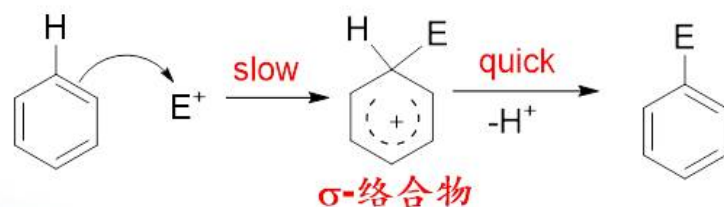


## 6. 芳烃

### 6.3 芳烃的性质

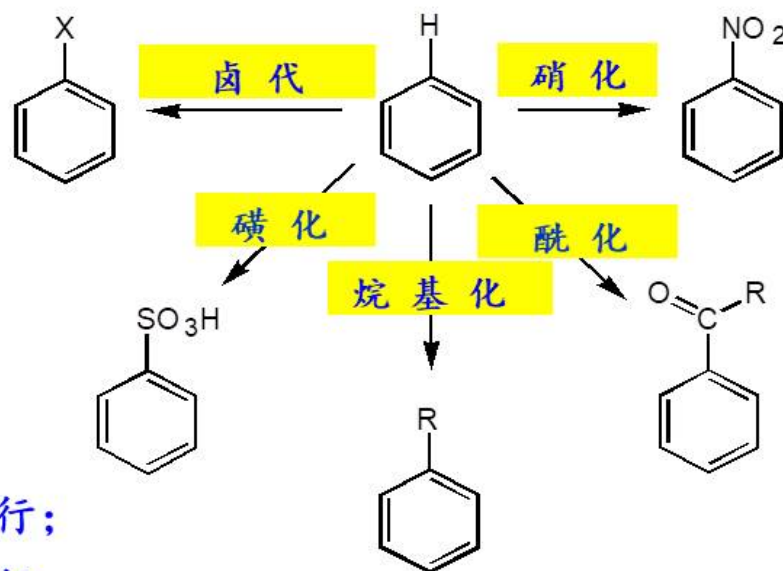
小结：芳烃的亲电取代反应

亲电加成-消去的机理：



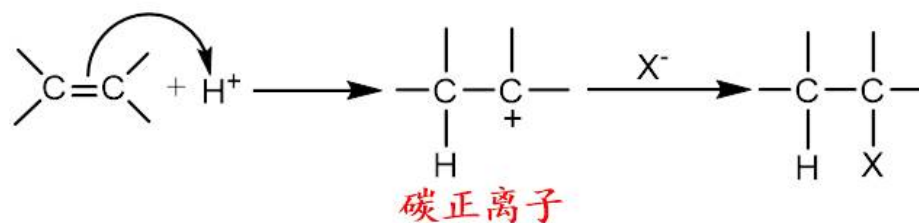
消去驱动力：保留芳香性

- 苯环上的给电子基团使反应容易进行；
- 苯环上的拉电子基团使反应不易进行。



注意区别：

烯烃的亲电加成反应



多选题 4分

下列化合物在发生硝化反应时，活性最高的是（ ）；活性最低的是（ ）。

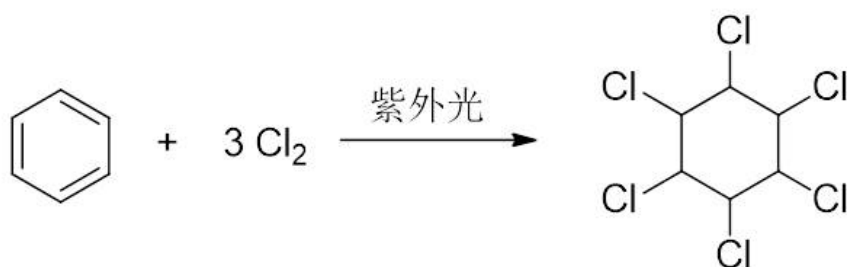
- ☐ A 苯
- ☒ B 1, 3-二甲苯
- ☐ C 甲苯
- ☒ D 硝基苯

## 6. 芳烃

### 6.3 芳烃的性质

#### 6.3.3 加成反应

芳烃一般很难发生加成反应，只有在某些特殊情况下，芳烃才能发生加成反应



#### 1, 2, 3, 4, 5, 6-六氯环己烷（六六六，666，HCH）

昆虫神经的广谱杀虫剂， 上世纪50-60年代在全世界广泛生产和应用，曾是我国产量最大的杀虫剂，对于消除蝗灾；防治农林害虫和家庭卫生害虫起过积极作用。2017年10月27日，世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单中，六氯环己烷在2B类致癌物清单中。目前中国已经明令禁止生产和使用。

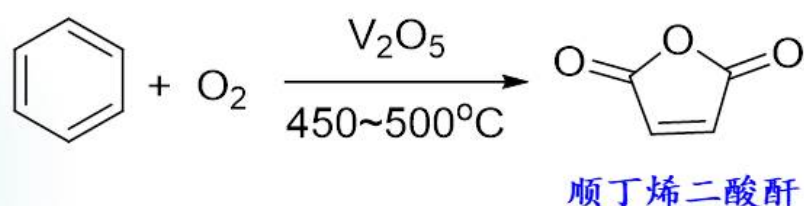
## 6. 芳烃

### 6.3 芳烃的性质

#### 6.3.4 氧化反应

苯环不容易被氧化，即使在高温下与高锰酸钾、铬酸等强氧化剂同煮，也很难被氧化。

只有在五氧化二钒( $V_2O_5$ )催化下，苯才能在高温下被氧化生成顺丁烯二酸酐。



不饱和聚酯的工业应用之一

顺丁烯二酸酐，又名马来酸酐或失水苹果酸酐，常简称**顺酐**，是生产不饱和聚酯和有机合成的重要原料，可在医药工业中用作制造长效磺胺等药物，食品工业中用于制造酸味剂苹果酸及酒石酸，等等。

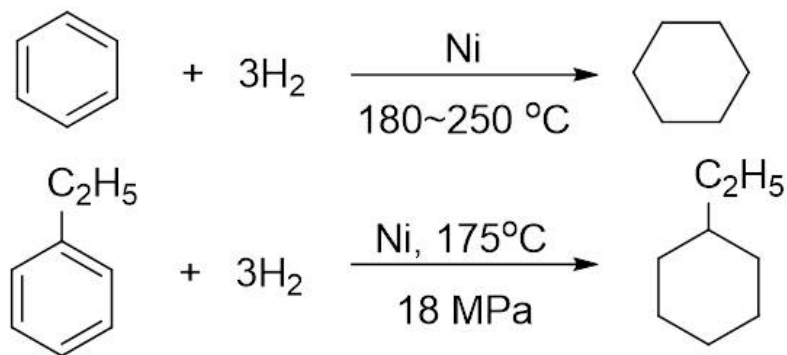
## 6. 芳烃

### 6.3 芳烃的性质

#### 6.3.5 还原反应

##### (1) 催化氢化反应

苯的催化加氢要比烯烃或炔烃困难得多，苯、烷基苯在高温和催化剂存在下，发生气相加氢得到环己烷及其衍生物。



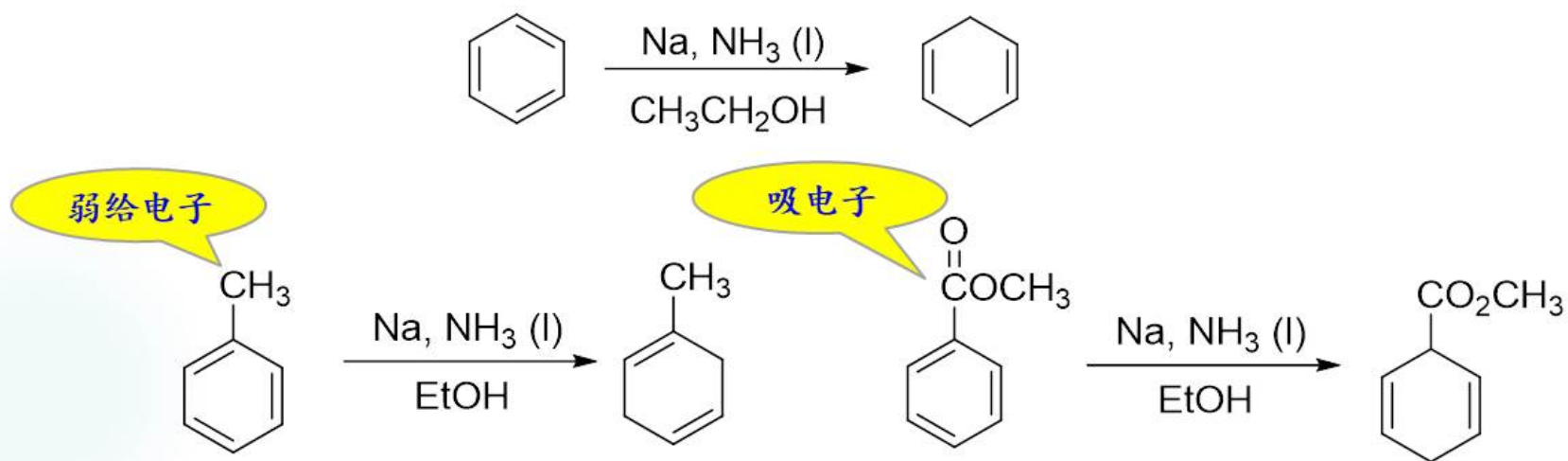
**注意：**催化加氢反应中，金属催化剂的选择是非常重要的。



## 6. 芳烃

### 6.3 芳烃的性质

(2) 伯奇还原反应：用钠和醇在液氨中将芳香环还原成1,4-环己二烯的反应。



取代苯发生伯奇还原反应的一般的规律：

当有给电子取代基（含烷基）时，最终产物中的双键必带有更多的取代基；

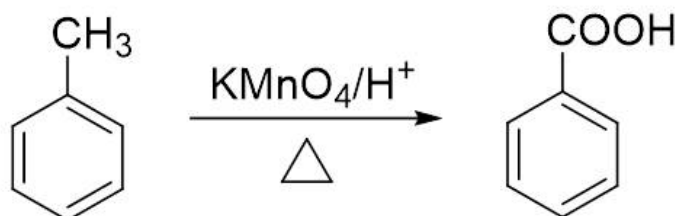
当有吸电子取代基时，最终产物中双键避免与取代基形成共轭体系。

## 6. 芳烃

### 6.3 芳烃的性质

#### 6.3.6 侧链反应

(1) 芳环侧链的氧化：合成苯甲酸的重要方法。

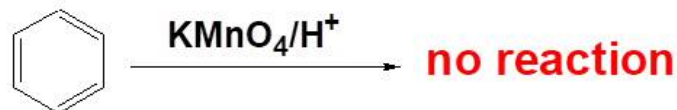
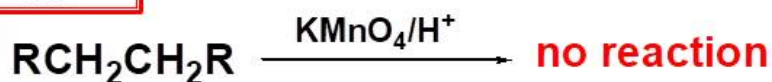


苯甲酸(安息香酸)



常用的食品防腐剂

注意区别：

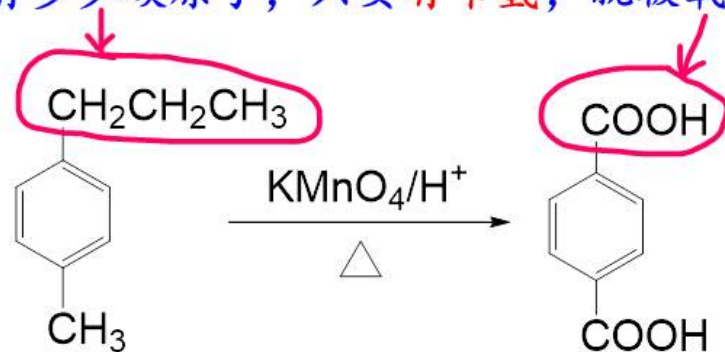


烷烃和苯环对氧化剂很稳定，但**烷基在苯环的影响下**可被强氧化剂高锰酸钾、重铬酸钾、硝酸等氧化，生成苯甲酸。烷基苯（叔丁基除外）无论链有多长，氧化后都生成苯甲酸。

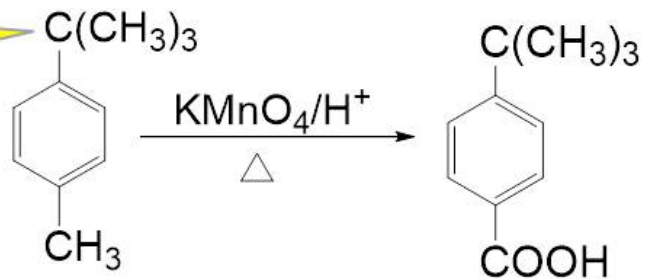
## 6. 芳烃

### 6.3 芳烃的性质

➤ 不管侧链有多少碳原子，只要有**苄氢**，就被氧化成**COOH**。



无苄氢，  
不氧化

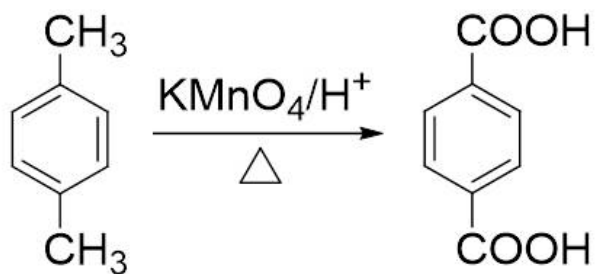




## 6. 芳烃

### 6.3 芳烃的性质

➤ 对二甲苯被高锰酸钾氧化，生成对苯二甲酸。



工业上合成涤纶（聚酯纤维）的原料



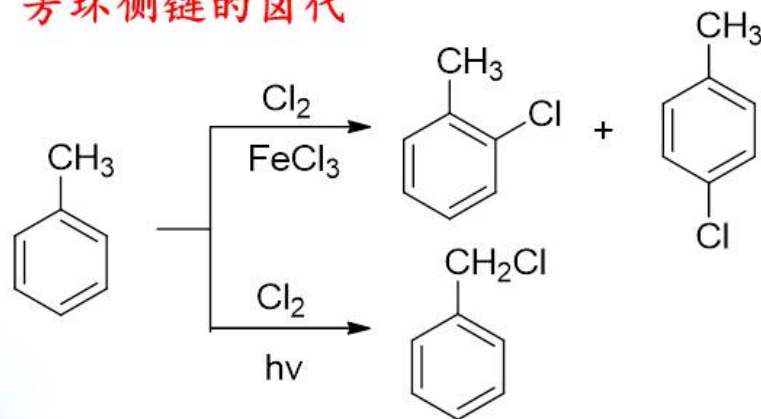
➤ 氧化剂若选择MnO<sub>2</sub>(新制)+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，则：



## 6. 芳烃

### 6.3 芳烃的性质

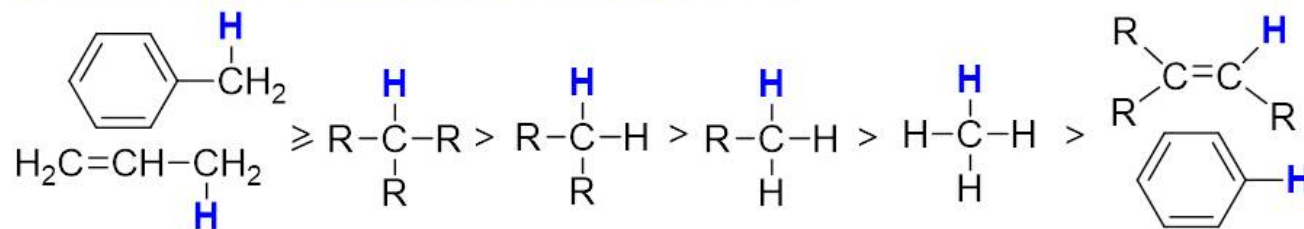
#### (2) 芳环侧链的卤代



亲电取代反应: 苯环**C-H**键反应

自由基卤代反应: 苯环侧链**C-H**键反应

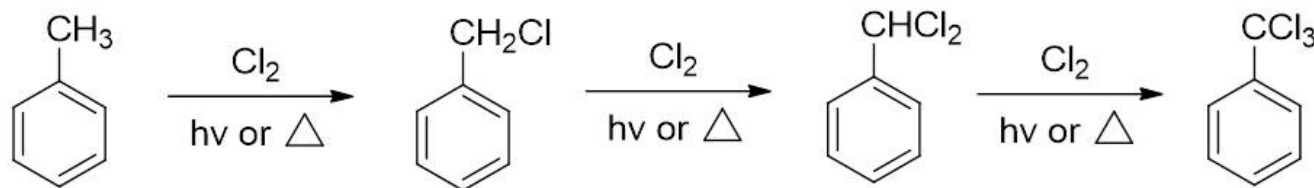
C-H键发生自由基卤代反应的相对反应活性:



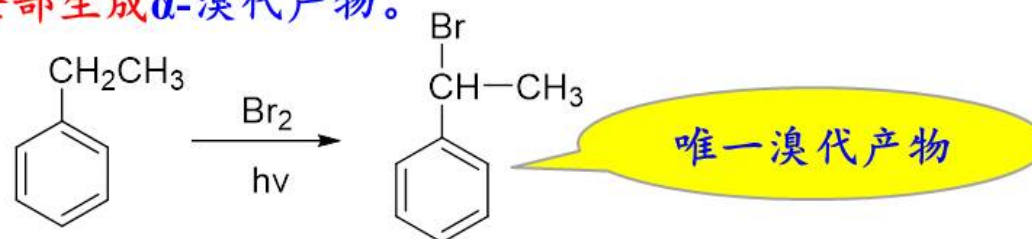
## 6. 芳烃

### 6.3 芳烃的性质

➤ 反应生成的苄氯可进一步氯代，生成 $\alpha,\alpha$ -二氯甲苯和 $\alpha,\alpha,\alpha$ -三氯甲苯。



➤ 乙苯的溴代全部生成 $\alpha$ -溴代产物。



自由基卤代反应选择性:  $Br_2 > Cl_2$

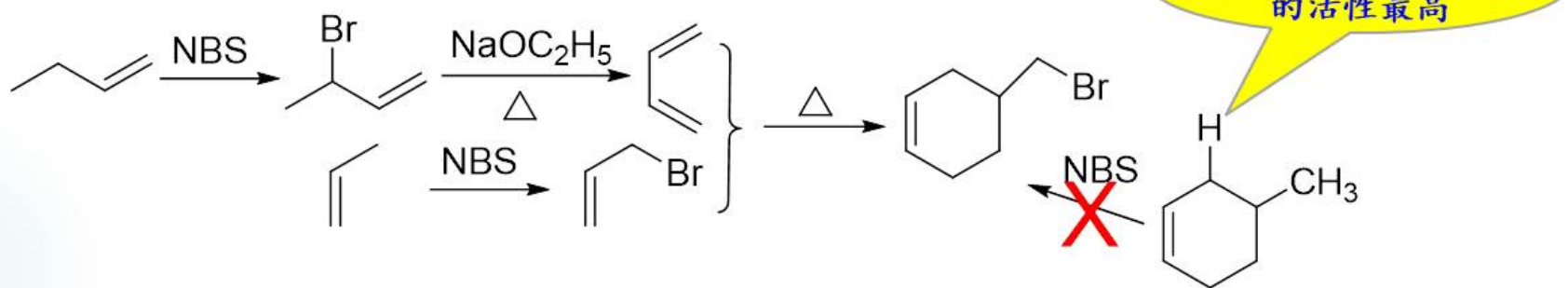
$C_{sp^3}H$ 键卤代活性: (1) 氯代的活性顺序: 叔氢: 仲氢: 伯氢  $\approx 5:4:1$

(2) 溴代的活性顺序: 叔氢: 仲氢: 伯氢  $\approx 1600:82:1$

## 6. 芳烃

### 6.3 芳烃的性质

例如：由乙烯、丙烯和1-丁烯合成 C1CCCCC1CH2Br



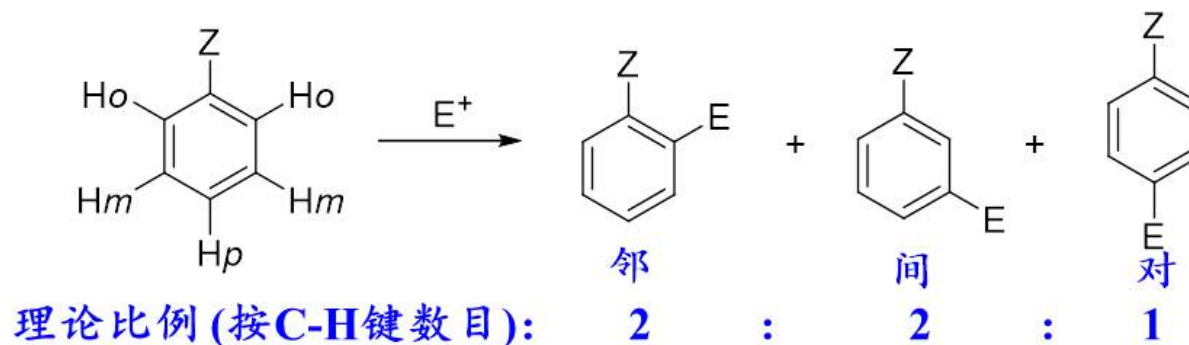
学习有机反应的一个关键点：掌握有机反应的选择性。

## 6. 芳烃

### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

#### 6.4.1 取代基的定位效应

**定位效应：**第二个取代基进入的位置，仅与芳环上原有取代基的性质有关，受环上原有取代基的控制，而与参与反应的亲电试剂无关。



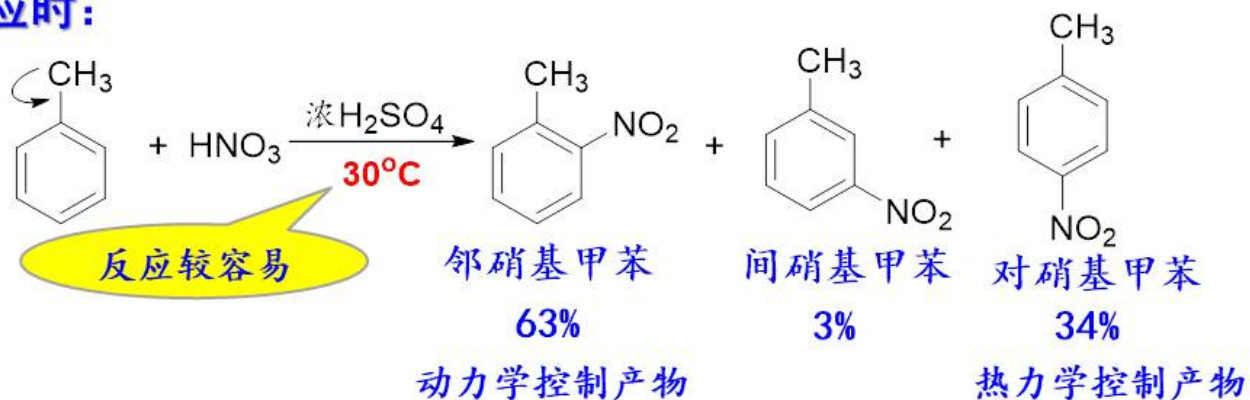


## 6. 芳烃

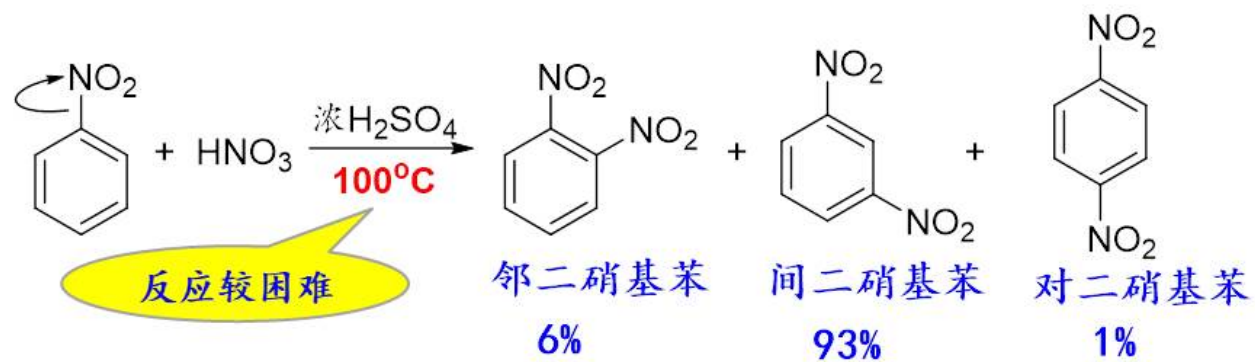
### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

实际上，苯发生硝化反应时：

若已有给电子取代基：



若已有吸电子取代基：



## 6. 芳烃

### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则



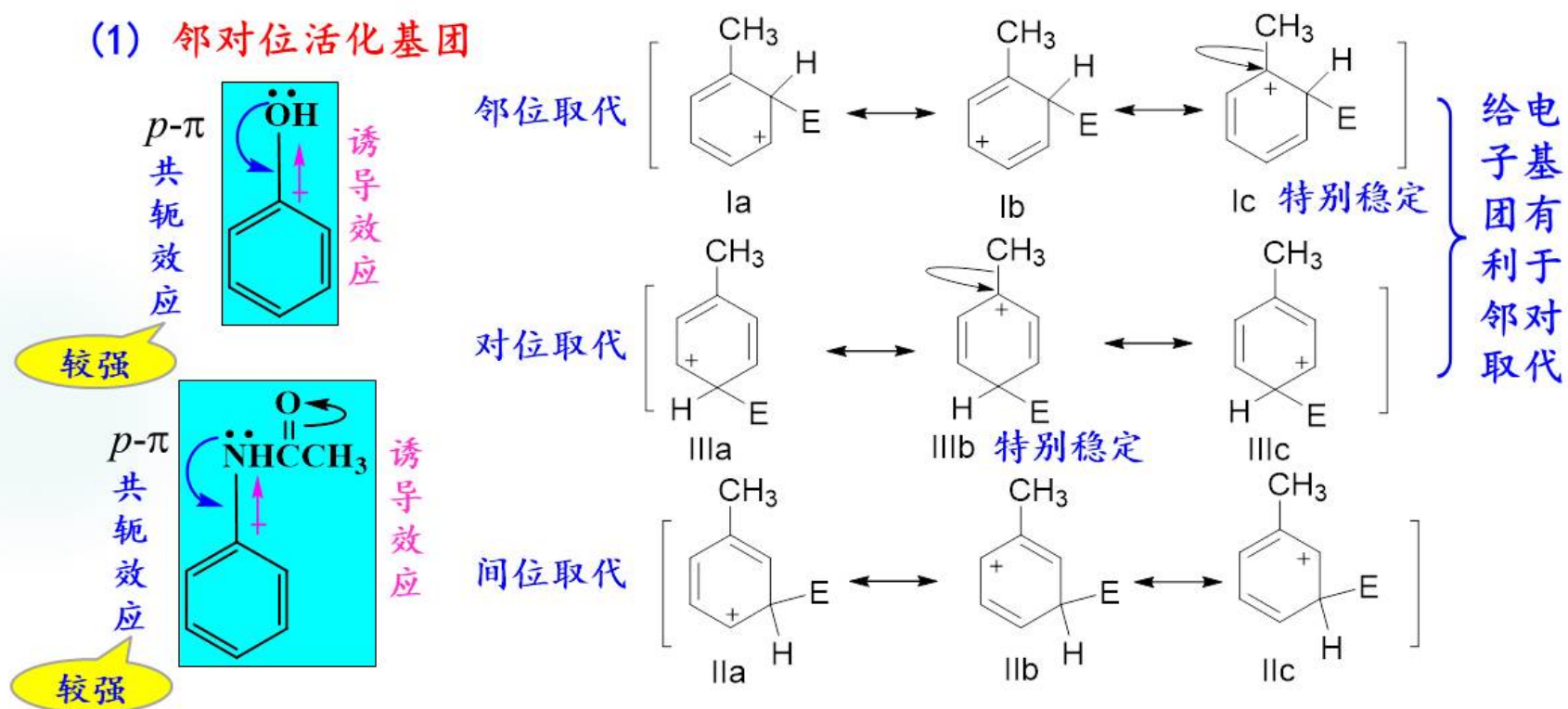
定位特点	邻、对位定位基			间位定位基	
分类	第一类			第二类	
强度	强	中	弱	弱	强
取代基	$\text{O}^-$ $\text{NR}_2$ $\text{NHR}$ $\text{NH}_2$ $\text{OH}$ $\text{OR}$	$\text{NHCOR}$ $\text{OCOR}$	$\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}$ (烷基) $\text{CH}_3$	$\text{F}$ $\text{Cl}$ $\text{Br}$ $\text{I}$ $\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{NH}_3^+$ $\text{NO}_2, \text{CN}$ $\text{COR}, \text{CHO}$ $\text{CO}_2\text{R}, \text{CONH}_2$ $\text{CO}_2\text{H}, \text{SO}_3\text{H}$ $\text{CCl}_3, \text{CF}_3$
取代基电子效应	$\text{CH}_3$ 与 $\text{O}^-$ 具有给电子诱导效应和给电子共轭效应，其它基团的给电子共轭效应大于吸电子诱导效应			吸电子效应大于给电子共轭效应	具有吸电子诱导效应或吸电子共轭效应
性质	活化基团 (使反应较易进行)			钝化基团 (使反应较难进行)	

## 6. 芳烃

### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

#### 6.4.2 定位效应的解释

##### (1) 邻对位活化基团

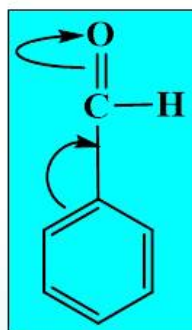


## 6. 芳烃

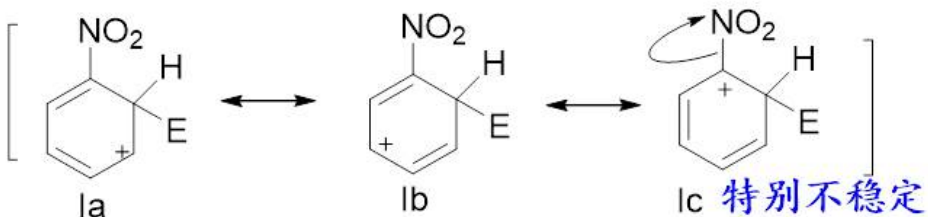
### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

#### (2) 间位钝化基团

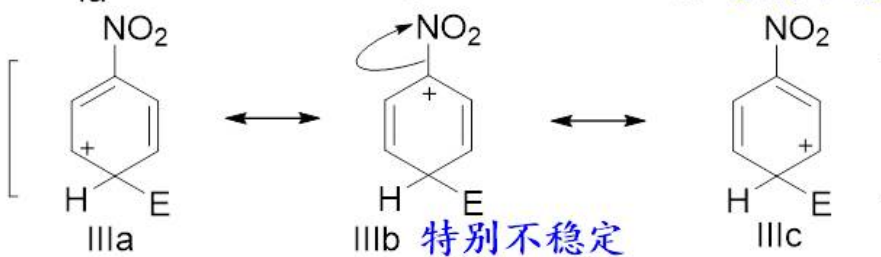
$\pi$ - $\pi$   
共轭  
效应



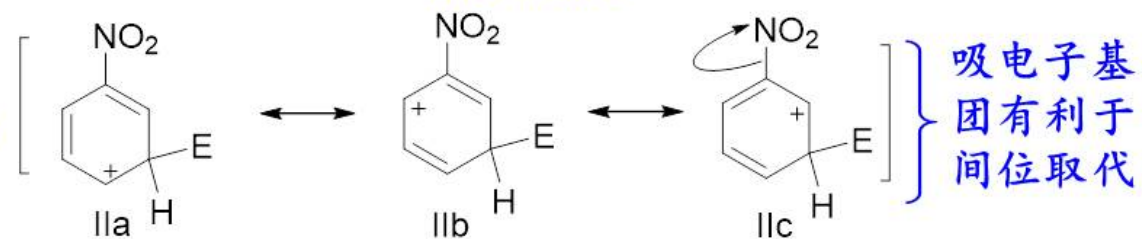
邻位取代



对位取代



间位取代

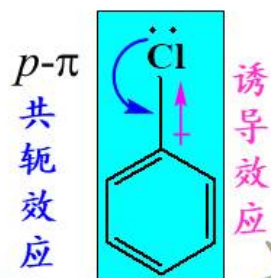


在上面这些 $\sigma$ -络合物中，相对略稳定

## 6. 芳烃

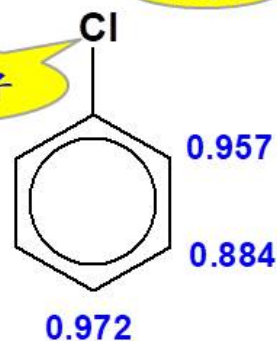
### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

#### (3) 邻对位钝化基团

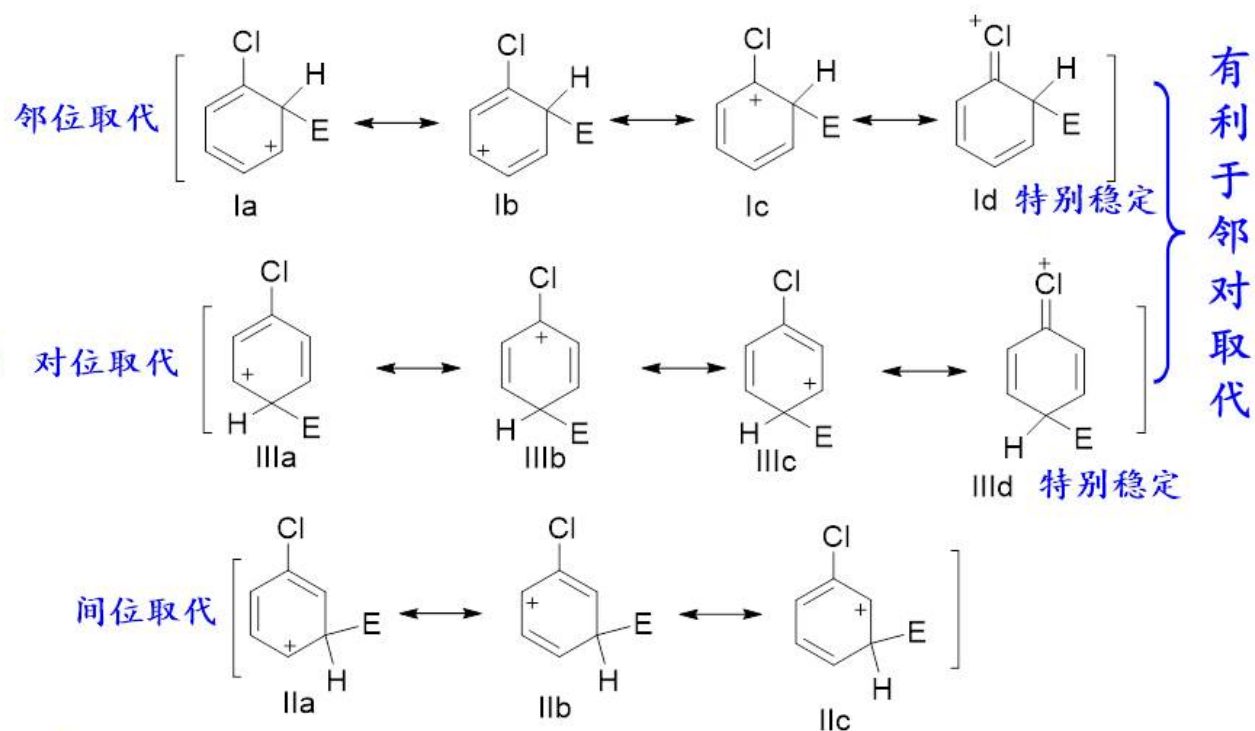


较强

弱拉电子



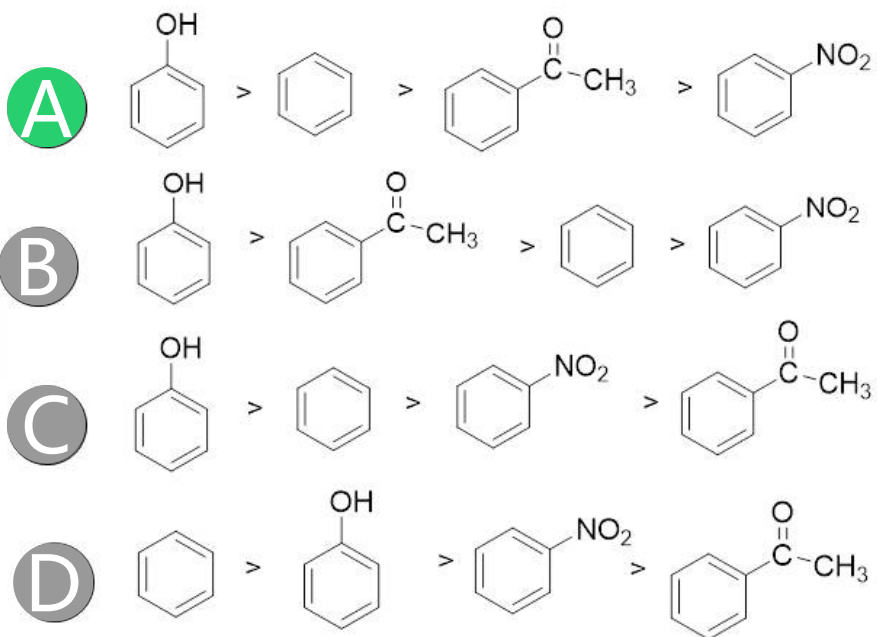
亲电取代反应活性比苯小33倍!





单选题 2分

下列化合物按照亲电取代活性大小次序排序正确的是 ( )

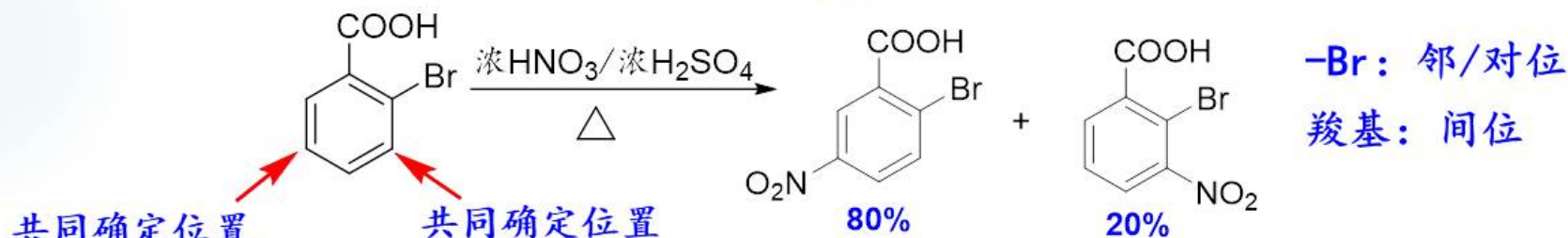
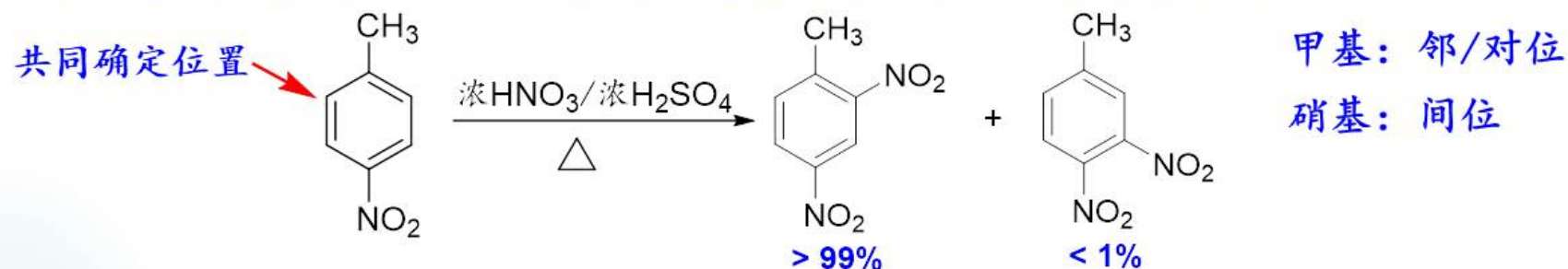


## 6. 芳烃

### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

#### 6.4.3 二取代苯的定位

(1) 两个定位基定位效应一致，第三个基团进入它们共同确定的位置。



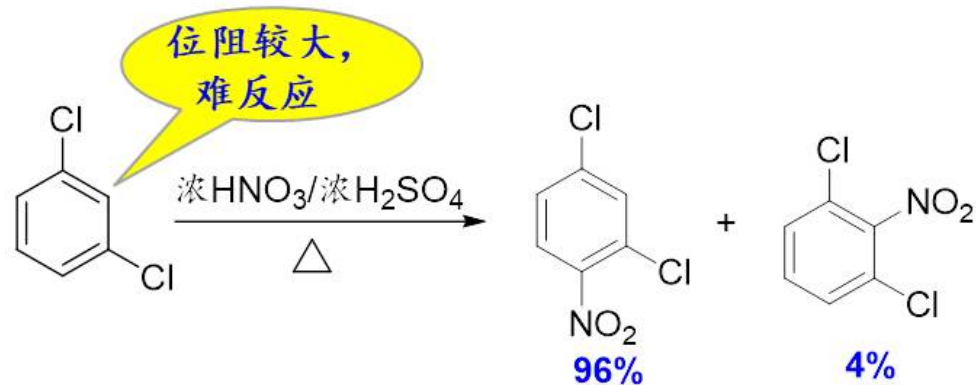
-NO<sub>2</sub>具有一定的空间体积

取代基空间体积越大，其位阻影响就越大。

## 6. 芳烃

### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

苯环上，氯原子是邻、对位定位基团，两个氯原子的定位作用可叠加：

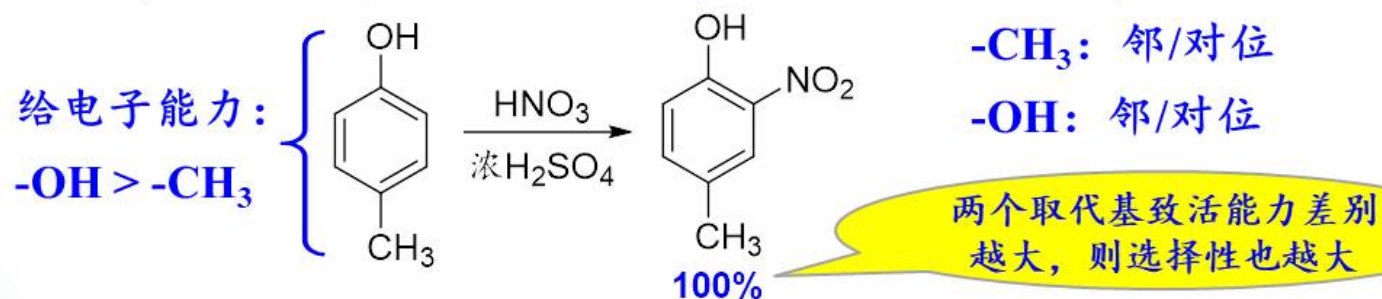


由于两个氯原子的空间位阻，使得硝基进入它们之间的位置很困难，因此产物主要为一种。这种位阻效应在有机合成中十分普遍。

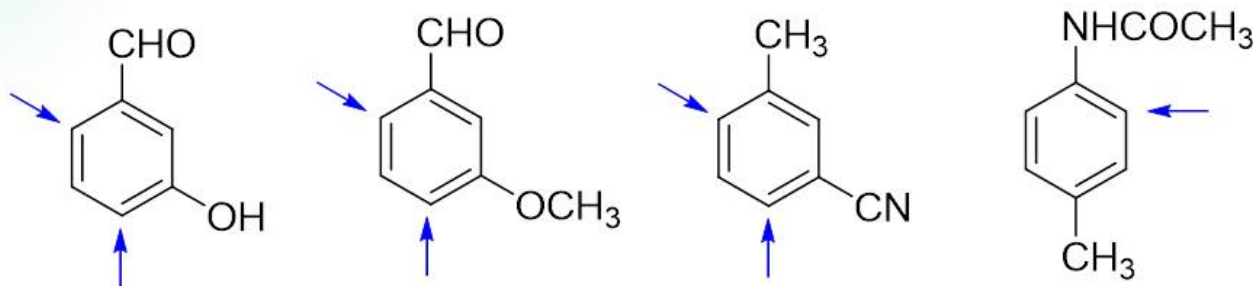
## 6. 芳烃

### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

(2) 两个定位基定位效应**不一致**，最强的活化基团决定反应结果，即活化基团的作用超过钝化作用的基团；强活化基团的影响比弱活化基团的影响大。



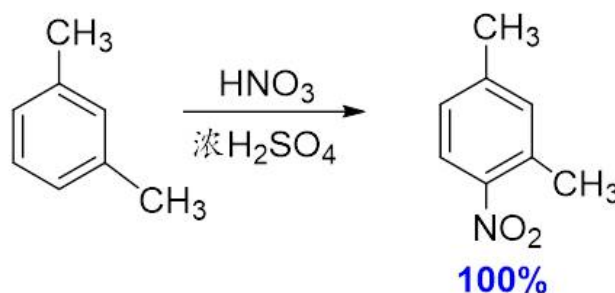
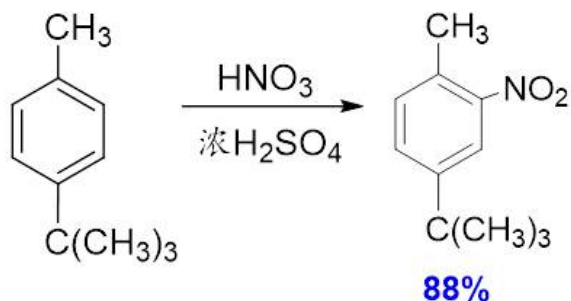
练习：指出下列化合物硝化时硝基进入的位置



## 6. 芳烃

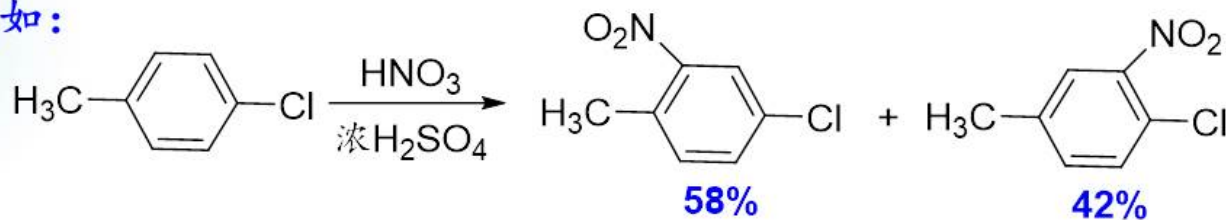
### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

如果是两个烷基，因致活性接近，基团的位阻效应也会影响新导入基团的位置。



如果致活能力差别不大，空间效应也小，则容易得到混合物，合成上价值不大。

例如：



若反应选择性差，则生成混合物，会提高分离提纯的难度和成本、以及环境问题。因此，好的反应应该具有高的反应选择性，电子效应和空间效应都可影响反应选择性。



多选题 3分

下列化合物发生Friedel-Crafts酰基化反应时，反应活性最高的是（ ）；反应活性最低的是（ ）

- ☐ A 甲苯
- ☒ B 1,3-二甲苯
- ☐ C 氯苯
- ☒ D 硝基苯



## 小结:

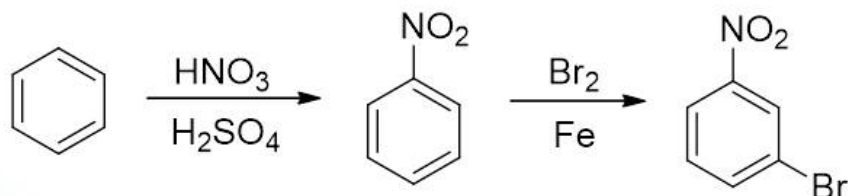
定位特点	邻、对位定位基			间位定位基	
分类	第一类			第三类	
强度	强	中	弱	弱	强
取代基	$\text{O}^-$ $\text{NR}_2$ $\text{NHR}$ $\text{NH}_2$ $\text{OH}$ $\text{OR}$	$\text{NHCOR}$ $\text{OCOR}$	$\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}$ (烷基) $\text{CH}_3$	$\text{F}$ $\text{Cl}$ $\text{Br}$ $\text{I}$ $\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{NH}_3^+$ $\text{NO}_2, \text{CN}$ $\text{COR}, \text{CHO}$ $\text{CO}_2\text{R}, \text{CONH}_2$ $\text{CO}_2\text{H}, \text{SO}_3\text{H}$ $\text{CCl}_3, \text{CF}_3$
取代基电子效应	$\text{CH}_3$ 与 $\text{O}^-$ 具有给电子诱导效应和给电子共轭效应，其它基团的给电子共轭效应大于吸电子诱导效应			吸电子效应大于给电子共轭效应	具有吸电子诱导效应或吸电子共轭效应
性质	活化基团 (使反应较易进行)			钝化基团 (使反应较难进行)	

## 6. 芳烃

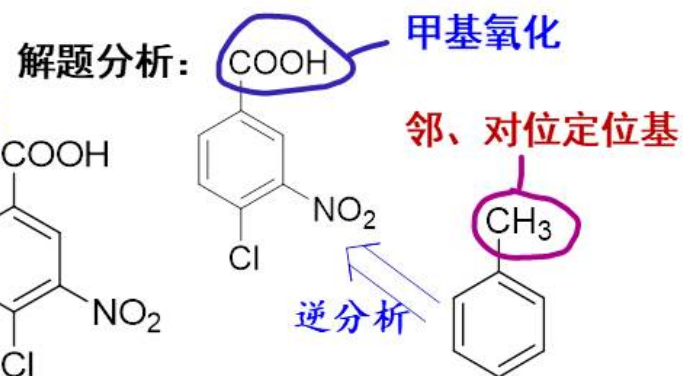
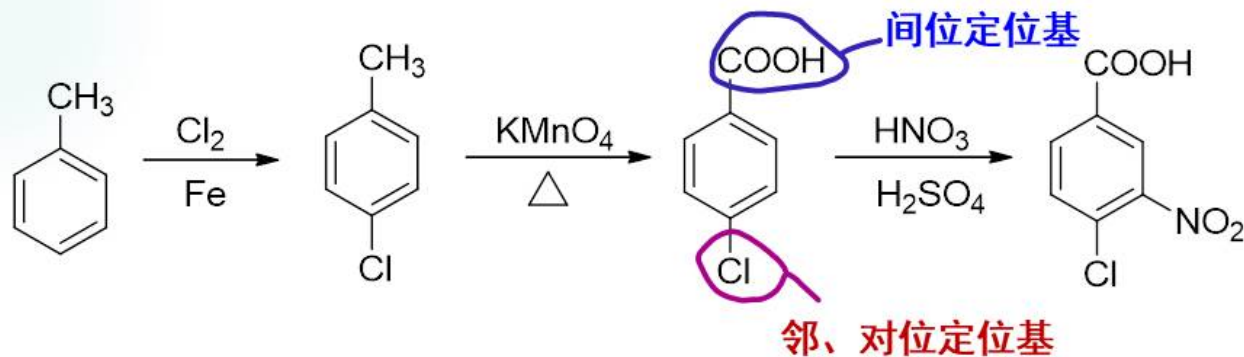
### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

#### 6.4.4 定位效应在合成上的应用

例1：以苯为原料合成间硝基溴苯



例2：以甲苯为原料合成3-硝基-4-氯苯甲酸

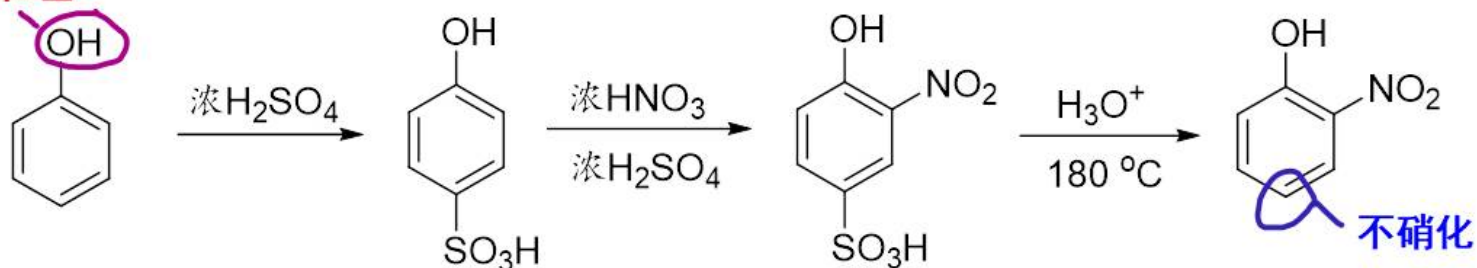


## 6. 芳烃

### 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

例3：由苯酚合成2-硝基苯酚

邻、对位定位基

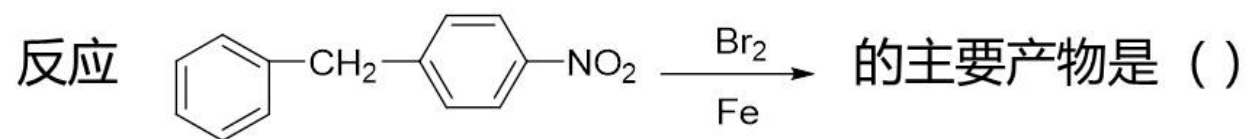


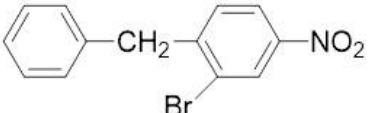
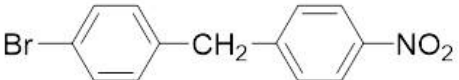
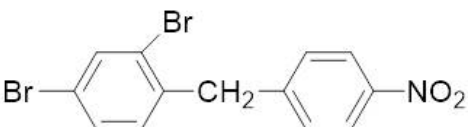
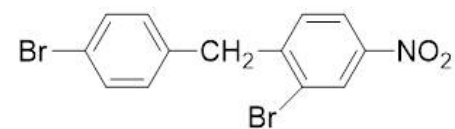
磺化反应主要用于保护对位，因为对位磺化产物是热力学控制的产物。

小结：

总的来说，芳香亲电取代反应最终反映出来的定位作用实际上是苯环上已有取代基的综合作用，一般首先考虑电子效应，若取代基有空间位阻则也会产生影响。

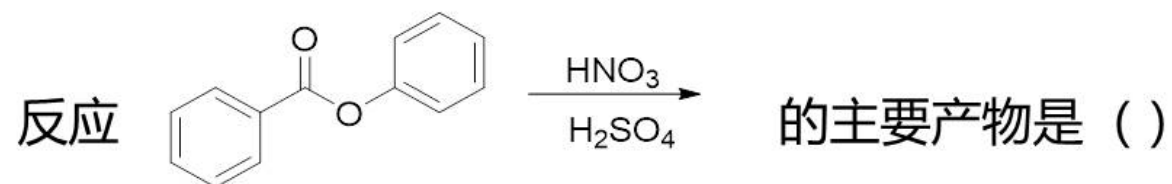
单选题 2分

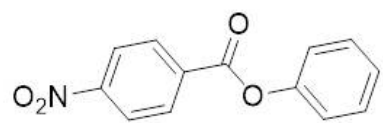
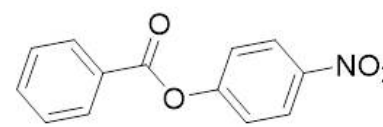
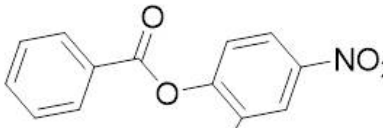
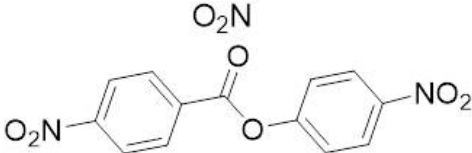


- A** 
- B** 
- C** 
- D** 



单选题 2分



- A** 
- B** 
- C** 
- D** 

单选题 2分

发生磺化反应时，硝基进入的主要位置是（ ）

