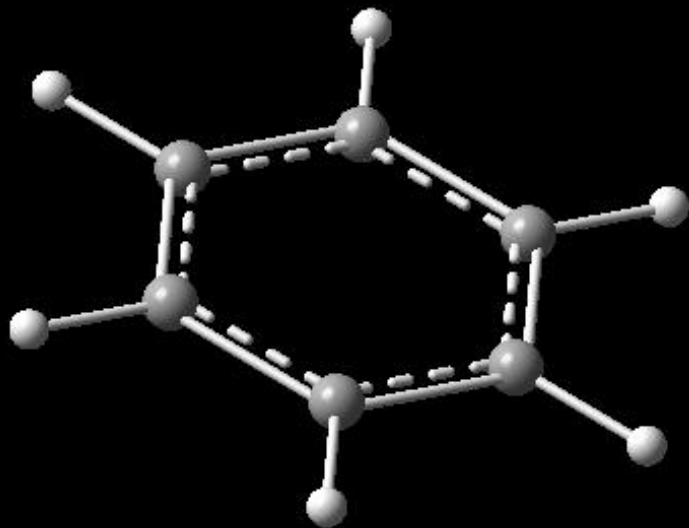


有机化学



蓝 宇 (Dr. Prof.)
重庆大学化学化工学院
联系电话: 186 8080 5840
电子邮件: LanYu@cqu.edu.cn

第八章 芳烃



芳烃的类型、结构和命名



单环芳烃的化学性质



苯环上的取代基对亲电取代反应的影响



苯及其同系物的氧化还原反应



酰氯与苯炔



多环芳烃

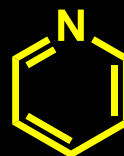
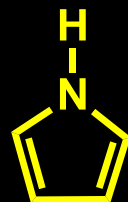
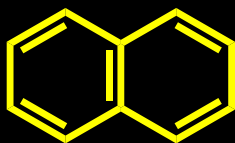
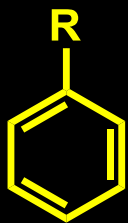


非苯芳烃及性质简介

一. 芳烃的类型、结构和命名

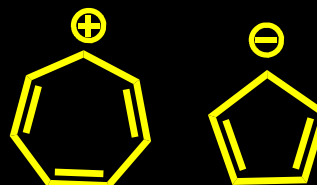
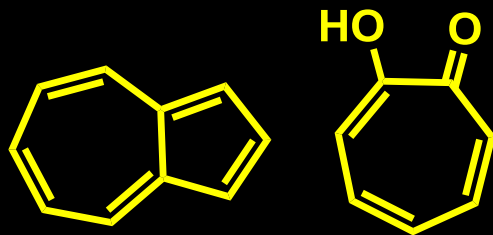
■ 芳香族化合物类型

芳香族化合物：一些具有特殊稳定性和化学性质的环状化合物。
(*Aromatic Compounds*)



芳烃

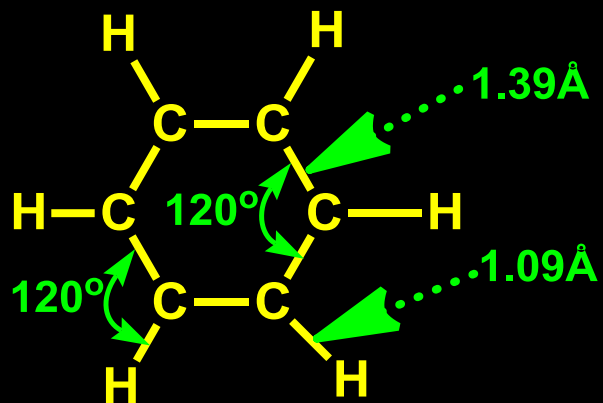
杂环芳烃



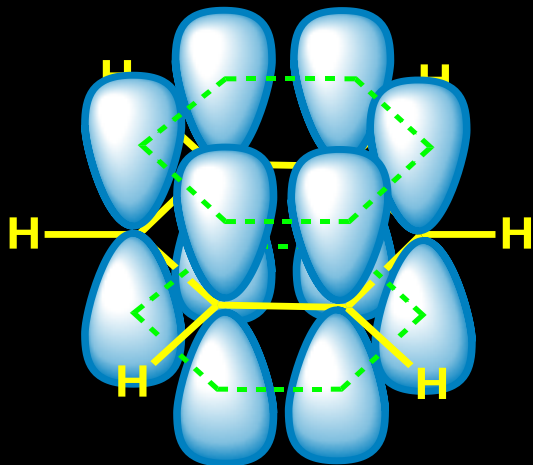
非苯芳烃

离子型芳烃

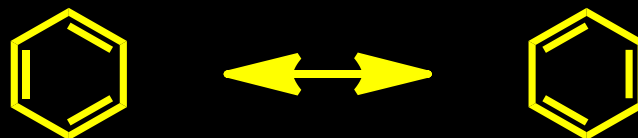
■ 苯的结构



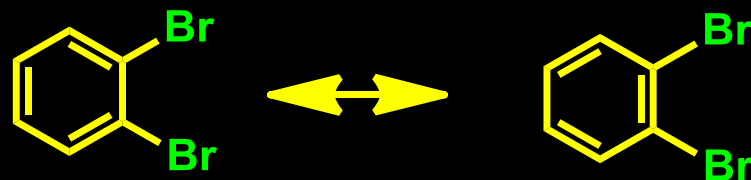
- 平面型分子
- $C-C$ 完全相等



• 苯的结构表达方式



或



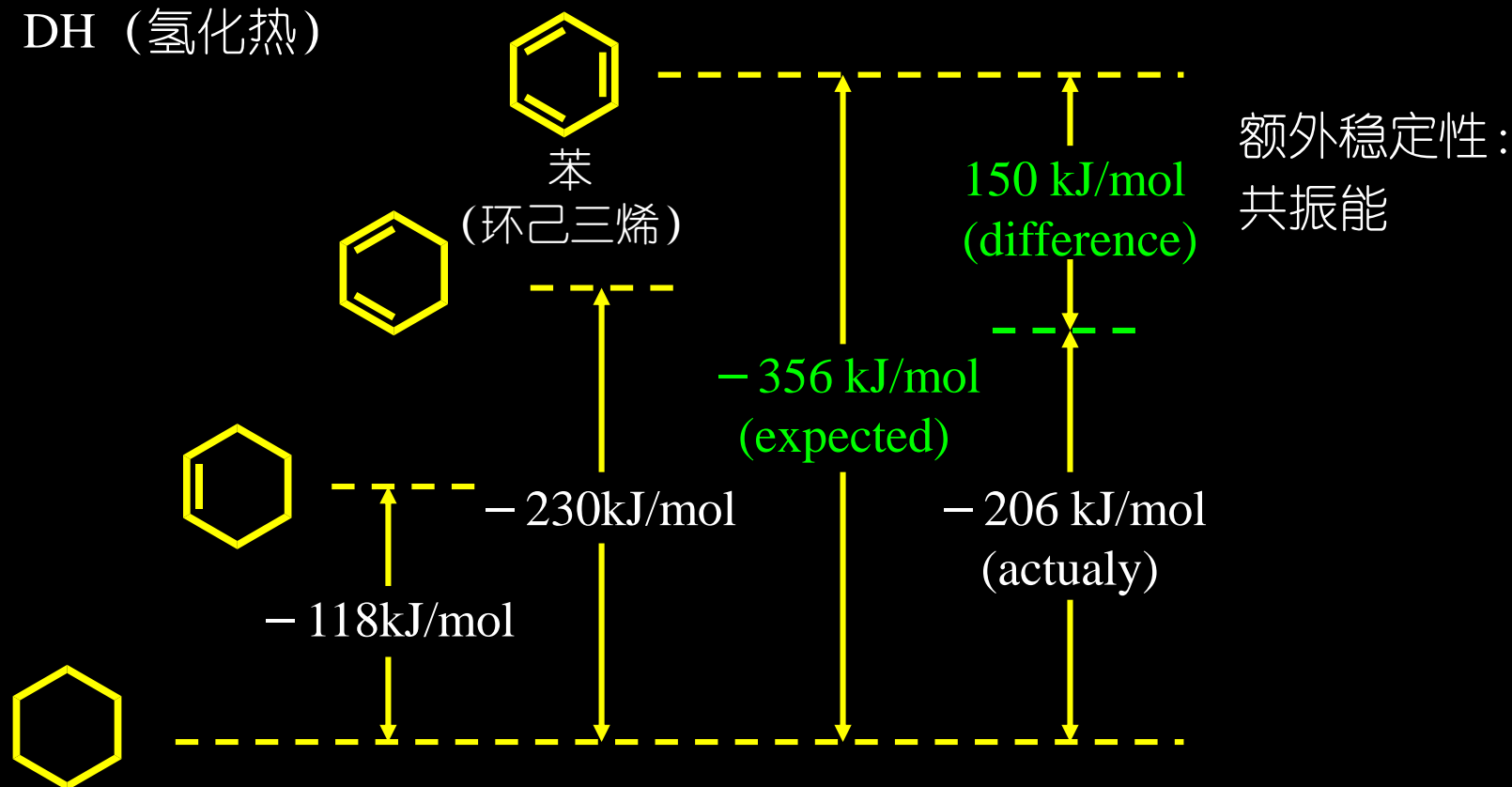
表达的是同一分子

(苯的1, 2-二溴代产物只有一个)

■ 苯的芳香性

➤ 苯的氢化热低（稳定）

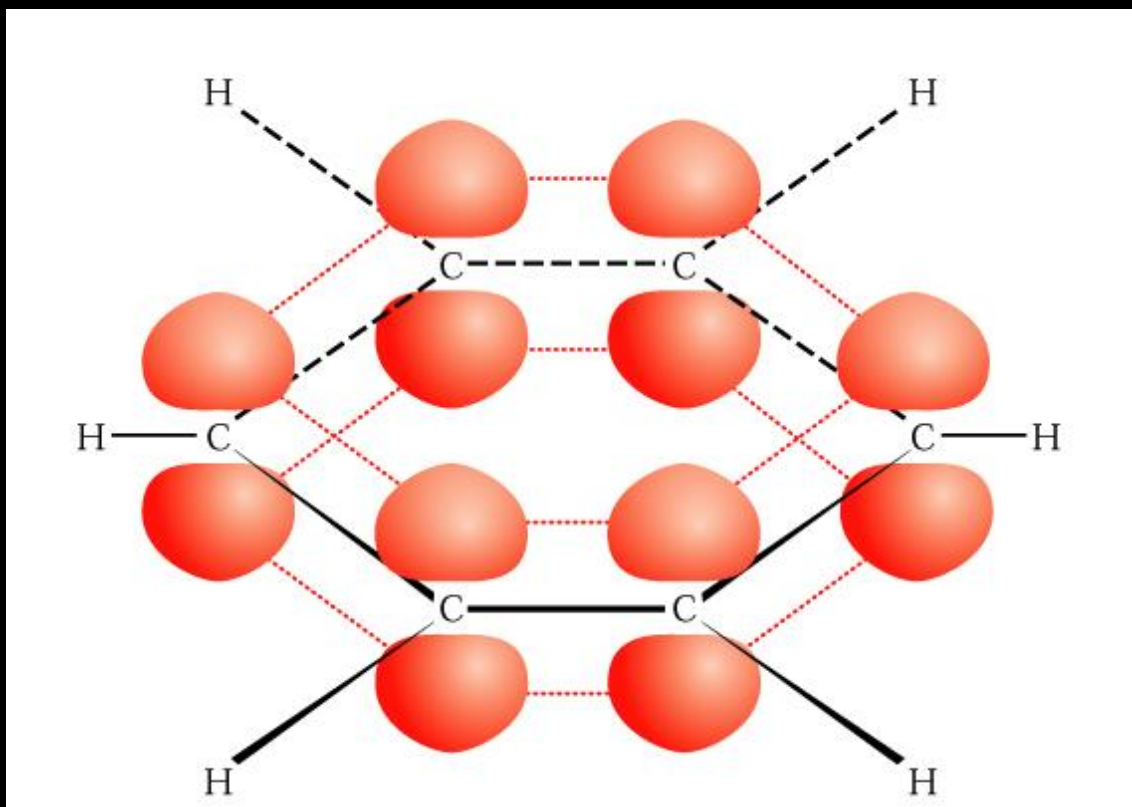
DH（氢化热）



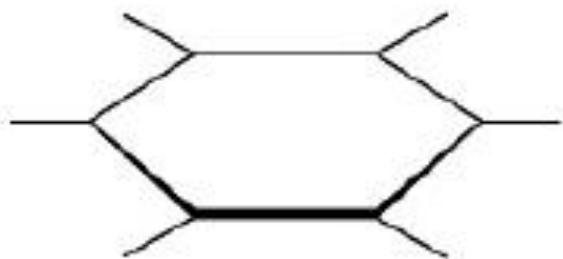
芳香性：芳香族化合物具有的特殊稳定性及特殊的化学性质

芳香性的解释

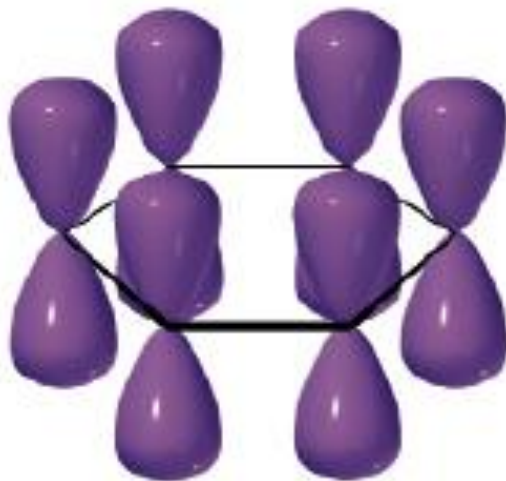
1. Valence Bond Theory 价键理论观点



sp^2



(a)



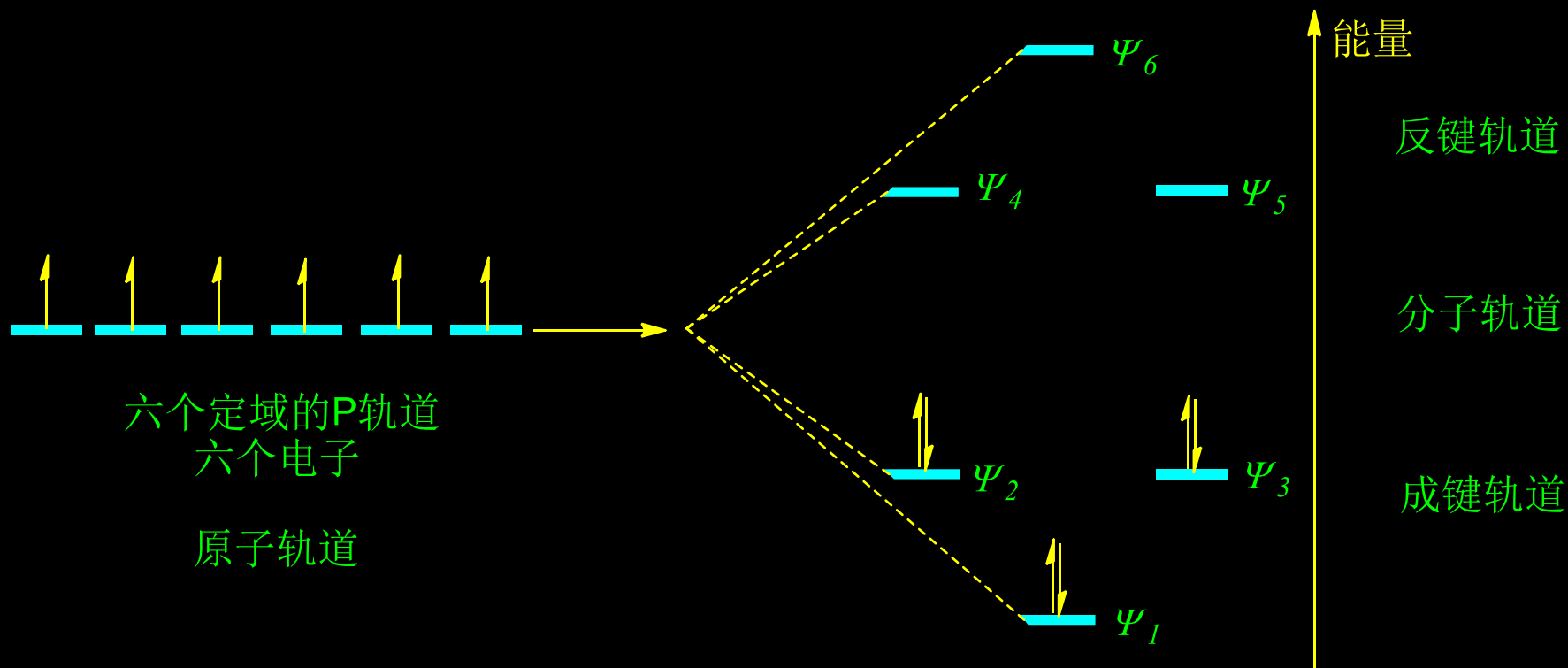
(b)

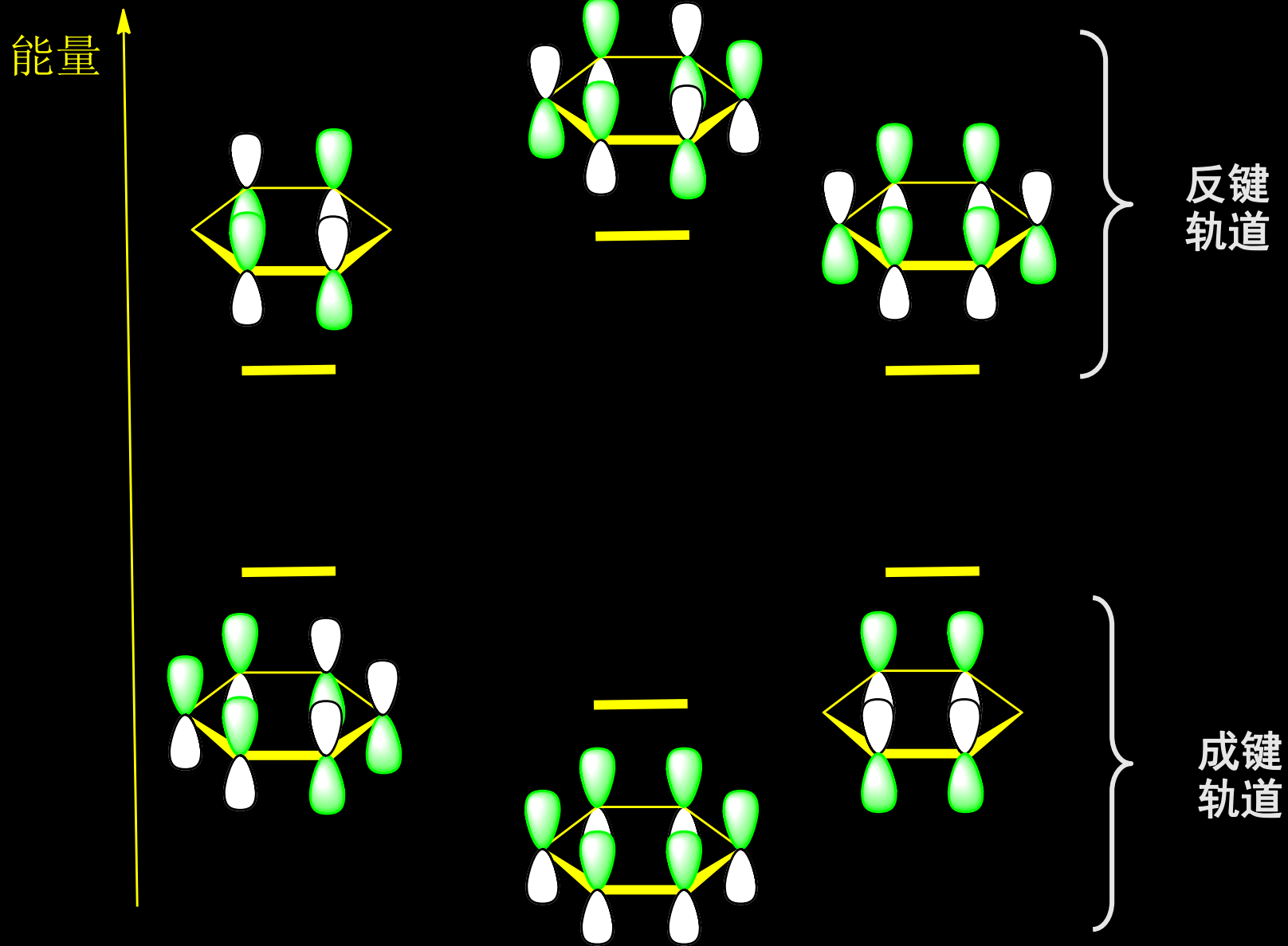


(c)

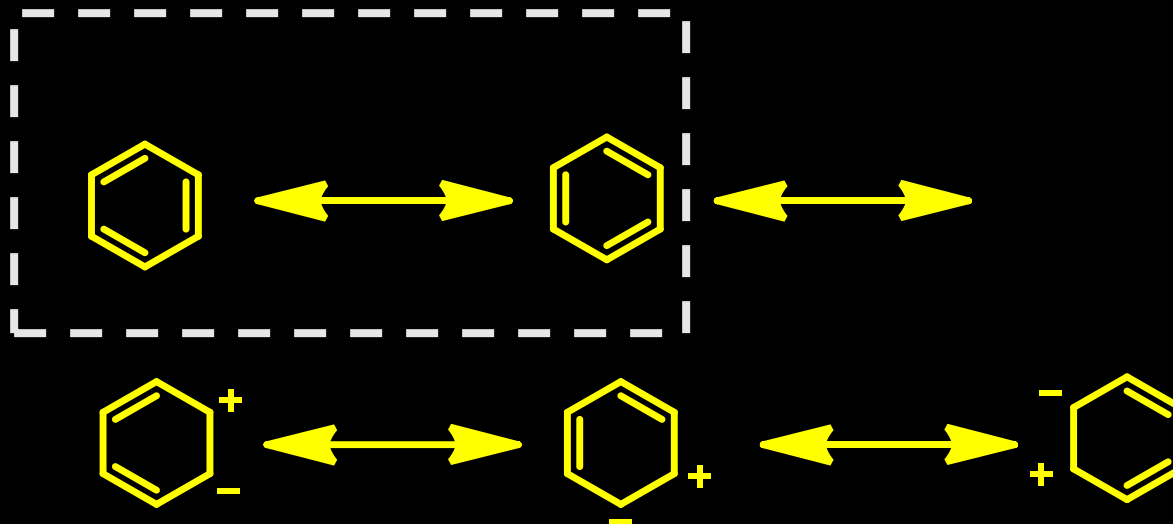
离域 π -键

2. Molecular Orbital Theory 分子轨道理论观点





3. Resonance Structure 共振论观点



■ 分类

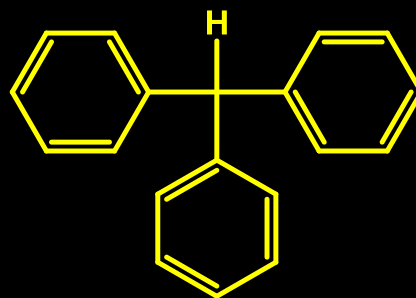
根据芳环的个数

- 单环芳烃
- 多环芳烃

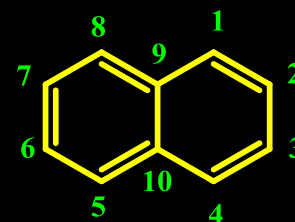
根据芳环连接的方式



联苯

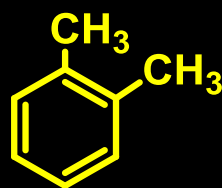


多苯代脂肪烃

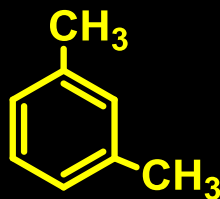


稠环芳烃

■ 异构



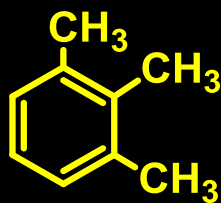
o-



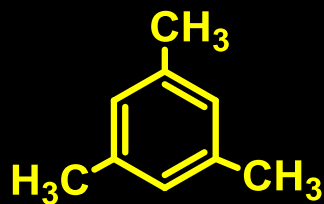
m-



p-



连一



均一



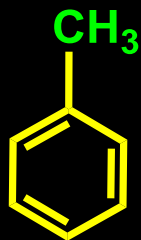
偏一

■ 命名

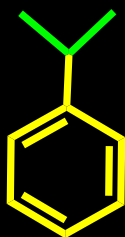
1. 以苯为母体



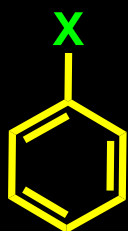
烷基苯



甲苯



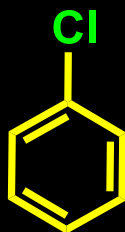
异丙苯



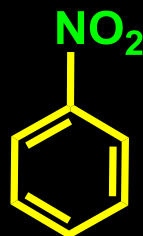
卤代苯



溴苯



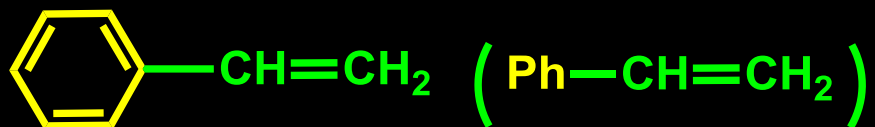
氯苯



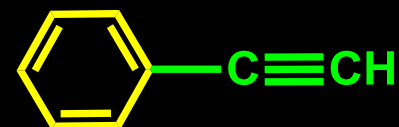
硝基苯

简写 **Ph-R**
Ph-X
Ph-NO₂
Ph: 苯基 (phenyl)

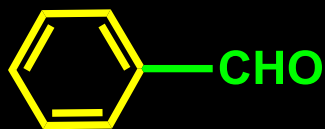
2. 苯环为取代基



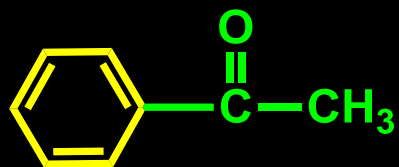
苯乙烯



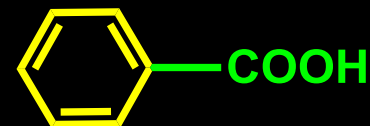
苯乙炔



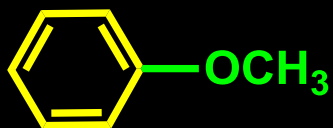
苯甲醛



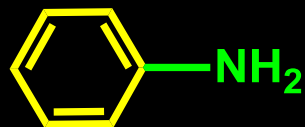
苯乙酮



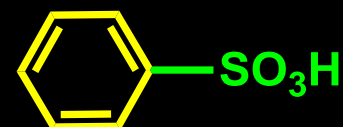
苯甲酸



苯甲醚



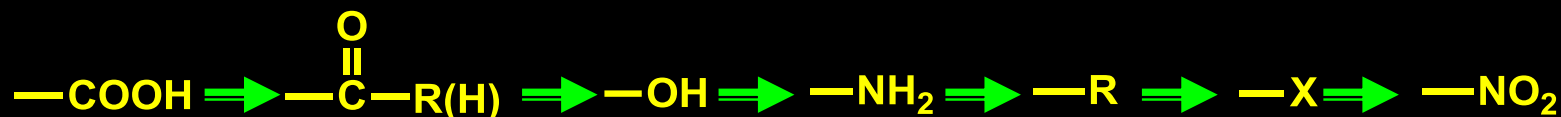
苯胺



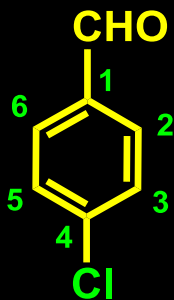
苯磺酸

3. 多取代苯的命名

- 多取代时母体选择次序：



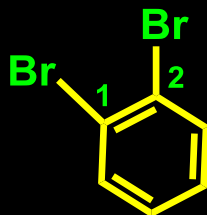
- 二个基团相对位置表示方法



4-氯苯甲醛

对氯苯甲醛

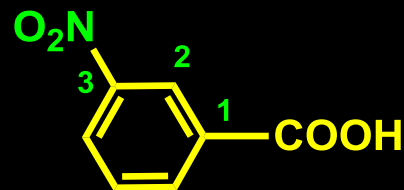
p-氯苯甲醛 (*para*)



1,2-二溴苯

邻二溴苯

o-二溴苯 (*ortho*)



3-硝基苯甲酸

间硝基苯甲酸

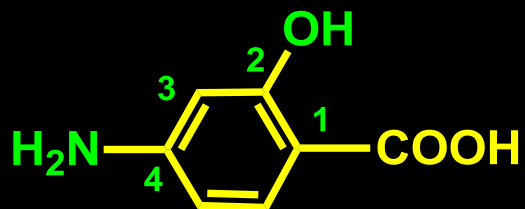
m-硝基苯甲酸 (*meta*)

简写 *p*-ClC₆H₄CHO

o-Br₂C₆H₄

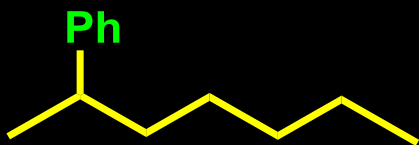
m-NO₂C₆H₄COOH

- 多个基团时用数字表示相对位置



2-羟基-4-氨基苯甲酸

4. 其它情况

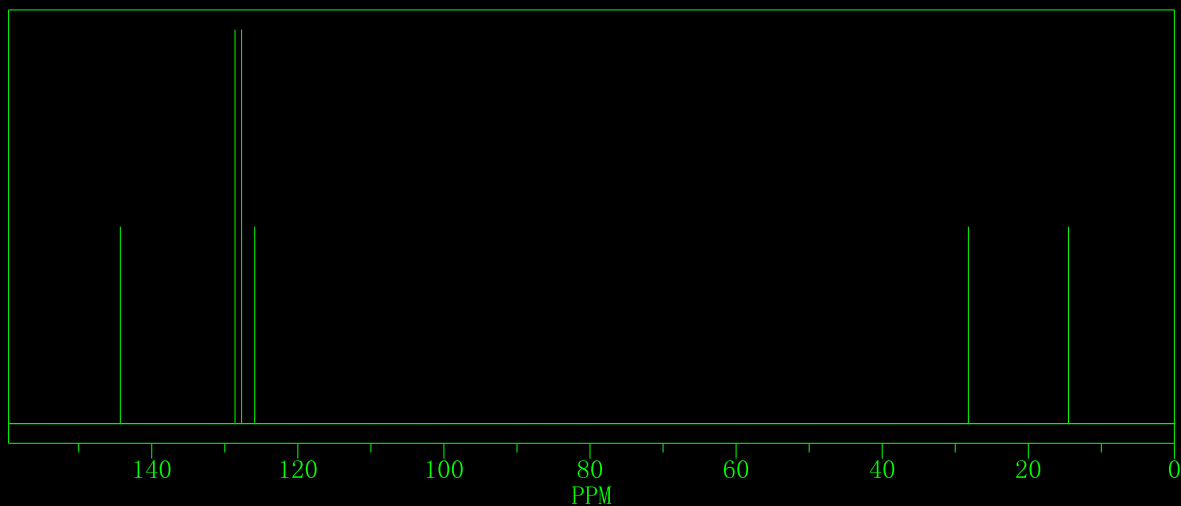
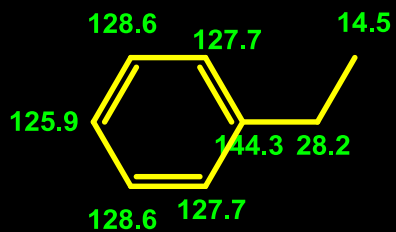
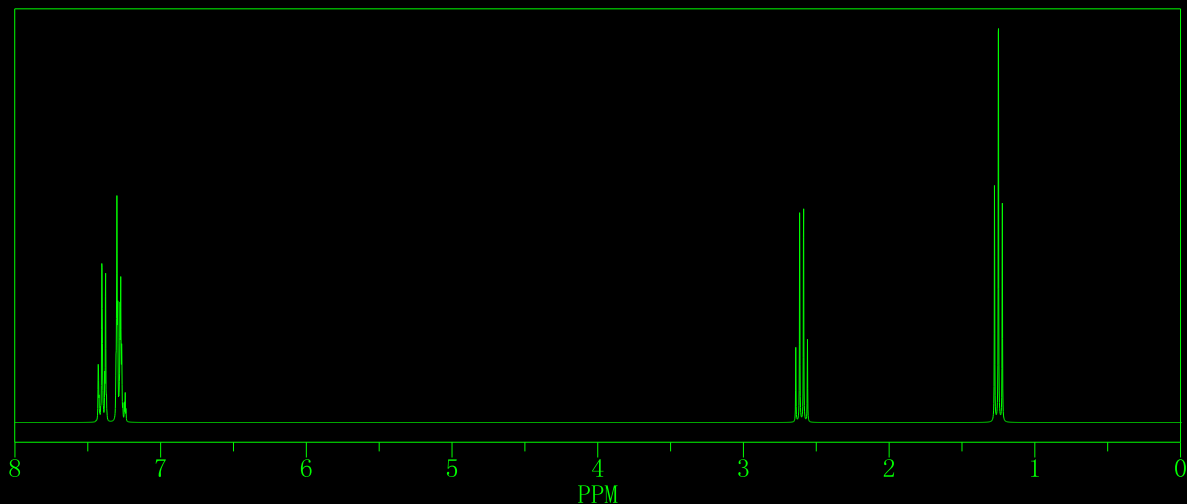
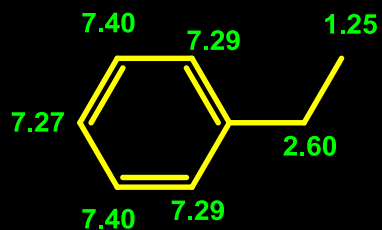


2-苯基庚烷

苯基为取代基

■ 光谱数据和物理性质

1. 光谱数据



IR C—H 伸缩振动 $3110-3010\text{ cm}^{-1}$
 C=C 伸缩振动 $1600\text{ cm}^{-1}(\text{m}), 1580\text{ cm}^{-1},$
 $1500\text{ cm}^{-1}(\text{s}), 1450\text{ cm}^{-1}(\text{w})$
 C—H 面外振动 $900-690\text{ cm}^{-1}$

指纹区的特殊峰可用于判断苯环的取代情况

UV 带I $\lambda_{\text{max}} = 184\text{ nm}$ (真空紫外)
 带II $\lambda_{\text{max}} = 204\text{ nm}$
 带III $\lambda_{\text{max}} = 255\text{ nm}$

1. 物理性质

熔点(°C): 5.5

沸点(°C): 80.1

相对密度(水=1): 0.88

相对蒸气密度(空气=1): 2.77

饱和蒸气压(kPa): 13.33(26.1°C)

燃烧热(kJ/mol): 3264.4

临界温度(°C): 289.5

临界压力(MPa): 4.92

辛醇/水分配系数的对数值: 2.15

闪点(°C): -11

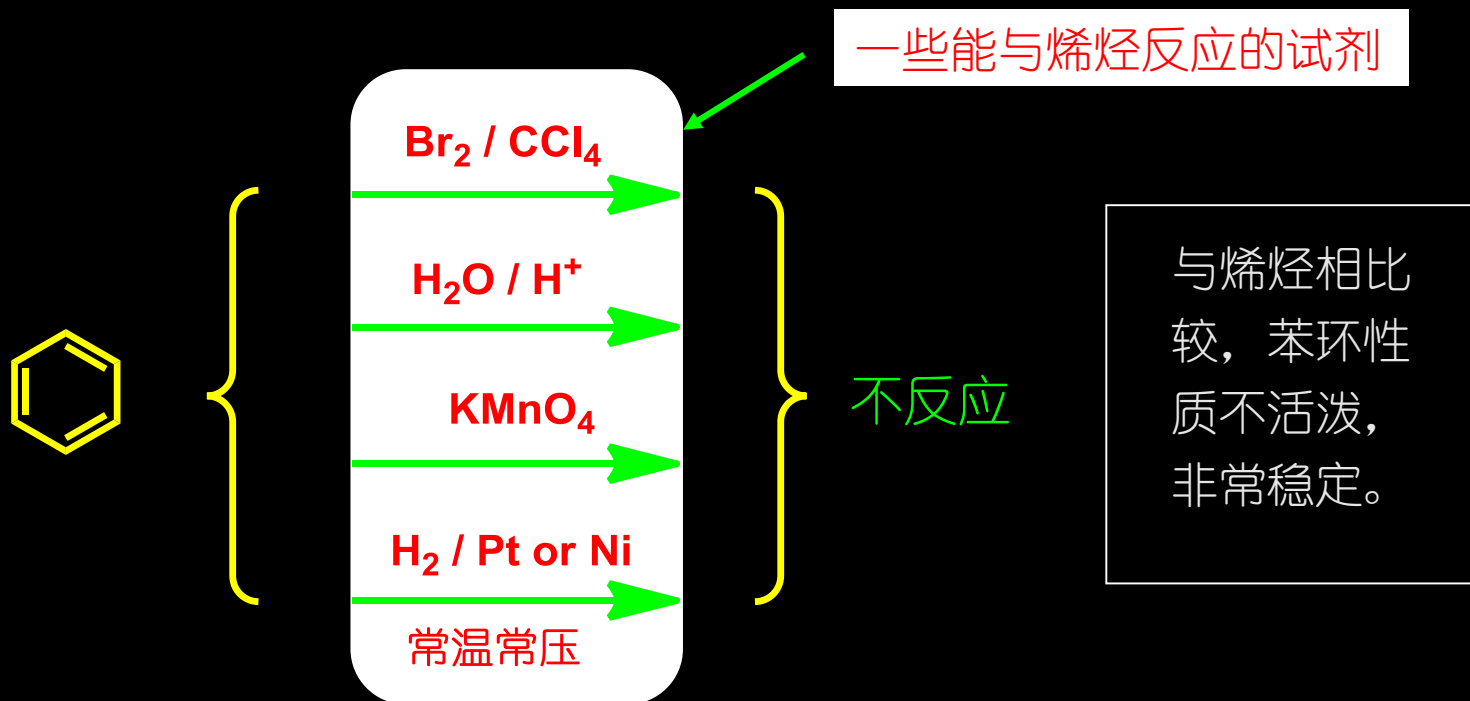
引燃温度(°C): 560

爆炸上限%(V/V): 8.0

爆炸下限%(V/V): 1.2

溶解性: 不溶于水, 溶于醇、醚、丙酮等多数有机溶剂。

二、单环芳烃的化学性质



■ 苯的性质分析

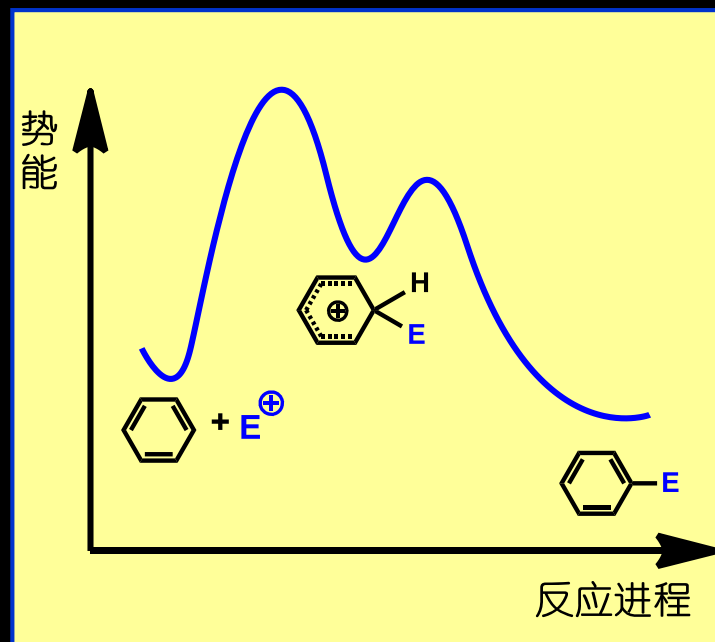
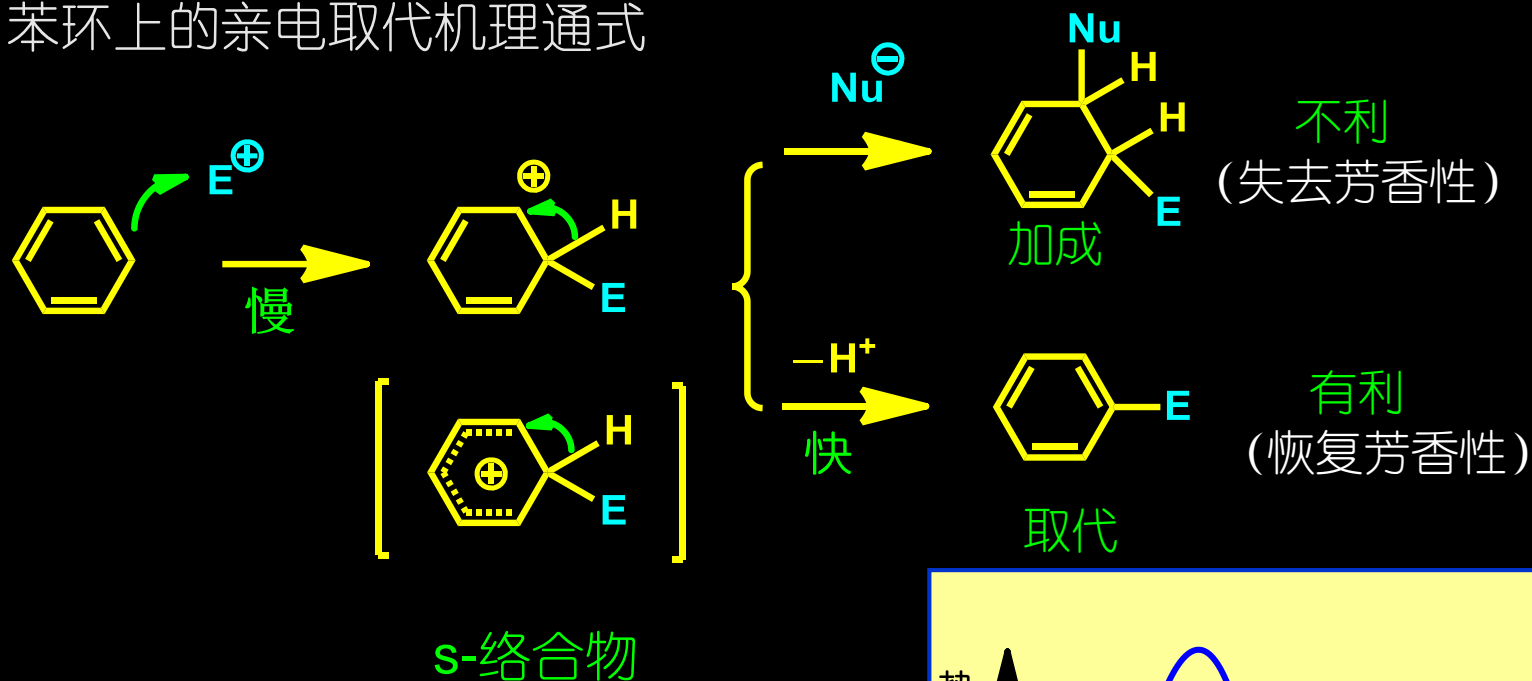


有p电子，像烯烃

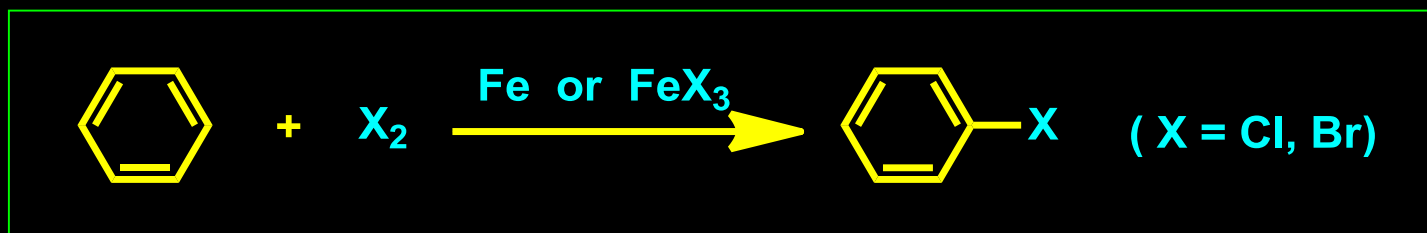
- 与亲电试剂反应 (主要性质)
 - 不饱和，可加成
 - 被氧化剂氧化
- 失去芳香性，
较难发生

1. 亲电取代反应 (Electrophilic Substitution)

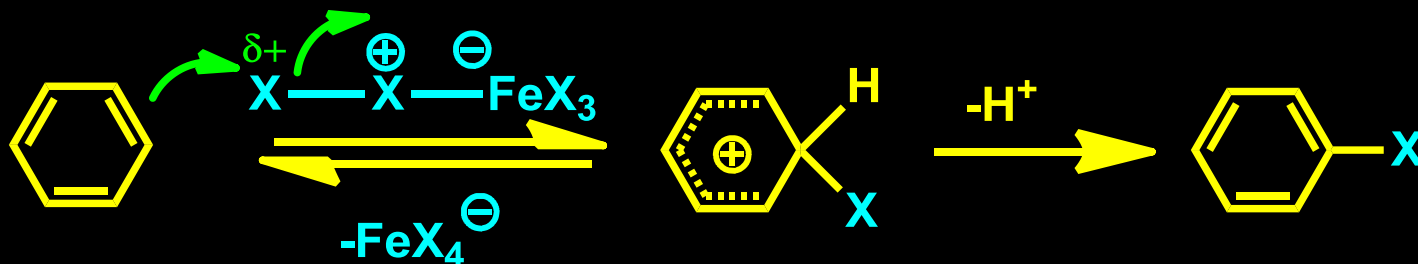
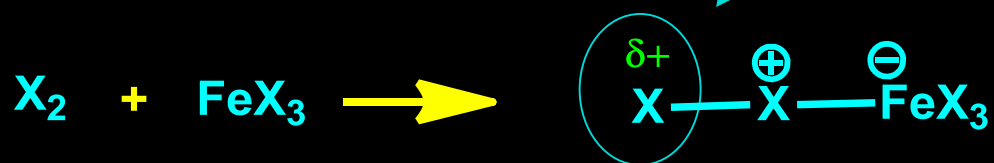
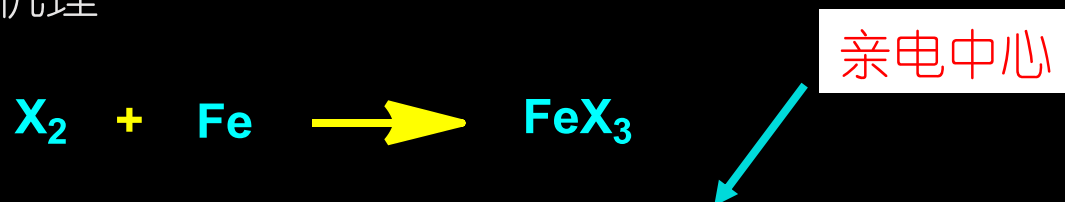
➤ 苯环上的亲电取代机理通式



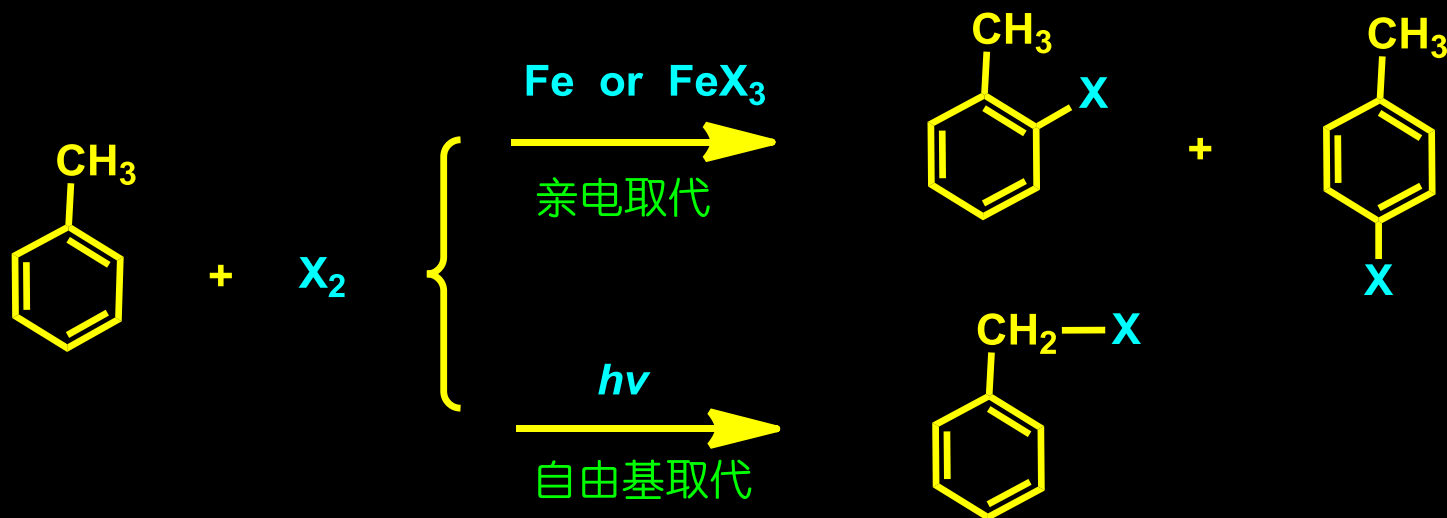
➤ 苯环上的卤代反应



机理



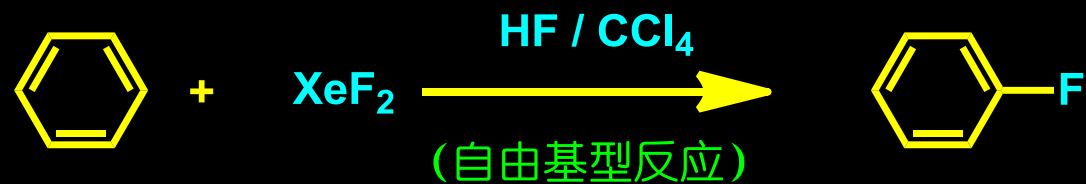
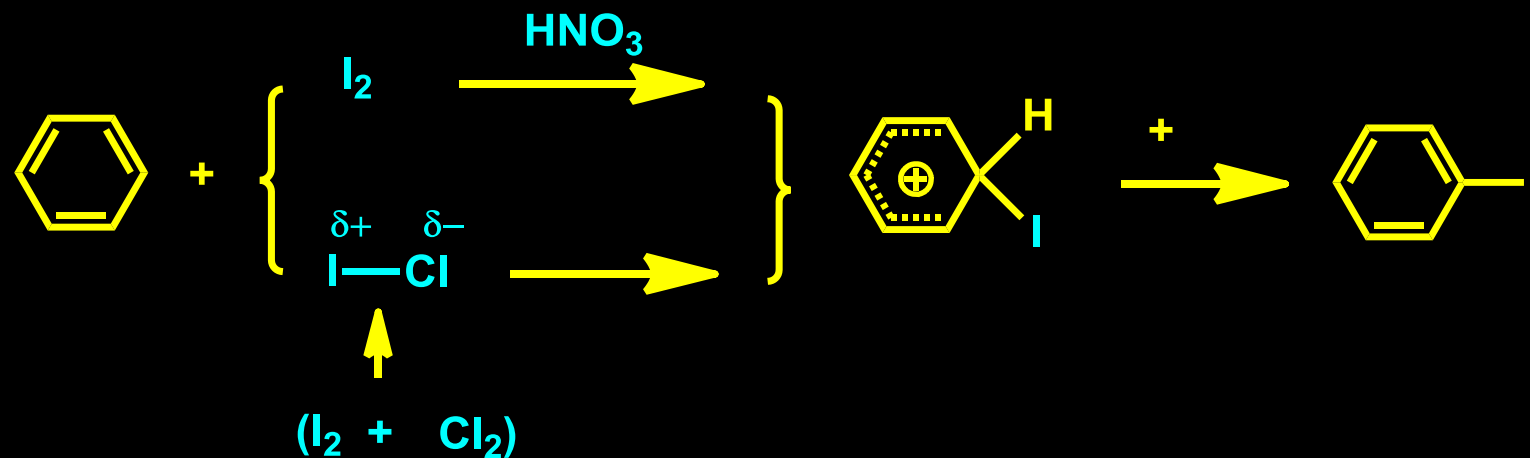
➤ 与自由基取代反应的区别



芳环上的卤代在合成上的重要性

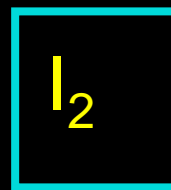
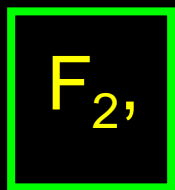
- 是芳环引入卤素 (Cl、Br) 的主要方法之一 (其它引入方法: 重氮盐法)。
- Ar-X 是合成其它类型的化合物的重要中间体。

➤ 芳环的氟代和碘代方法



(其它方法：重氮盐法)

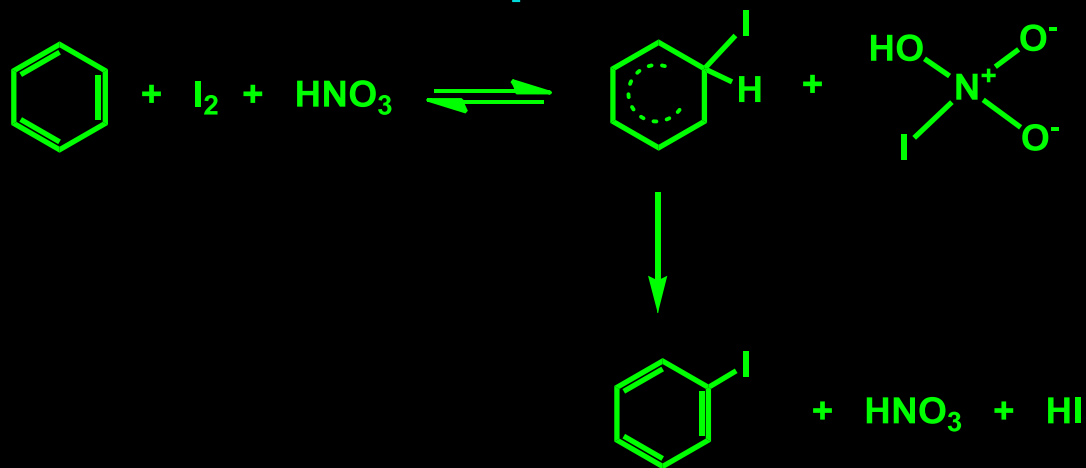
反应活性:



太活泼，不能直接反应

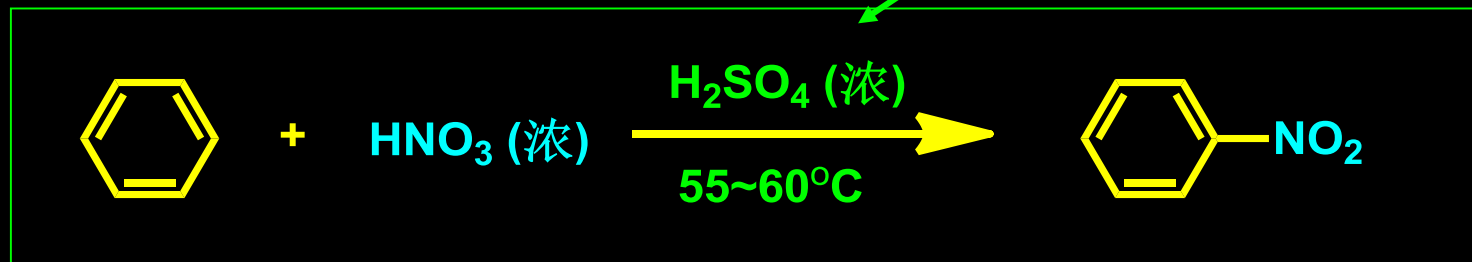


太不活泼，难以反应

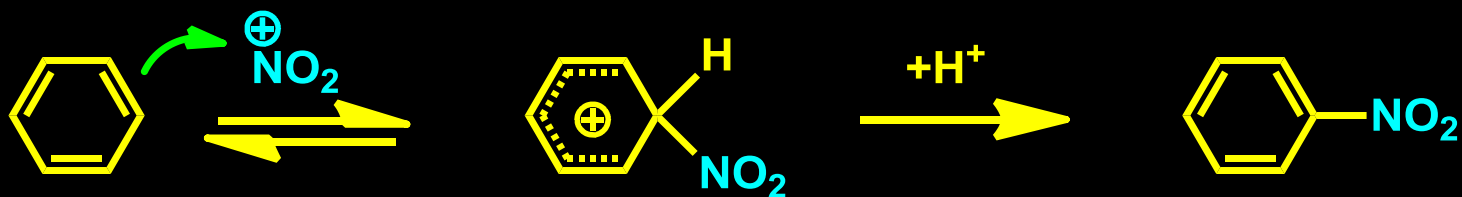
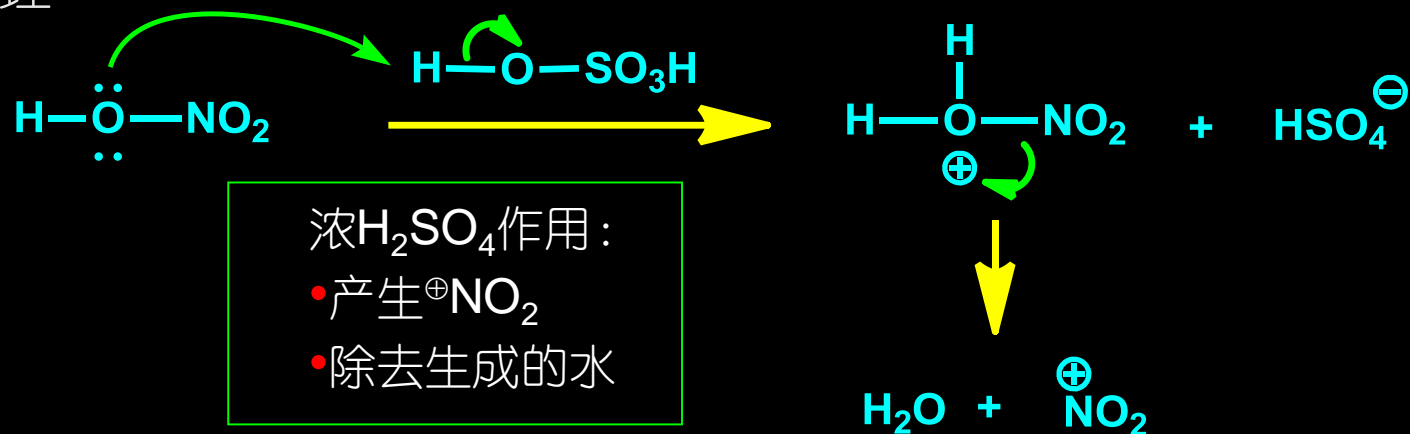


2. 苯环上的硝化反应

无 H_2SO_4 时反应很慢

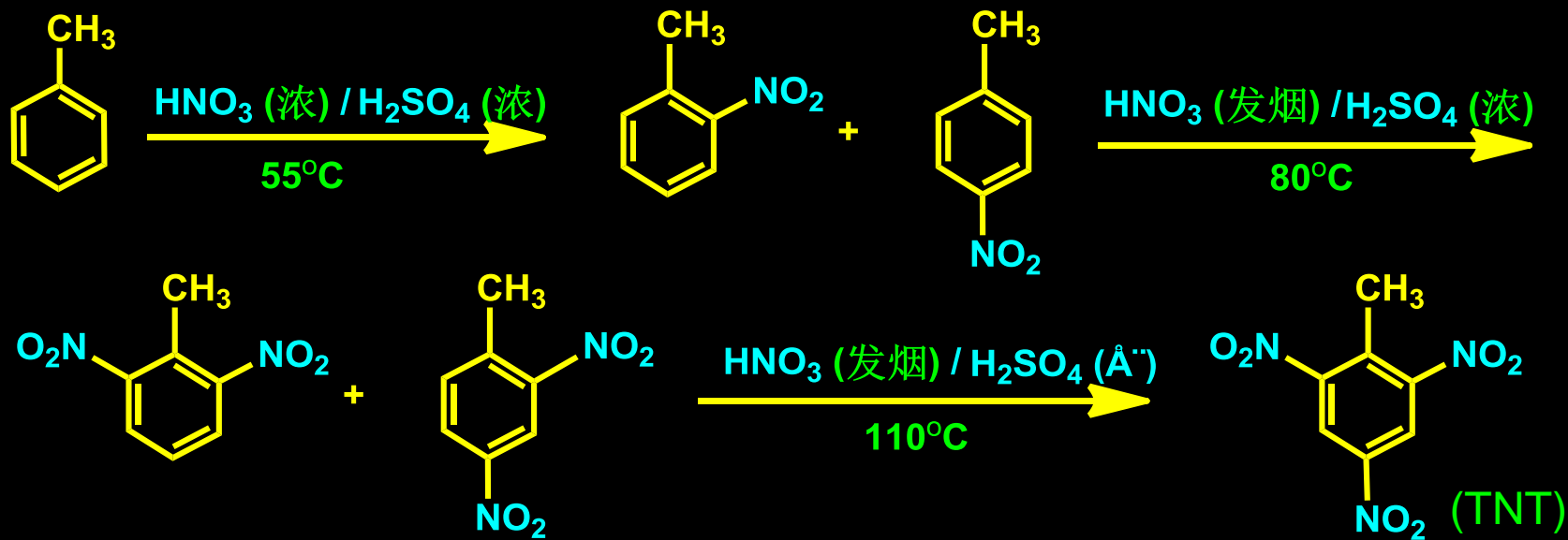


机理



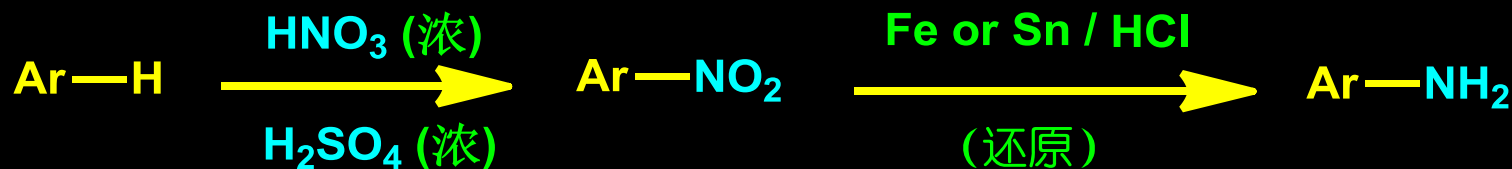
■ 硝化反应在合成上的重要性

- 制备硝基苯类化合物（炸药）



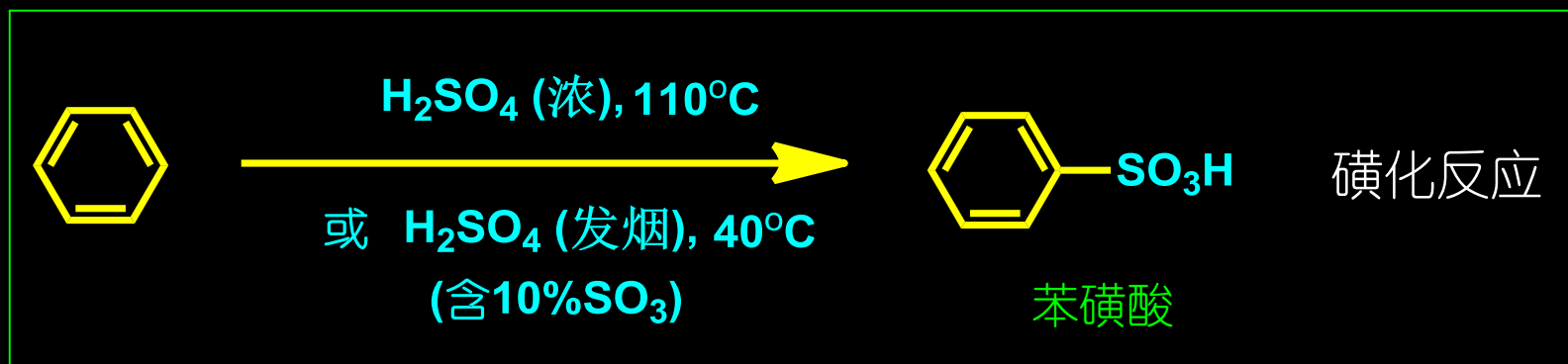
2, 4, 6-三硝基甲苯

- 转变为苯胺衍生物



苯胺类化合物的
主要制备方法

3. 苯环上的磺化反应

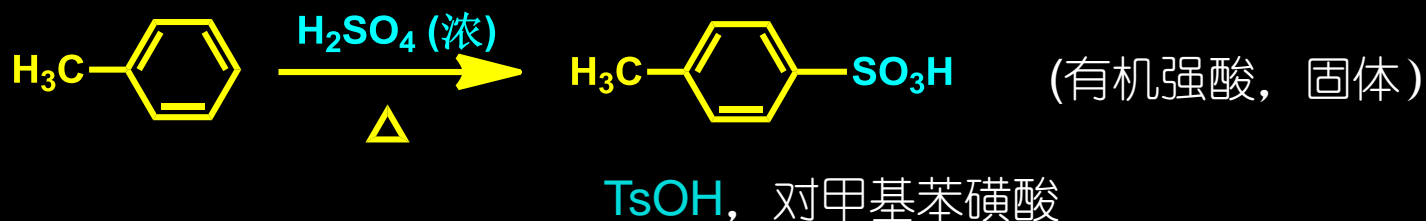
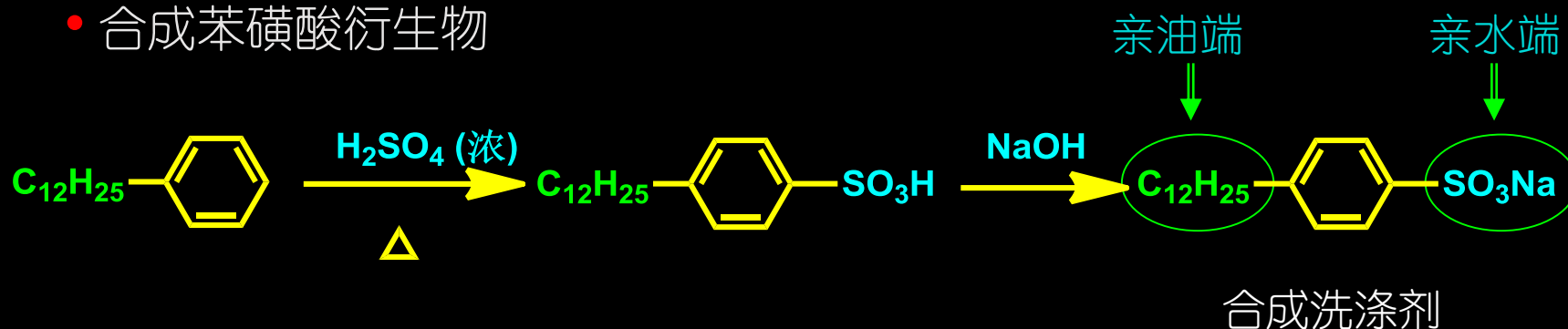


■ 苯环的磺化机理(逆向为去磺酸基机理)

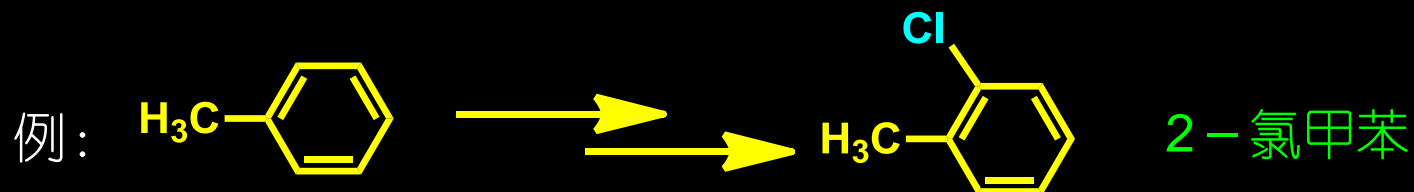


■ 磺化反应及苯磺酸衍生物的重要性

• 合成苯磺酸衍生物



■ 磺化反应可逆性在合成上的应用

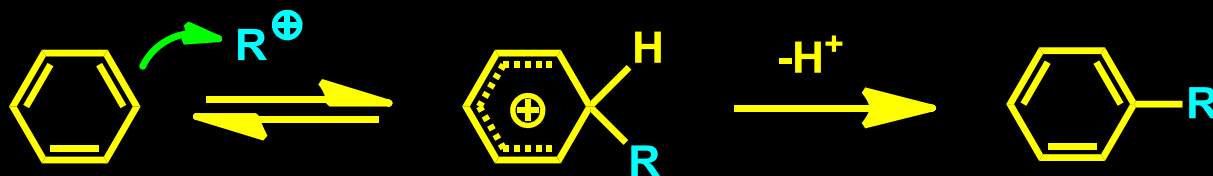


4. 苯环上的烷基化反应 (Friedel-Crafts烷基化反应)

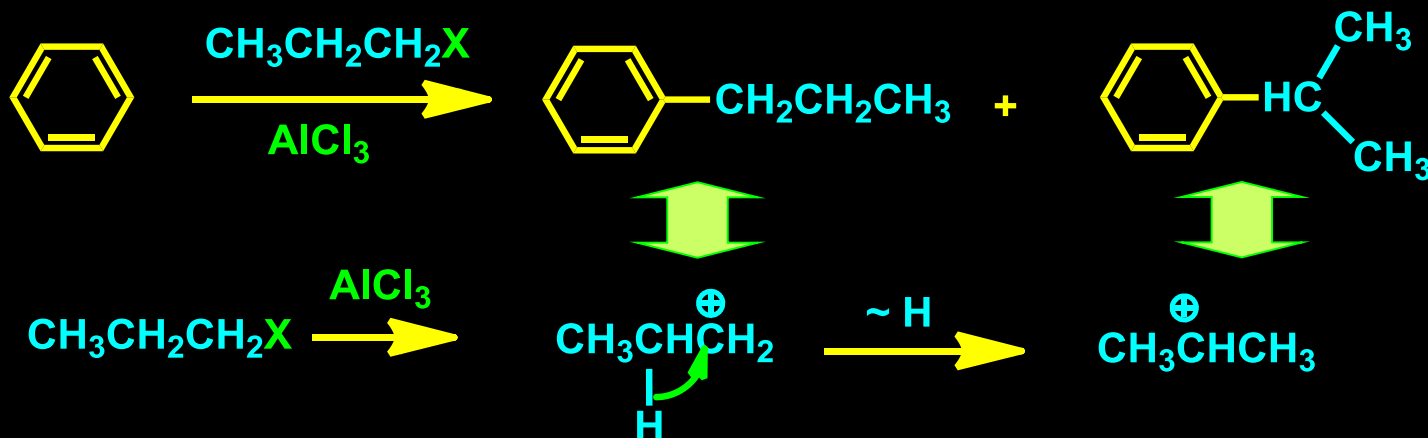


其它催化剂：
 SnCl_4 , FeCl_3 , ZnCl_2 ,
 TiCl_4 , BF_3 等

• 机理



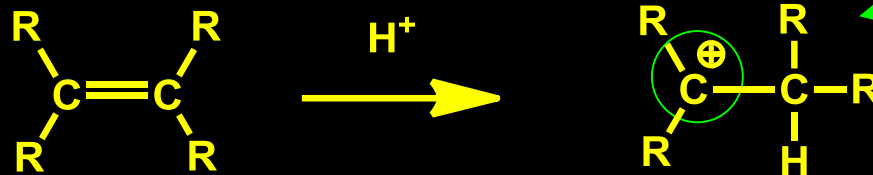
• 碳正离子证据



■ 苯环烷基化其它方法

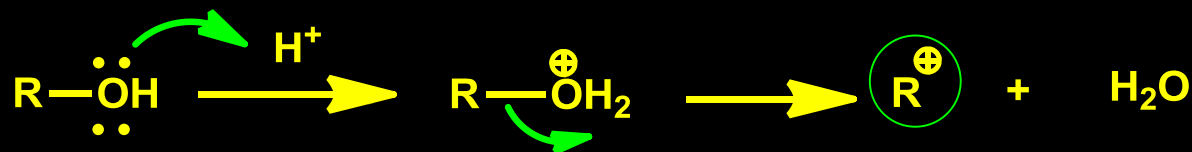
问题：碳正离子的产生途径还有那些？

• 由烯烃

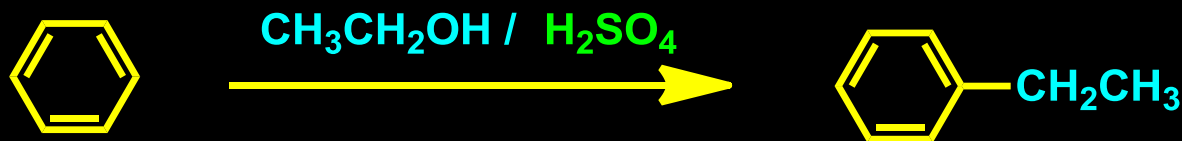
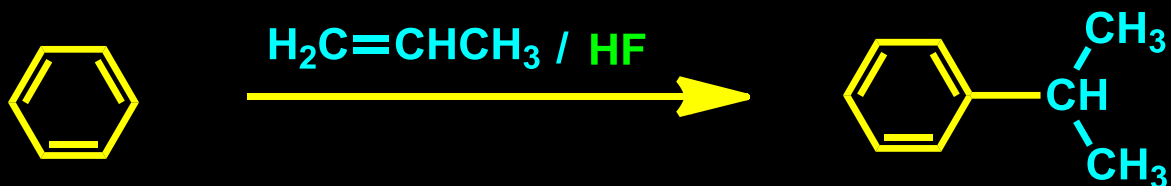


与苯环
反应

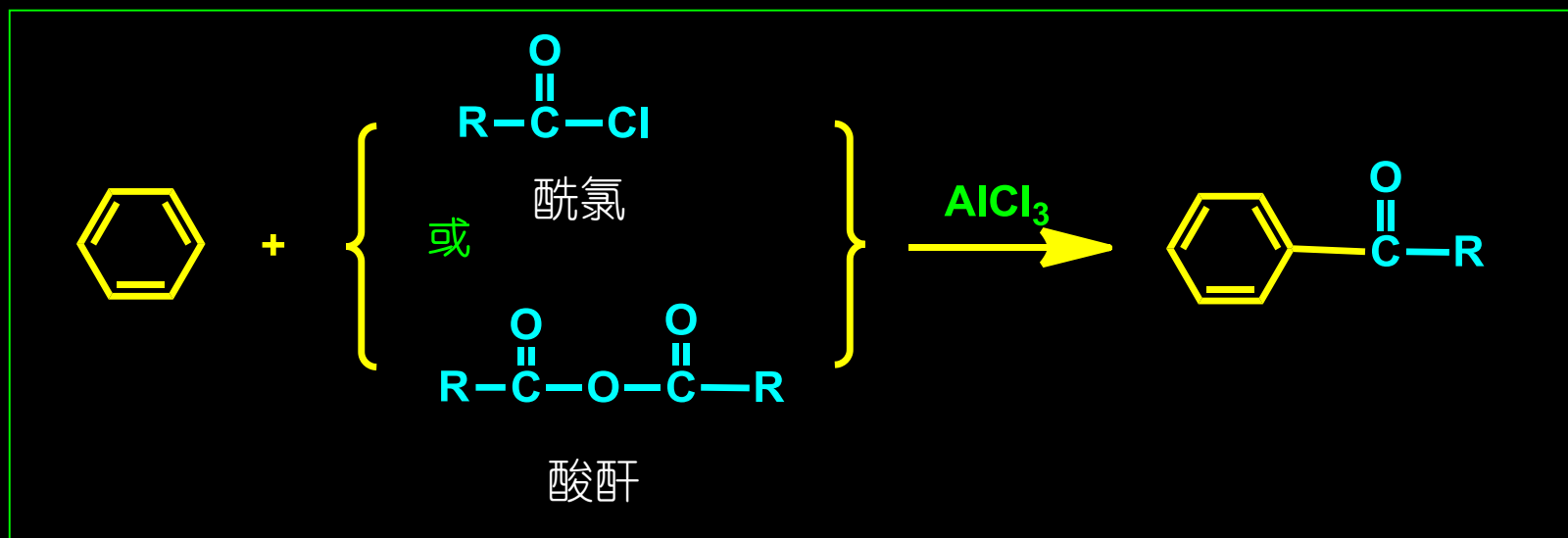
• 由醇



例



5. 苯环上的酰基化反应 (Friedel-Crafts酰基化反应)



AlCl_3 用量:

- 用酰氯时, 用量 > 1 eqv.
- 用酸酐时, 用量 > 2 eqv.

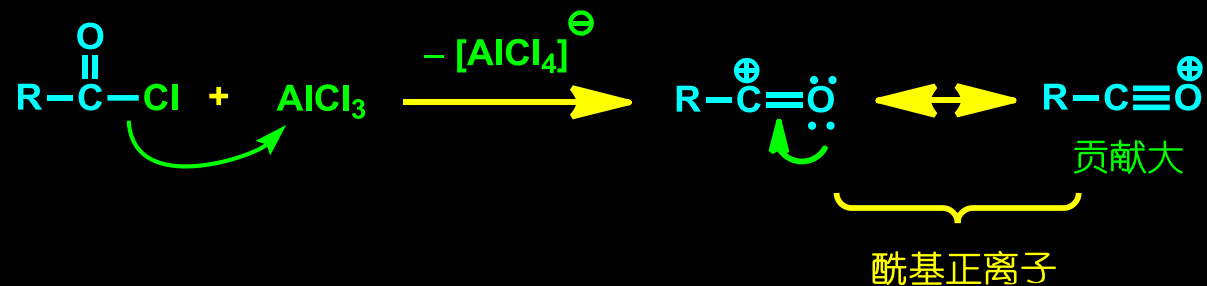
eqv. = equivalent

比较:

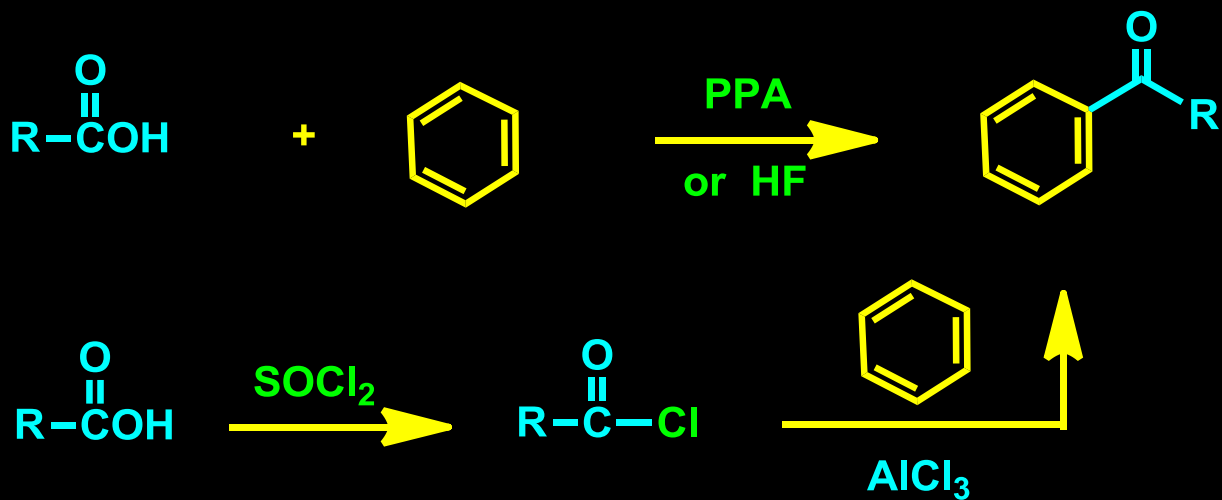
- 烷基化 AlCl_3 用量为催化量

■ 反应机理

- 酰氯为酰基化试剂

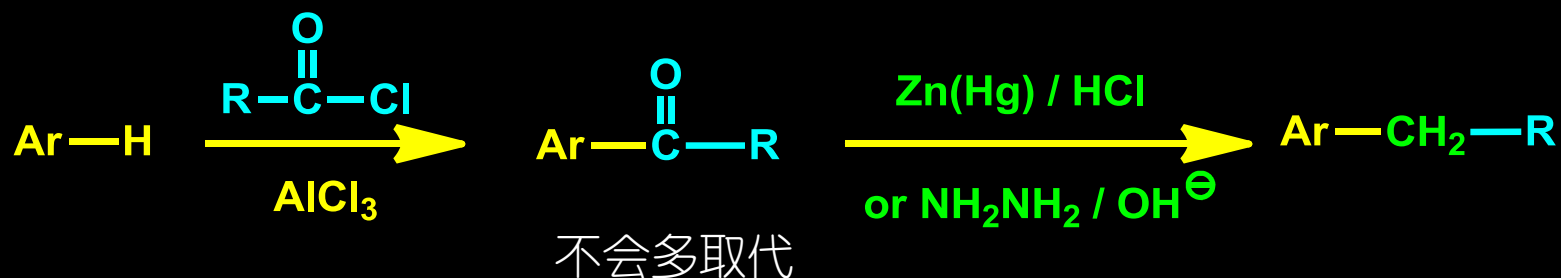


■ 羧酸为酰基化试剂

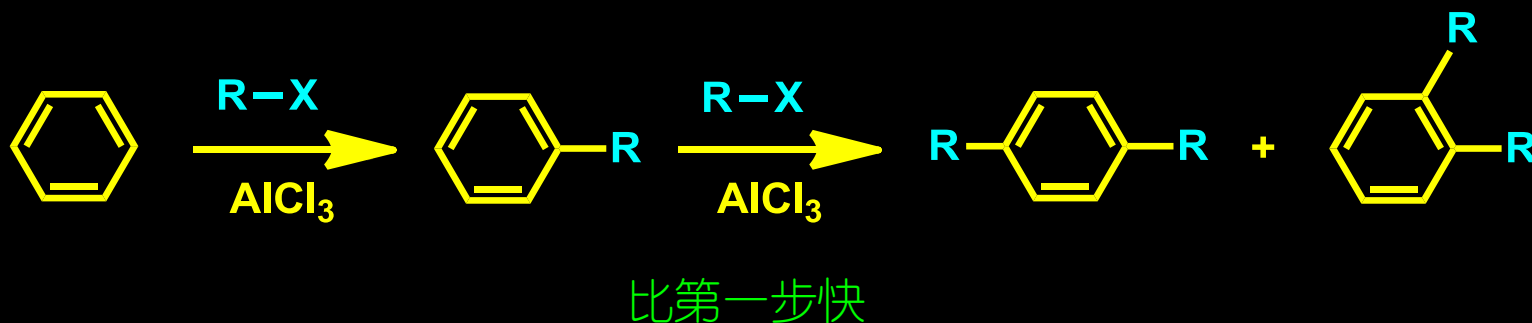


■ Friedel-Crafts酰基化反应在合成中的应用

- 制备芳香酮
- 间接制备烷基苯

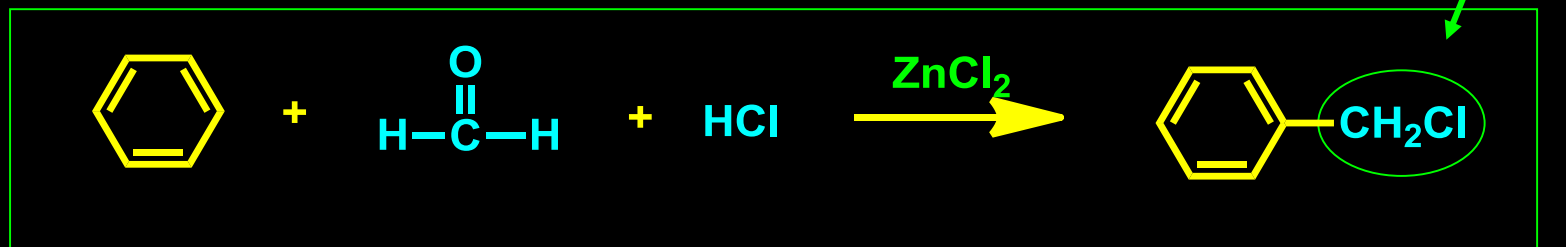


直接法不足之处：(1) 有重排。(2) 易进一步取代

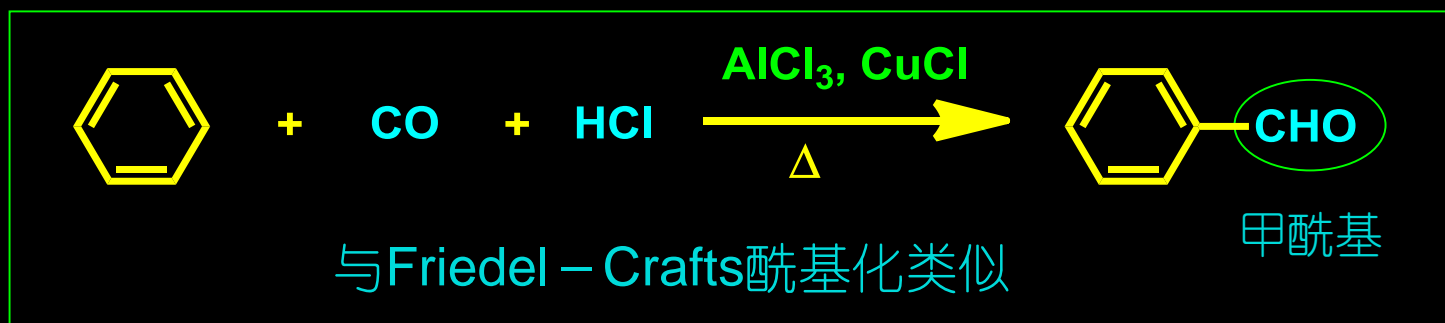


6. 芳环的氯甲基化反应和Gattermann-Koch反应

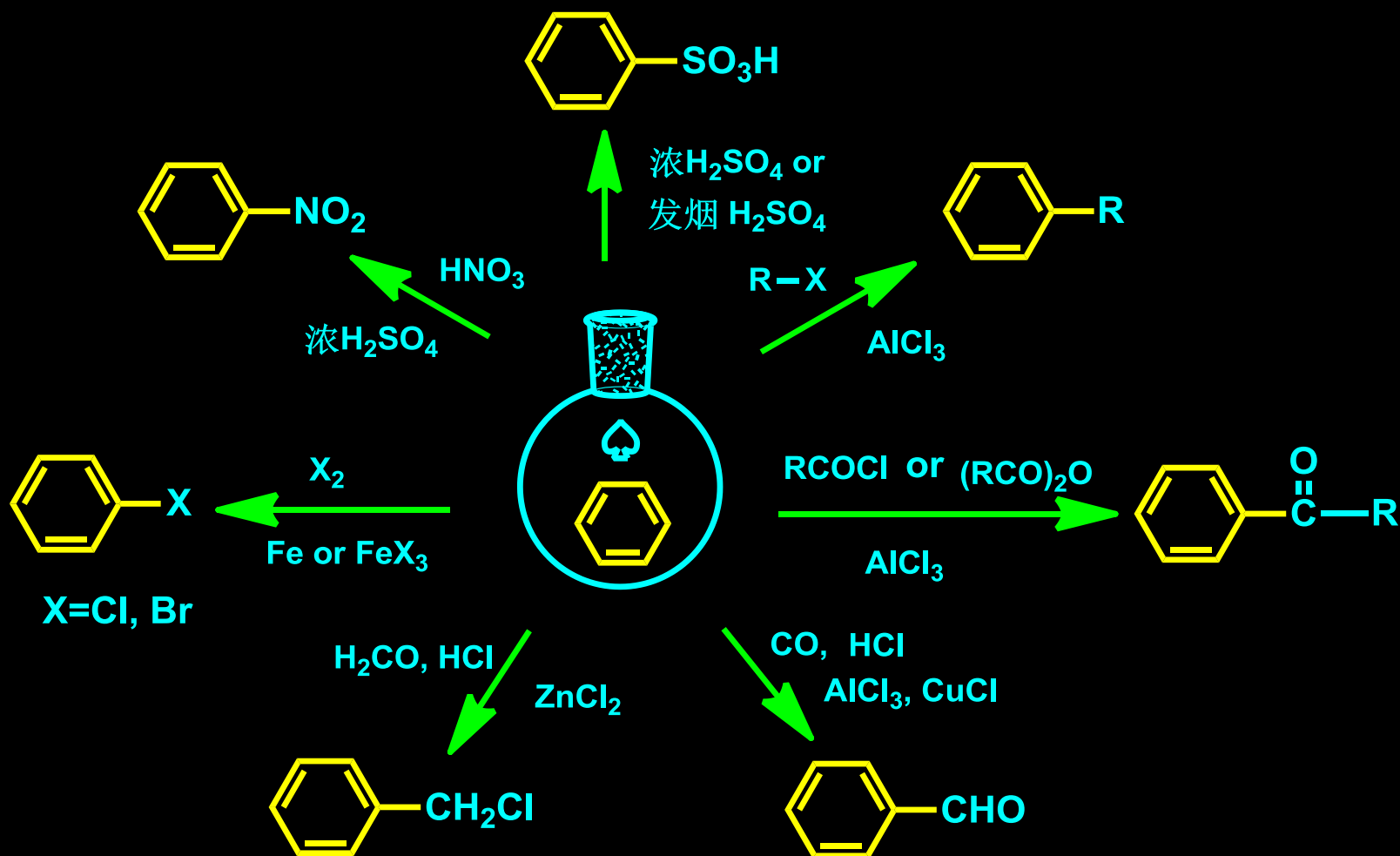
- 氯甲基化反应（与Friedel – Crafts烷基化类似）



- Gattermann-Koch反应

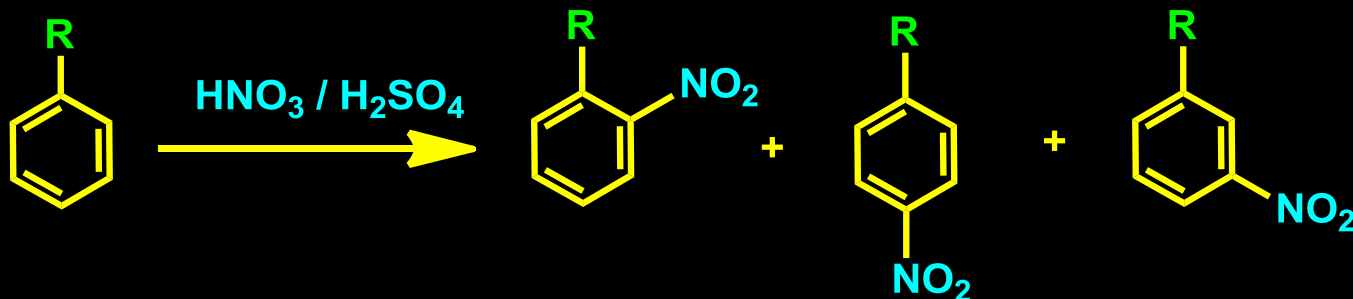


苯环上的亲电取代反应小结



三. 苯环上的取代基对亲电取代反应的影响

问题：苯环上已有取代基时，取代在何处？



● 一些实验结果

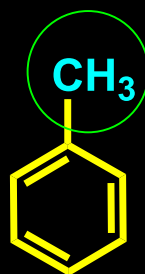
R	反应温度	邻位取代	对位取代	间位取代	反应速度
H	55~60°C				1
CH ₃	30°C	58%	38%	4%	25
Cl	60~70°C	30%	70%	微量	0.03
NO ₂	95°C	6%	1%	93%	10 ⁻⁴

取代基对反应有两方面影响——反应活性和反应取向

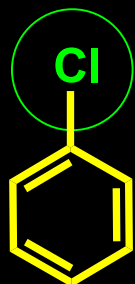
1. 取代基的分类

- 致活基团和致钝基团（考虑对反应活性及速度的影响）
(*activating groups and deactivating groups*)

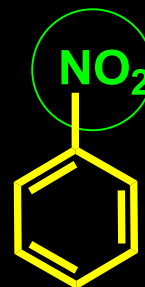
如：



致活基团
(亲电取代反应比苯快)



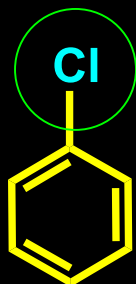
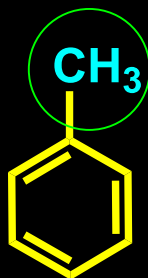
致钝基团
(亲电取代反应比苯慢)



- 邻对位定位基和间位定位基（考虑对反应取向的影响）

如：

邻对位定位基
(邻对位产物为主)



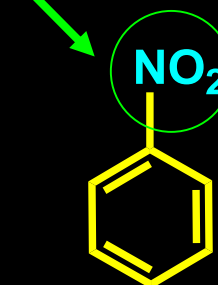
邻对位定位**致活**基

*Ortho- and para-
directing
activators*

邻对位定位**致钝**基

*Ortho- and para-
directing
deactivators*

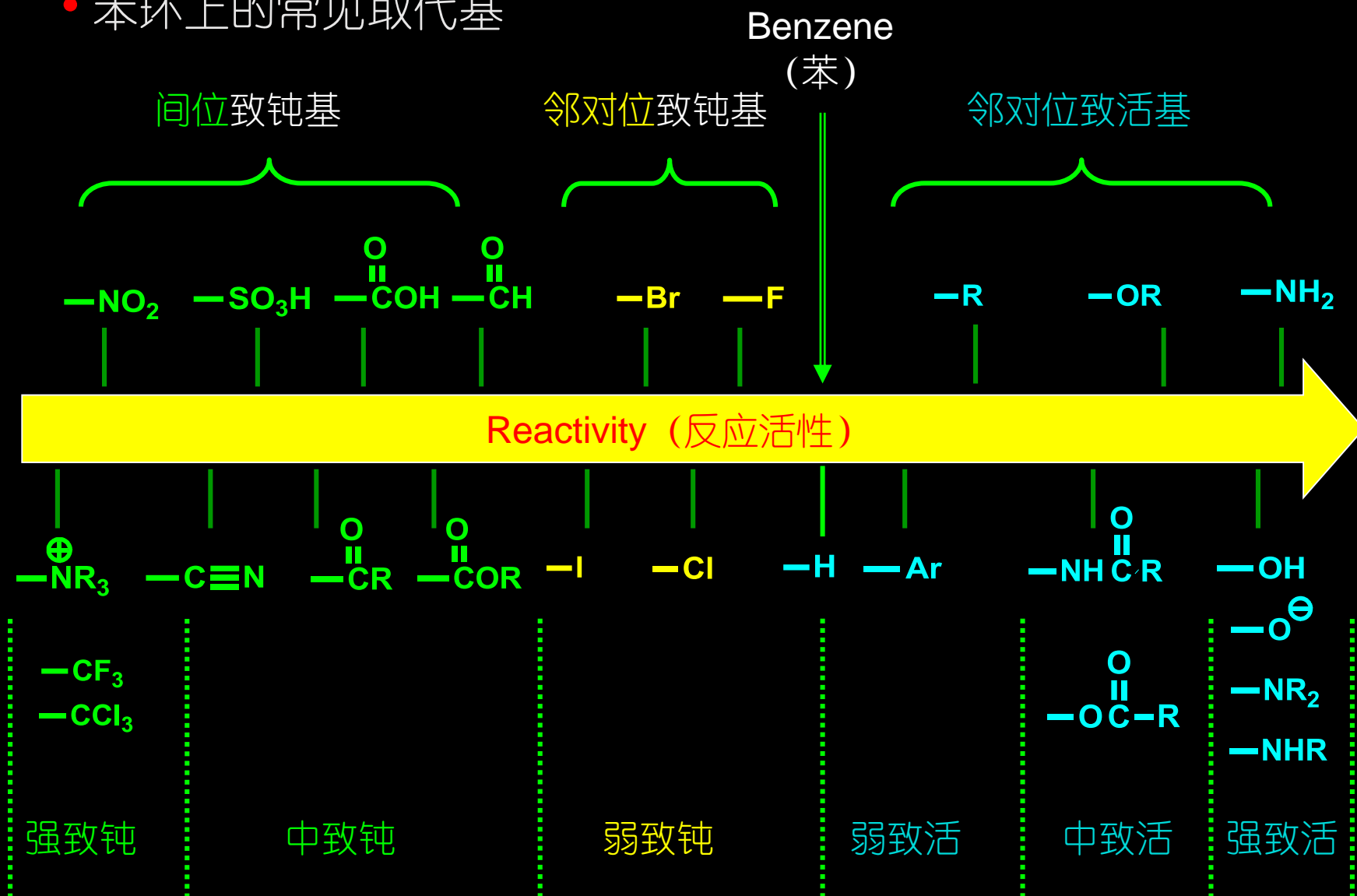
间位定位基
(间位产物为主)



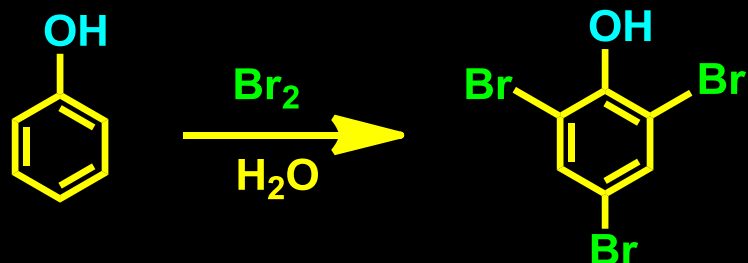
间位定位**致钝**基

*Meta-directing
deactivators*

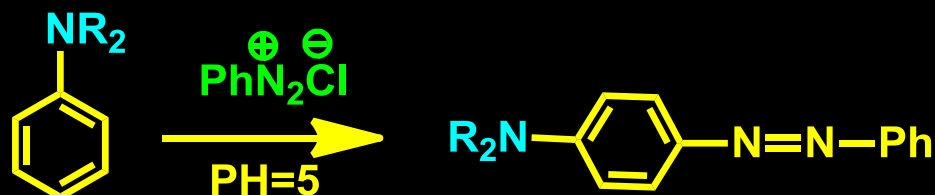
• 苯环上的常见取代基



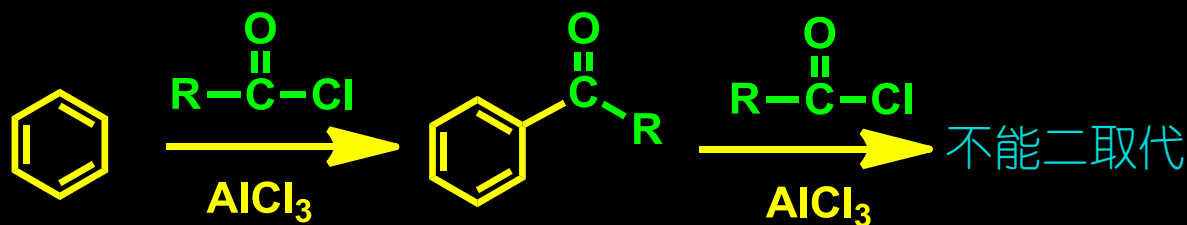
• 取代基对反应的影响的其它例子



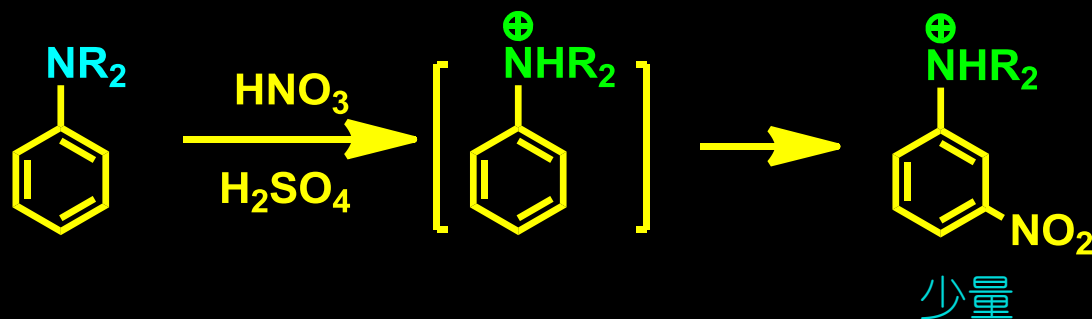
$-\text{OH}$ 为强致活基团，反应很快，无需 Fe 催化。



$\text{PhN}_2^+\text{Cl}^-$ 为弱亲电试剂，只与活化芳环反应。



规律：环上有钝化基时，不能发生Friedel-Crafts反应



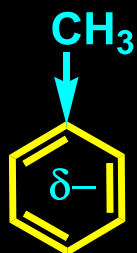
硝化反应难进行。

2. 取代基作用的解释

1) 取代基电子效应对亲电取代活性的影响

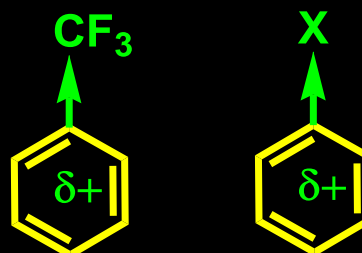
■ 诱导效应的影响

致活基



诱导给电子
(使苯环活化)

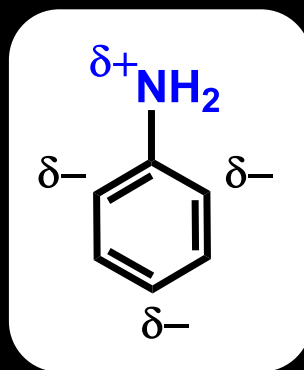
致钝基



诱导吸电子
(使苯环钝化)

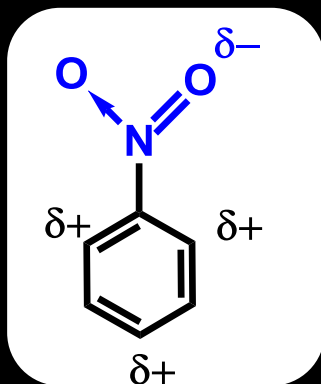
■ 共轭效应的影响

例：—NH₂的致活作用



共轭给电子效应
(使苯环邻、对位活化)

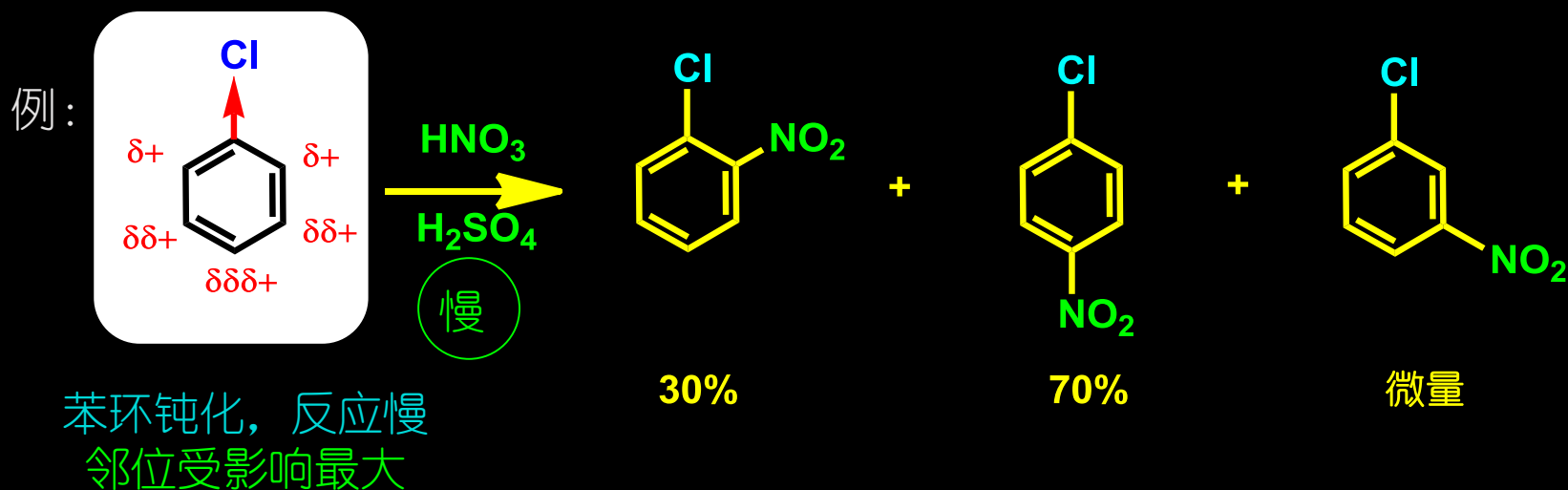
例：—NO₂的致钝作用



共轭吸电子效应
(使苯环邻、对位钝化)

2) 取代基的电子效应对反应取向的影响

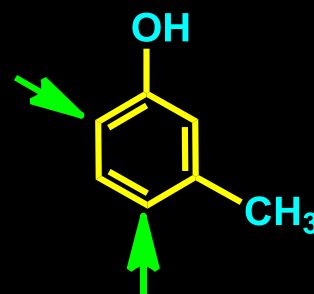
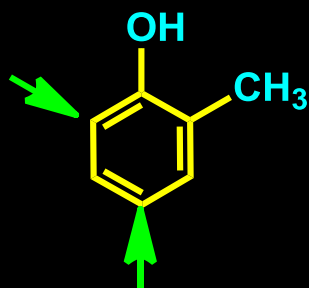
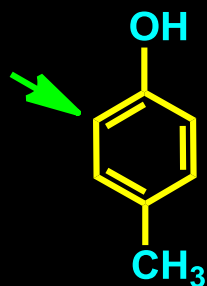
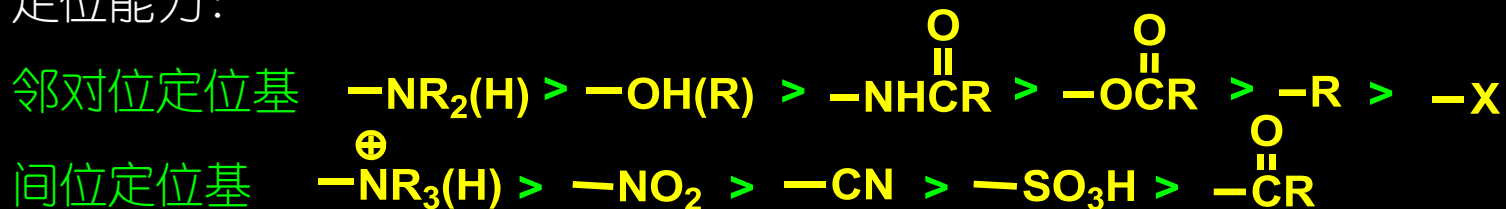
- 诱导给电子效应的影响
- 共轭给电子效应的影响
- 共轭吸电子效应的影响
- 卤素的双重作用:邻对位致钝基



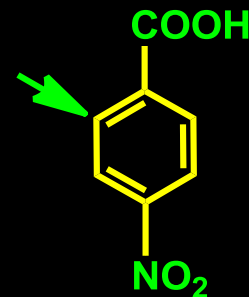
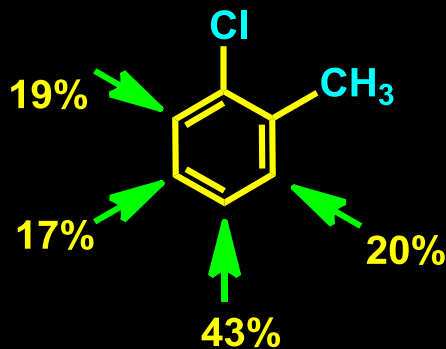
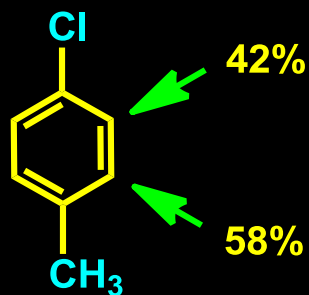
3) 两个取代基时反应取向,位阻对取向的影响

- 两个同类定位基时服从定位能力强者, 差别不大时, 得混合物

定位能力:

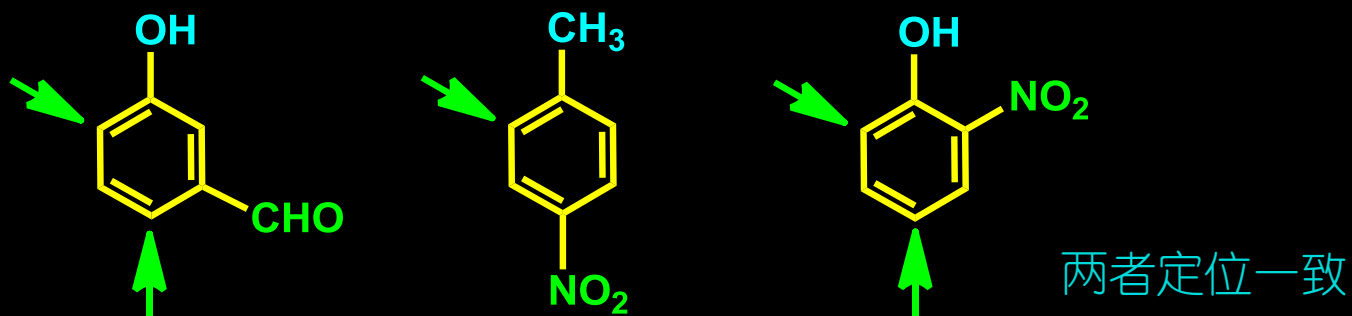


两者定位一致

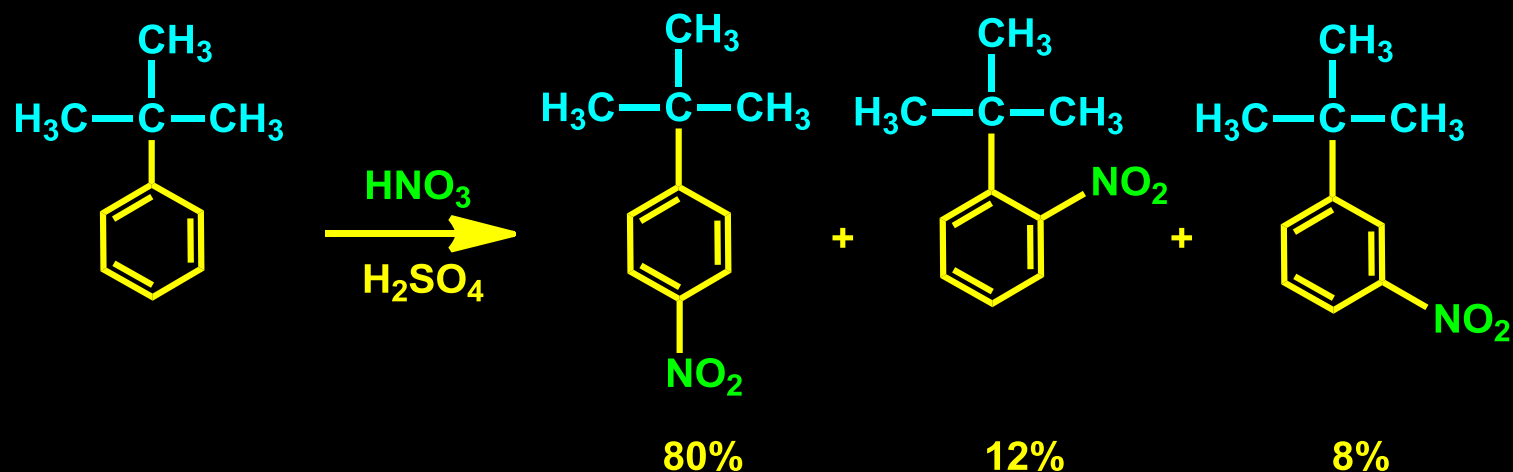


两个间位定位基

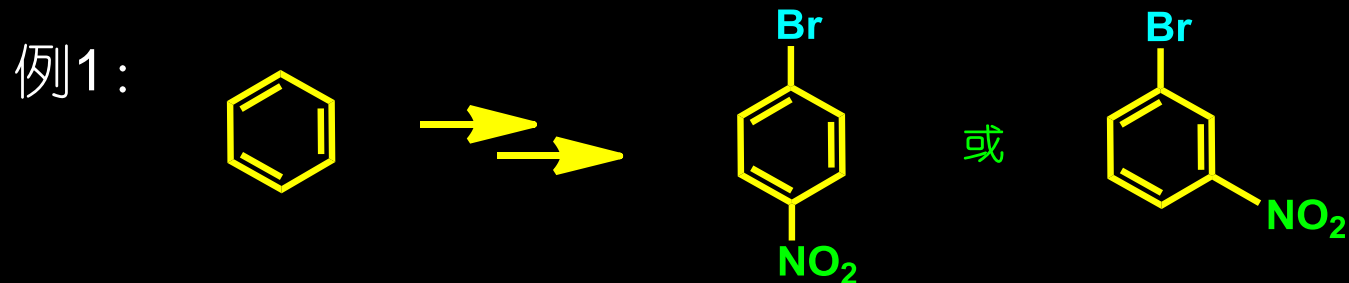
- 两个有不同类定位基时，服从邻对位基定位



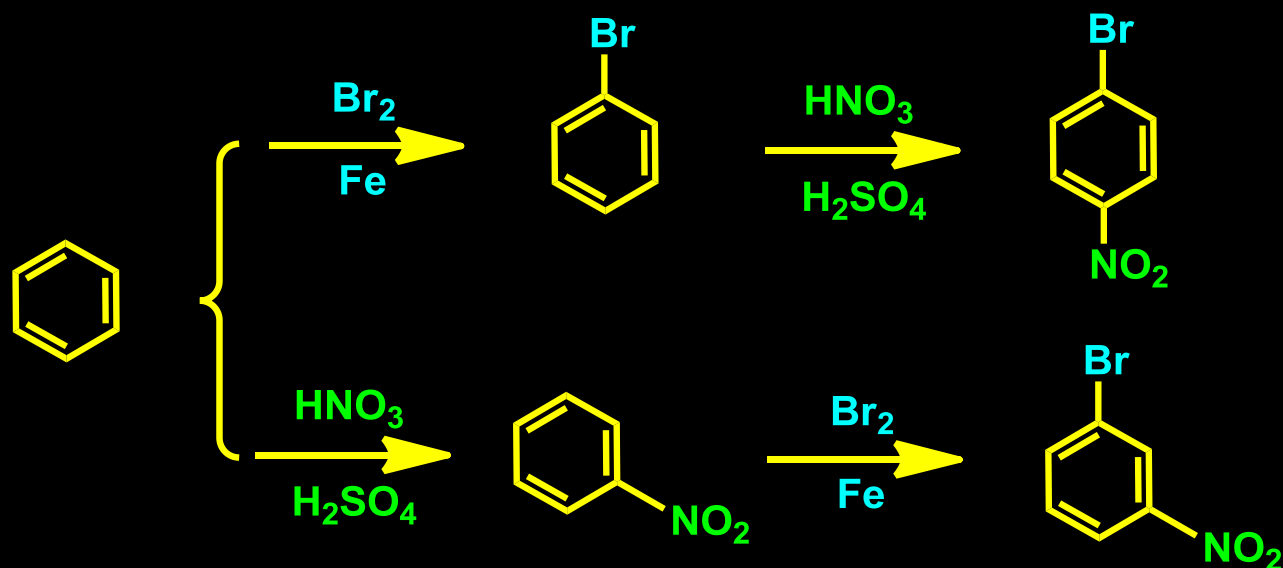
- 位阻对反应取向有影响

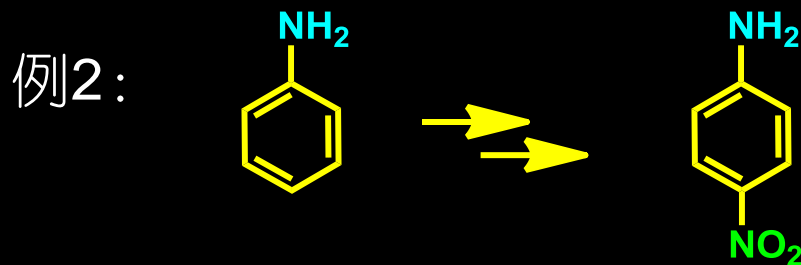


4) 芳环上取代基的定位作用在合成上的应用



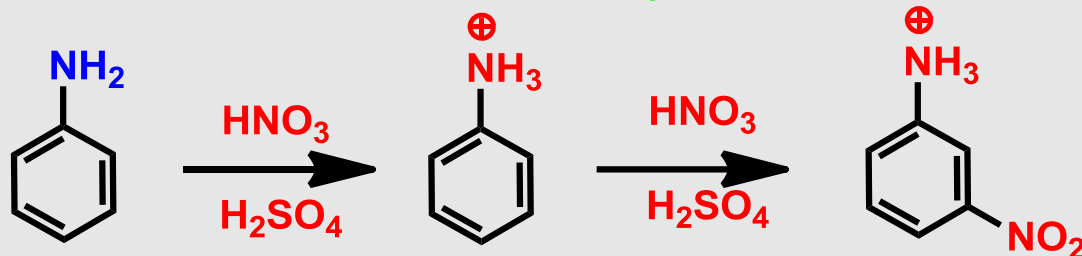
合成路线



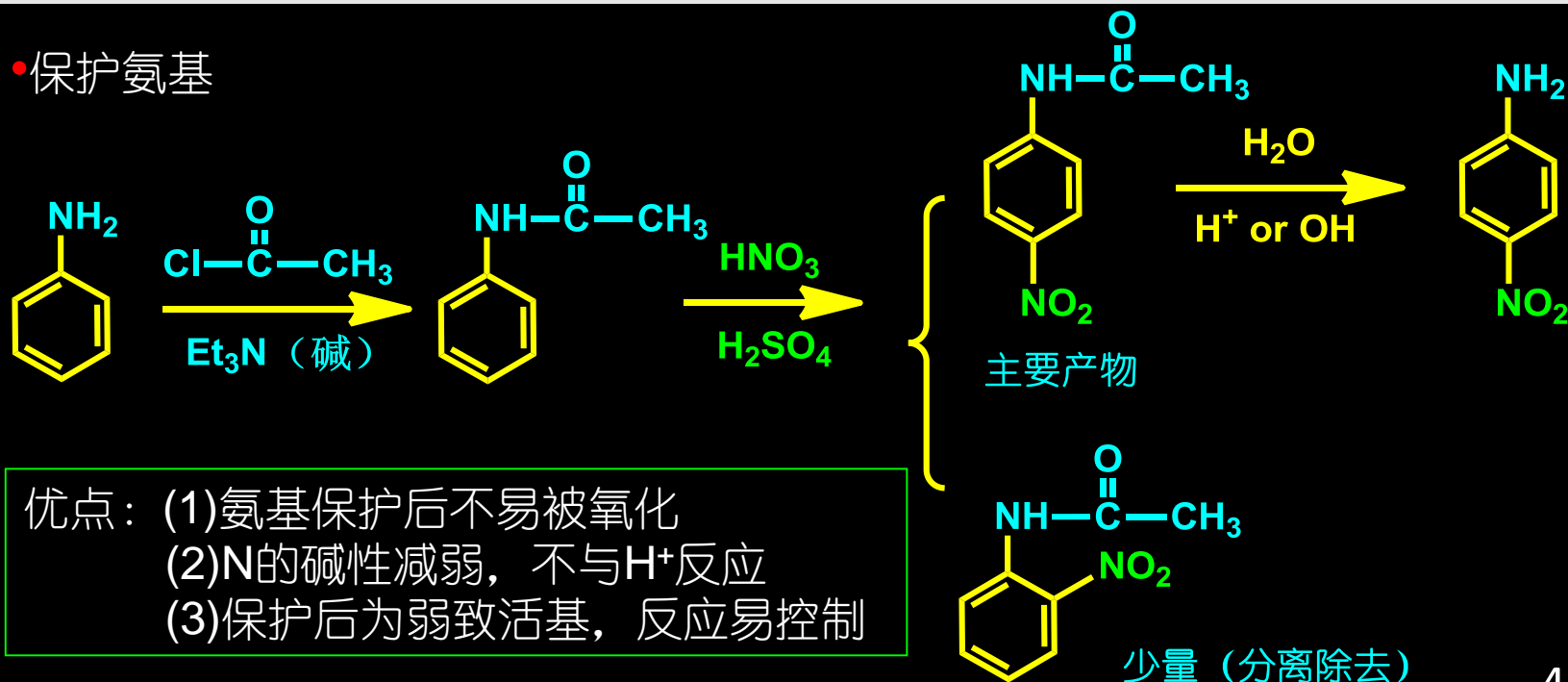


存在问题:
 (1) 苯胺易被硝酸氧化
 (2) 苯环钝化, 反应难,
 生成少量间位产物

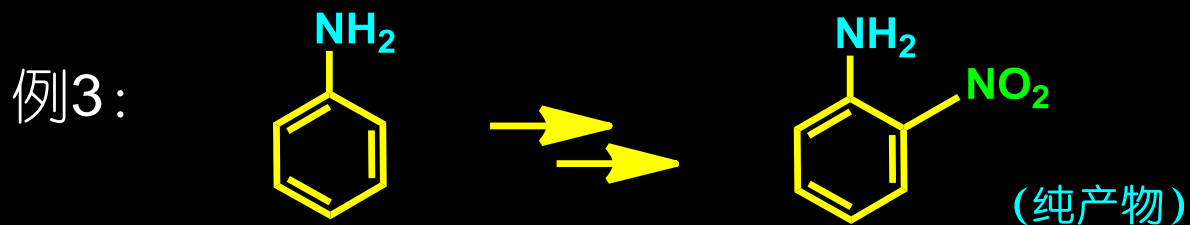
• 直接硝化



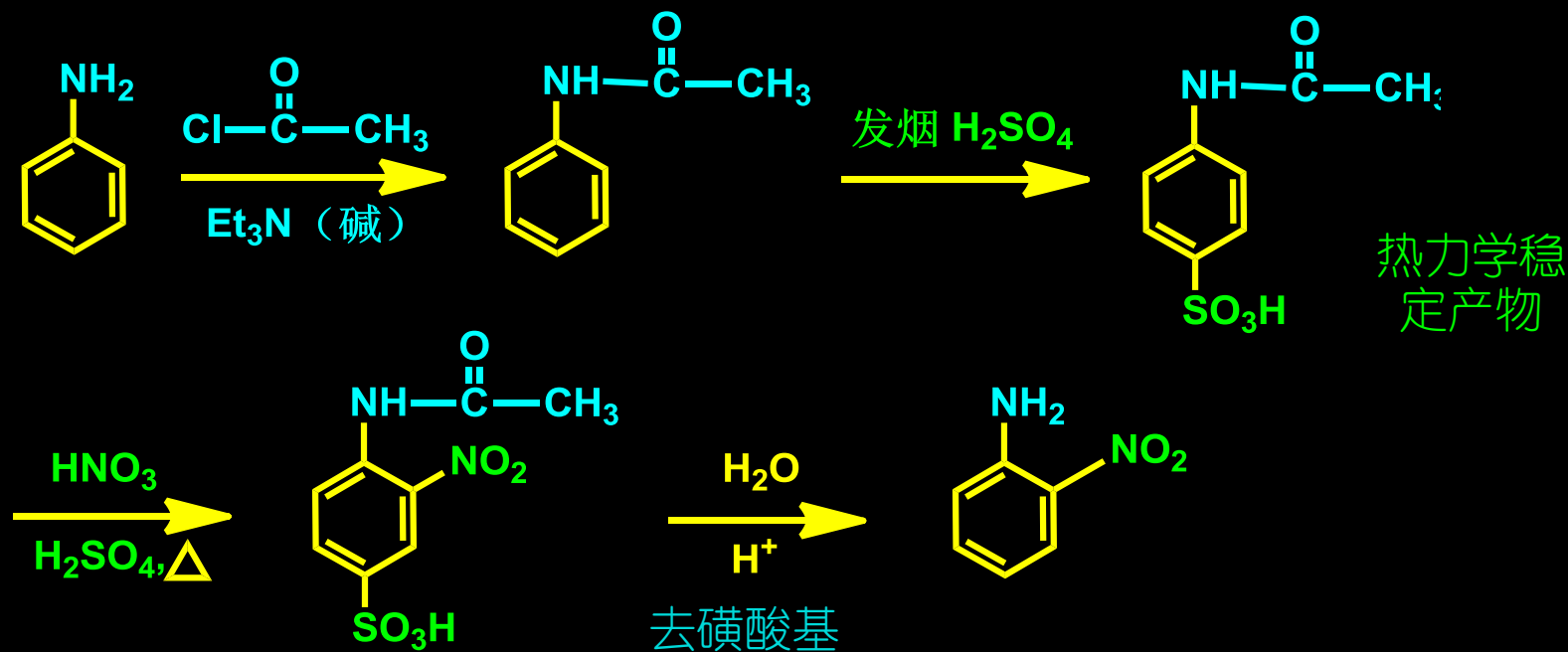
• 保护氨基



优点: (1) 氨基保护后不易被氧化
 (2) N的碱性减弱, 不与H⁺反应
 (3) 保护后为弱致活基, 反应易控制



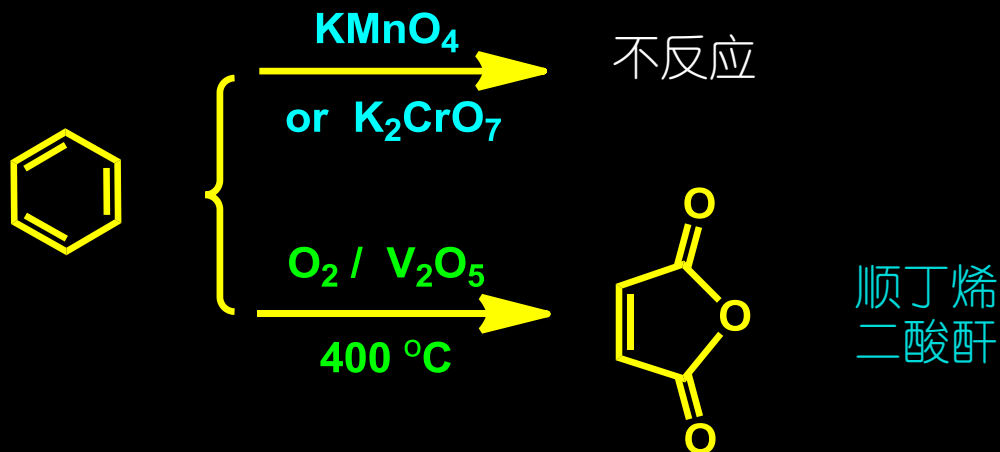
合成方法：保护氨基和对位



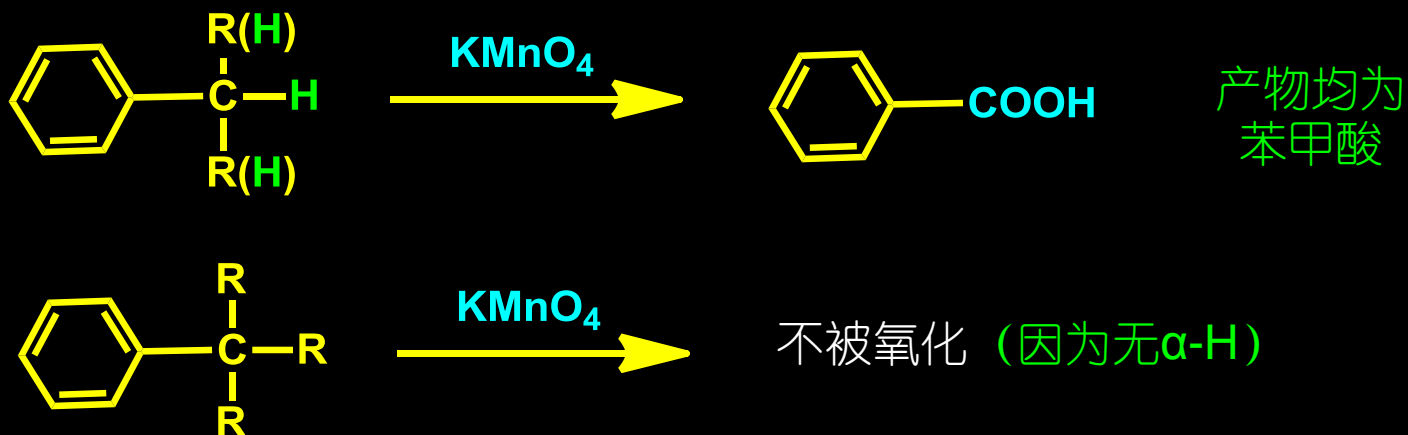
四、苯及其同系物的氧化还原反应

1. 氧化反应

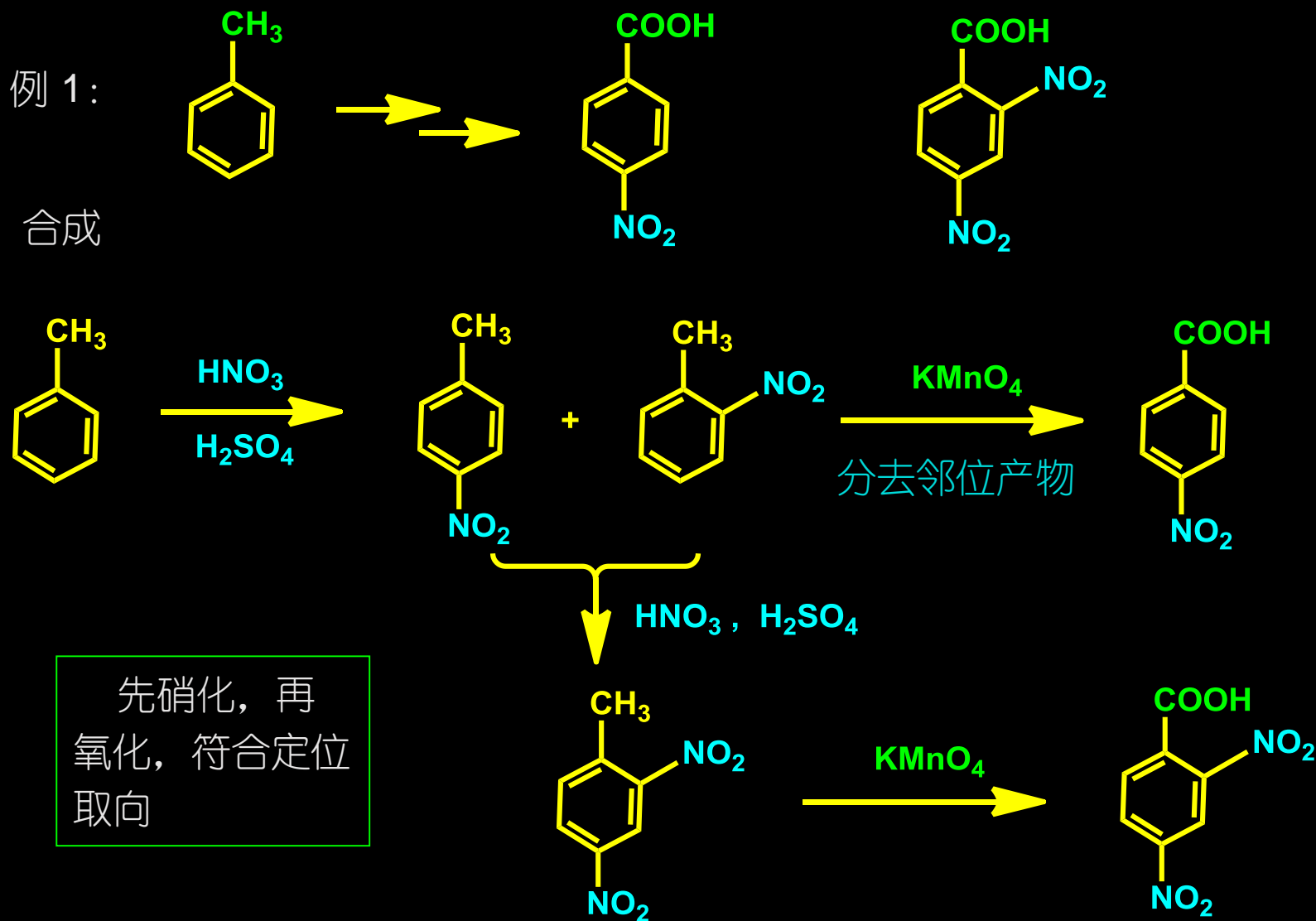
- 苯环的氧化



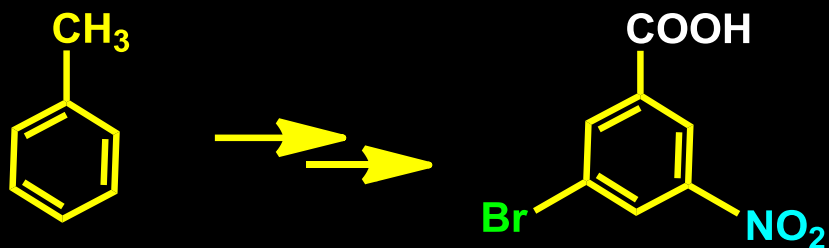
- 侧链的氧化



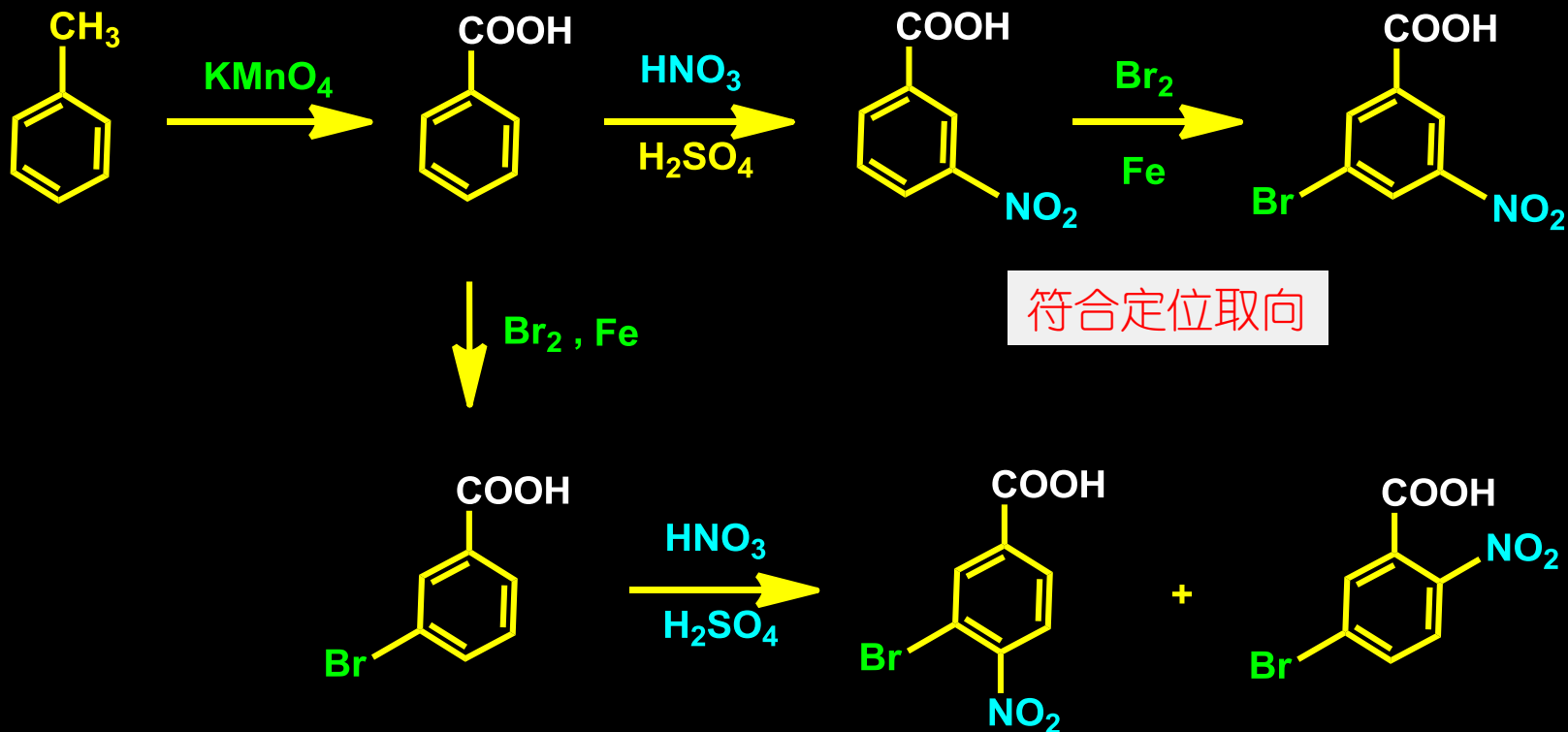
➤ 芳环侧链氧化在合成上的应用——制备苯甲酸衍生物



例 2:



合成

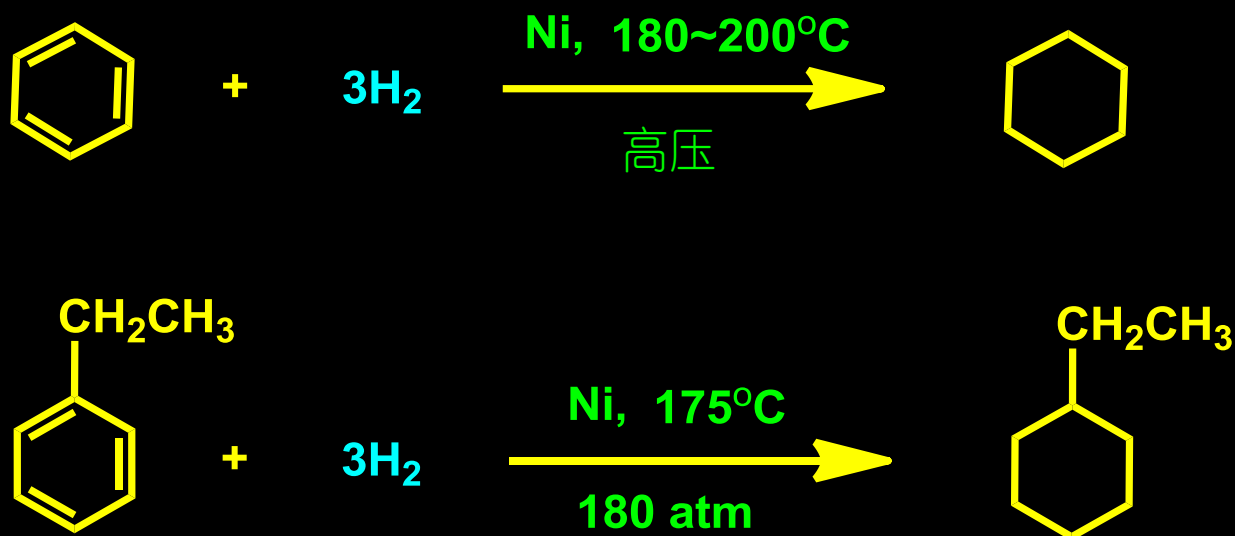


符合定位取向

不能得到目标分子

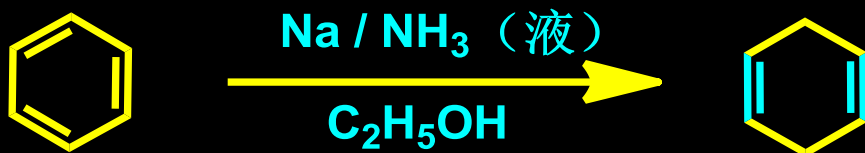
2. 苯环的还原

1) 催化氢化:

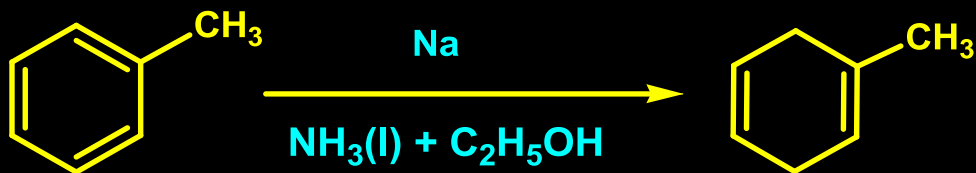


如果结构中有 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$, 则先还原 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$

2) Birch还原

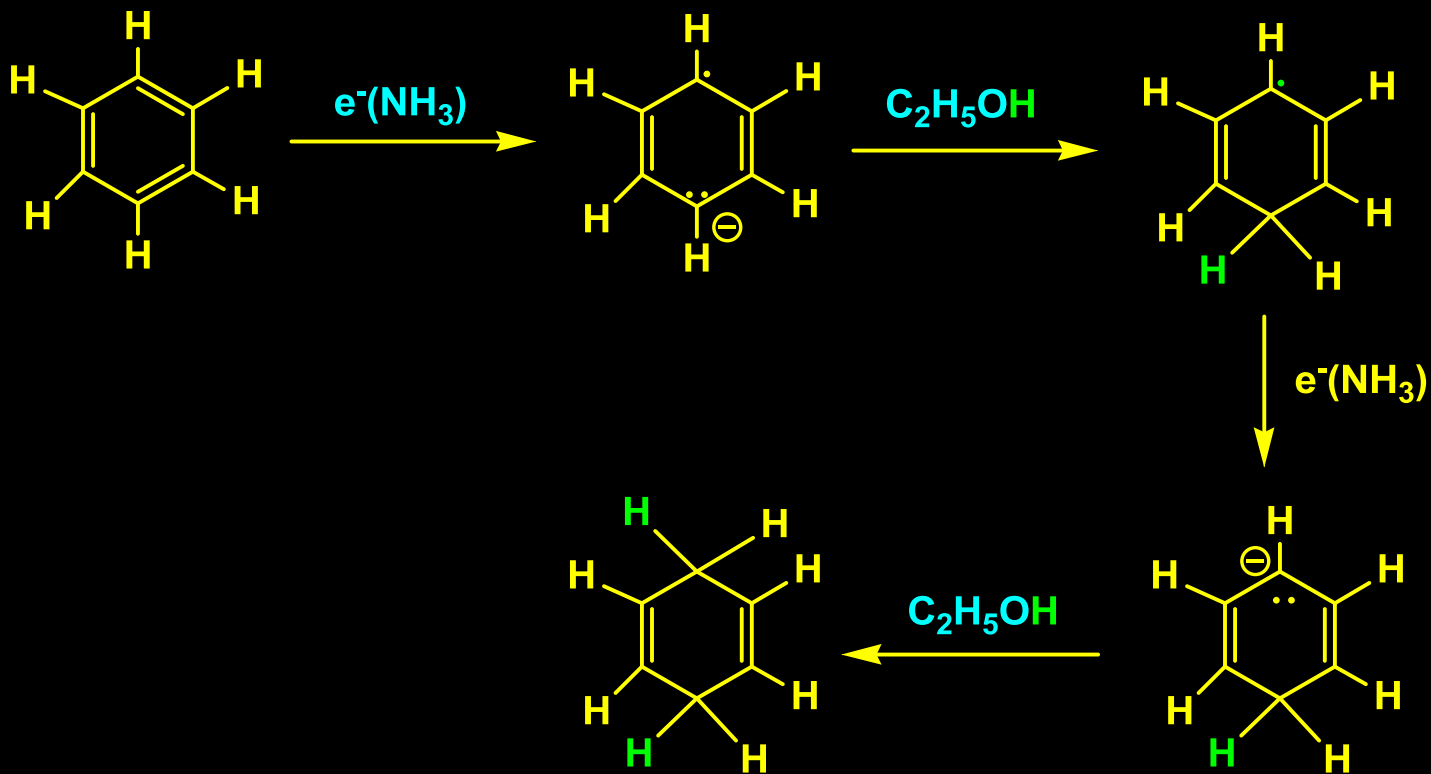
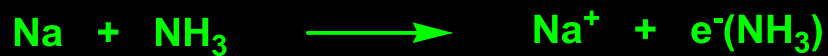


注意双键的位置

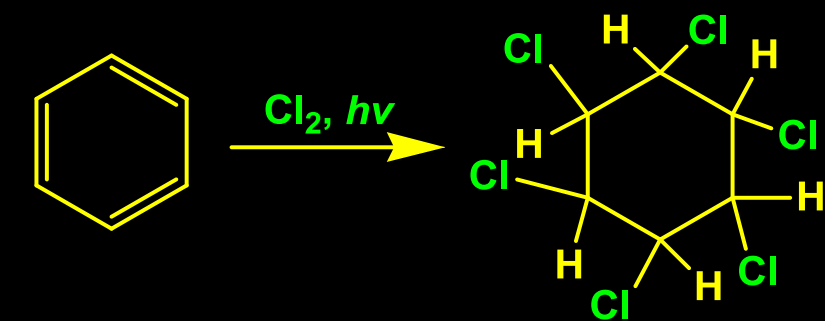


注意：1、若取代基有与苯环共轭的双键，**Birch**还原先发生于双键
2、不与苯环共轭的双键不能发生**Birch**还原。

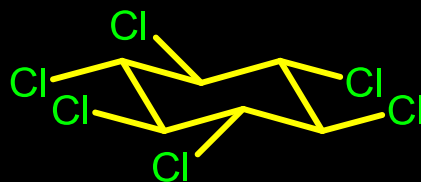
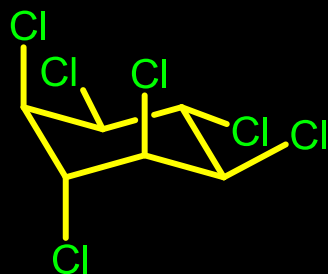
反应过程：



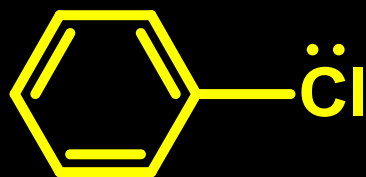
1. 加成反应



六六六
 $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$



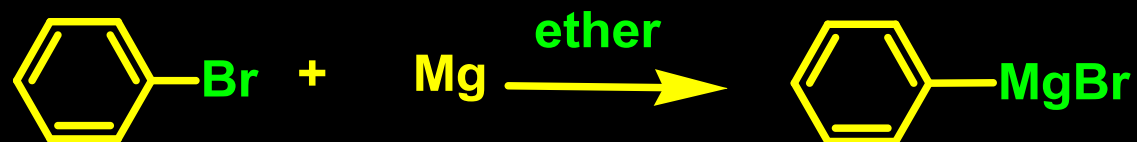
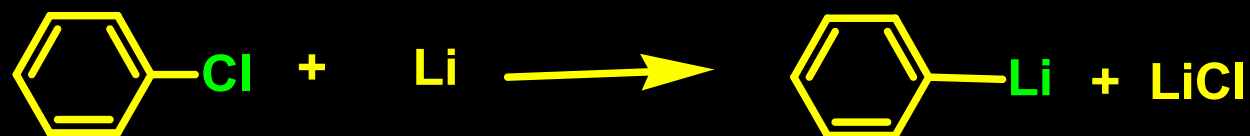
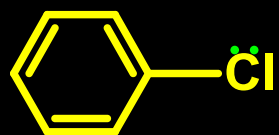
五、氯苯与苯炔



p- π 共轭

- 偶极矩减小
- C-Cl 离解能增大，具有部分双键性质
- 反应活性低

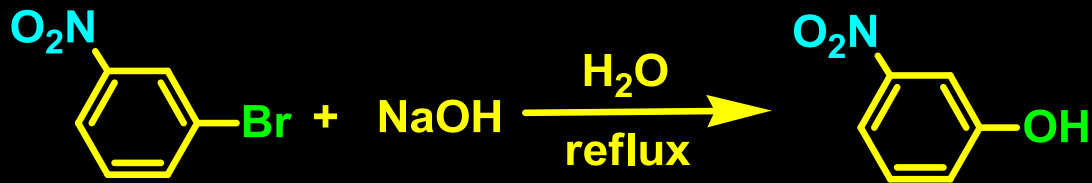
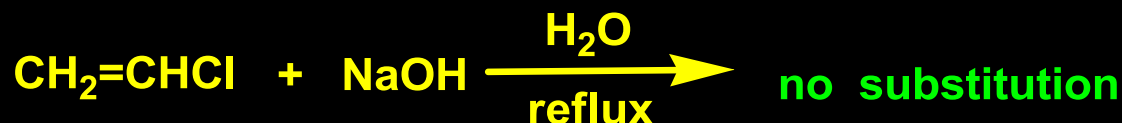
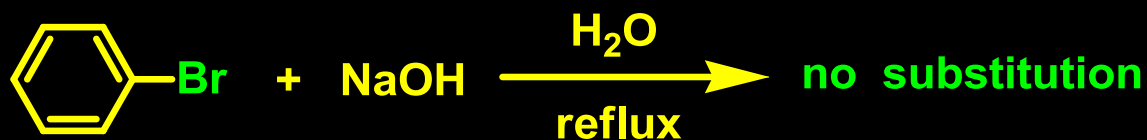
1、与金属反应



THF !

2、芳环上的亲核取代反应

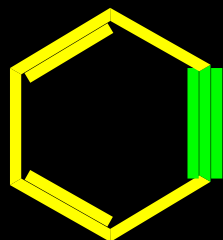
S_NAr



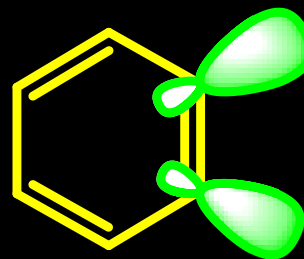
Nucleophilic substitution reaction of aryl halides *do* occur readily when an electronic factor makes the aryl carbon bonded to the halogen susceptible to nucleophilic attack.

Benzyne

苯炔

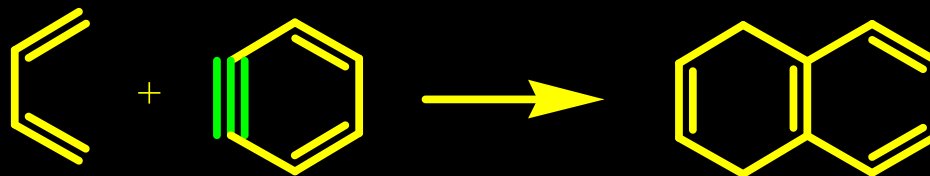
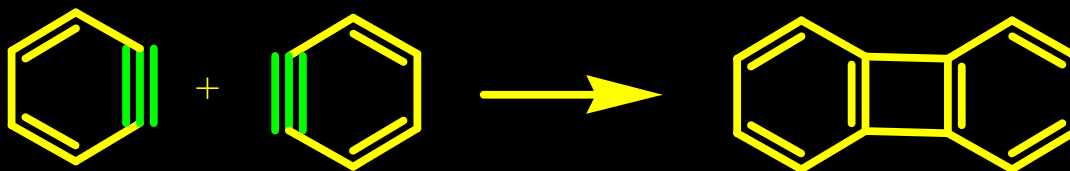


非等边六边形
类C≡C
键长较短



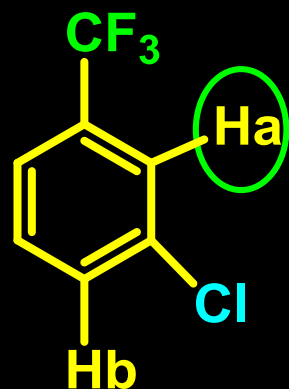
$sp^2(?)$ 杂化
侧面重叠
非常活泼

性质:



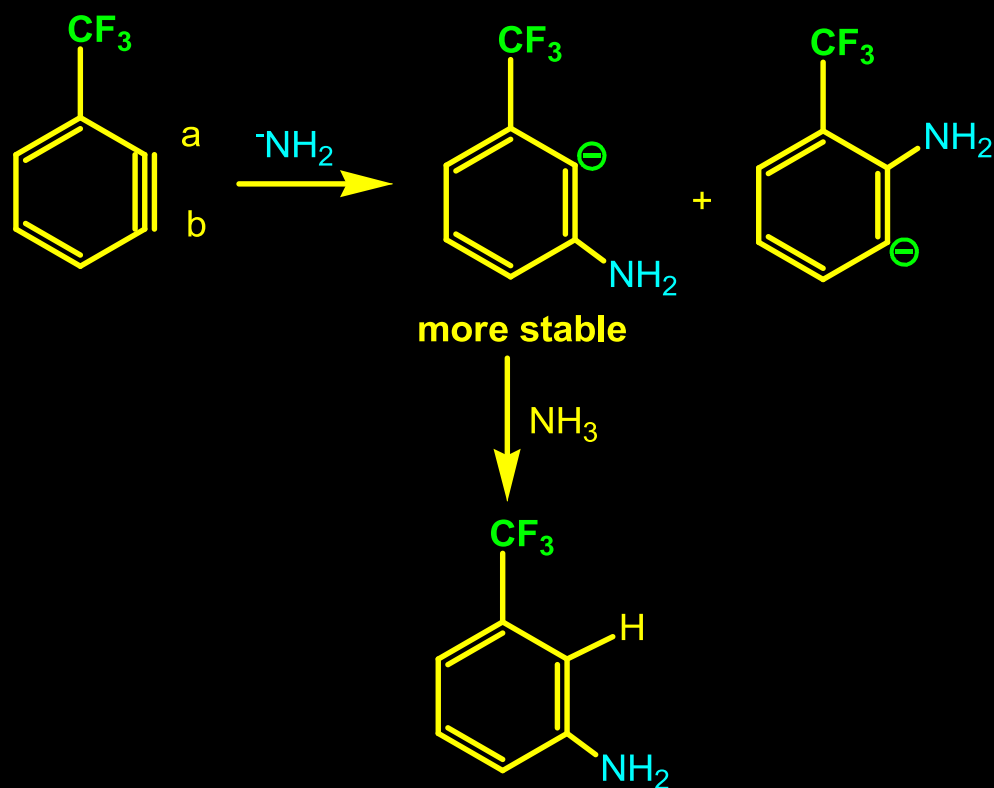
消去

消去哪一个H？



加成

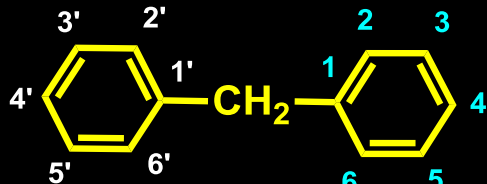
加在哪个C上？



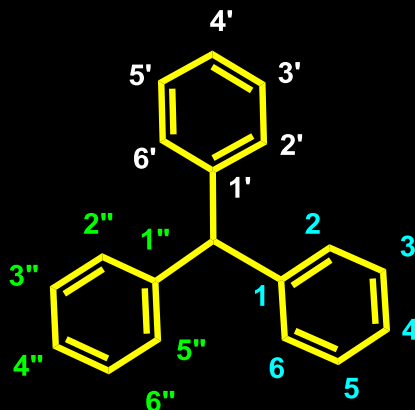
六、多环芳烃

1. 多环芳烃的类型

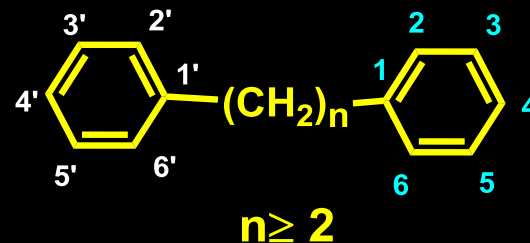
➤ 多苯代脂烃



二苯甲烷

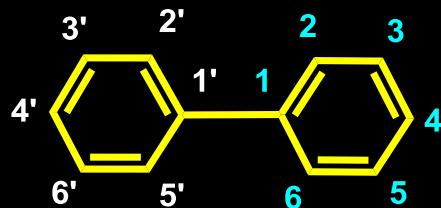


三苯甲烷

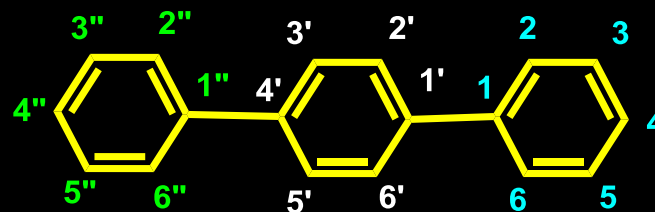


$n \geq 2$

➤ 联苯

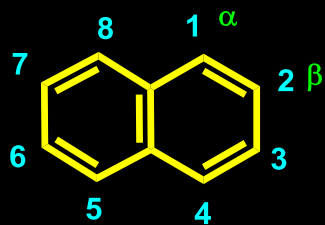


二联苯

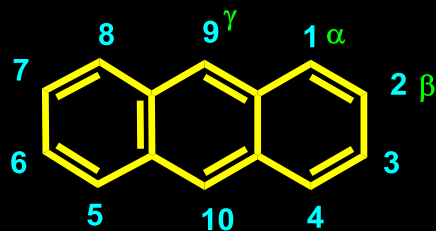


三联苯

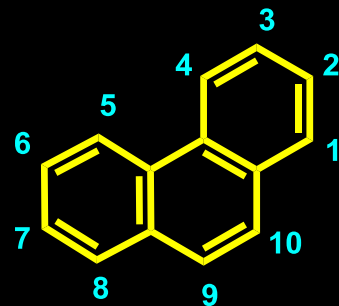
➤ 稠环芳烃



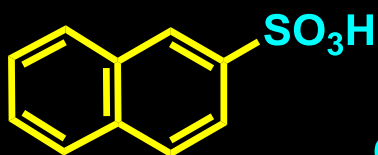
萘



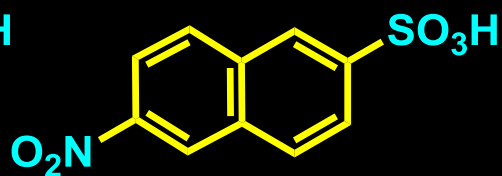
蒽



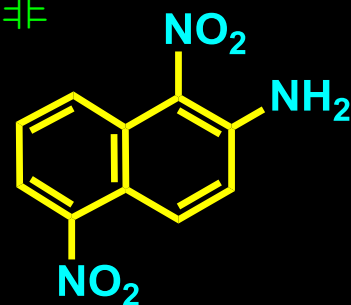
菲



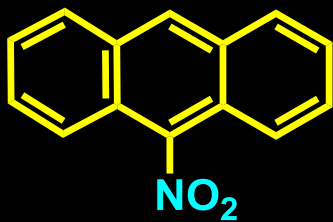
b-萘磺酸
2-萘磺酸



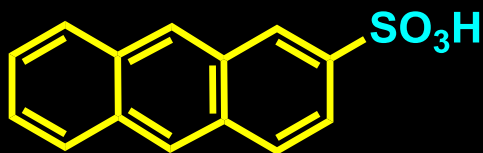
6-硝基-2-萘磺酸



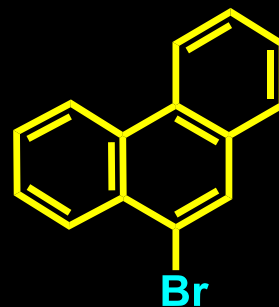
1,5-二硝基-2-萘胺



g-硝基蒽



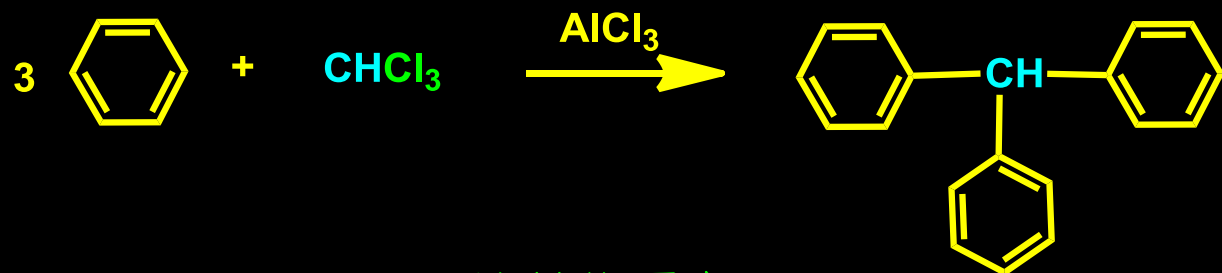
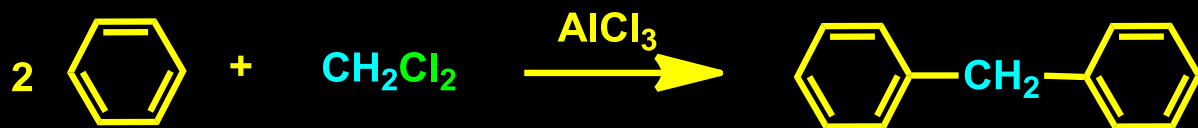
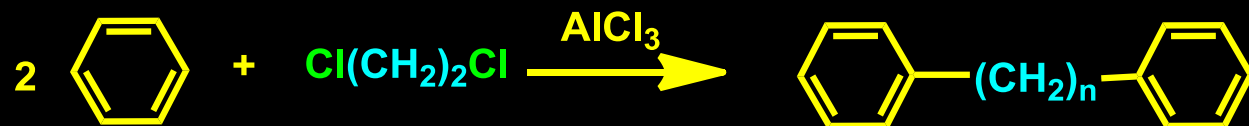
b-蒽磺酸



9-溴菲

2. 多苯代脂烃类

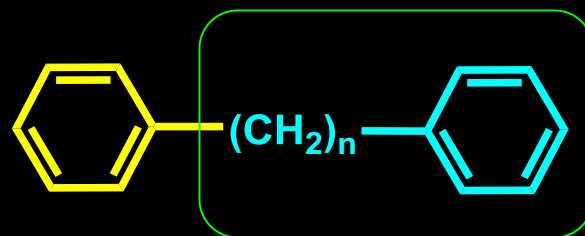
1) 制备



Friedel-Crafts烷基化反应

2) 多苯代脂烃的性质

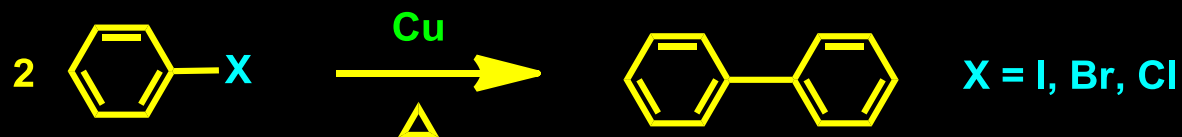
- 化学性质：类似烷基取代苯



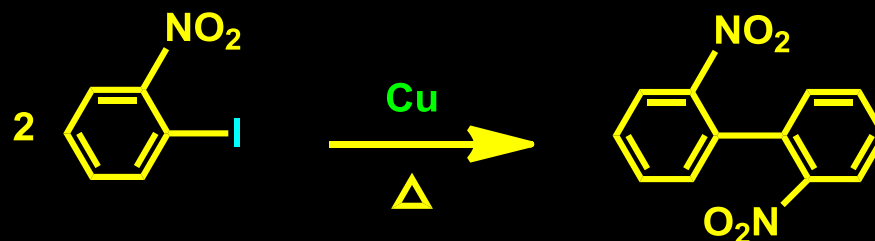
烷基取代基

3. 联苯类多环芳烃

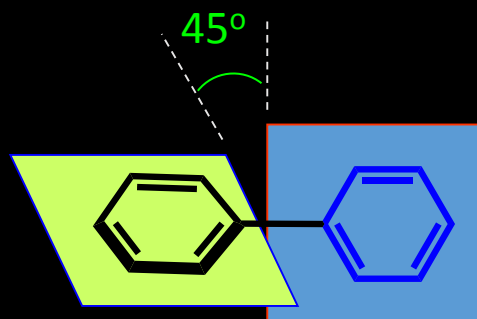
1) 制备



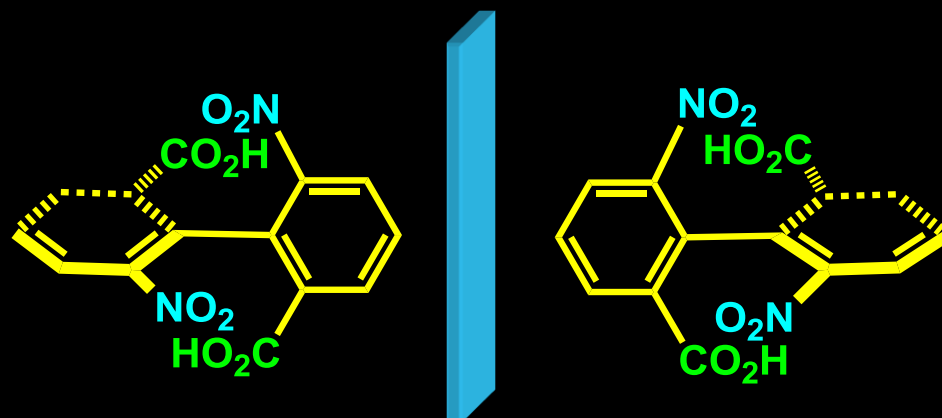
Ullmann反应



2) 联苯的构象

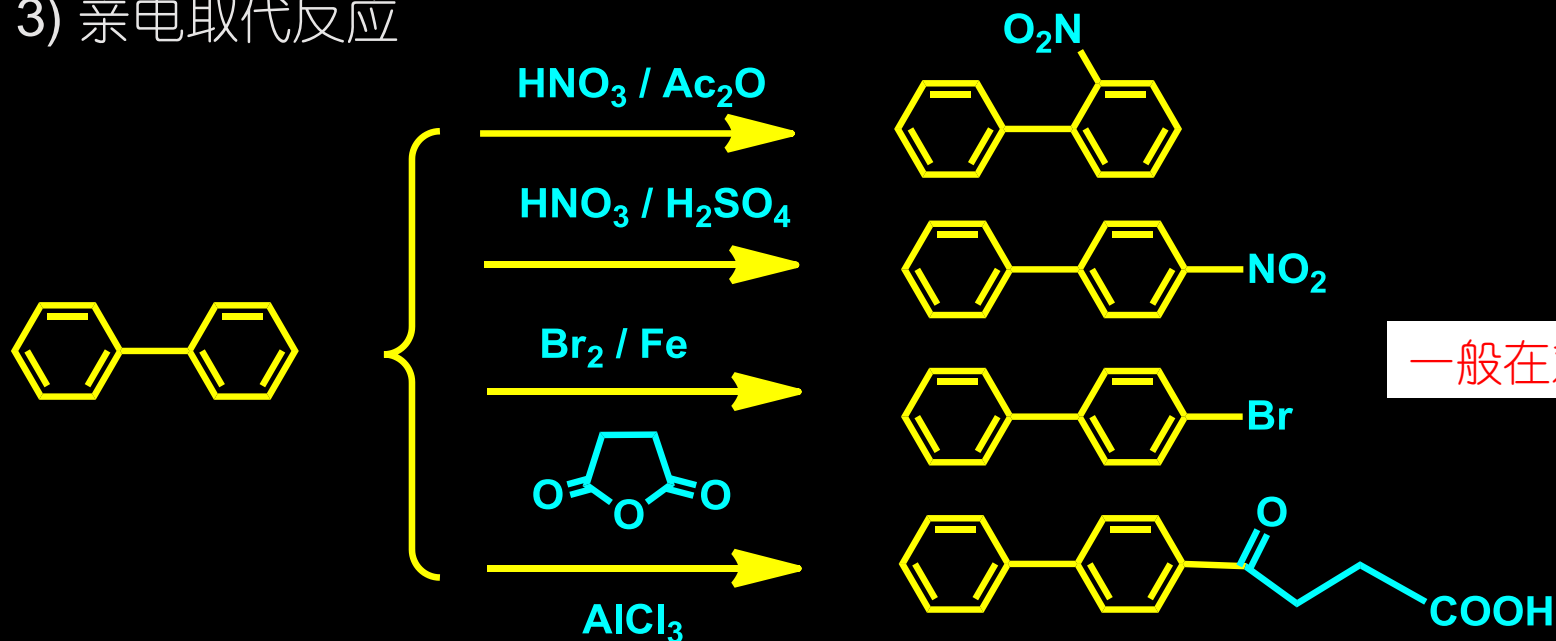


邻位H之间有位阻
旋转受阻

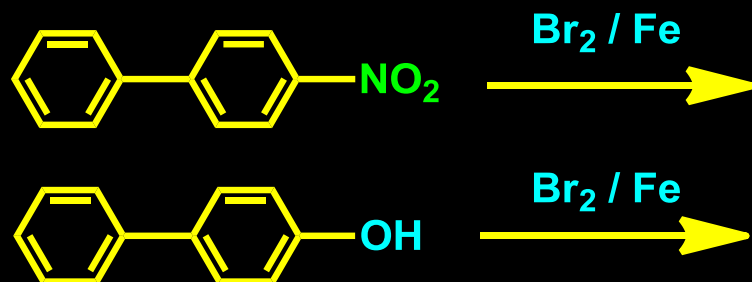


邻位四取代联苯有手性

3) 亲电取代反应

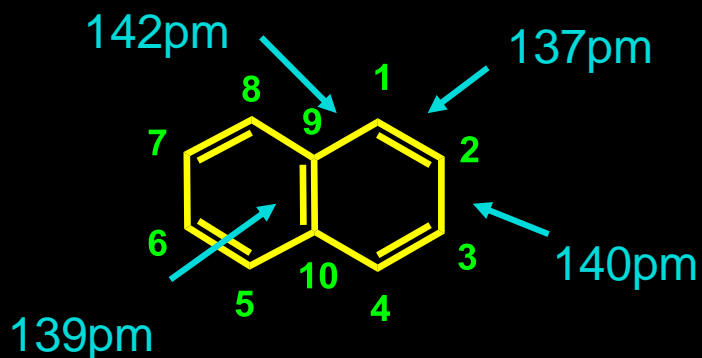


- 思考题：写出下列两个化合物的一溴代产物



4. 稠环芳烃 I —— 萘

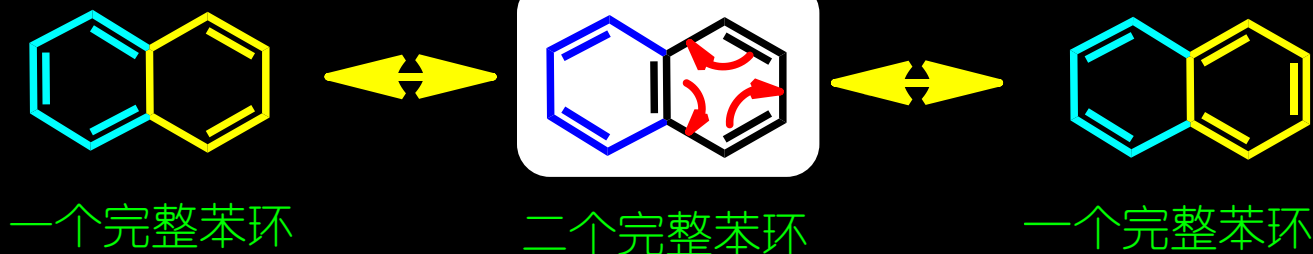
(1) 萘的结构和芳香性



芳香性：

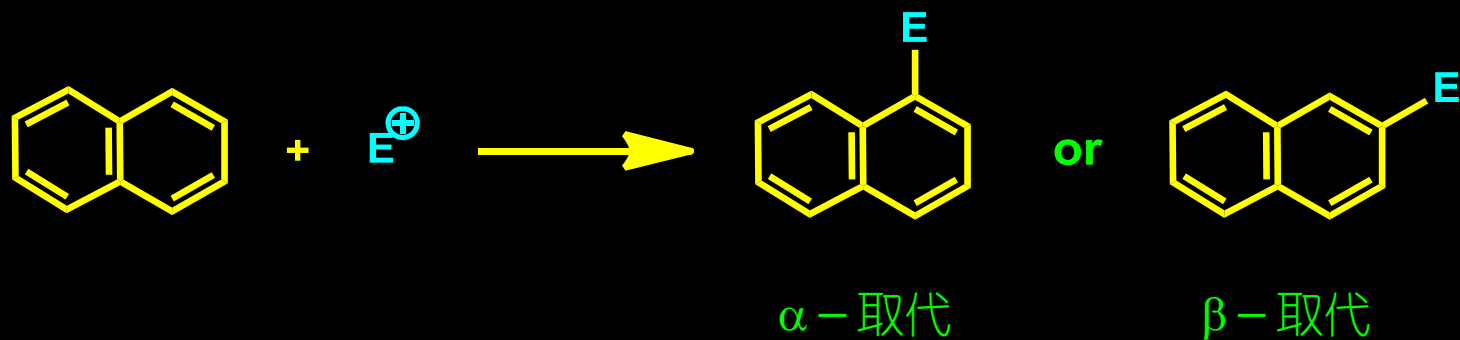
- 符合Hückel规则
- 共振能：255 kJ/mol
- 主要反应：亲电取代

➤ 萘的共振式分析：

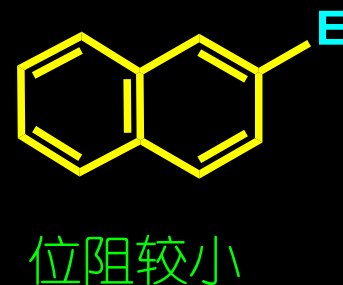
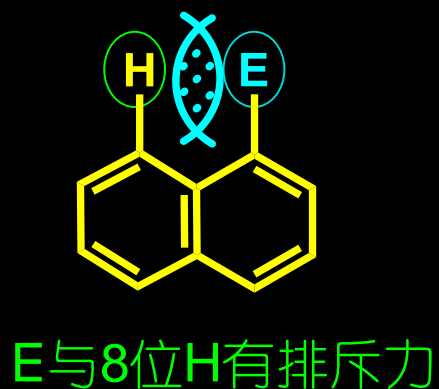


- 只有一个环始终保持芳香性（说明另一环较为活泼）
- 有四种不等性C—C键，其中C1—C2双键性质最明显（键最短）

(2) 萘环上的亲电取代反应

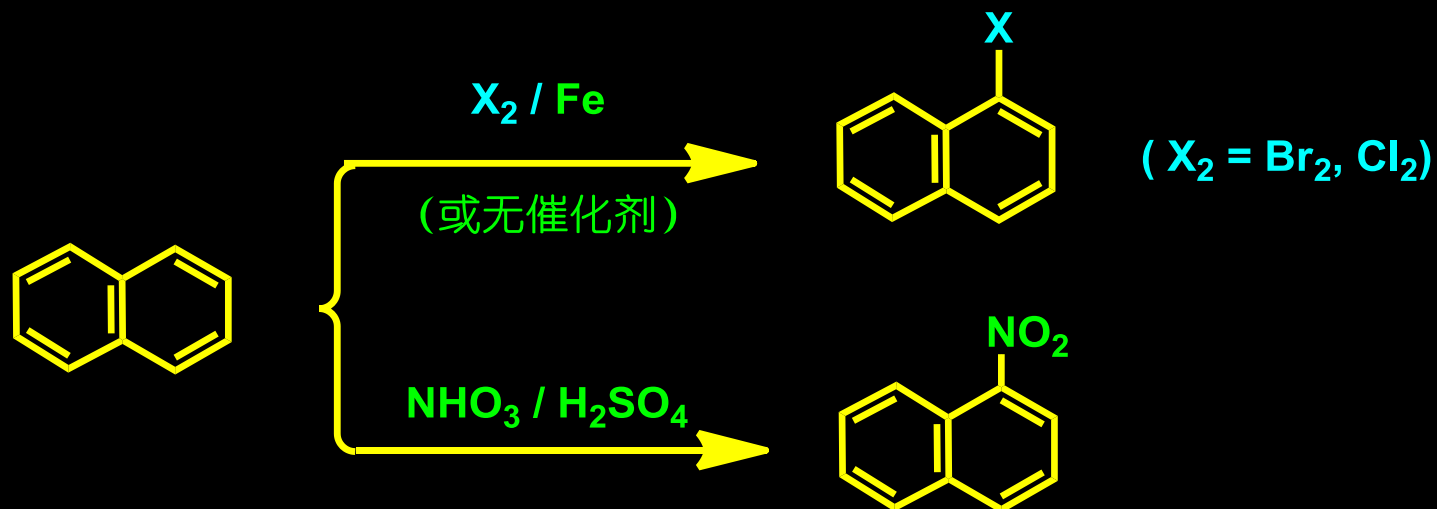


- 规律：
- 一般为 α -取代（动力学控制产物）
 - E 体积较大时为 β -取代（热力学控制产物）

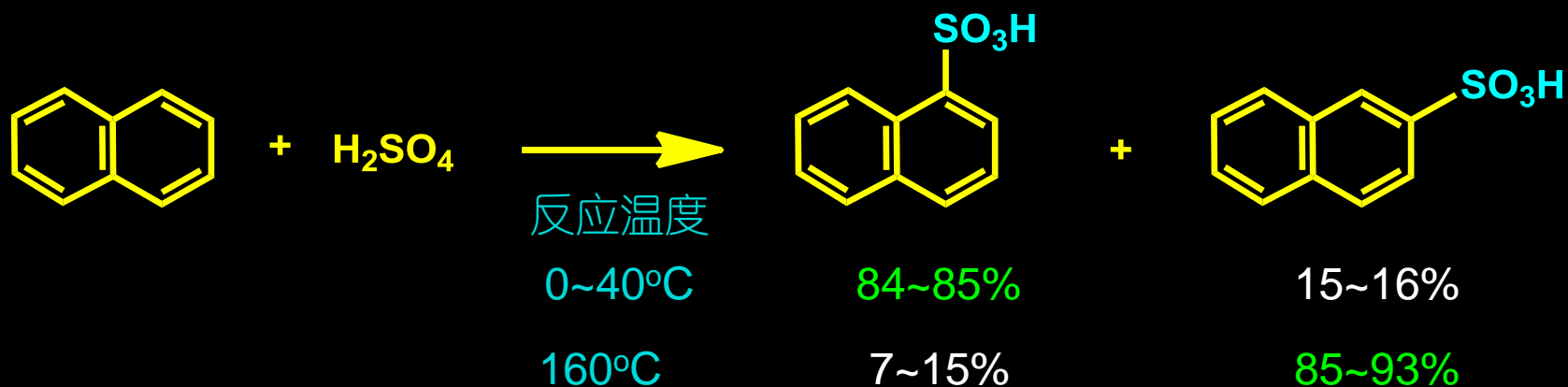


(3) 萘环上的各类亲电取代反应

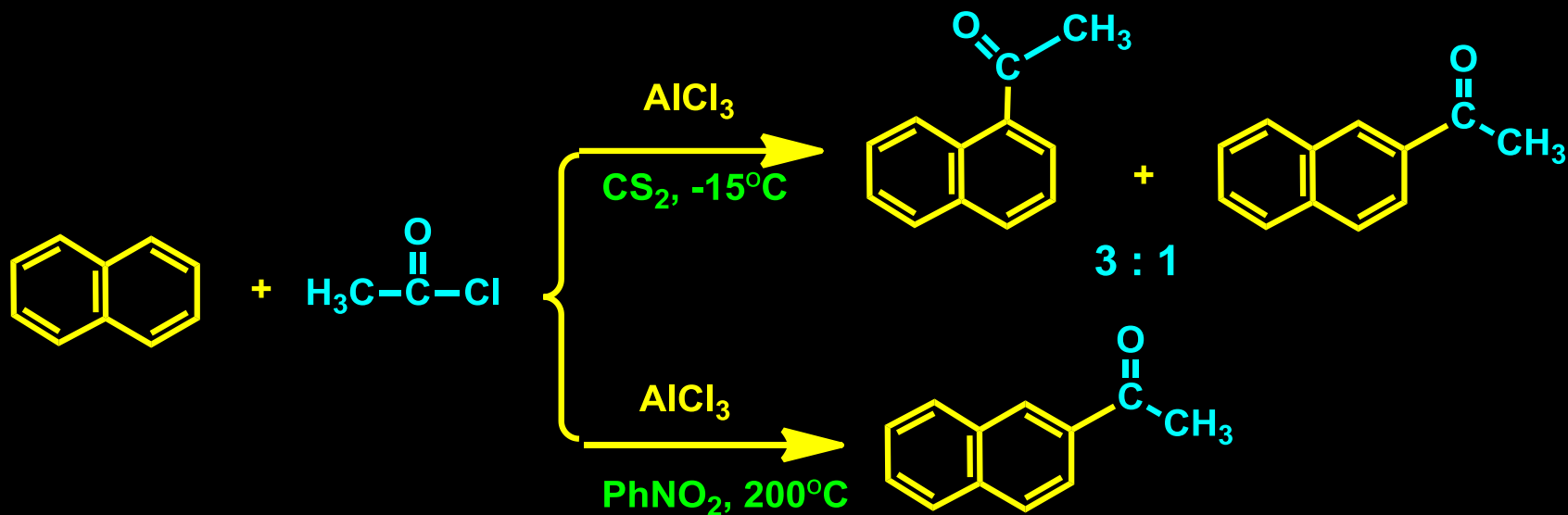
1) 卤代反应和硝化反应 (α -取代)



2) 磺化反应 (取向受反应温度影响)



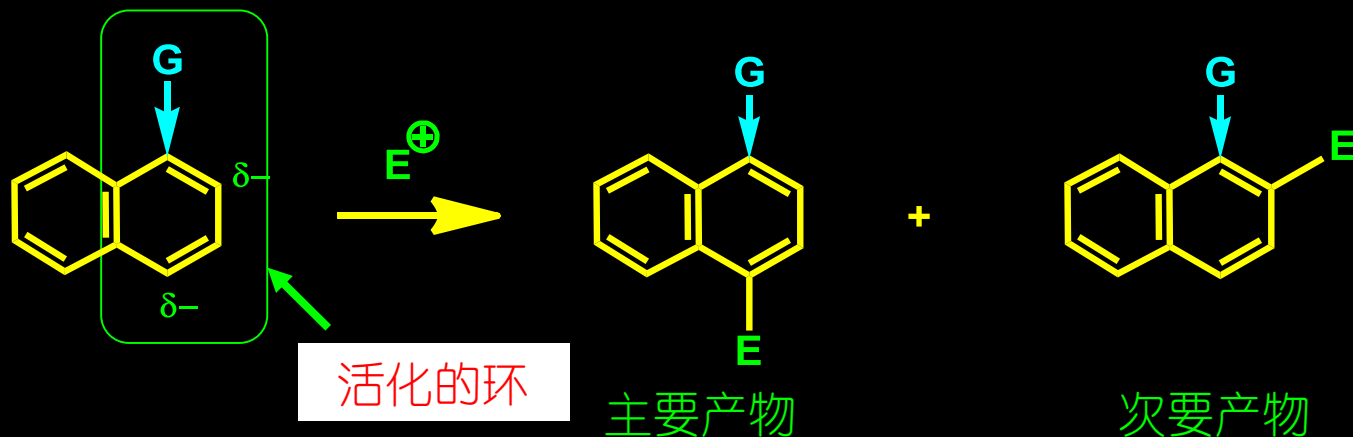
3) Friedel-Crafts 酰基化反应 (取向受试剂影响)



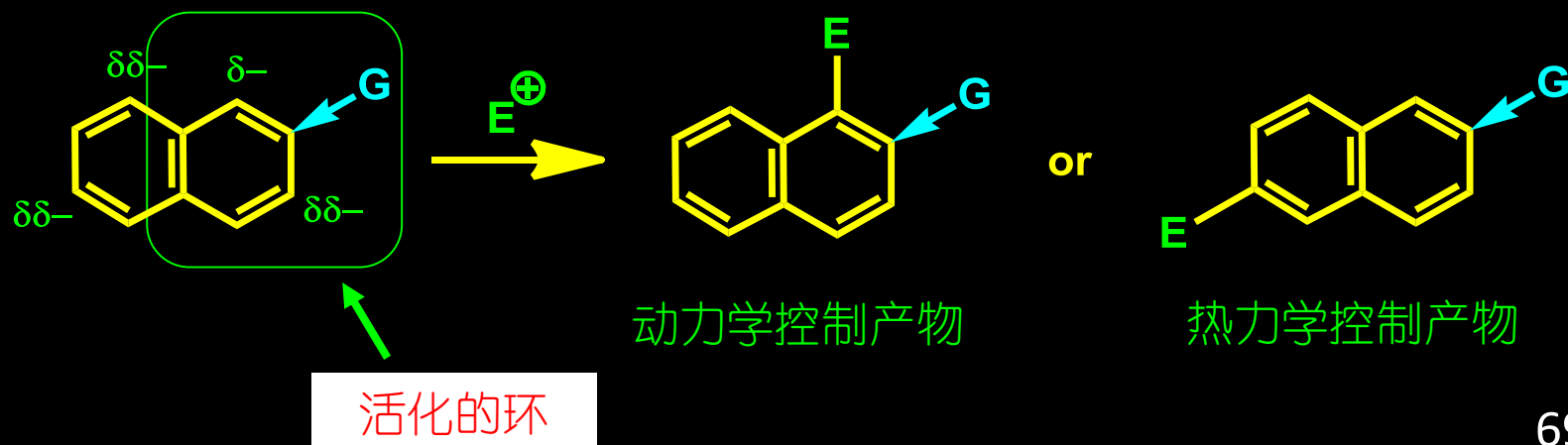
- 萘的 Friedel-Crafts 烷基化用处不大---易生成多取代副产物

4) 取代基对反应取向的影响

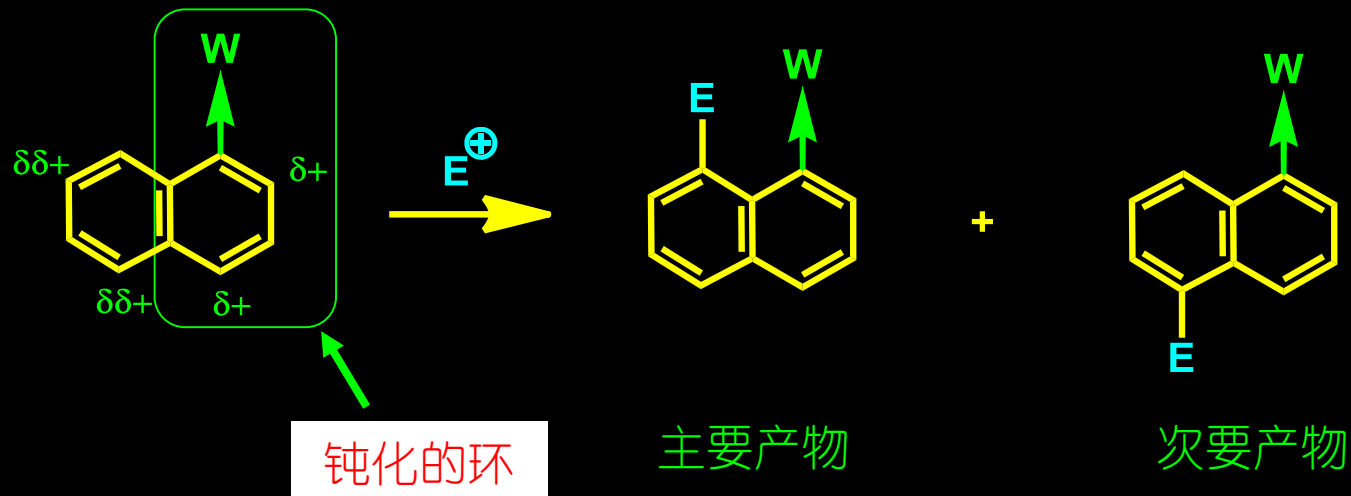
① α 位有给电子基



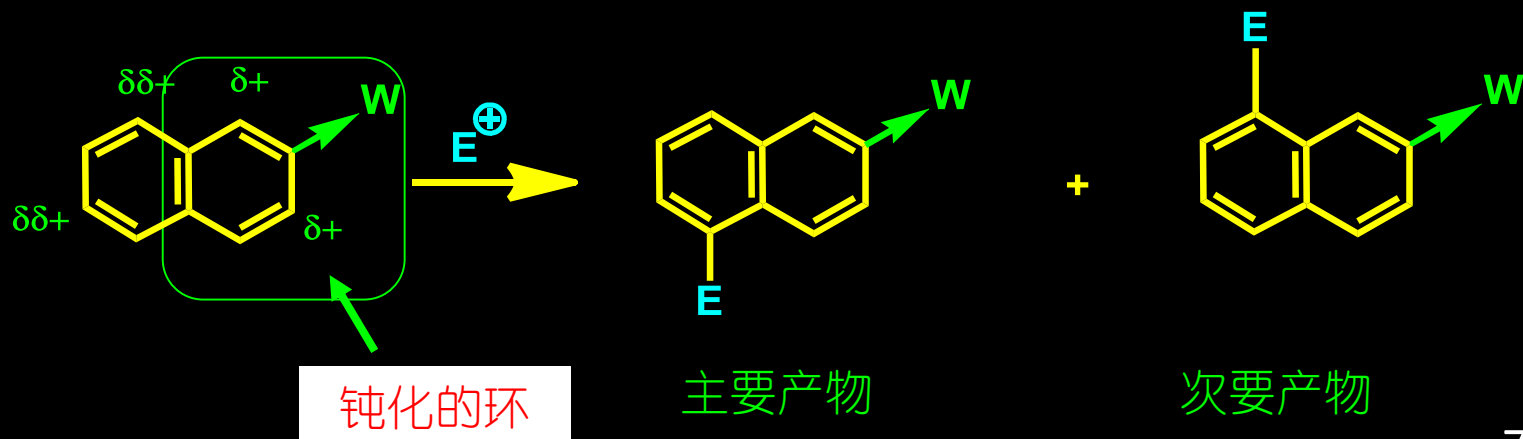
② β 位有给电子基



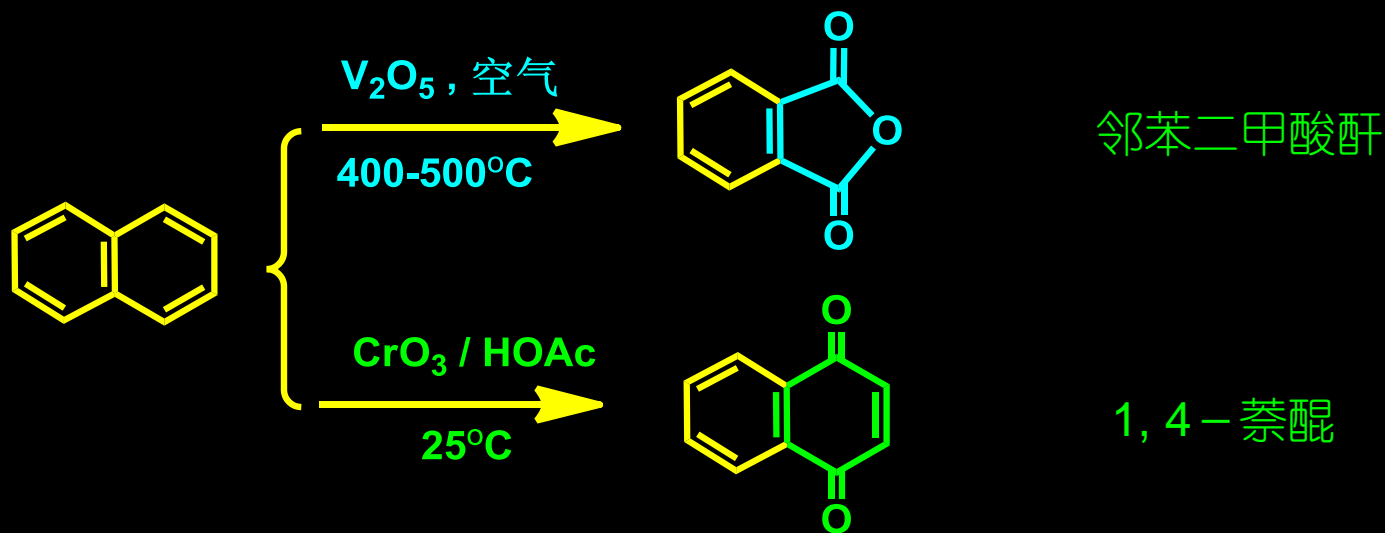
③ α 位有吸电子基



④ β 位有吸电子基

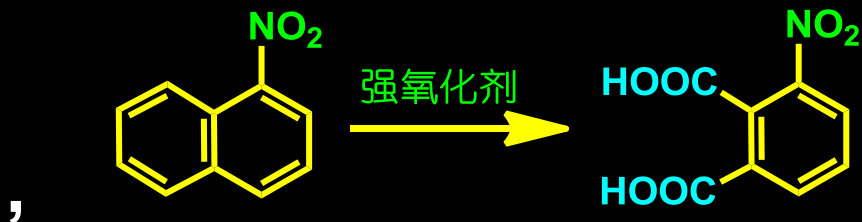


5) 萘环的氧化

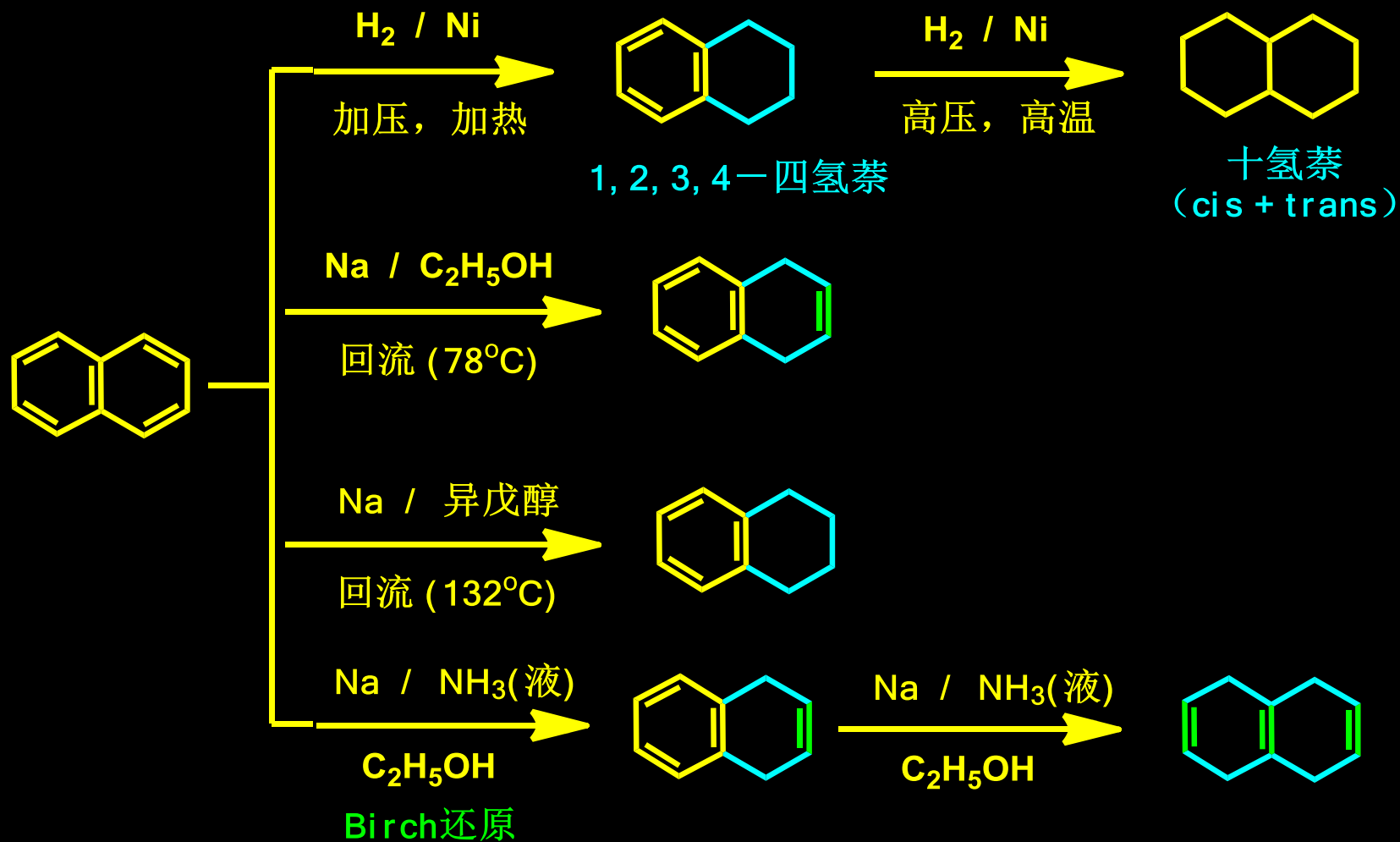


- 存在其它基团时的氧化选择性

氧化负电荷密度较大的环



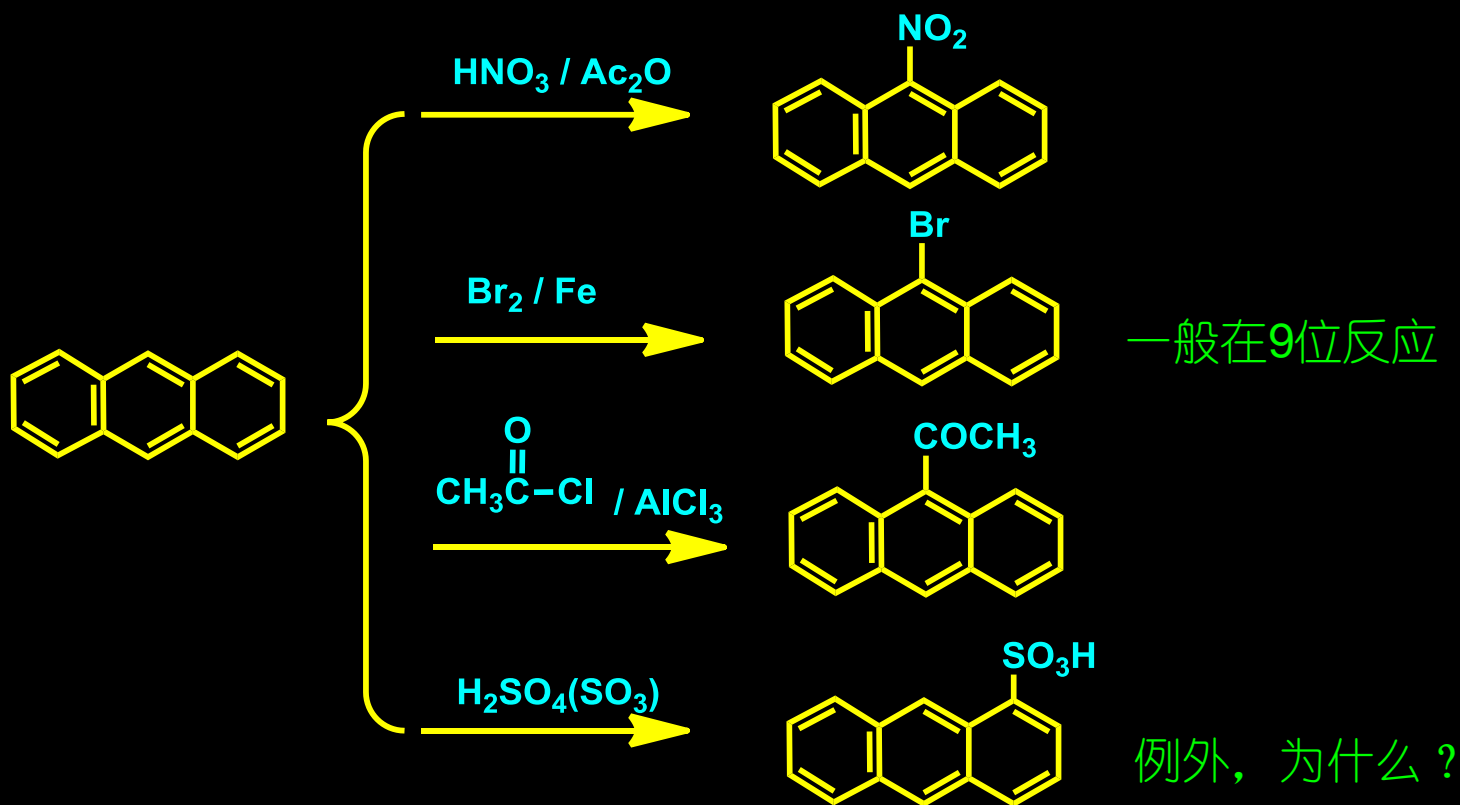
6) 萘环的还原



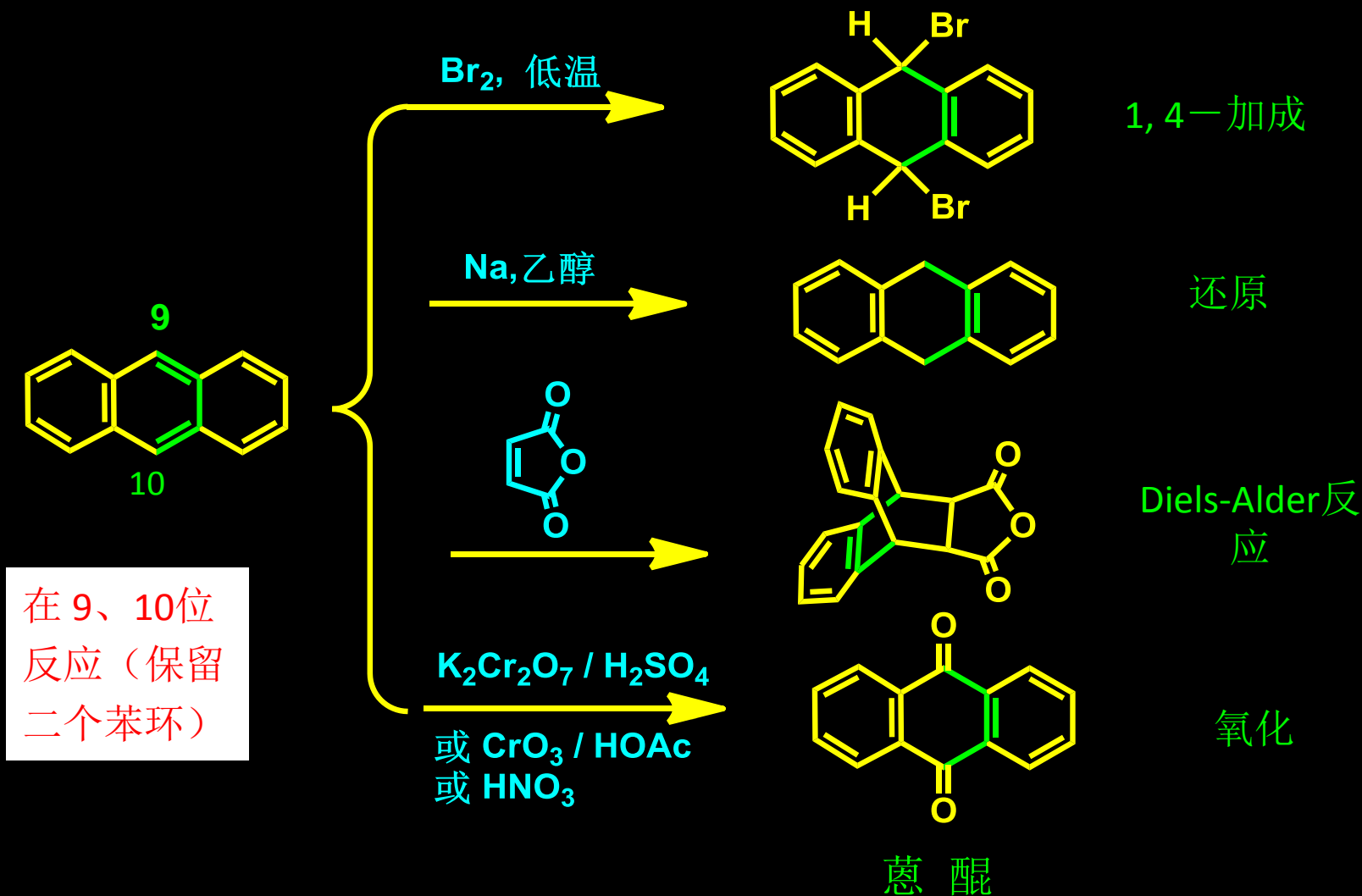
4. 稠环芳烃 II —— 蒽和菲

1) 蒽的化学反应

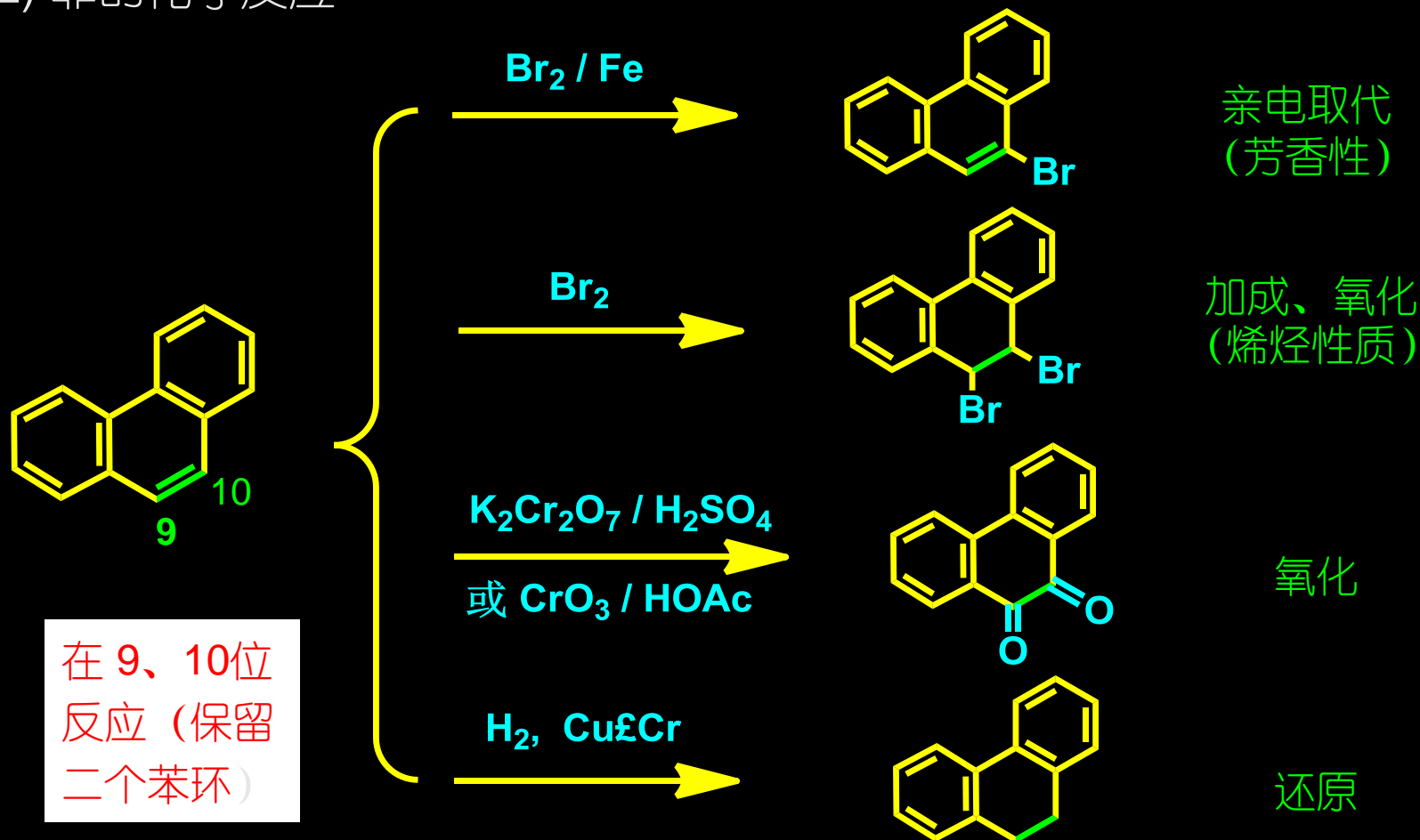
- 亲电取代（芳香性）



- 加成和氧化（共轭双烯性质）



2) 菲的化学反应



七、非苯芳烃及性质简介

1. Hückel Rule ($4n+2$ rule)

含有 $4n+2$ ($n=0,1,2,3,\dots$) 个 π 电子的单环
闭合平面共轭多烯烃具有芳香性。

□ 单环平面共轭多烯

□ π 电子闭合

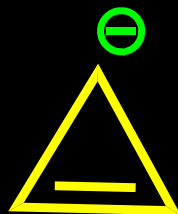
□ $4n + 2$

2. 各环状化合物



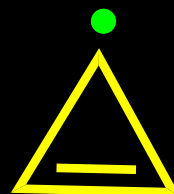
×

π 电子不
闭合



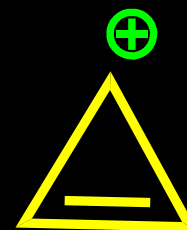
×

π 电子数

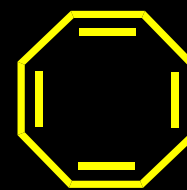
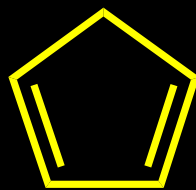


×

π 电子数

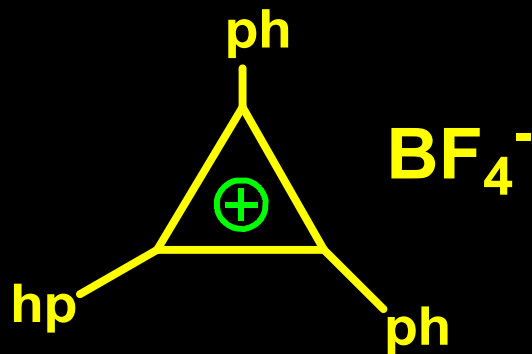


√



3. 几个非苯系芳环

(A) 环丙烯正离子：最小的具有芳香性的环系



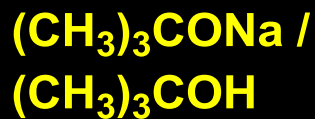
已被合成出

(B) 环戊二烯负离子

结构：



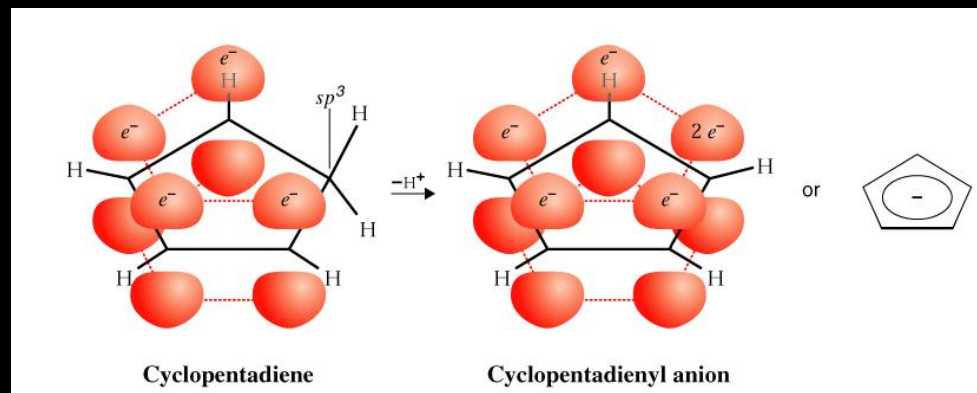
制备：



二茂铁

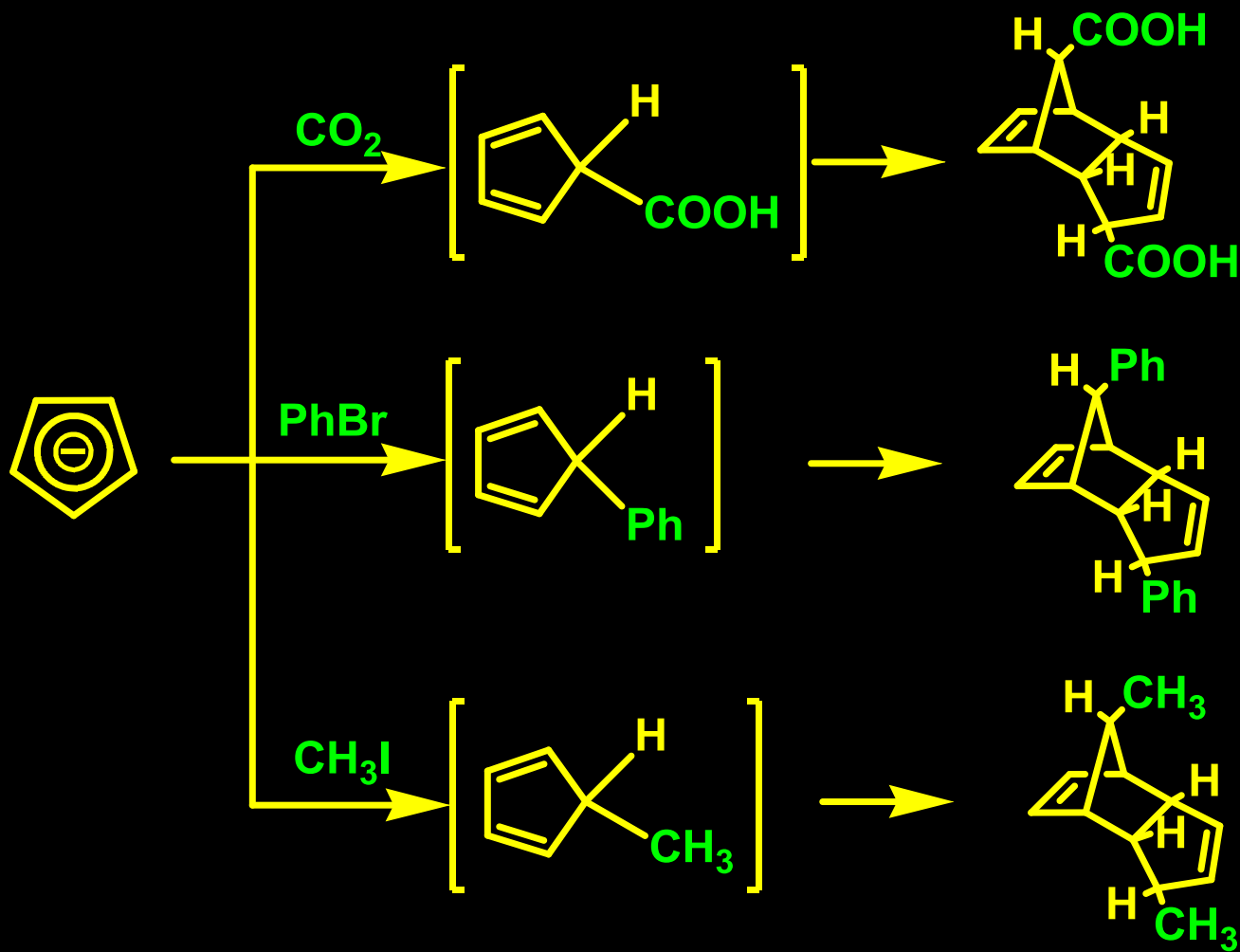


Fe

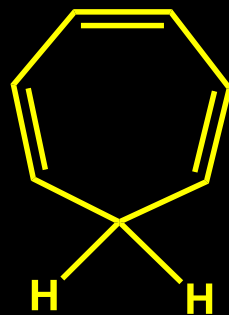


“夹心面包式”结构

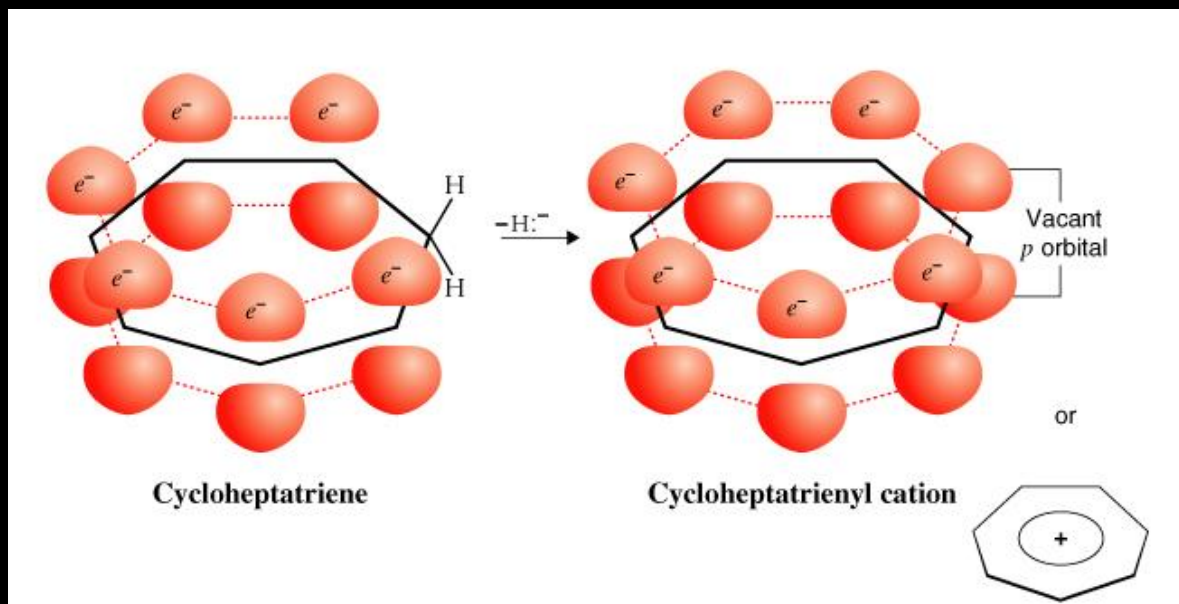
与亲电试剂反应，生成物易二聚



(C) 环庚三烯负离子

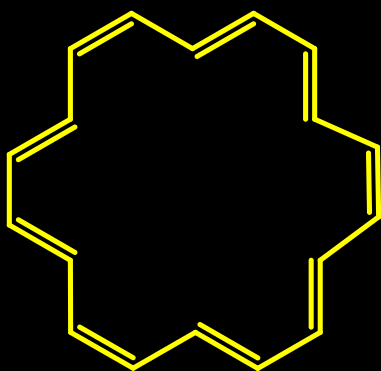


pKa = 36

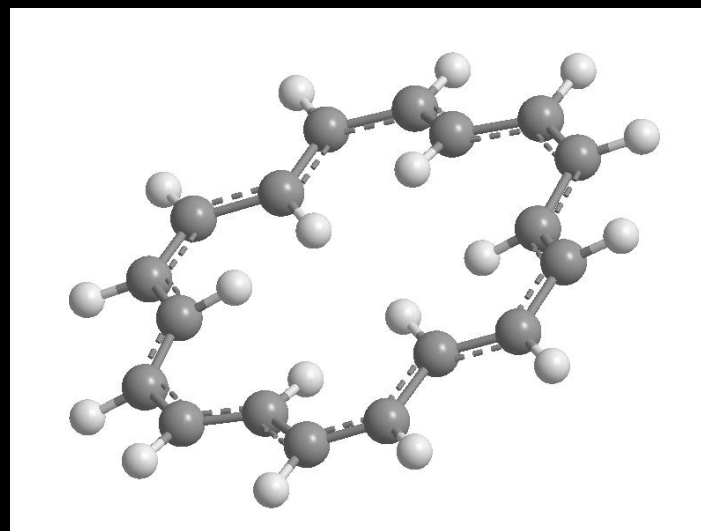
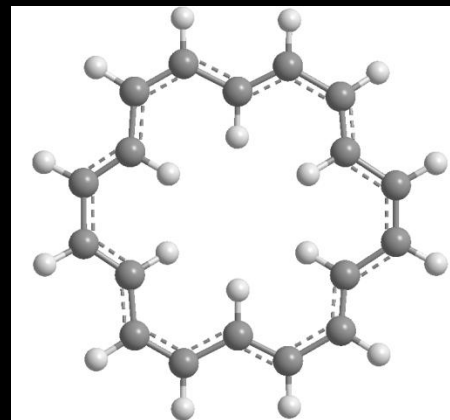
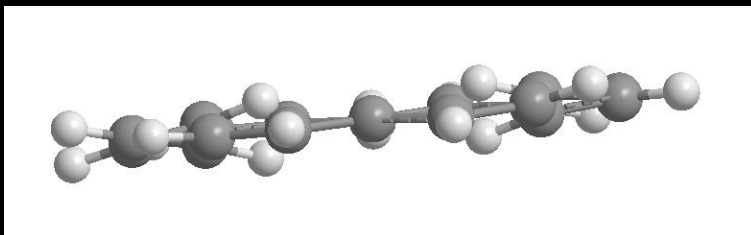


(D) 次多甲基（轮烯，Annulene）

通式为(CH)_n的单、双键相间隔的环状化合物被称为[n]轮烯。



[18] 轮烯



本章要求:

- 掌握芳香族化合物的芳香性概念， 会用Hückel规则判断化合物芳香性
- 掌握苯环的亲电取代反应
- 掌握苯环上取代基的分类（致活基和致钝基， 邻对位定位基和间位定位基）
- 初步了解并掌握各类亲电取代反应在合成中的应用
- 掌握常见苯环的氧化和还原反应
- 了解萘环上的亲电取代反应