

期中考试通知

目前定于2022年十月27日（周四）晚上随堂进行，内容是第1——第6章，采用线下考试的模式，请大家做好准备。具体考试教室会在下周公布，请大家关注QQ群内的通知。

前期回顾

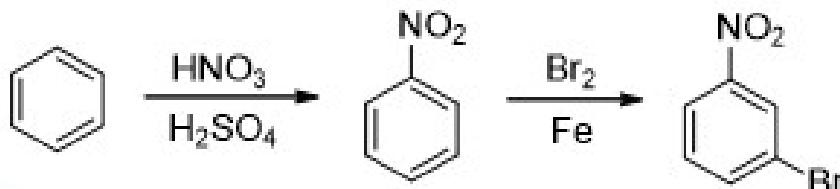
定位特点	邻、对位定位基			间位定位基	
分类	第一类		第三类	第二类	
强度	强	中	弱	弱	
取代基	O^- NR_2 NHR NH_2 OH OR	$NHCOR$ $OCOR$	C_6H_5 R (烷基) CH_3	F Cl Br I CH_2Cl	NH_3^+ NO_2, CN COR, CHO $CO_2R, CONH_2$ CO_2H, SO_3H CCl_3, CF_3
取代基电子效应	CH_3 与 O^- 具有给电子诱导效应和给电子共轭效应，其它基团的给电子共轭效应大于吸电子诱导效应		吸电子效应大于给电子共轭效应		具有吸电子诱导效应或吸电子共轭效应
性质	活化基团(使反应较易进行)		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

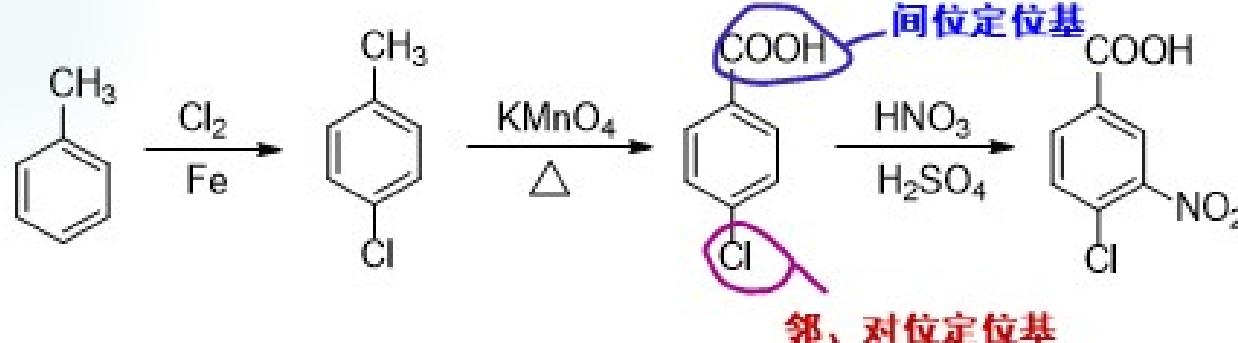
例1：以苯为原料合成间硝基溴苯



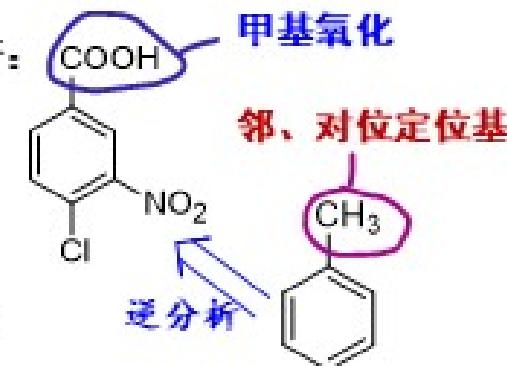
解题分析：



例2：以甲苯为原料合成3-硝基-4-氯苯甲酸



解题分析：

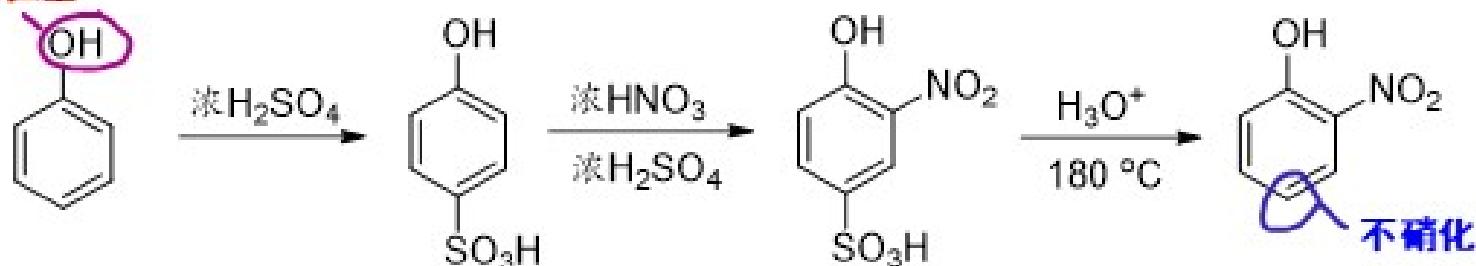


6. 芳烃

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

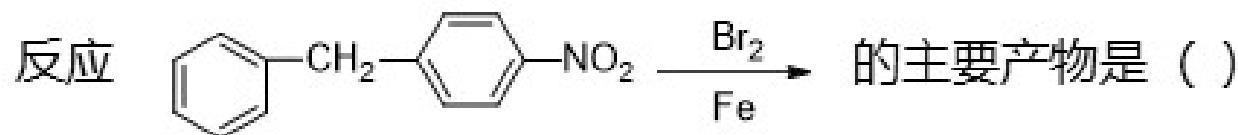


磺化反应主要用于保护对位，因为对位磺化产物是热力学控制的产物。

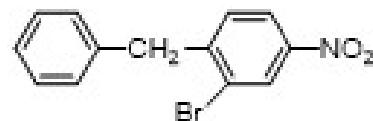
小结：

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。

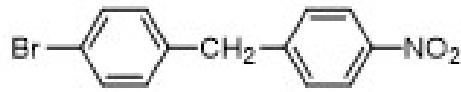
单选题 2分



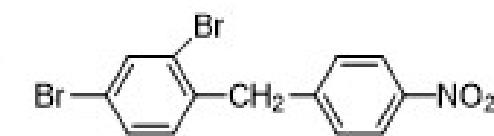
A



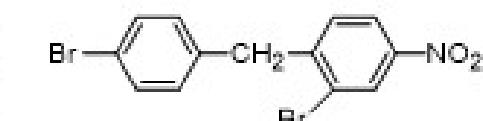
B



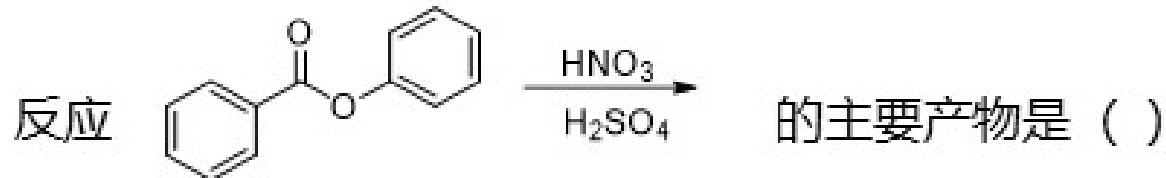
C



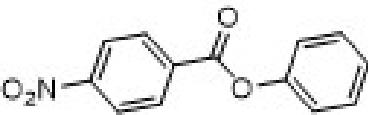
D



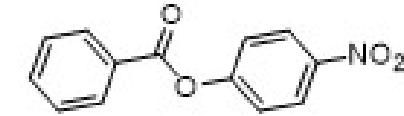
单选题 2分



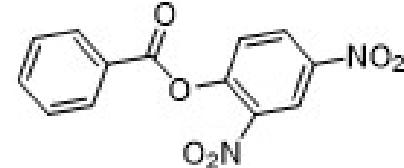
A



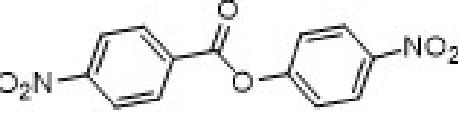
B



C



D

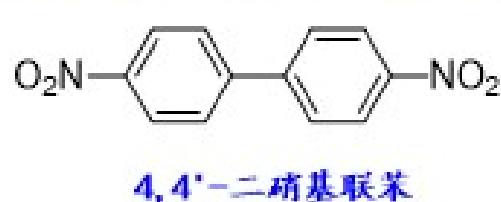
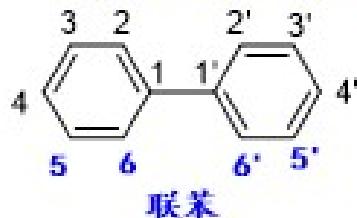


6. 芳烃

6.5 多环芳烃

6.5.1 联苯

命名：以联苯为母体，分别从两个苯环相连处开始编号



工业用苯在高温下反应制联苯：



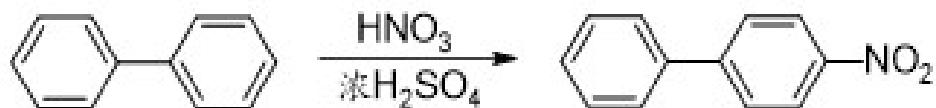
实验室用碘苯与铜粉加热偶联制备：



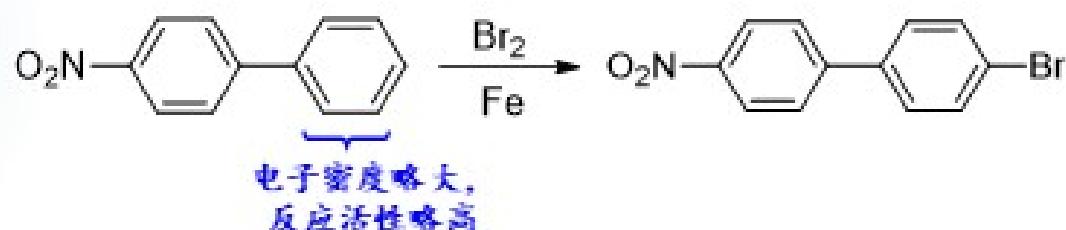
6. 芳烃

6.5 多环芳烃

联苯的亲电取代反应比苯容易，一般都发生在苯环的对位：



联苯的取代基会影响亲电取代反应的位置选择性，例如：

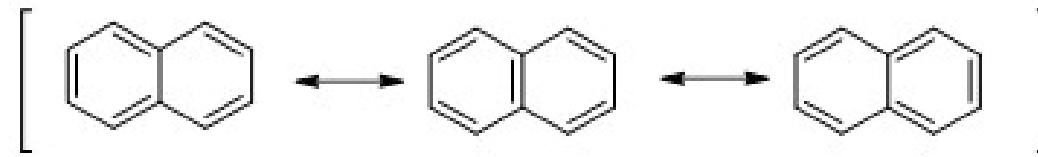


6. 芳烃

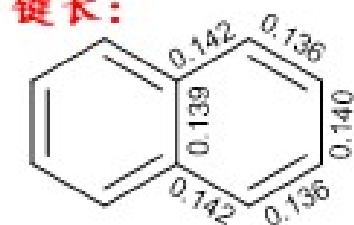
6.5 多环芳烃

6.5.2 蒽

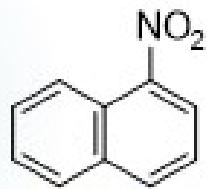
蒽的共振式：



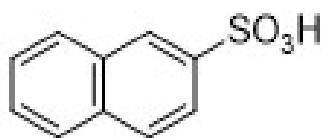
键长：



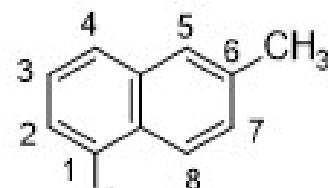
蒽衍生物的命名：



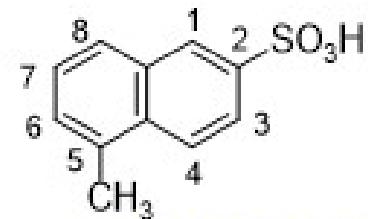
α -硝基蒽
1-硝基蒽



β -蒽磺酸
2-蒽磺酸



1-氯-6-甲基蒽



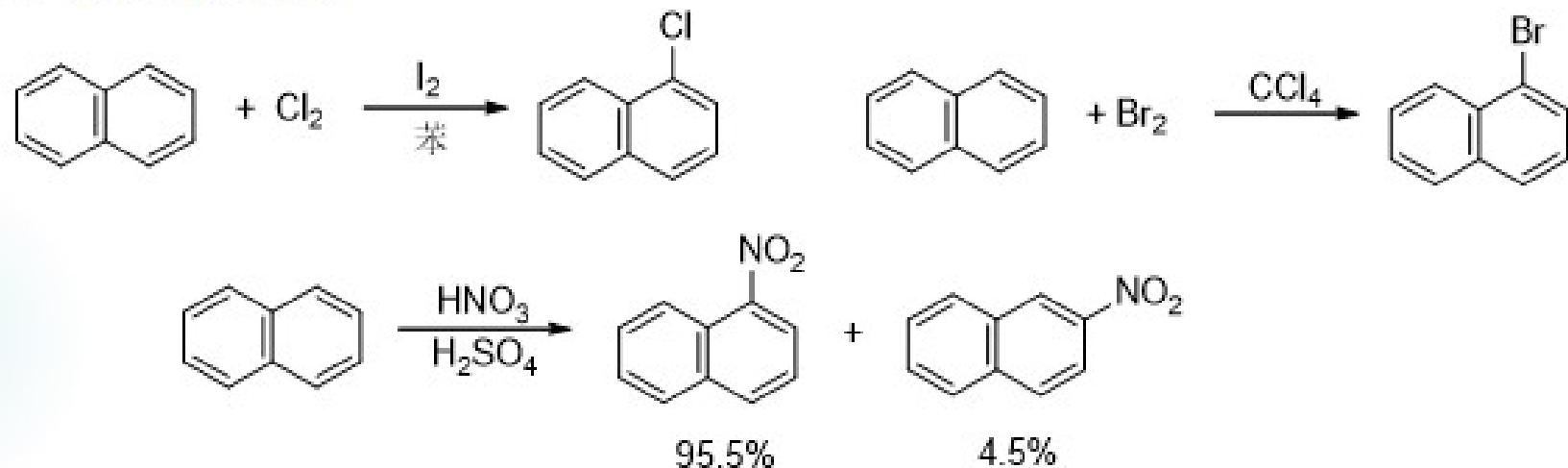
5-甲基-2-蒽磺酸

6. 芳烃

6.5 多环芳烃

萘的化学性质

(1) 亲电取代反应

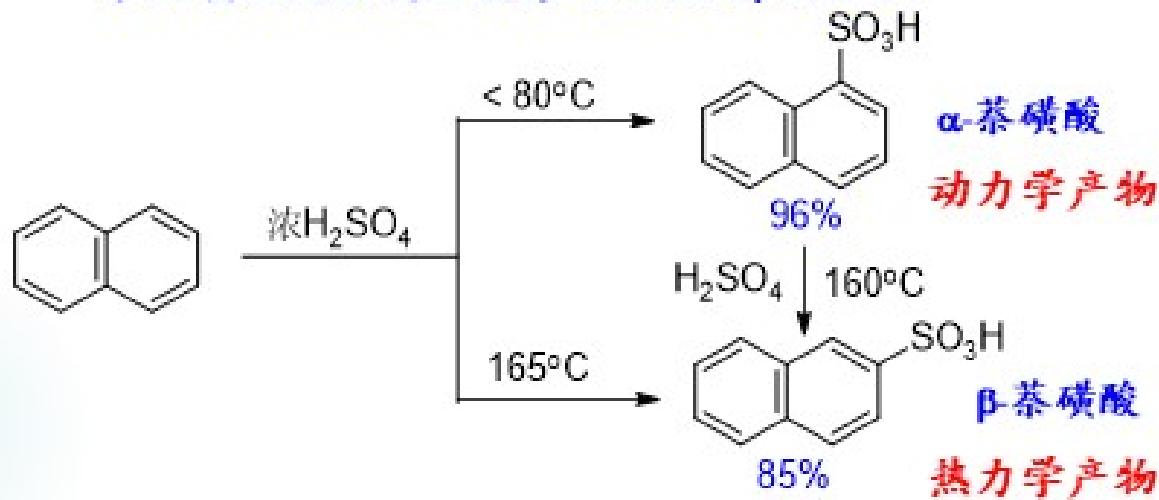


比苯容易进行， α -位比 β -位更易发生亲电取代反应。

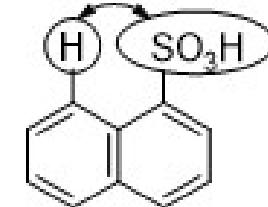
6. 芳烃

6.5 多环芳烃

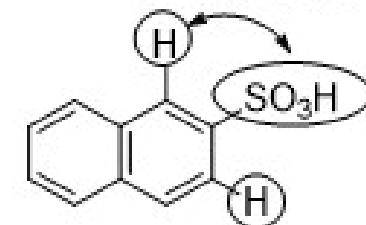
萘的磺化反应受温度影响比较大,例如:



斥力较大



斥力较小



单选题 2分

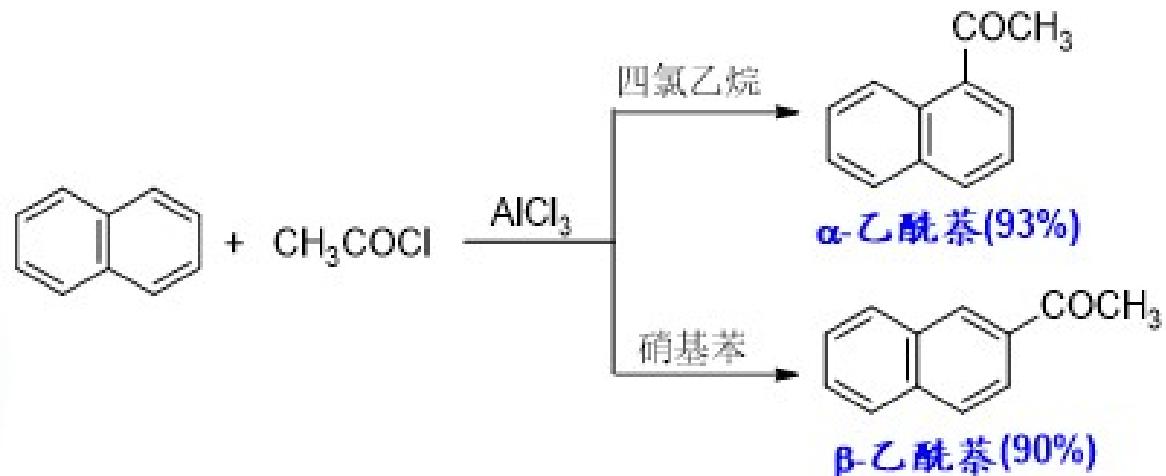
关于萘和浓硫酸在165°C下反应及其反应产物，下列叙述正确的是()

- A 平衡控制，热力学稳定产物
- B 速度控制，热力学稳定产物
- C 平衡控制，动力学稳定产物
- D 速度控制，动力学稳定产物

6. 芳烃

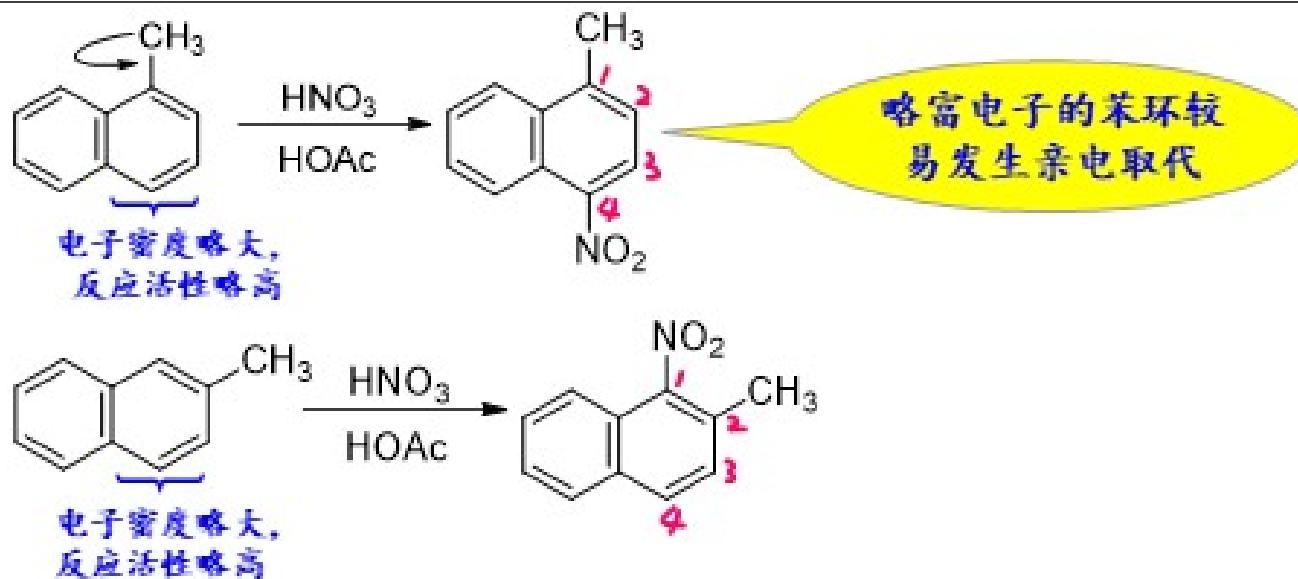
6.5 多环芳烃

傅克反应：烷基化产物复杂；酰基化产物单一，定位效应与溶剂有关



6. 芳烃

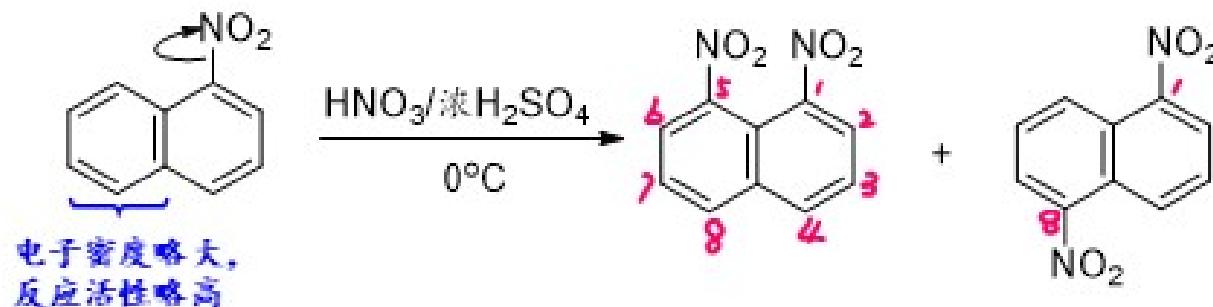
6.5 多环芳烃



定位规则A：当取代基是邻对位定位基时，它们的给电子效应使苯环活化，取代发生在同环。若取代基在1-位，则新引入的取代基主要进入4-位；若取代基在2-位，则新引入的取代基主要在1-位。1-位和4-位都是同环的 α -位。

6. 芳烃

6.5 多环芳烃



定位规则B：当取代基是间位定位基时，由于拉电子效应使苯环钝化，无论取代基在1-位还是在2-位，新引入的取代基都进入异环的5-位及8-位（即异环的两个 α -位）。

小结：



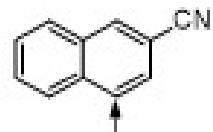
联苯或者萘的两个苯环，连接不同的取代基将导致亲电取代反应活性不同。

多选题 3分

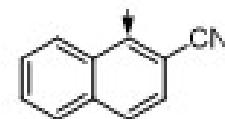


发生一元硝化时，硝基进入的主要位置是 ()

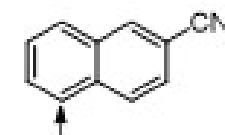
A



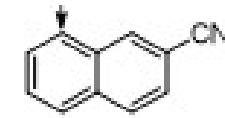
B



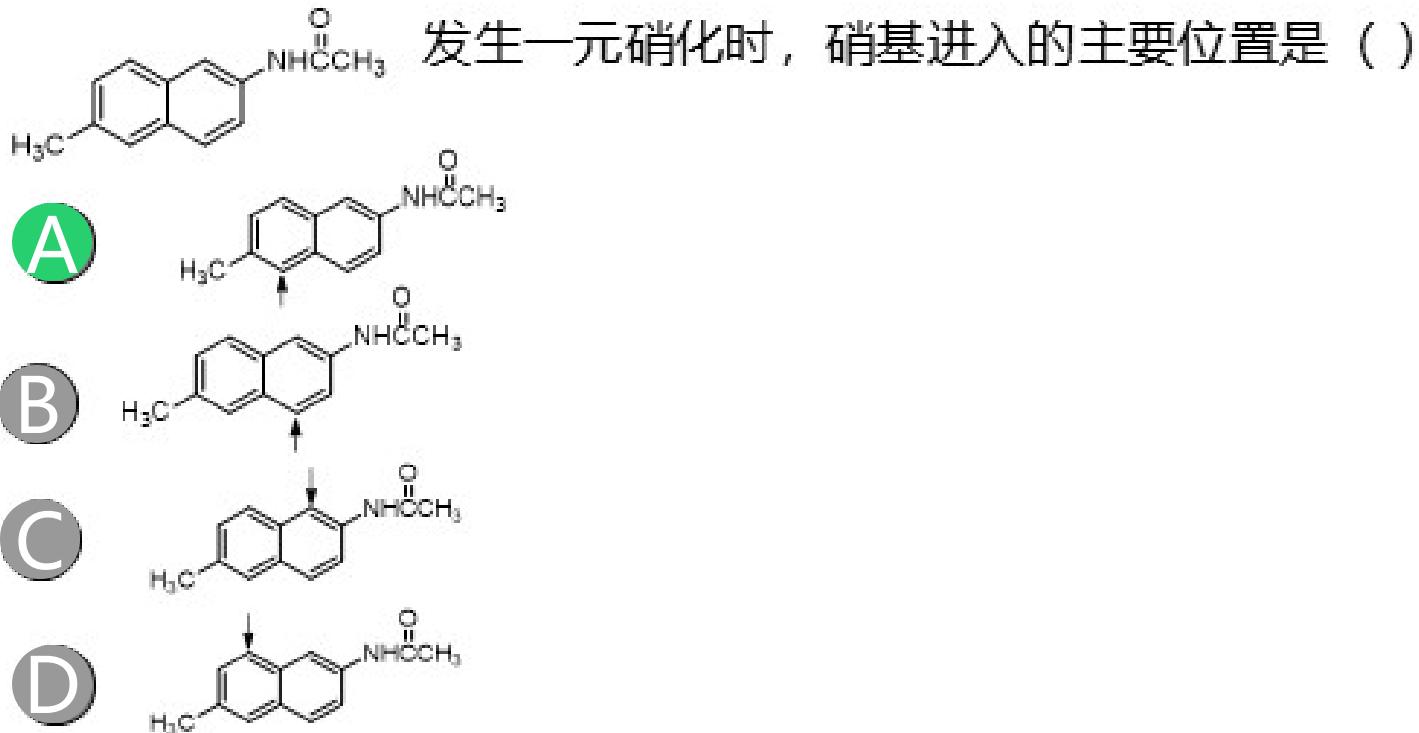
C



D



单选题 2分

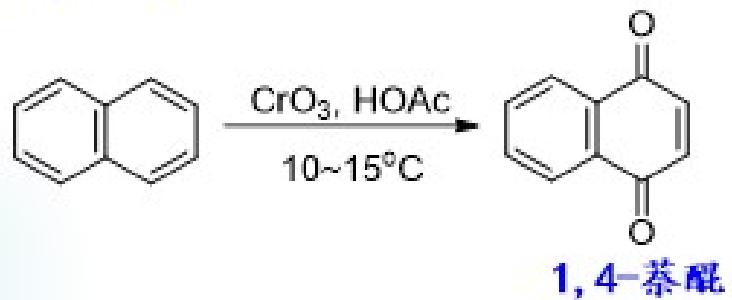


6. 芳烃

6.5 多环芳烃

(2) 氧化和还原反应

比苯容易被氧化和还原。萘氧化生成1, 4-萘醌，一般不能用侧链氧化的方法来制备萘甲酸。



1, 4-萘醌



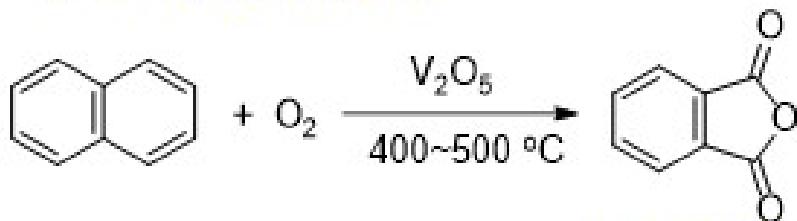
植物杀菌剂

新型植物杀菌剂、除草剂
以及染料的合成原料

6. 芳烃

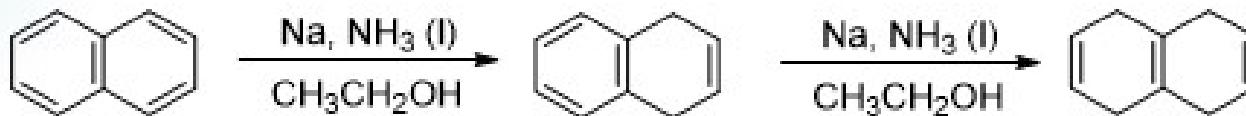
6.5 多环芳烃

工业上的氧化反应：



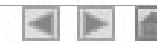
重要原材料，尤其是用于增塑剂的制造

萘可用伯奇还原反应生成1,4-二氢化萘和1,4,5,8-四氢化萘：

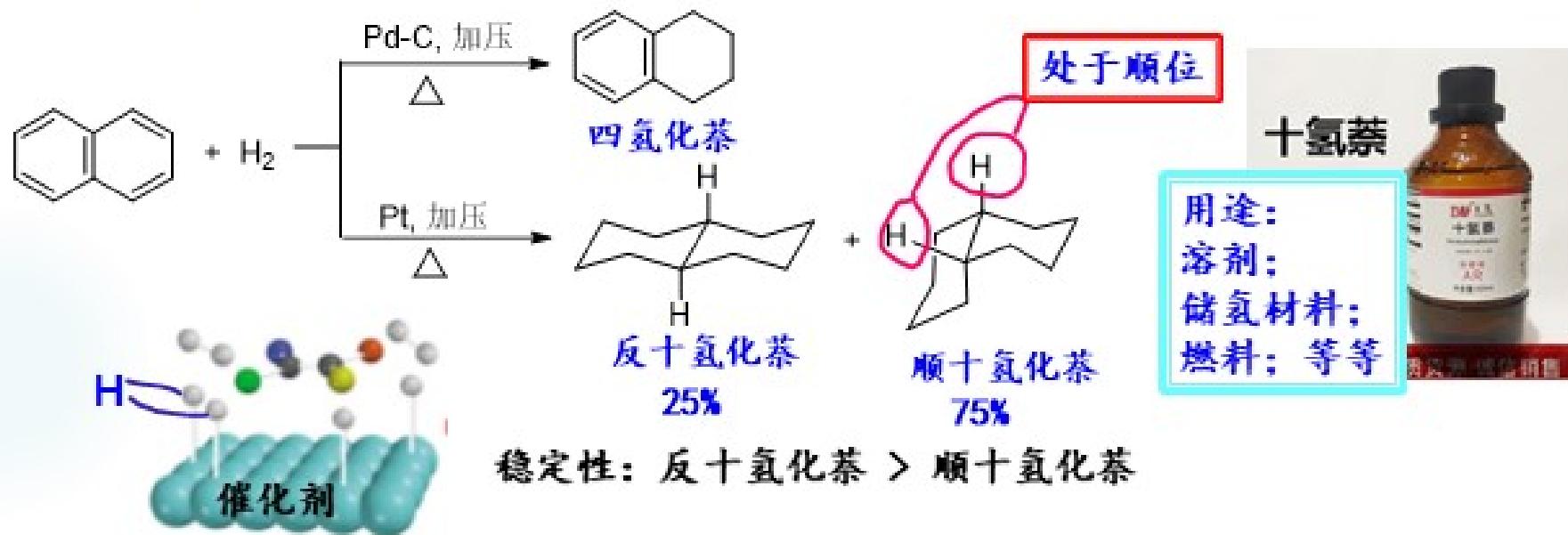


6. 芳烃

6.5 多环芳烃



萘在不同条件下加氢可选择性得到四氢化萘或十氢化萘：



催化加氢——顺式加氢为主（此处起了决定性作用）

参见《烯烃和炔烃》

6. 芳烃

6.6 芳香性

6.6.1 休克尔规则



1931年德国物理化学家埃里希·休克尔 (E. Hückel, 1896-1980年) 提出了一种分子轨道的近似计算法(休克尔分子轨道法)，并在随后的芳香烃电子特性的研究中总结出了休克尔规则。这是有机化学的一个经验规则，一般适用于单环多烯烃。

Hückel规则：当平面环状共轭多烯（轮烯）的π电子数为 $4n+2$ 时，具有芳香性。

对于简单的单环芳香烃判断标准如下：

- 1、环上每一个原子都在同一平面内、或至少非常接近共平面；
- 2、环上每一个原子必须是 sp^2 杂化(个别也可以 sp 杂化)、均有p轨道或孤对电子参与电子云的离域(即环上每个原子必须参与共轭)；
- 3、离域的p轨道电子云中有 $4n+2$ 个电子，即具有 $4n+2$ 个π电子。

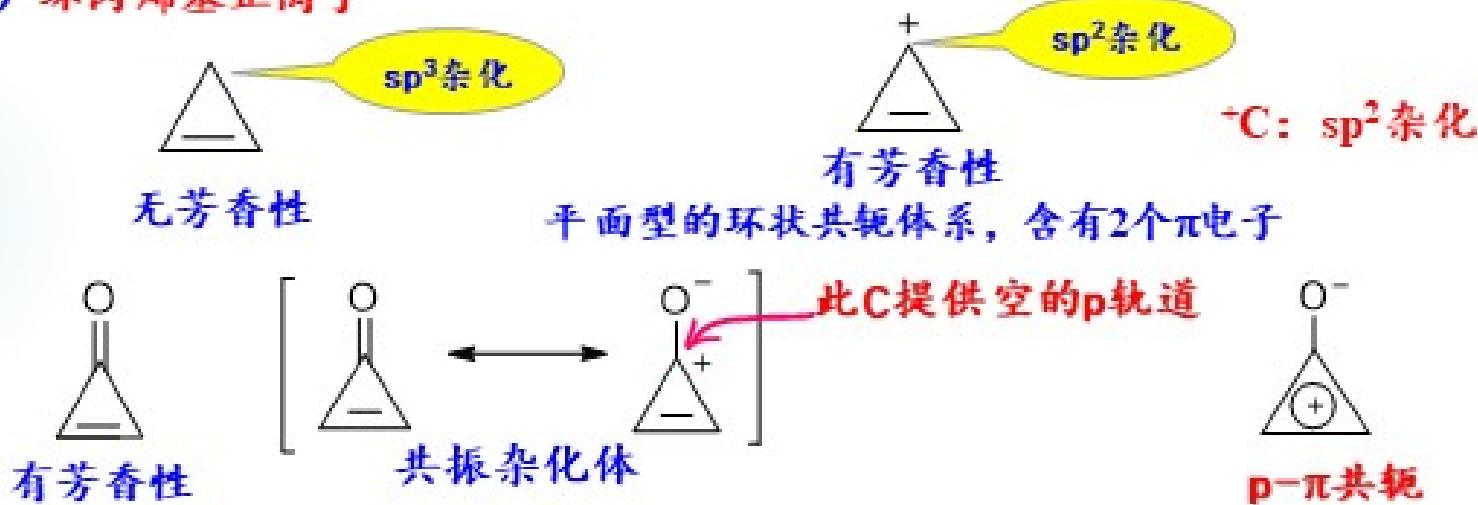
6. 芳烃

6.6 芳香性

6.6.2 非苯芳香化合物

一些不含苯环的环系烃，电子数符合 $4n+2$ ，因此也具有芳香性，称这类化合物为非苯芳香化合物。

(1) 环丙烯基正离子



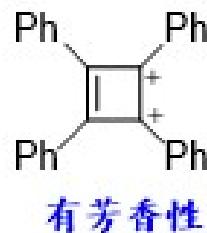
6. 芳烃

6.6 芳香性

(2) 环丁二烯双正离子



无芳香性



有芳香性

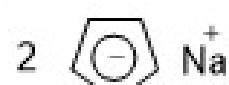
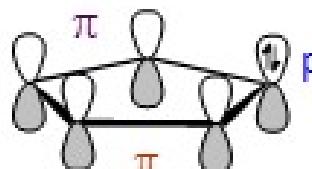
⁺C: sp²杂化

平面型π-p-p环状共轭，2个π电子

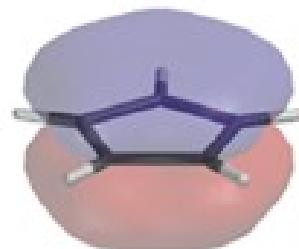
(3) 环戊二烯负离子



有芳香性



二茂铁



6. 芳烃

6.6 芳香性

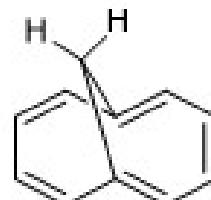
(4) 轮烯

H氢非平面性

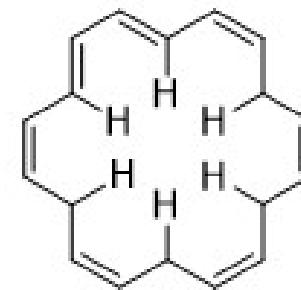


[10] 轮烯
无芳香性

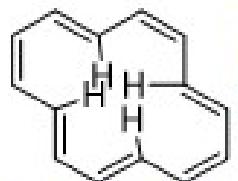
除去致非平面性的H



有芳香性

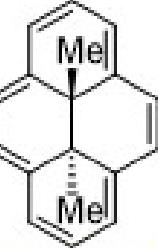


[18] 轮烯
有芳香性



[14] 轮烯无芳香性

除去“H”



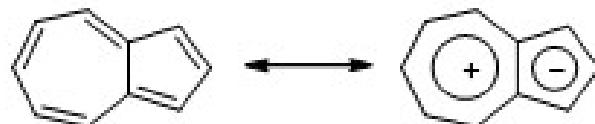
有芳香性

大轮内氢原子的排斥力很微弱

6. 芳烃

6.6 芳香性

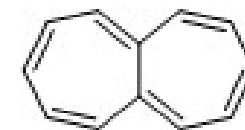
(5) 哚



对比

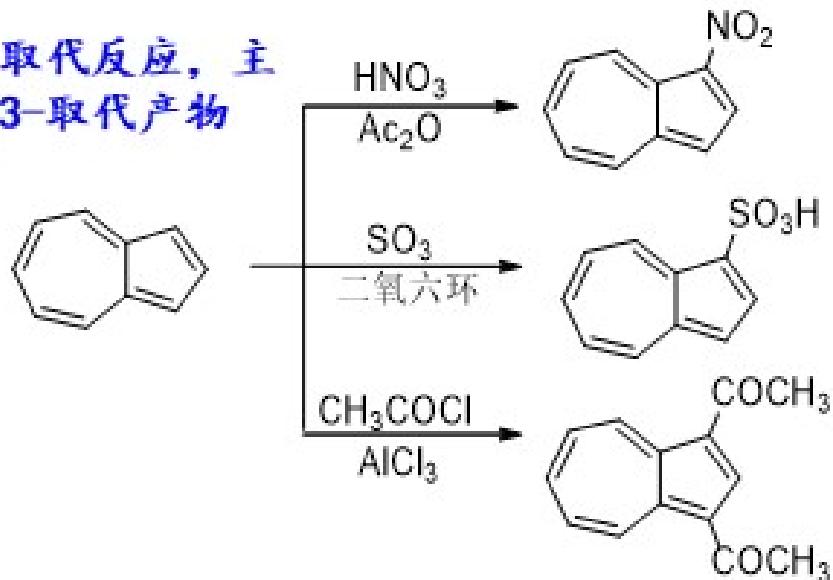


并环戊二烯



并环庚三烯

可发生亲电取代反应，主要生成1-或3-取代产物



无芳香性

6. 芳烃

6.6 芳香性

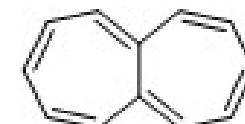
(5) 咪



对比

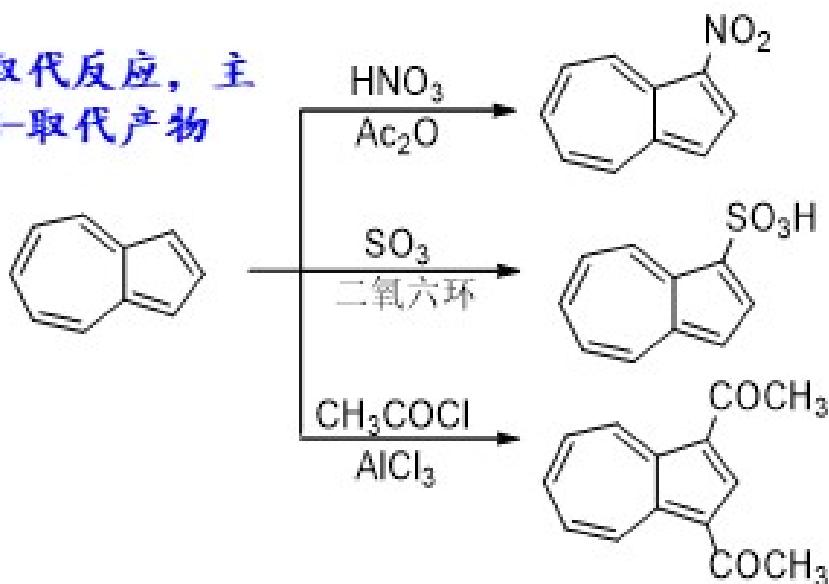


并环戊二烯



并环庚三烯

可发生亲电取代反应，主要生成1-或3-取代产物

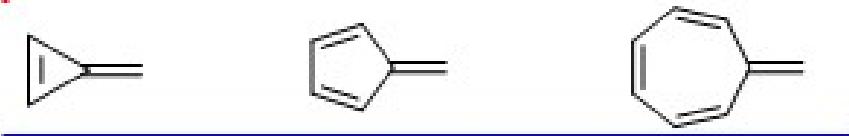


无芳香性

6. 芳烃

6.6 芳香性

(6) 富瓦烯类化合物



均无芳香性

如果环外引入稳定的环状碳正离子，如环丙烯基正离子或环庚三烯正离子：



均有芳香性