

回顾和作业点评

共轭烯烃参与的周环反应

电环化反应:



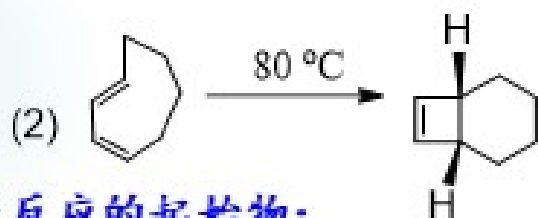
环加成反应:



反应特征:

- (1) 正反应的起始物必有一个是共轭烯烃
- (2) 反应进行的条件是加热或光照。
- (3) 反应具有高度的立体选择性和可逆性。

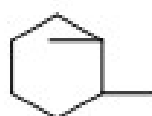
正反应的起始物: 必有一个是共轭烯烃



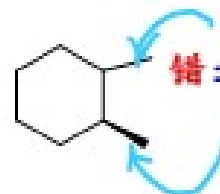
正反应的起始物:

4n共轭烯烃, 加热顺旋

一个关键知识点: 正确表达环烷烃的顺反构型



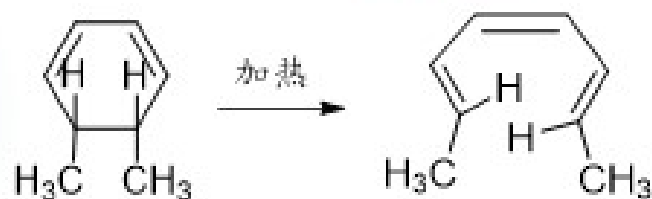
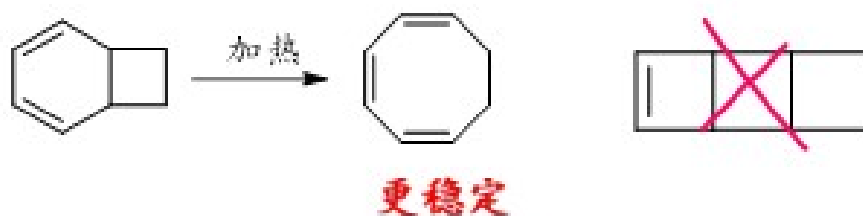
反-1,2-二甲基环己烷



错: 不能这样混写

前期回顾和作业点评

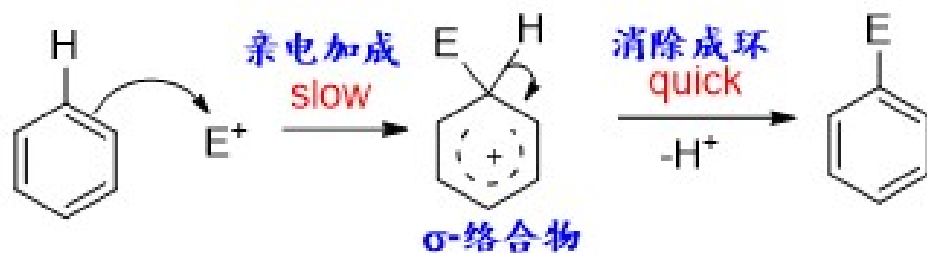
若一个共轭二烯烃有开环和闭环两种反应可能时，优选生成更稳定的产物。



学习需要不断积累，关注细节很重要。加油!!!

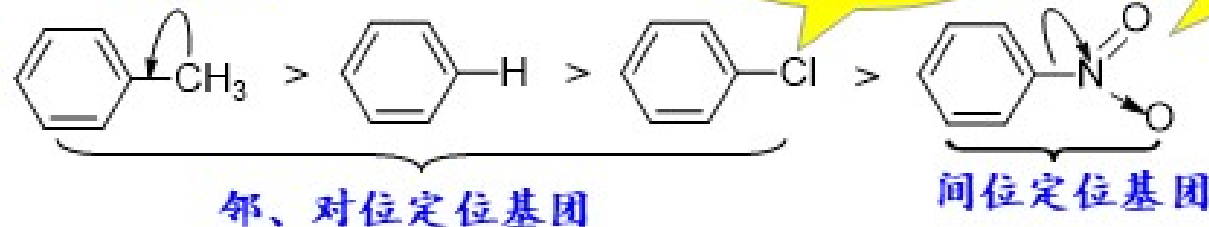
回顾与作业点评

芳香亲电取代反应：

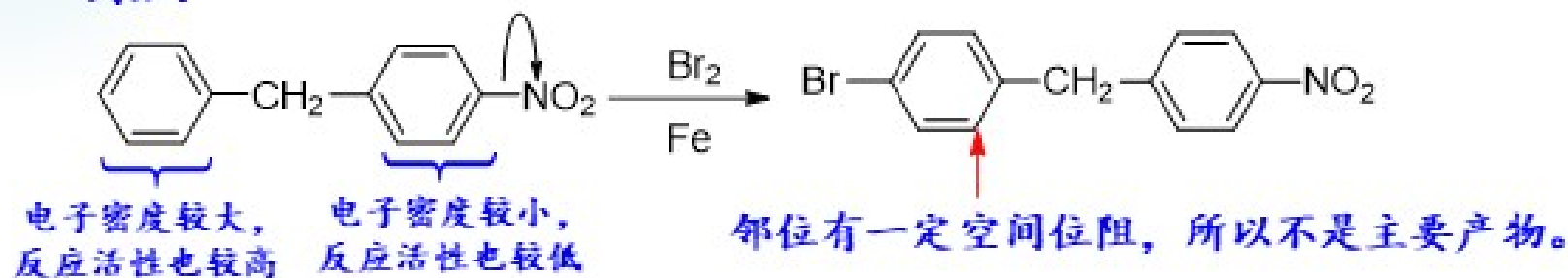


苯环上的电子密度越大，
发生芳香亲电取代反应活性越高。

相对反应活性：

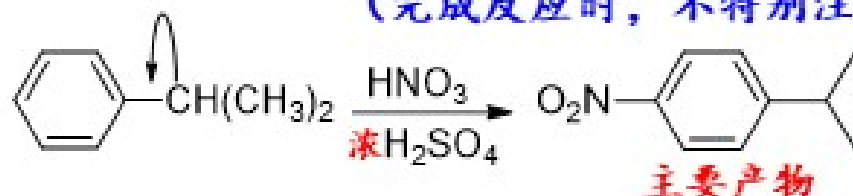


例如：

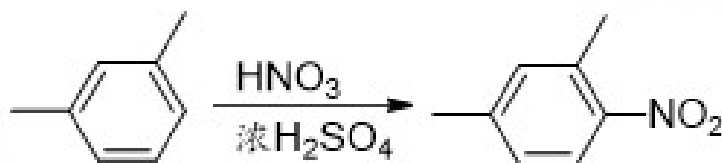


回顾与作业点评

- 芳香亲电取代反应：首先满足取代基的定位规则，其次要兼顾空间位阻
(完成反应时，不特别注明，均是指写出主要产物)

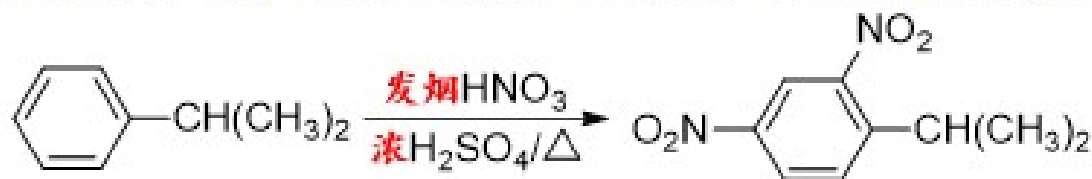


异丙基具有一定的空间位阻效应

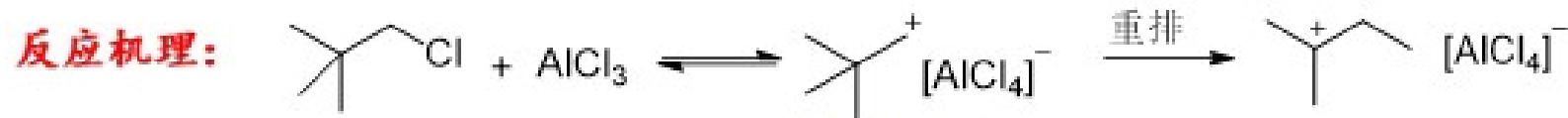
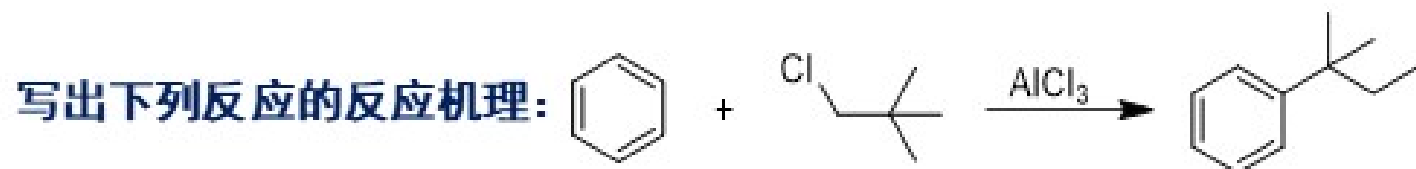


既满足邻对位定位规则的要求，同时又选择了空间位阻小的位置。

硝基是强拉电子基团，会大大降低苯环发生亲电取代反应的活性，所以通常生成一硝化产物，生成二硝化、三硝化产物需要更强烈的反应条件，例如：



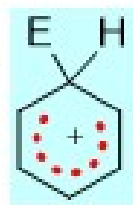
上节课回顾



“季-伯组合”



注意点—— σ -络合物的画法



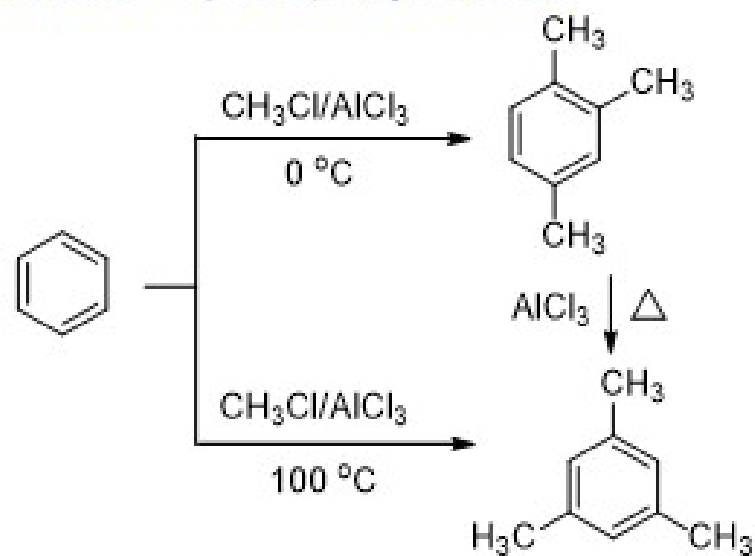
(1) 虚线缺口——新生成的C-E键；

(2) 鱼尾箭——从富电子处指向缺电子处；

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

影响取代基的位置一个重要因素是温度：



空间位阻小，热力学控制产物

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

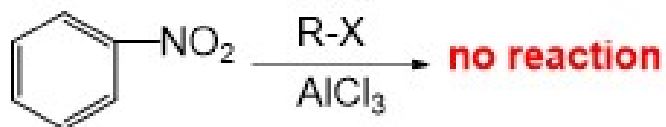
小结:

烷基化反应有三个主要特点:

- a. 烷基化反应很难停留在一元取代阶段, 通常生成多烷基产物。
- b. 烷基化反应可逆。
- c. 当使用三个或以上碳原子的直链卤代烷作烷基化试剂时, 会发生碳链异构化现象。

烷基化反应的局限性:

- a. 含强拉电子基团的芳烃, 不能发生烷基化反应。

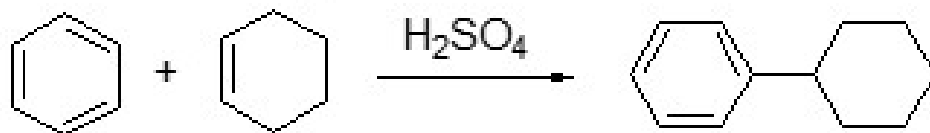
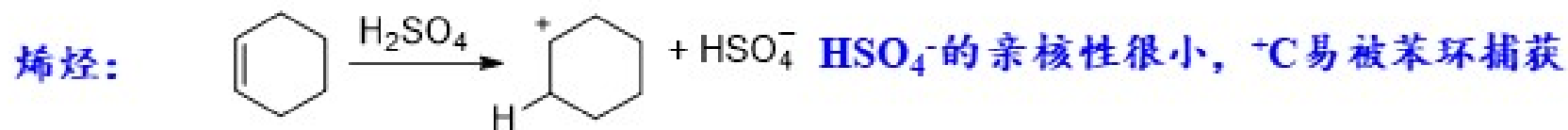


- b. 苯环上含有氨基或取代氨基也不能发生烷基。
- c. 因为容易发生多烷基化, 所以得到的往往是混合物。

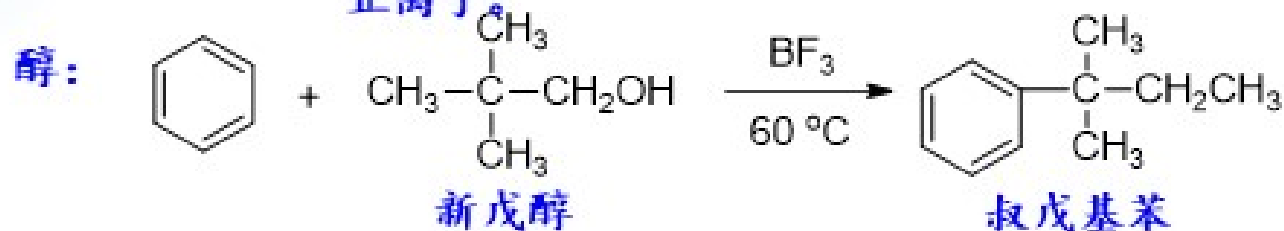
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

➤ 傅-克烷基化反应的变化——能产生碳正离子的其它物质也可以作为烷基化试剂。



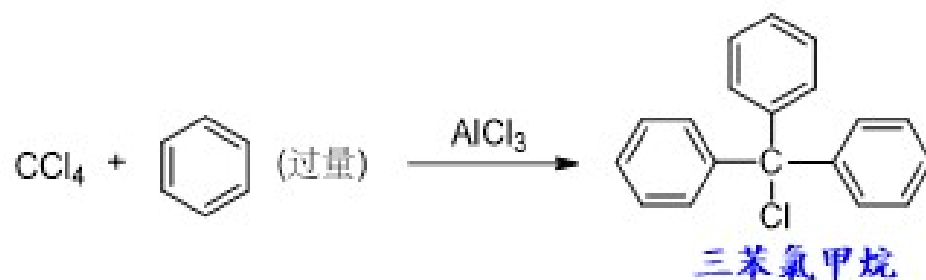
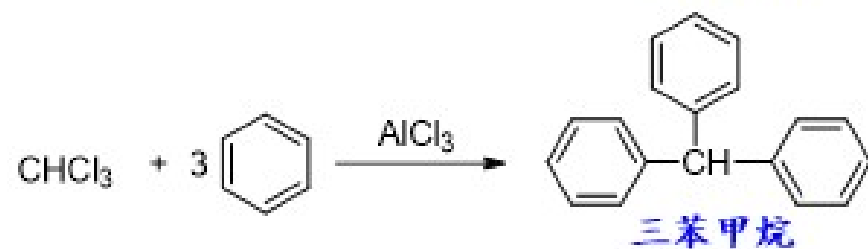
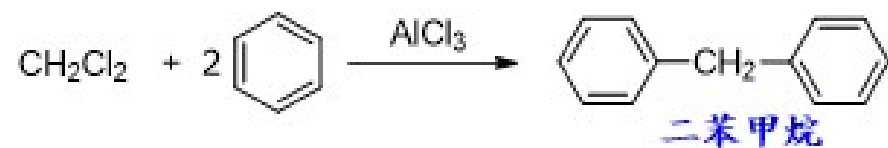
微量HCl的作用: 烯烃反应生成产生碳正离子



6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

➤ 多卤代烷与过量的苯反应可制备多苯基烷烃

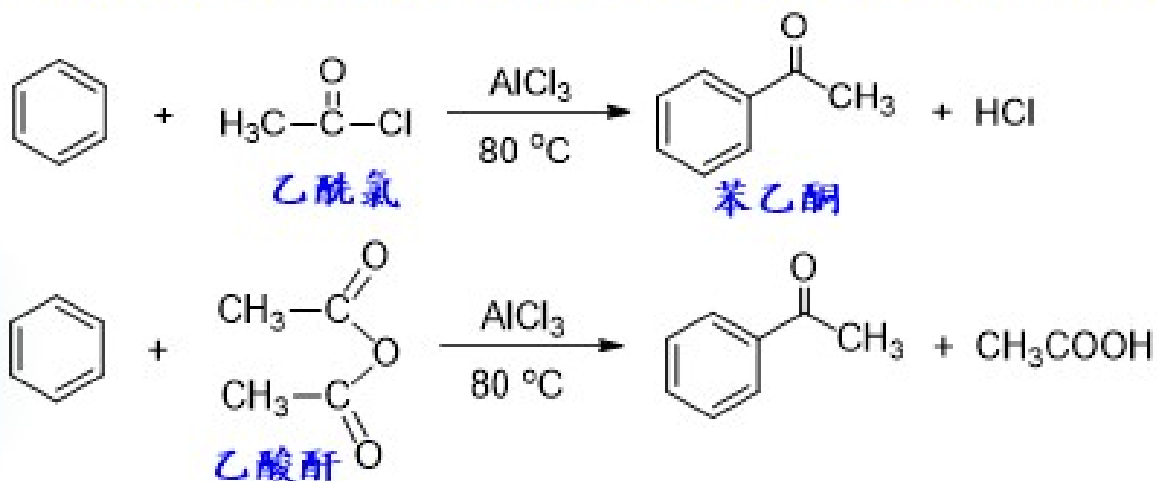


6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

(2) 傅-克酰基化反应

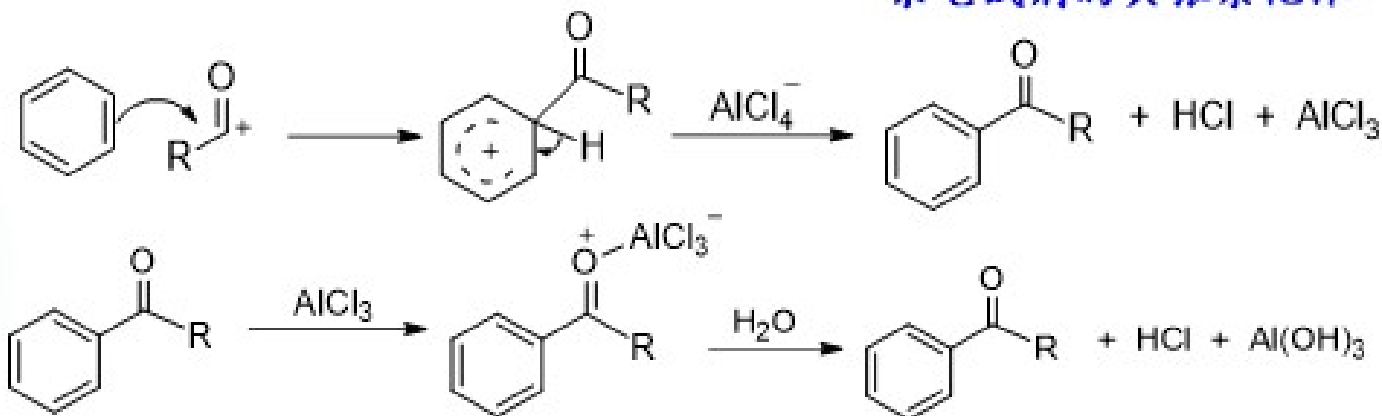
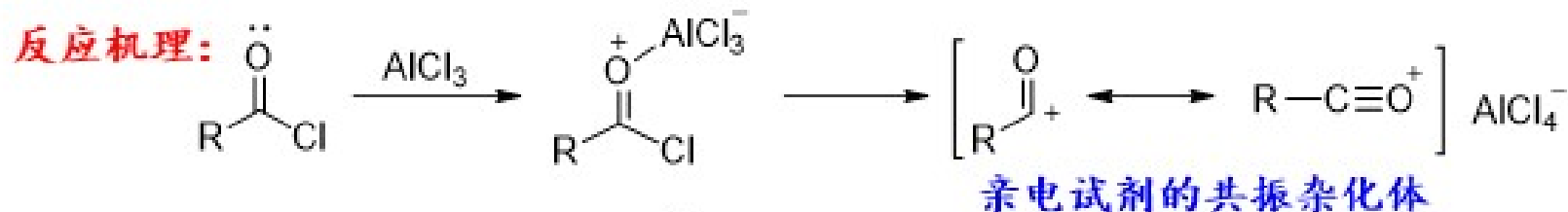
傅-克酰基化反应可向苯环引入酰基，是制备芳香酮的重要方法。例如：



苯乙酮是最简单的芳香酮，有类似山楂的香气。主要用作制药及其他有机合成的原料，也用于配制香料，用于制香皂和香烟，也可用做增塑剂，有催眠性。

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

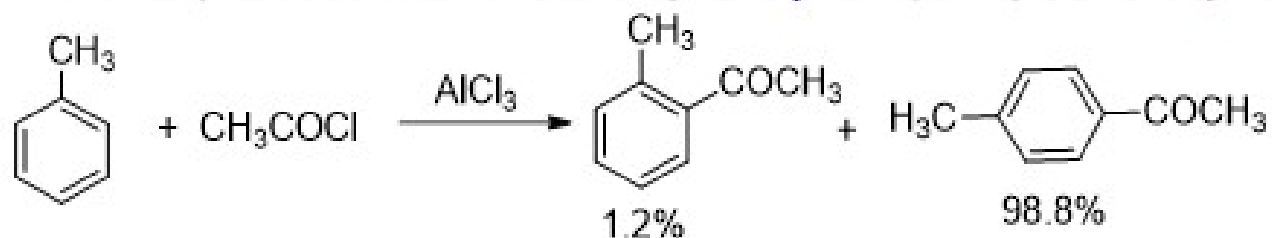


三氯化铝的用量要远远高于烷基化反应中的用量，要略高于酰氯的摩尔数，是酸酐用量的2.2~2.5倍。

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

- 苯环上的给电子基团使酰基化反应容易进行，主要生成对位取代产物。



- 具有弱吸电子取代基的芳烃（如卤代芳烃）也主要生成对位产物



- 具有强吸电子取代基的芳烃，如硝基苯，则不发生酰基化反应。



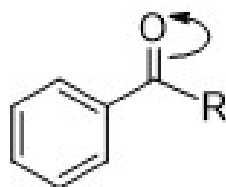
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

酰基化反应的主要特点：

a. 酰基化反应可以停留在一酰化阶段。

吸电子取代基一般都发生单取代、如磺化、硝化等



酰基是吸电子基团，减少了苯环的电子云密度，降低了苯环发生亲电取代反应的活性。

b. 酰基化反应是不可逆的。

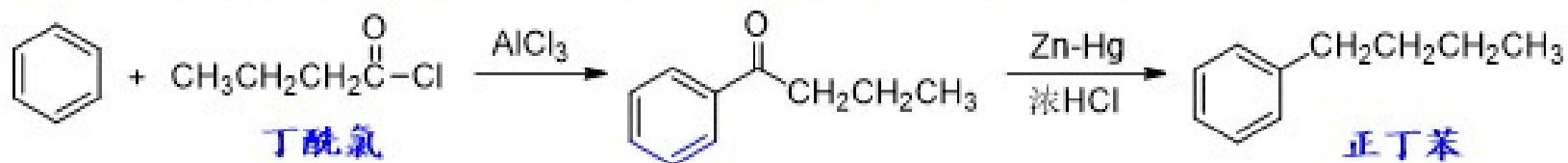
c. 酰基化反应过程中不会发生重排。

d. 酰基化反应中所用 AlCl_3 是大大过量的。

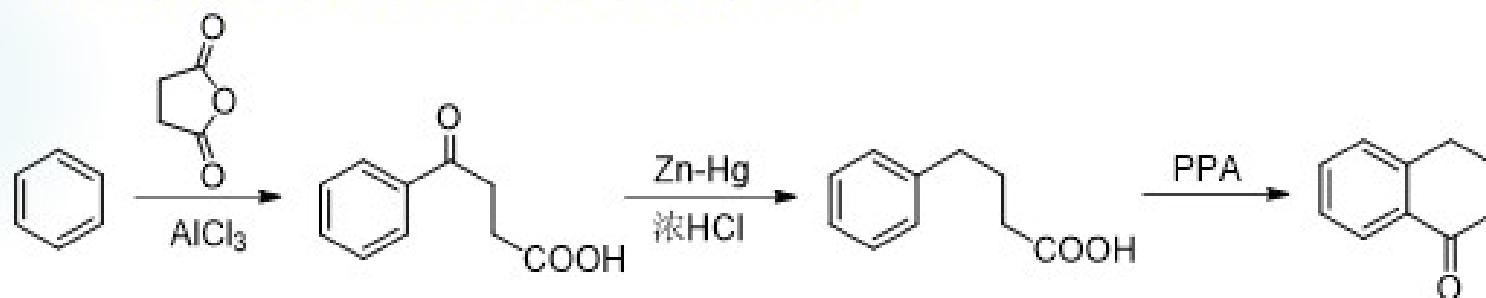
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

酰基化反应的应用拓展——合成直链取代的烷基苯的方法



分子内的酰基化可用于合成环酮，例如：



羧酸可与直接用作酰化试剂，可用HF、多聚磷酸(简称PPA)等作催化剂。

多选题 4分

与Friedel-Crafts烷基化反应相比，酰基化反应的特点是：

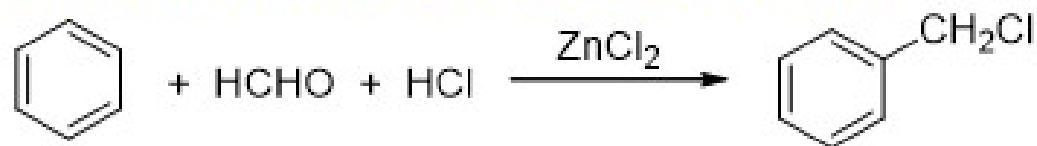
- ☒ A 具有可逆性
- ☒ B 容易发生单取代
- ☒ C 只需要催化剂量的 AlCl_3
- ☒ D 不会发生重排反应

6. 芳烃

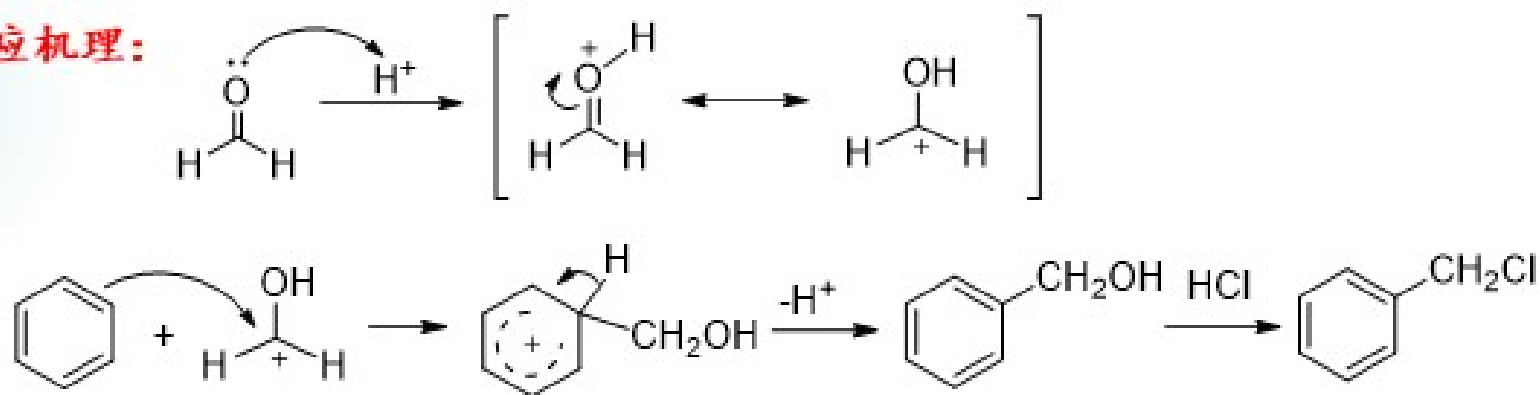
6.3 芳烃的性质

6.3.2.5 布兰克氯甲基化反应

苯与甲醛、氯化氢在无水氯化锌作用下反应生成氯甲基苯（或苄氯）的反应称为布兰克(G. Blanc)氯甲基化反应(chloromethylation)。



反应机理:

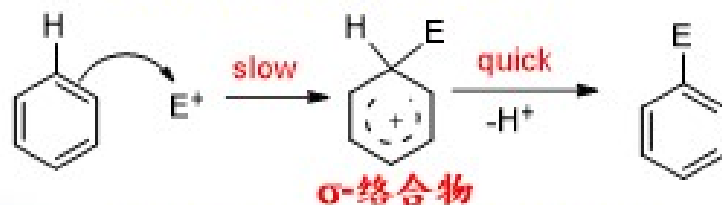


6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

小结：芳烃的亲电取代反应

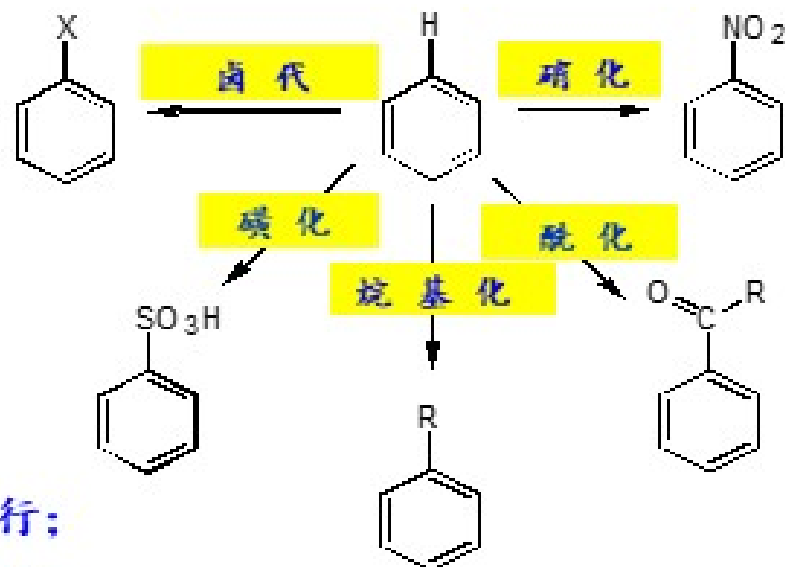
亲电加成-消去的机理：



消去驱动力：保留芳香性

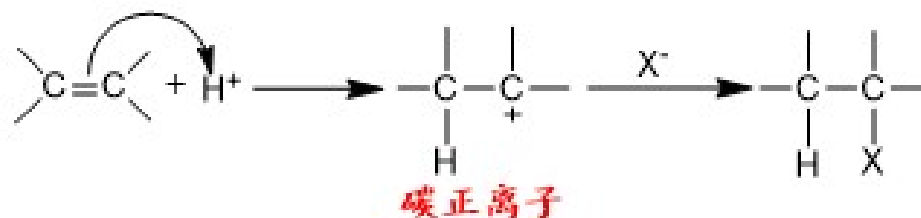
➤ 苯环上的给电子基团使反应容易进行；

➤ 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。

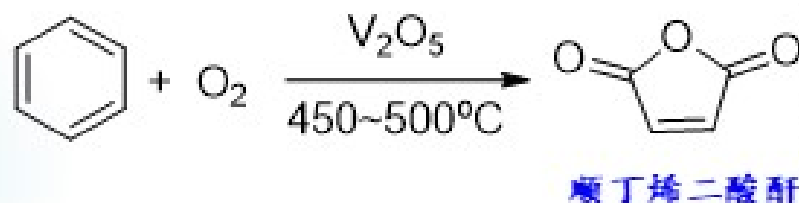
6. 芳烃

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**。

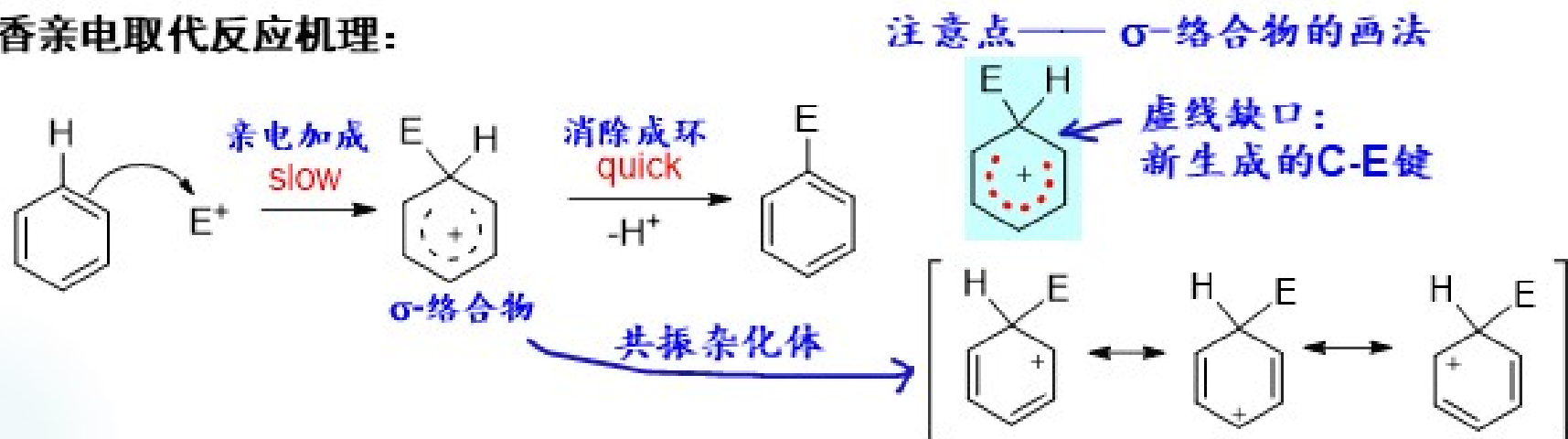


不饱和聚酯的工业应用之一

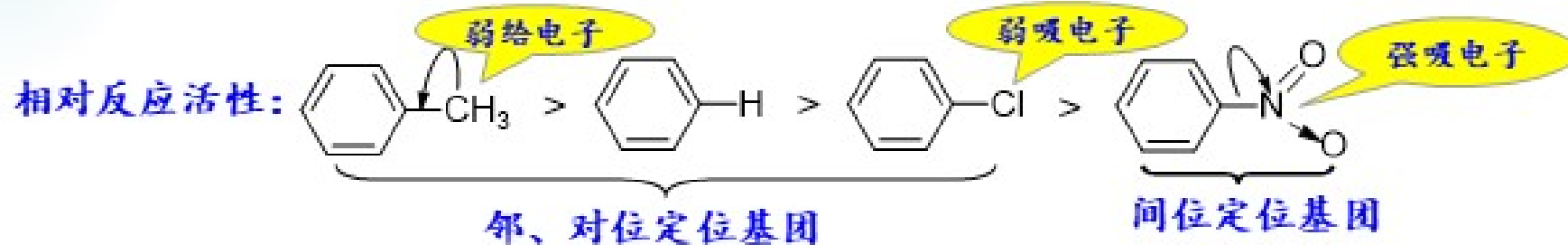
顺丁烯二酸酐，又名马来酸酐或失水苹果酸酐，常简称**顺酐**，是生产不饱和聚酯和有机合成的重要原料，可在医药工业中用作制造长效磺胺等药物，食品工业中用于制造酸味剂苹果酸及酒石酸，等等。

回顾与作业点评

芳香亲电取代反应机理:



苯环上的电子密度越大, 发生芳香亲电取代反应活性越高。



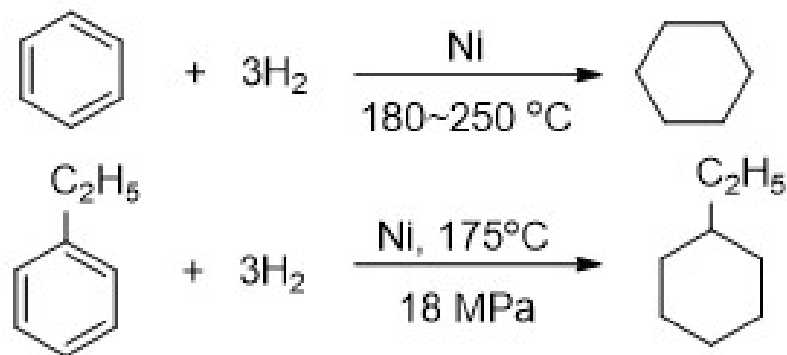
6. 芳烃

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。

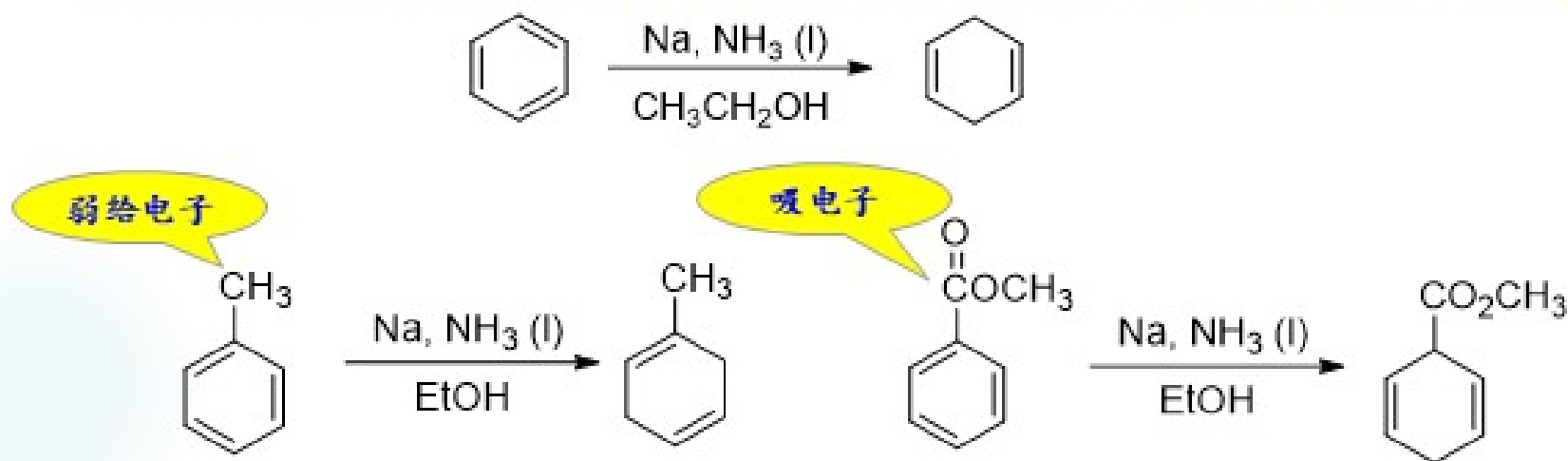


注意：催化加氢反应中，金属催化剂的选择是非常重要的。

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；

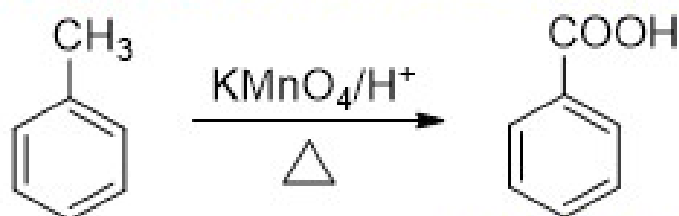
当有吸电子取代基时，最终产物中双键避免与取代基形成共轭体系。

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。

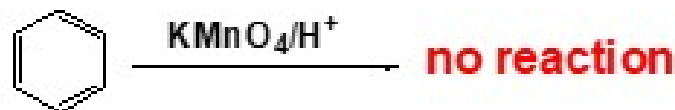
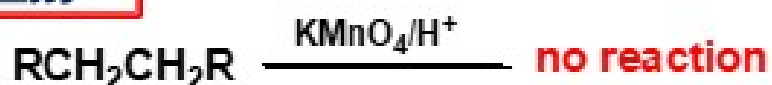


苯甲酸(安息香酸)



常用的食品防腐剂

注意区别：

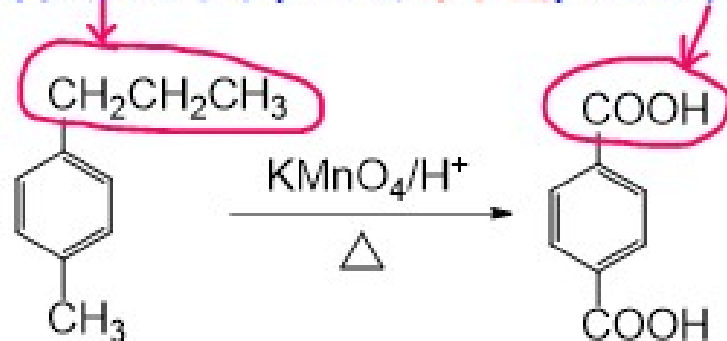


烷烃和苯环对氧化剂很稳定，但烷基在苯环的影响下可被强氧化剂高锰酸钾、重铬酸钾、硝酸等氧化，生成苯甲酸。烷基苯（叔丁基除外）无论链有多长，氧化后都生成苯甲酸。

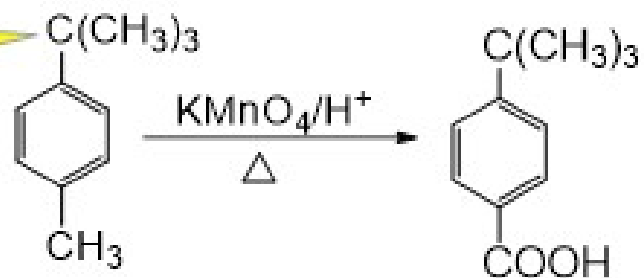
6. 芳烃

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**。



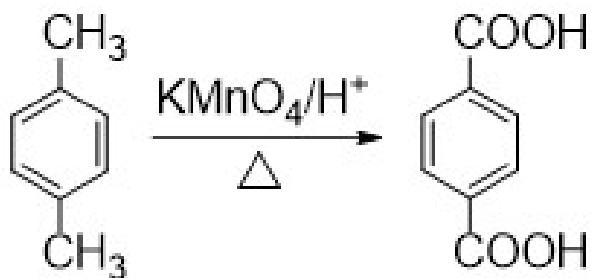
无苄氢，
不氧化



6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

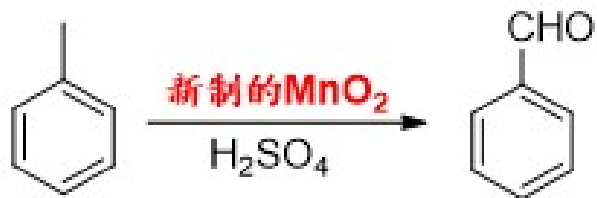
➤ 对二甲苯被高锰酸钾氧化，生成对苯二甲酸。



工业上合成涤纶（聚酯纤维）的原料



➤ 氧化剂若选择MnO₂ (新制)+H₂SO₄，则：



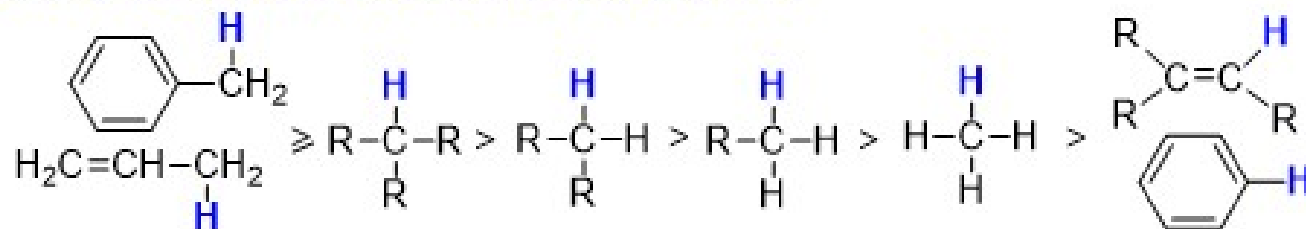
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

(2) 芳环侧链的卤代



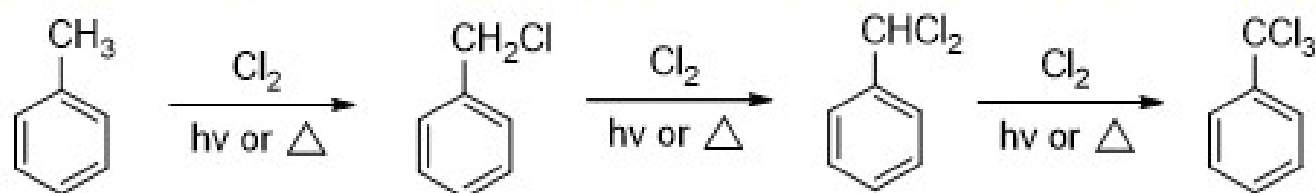
C-H键发生自由基卤代反应的相对反应活性:



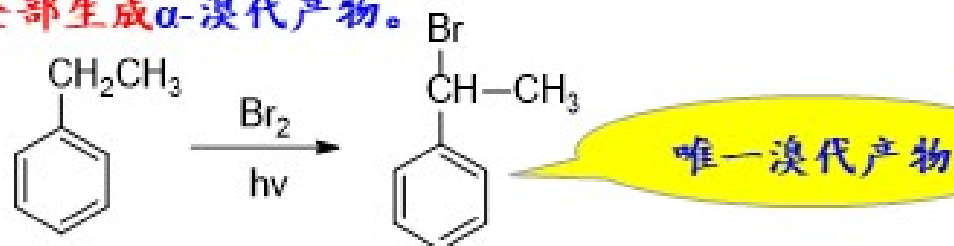
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

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



➤ 乙苯的溴代全部生成 α -溴代产物。



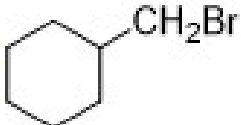
自由基卤代反应选择性: $\text{Br}_2 > \text{Cl}_2$

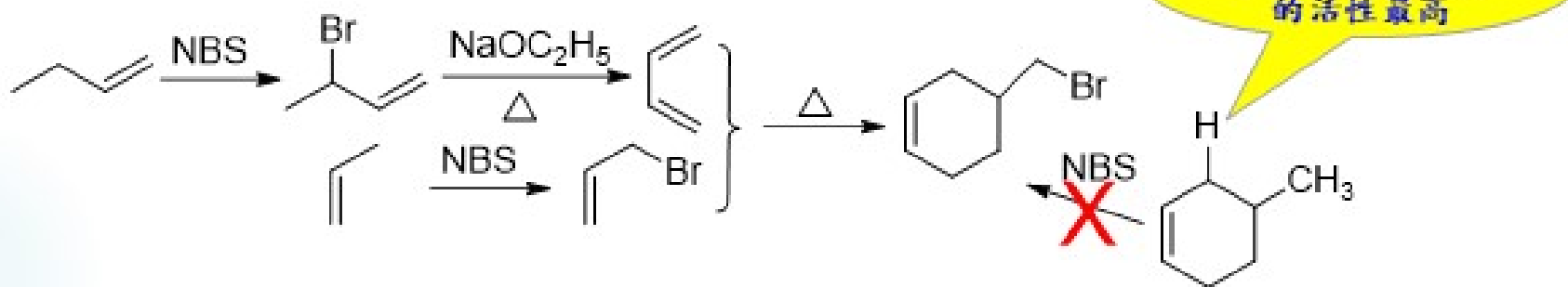
$\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ 键卤代活性: (1) 氯代的活性顺序: 叔氢: 仲氢: 伯氢 $\approx 5:4:1$

(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 



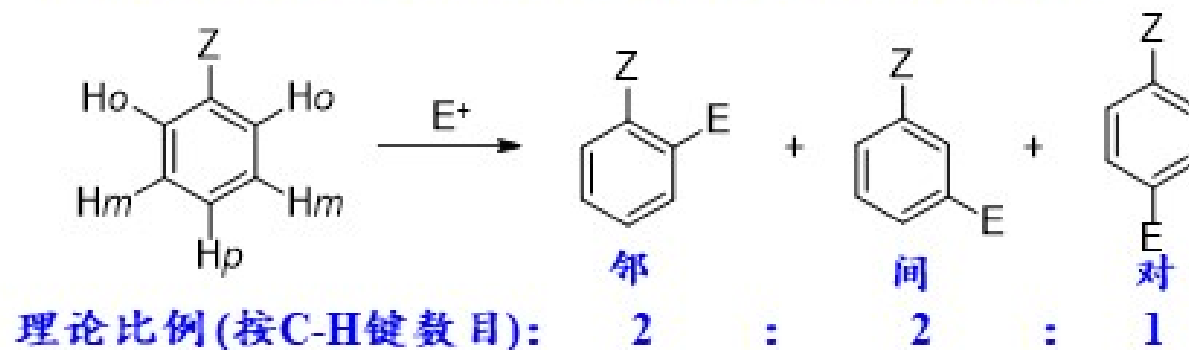
学习有机反应的一个关键点：掌握有机反应的选择性。

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。

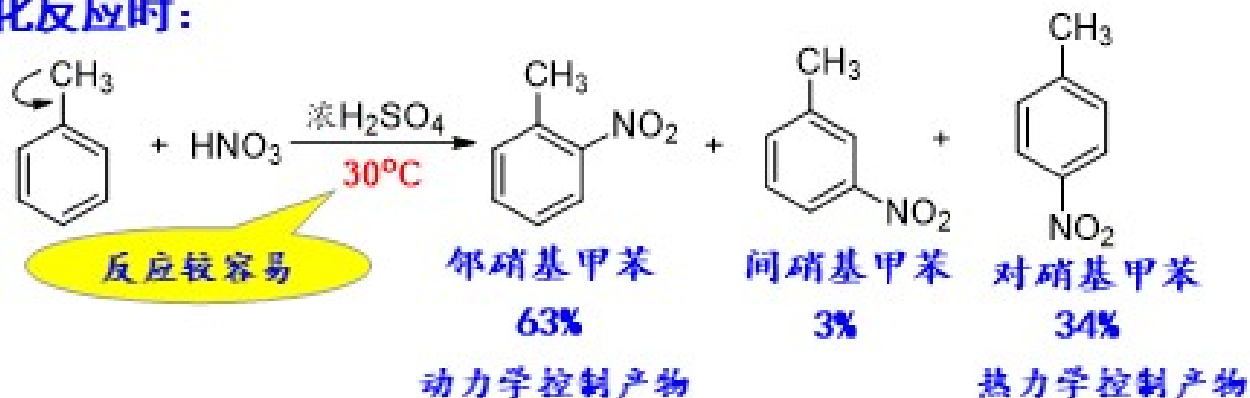


6. 芳烃

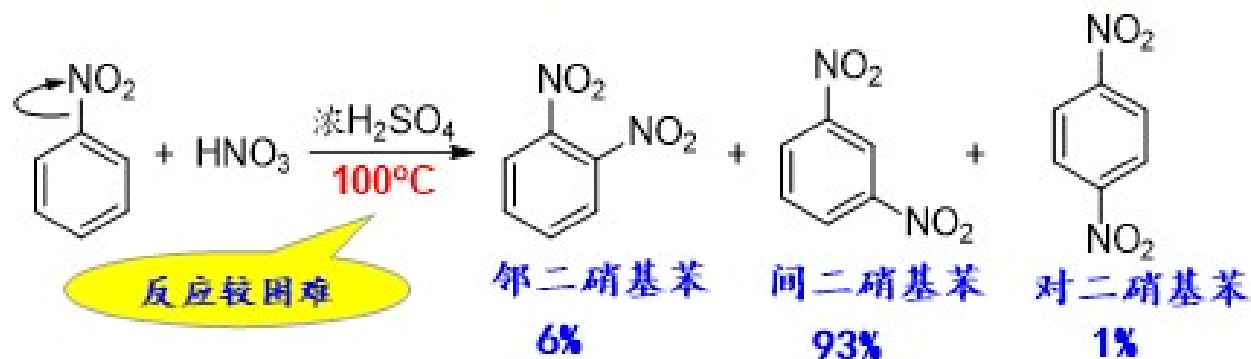
6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

实际上，硝基苯发生硝化反应时：

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

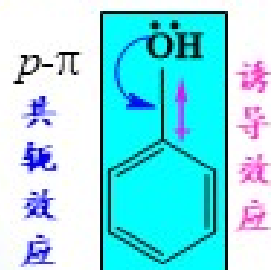
| 定位特点 | 邻、对位定位基 | | | 间位定位基 |
|---------|--|---------------------------------|--|--|
| 分类 | 第一类 | | | 第二类 |
| 强度 | 强 | 中 | 弱 | 弱 |
| 取代基 | O^- NR_2 NHR NH_2 OH OR | NHCOR OCOR | C_6H_5 R (烷基) CH_3 | F Cl Br I CH_2Cl |
| 取代基电子效应 | CH_3 与 O^- 具有给电子诱导效应和给电子共轭效应，其它基团的给电子共轭效应大于吸电子诱导效应 | | | 具有吸电子诱导效应或吸电子共轭效应 |
| 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

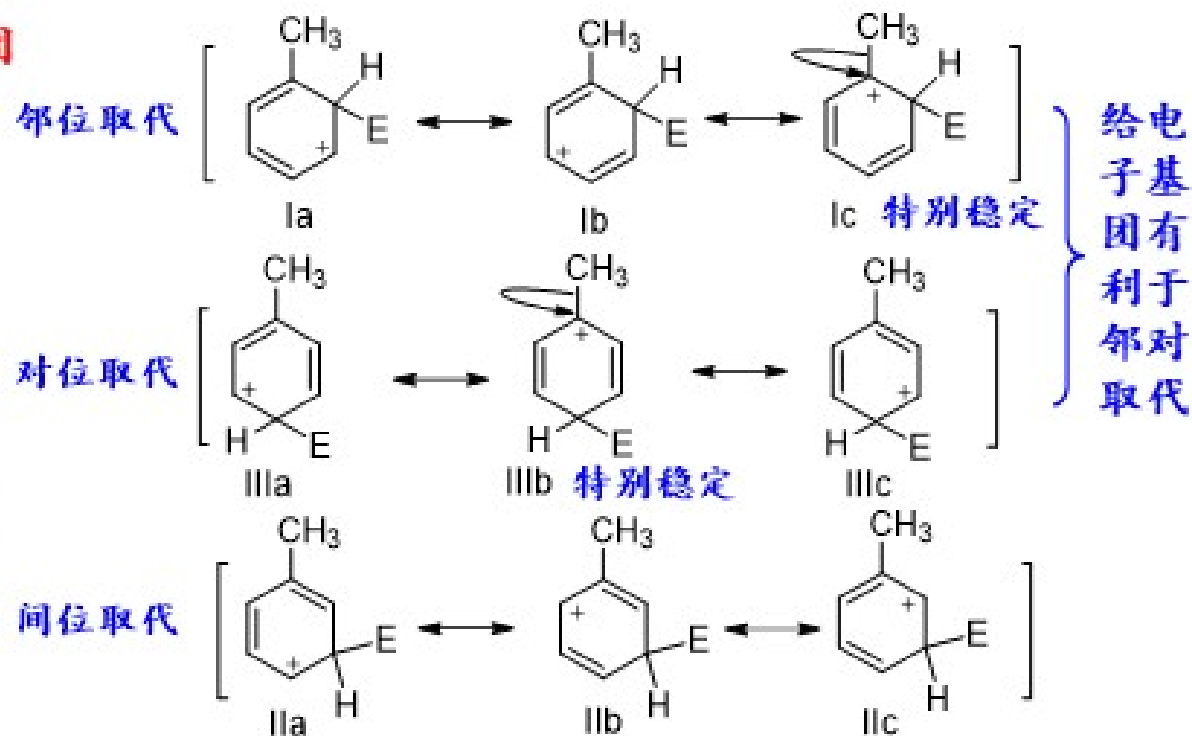
(1) 邻对位活化基团



较强



较强

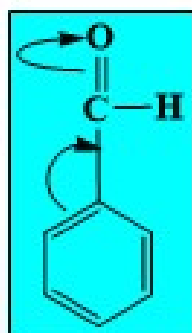


6. 芳烃

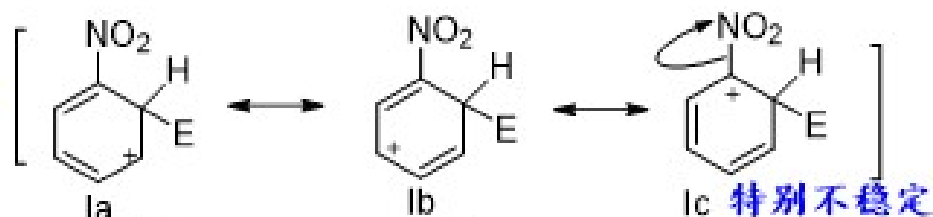
6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

(2) 间位钝化基团

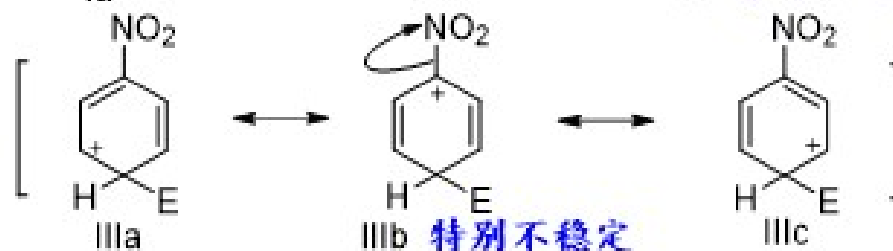
π - π
共轭
效应



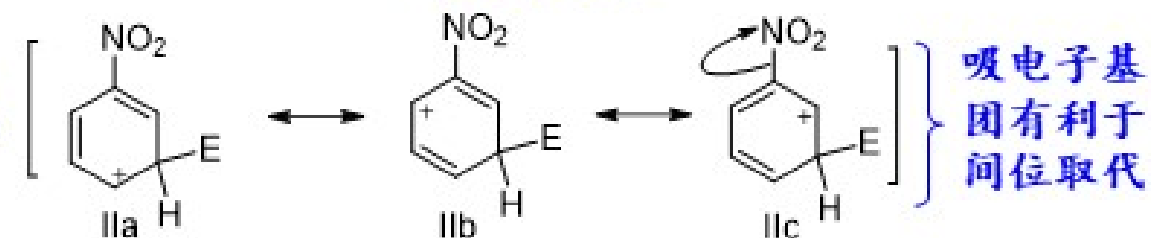
邻位取代



对位取代



间位取代

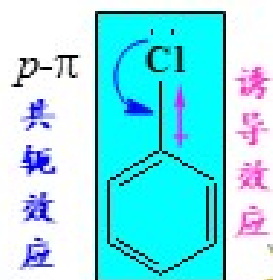


在上面这些 σ -络合物中，相对略稳定

6. 芳烃

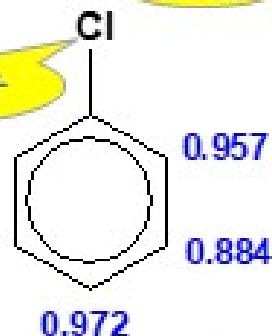
6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

(3) 邻对位钝化基团

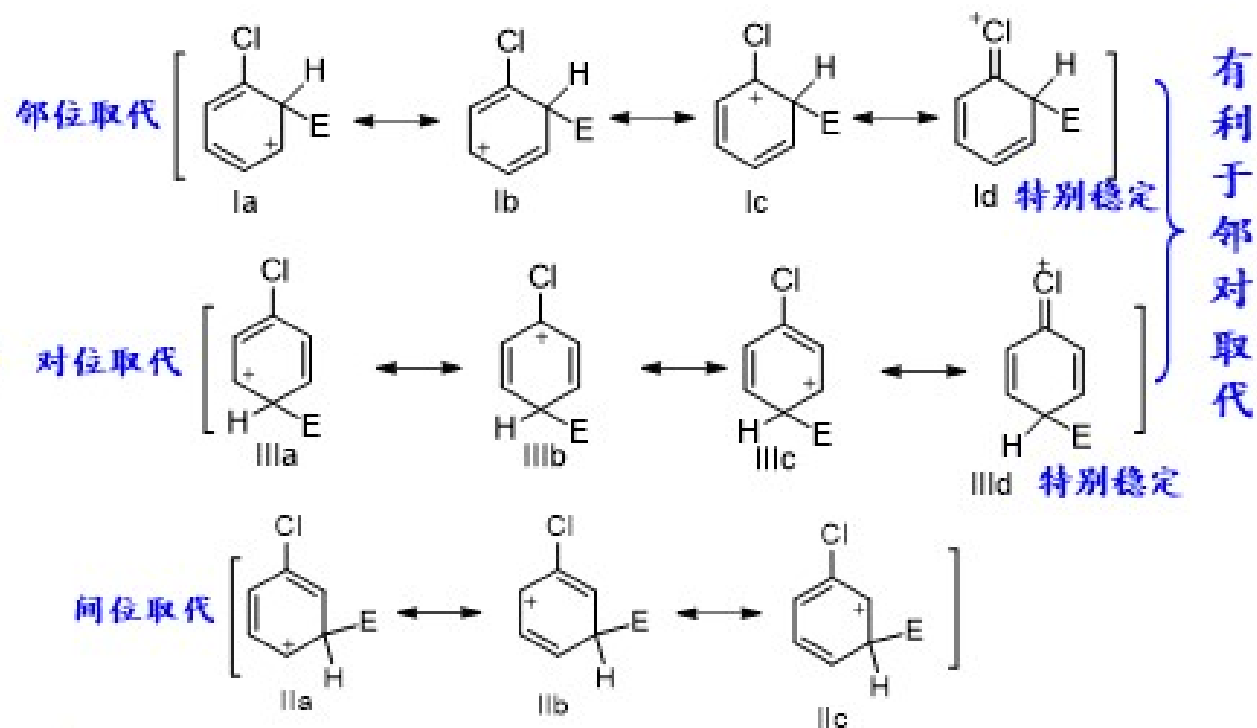


较强

弱拉电子

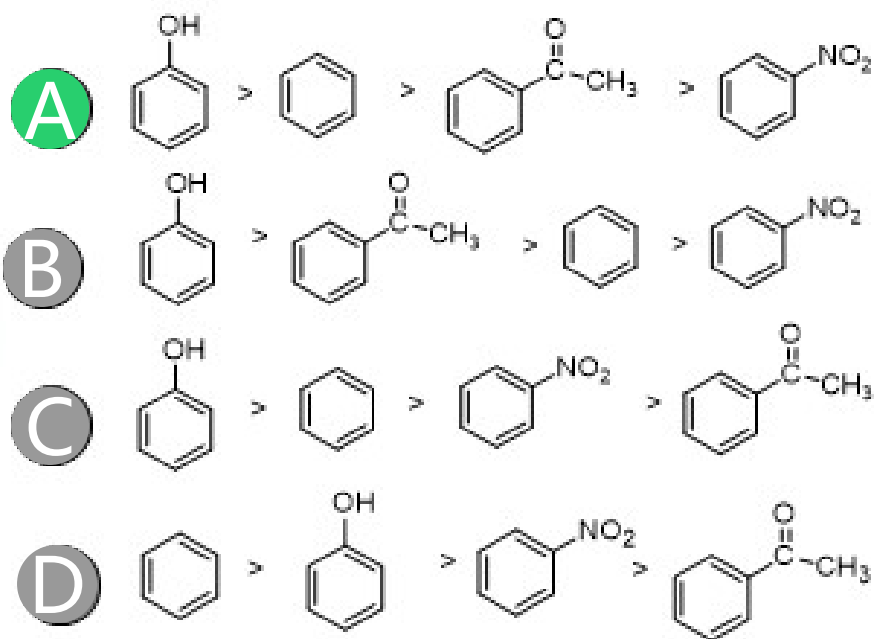


亲电取代反应活性比苯小33倍!



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 ()

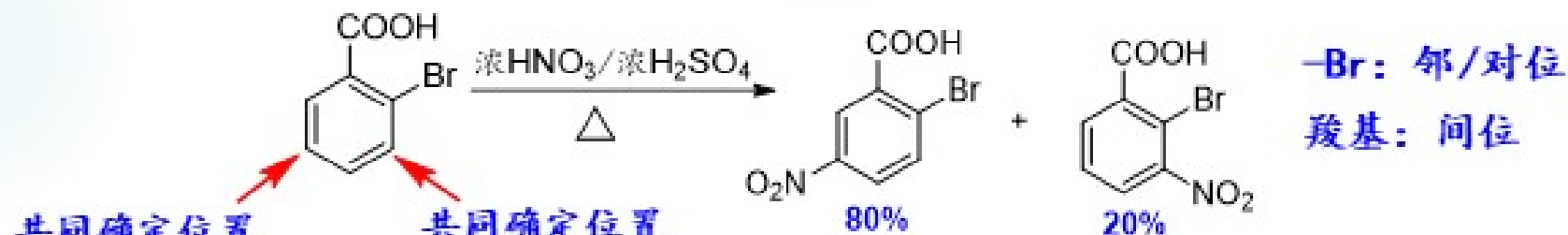
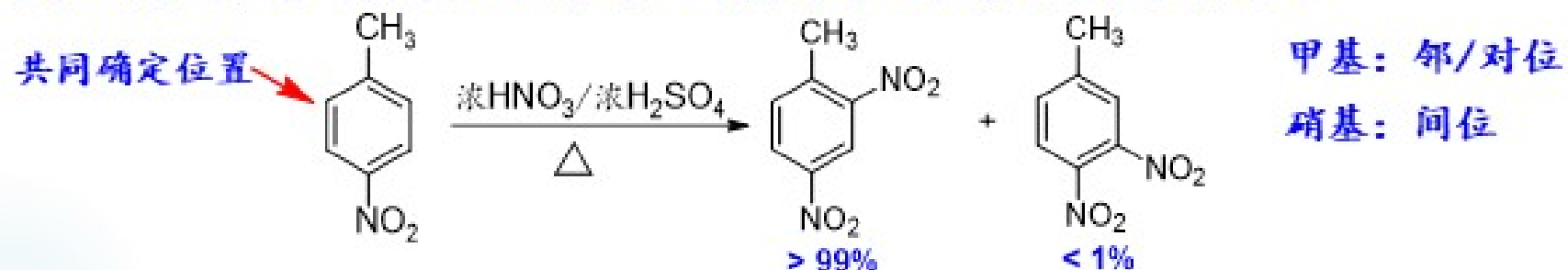


6. 芳烃

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。



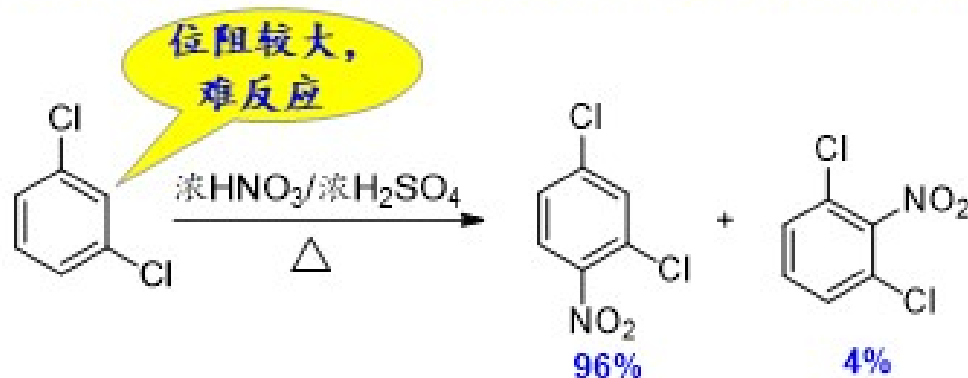
-NO₂具有一定的空间体积

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：

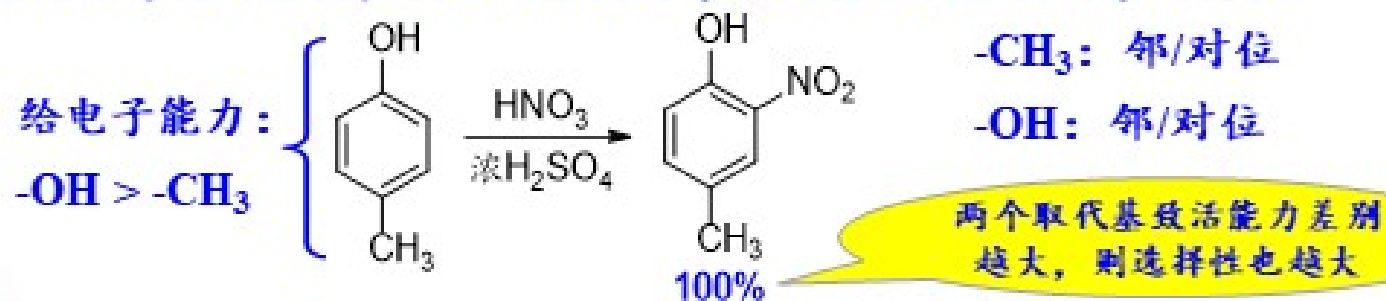


由于两个氯原子的空间位阻，使得硝基进入它们之间的位置很困难，因此产物主要为一种。这种位阻效应在有机合成中十分普遍。

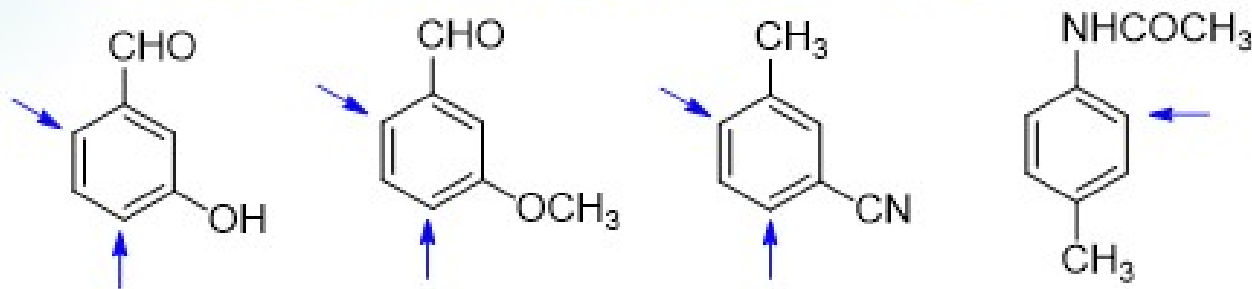
6. 芳烃

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。



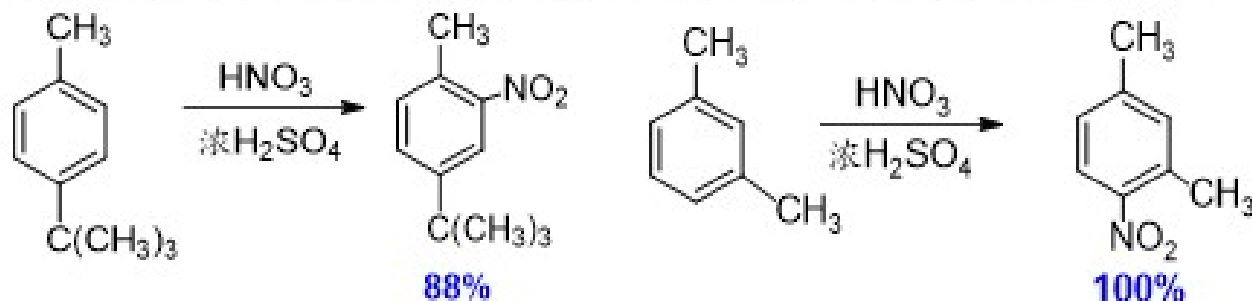
练习：指出下列化合物硝化时硝基进入的位置



6. 芳烃

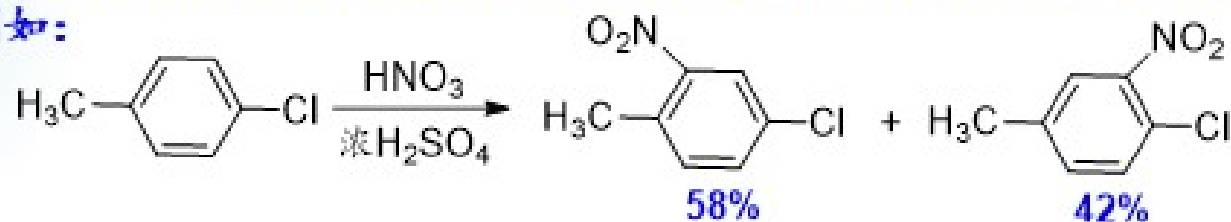
6.4 苯环亲电取代反应的定位规则

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。