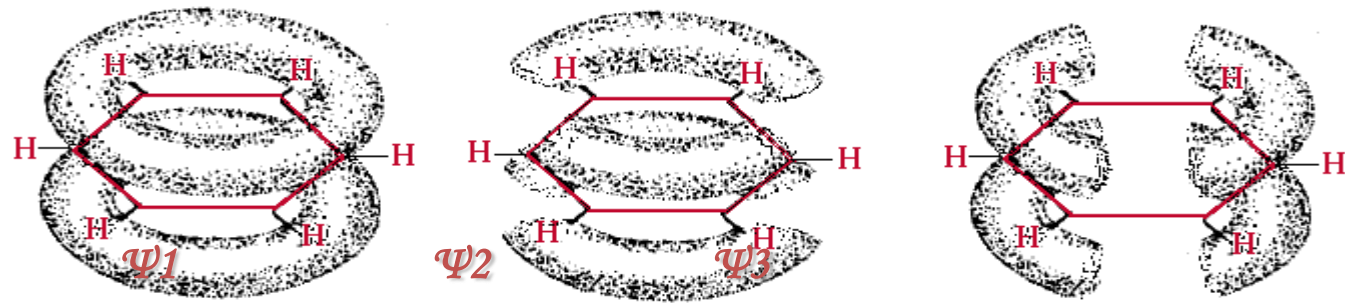
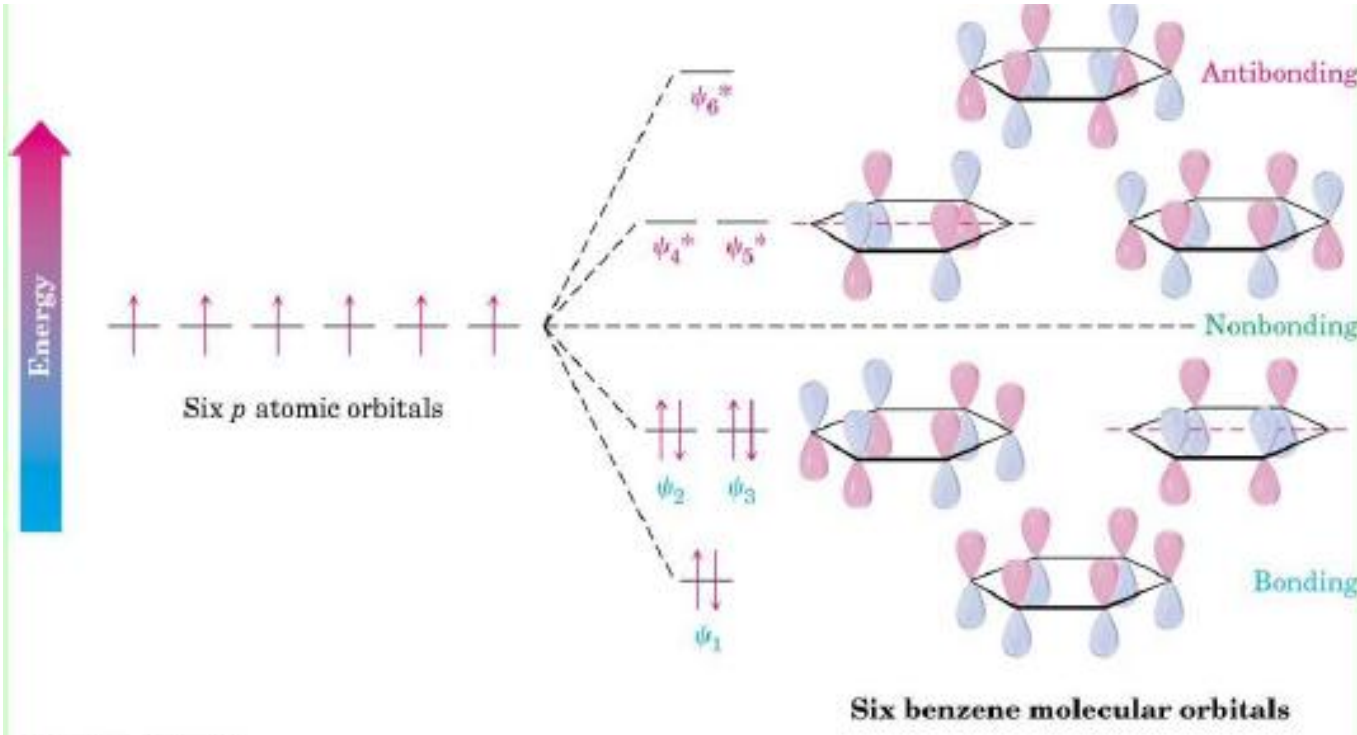
(1) 键长完全平均化, 六个 C—C 键等长(0.140nm), 比正常C—C 单键(0.154nm)短, 比正常C=C双键(0.134nm)长, 但也不是单键和双键的平均值(0.144nm)。



分子轨道理论解释

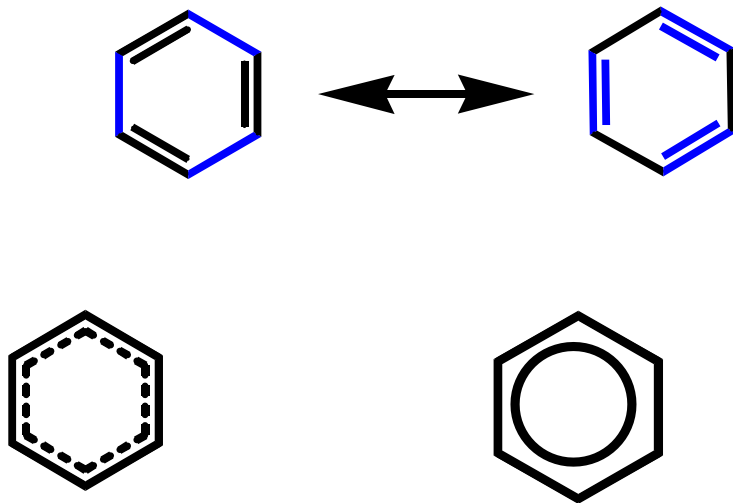


成键轨道处于全满状态，使苯具有特殊的稳定性。





共振论解释



- 平面型分子
- C—C完全相等

体系能量降低，其氢化热($208.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)比环己烯氢化热的三倍低得多 ($3 \times 119.3 - 208.5 = 149.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，这 $149.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 即为苯的共轭能。



休克尔规则和非苯芳香体系 pg 74

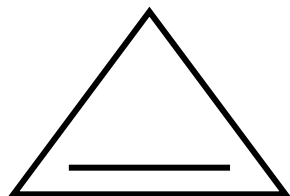
1. 休克尔(Hückel)规则

判别环状化合物是否有芳香性的规则

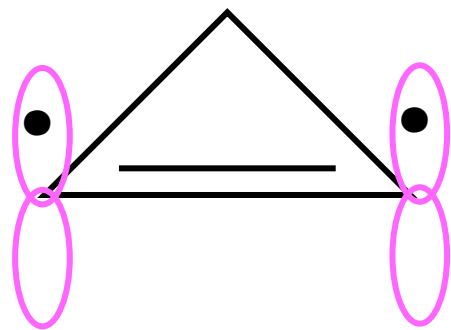
环状的、平面的、闭合共轭体系

含有 $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) 个 π 电子时具有芳香性。

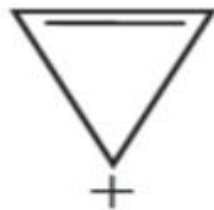
共轭体系：凡能发生电子离域而形成大 π 键的结构体系称为共轭体系。



环丙烯

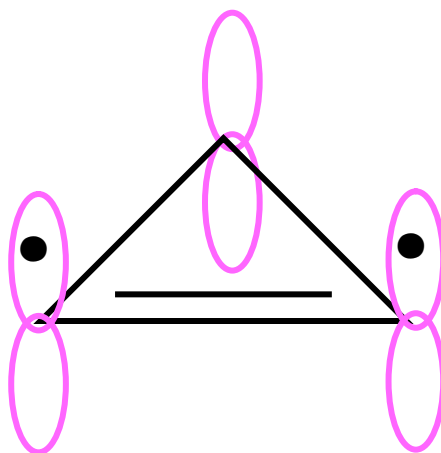


无共轭体系，无芳香性

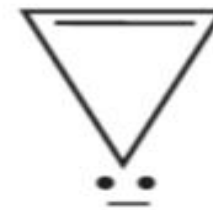


cyclopropenyl
cation

环丙烯正离子

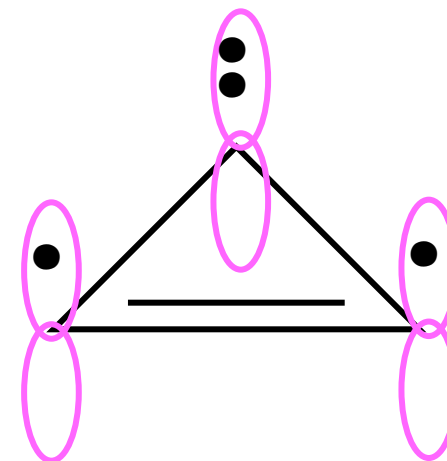


P- π 共轭, $n=0$
有芳香性

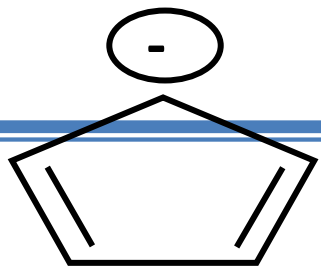


cyclopropenyl
anion

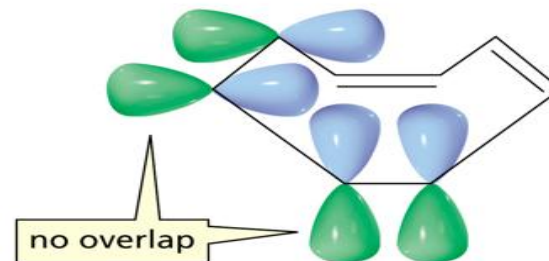
环丙烯负离子



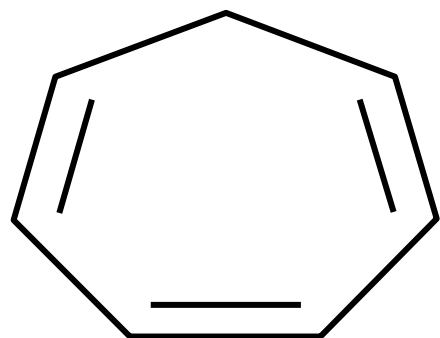
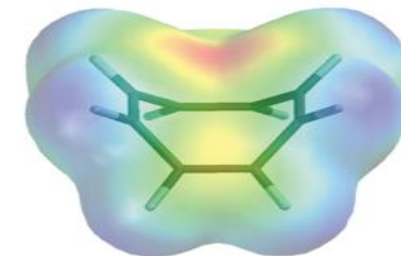
P- π 共轭, $n=0.5$
无芳香性



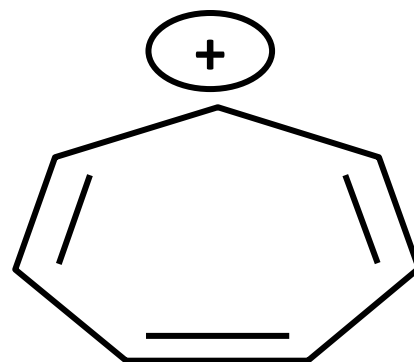
环戊二烯负离子



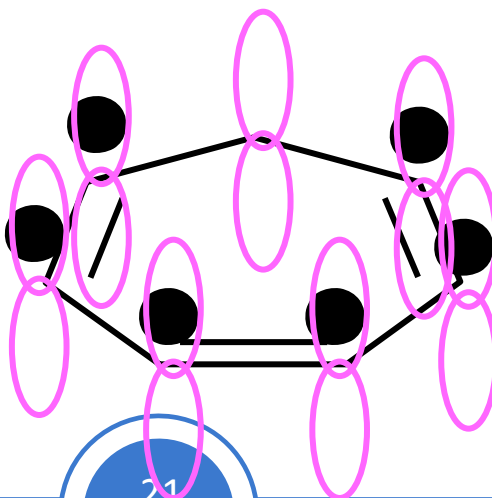
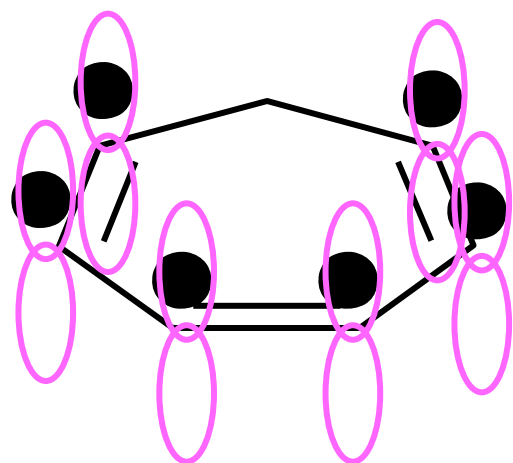
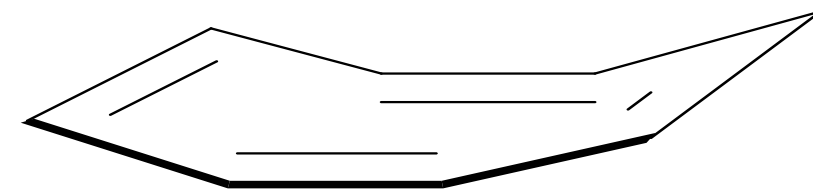
cyclooctatetraene



环庚三烯



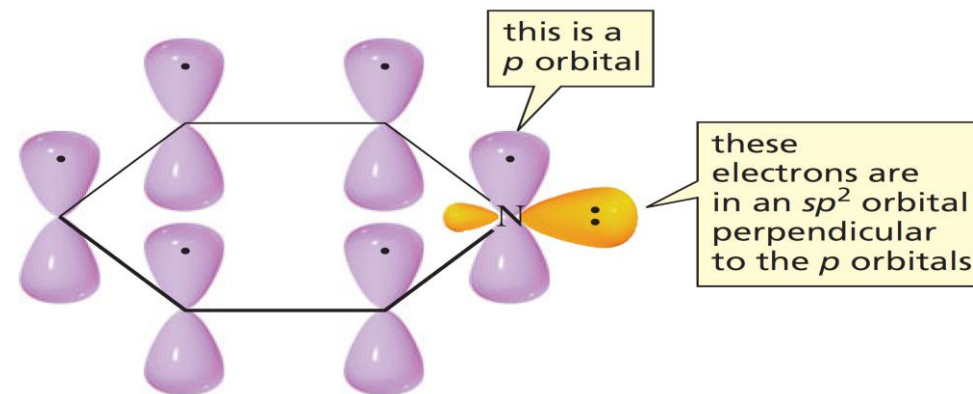
环庚三烯基正离子



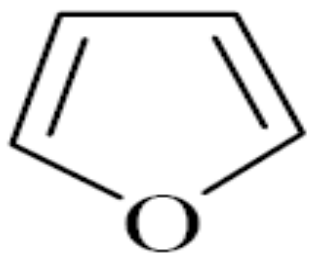
不同平面



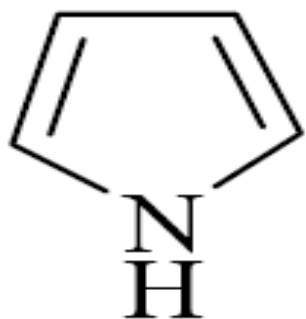
杂环化合物



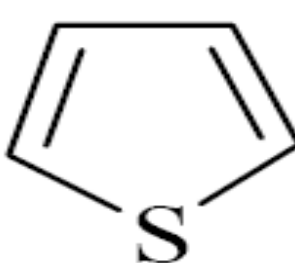
orbital structure of pyridine



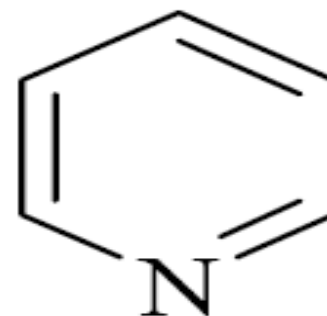
呋喃



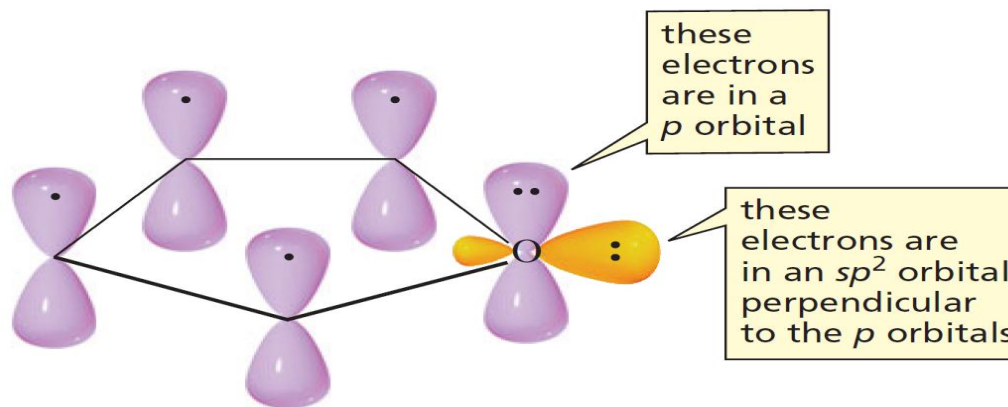
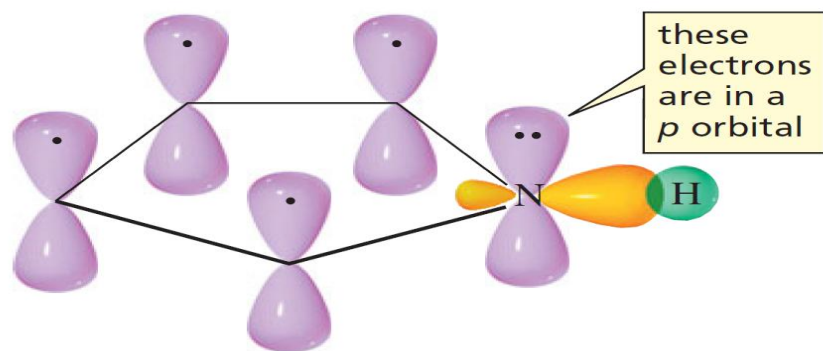
吡咯



噻吩

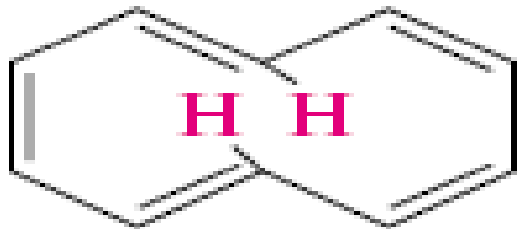
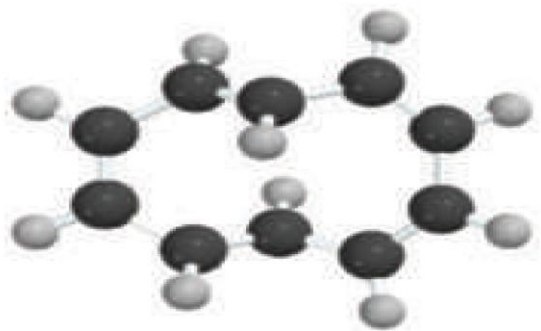


吡啶



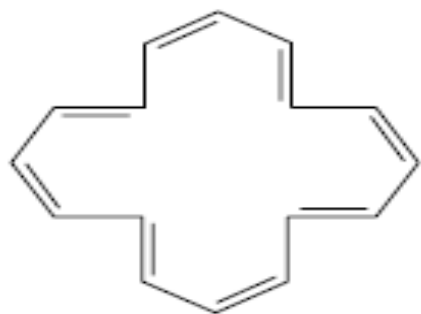


轮烯



[10]轮烯

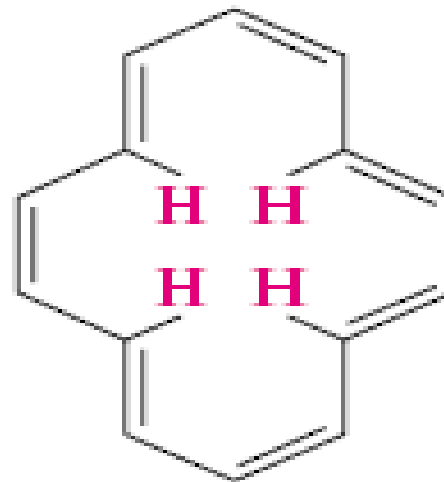
无同一平面



[16]轮烯

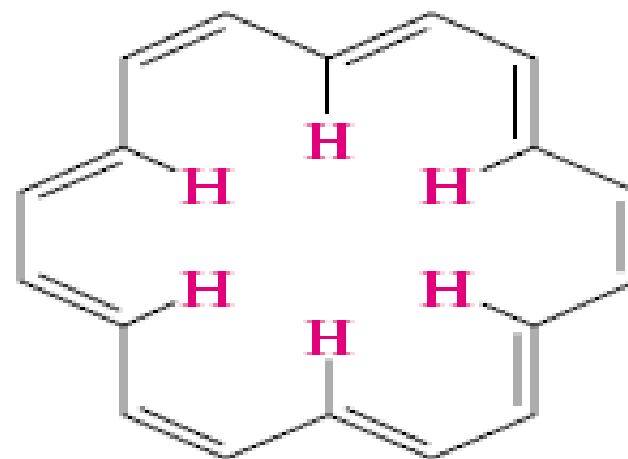
无芳香性

注意共平面的问题

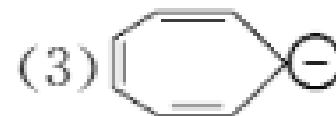
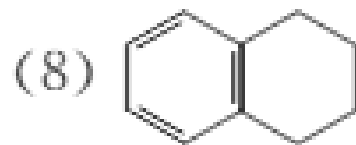
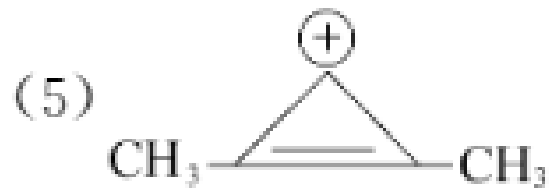
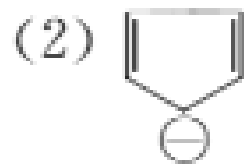
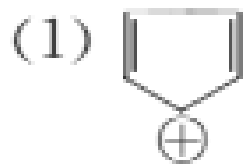


[14]轮烯

低温下, -60°C

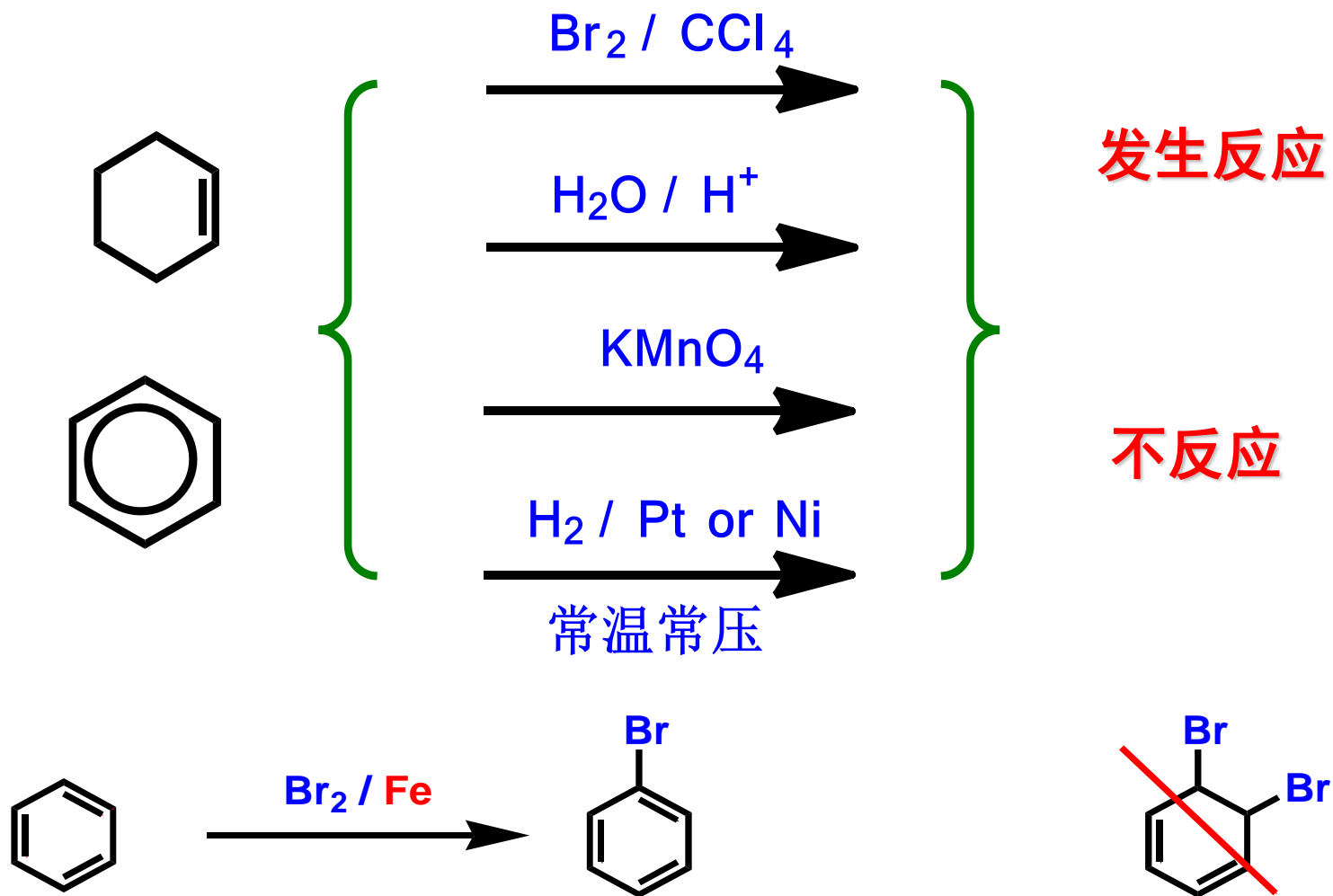


[18]轮烯





单环芳烃的化学性质



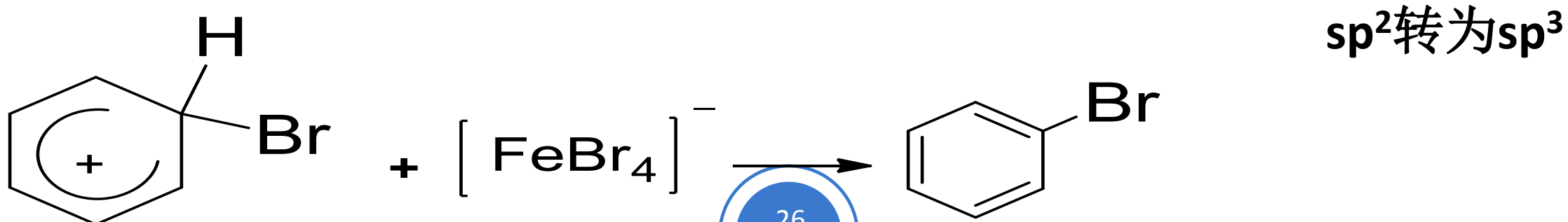
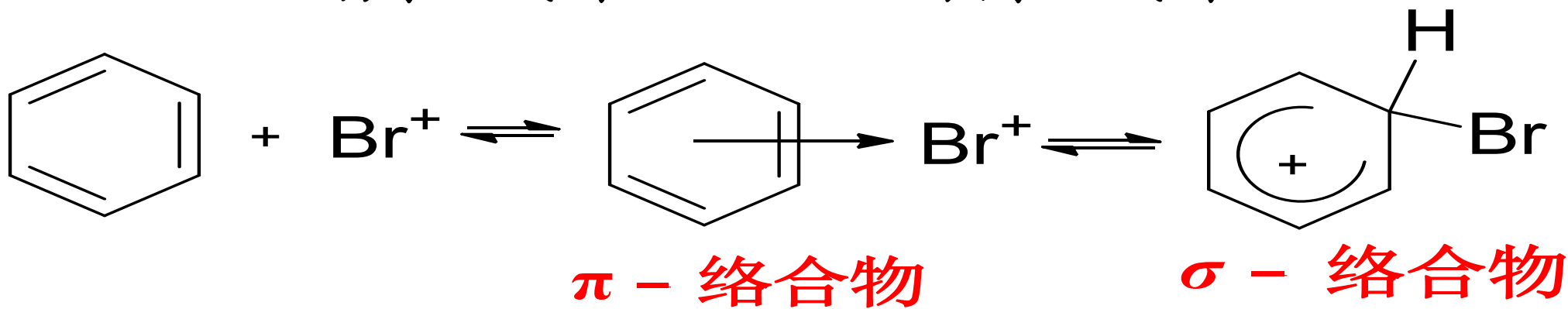
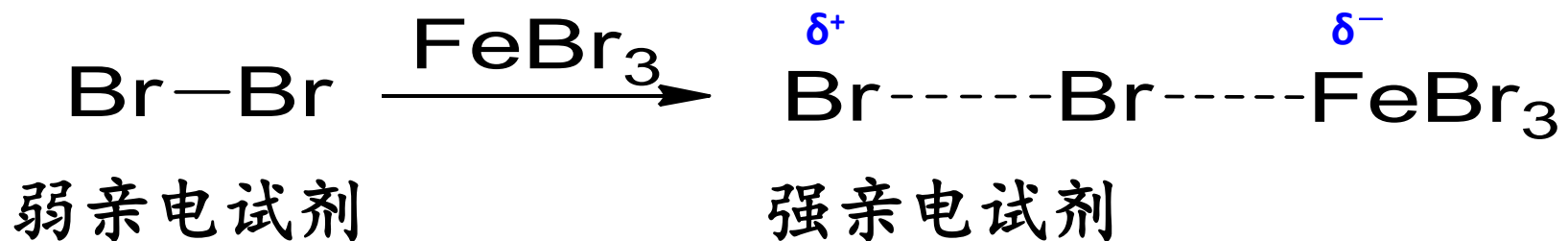
与亲电试剂发生取代反应，而不发生加成反应

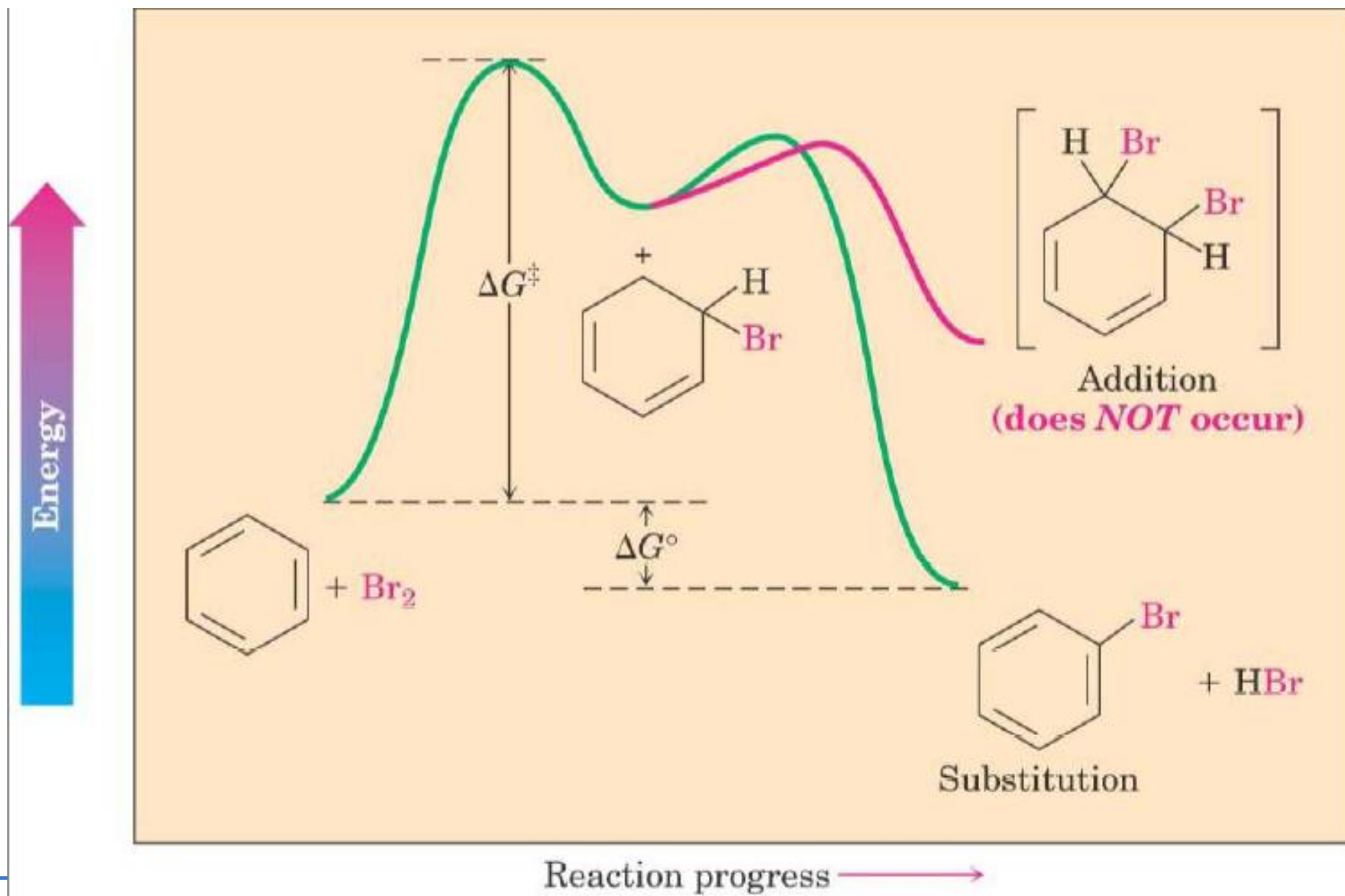


苯环上的亲电取代 pg 63, 66



反应机理







◆ 卤代反应

催化剂：Fe、FeCl₃、FeBr₃等



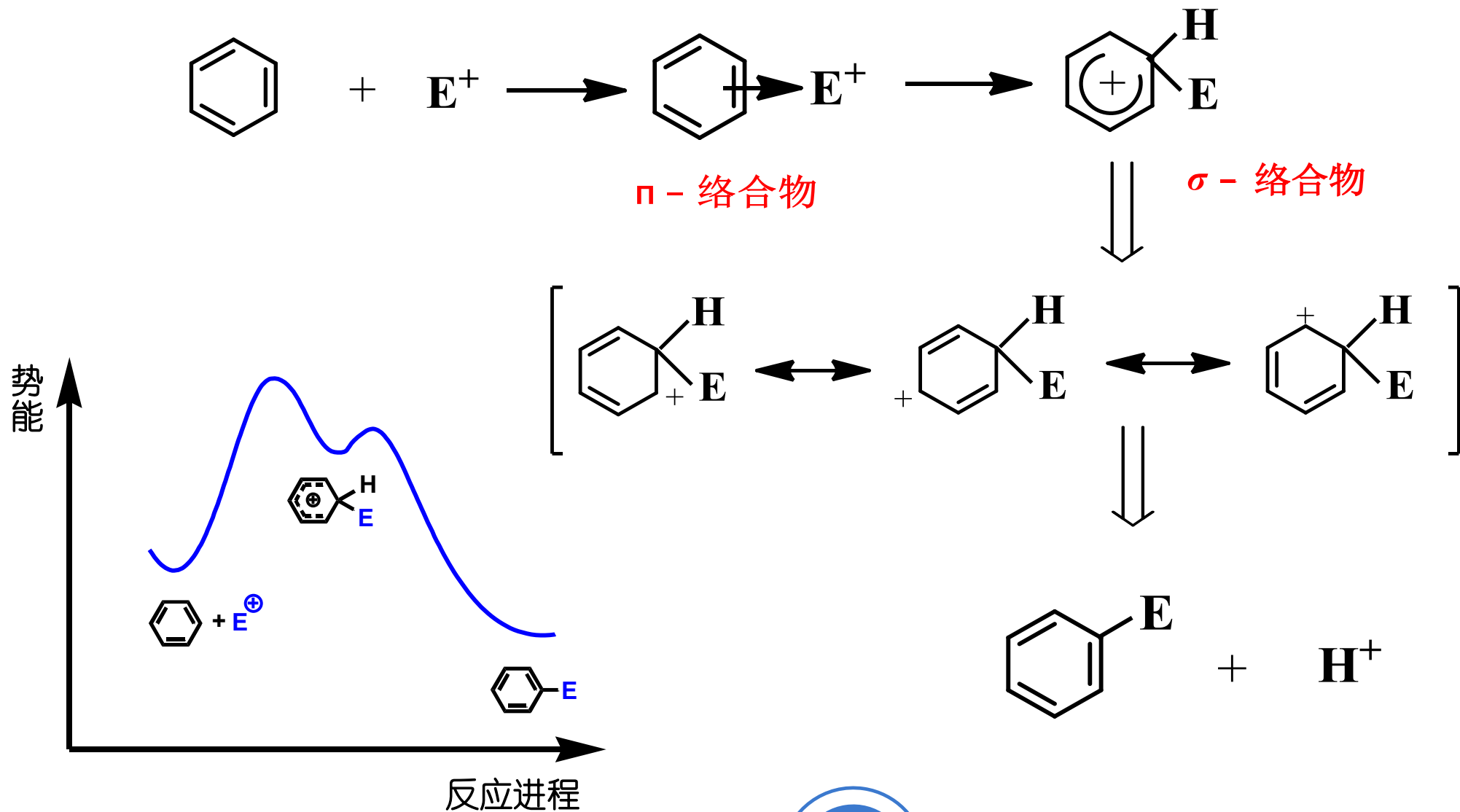
X₂ 反应活性： F₂ > Cl₂ > Br₂ > I₂

F₂ 反应激烈，常用间接法制备；I₂反应活性低，常用氧化法

是芳环引入卤素（Cl、Br）的主要方法之一，
Ar—X是合成其它类型的化合物的重要中间体。

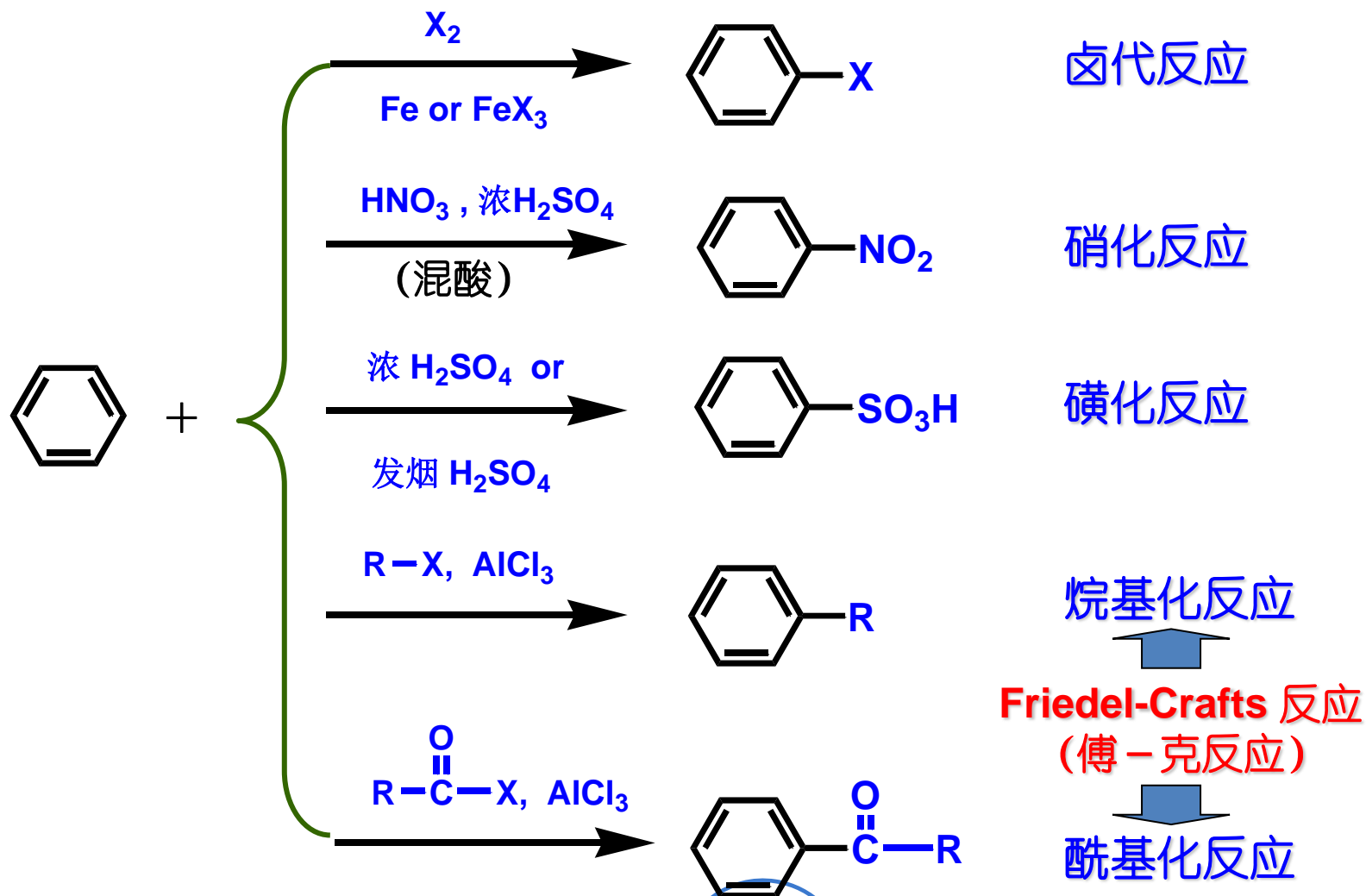


亲电取代通式—加成消除机理 pg 65-66



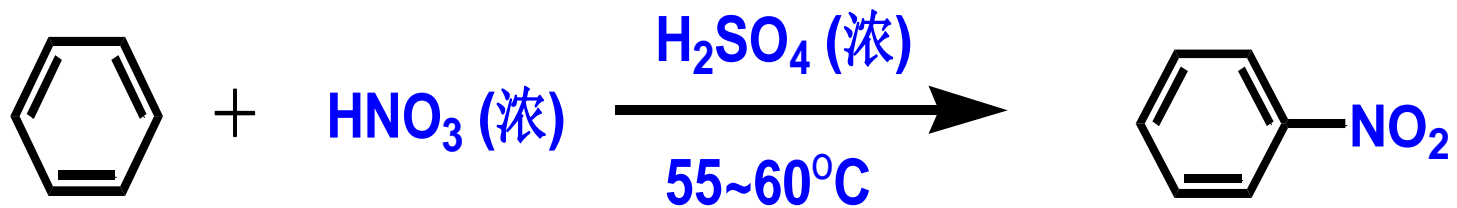


■ 常见的几类苯环上的亲电取代反应

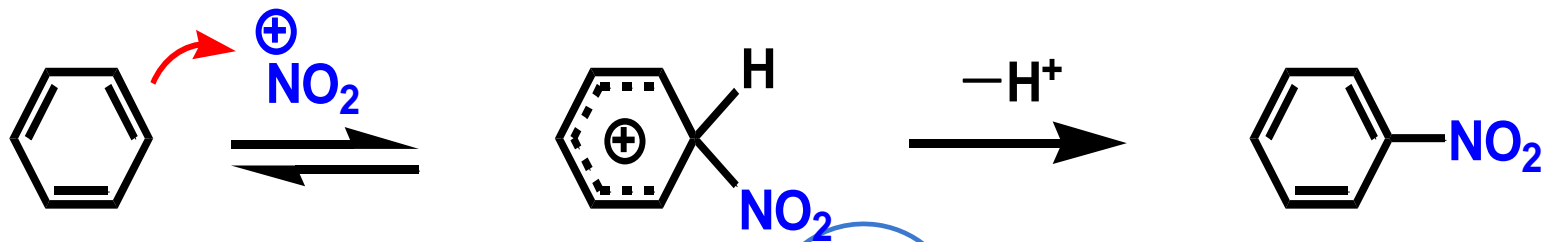
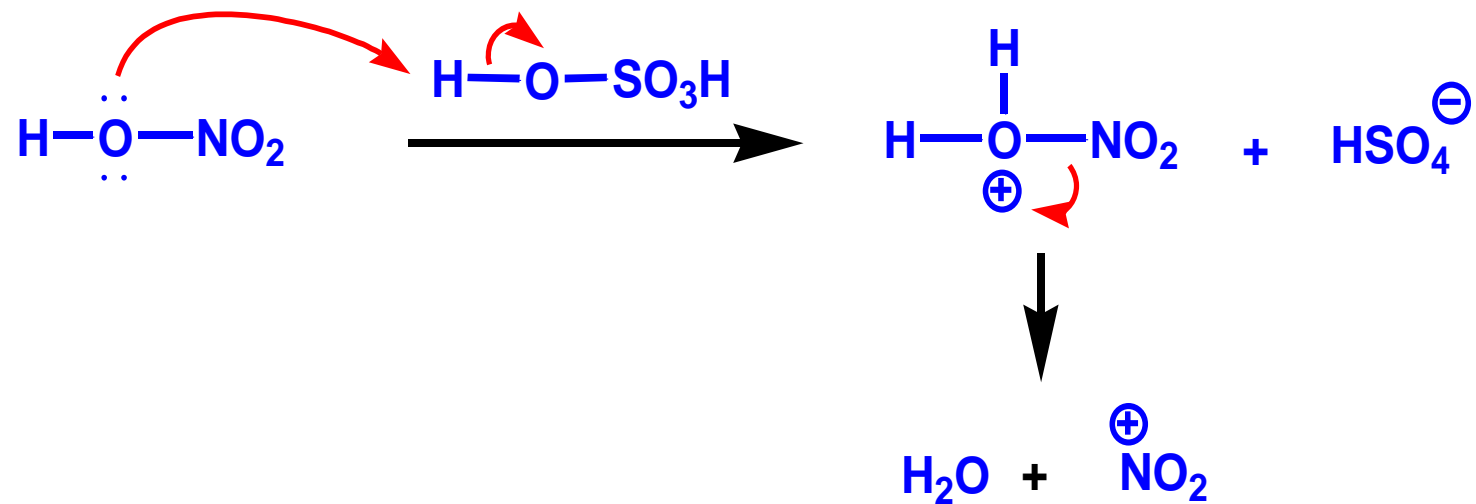




(2) 硝化反应

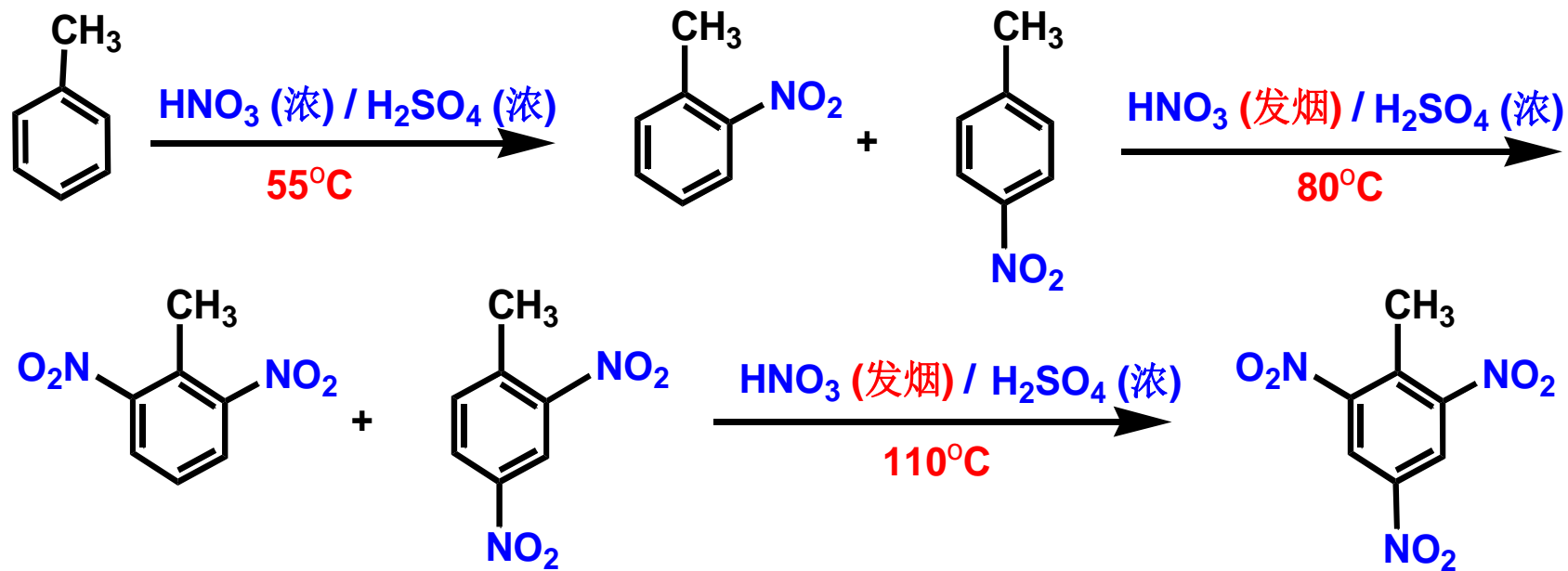


反应机理

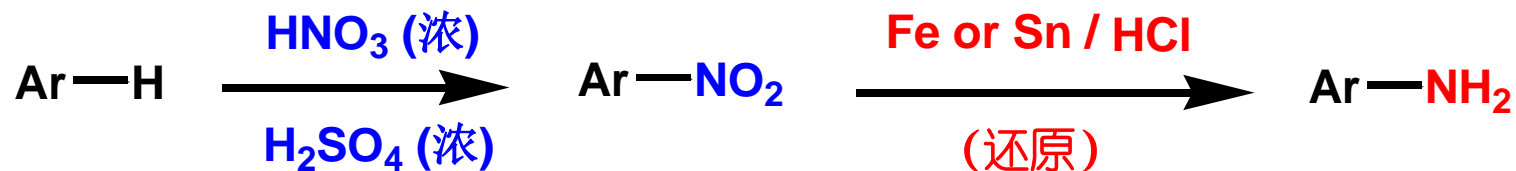




- 制备硝基苯类化合物（炸药）



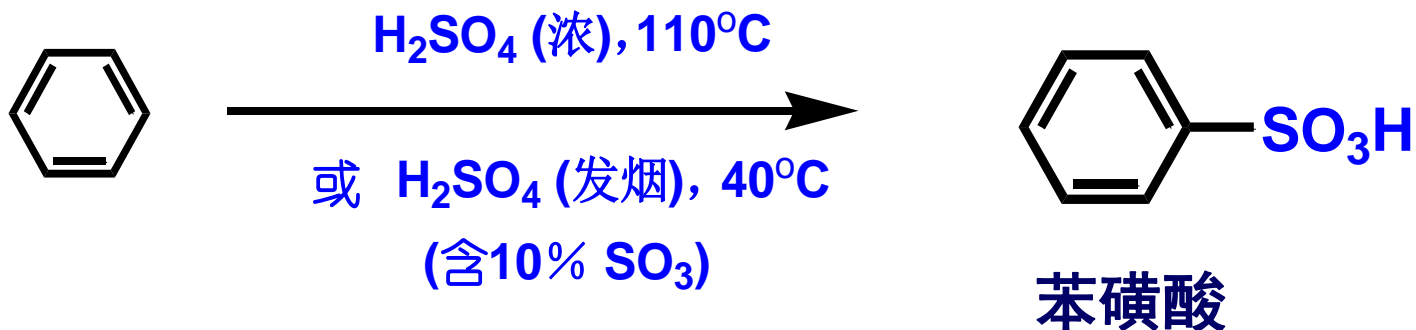
- 转变为苯胺衍生物



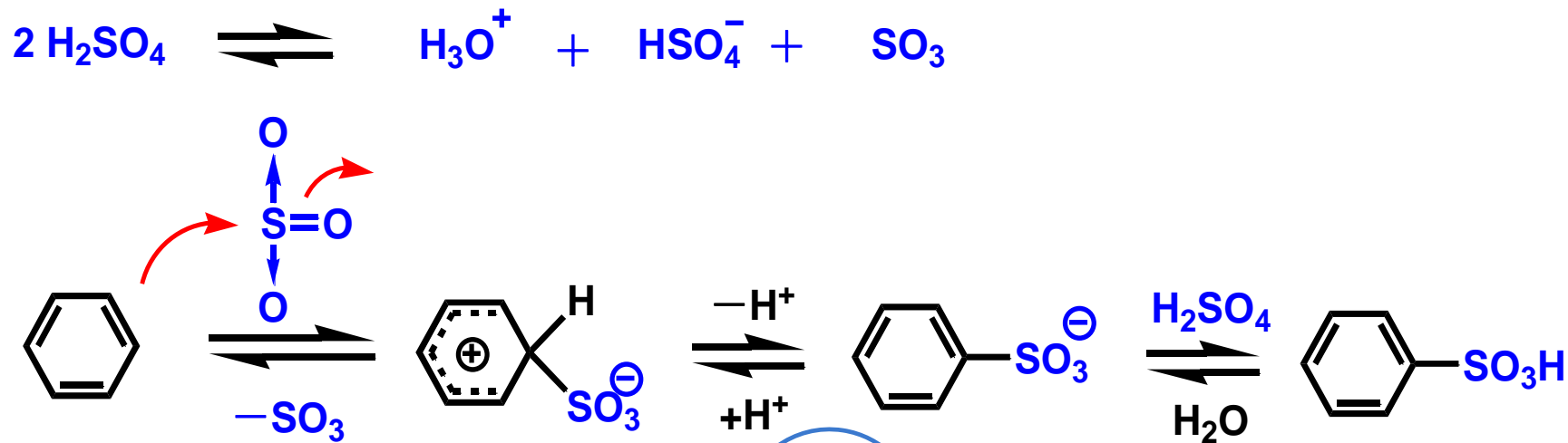
苯胺类化合物的
主要制备方法



(3) 磺化反应



■ 苯环的磺化机理 (逆向为去磺酸基机理)





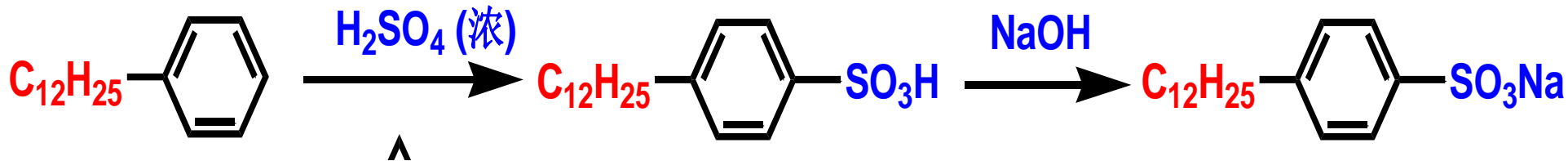
磺化反应的特点及应用

a.可逆反应，除水利于向正向进行

b.水解可以除去-SO₃H

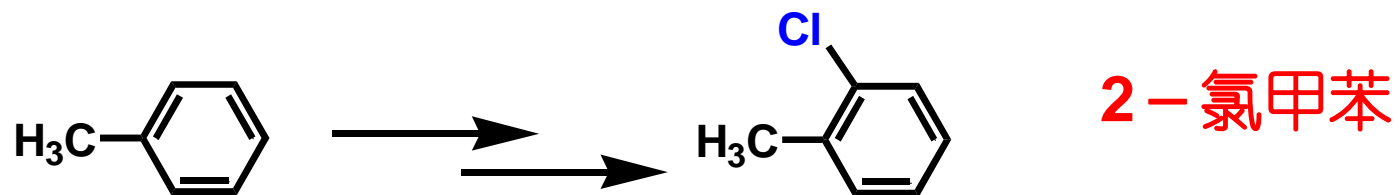
应用：（洗涤剂，染料，药物）

合成中阻位；合成苯磺酸衍生物

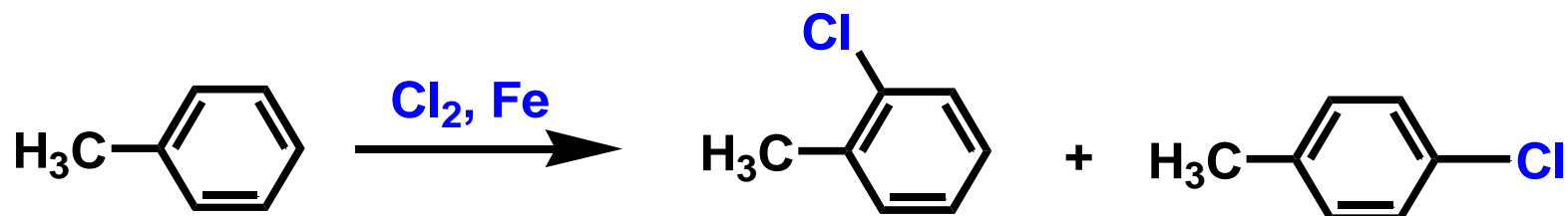




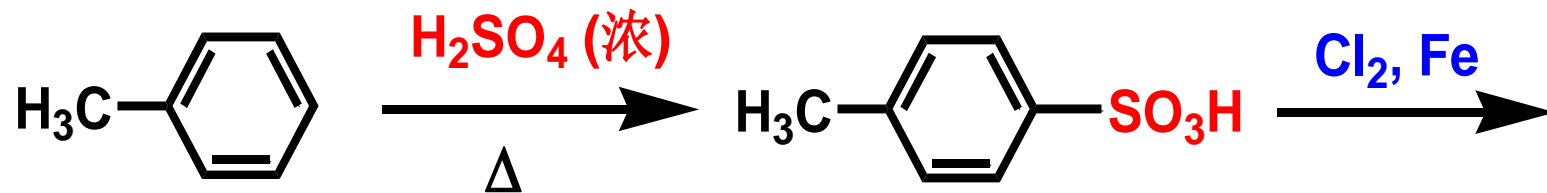
■ 磺化反应可逆性在合成上的应用



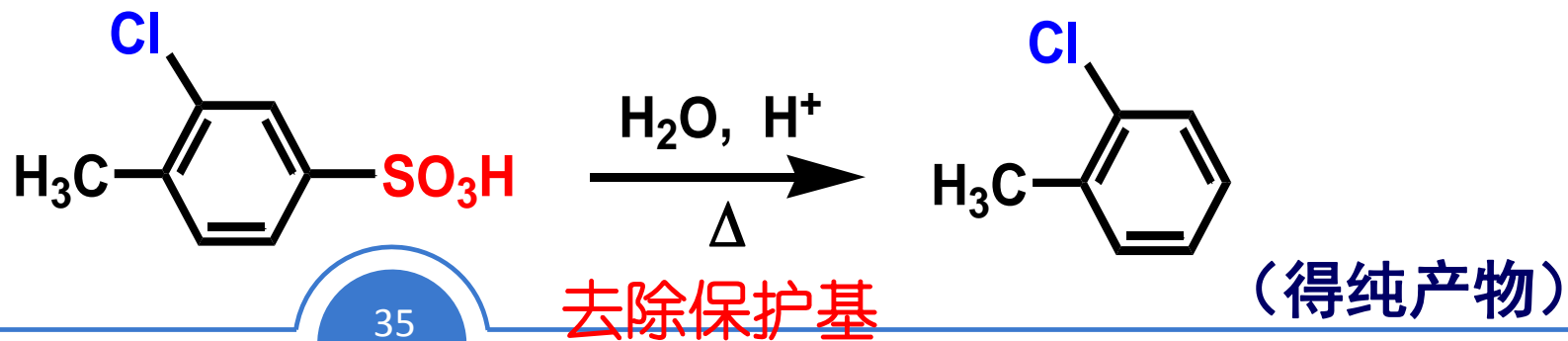
• 直接氯代



• 用磺化法保护



保护对位

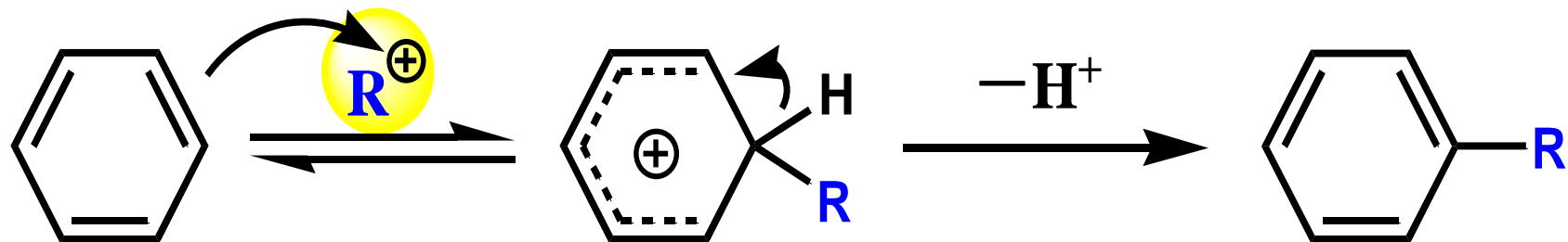
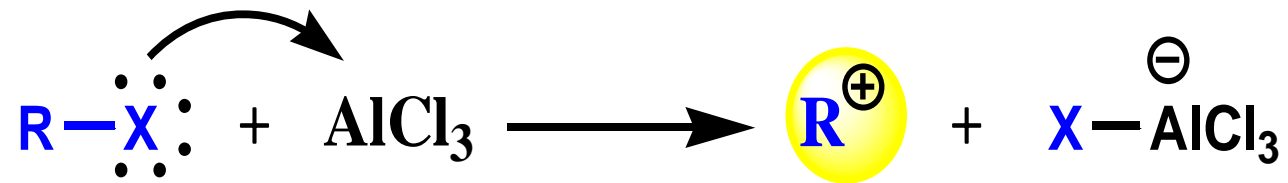




(4) 烷基化反应 (F-C烷基化)



反应机理

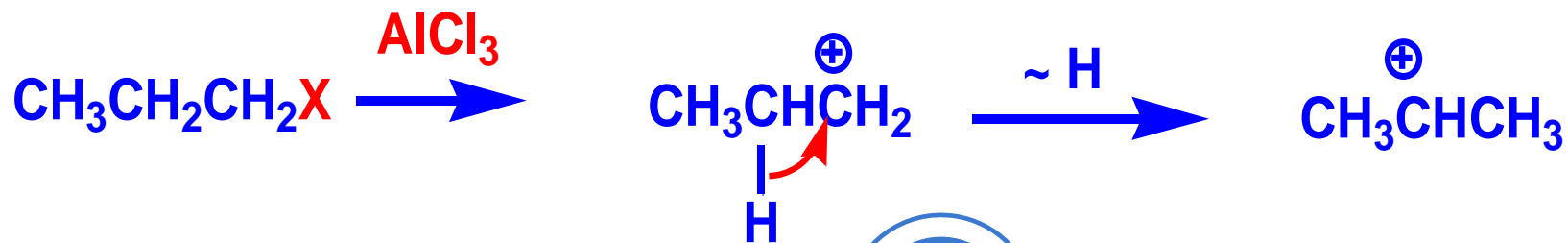
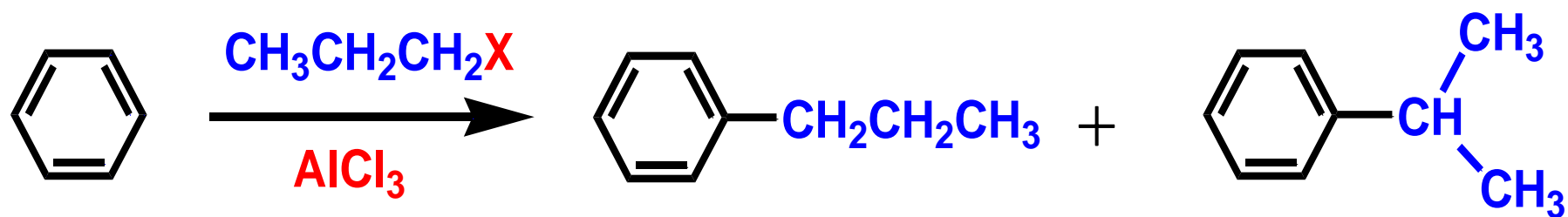




其它催化剂:

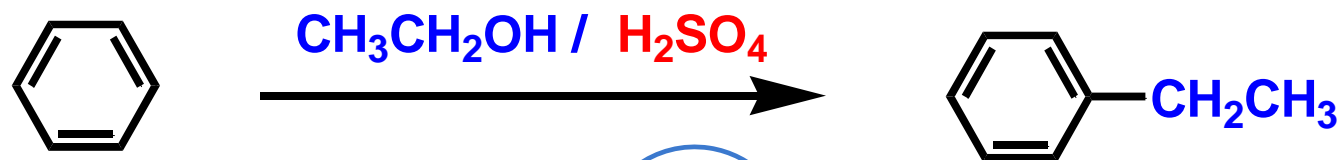
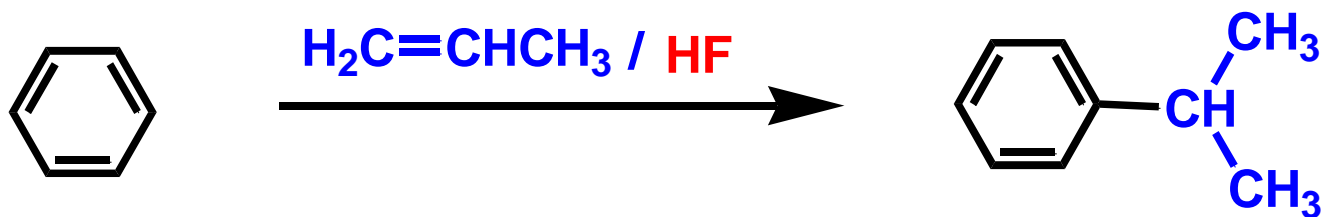
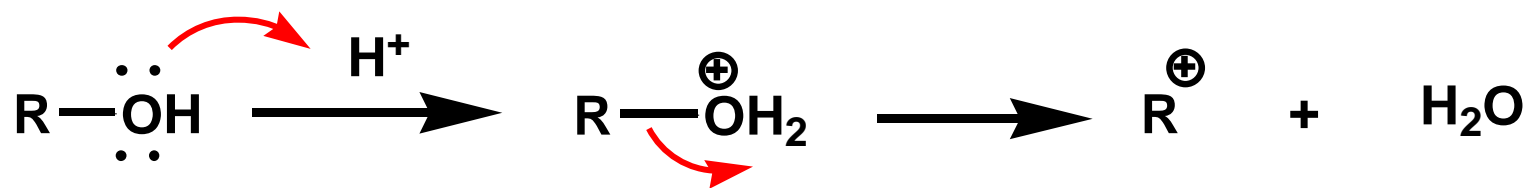
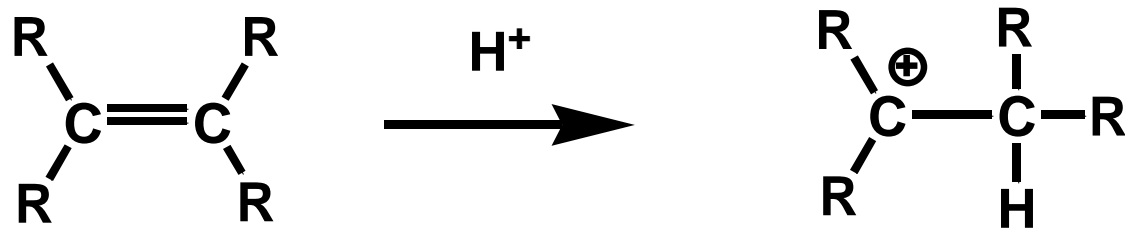
SnCl_4 , FeCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 , BF_3 等

经历碳正离子中间体证据





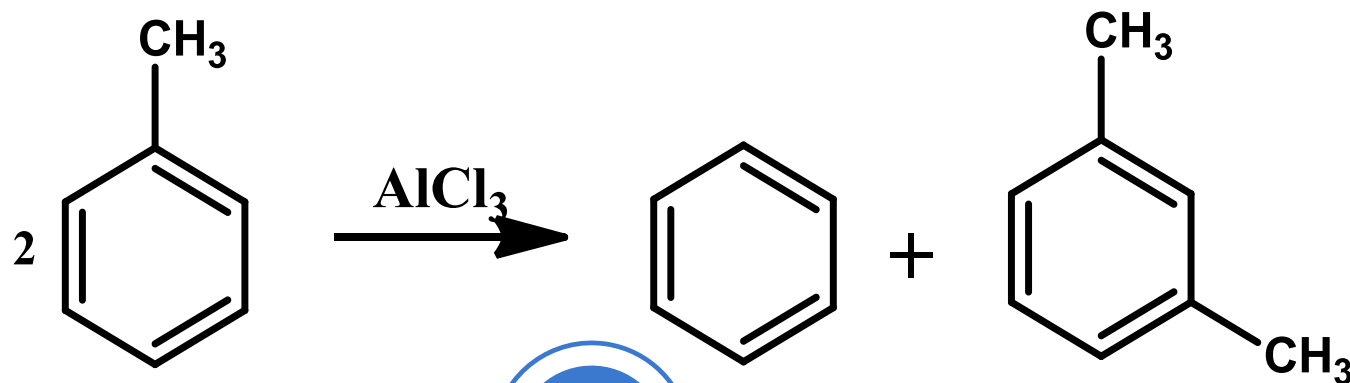
正碳离子的产生途径





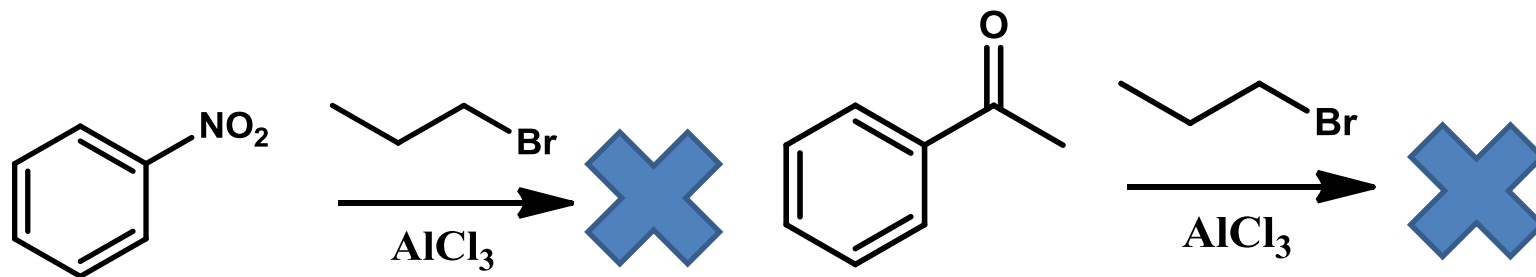
F-C烷基化反应的特点

- a. **可逆**反应（苯需过量， AlCl_3 需过量）；
- b. 烷基正碳离子可以**重排**；不能用F-C烷基化反应合成直链烷基取代苯（多于三个碳原子）。
- c. 易发生**多烷基化**，反应不易停留在一取代,在强催化剂条件下可以发生歧化反应.





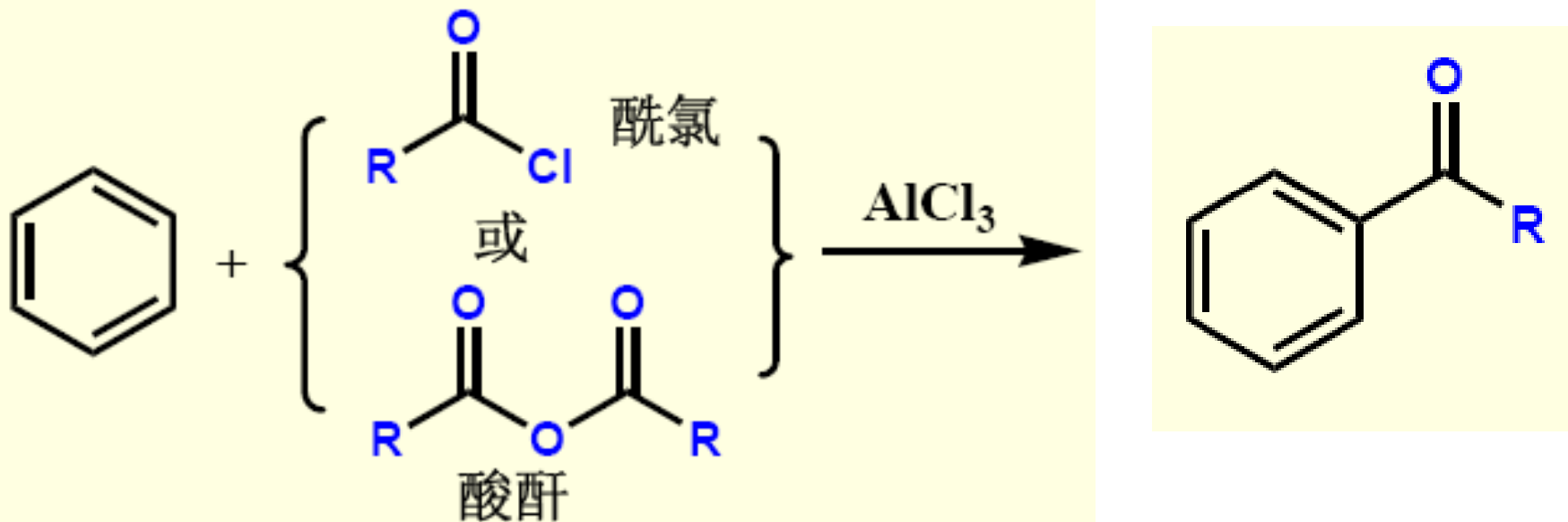
d. 如果苯环上有**比卤素更强的吸电子基团**，不能发生F-C反应.



e. 氯乙烯、氯苯等惰性卤代烃不能用做F-C烷基化试剂。



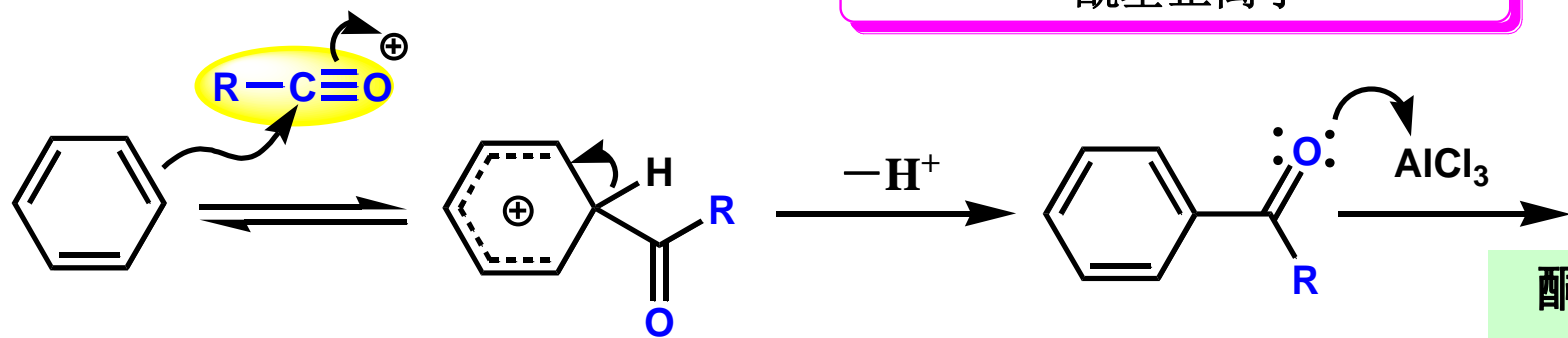
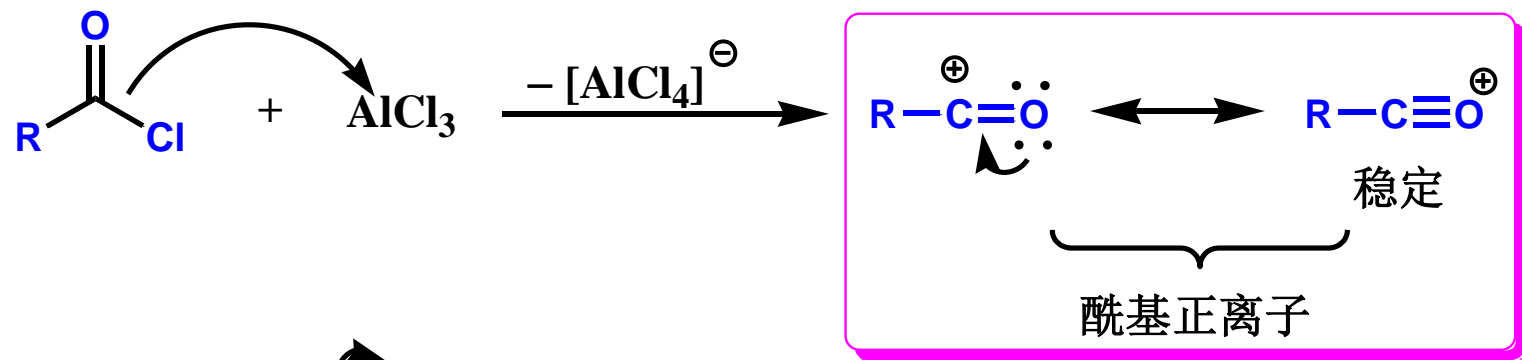
(5) 酰基化反应 (F-C酰基化)



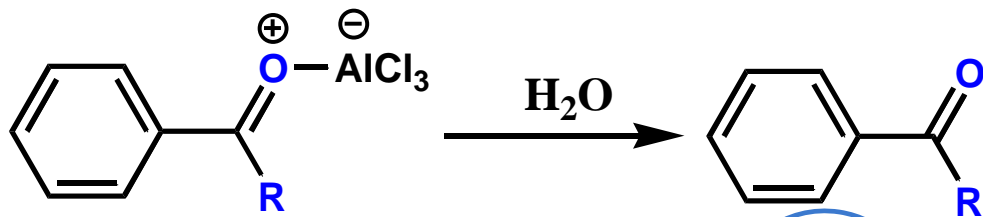


反应机理

酰氯为酰基化试剂

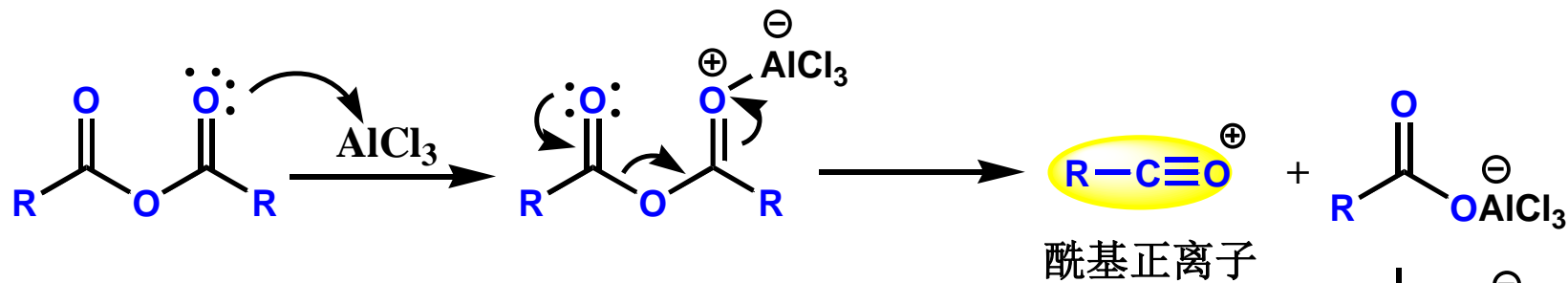


酮与 AlCl_3 络合, 消耗
1eqv. AlCl_3

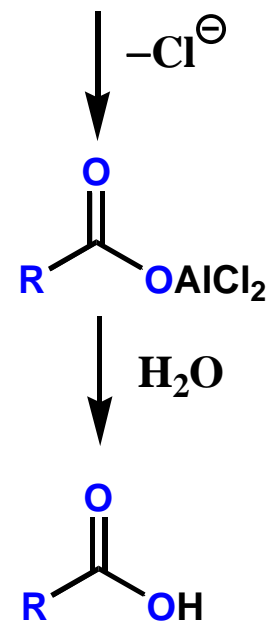
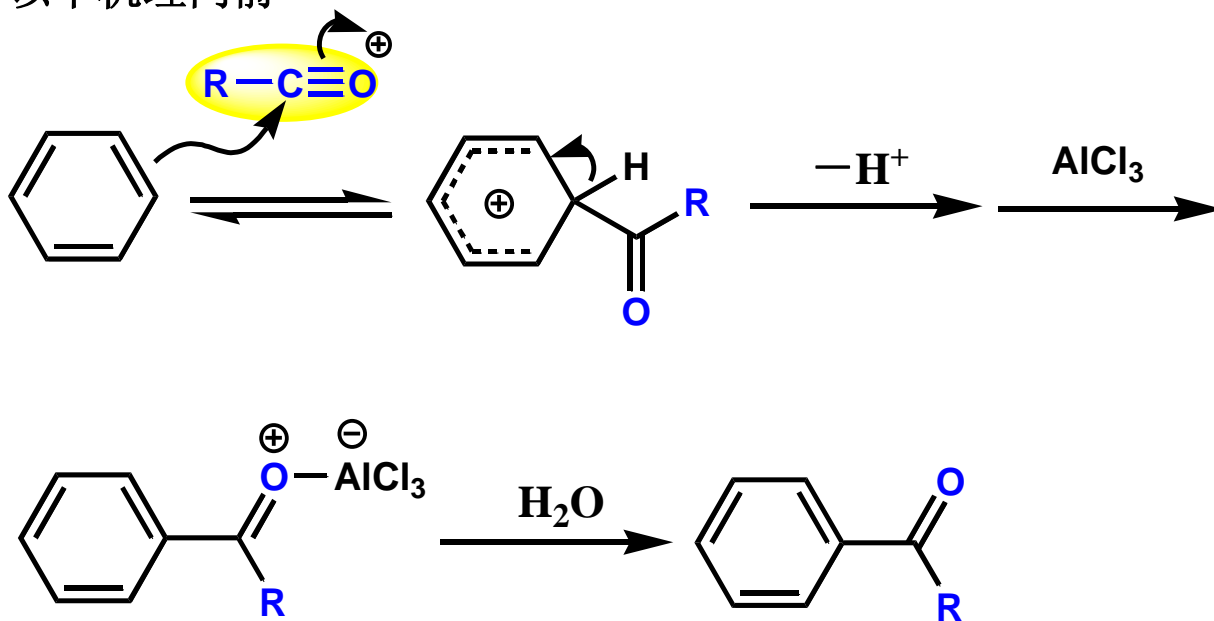




酸酐为酰化试剂



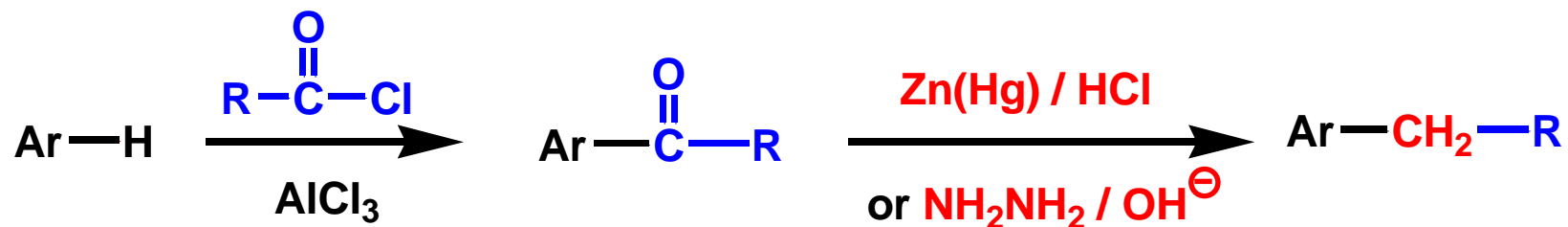
以下机理同前





付氏酰基化反应的特点及应用：

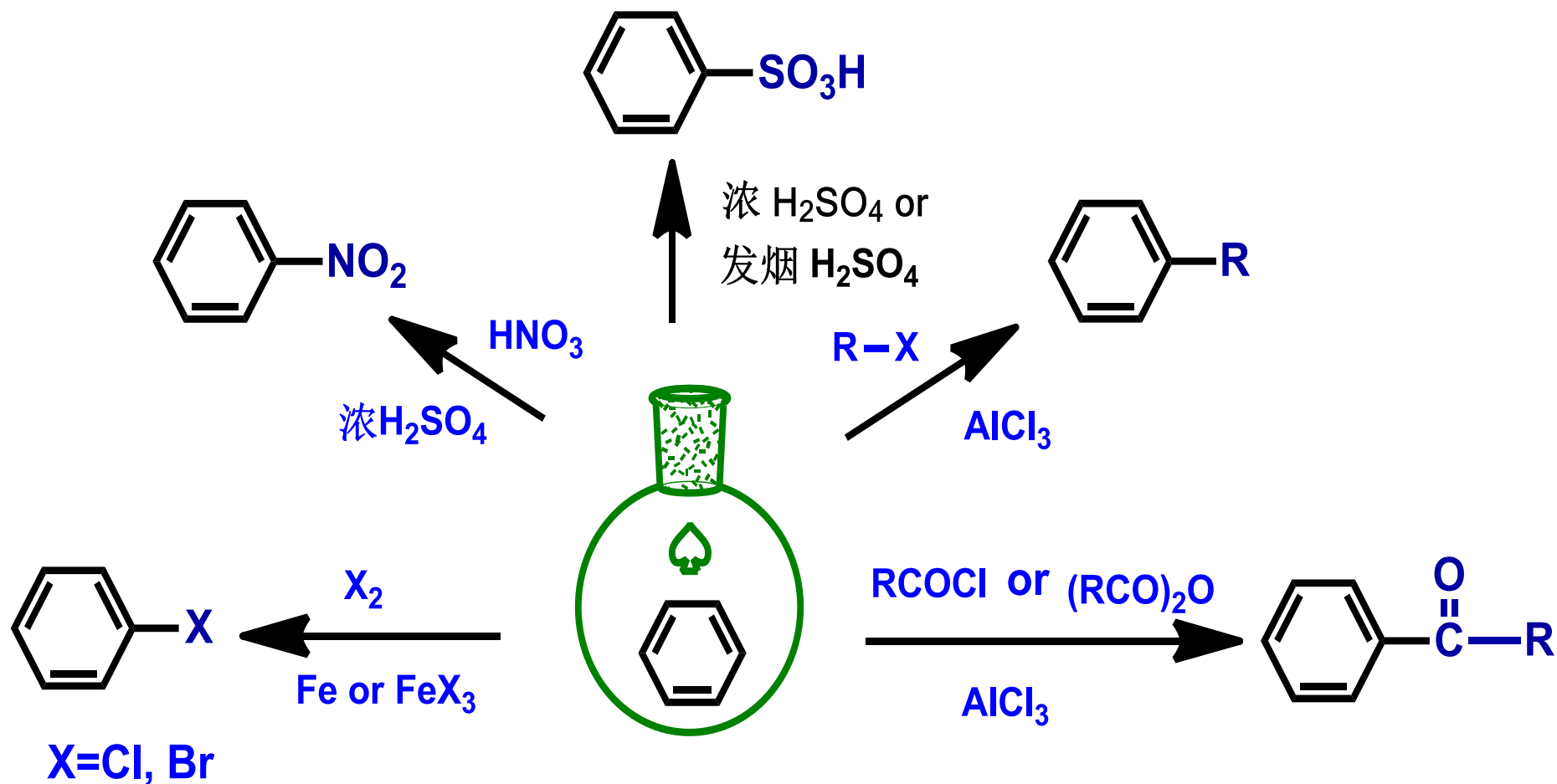
- a. 可用于合成芳酮；且无多取代问题.
- b. 如果苯环上含有比X更强的吸电子基团，则反应不进行.
- c. 芳酮经还原可成烷基；无异构化问题.



- d. 如果苯环上含有-OH，-NH₂等基团，可与催化剂络合，不反应，需先采用基团保护.

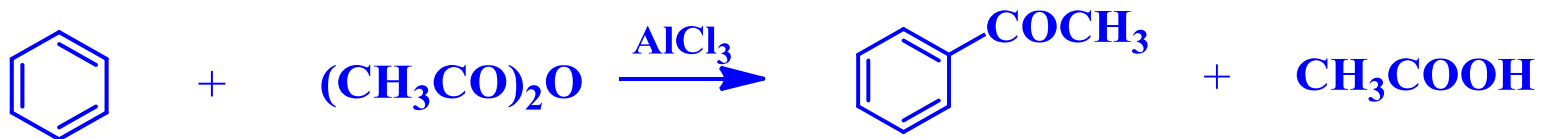
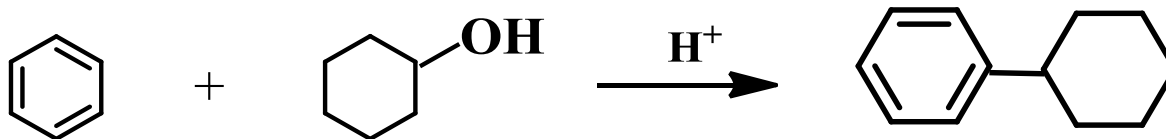
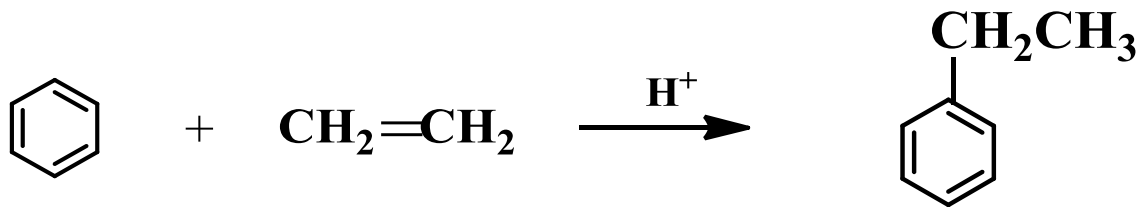


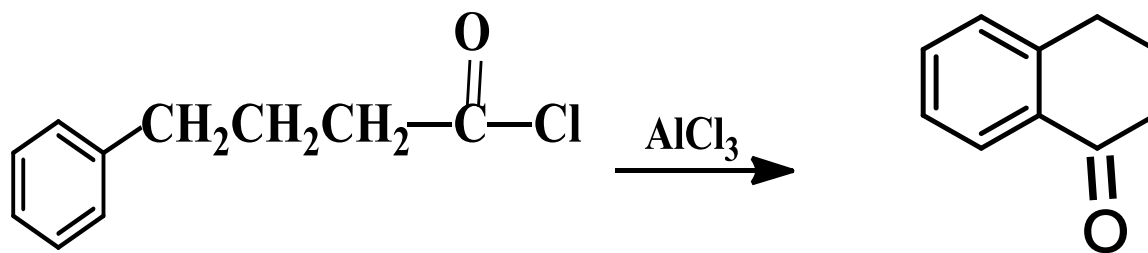
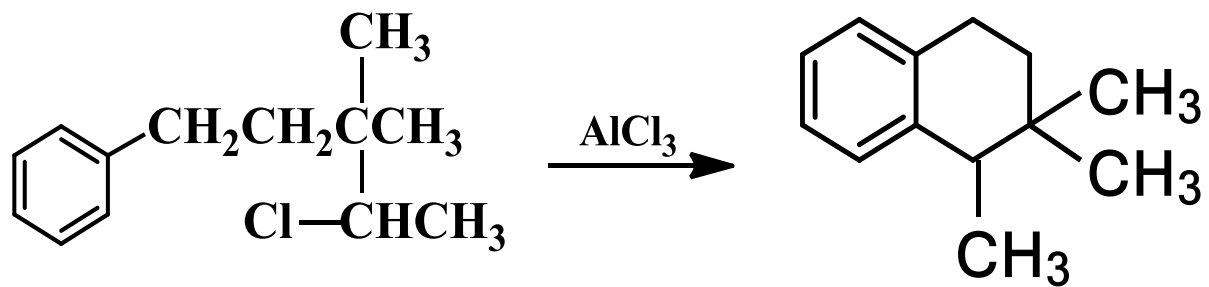
苯环上的亲电取代反应小结



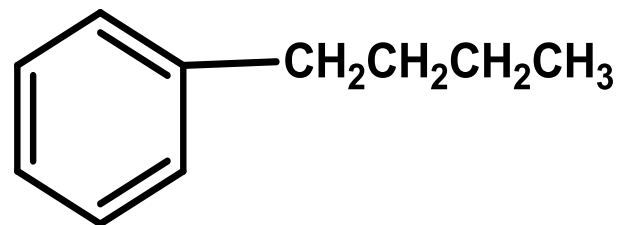


思考题





合成





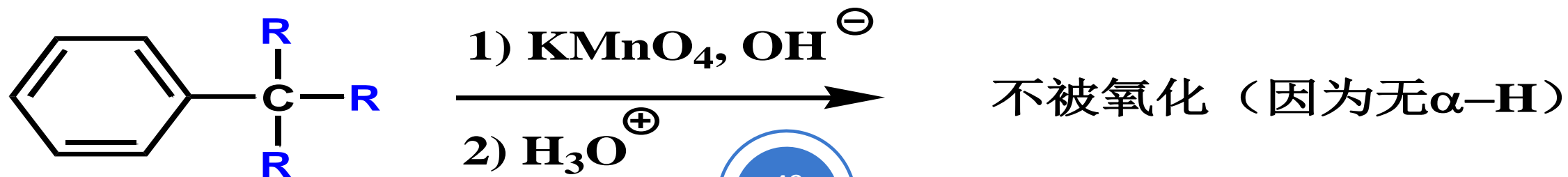
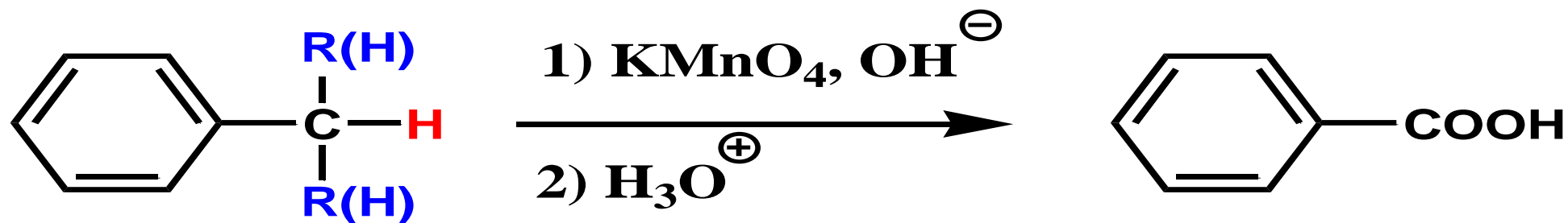
苯及其衍生物的其它反应 (P. 64)

1. 氧化反应

侧链 α -氢的氧化反应

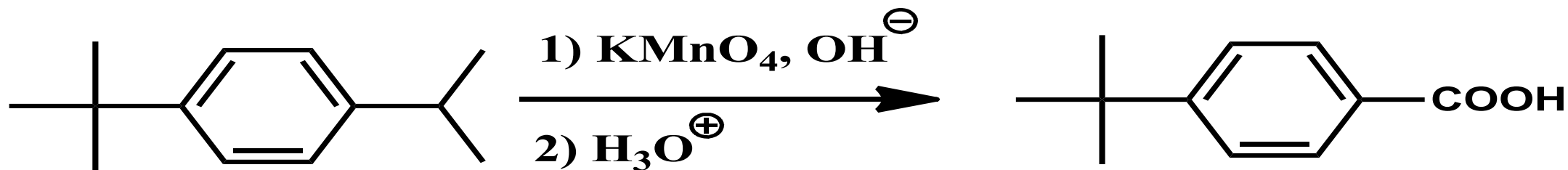
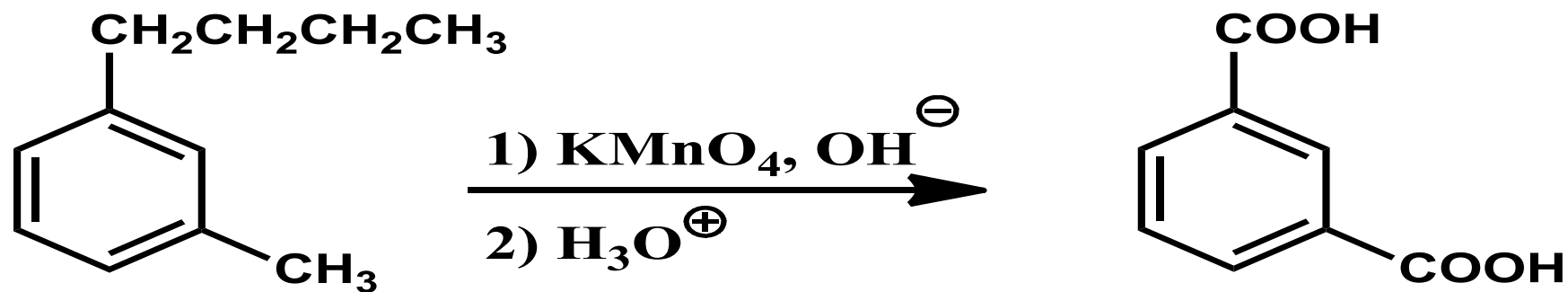
条件：侧链和苯环相连的碳原子上连有氢原子

氧化剂： KMnO_4 , K_2CrO_7 , HNO_3



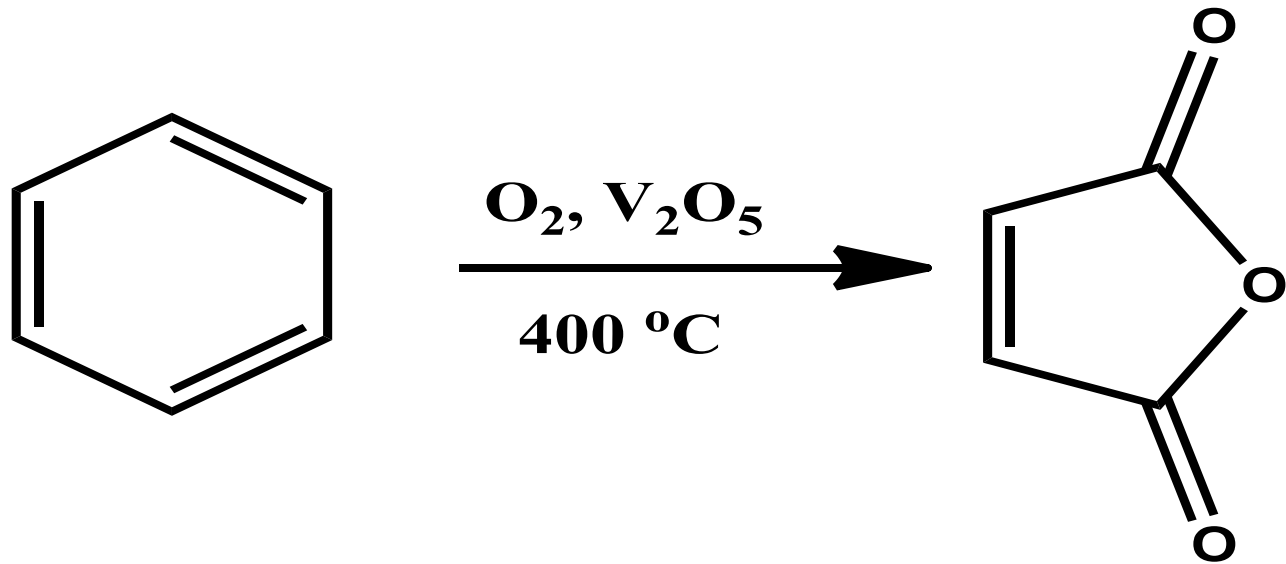


举例：



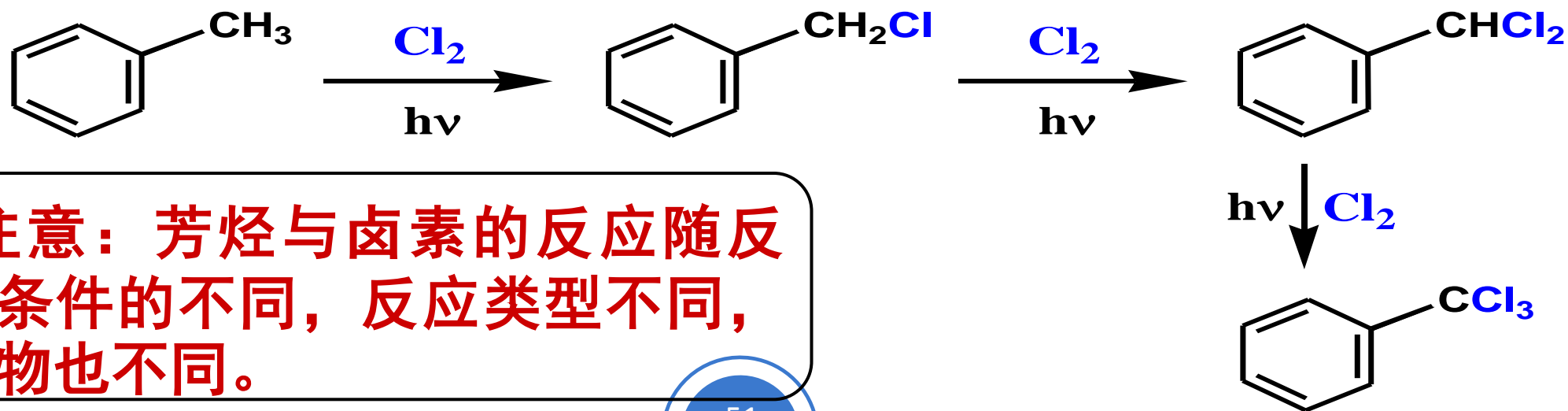
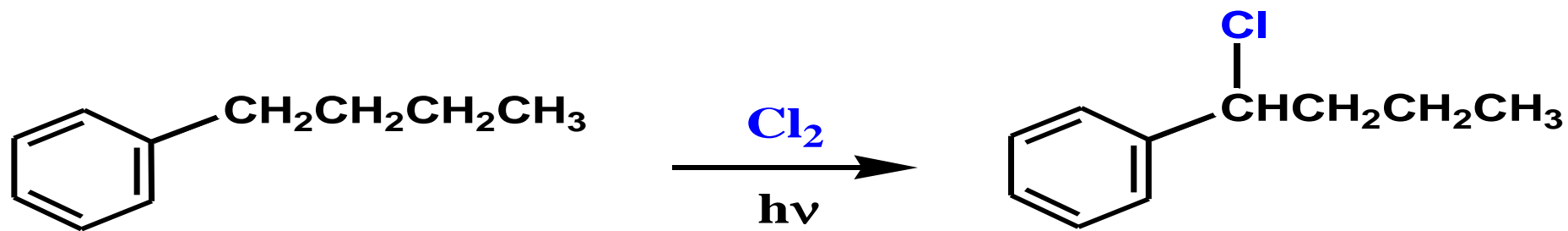
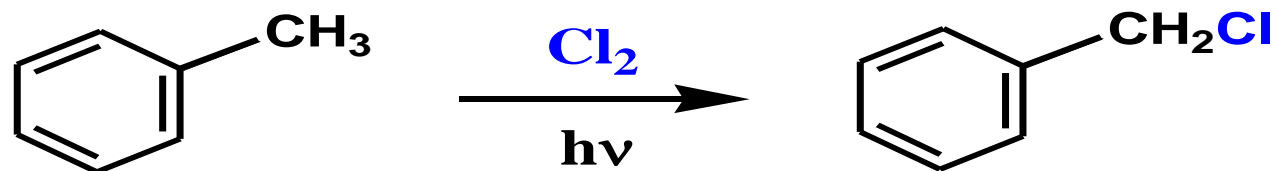


苯环氧化





2. 侧链 α -位氢的自由基取代 (类似烯烃 α -位氢的反应)

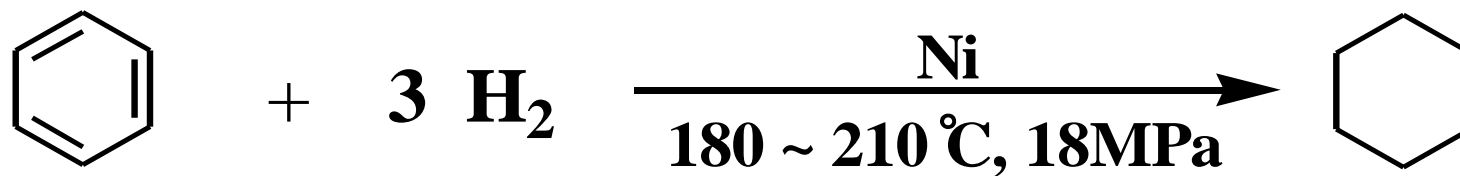


•注意：芳烃与卤素的反应随反应条件的不同，反应类型不同，产物也不同。

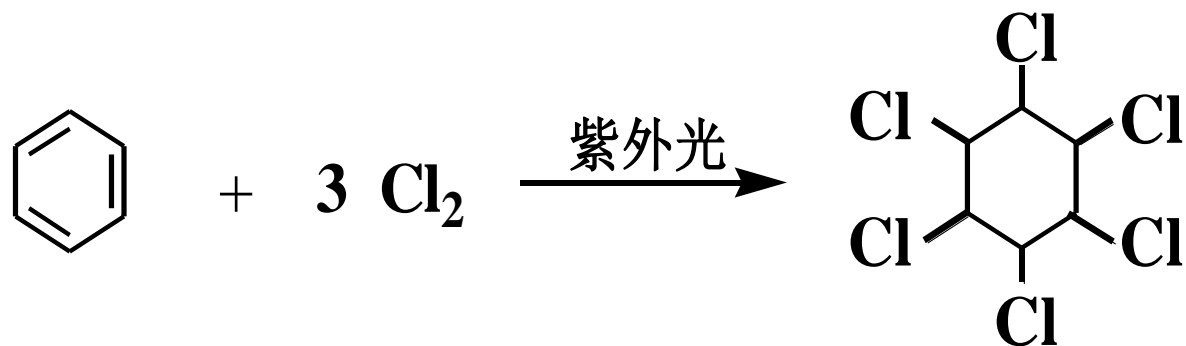


3. 加成反应 P65

1. 加氢反应



2. 加氯反应:

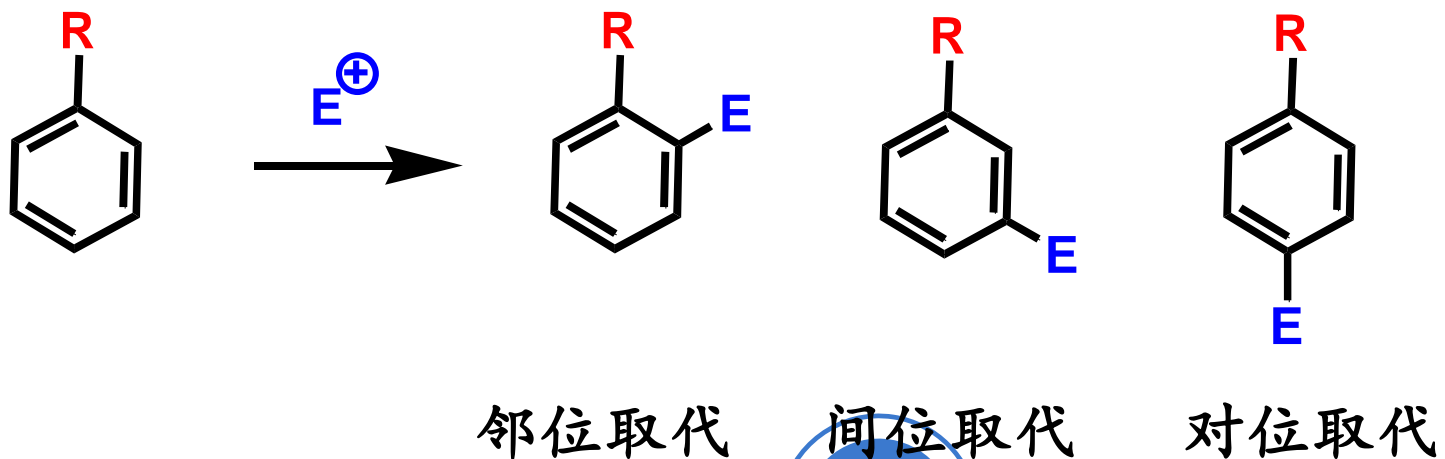
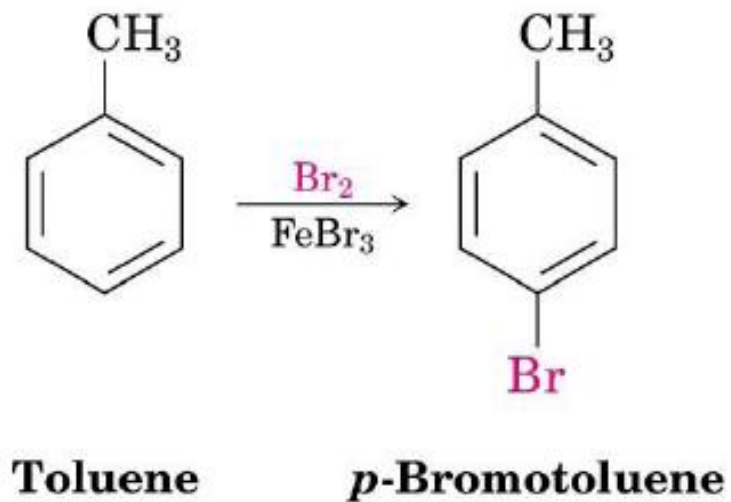
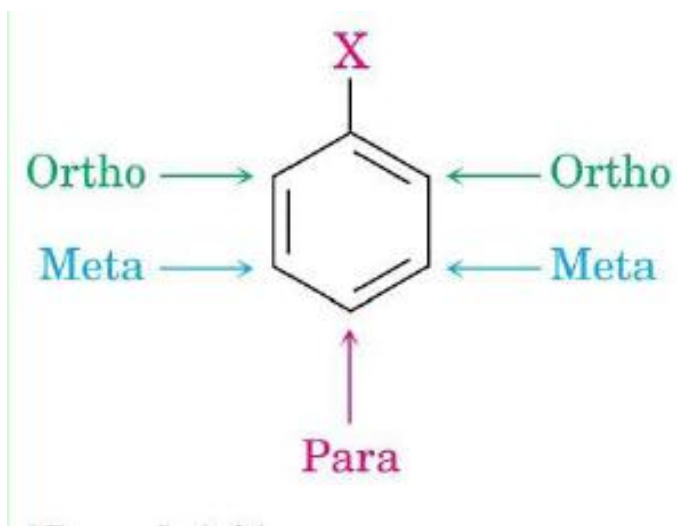


六氯化苯



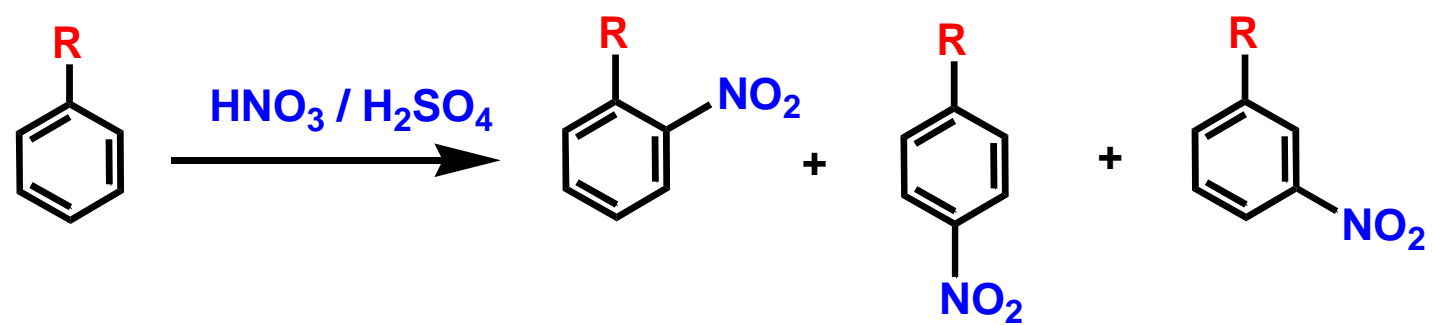
苯环上取代的定位规律 P67

取代苯环发生亲电取代的反应位点？





实验结果



R	反应温度	邻位取代	对位取代	间位取代	反应速度
H	55~60℃				1
CH ₃	30℃	58%	38%	4%	25
Cl	60~70℃	30%	70%	微量	0.03
NO ₂	95℃	6%	1%	93%	10 ⁻⁴

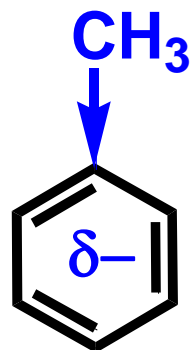
取代基对反应有两方面影响——反应活性和反应取向



取代基的分类

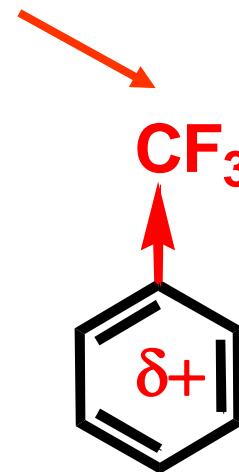
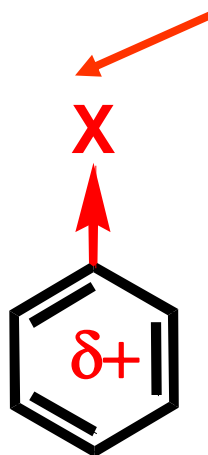
致活基团和致钝基团

致活基团



诱导给电子，亲电取代反应比苯快——使苯环活化

致钝基团



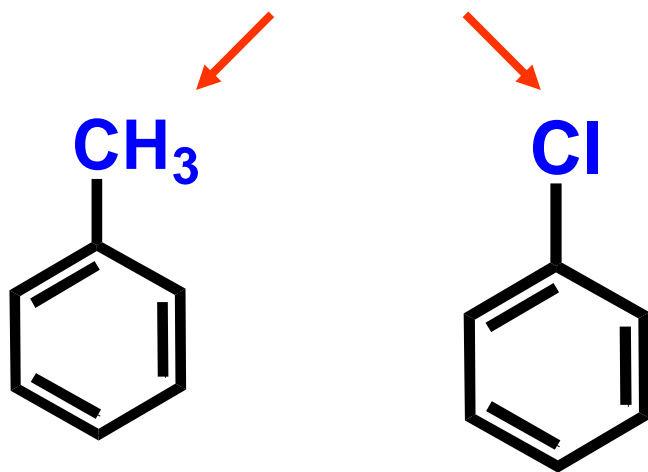
诱导吸电子，亲电取代反应比苯慢——使苯环钝化



邻对位定位基和间位定位基

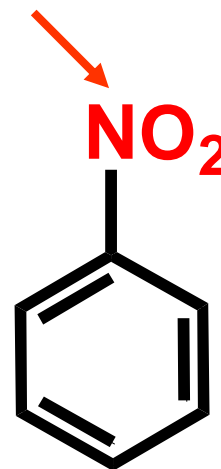
(考虑对反应取向的影响)

邻对位定位基



(邻对位产物为主)

间位定位基



(间位产物为主)



由此可见，当一取代苯 (C_6H_5Z) 通过亲电取代反应引入第二个取代基时，它所进入的位置，受第一个取代基Z的指令，由Z决定第二个取代基进入的位置。

Z—基团可分为两类：

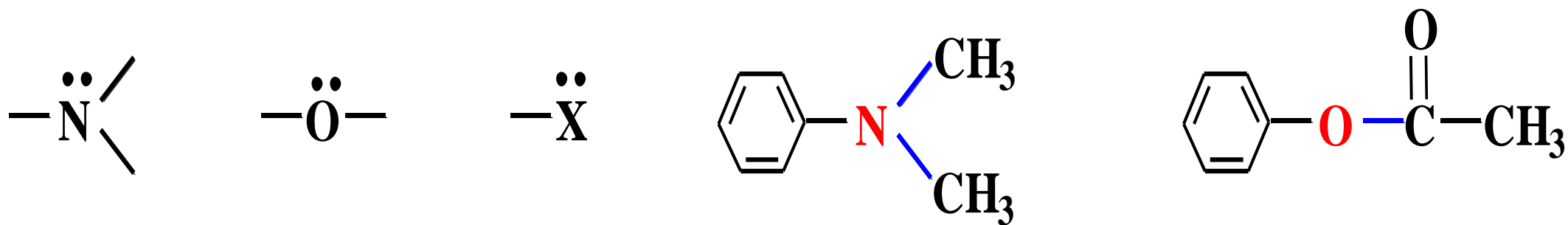
第一类定位基 (即邻对位定位基)

$-O^-$ 、 $-N(CH_3)_2 > -NH_2 > -OH > -OCH_3 > -NHCOCH_3$
 $> -OCOCH_3 > -CH_3 > -Cl > -Br > -I$ 、 $-C_6H_5$ --- 等。



这类定位基。其特点为：

a. 与苯环直接相连的原子一般都是饱和的。如：



b. 可使苯环上的取代反应比苯容易(活化)。(卤素除外)如：

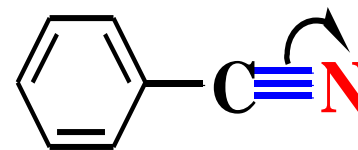
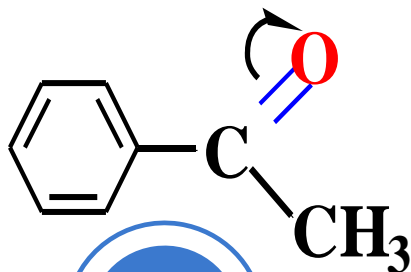
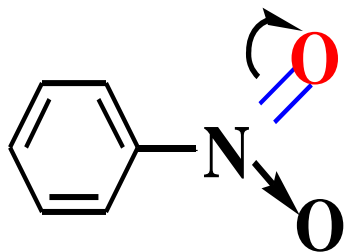


第二类定位基（即间位定位基）

$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 > -\text{NO}_2 > -\text{CN} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{CHO} > -\text{COOH} > -\text{COOR} > -\text{CONH}_2 > -^+\text{NH}_3$ 等.

这类定位基特点是：

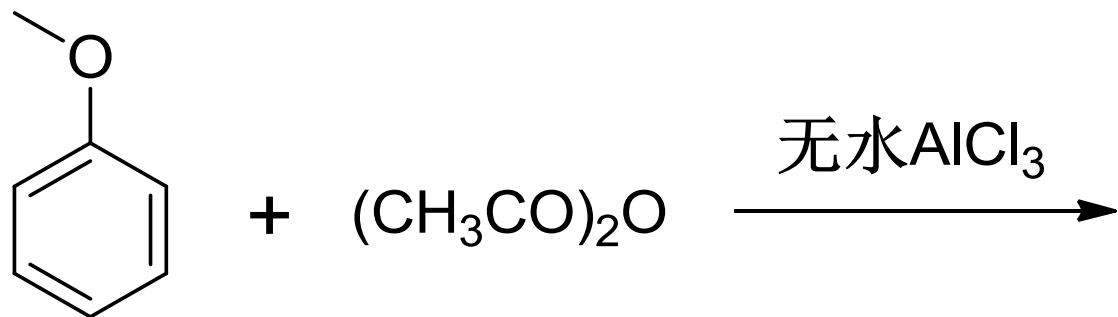
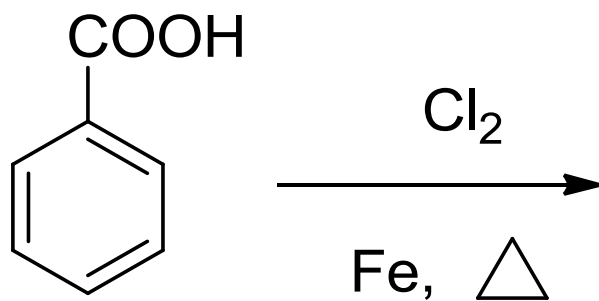
- a. 与苯环直接相连的原子一般不饱和。
- b. 使苯环上的取代反应难于进行（钝化）。



取代基对苯环上亲电取代反应的速率和定位的影响

	邻对位定位基 (G_I)	反应速率	备注
强	$-\text{O}^\ominus$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$	强活化	能够进行 F-C反应
中	$-\text{NHCOR}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$	中活化	
弱	$-\text{R}$, $-\text{Ar}$	弱活化	
	$-\text{H}$	基准	
弱	$-\text{X}$	弱钝化	
	间位定位基 (G_{II})		
中	$-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $\text{>C=O}^{\delta+}$	中钝化	不能进行 F-C反应 ^a
强	$-\text{NR}_3^\oplus$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CX}_3$	强钝化	

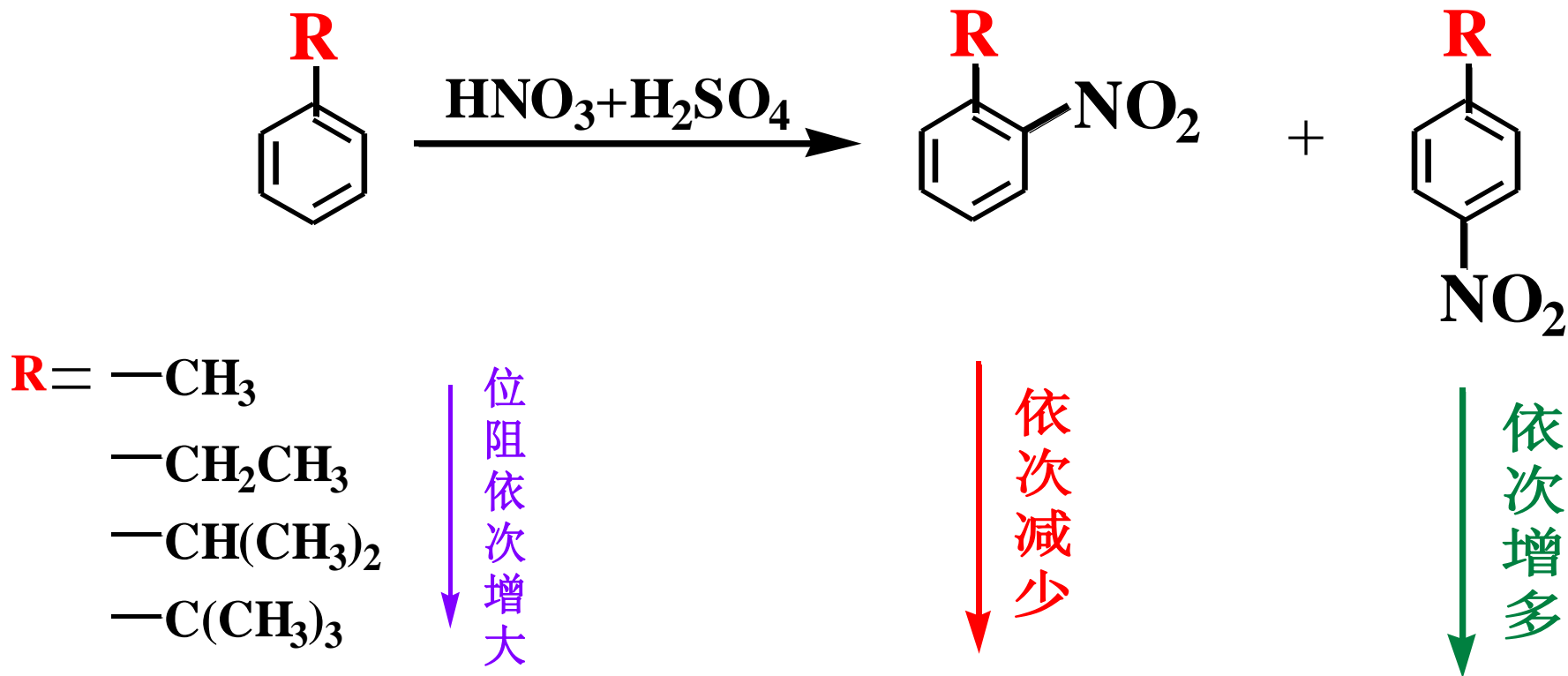
a. 亲电试剂的亲电能力不同，影响反应能否发生。 R^\oplus 和 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})^\oplus$ 的亲电能力较弱。





影响定位效应的空间因素

(1). 芳环上原有基团的空间效应:

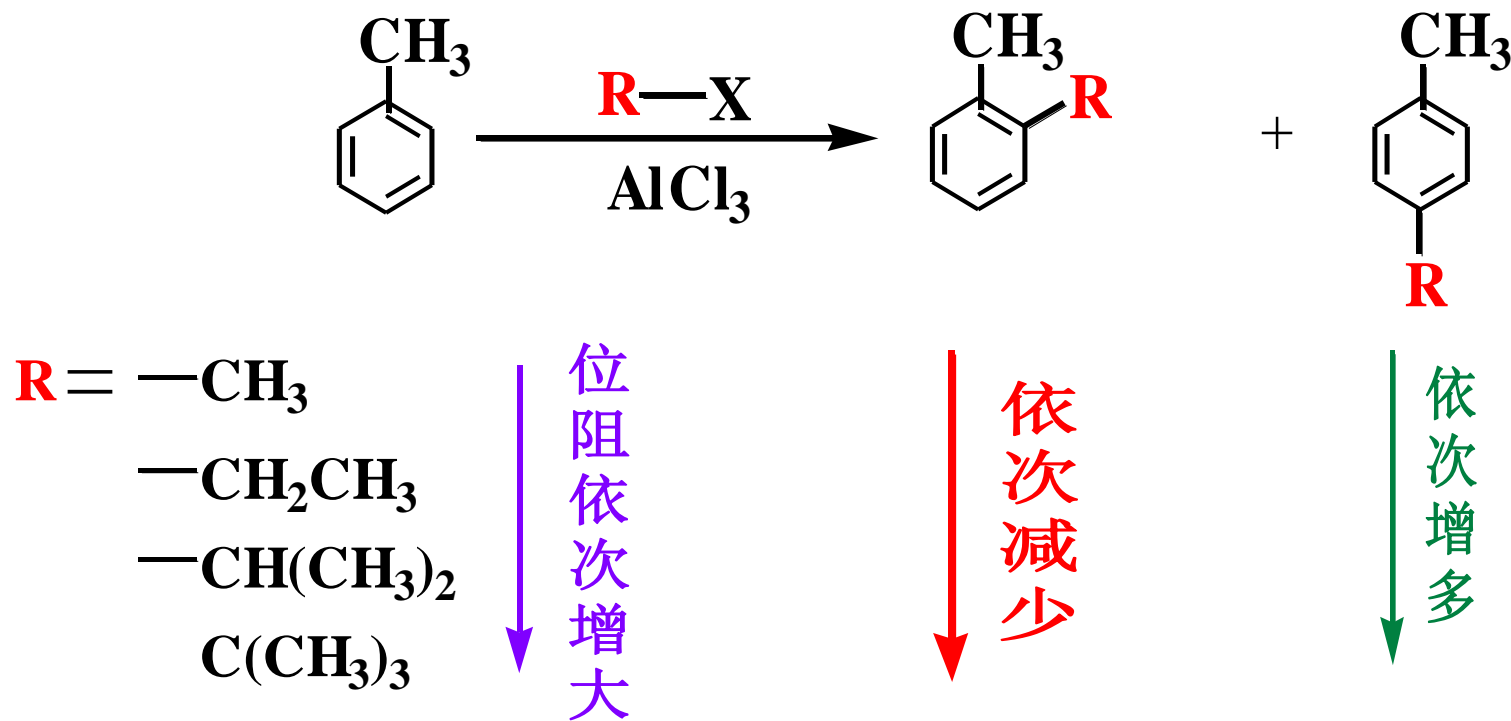


结论: 芳环上原有基团的体积增大, 对位产物增多。



(2). 新引入基团的空间效应:

新引入基团进入芳环的位置，不仅与环上原有基团的性质和空间位阻有关，还与新引入基团本身的体积有关。



结论: 对位产物随新引入基团体积的增大而增多。

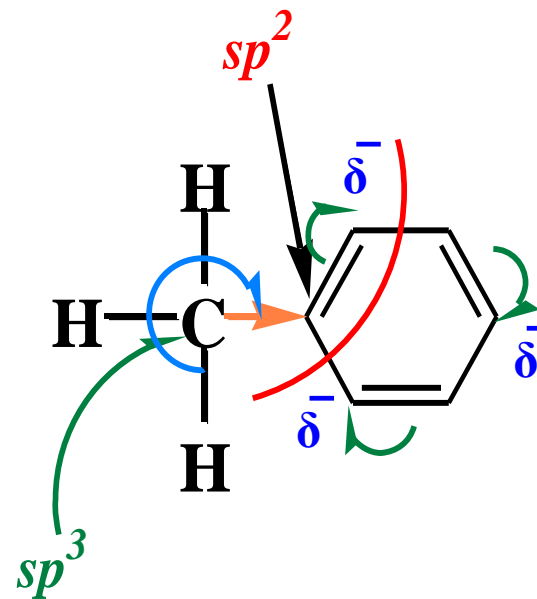
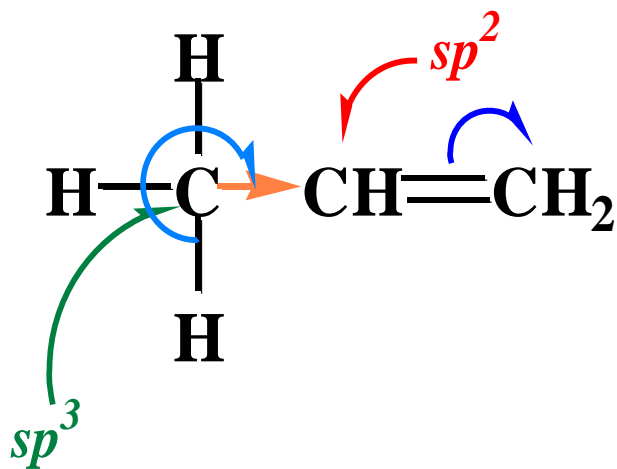


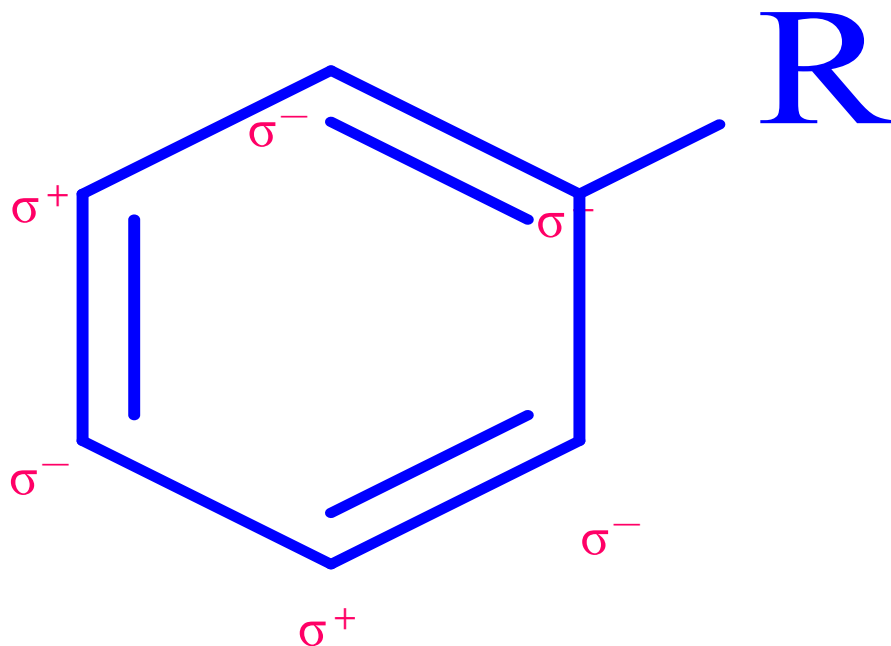
定位规律的理论解释

1. 第一类定位基 (即邻对位定位基)

①表现为+I、+C效应的基团 如：—CH₃、—CH₂X (X = F、Cl、Br、I)。

以甲苯为例：





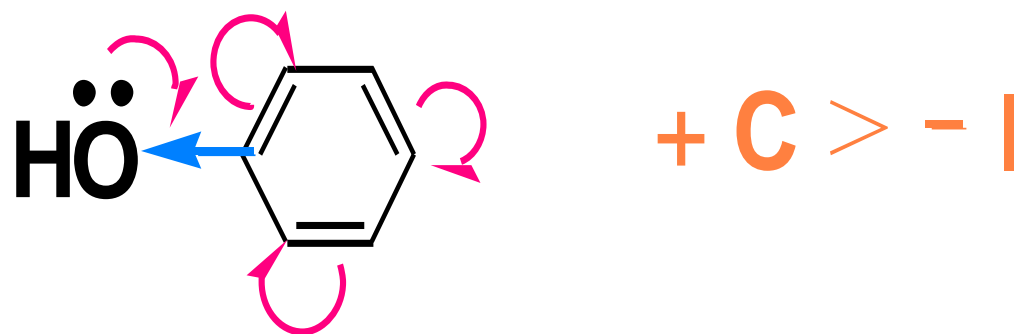
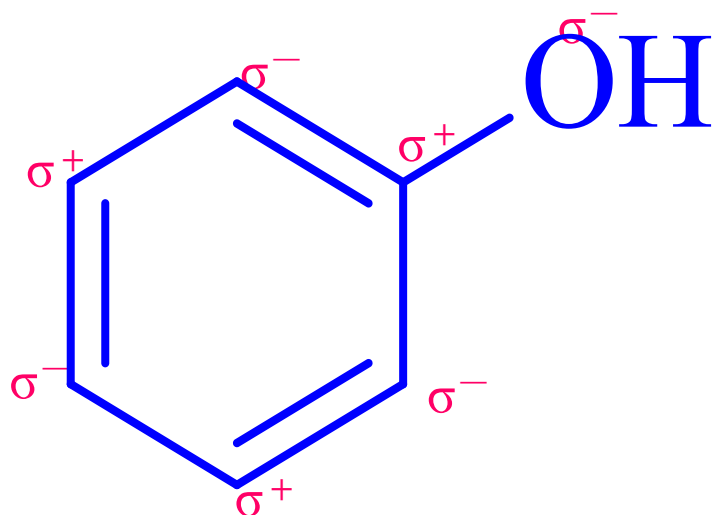
- 1、R烷基等是对苯环有活化作用
- 2、 R烷基等是邻对位定位基



②具有 $-I$ 和 $+C$ 效应的基团，它又可分为：

A. $+C > -I$ 的基团： 如： $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OCOR}$ --- 等。

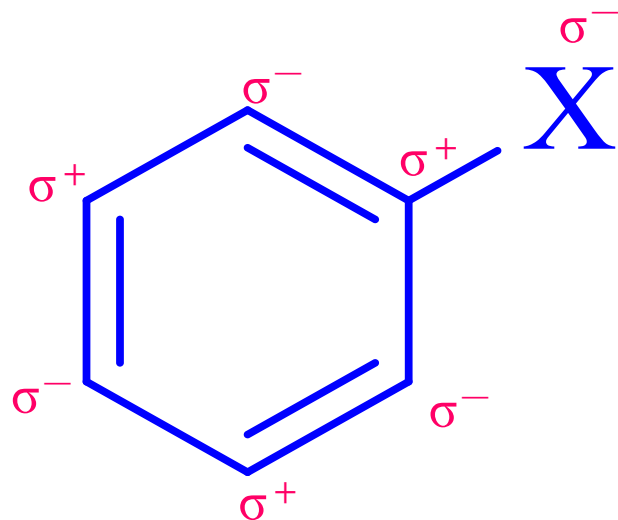
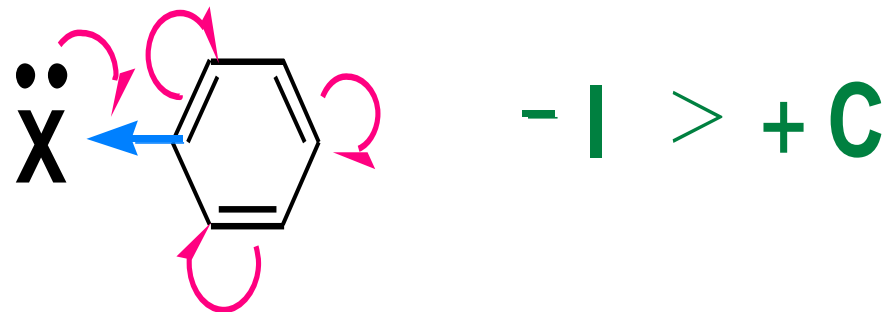
以苯酚为例：



- 1、O,N等饱和原子对苯环有活化作用
- 2、O,N等饱和原子为邻对位定位基



③. +C < -I 的基团:

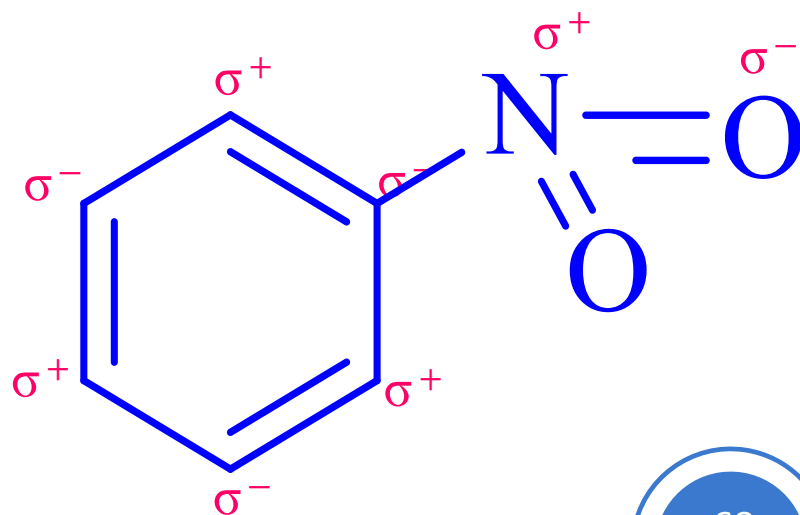
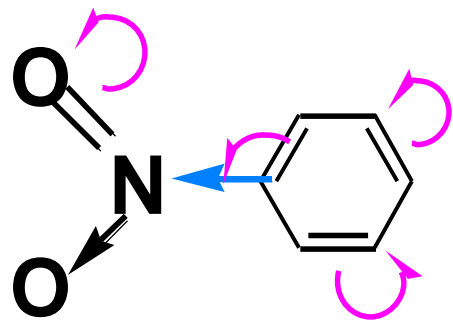


- 1、卤素原子对苯环有钝化作用
- 2、卤素原子为邻对位定位基



2. 第二类定位基（即间位定位基）

这类基团除正离子外，均属表现为**-I**、**-C效应**的基团。如： $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOH}$ 等。



- 1、硝基等对苯环有钝化作用
- 2、硝基等为间位定位基



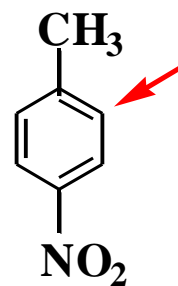
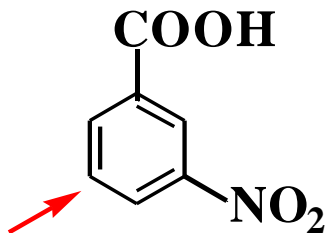
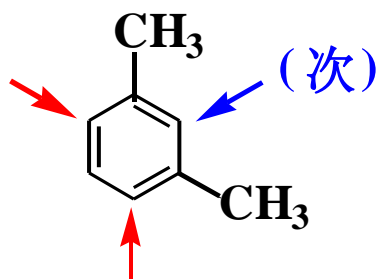
定位规律的应用

(1) . 预测反应产物:

当苯环上已有两个取代基时，那么，第三个取代基应进入什么位置呢？

(a) 环上原有两个取代基对引入第三个取代基

定位作用一致，仍由上述定位规律决定。如：

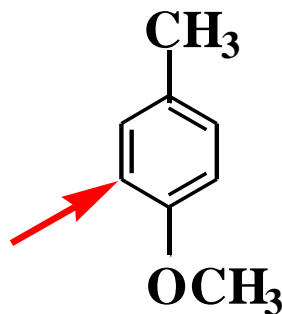




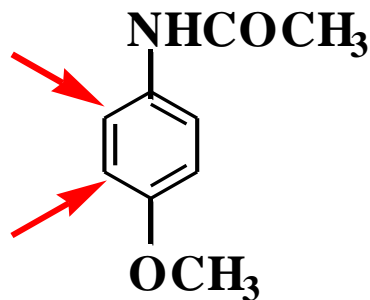
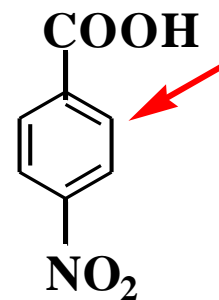
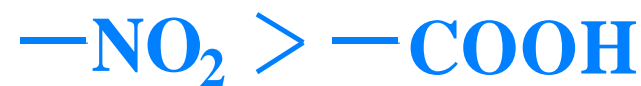
(b) 环上原有两个取代基对引入第三个取代基**定位作用不一致**，有两种情况：

I. 原有两个取代基为同一类**定位基**：由定位能力强的定位基决定。如：

定位能力：



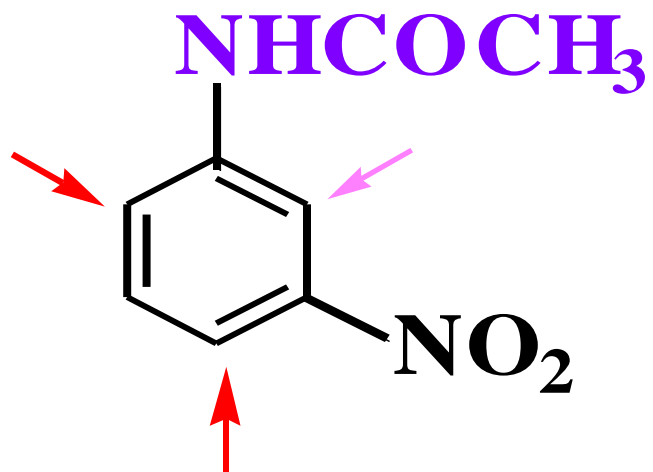
定位能力：



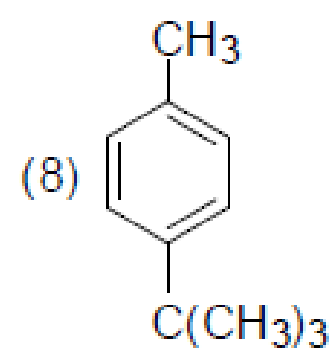
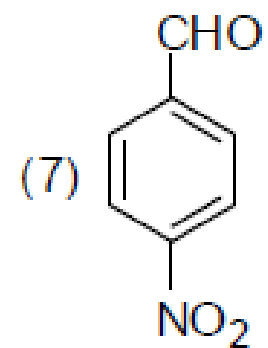
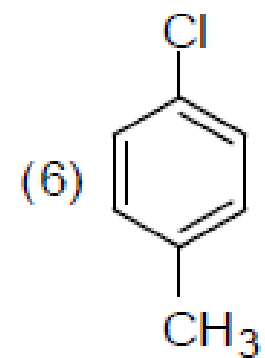
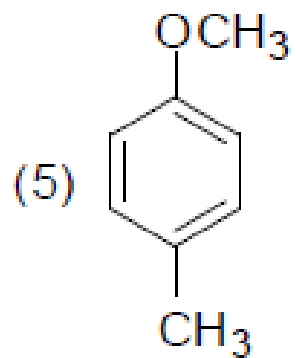
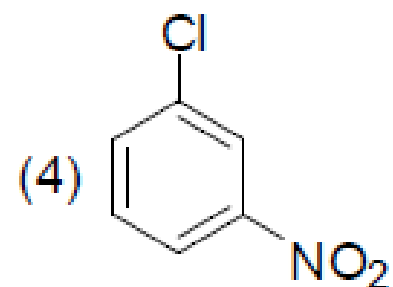
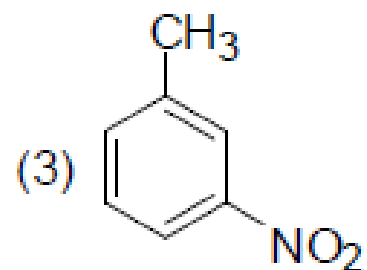
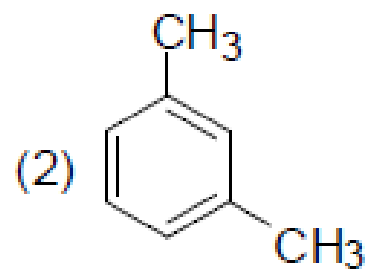
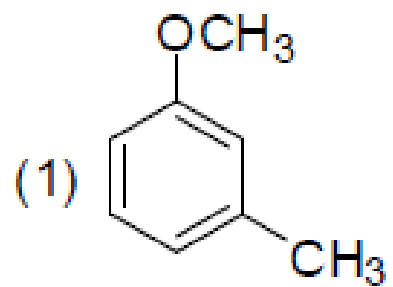
二者定位能力相差较小
得到混合物



II. 原有两个取代基为不同类定位基：由第一类定位基决定。

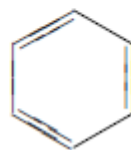
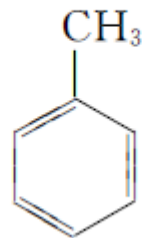
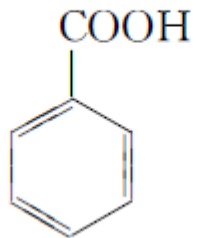
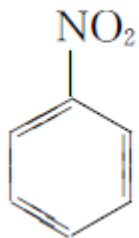
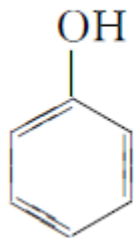


(空间位阻大)

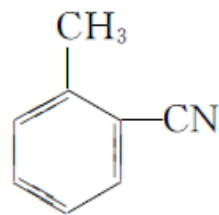
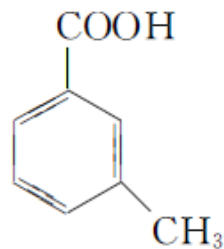
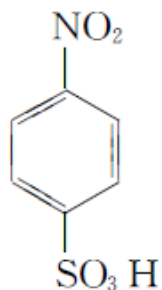
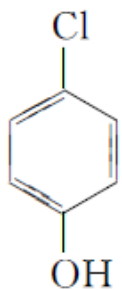




问题与思考 3-6 将下列化合物按硝化反应的活性由强到弱次序排列：



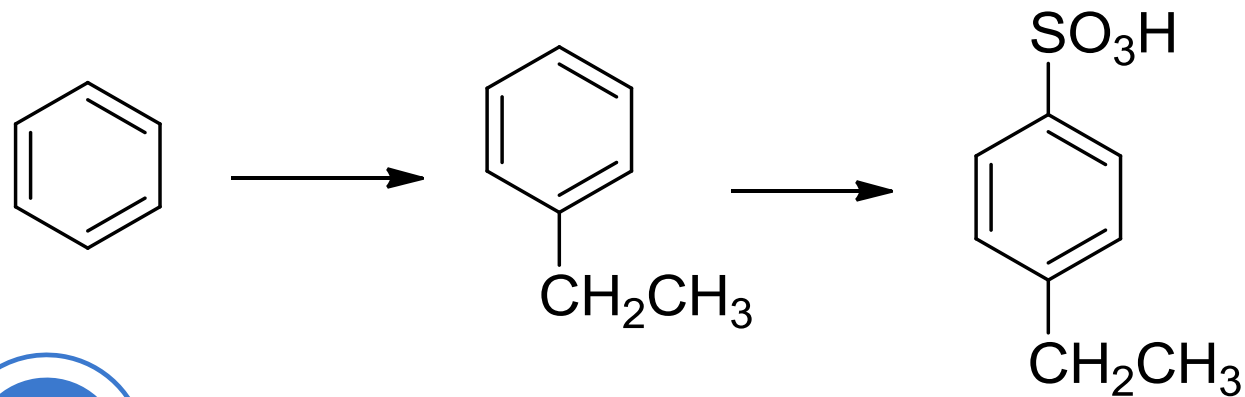
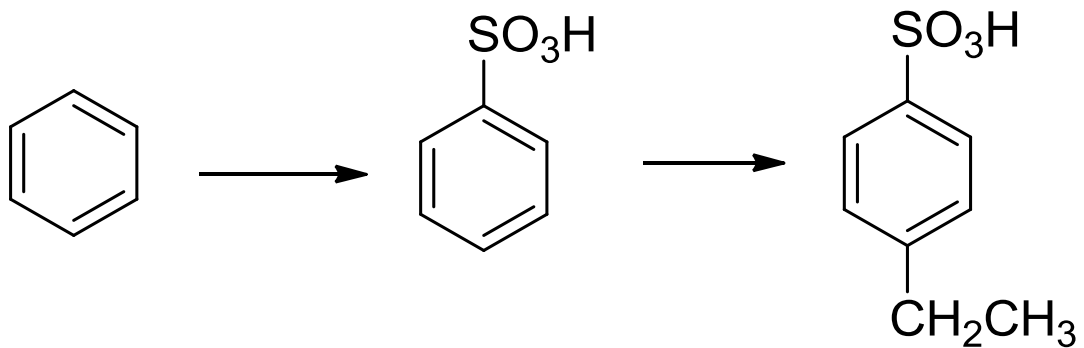
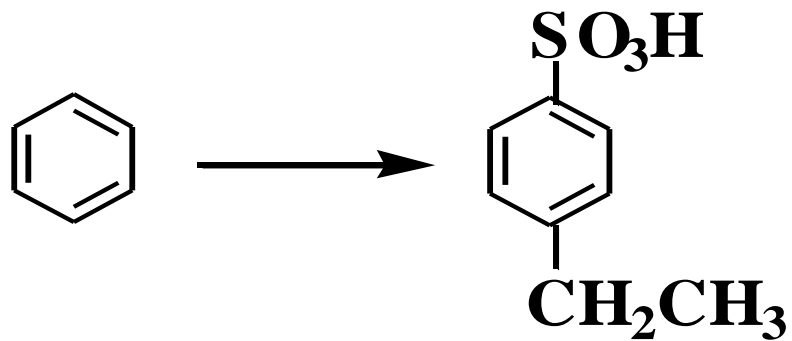
问题与思考 3-7 用箭头标出下列化合物进行磺化反应时，磺酸基进入苯环的主要位置：





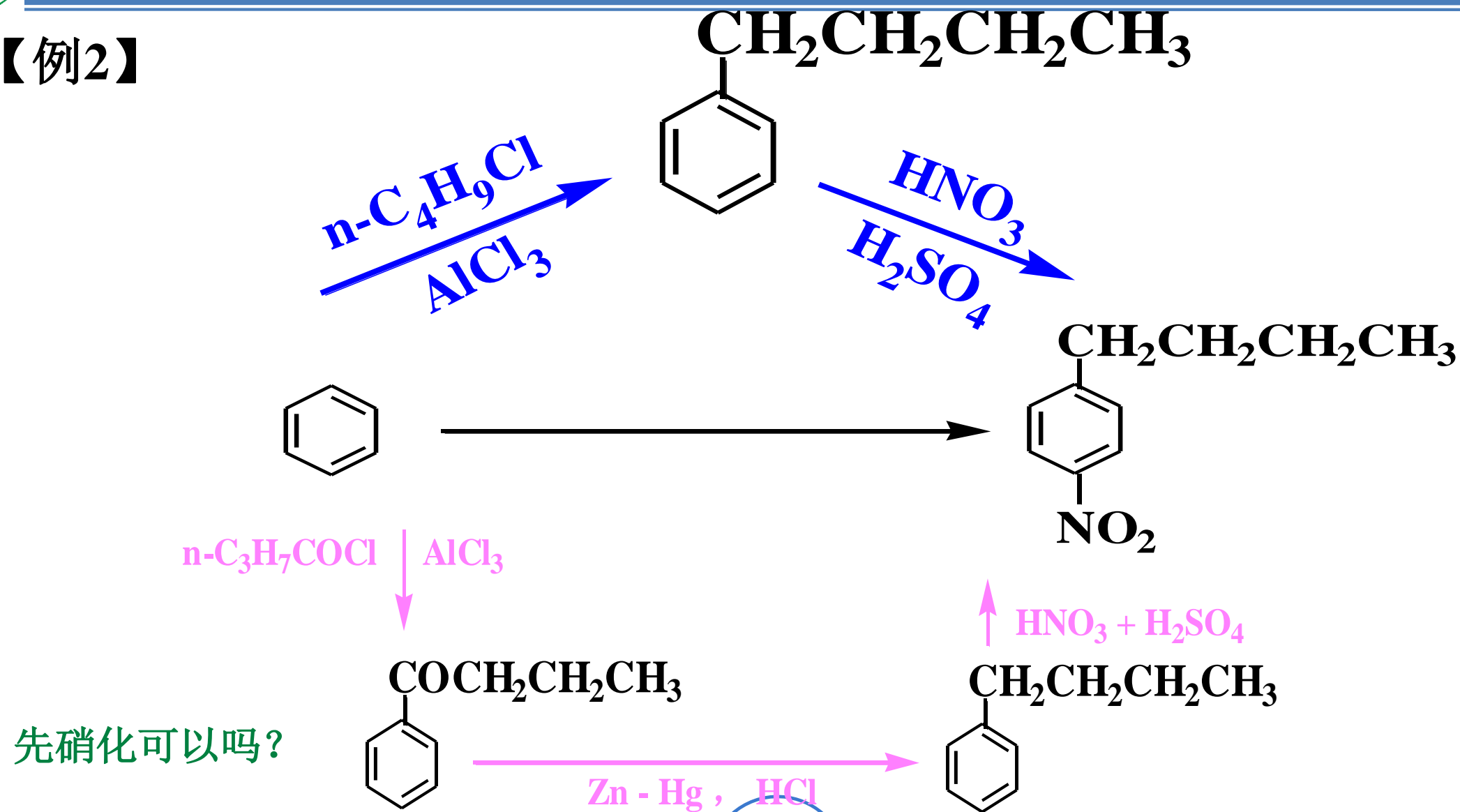
有机合成实例

【例1】





【例2】



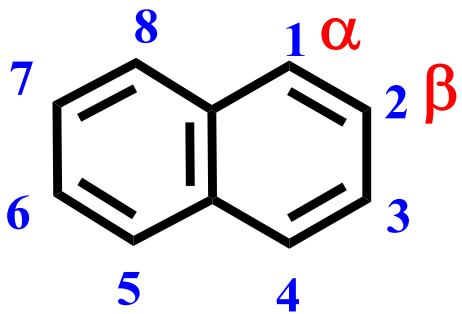
先硝化可以吗?



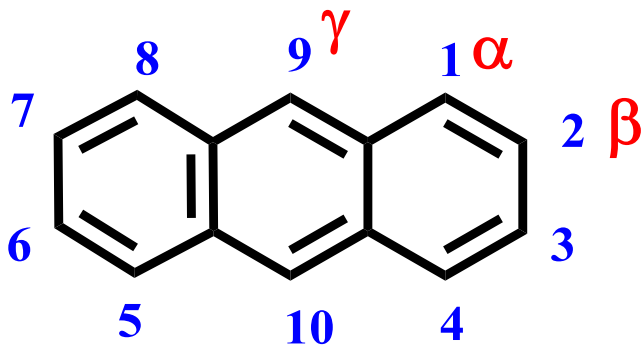


稠环芳烃 P71

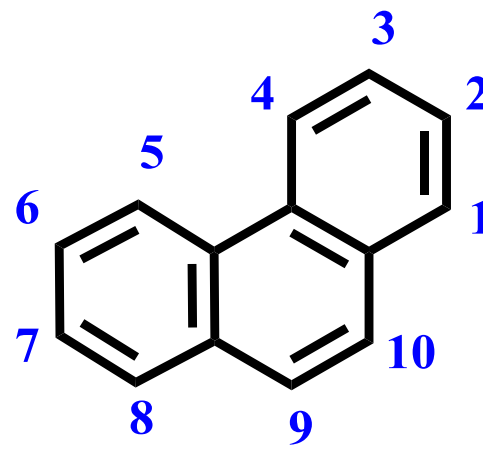
两个或以上的苯环彼此共用两个相邻碳原子



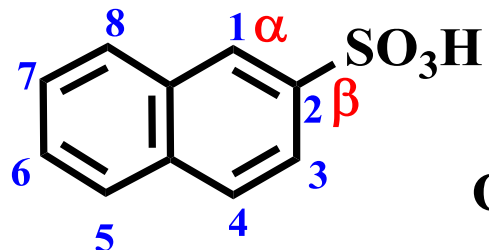
萘



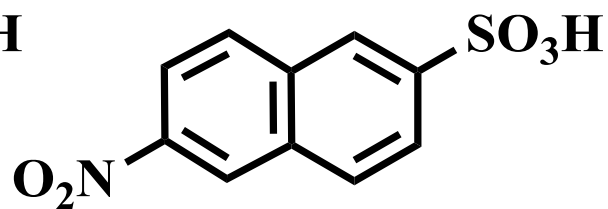
蒽



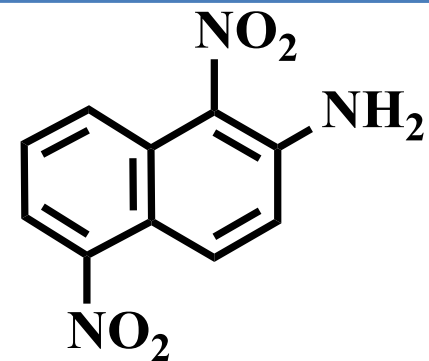
菲



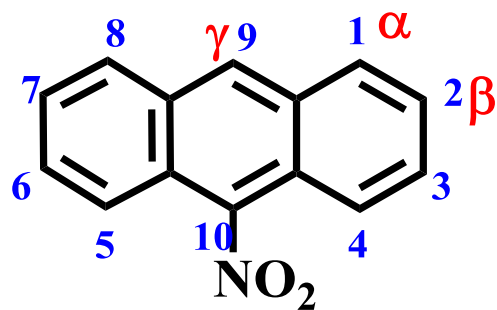
β -萘磺酸
2-萘磺酸



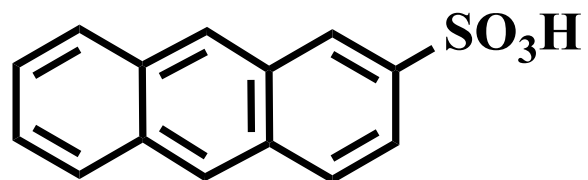
6-硝基-2-萘磺酸



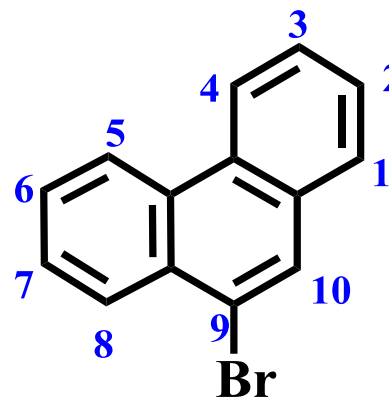
1,5-二硝基-2-萘胺



γ -硝基茚



β -茚磺酸



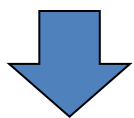
9-溴菲



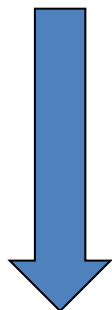
萘的结构 (P. 71)

平面形分子 (碳: sp^2 杂化)

2p 轨道彼此平行



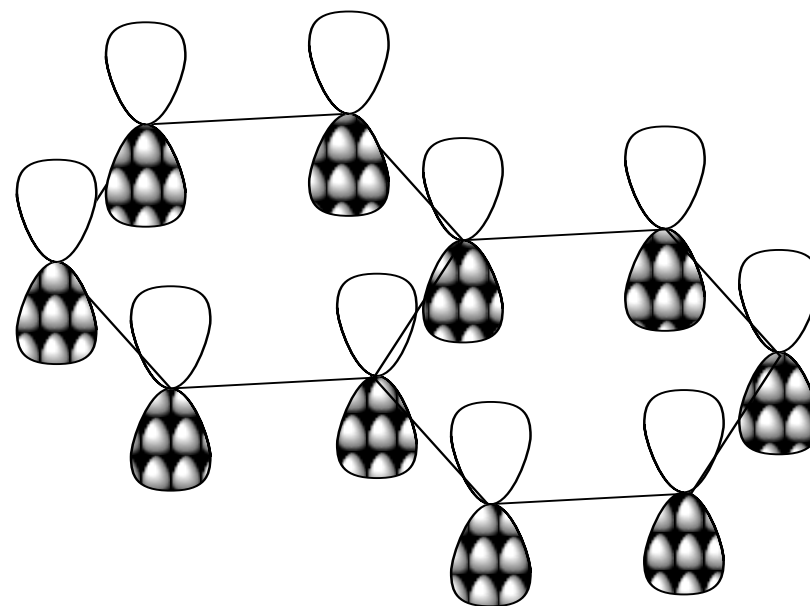
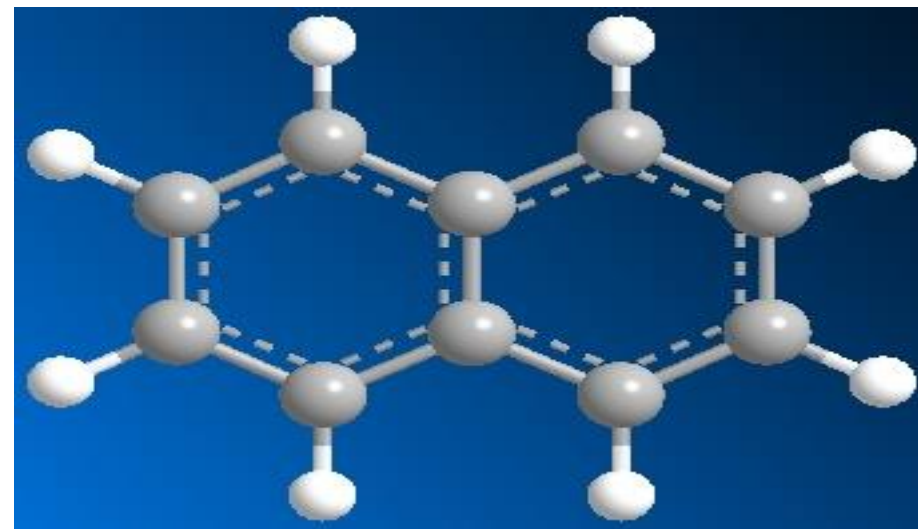
10 电子的离域化大 π 键 (芳香性)



p 轨道重叠程度不是完全相同

电子云非均匀分布, 碳碳键长非完全相等

芳香性弱于苯

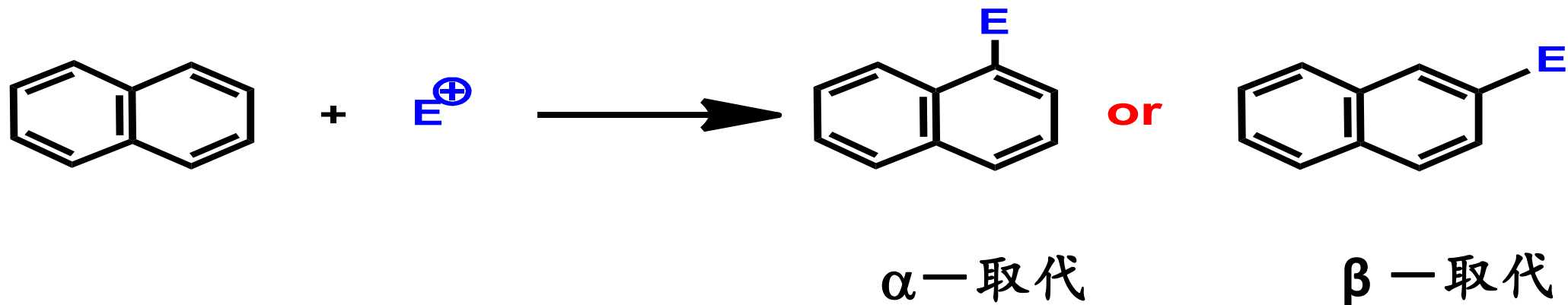




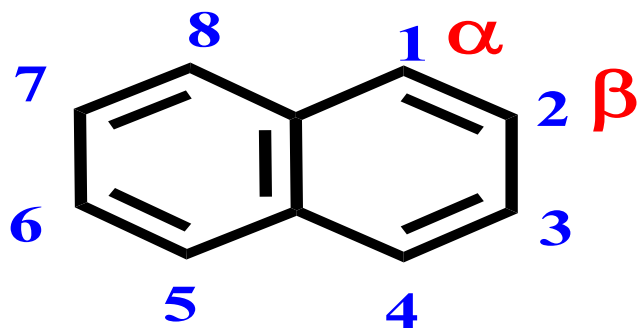
稠环芳香烃的化学性质

反应特点

1、亲电取代反应



规律:

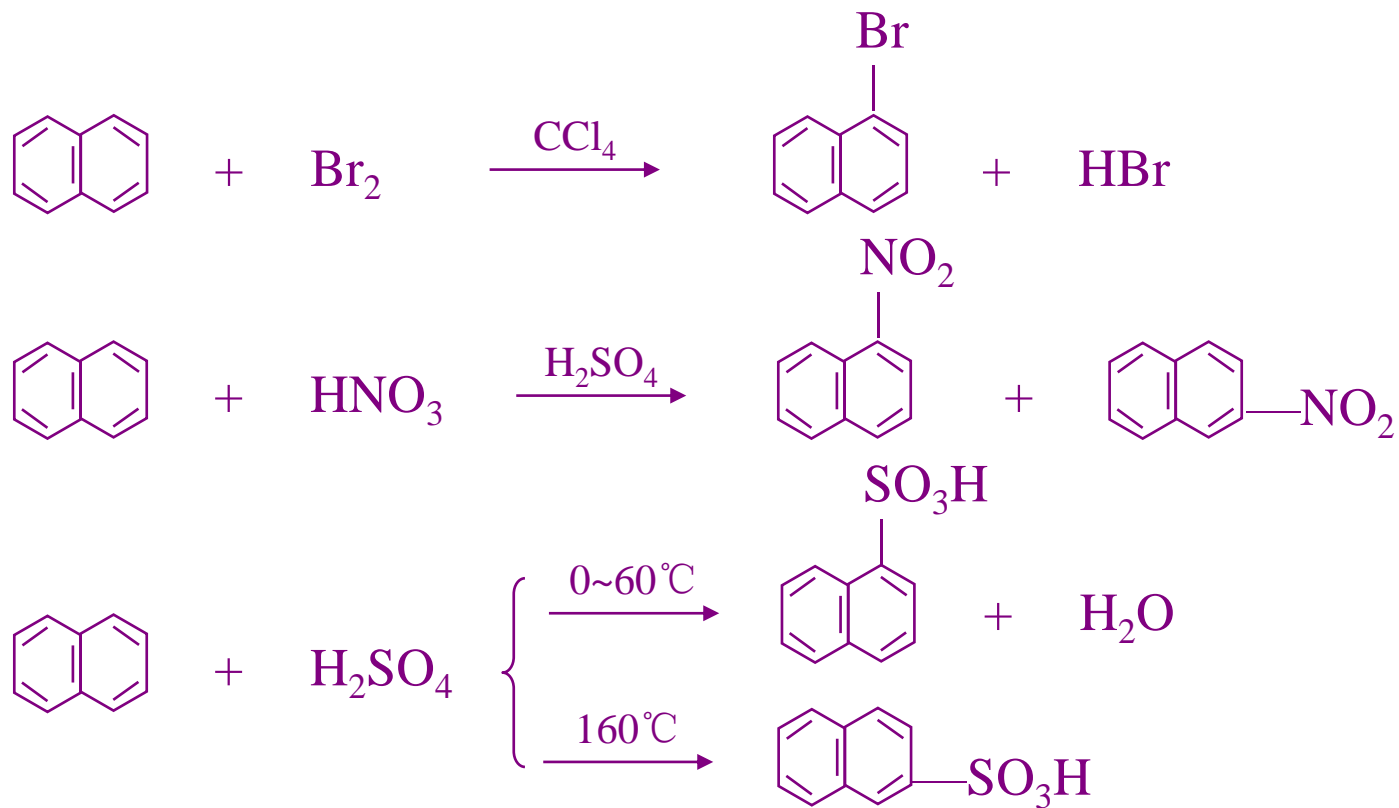


电子云密度: $\alpha > \beta$



❖ 萘环的取代反应:

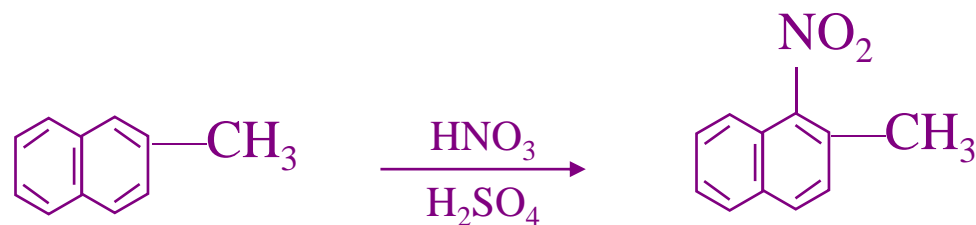
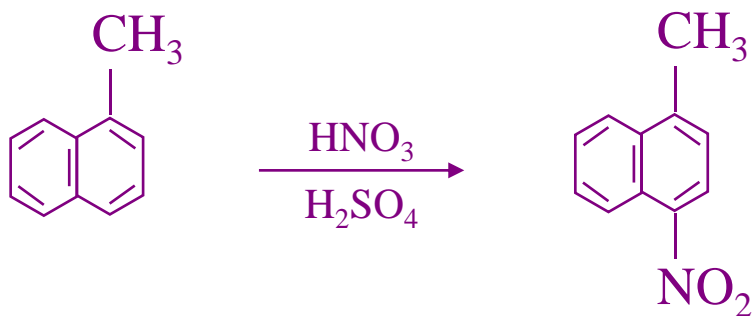
🔗 一元取代的反应:



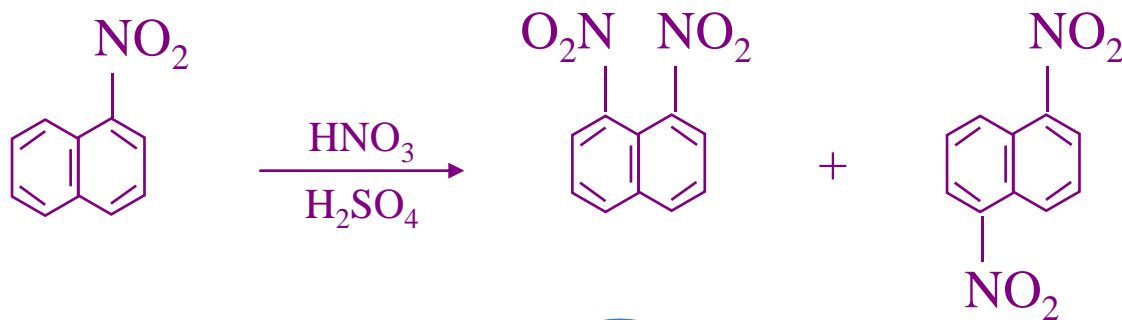


二元取代反应:

❖ 第一类定位基: 同环1或4位:

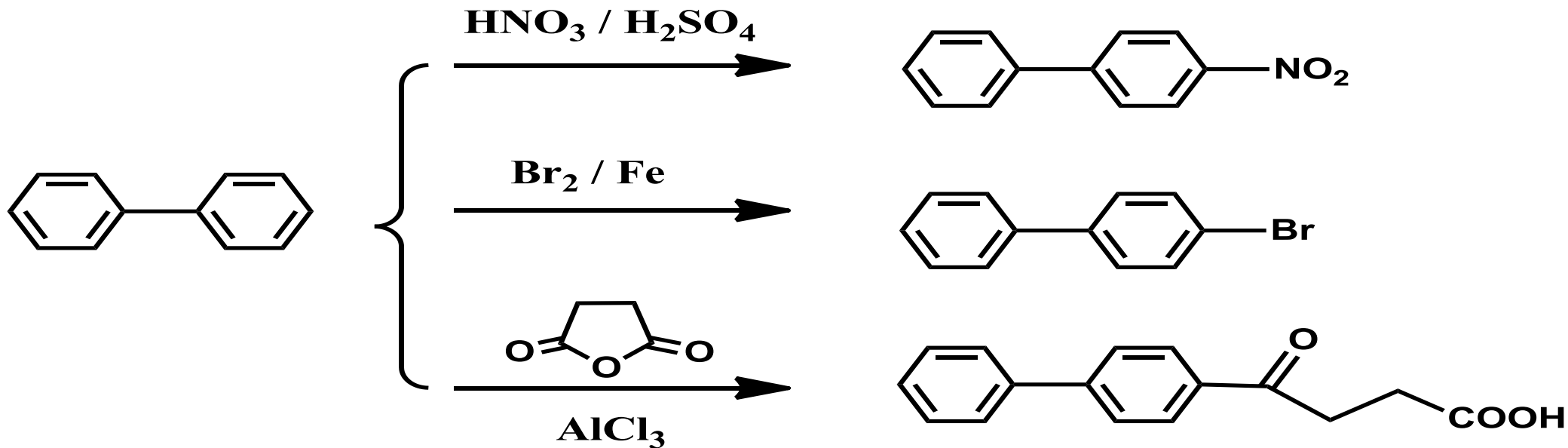


❖ 第二类定位基: 异环 α 位:

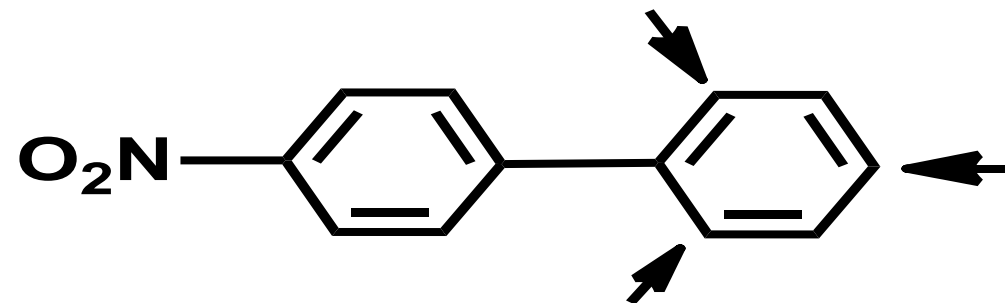
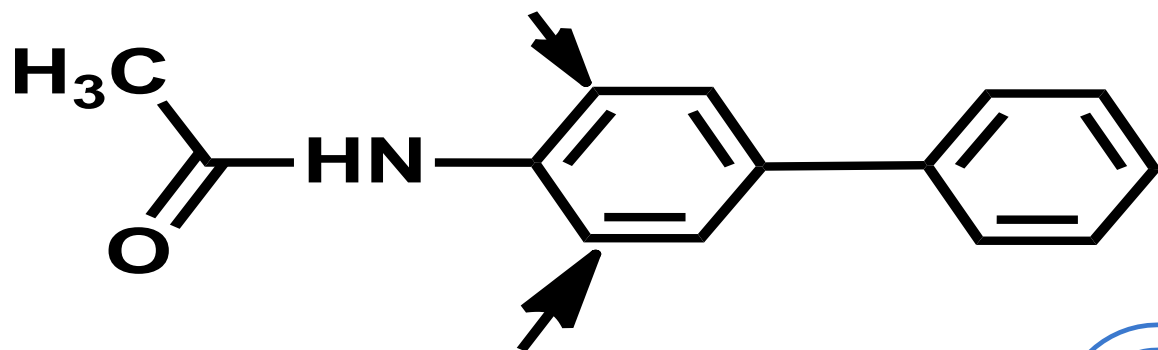




联苯的亲电取代反应



取代联苯的亲电取代反应——受活化的环易反应





习题

1、 (2)(3)(6)

2、 (3)(4)(6)

3、 (2)(6)(8)

5

7、 (3) (5) (6)

10

结束！