



第五章 芳烃 芳香性

作 业

P167-170:

(二) 单数; (三); (五) (2、3)

(六) 双数; (九); (十七) 双数;

(二十); (二十二)、(二十三)



第五章 芳烃 芳香性

- ➡ ■ 芳烃的构造异构和命名
- 苯的结构
- 单环芳烃的化学性质
- 苯环上亲电取代反应的定位规则
- 稠环芳烃
- 芳香性
- 多官能团化合物的命名

重点：掌握芳烃构造异构和命名、苯的结构、单环芳烃的化学性质，苯环、萘环上亲电取代反应的定位规则，芳香性及其判定。

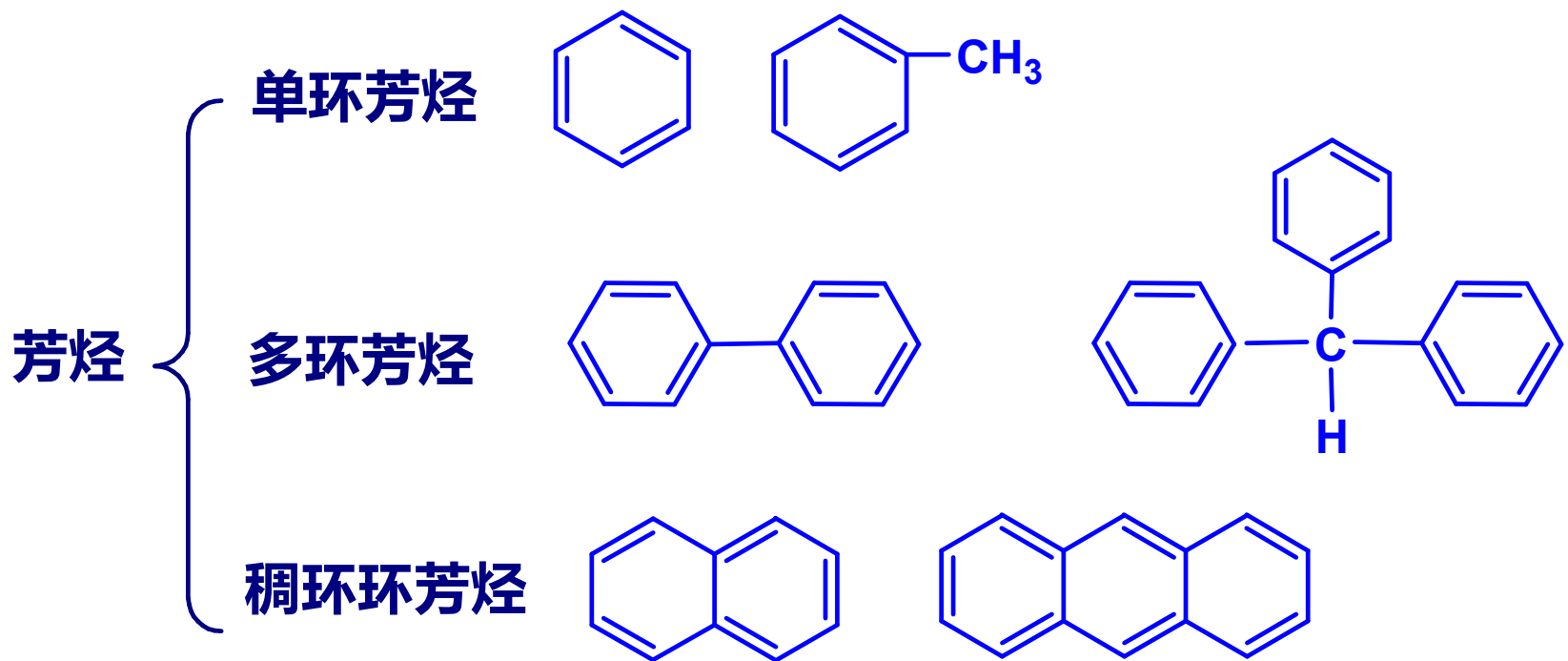
难点：苯环亲电取代反应机理，亲电取代反应定位规则及其应用，萘的亲电取代位置，芳香性的判定。



第五章 芳 烃 芳香性

芳烃是芳香族碳氢化合物的简称，亦称芳香烃，主要是指含有**苯环结构的环状烃**。

芳烃按其结构可分为三类：



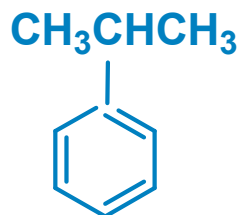
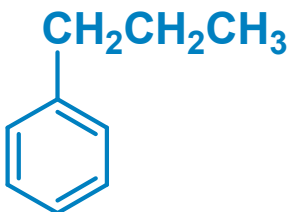


一、芳烃的构造异构和命名

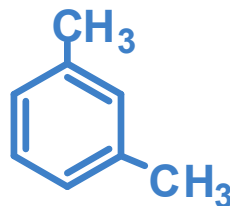
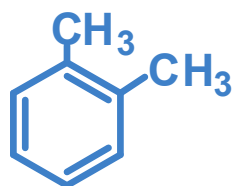
1. 构造异构



侧链异构:



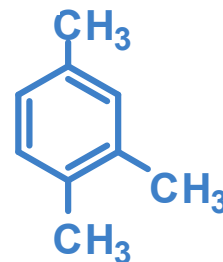
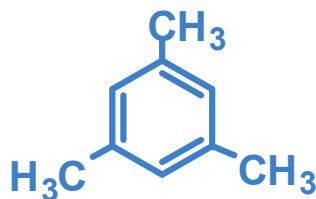
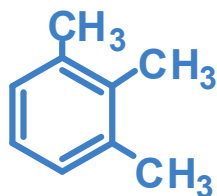
位置异构:



O-

m-

p-



连一

均一

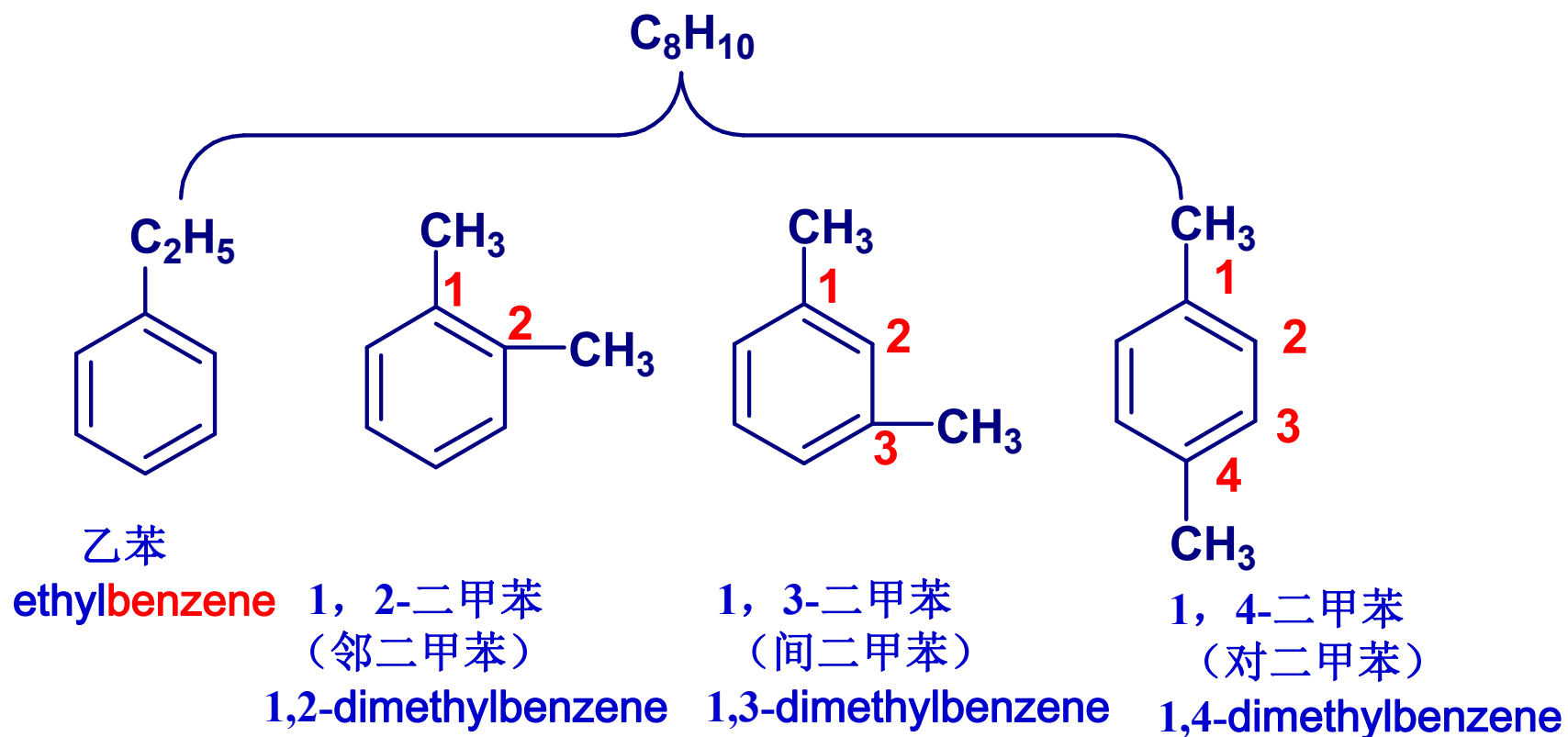
偏一



一、芳烃的构造异构和命名

2. 命名

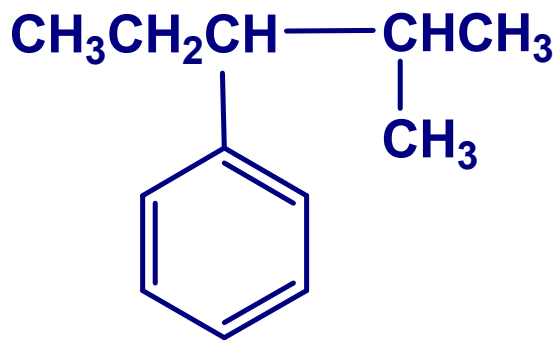
a. 命名时一般以**苯为母体**，烷基作为取代基，并用阿拉伯数字表明其相对位置，也可以用邻(***o-***)，间(***m-***)和对(***p-***)来表示；



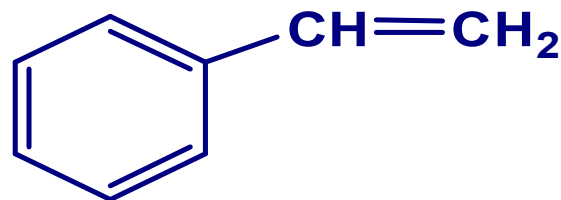


一、芳烃的构造异构和命名

b. 当苯环上所连接的烃基（侧链）为非环结构时，不管侧链为饱和还是不饱和烃基，或烃链上连有多个苯环，通常以苯环为母体命名。当苯环与脂环结构相连时，通常以环碳原子多者为母体；若苯环和脂环碳原子数相同时，则以苯环为母体。



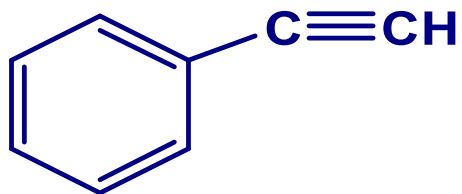
(1-乙基-2-甲基丙基) 苯
1-ethyl-2-methylpropyl) **benzene**



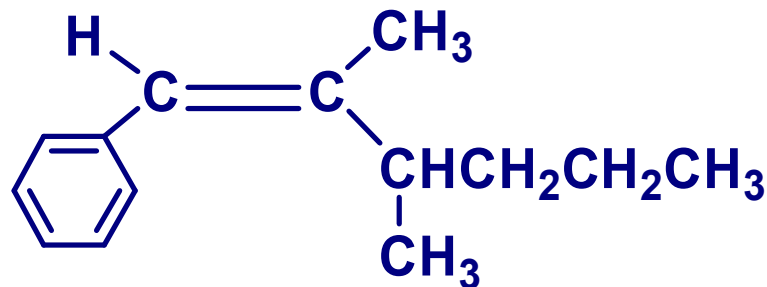
乙烯基苯（苯乙烯）
ethenylbenzene
(vinylbenzene或styrene)



一、芳烃的构造异构和命名

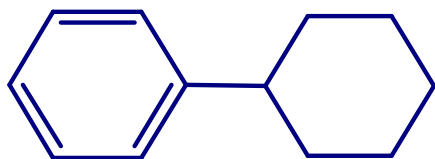


乙炔基苯（苯乙炔）
ethynylbenzene



(z)-(2,3-二甲基己-1-烯基) 苯

(Z)-(2,3-dimethylhex-1-en-1-yl)benzene

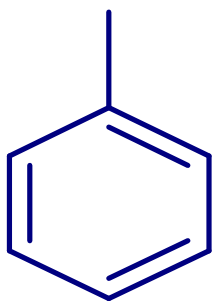


环己基苯
cyclohexylbenzene

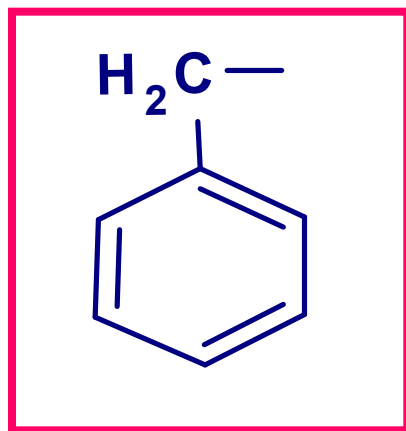


一、芳烃的构造异构和命名

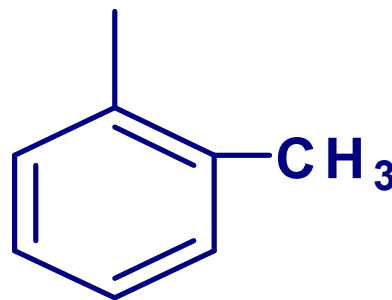
芳烃从形式上去掉一个氢原子后所剩下的原子团，称为**芳基**，常用 **Ar**(**aryl**的缩写)表示，**C₆H₅-**称为**苯基**，常用**Ph-**(**phenyl**的缩写)表示。



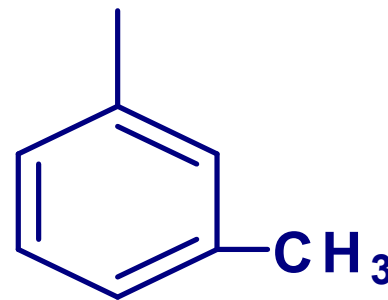
苯基



苯甲基（苄基）



邻甲苯基



间甲苯基

常见的**C₆H₅-CH₂-**称为**苄基或苯甲基**，可用**Bn-**(**benzyl**)表示。



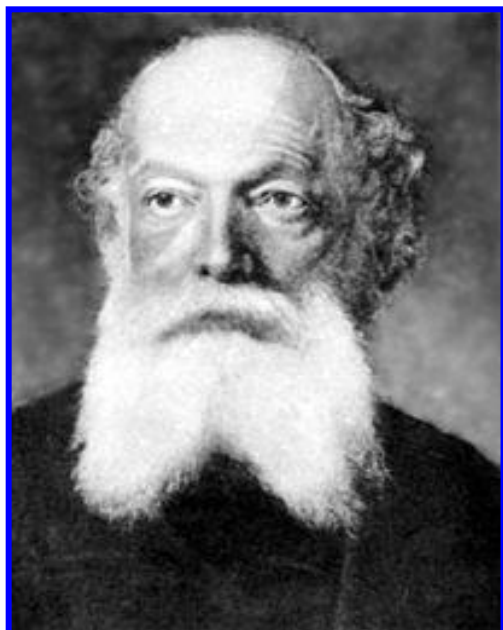
二、苯的结构



1834年，德国化学家首次合成了苯



Benzene

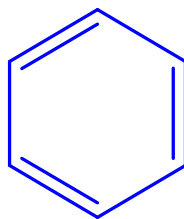
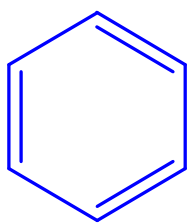


凯库勒, F. A.

1864年冬天，他的科学灵感导致他获得了重大的突破。他曾记载道：“我坐下来写我的教科书，但工作没有进展；我的思想开小差了。我把椅子转向炉火，打起瞌睡来了。看！那是什么？有一条蛇咬住了自己的尾巴，这个形状虚幻地在我的眼前旋转着。象是电光一闪，我醒了。我花了这一夜的剩余时间，作出了这个假想。”



二、苯的结构



凯库勒结构式

氢化热比较

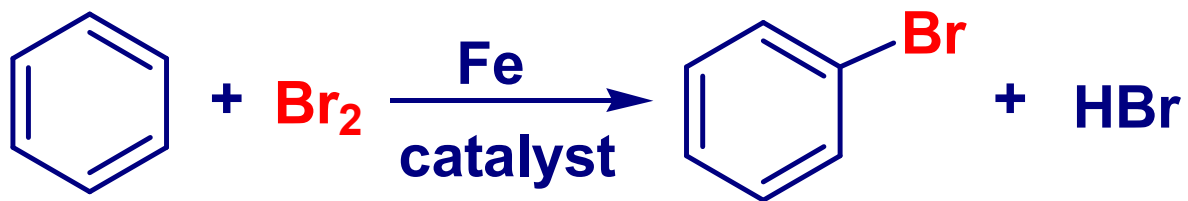
化合物	氢化热 (kJ/mol)	稳定能 (kJ/mol)
环己烯	- 119.7	
苯	- 208.4	
“环己三烯”	- 359.1	149.4



二、苯的结构

一般条件下，不使溴水和高锰酸钾溶液褪色

易取代
不易加成

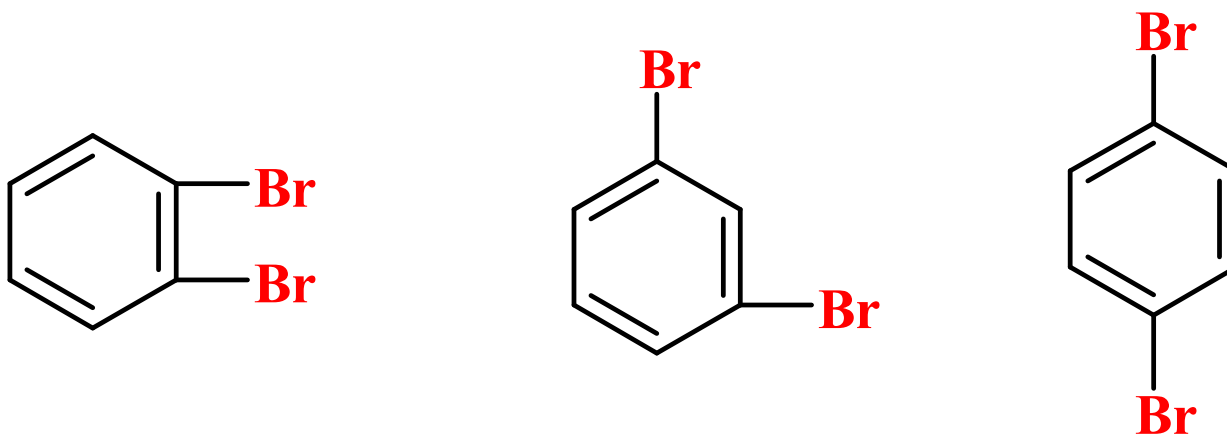


溴苯



二、苯的结构

苯的二元取代物只有三种

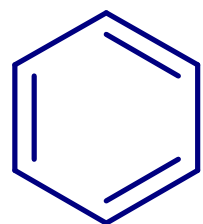


近代物理方法表明：苯分子的六个碳六个氢都在**同一平面上**，其中六个碳原子构成**平面正六边形**，C与C键长均为**0.140nm**，各键角都是**120°**。由此提出了关于苯结构的现代理论。

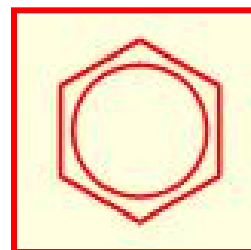


二、苯的结构

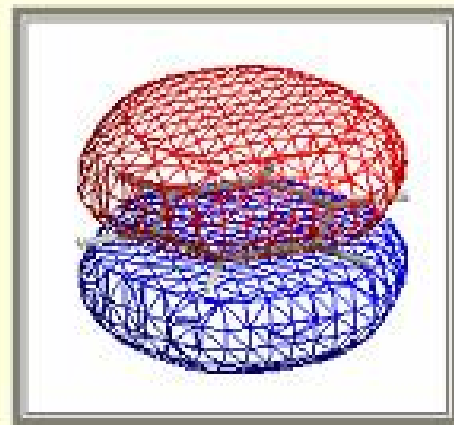
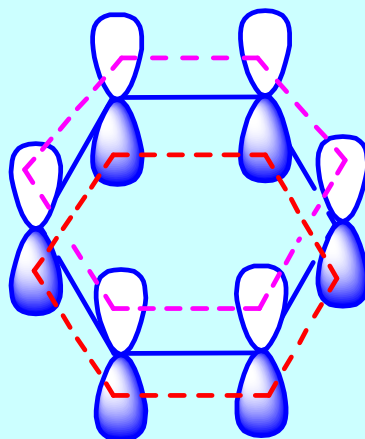
1. 价键理论



较大的稳定性
不易加成，易取代
一元取代物只有一种
键长平均化



闭合的大 π 键



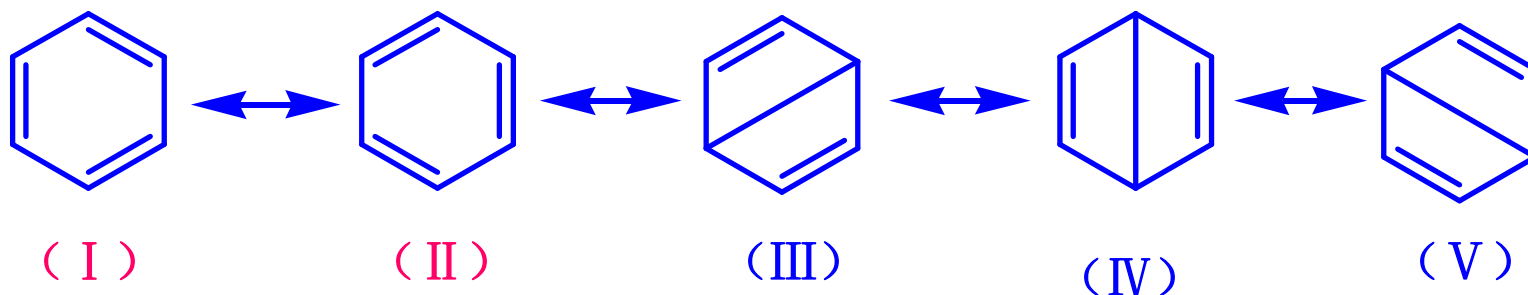


二、苯的结构

2. 分子轨道理论（自学）

3. 共振论对苯分子结构的解释

共振论认为，苯的结构是两个或多个经典结构的共振杂化体：



共振使苯的能量比假想的1, 3, 5-环己三烯低 $149.4\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，此即苯的共振能或离域能，因此苯比较稳定。



三、单环芳烃的物理性质

- a. 苯及其同系物一般为无色液体，相对密度小于1，但比相对分子质量相近的烷烃和烯烃的相对密度大。**不溶于水，可溶于有机溶剂**。单环芳烃具有特殊气味，**有毒**。
- b. 在二取代苯的三种异构体中，由于**对位异构体的对称性最大**，因此**熔点比其他两个异构体高**。由于熔点高的异构体容易结晶，利用这一性质，通过**重结晶**，可从邻和间位异构体中分离出对位异构体。



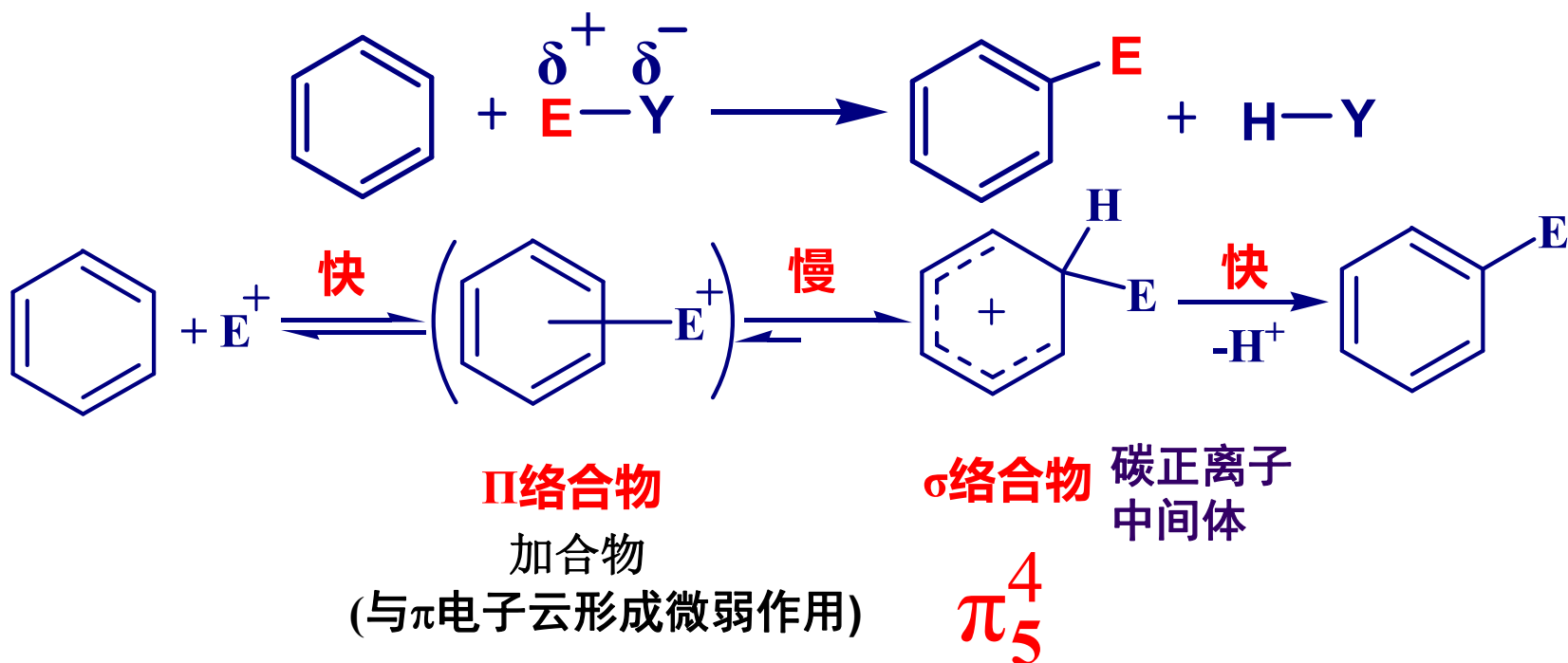
四、单环芳烃的化学性质

(一) 芳烃苯环上的反应

1、亲电取代反应

(1) 亲电取代反应及其机理

(加成—消除机理)

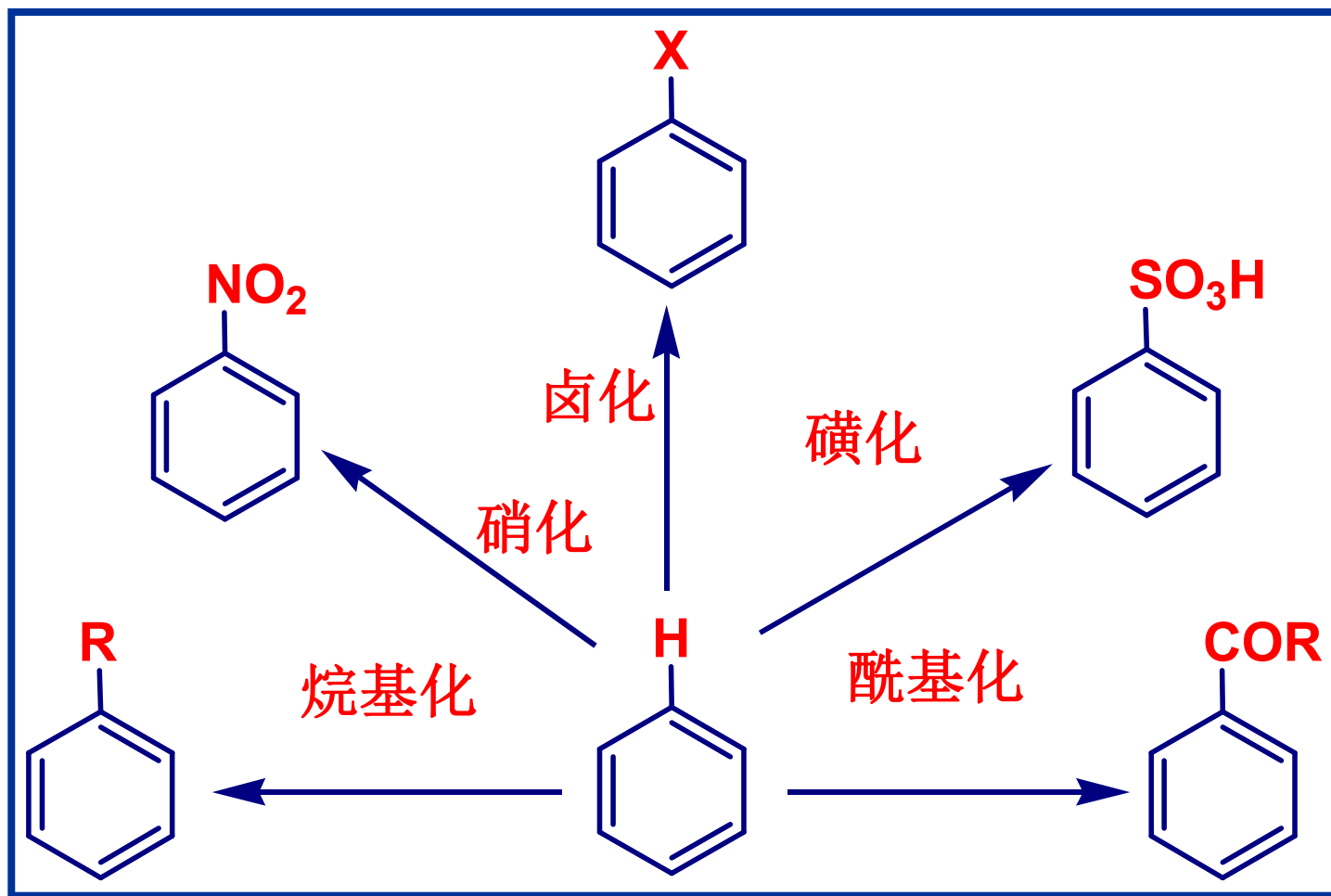


由亲电试剂的进攻而引起的取代反应，称为亲电取代反应。



四、单环芳烃的化学性质

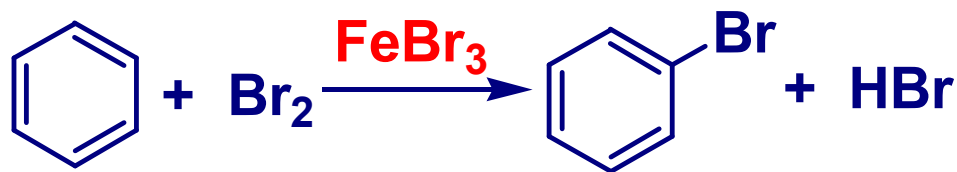
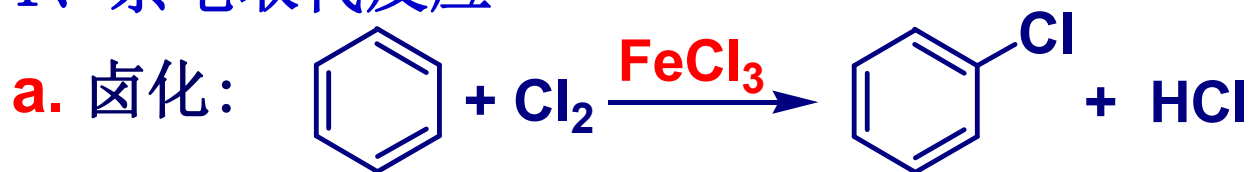
(2) 亲电取代反应





四、单环芳烃的化学性质

1、亲电取代反应



电子给予体: 苯

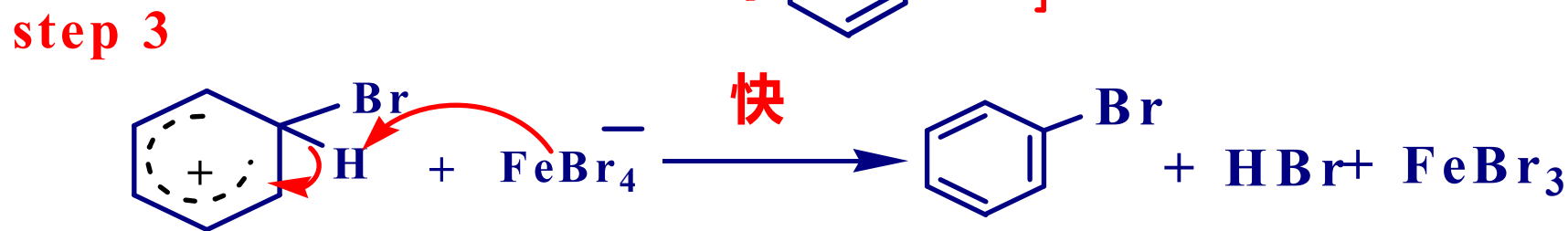
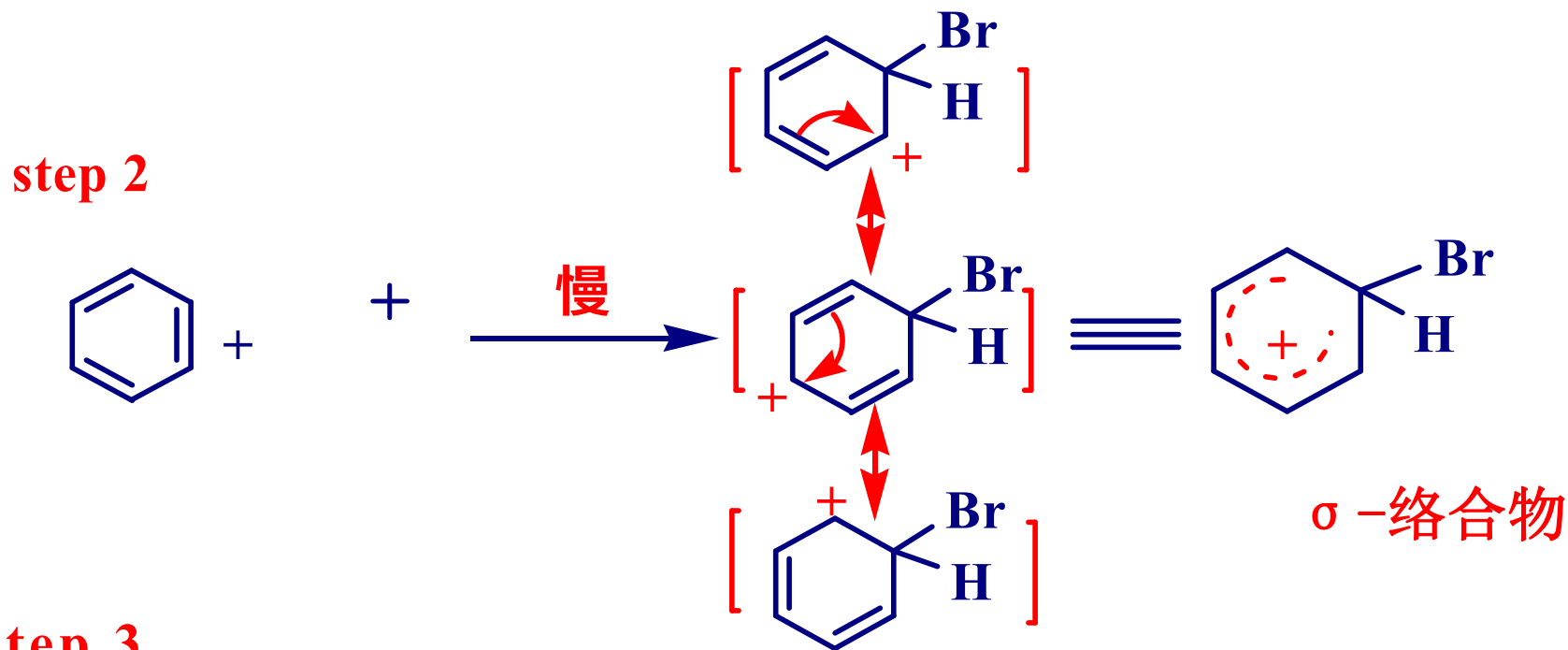
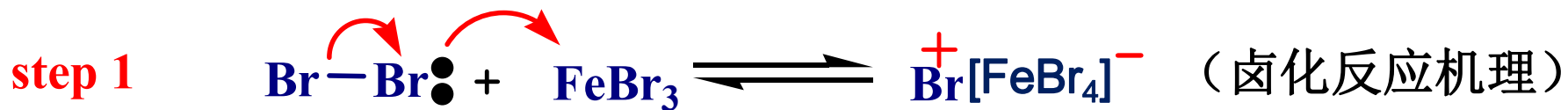
亲电试剂: 卤素

催化剂: FeCl₃、FeBr₃

反应活性: F₂ > Cl₂ > Br₂ > I₂



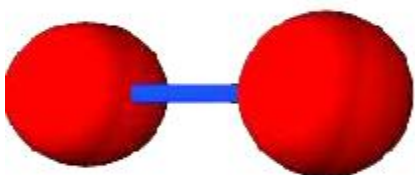
1、亲电取代反应





1、亲电取代反应

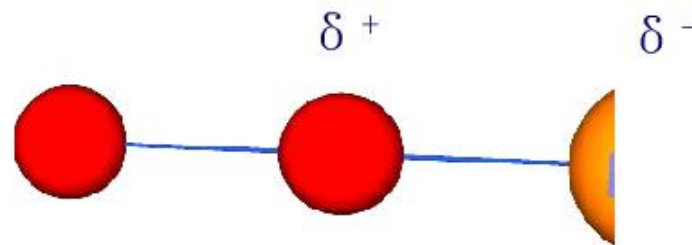
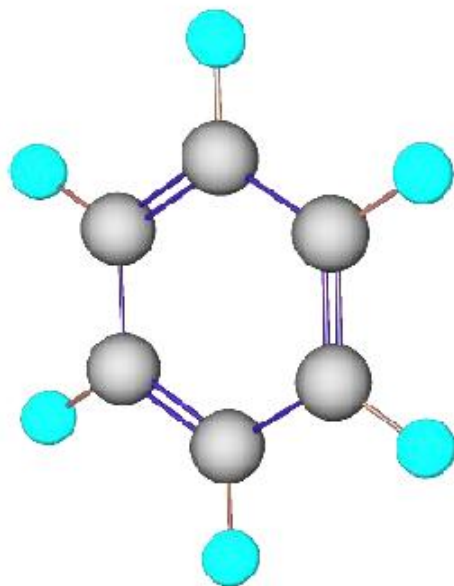
Step 1. Br-Br 键的极化





1、亲电取代反应

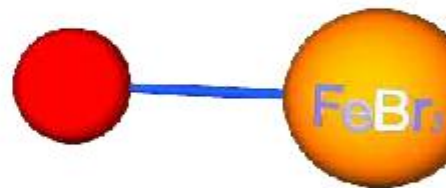
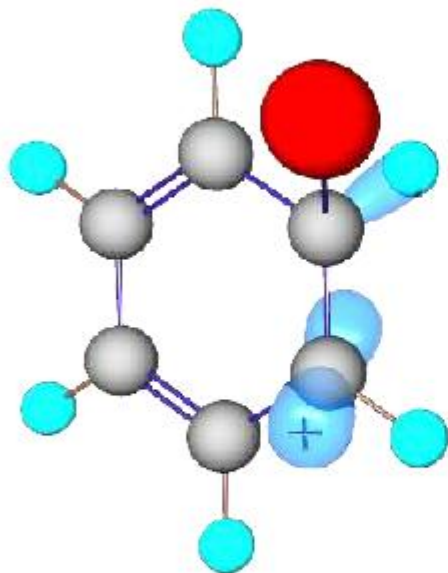
Step 2 进攻苯环





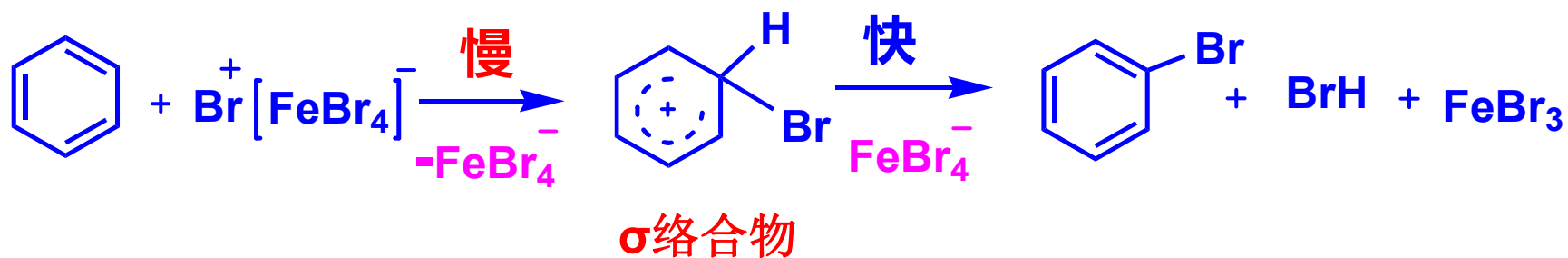
1、亲电取代反应

Step 3 失去质子，恢复芳环结构

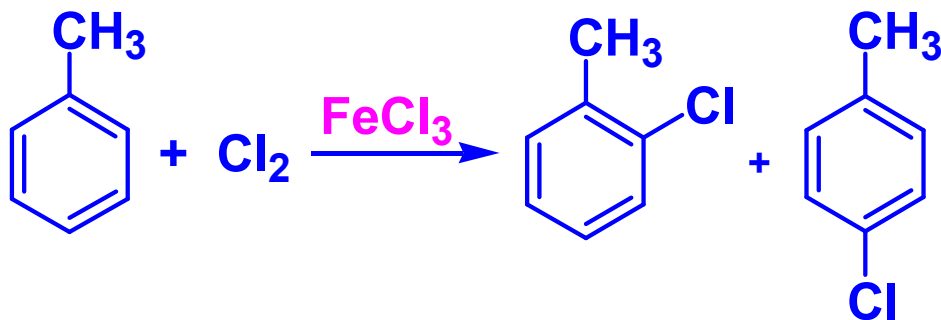




1、亲电取代反应



卤化反应的亲电试剂是 Br^+ ，催化剂 FeX_3 的存在有利于亲电试剂的生成

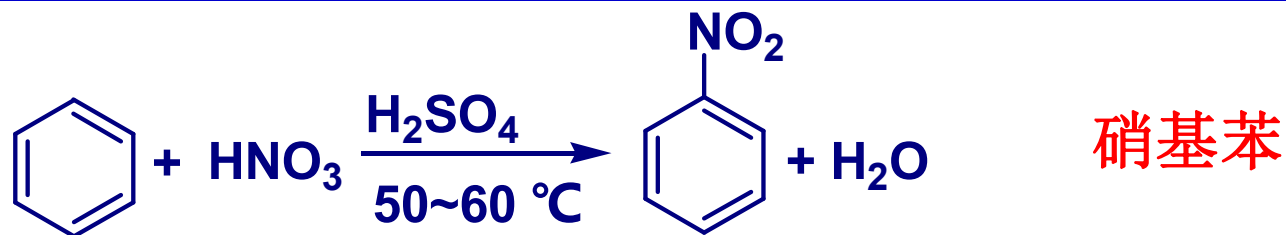


烷基苯与卤素作用，也发生环上取代反应，反应比苯容易，主要得到邻和对位取代物

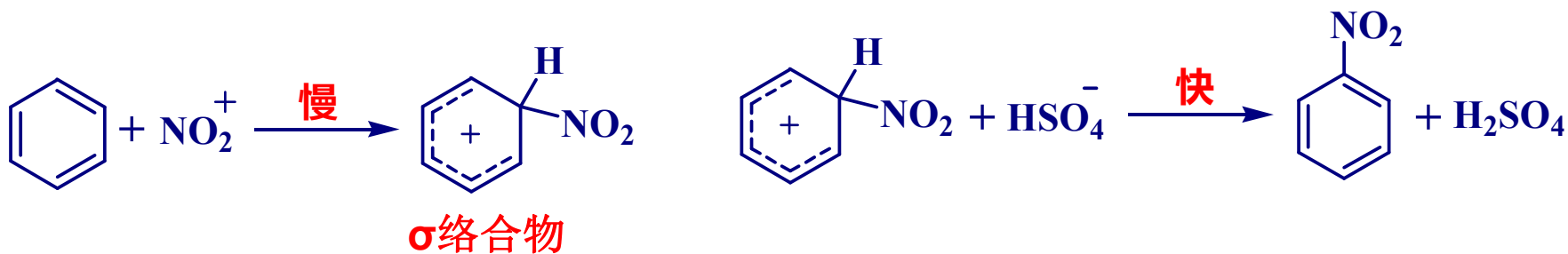
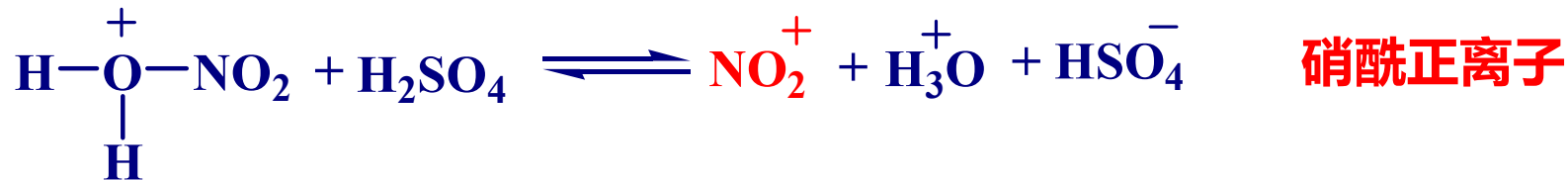
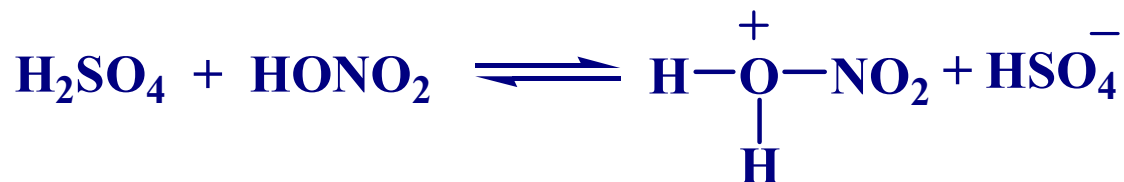


1、亲电取代反应

b. 硝化:



机理

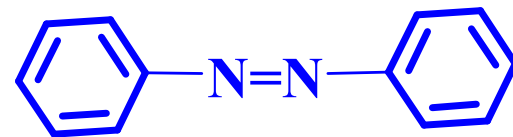




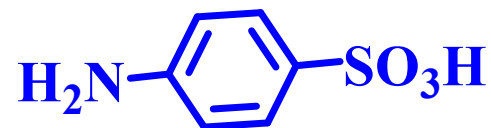
1、亲电取代反应



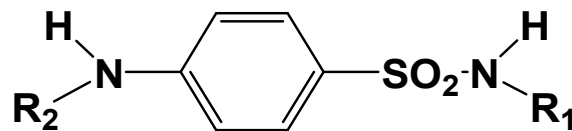
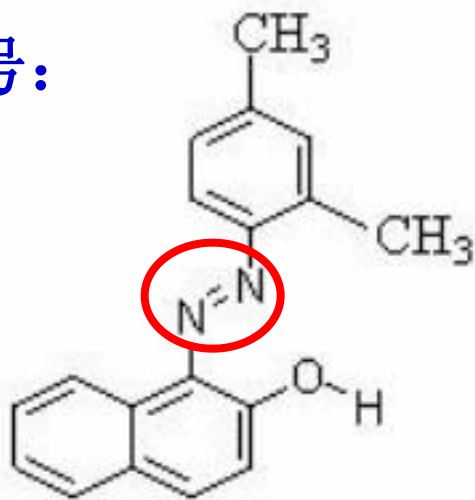
偶氮染料



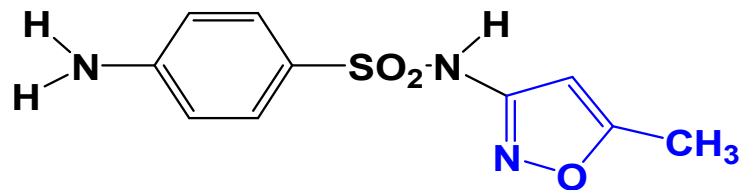
磺胺药



苏丹红 II 号:



磺胺类药物的基本结构

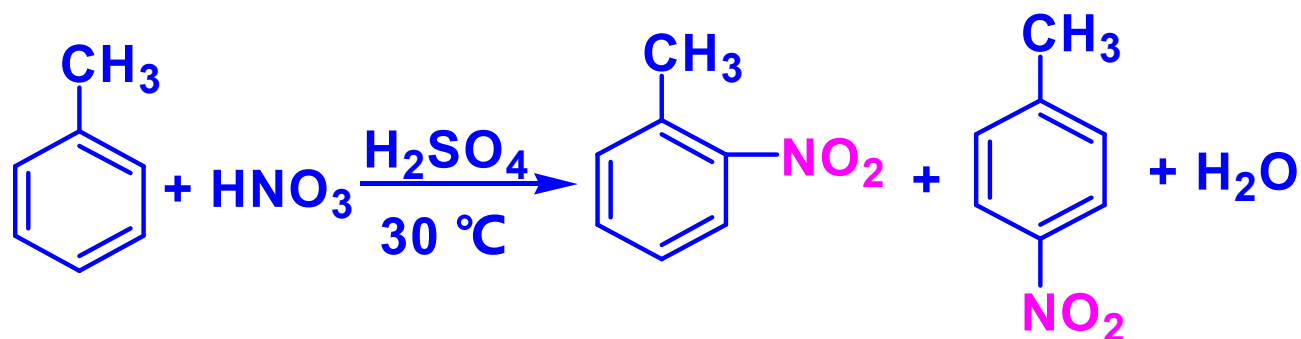


S.M.Z

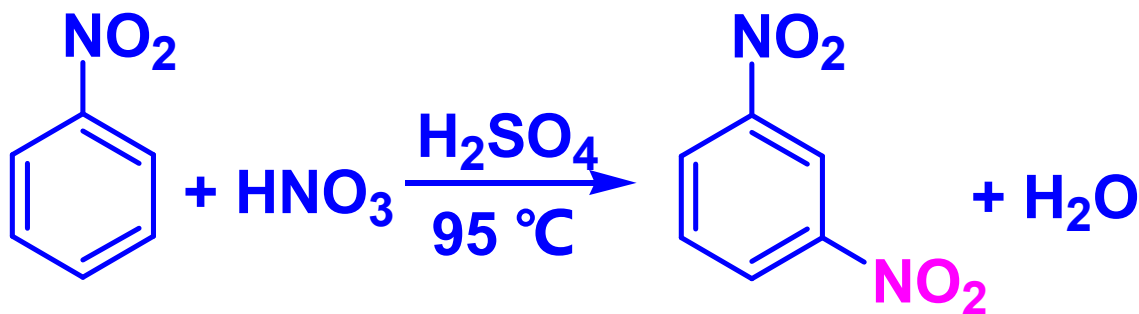
磺胺甲噁唑



1、亲电取代反应



当苯环上已存在甲基时，硝化反应比苯容易，反应位置在邻、对位。

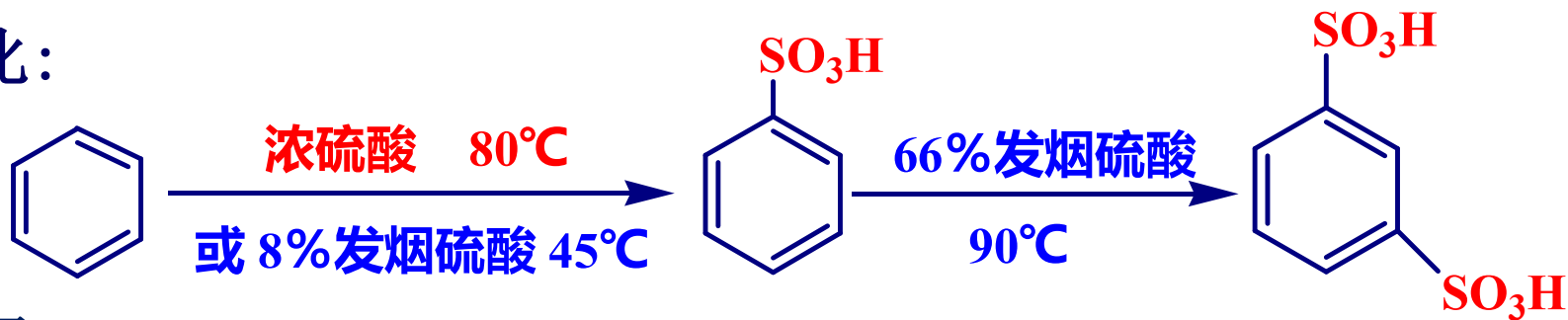


当苯环上已存在硝基时，硝化反应比苯难，反应位置在间位。

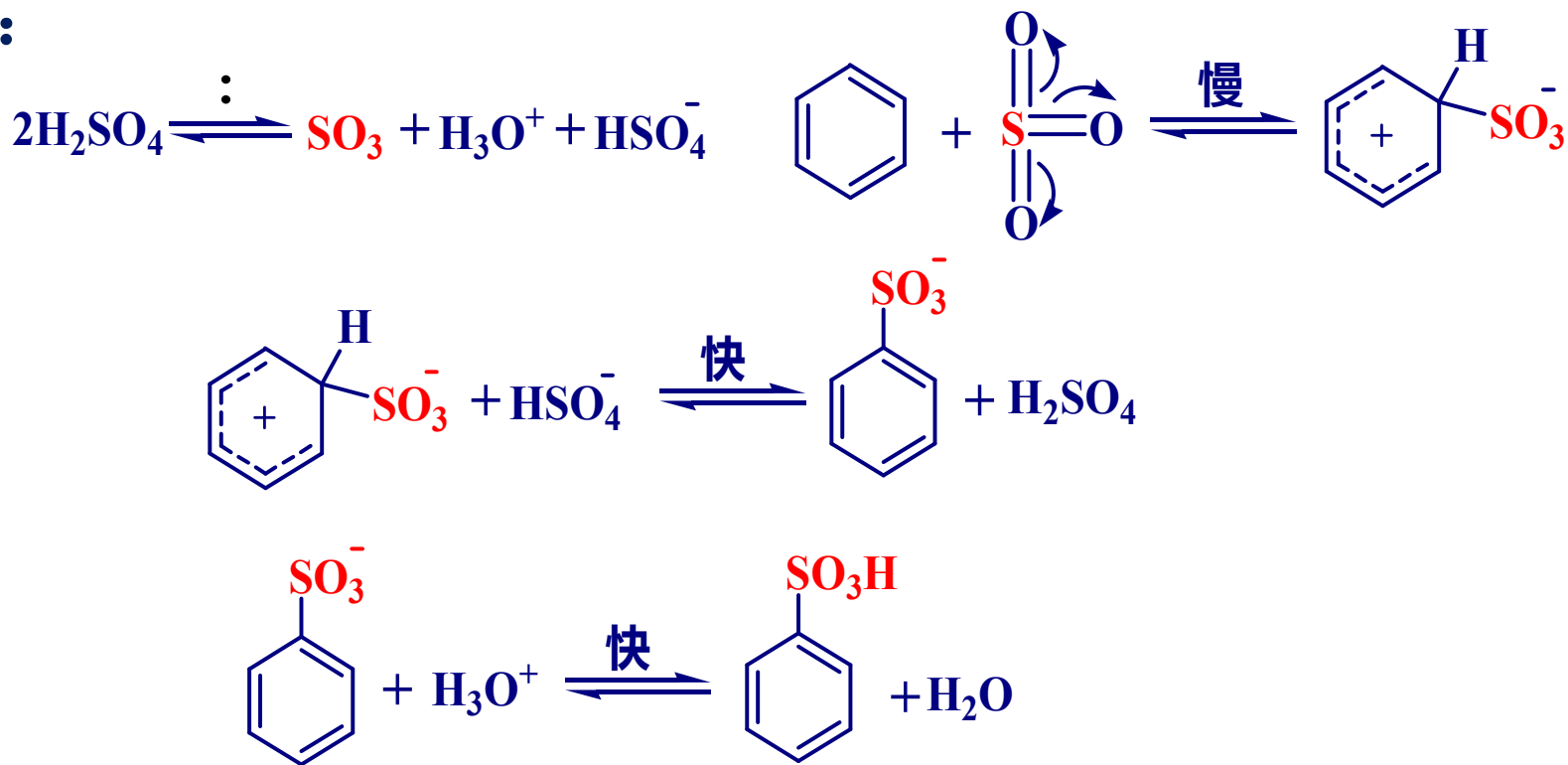


1、亲电取代反应

c. 磺化:



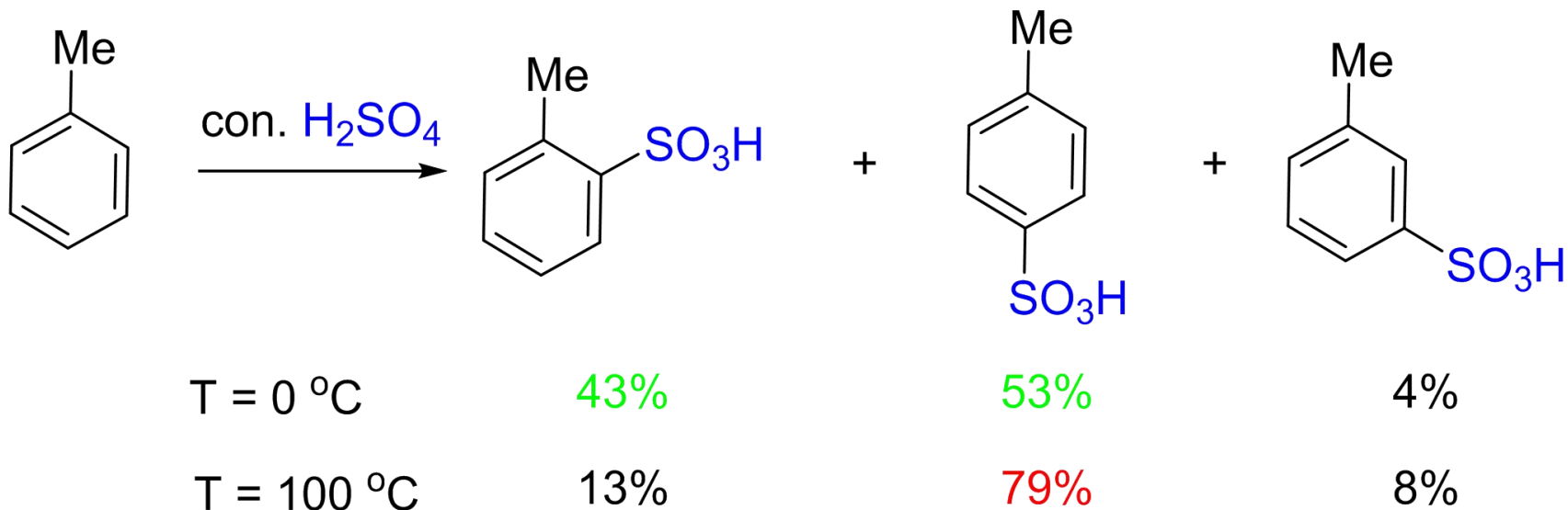
机理:





1、亲电取代反应

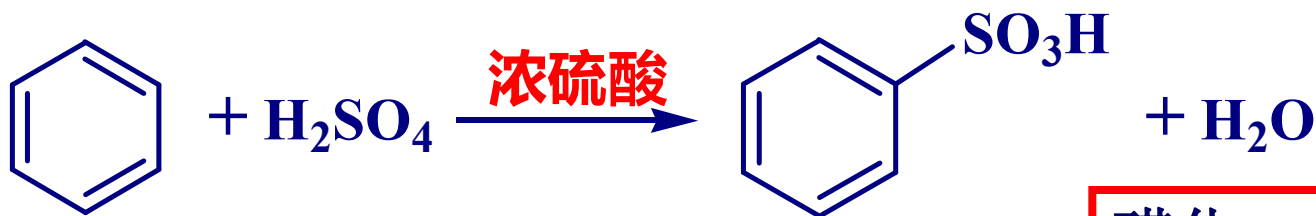
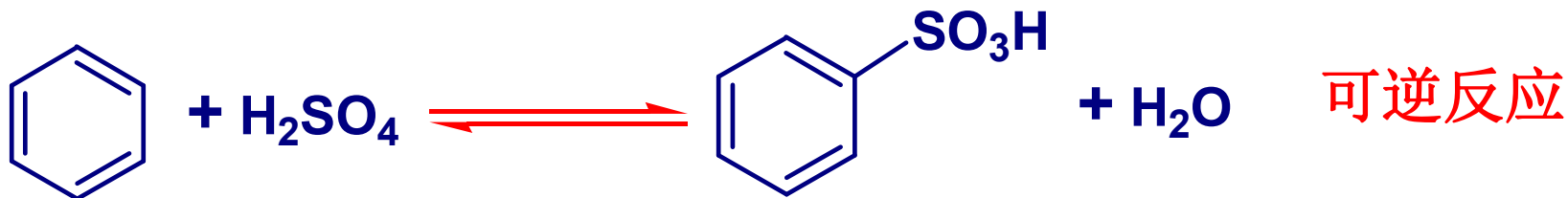
甲苯的磺化



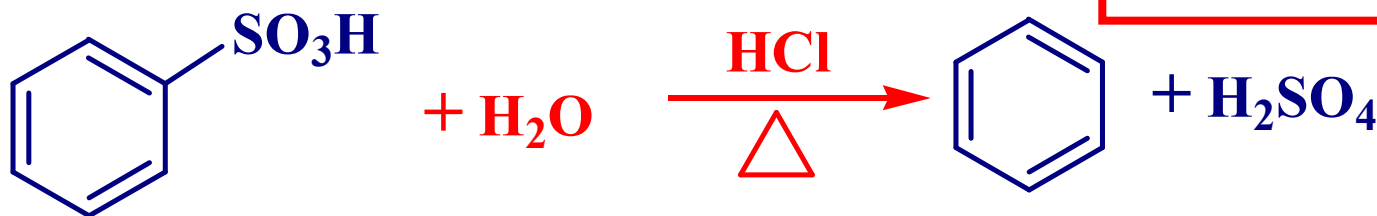
温度升高有利于对位产物的生成，可用于有机合成



1、亲电取代反应



磺化 ----- 浓硫酸
去磺化-----稀酸，加热



可逆性和高温取代，对位产物为主，在有机合成上有重要用途。



1、亲电取代反应

d. Friedel-Crafts 反应（傅克反应）

在无水氯化铝等催化剂的作用下，芳烃与卤代烷或酸酐等作用，环上的氢原子被烷基或酰基取代的反应，分别称烷基化和酰基化反应。

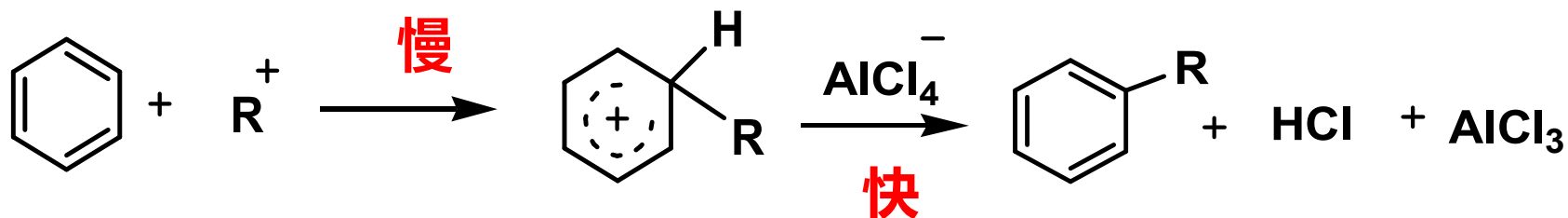
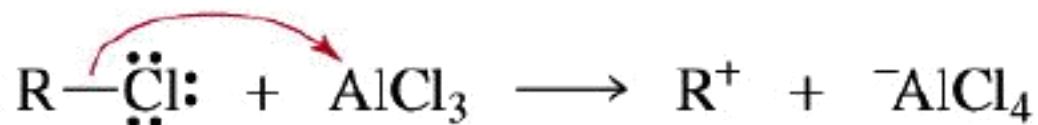
1). 烷基化反应





1、亲电取代反应

傅克反应机理：



烷基化反应的活性次序：

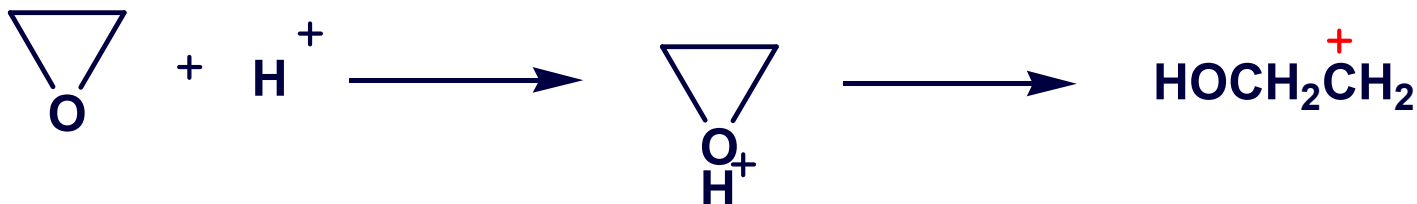
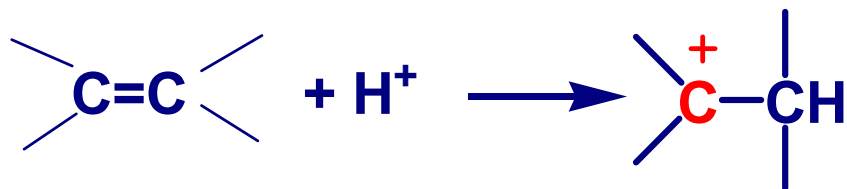


?



1、亲电取代反应

烷基化试剂： 卤代烃、醇、烯烃、环醚（环氧乙烷）





1、亲电取代反应

Friedel-Crafts反应常用的催化剂:

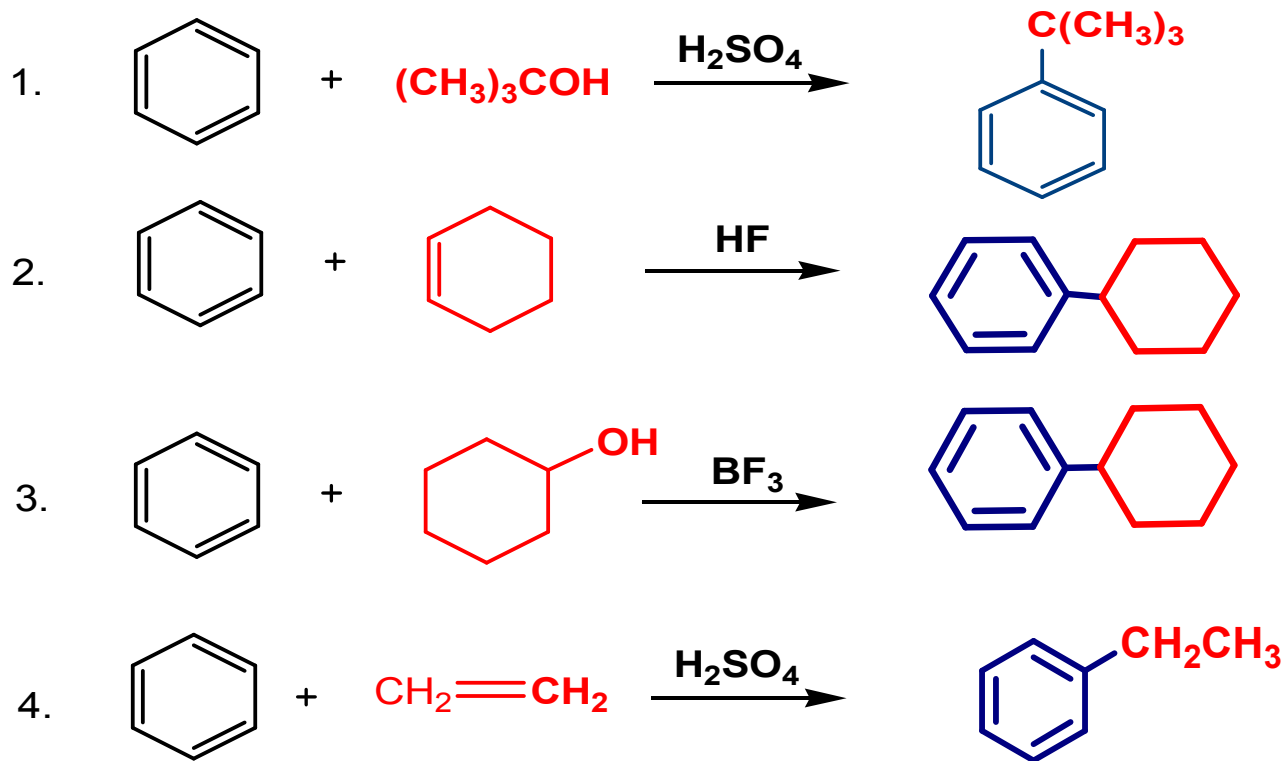
无水 AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 BF_3 和浓 H_2SO_4 , 其中无水 AlCl_3 活性最高。


何时采用何种催化剂?

需要根据反应物的活性、试剂种类以及反应条件而定。



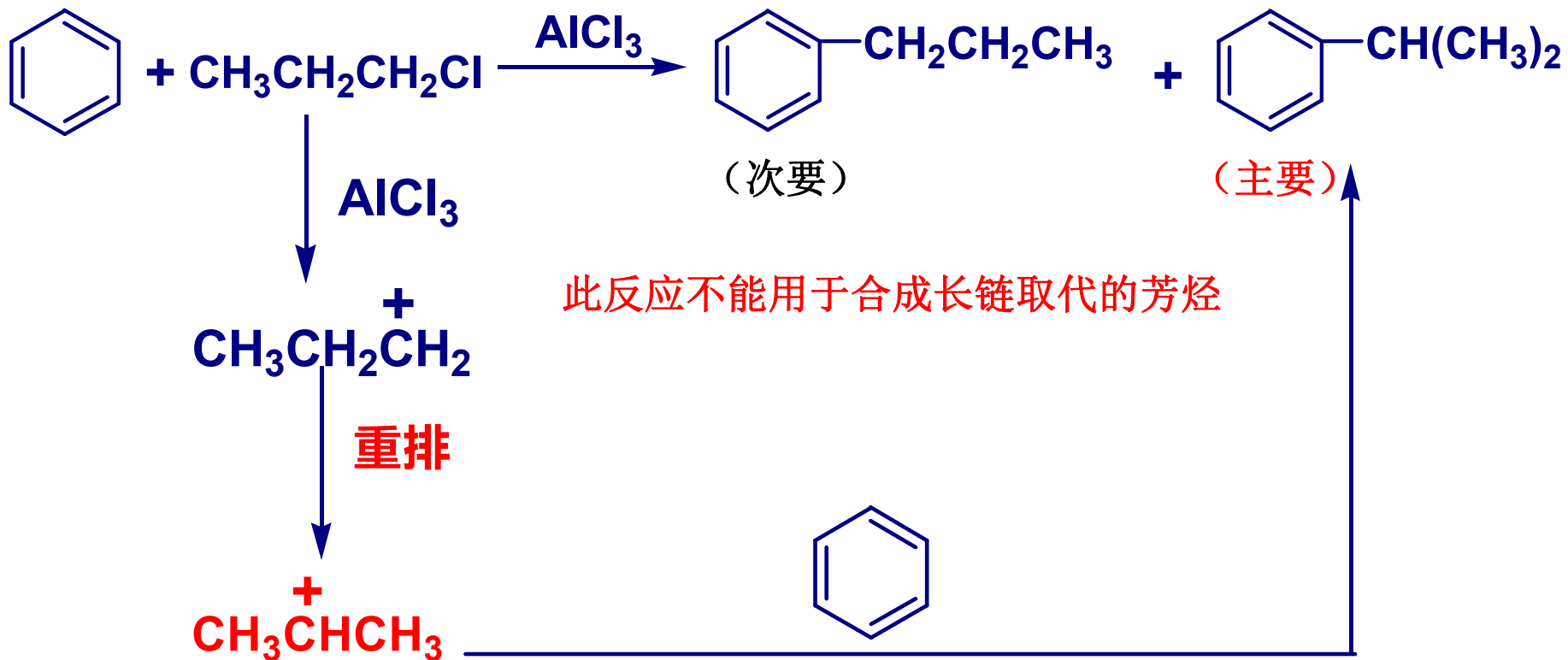
问题讨论与反思



亲电试剂: R^+  写出反应机理?



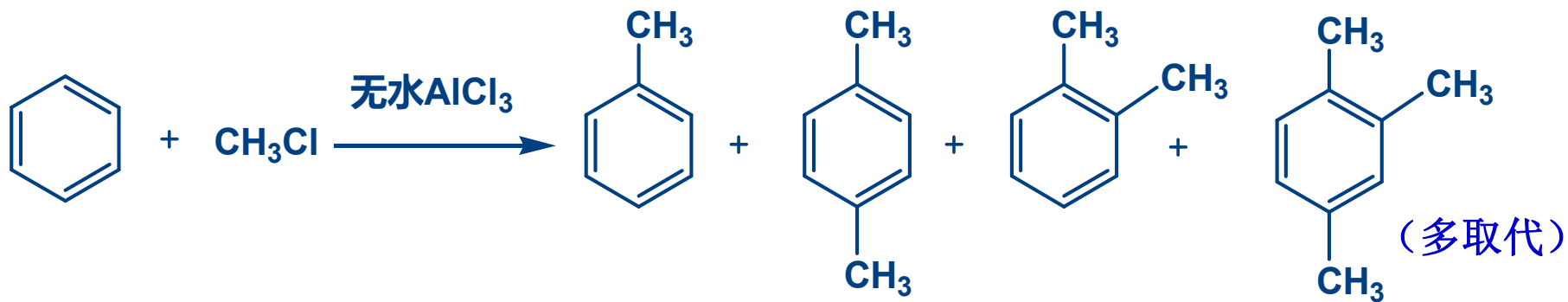
1、亲电取代反应



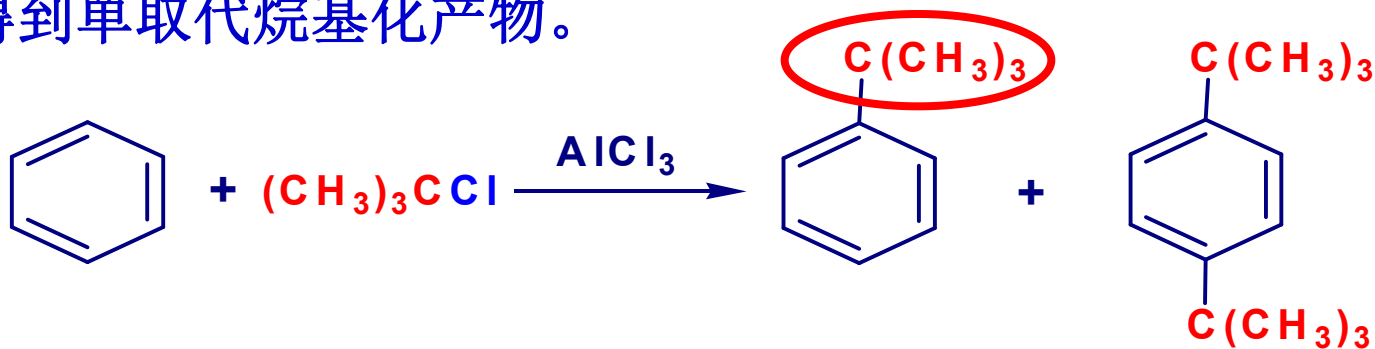
中间体是碳正离子，付克-烷基化反应会有重排反应发生



1、亲电取代反应



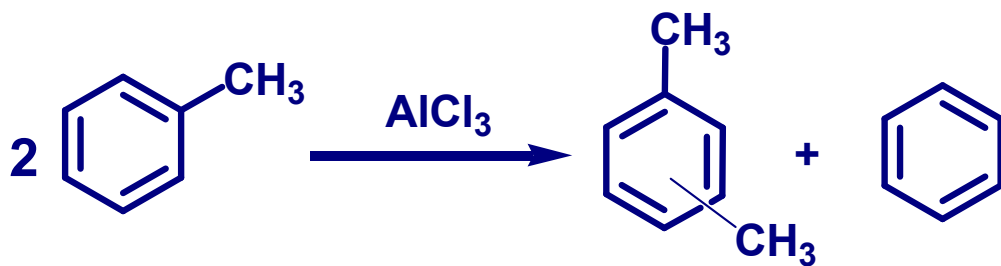
傅克烷基化反应：生成的甲苯能继续发生取代反应，如果使用大过量的苯可以得到单取代烷基化产物。



叔丁基是大的取代基，二取代产物对位为主，不能生成邻位产物。



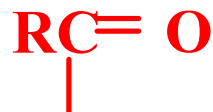
1、亲电取代反应



烷基化反应是可逆的，常伴随着歧化反应。

烷基化反应的特点：

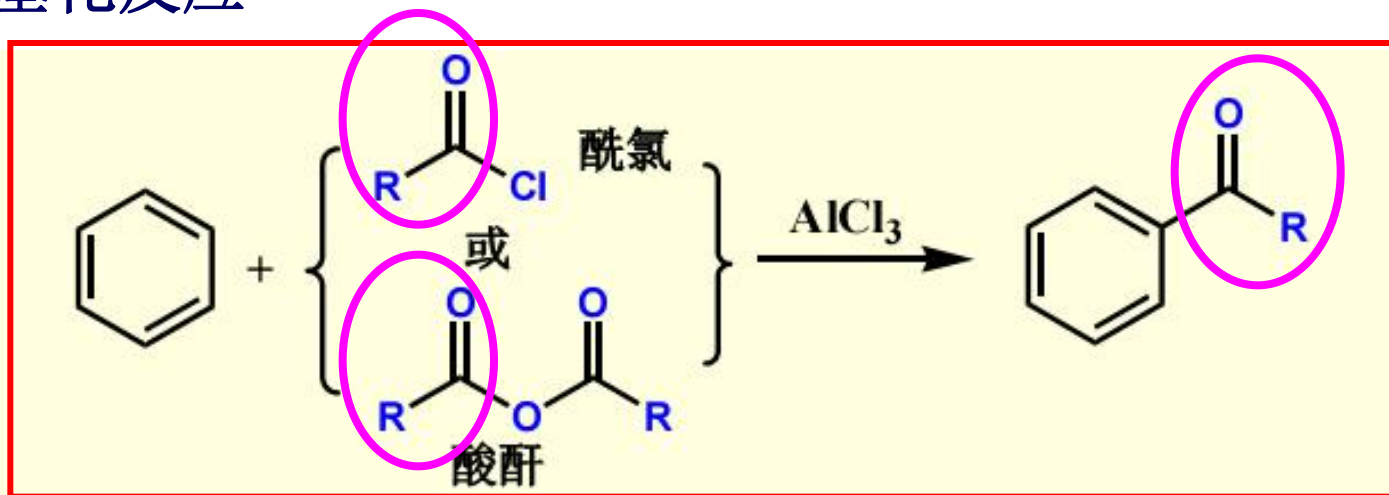
1. 会有重排反应发生（碳正离子重排）；
2. 易发生二（或多）取代；
3. 烷基化反应是可逆的，产物易发生歧化反应；
4. 环上有强吸电子基如：硝基-**NO₂**，磺酸基-**SO₃H**，酰基和氰基 (**-CN**)等，一般不发生反应。





1、亲电取代反应

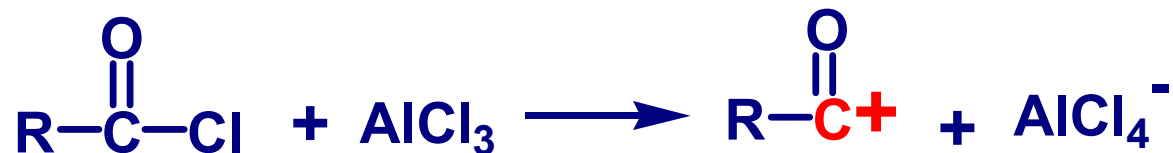
2). 酰基化反应



合成芳酮的方法

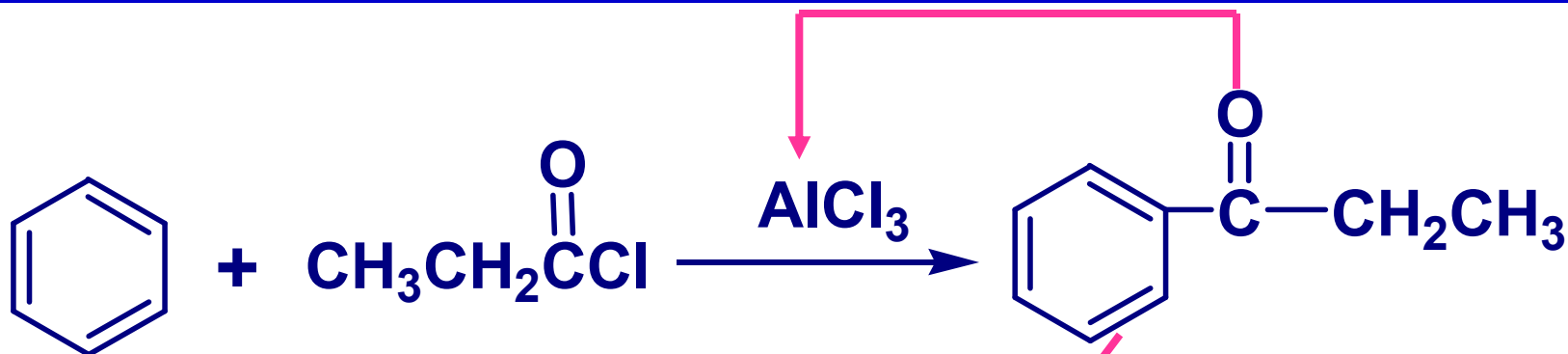
酰化试剂强弱顺序：酰卤 > 酸酐 > 羧酸

进攻的亲电质点： $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}^+$ 酰基碳正离子





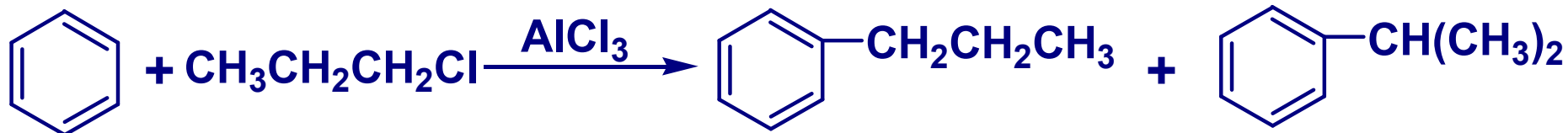
1、亲电取代反应



Clemmensen还原

Zn-Hg

HCl, Δ

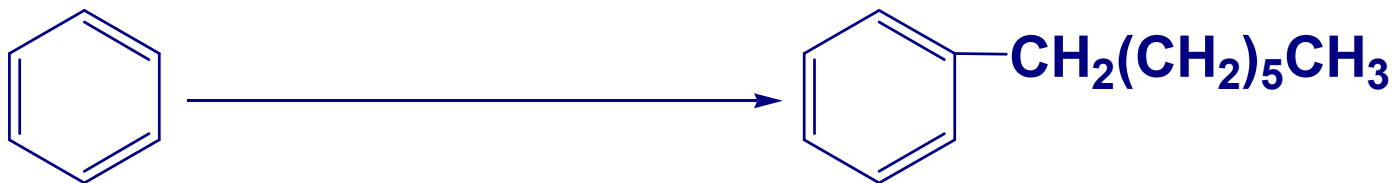


(主要)

酰基化反应不重排，可用于制备长链烷基苯。反应不可逆，生成一取代产物；缺点是催化剂用量多。



问题讨论与反思



a. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Cl}$, AlCl_3



有重排产物

b. (1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCl}$, AlCl_3

(2) Zn-Hg, HCl

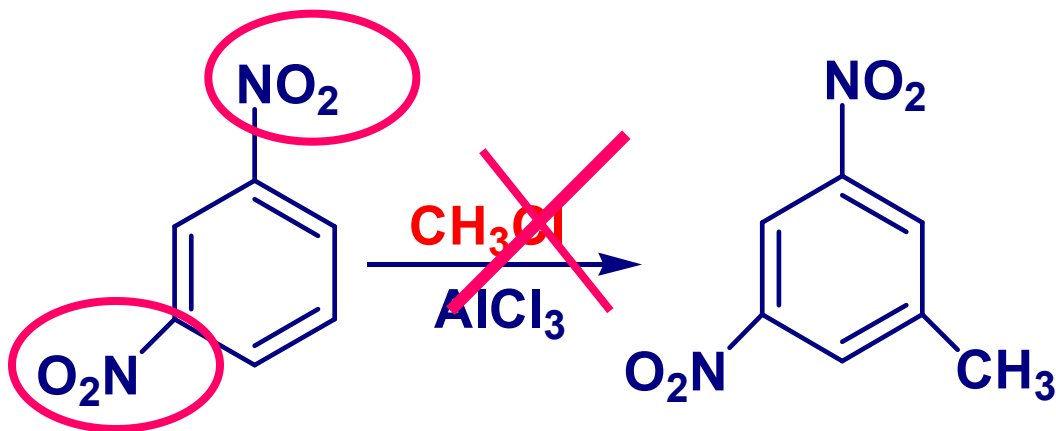




1、亲电取代反应

酰基化反应的特点：

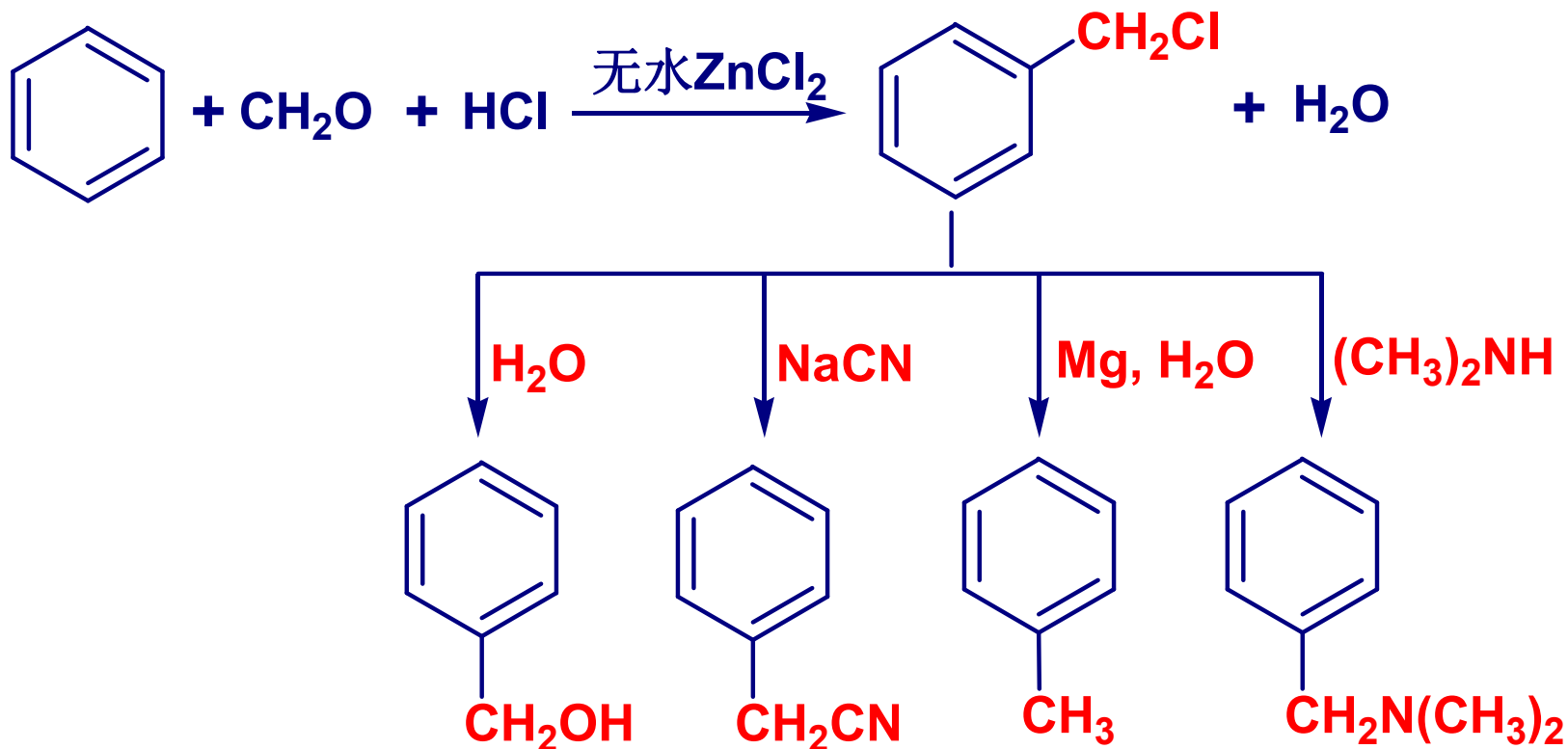
1. 没有重排反应发生，用于长链烷基苯的制备；
2. 不发生多取代；
3. 催化剂的用量比烷基化反应多（酰化产物与等量氯化铝形成络合物）
4. 环上有强吸电子基如：硝基- NO_2 ，磺酸基- SO_3H ，酰基 $\text{RC}=\text{O}$ 和氰基- CN 等，一般不发生反应。





1、亲电取代反应

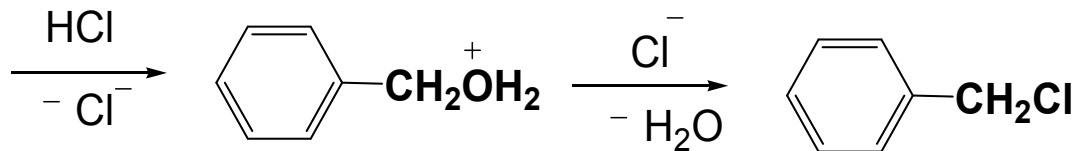
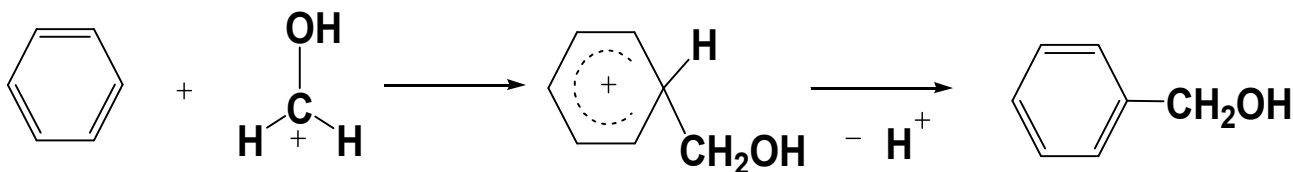
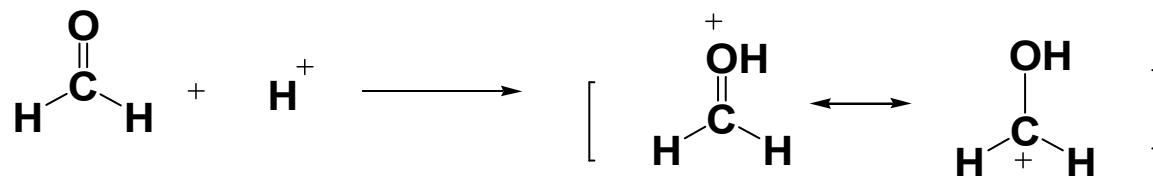
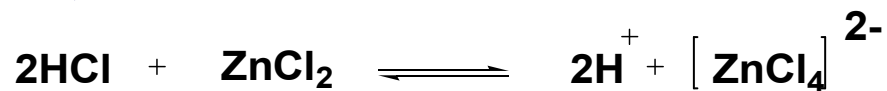
e. 氯甲基化：在无水氯化锌存在下，芳烃与甲醛及氯化氢作用，环上的氢原子被**氯甲基** (**$-\text{CH}_2\text{Cl}$**) 取代.





1、亲电取代反应

氯甲基化反应机理：





1、亲电取代反应

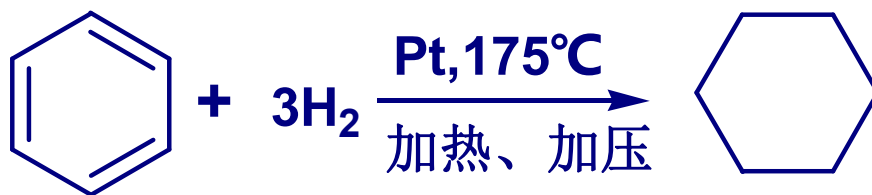
	亲电质点	催化剂	产物	备注
卤化	X^+	FeX_3	卤代苯	
硝化	NO_2^+	H_2SO_4	硝基苯	
磺化	SO_3		苯磺酸	可逆反应
烷基化	C^+	$AlCl_3$	烷基苯	重排、可逆、多取代
酰基化	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \end{array} +$	$AlCl_3$	芳酮	无重排反应



(一) 芳烃苯环上的反应

2、加成反应

a. $+ \text{H}_2$

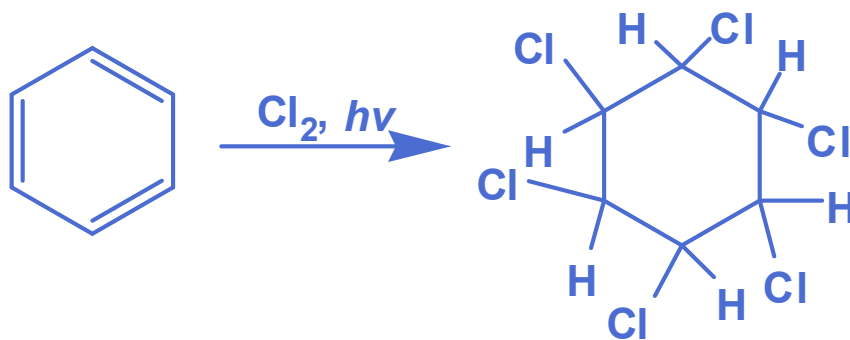


工业上生产环己烷的方法



(一) 芳烃苯环上的反应

b. + Cl₂



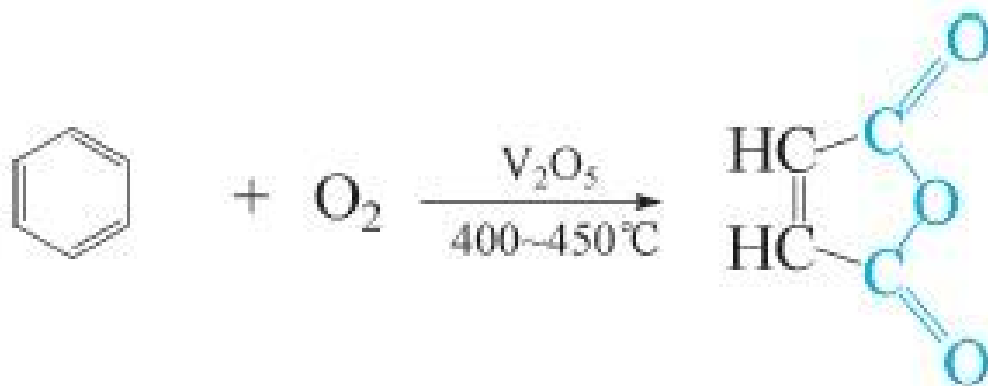
六六六

C₆H₆Cl₆



(一) 芳烃苯环上的反应

3、氧化反应



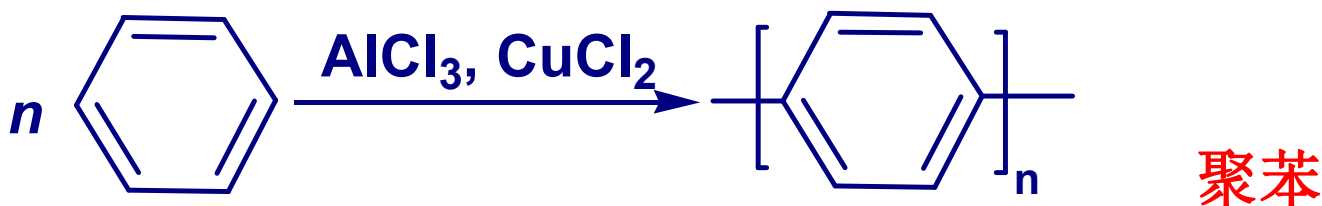
顺丁烯二酸酐(maleic anhydride)

工业上生产顺丁烯二酸酐的方法



(一) 芳烃苯环上的反应

4、聚合反应

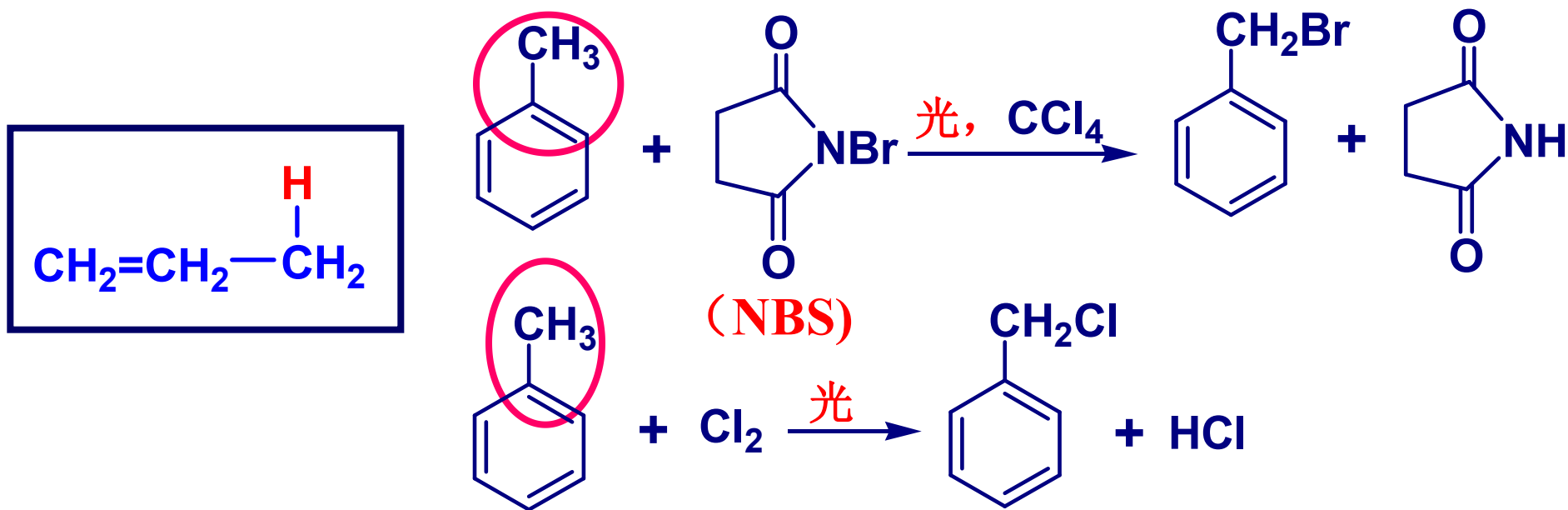


具有类似导体的性质，热稳定性高，分解温度为530℃，可在300℃长期使用；耐辐射性好，自润滑性好；除浓硝酸和吡啶外不溶于任何溶剂。与石棉等的复合层压材料，**可用于火箭发动机部件、高速轴承、原子反应堆部件等。**



(二) 芳环侧链（烃基）上的反应

(1) 卤化反应—— α -氢原子被卤原子取代

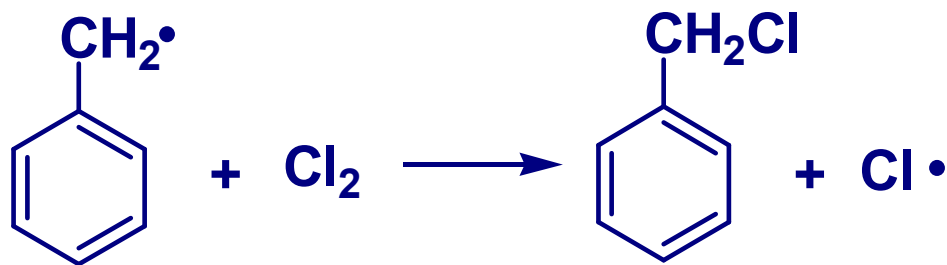
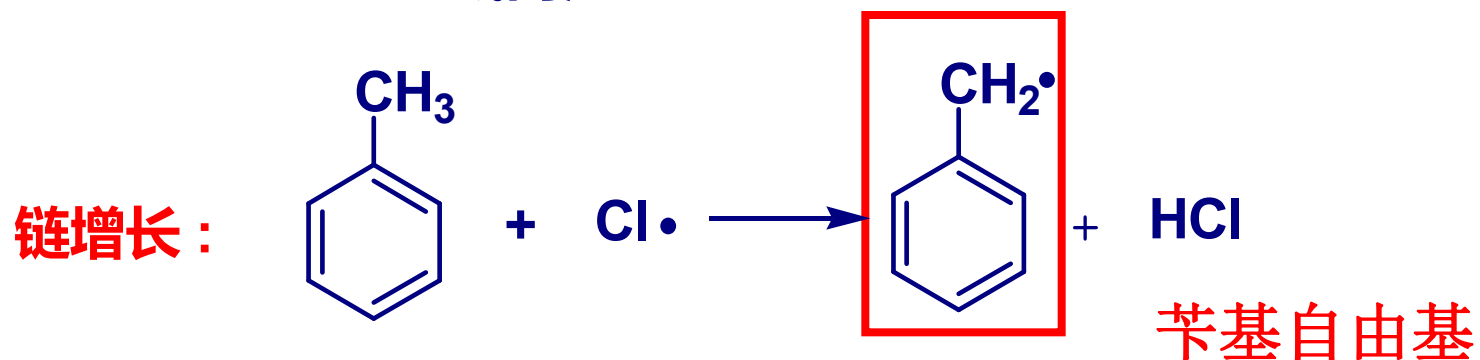
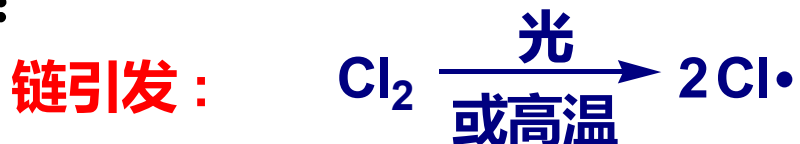


自由基取代反应



(二) 芳环侧链（烃基）上的反应

反应机理：

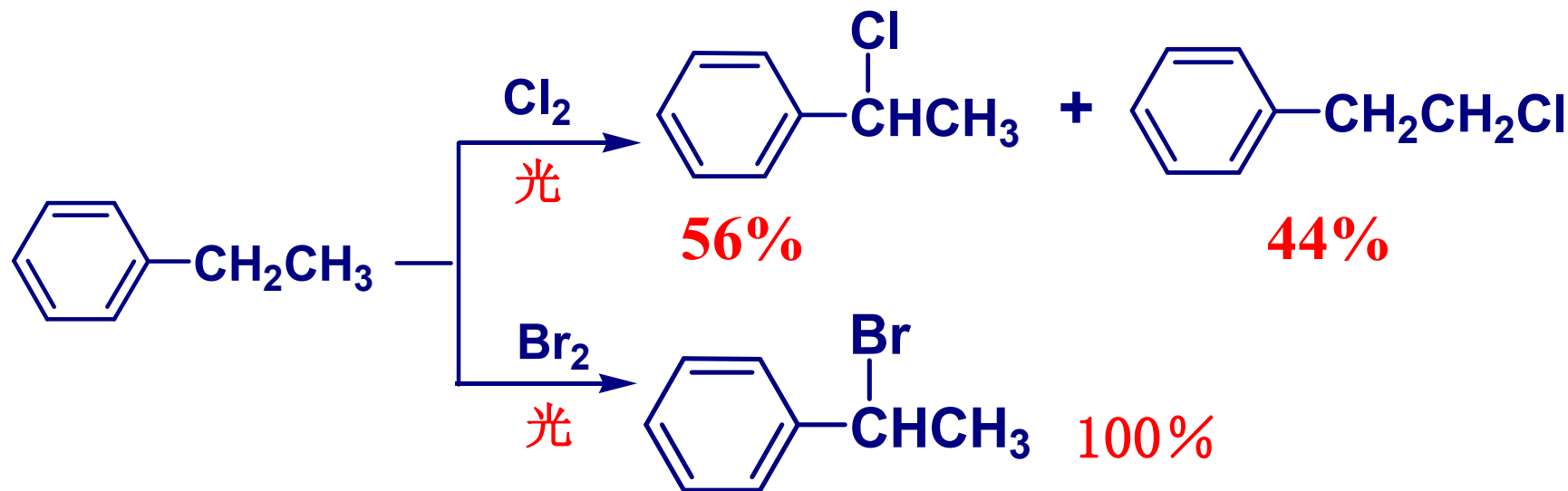


链终止

.....



(二) 芳环侧链（烃基）上的反应



烷基苯侧链的取代发生在 α -位

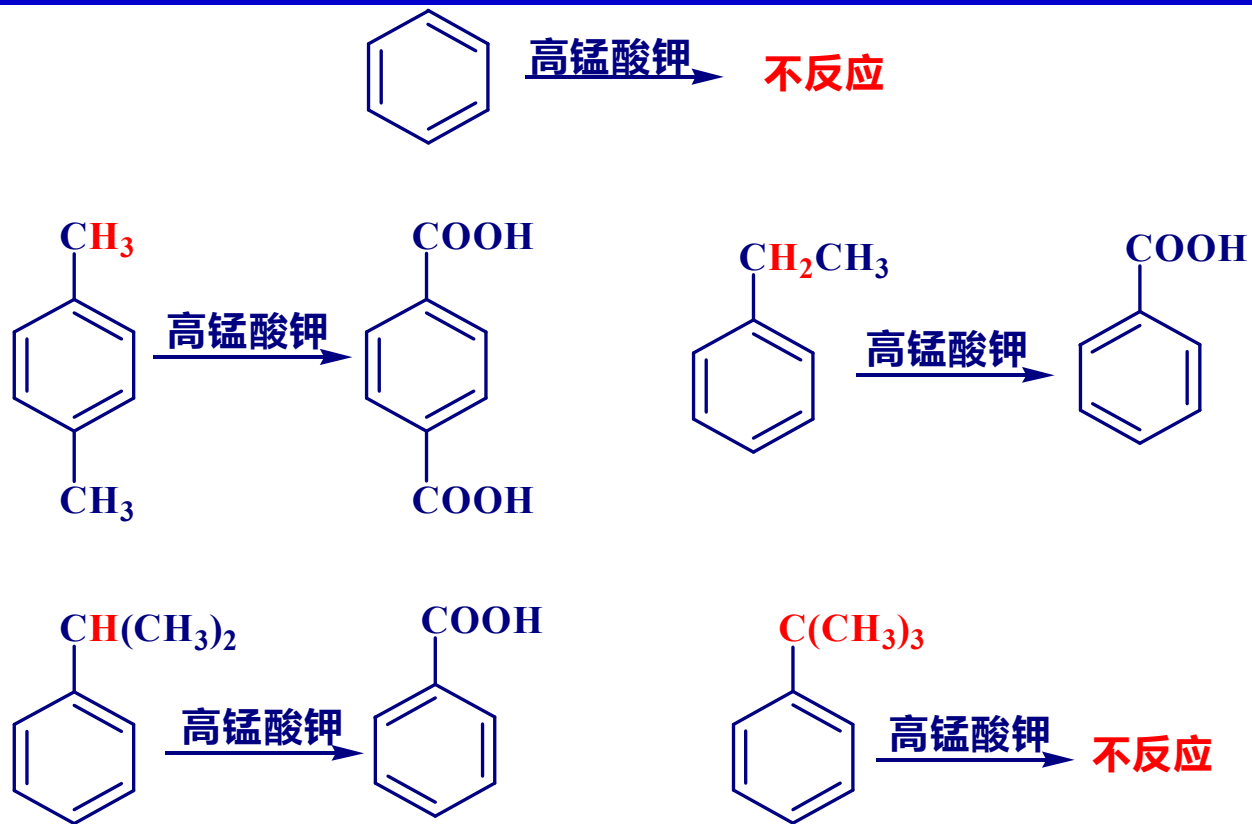
溴比氯具有较大的选择性



(二) 芳环侧链（烷基）上的反应

(2) 氧化反应

烷基苯比苯容易被氧化，含有 α -H的烷基易被氧化

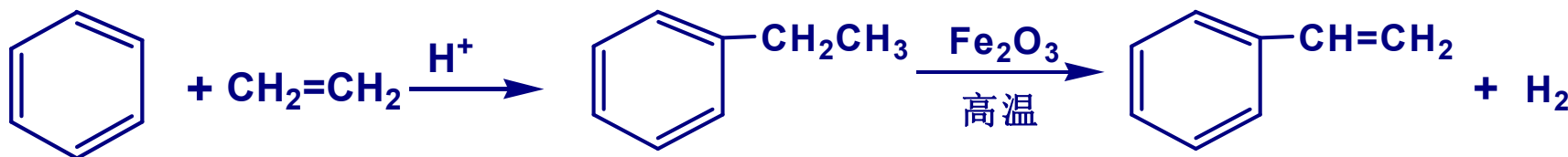
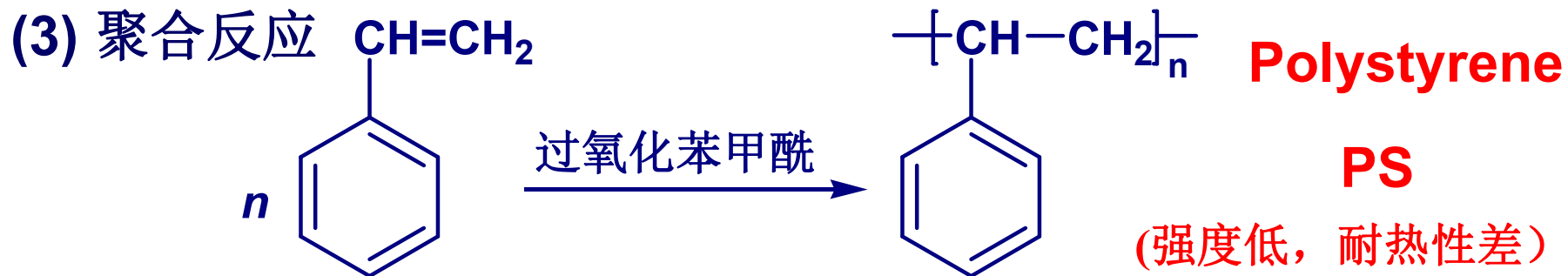


注：* 没有 α -H的侧链不被氧化。

** 不论侧链长短，均被氧化为羧基（苯甲酸）



(二) 芳环侧链（烃基）上的反应



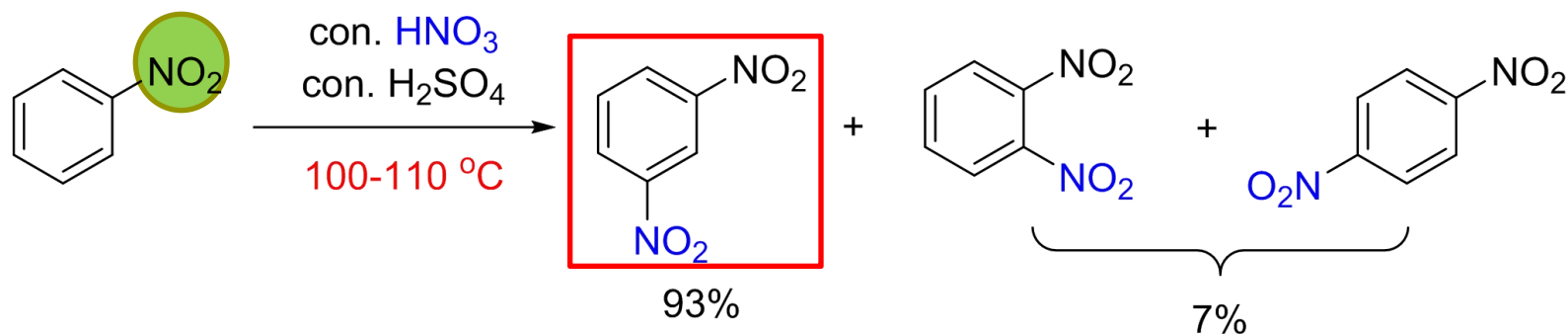
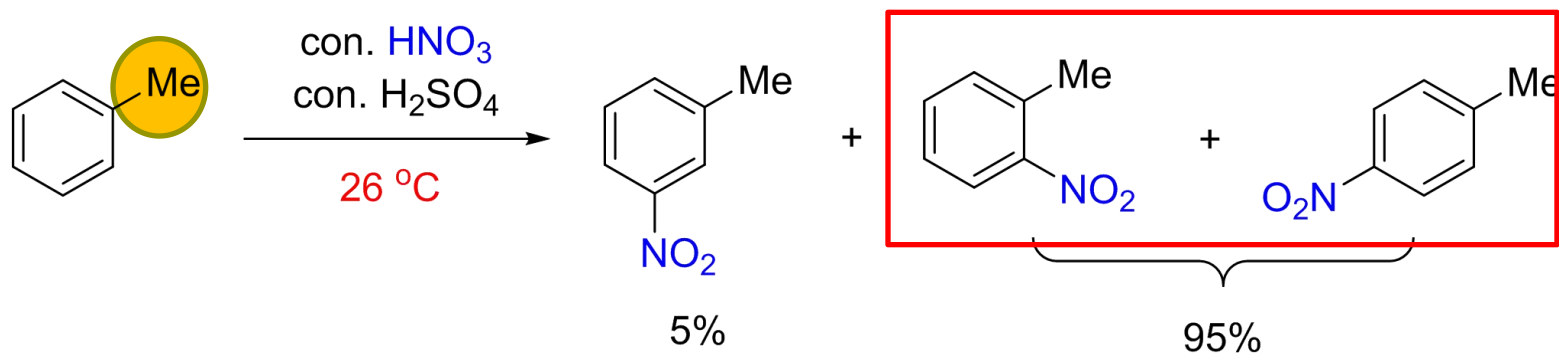
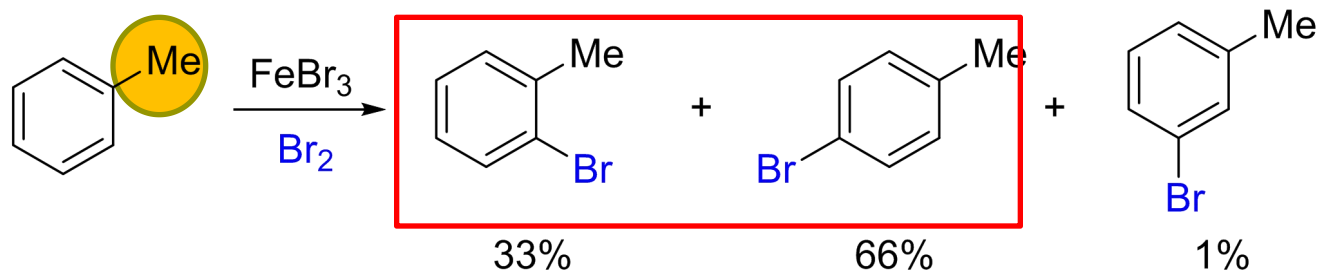
High Impact Polystyrene (HIPS) 耐冲击性聚苯乙烯

1. 枝接微米级的橡胶颗粒;
2. 在茂金属催化剂下聚合生成间同聚苯乙烯, 使聚苯乙烯上的苯环交替地连接在主链的两侧;
3. 苯乙烯在聚丁二烯主链上接枝聚合。



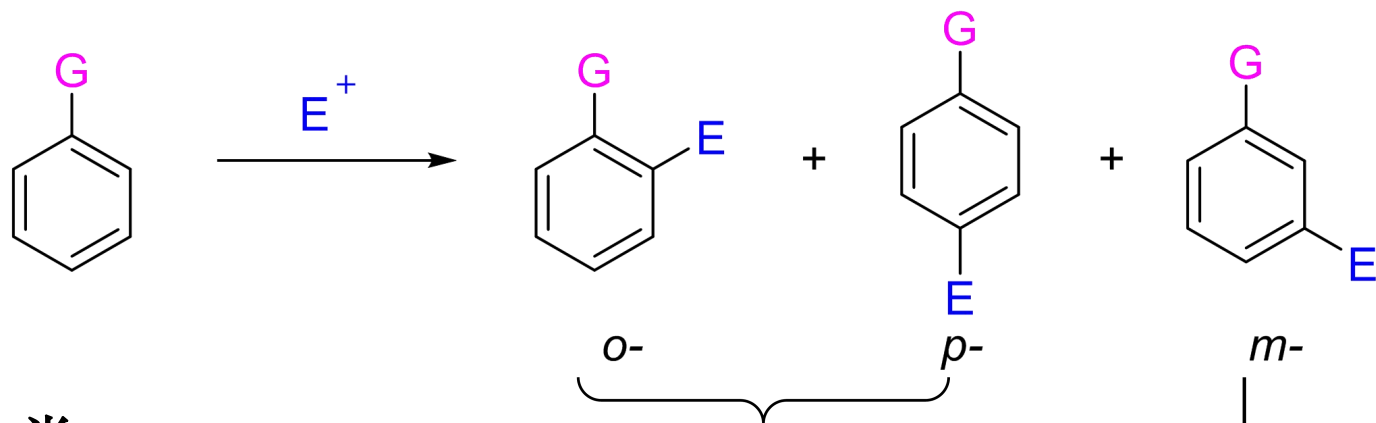
五. 苯环上亲电取代反应的定位规则❖

取代基对亲电取代反应的取代位置影响

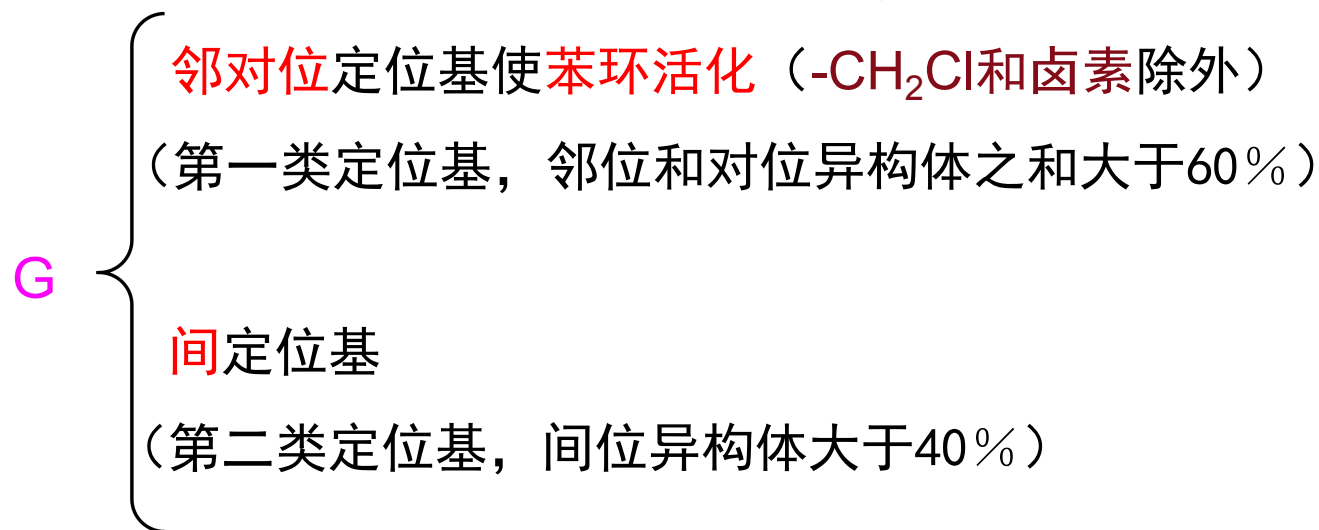




1. 定位规律



取代基分类:

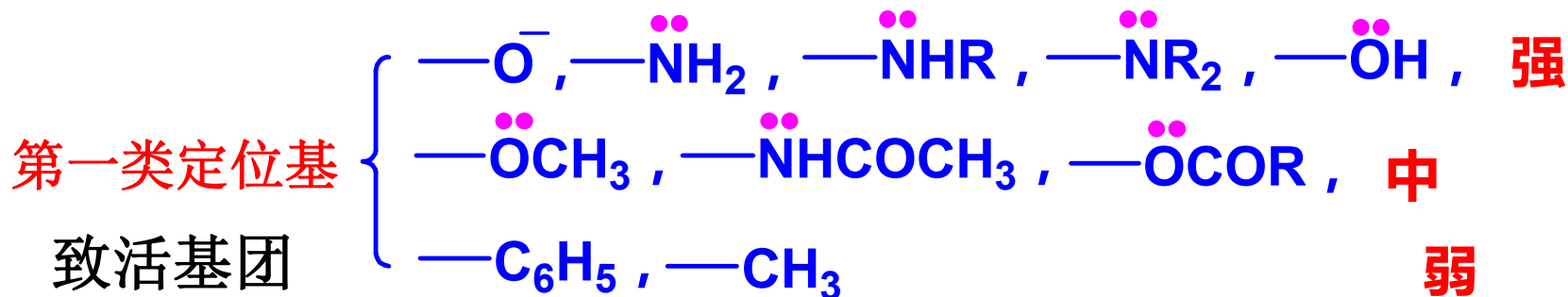


主要产物
使苯环钝化



1. 定位规律

a. 邻、对位定位基——第一类定位基（见书P145）



（供电子基、推电子基）

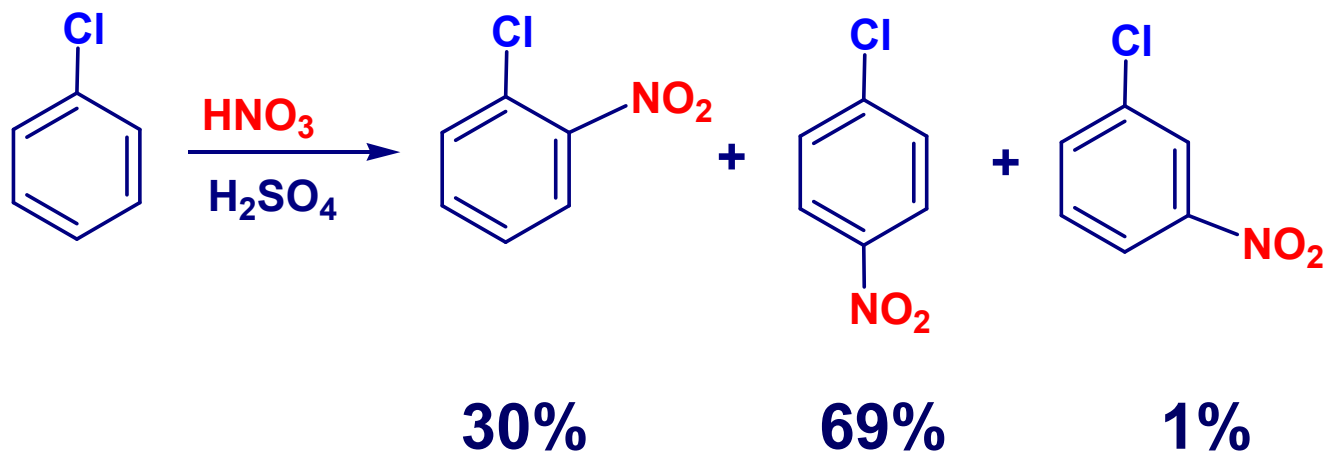
这类定位基在与苯环直接相连的原子上一般具有单键或具有孤对电子（或带负电荷），具有推电子效应。一般使苯环活化，反应速度比苯快。



1. 定位规律

邻、对位定位基-----第一类定位基

致钝基团: **-X** (**-CH₂Cl**、**Cl**、**Br**、**I**、**F**) **※**

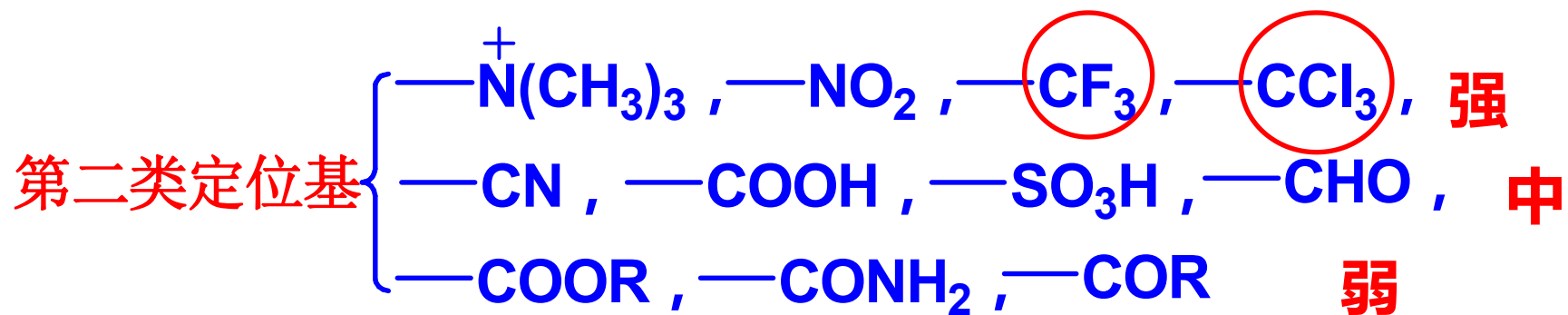


使苯环钝化，但定邻对位。



1. 定位规律

b. 间位定位基——第二类定位基（**致钝基团**）：吸电子基、拉电子基



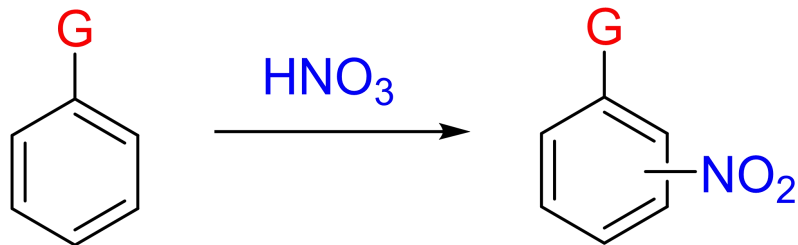
这类定位基在与苯环直接相连的原子上一般具有**重键或带正电荷**，具有吸电子效应。一般使**苯环钝化**，反应速度**比苯慢**。

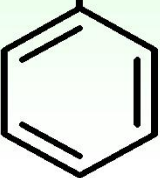
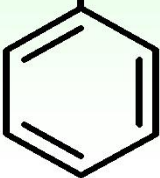
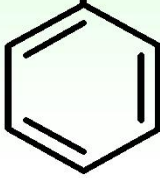
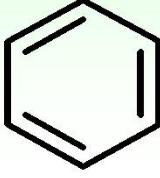
上述两类定位基定位能力强弱大致如上顺序



1. 定位规律

一取代苯硝化的相对速率:



OH	H	Cl	NO ₂
			
1000	1	0.033	6×10^{-8}



1. 定位规律

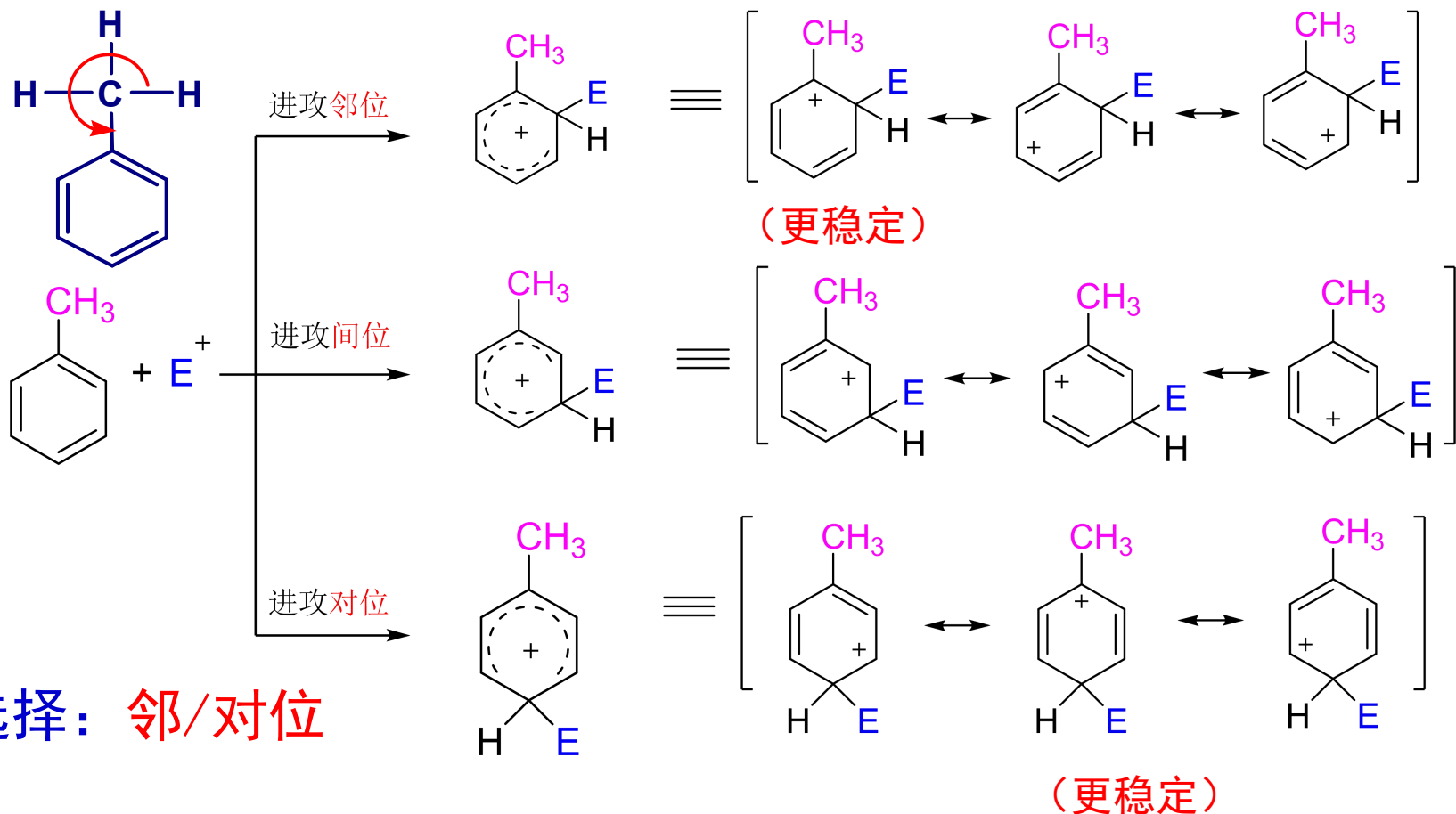
定位强度	第一类定位基：邻对位定位基		第二类定位基：钝化基 间位定位基
	活化基	钝化基	
强	$-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$	$-\text{F}$ $-\text{CH}_2\text{Cl}$ $-\text{Cl}$	$-\text{NO}_2$, $-\text{NR}_3^+$
中强	$\text{CH}_3\text{O}-$, $-\text{NHCOR}$	$-\text{Br}$	$-\text{COOH}$, COOR , $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CN}$
弱	$-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}-$	$-\text{I}$	$-\text{CHO}$, $-\text{COR}$



2. 定位规律的理论解释

甲基取代

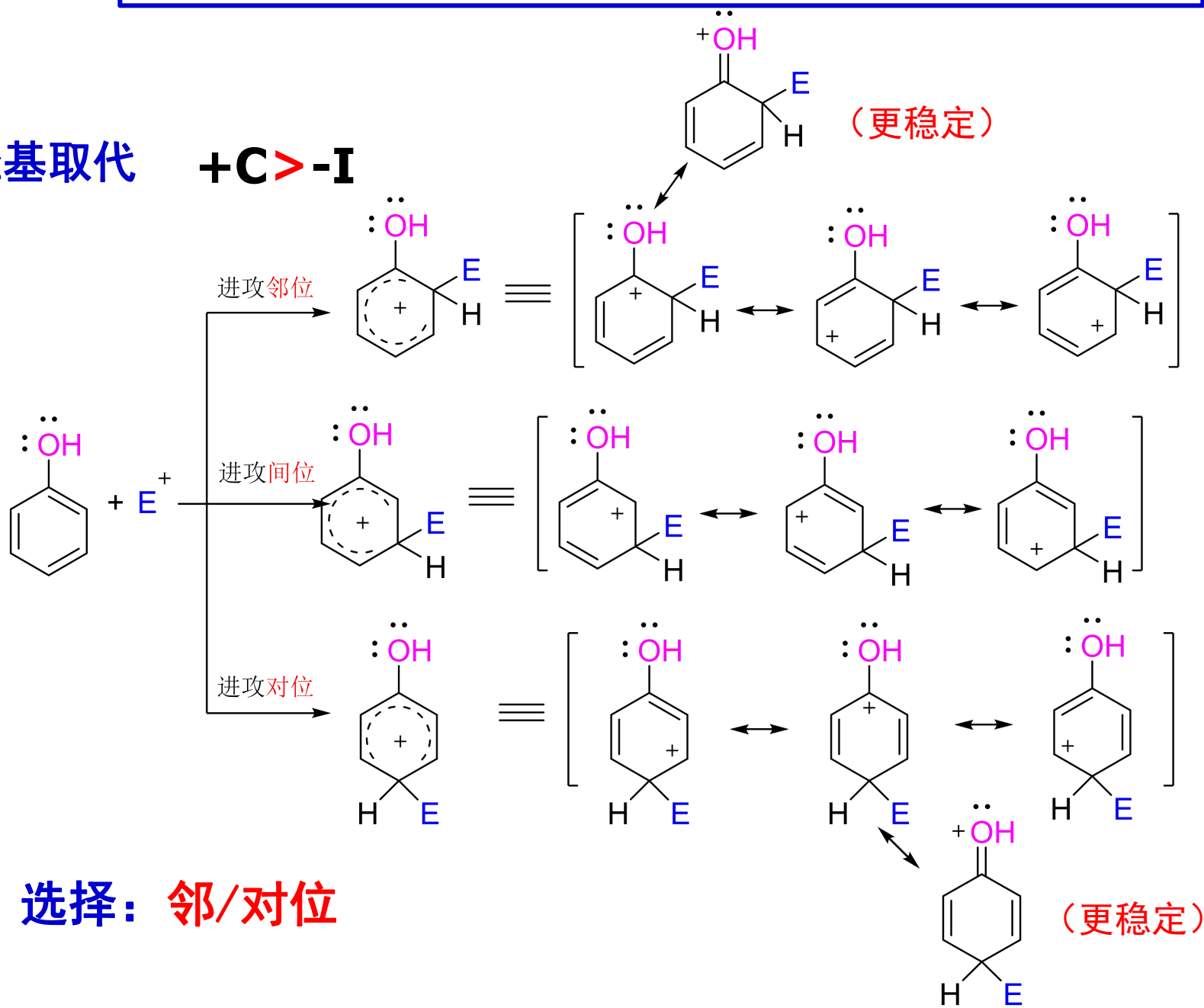
使苯环电子云密度增加，亲电反应加快，活化苯环定邻对位



使苯环电子云密度增加，亲电反应加快，活化苯环定邻对位

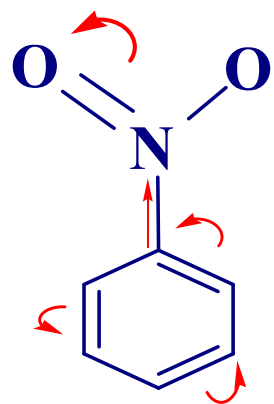
羟基取代

+C > -I



硝基取代

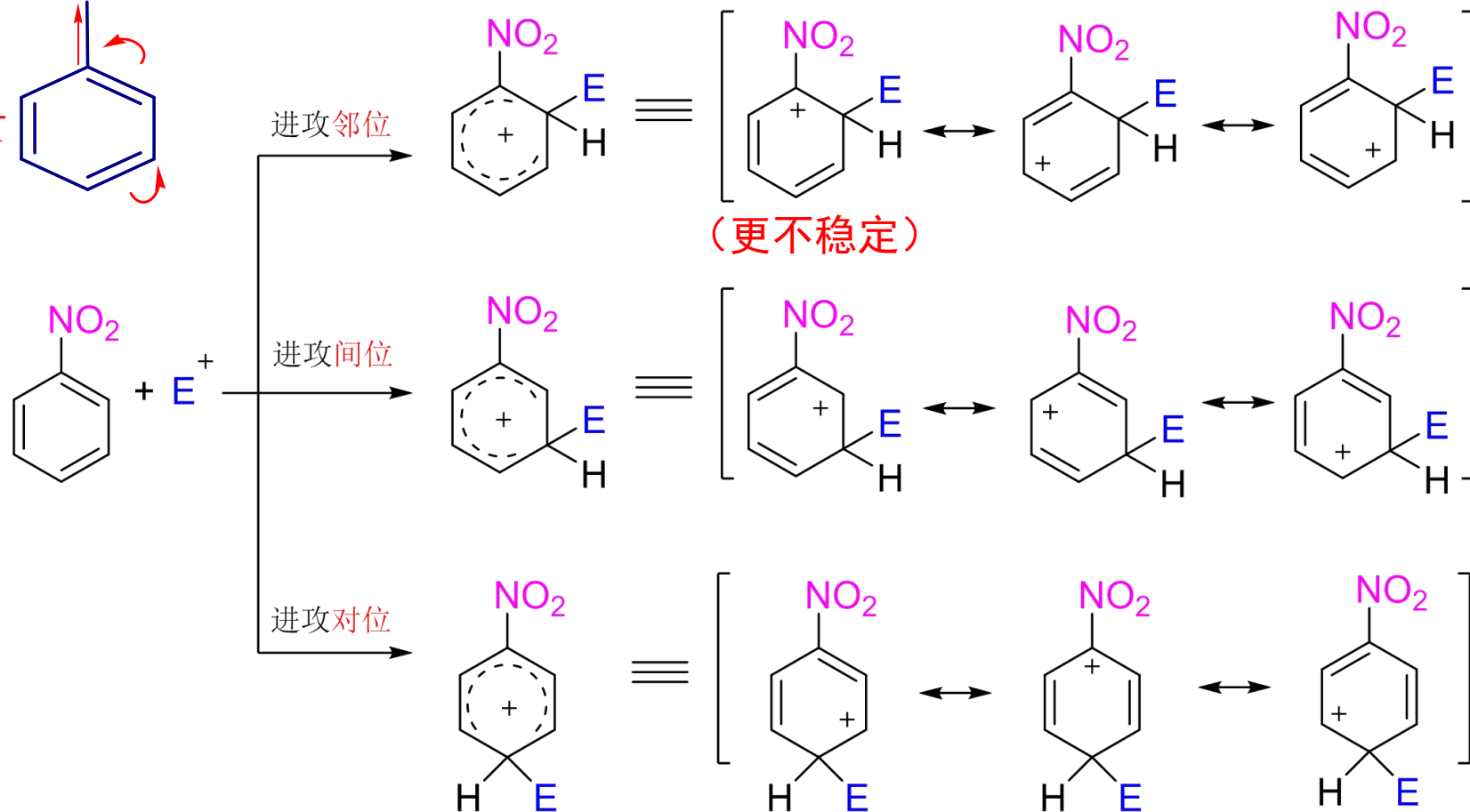
使苯环电子云密度降低，亲电反应速度减小，使苯环钝化定间位



吸电子的诱导效应 (-I)

+

吸电子的共轭效应 (-C)



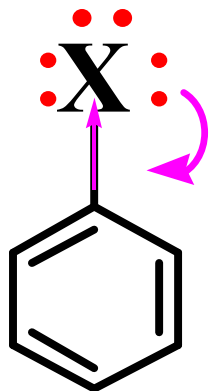
选择：间位

(更不稳定)



定位规律的理论解释—电子效应

卤原子:

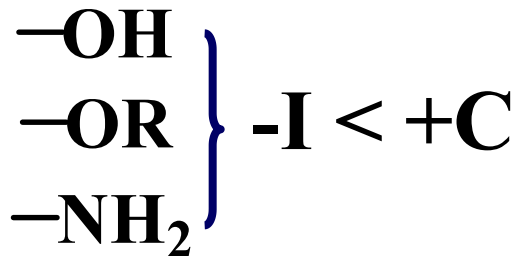


吸电子的诱导效应 **(-I)**
供电子的共轭效应 **(+C)**

总的结果:



使苯环电子云密度降低，亲电反应速度减小，卤原子钝化苯环。



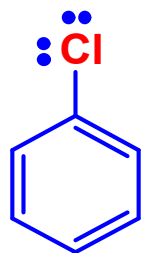
活化苯环



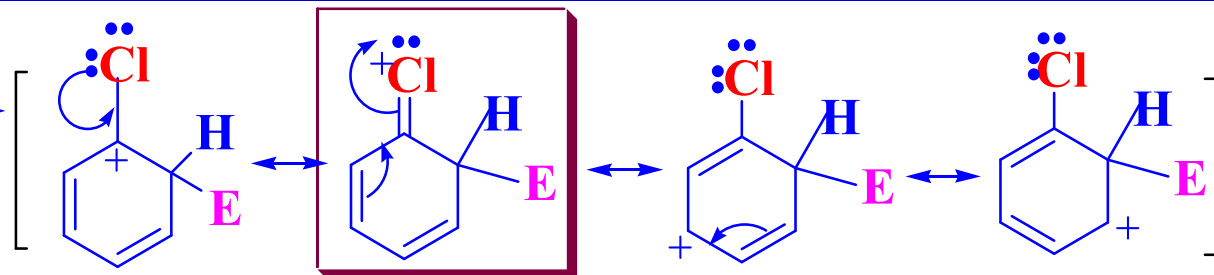
定位规律的理论解释—电子效应

卤原子

使苯环钝化
定邻对位

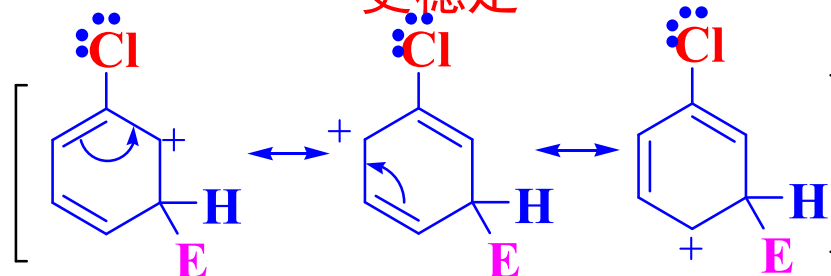


进攻邻位

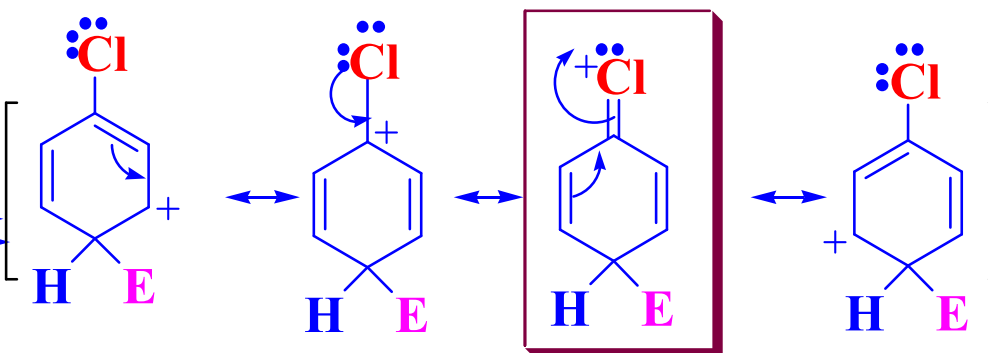


更稳定

进攻间位



进攻对位



更稳定



两类定位基及其定位效应

第一类定位基——邻对位定位基（活化苯环、钝化苯环）

$-\text{O}^-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{OCOCH}_3$,
 $-\text{Ph}$, $-\text{R}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ 等

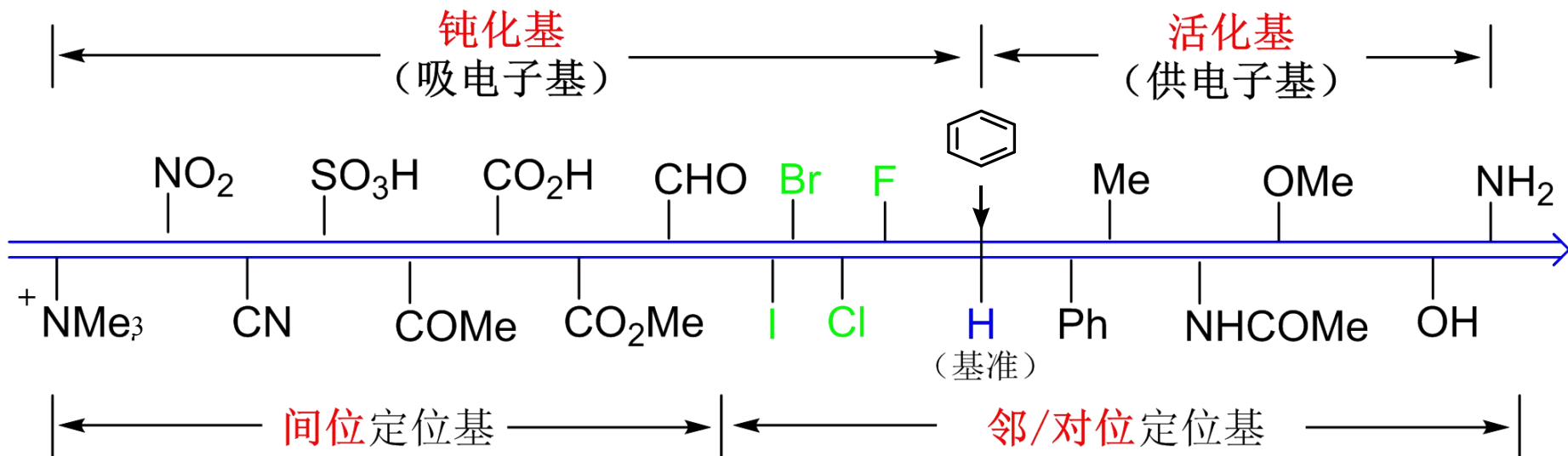
第二类定位基——间位定位基（钝化苯环）

$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$,
 $-\text{COCH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NH}_3^+$ 等。

两类定位基定位能力的强弱大致如上述次序



取代基的反应性能和定位效应总结



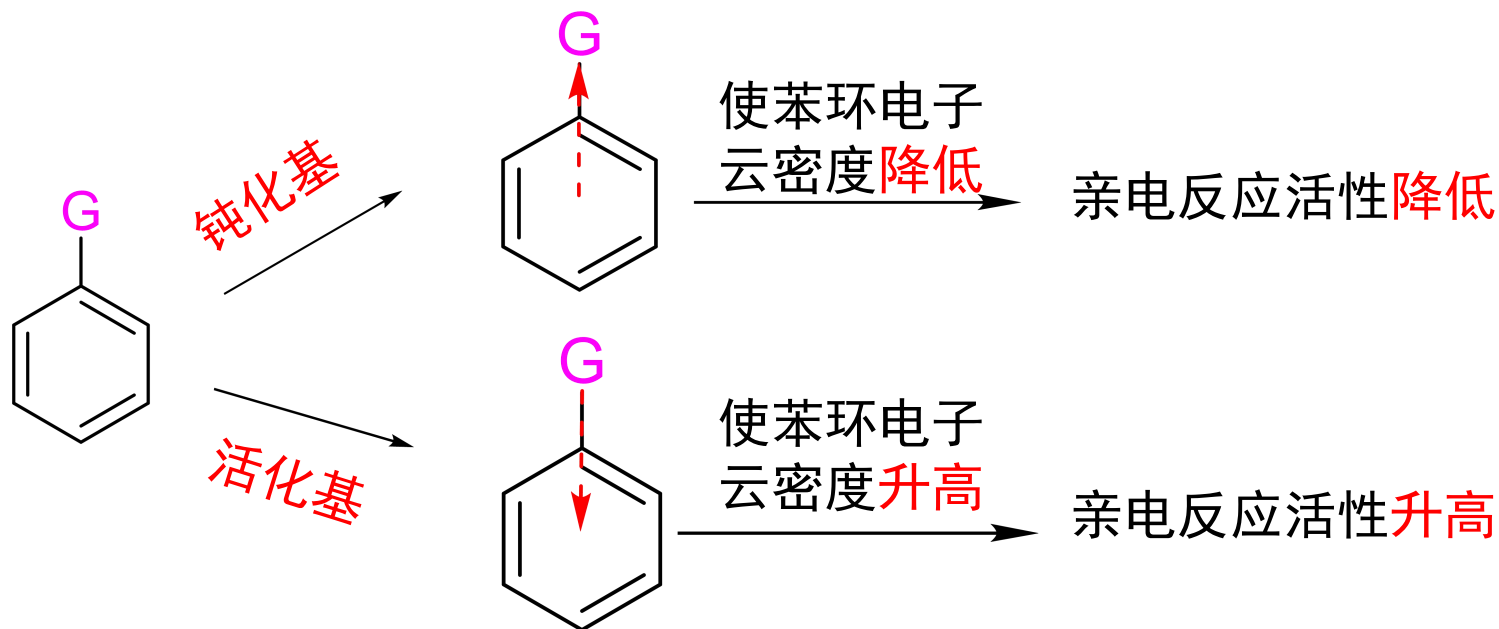
芳香亲电取代反应中取代基的活化能力的分布图

邢其毅 有机化学 (下) P779



取代基的反应性能和定位效应总结

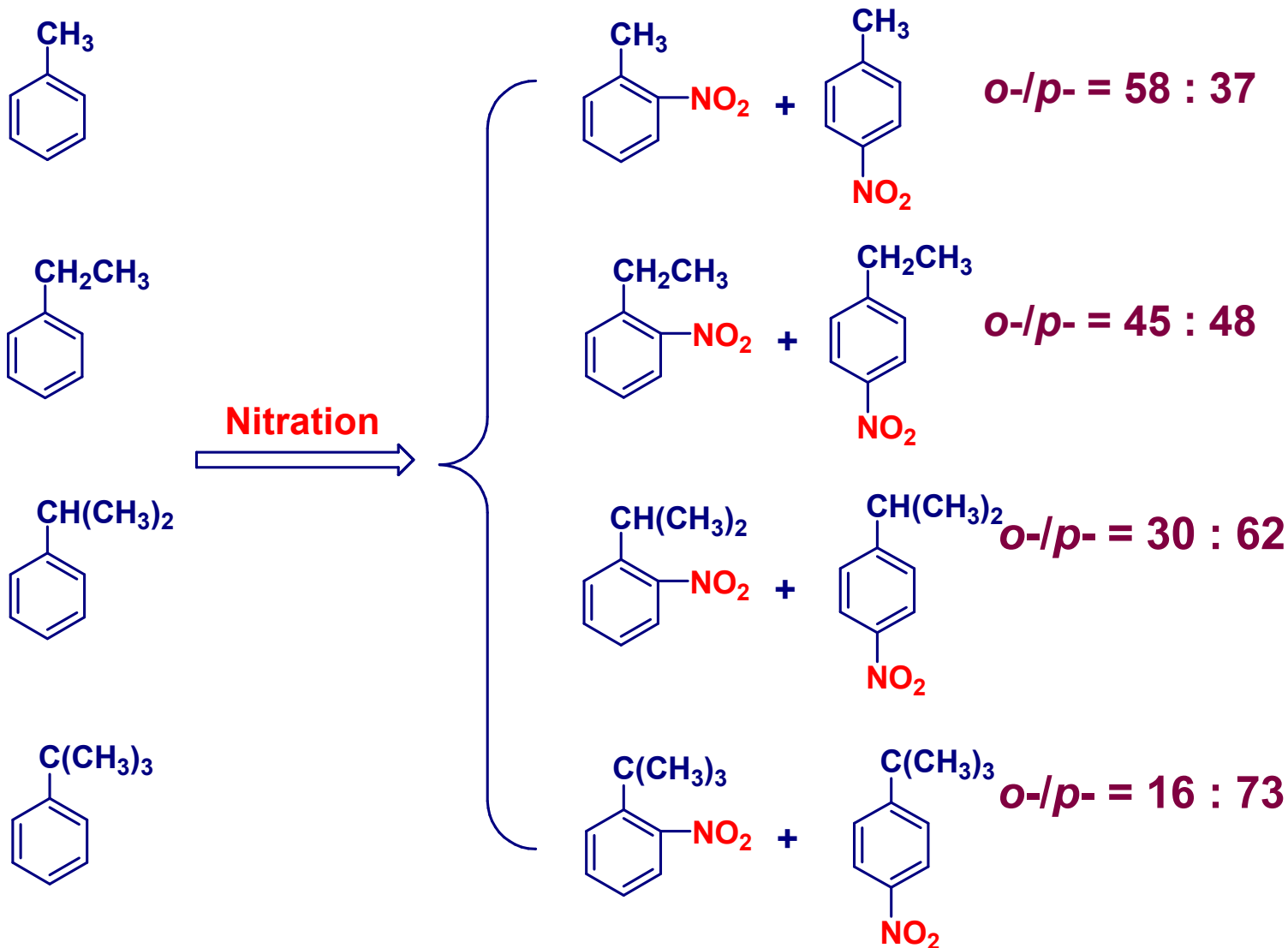
取代基对亲电取代反应活性的影响





定位规律的理论解释—空间效应

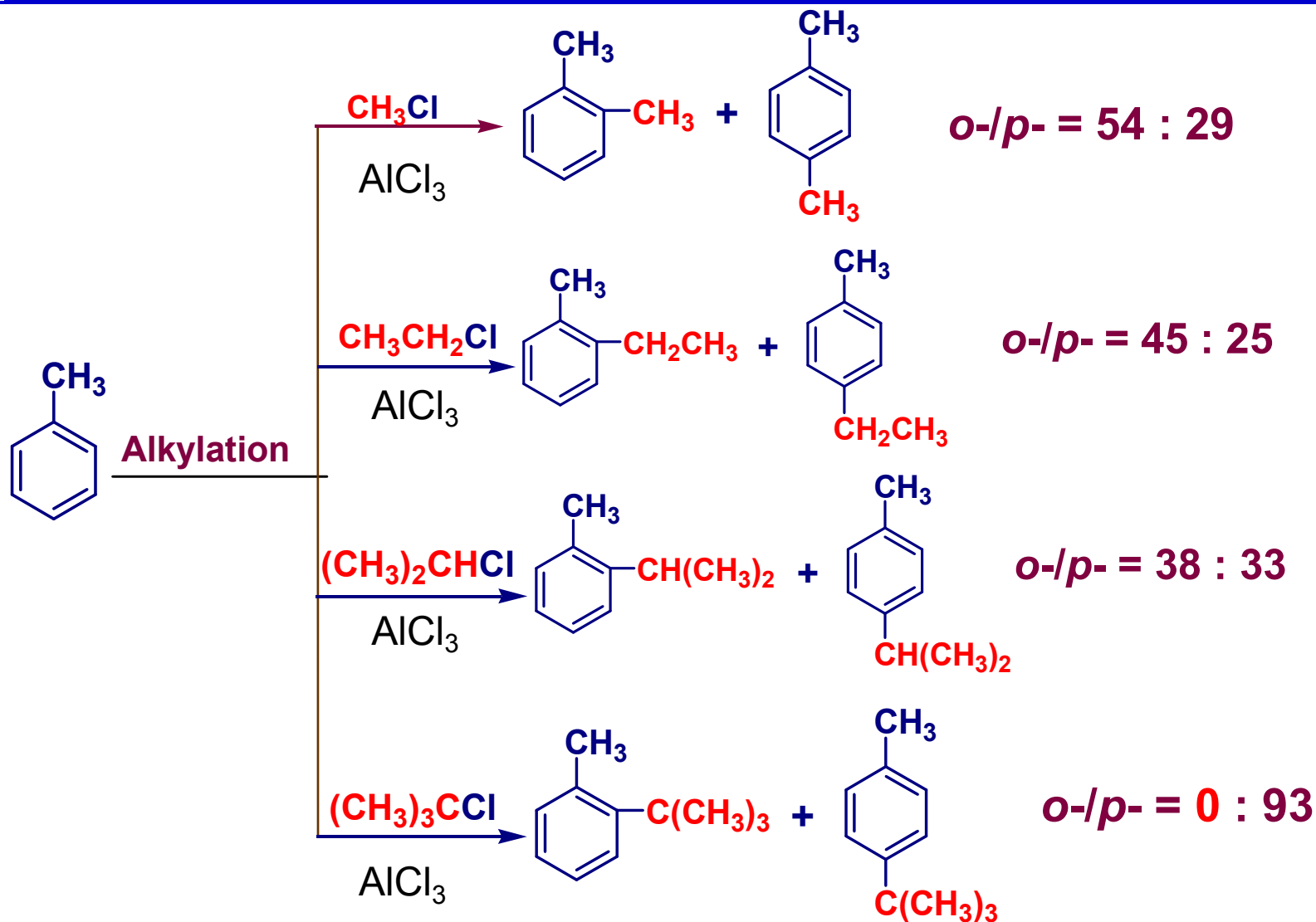
原有基团的位阻大，邻位异构体减少





定位规律的理论解释—空间效应

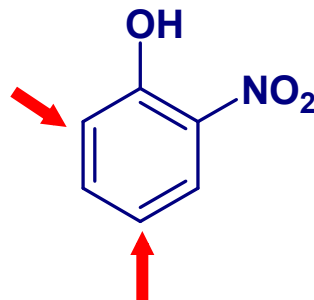
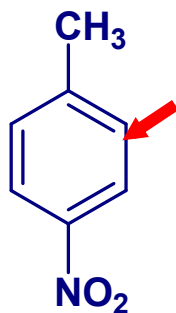
引入基团的空间位阻大，邻位异构体减少



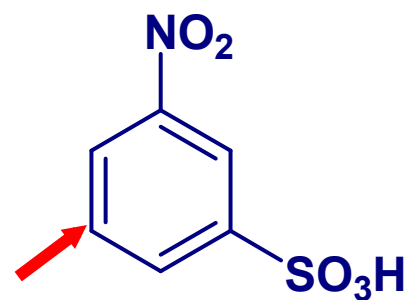
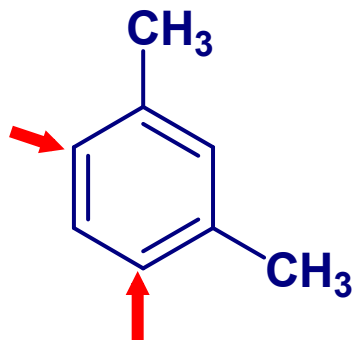


3.二取代苯亲电取代的定位规则

- a.** 当两个取代基属**不同类型**时, 第三个取代基的进入位置由**邻对位定位基**定;



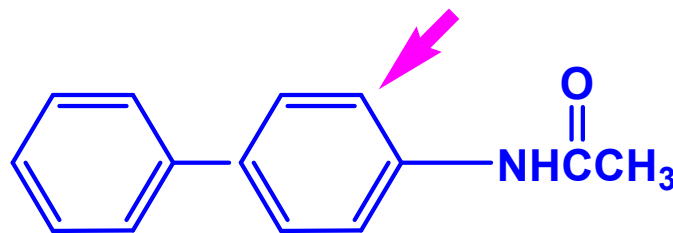
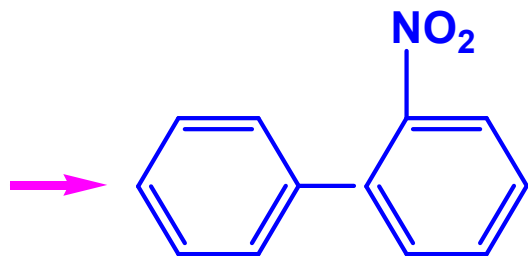
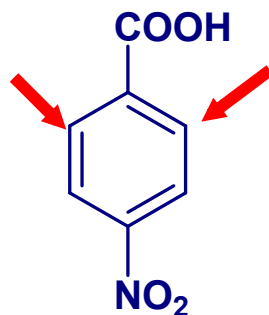
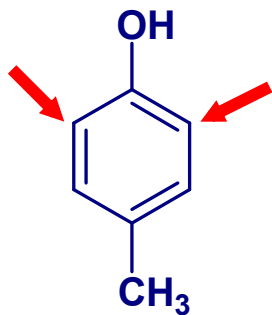
- b.** 两个取代基的**定位效应一致**时, 第三个取代基的进入位置由**定位规律**决定;





3. 二取代苯亲电取代的定位规则

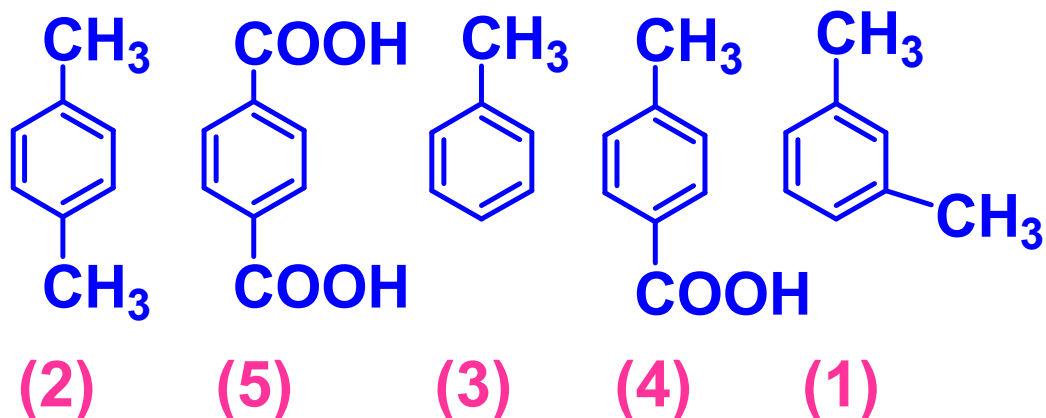
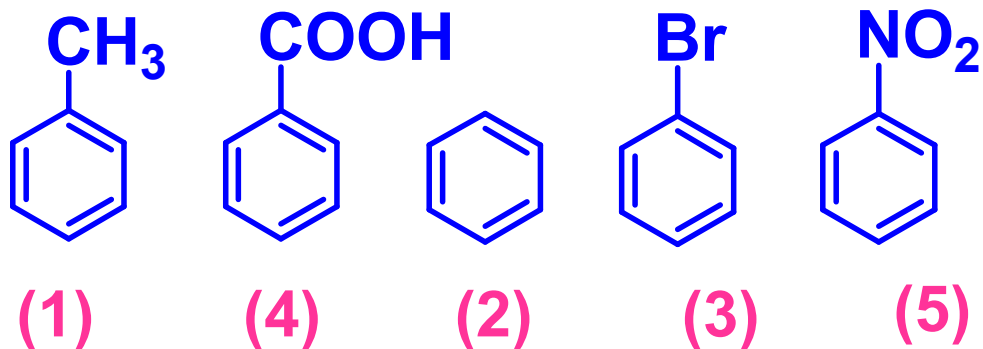
c. 两个取代基的**定位效应不一致**时， 第三个取代基的进入位置，
由**定位效应强的**取代基决定。





问题讨论与反思

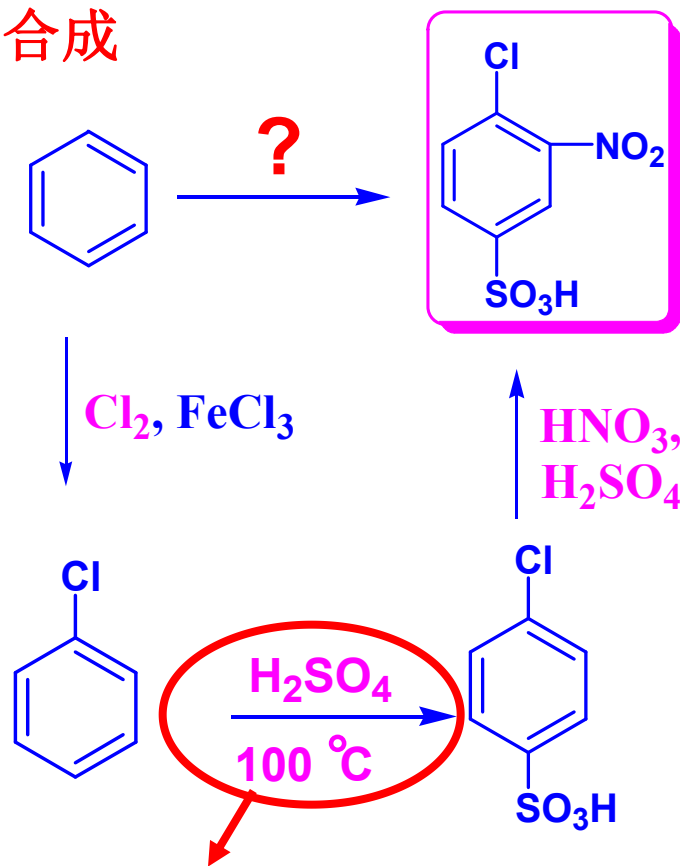
下列化合物发生亲电取代反应活性比较：





4. 定位规则在有机合成上的应用

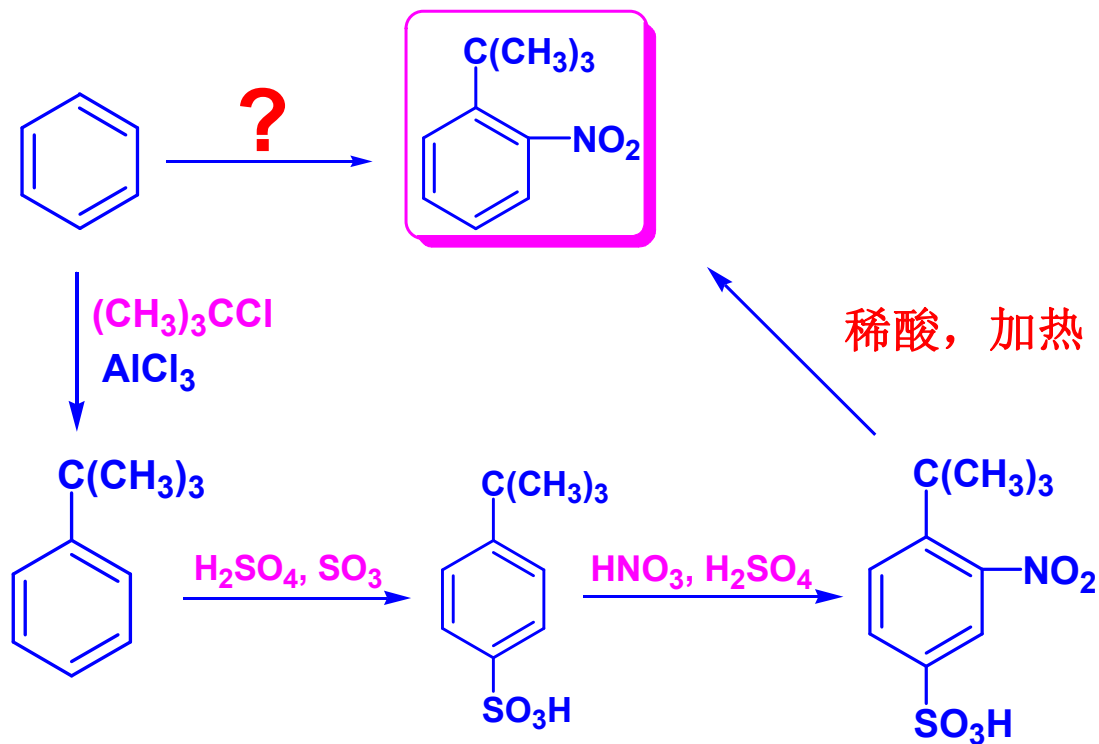
指导多官能团取代苯的合成



磺化反应，由于位阻的因素，高温易生成对位产物

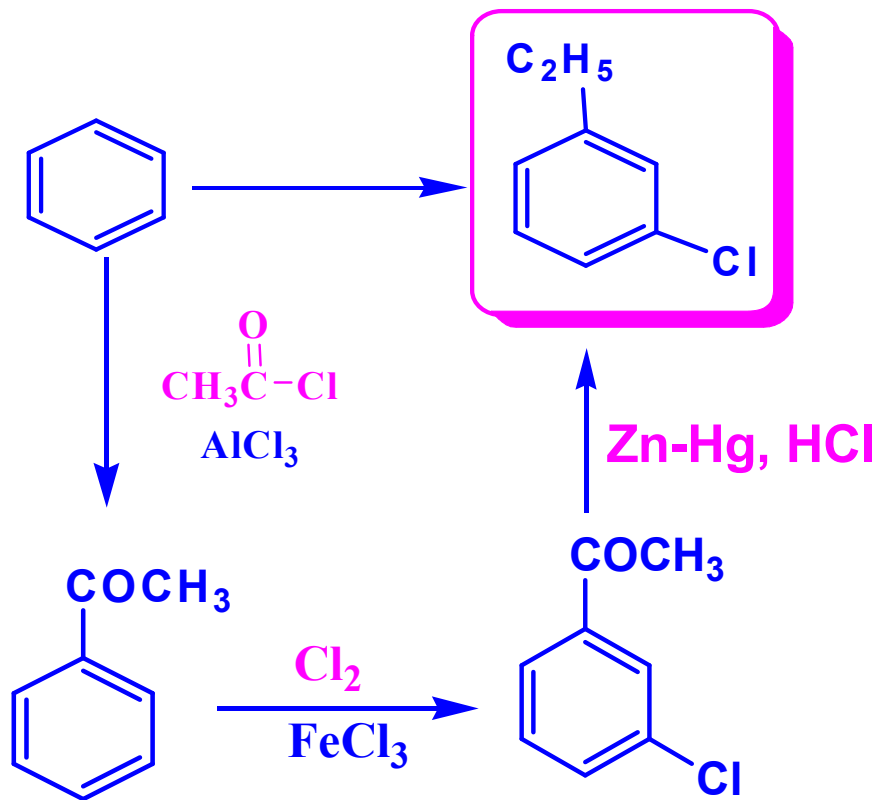


4. 定位规则在有机合成上的应用





4. 定位规则在有机合成上的应用





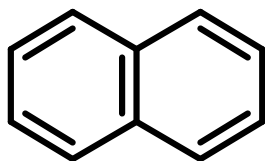
4.定位规则在有机合成上的应用

取代芳烃的合成:

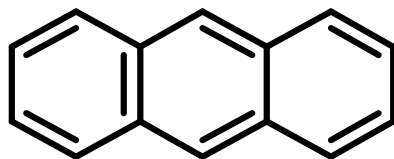
- (1) 定位规律;
- (2) 磺化反应的可逆性和选择性----占位;
- (3) 付克的酰基化和烷基化反应。



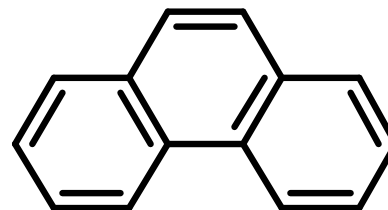
六、稠环芳烃



Naphthalene
(萘)



Anthracene
(蒽)

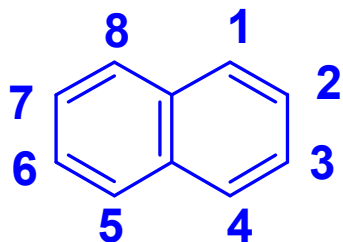


Phenanthrene
(菲)

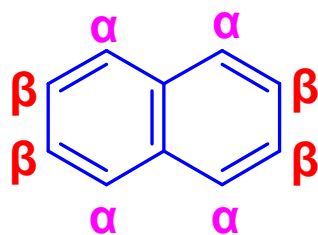
1. 萘



(1) 萘的结构 (见书P153)



或



delocalization energy (离域能)

苯 = $150.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

萘 = $254.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

萘是平面分子，未杂化的P轨道形成了一个闭合的共轭体系，碳碳键长不等。

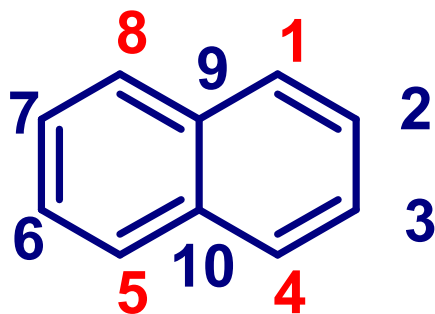
萘的稳定性比苯差，反应活性比苯高，萘有芳香性。



六、稠环芳烃

(2) 萘的性质

(a) 取代反应



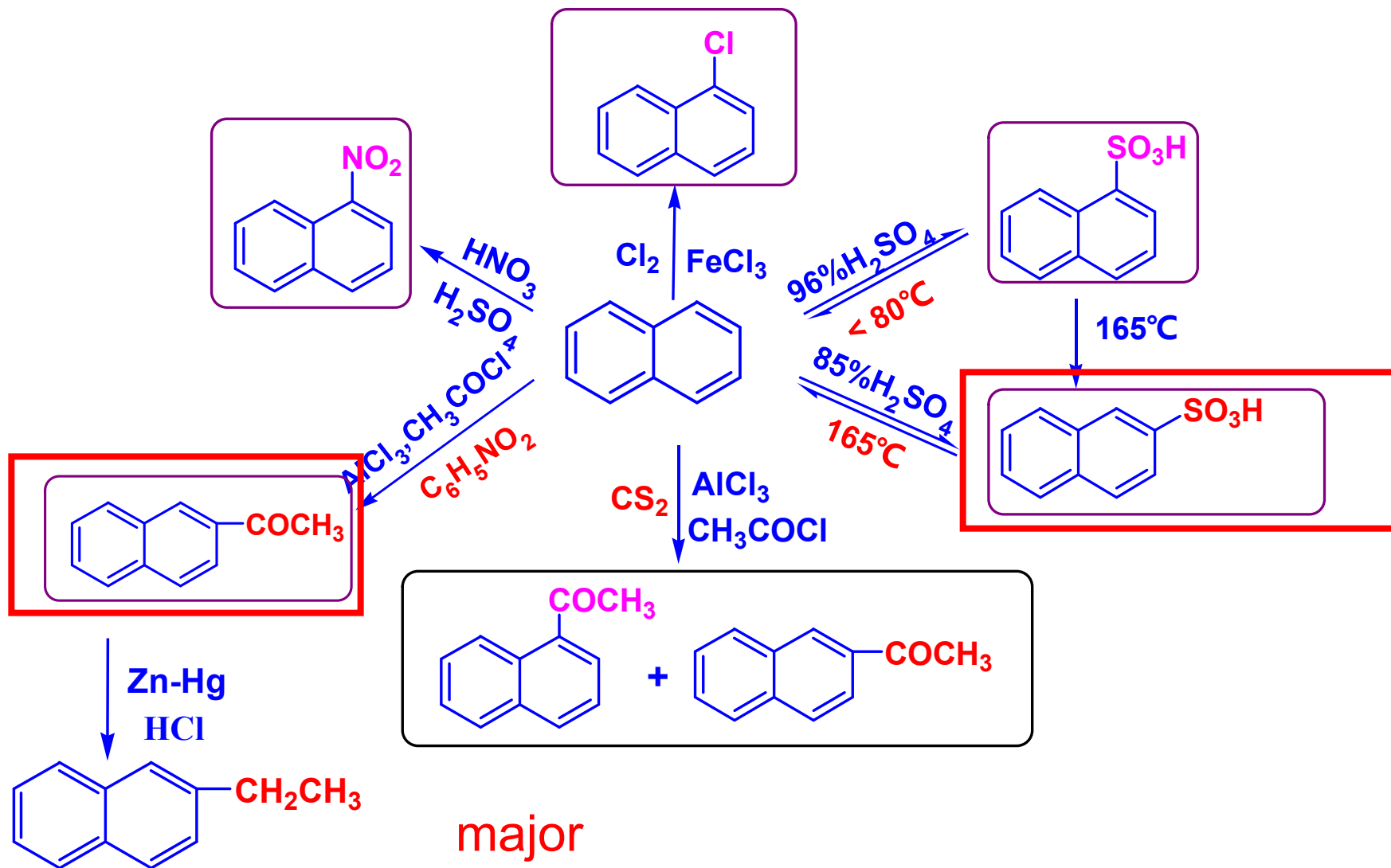
1, 4, 5, 8 (α)-位: 电子云密度最高, 亲电取代也**最易**;

2, 3, 6, 7 (β)-位: 电子云密度次之, 亲电取代也**次之**;

9, 10 -位: 成桥的**C**原子, 一般**不反应**。

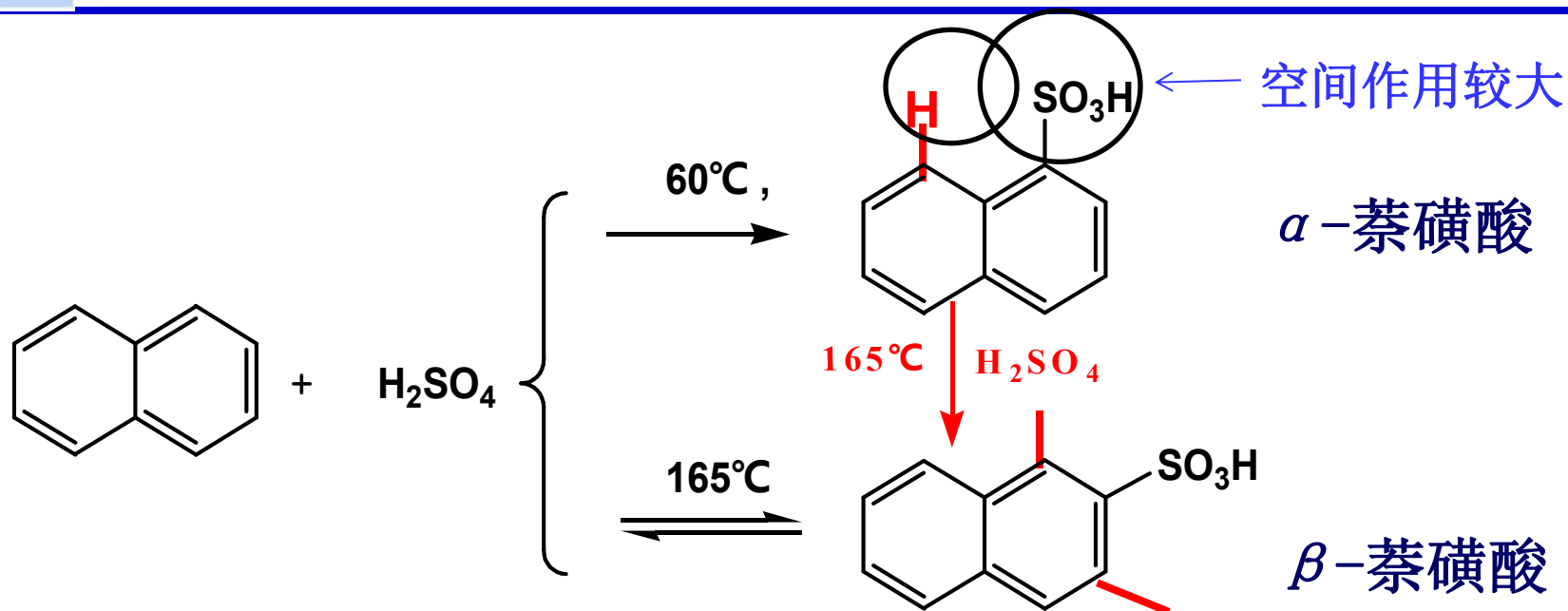


六、稠环芳烃





六、稠环芳烃



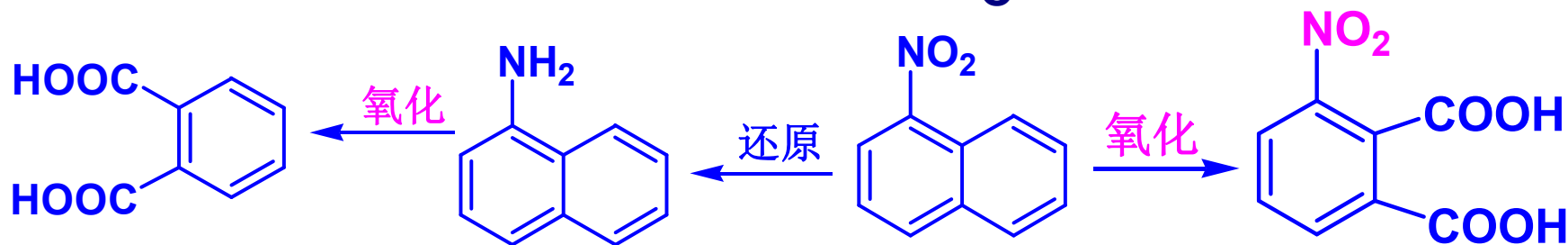
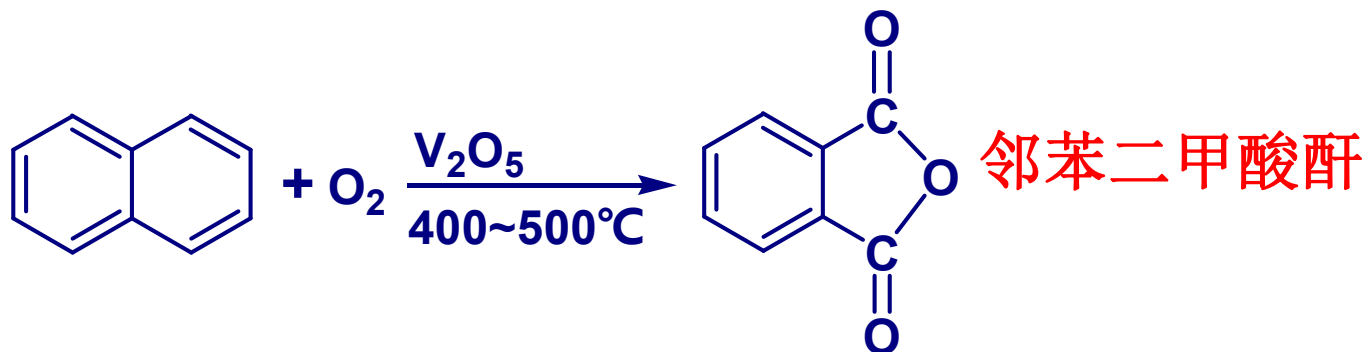
α -位：取代较快，但温度高磺化可逆，磺酸基体积较大，与8位“H”存在van der Waals排斥，由于空间排斥作用， α -萘磺酸比 β -萘磺酸稳定性差，在温度较高时这种差异更显著。

β -位：取代慢，但生成的产物稳定。



六、稠环芳烃

(b) 氧化反应

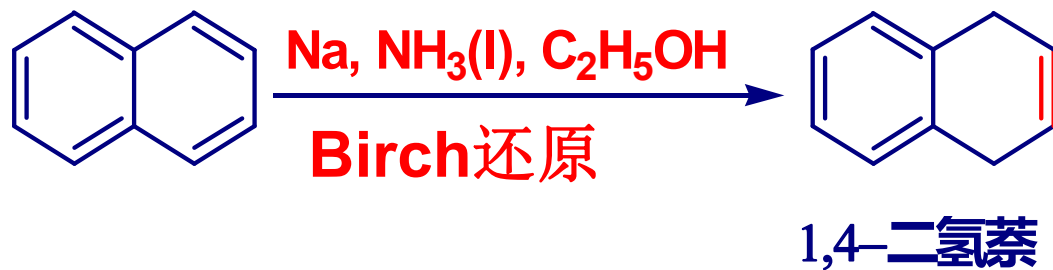


取代的萘氧化时，电子云密度比较高的环被氧化破裂

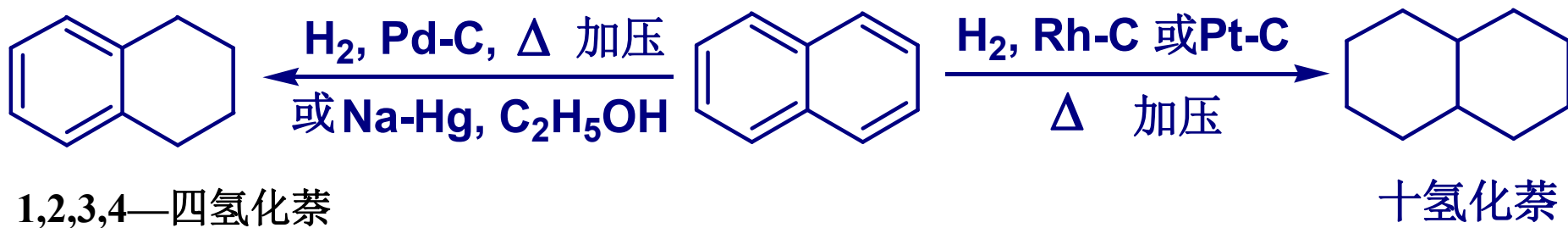


六、稠环芳烃

(c) 还原反应



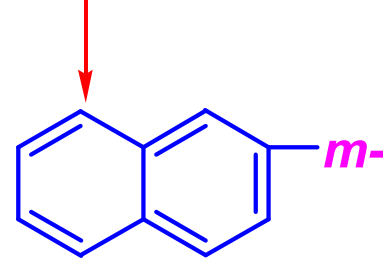
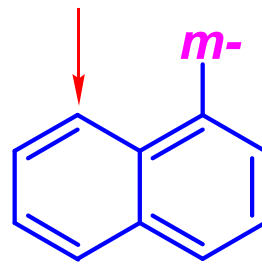
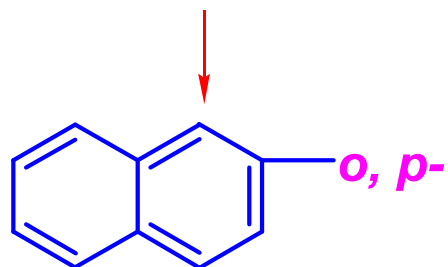
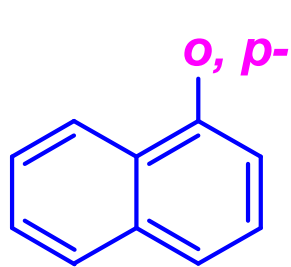
孤立双键不被继续还原





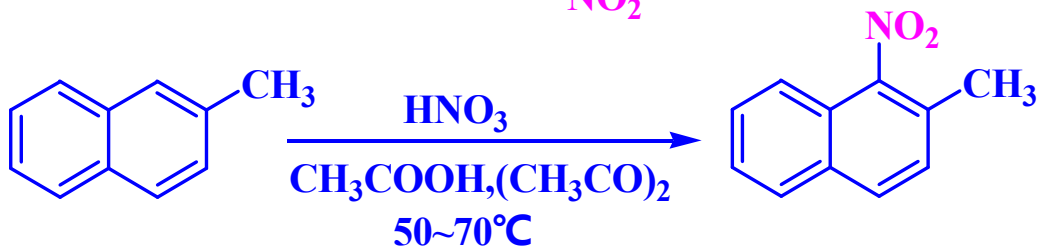
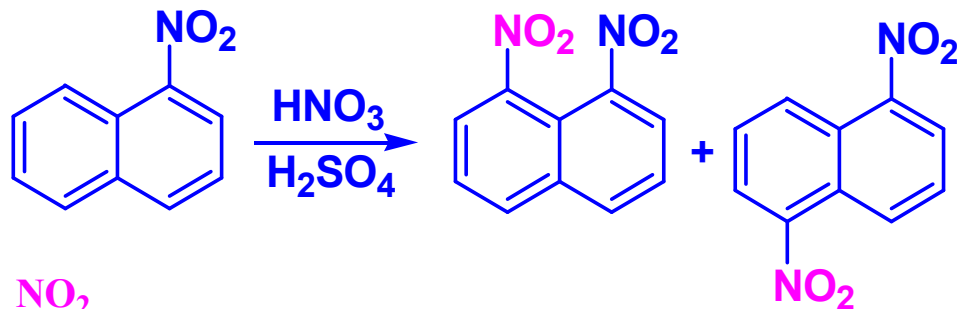
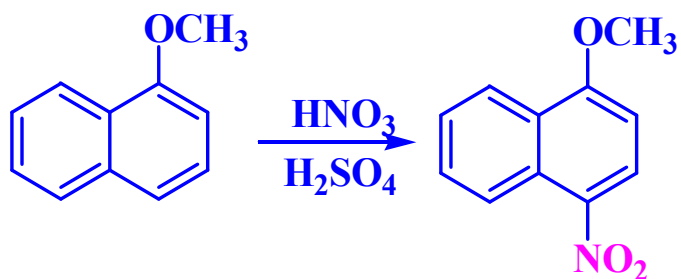
六、稠环芳烃

(3) 萘环上二元亲电取代反应的定位规则



↑
同环取代

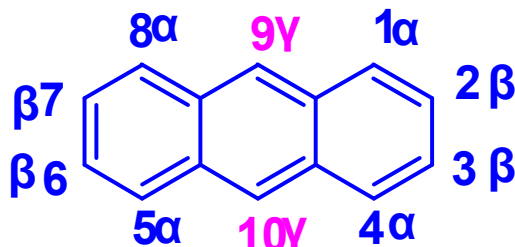
↑
异环取代



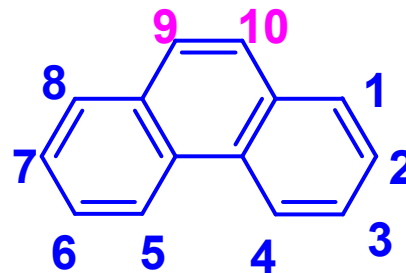


稠环芳烃

2. 其它稠环芳烃



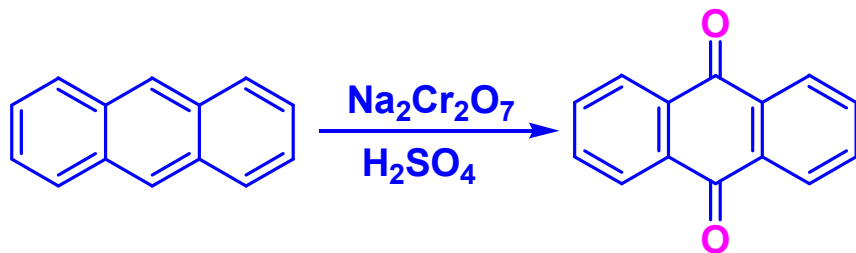
蒽



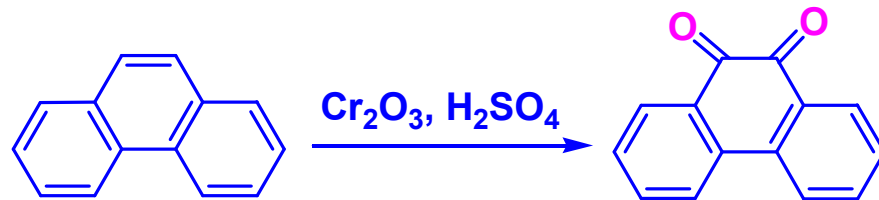
菲

离域能：苯 > 萘 > 菲 > 蒽

蒽和菲反应活性提高（蒽 > 菲），反应常发生在 9, 10 位。



蒽醌

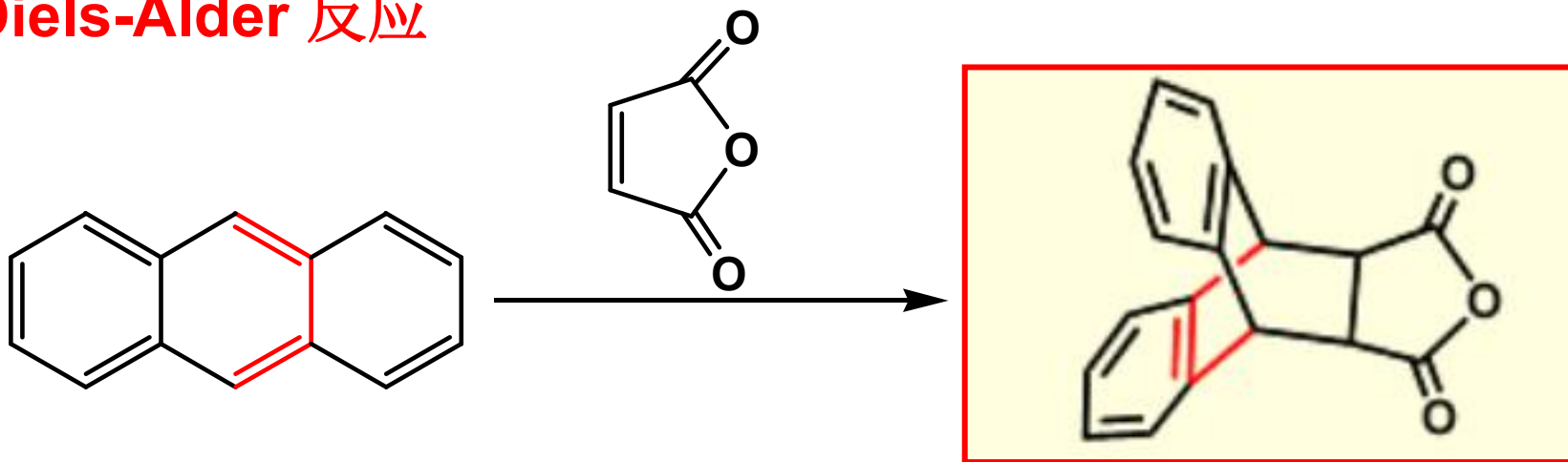


菲醌



六、稠环芳烃

Diels-Alder 反应



反应条件：加热：90 min

微波合成 (MW)：1 min, 90%

微波合成技术现已成为有机化学领域中的一个分支



七、芳香性

分子具有芳香特性的标志是：

- (a) 这类化合物虽有**不饱和键**，但不易进行加成反应，容易进行**亲电取代反应**；
- (b) 这类具有芳香性的环状分子具有低的氢化热和低的燃烧热，而**显示特殊的稳定性**。

具有**芳香性的化合物**通常具有如下四个特点分子：

- (a) 它们是包括若干数目 π **键的环状体系**；
- (b) 它们具有**平面结构**，或至少非常接近于平面（平面扭转不大于0.01nm）；
- (c) 环上的每一个原子必须是 **sp^2 杂化**；
- (d) 环上的 π **电子能够发生离域**。

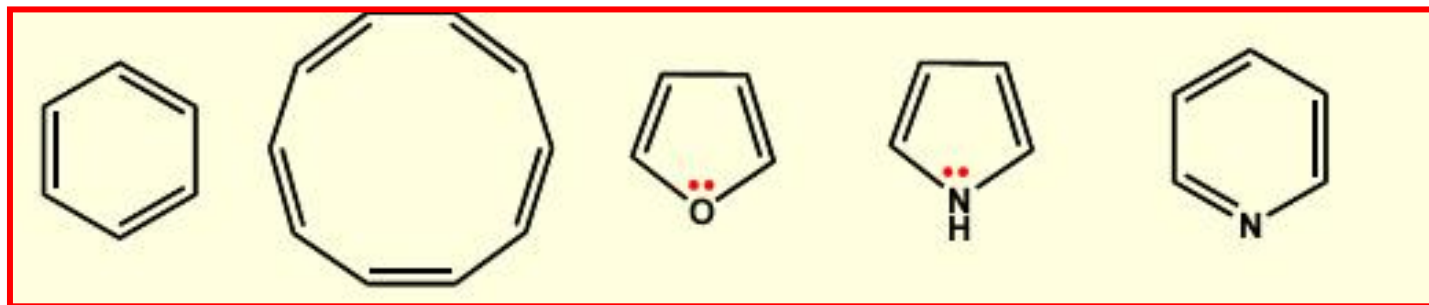


七、芳香性

1. Hückel 规则

- (1) 当成环原子都处在同一平面 } 化合物具有芳香性,
(2) 且离域的 π 电子数是 $4n+2$ 时 } 式中 $n = 0, 1, 2, 3...$

Aromatic Molecule (芳香性分子)



π 电子数

6

10

6

6

6

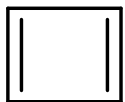


七、芳香性

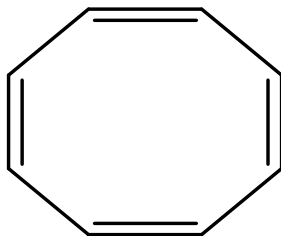
2. 非苯芳烃芳香性的判断

(1) 轮烯 (单环共轭多烯)

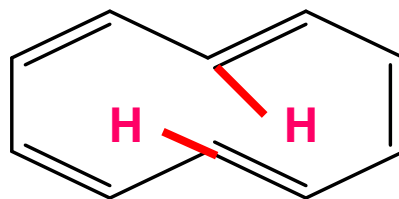
分子内不具有苯环结构而具有芳香性的环状烃类。



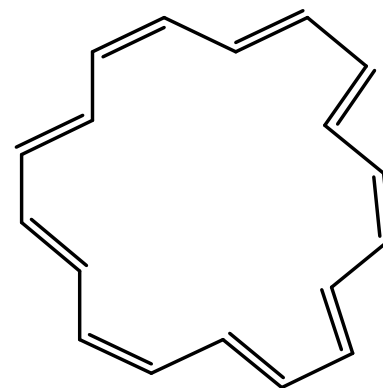
[4]轮烯



[8]轮烯



[10]轮烯



[18]轮烯

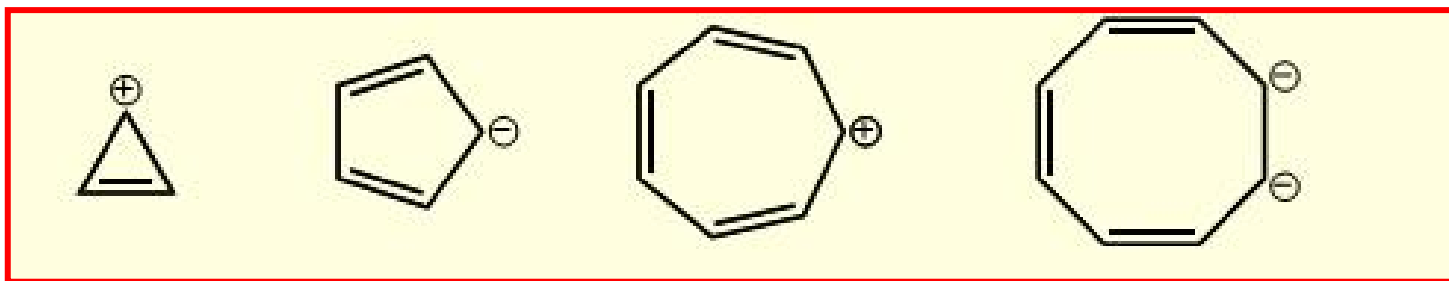
环不在同一平面，
无芳香性。

具有芳香性



七、芳香性

(2) 芳香性离子 (Aromatic Ion)



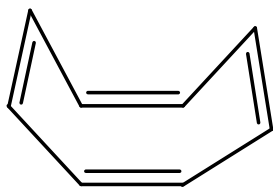
π 电子数

2

6

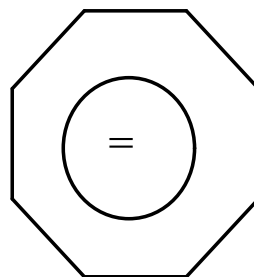
6

10



环辛四烯

+2K



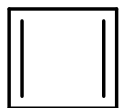
2K⁺

环辛四烯两价负离子有芳香性

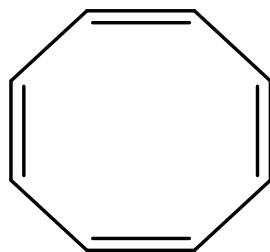


问题反思

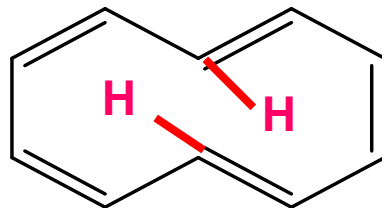
判断下列化合物或离子是否具有芳香性



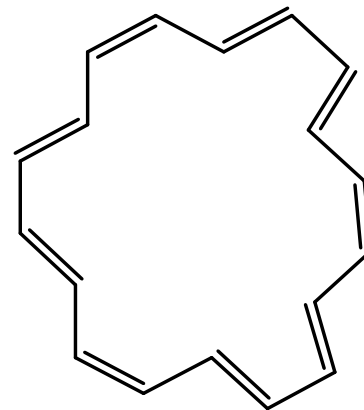
[4]轮烯



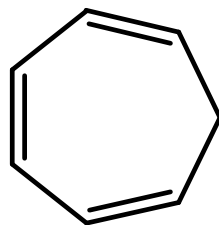
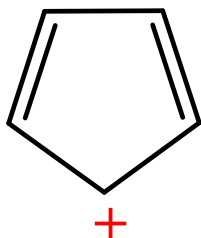
[8]轮烯



[10]轮烯



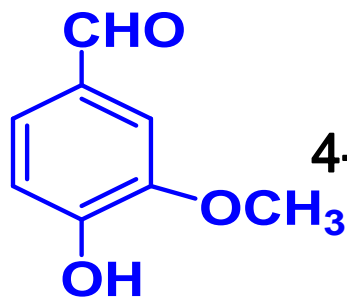
[18]轮烯





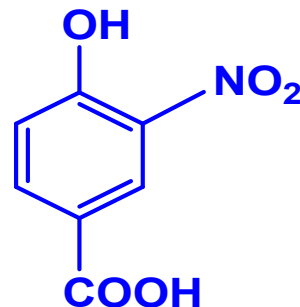
八、多官能团化合物的命名

- (1) 比较各个官能团的优先次序(**P165**), 以较优官能团为母体(**1号位**), 其它为取代基;
- (2) 取代基按其英文首字母的顺序依次排列;
- (3) 最后将取代基的位次和名称依次排列在母体名称之前, 即得全名。



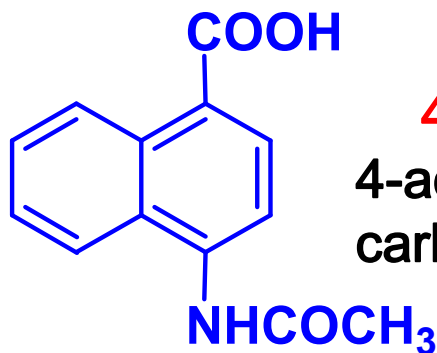
4-羟基-3-甲氧基苯甲醛

4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde



4-羟基-3-硝基苯甲酸

4-hydroxy-3-nitrophenylbenzoic



4-乙酰氨基萘-1-甲酸

4-acetamido naphthalene-1-carboxylic acid



小 结

1. 芳香族化合物亲电取代反应:

反应的种类, 机理, 定位规律; 苯环和萘环二元亲电取代反应的定位规则。

2. 芳环侧链上的反应。

3. 取代芳烃的合成:

(1) 定位规律, (2) 磺化反应的可逆性和选择性

(3) 付克的酰基化和烷基化反应

4. 芳香性和Hückel Rule