

有机化学

Organic Chemistry

第五章 芳烃 芳香性

主讲人：姜 兵

E-mail: jbin@mail.ustc.edu.cn

班 级：应用化学181班

芳香性和芳香化合物

第一阶段

- 从香树脂和精油中取得的具有芳香气味的物质称为芳香化合物

第二阶段

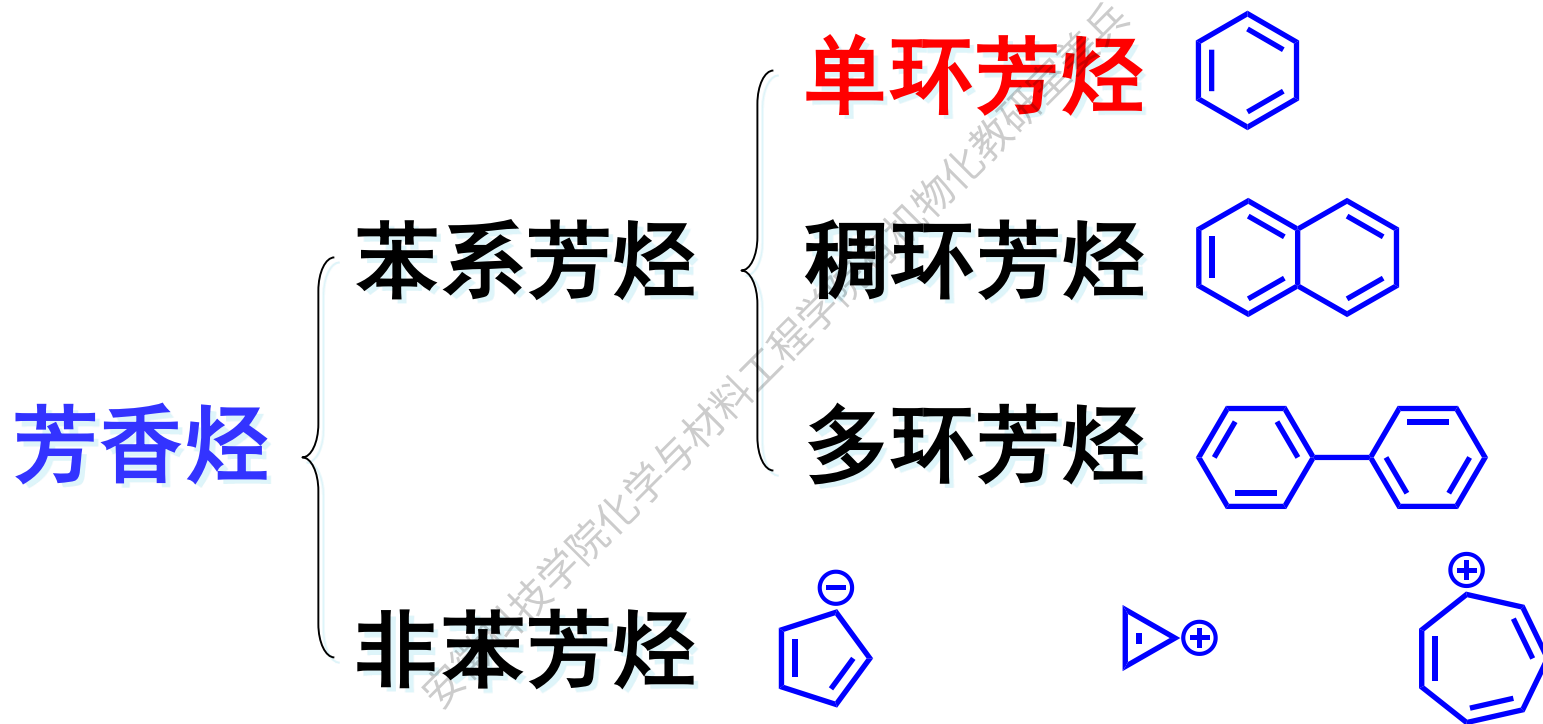
- 将苯和含有苯环的化合物称为芳香化合物

第三阶段

- 将具有芳香特性的化合物称为芳香化合物

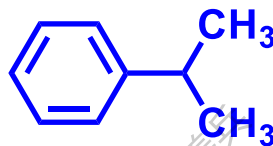
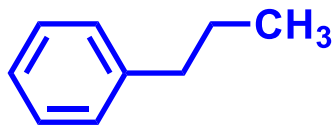
- ☆ C/H的比例高。
- ☆ 具有平面和接近平面的环状结构。
- ☆ 键长接近平均化。
- ☆ 化学性质稳定，易发生亲电取代而不易发生加成。

芳香烃的分类



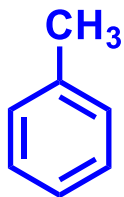
第一节 芳烃的构造异构和命名

➤ 侧链构造异构

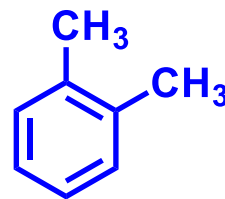
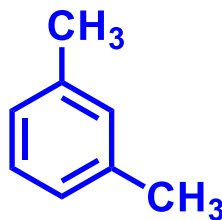
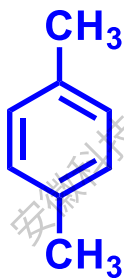


➤ 取代基位置异构

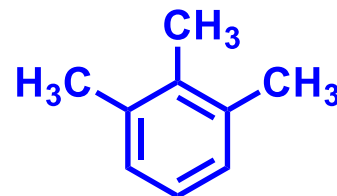
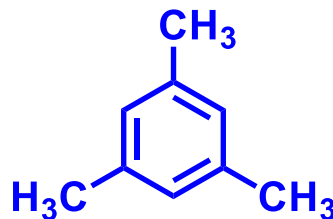
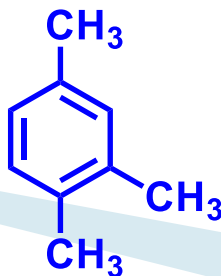
一元取代物



二元取代物



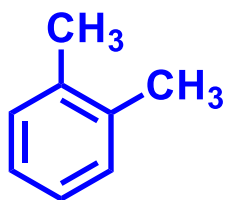
三元取代物



单环芳烃的命名

母体：含简单烃基的单环芳烃以**苯环**为母体，烷基为取代基，称某烷基苯。

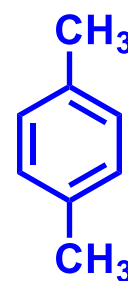
编号：以小数字标**英文首字母靠前**的基团，取代基**位次组最小**。可用邻（*o*）、间（*m*）、对（*p*），连、均、偏或阿拉伯数字表示。



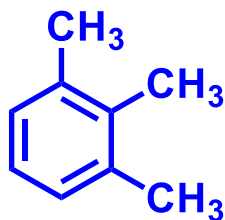
1,2-二甲苯
邻二甲苯



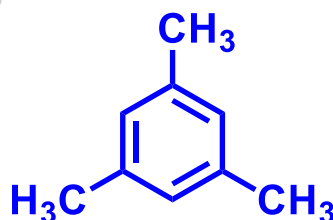
1,3-二甲苯
间二甲苯



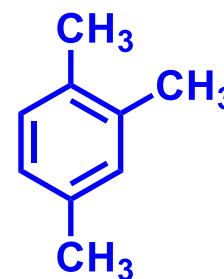
1,4-二甲苯
对二甲苯



1,2,3-二甲苯
连三甲苯



1,3,5-三甲苯
均三甲苯

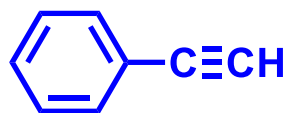


1,2,4-三甲苯
偏三甲苯

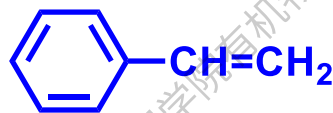
单环芳烃的命名

侧链为非环结构： 不管侧链为饱和还是不饱和烃基，或者烃链上连有多个苯环，以**苯环**为母体。

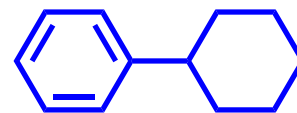
侧链为环状结构： 以**环碳原子数多者**为母体，环碳原子数相同则以**苯环**为母体。



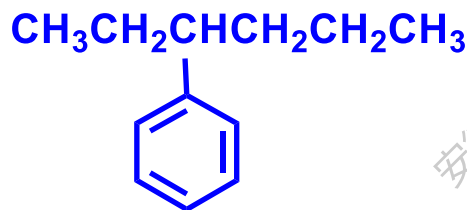
乙炔基苯（苯乙炔）



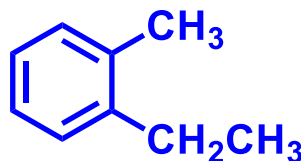
乙烯基苯（苯乙烯）



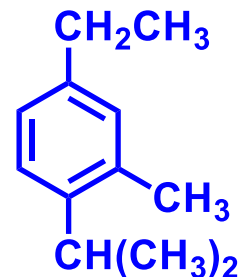
环己基苯



(1-乙基丁基) 苯



1-乙基-2-甲基苯

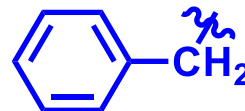


4-乙基-1-异丙基-2-甲基苯

芳基： 芳烃分子去掉一个或几个H原子后剩余的基团(Ar-).

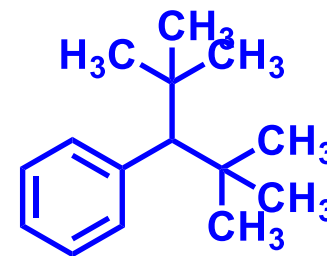
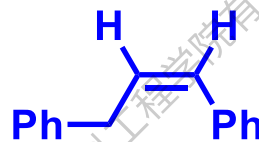
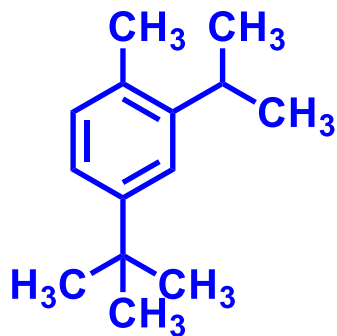


苯基(-Ph)



苄基(-Bn)

命名

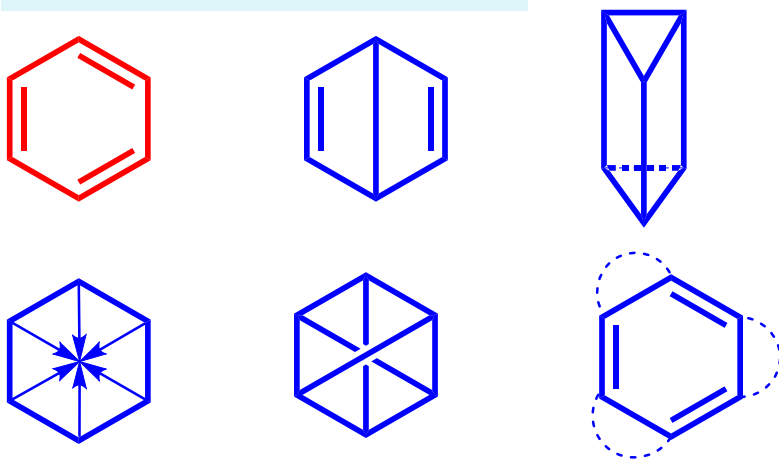


正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

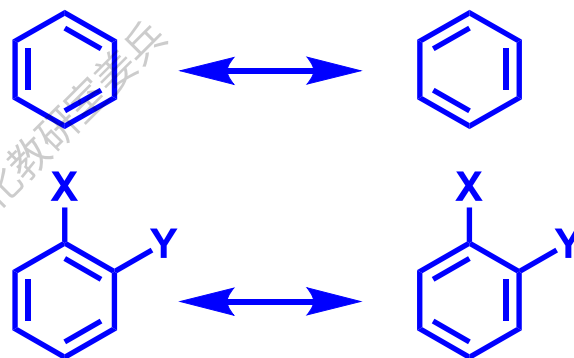
作答

第二节 苯的结构

历史上苯的表达方式

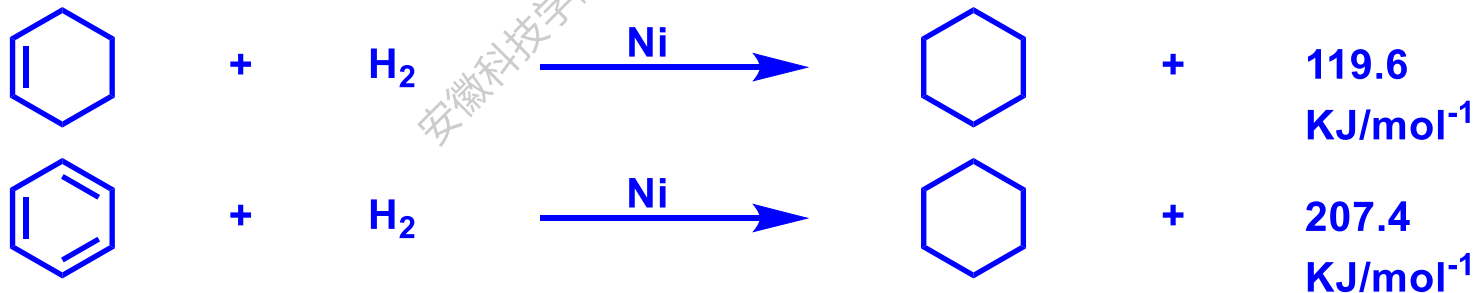


1865年, Kekulé提出苯环结构: 单、双键交替的六元环结构。



存在的问题: 邻位二取代问题和不能解释苯的稳定性

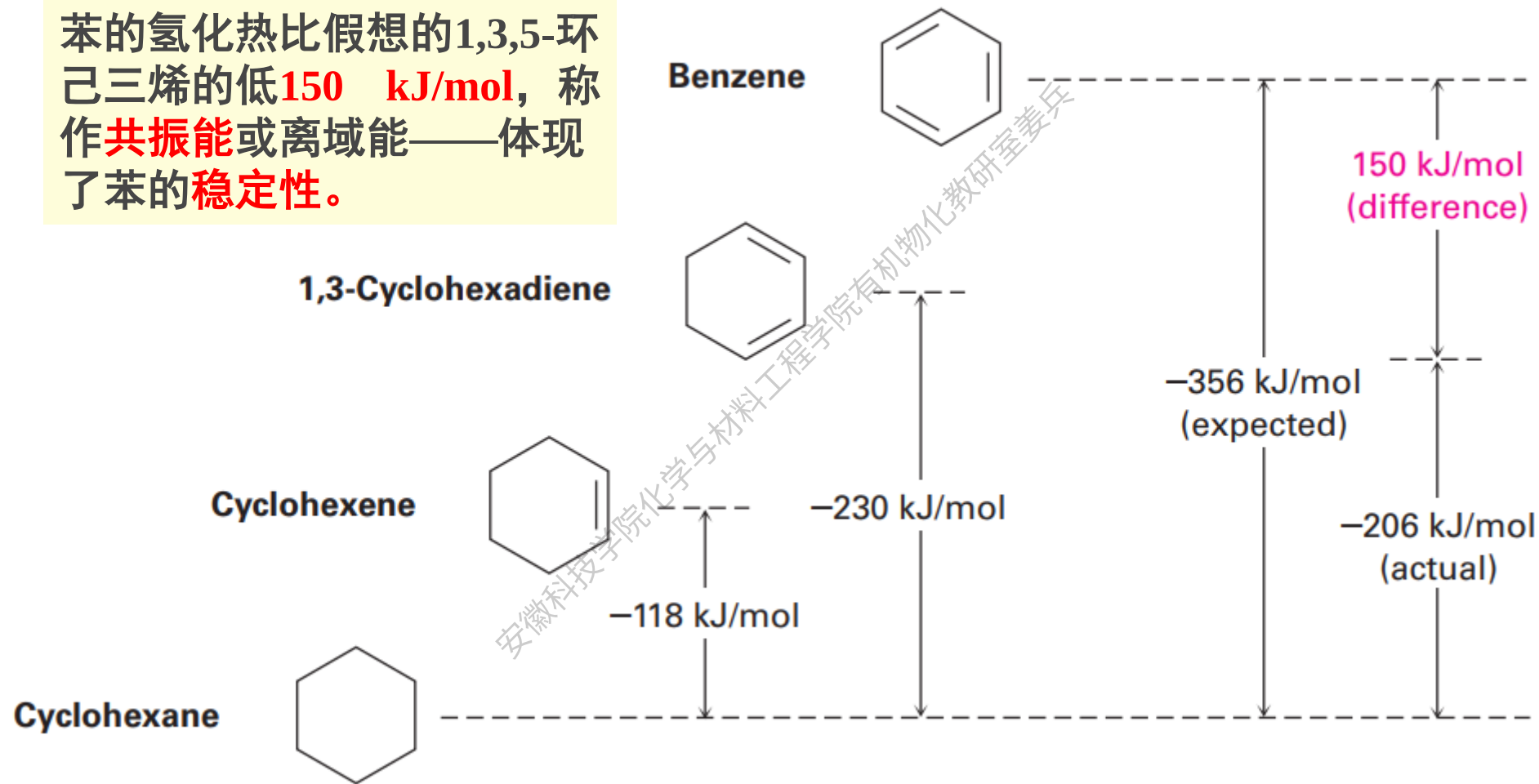
苯环有三个C=C, 但不易加成, 环异常稳定。



现代物理实验方法测定表明: 苯为平面六边形, 6个C-C键等长, 键角均为 120° 。

请解释下面现象

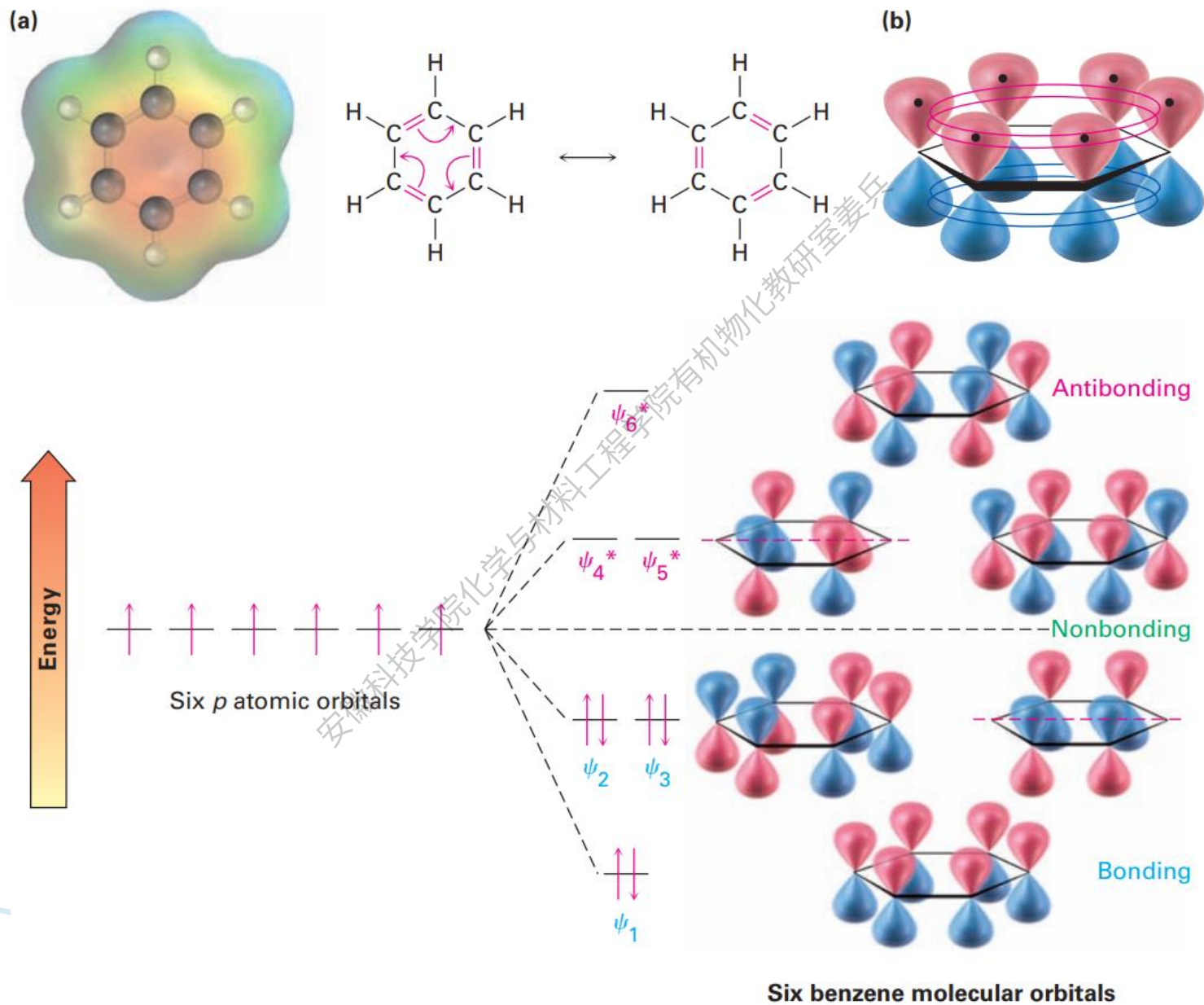
苯的氢化热比假想的1,3,5-环己三烯的低**150 kJ/mol**，称作**共振能**或**离域能**——体现了苯的**稳定性**。



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

苯的结构：分子轨道理论



第三节 单环芳烃的物理性质

➤ 溶解性及相对密度

- 1、苯及其同系物多数为液体，**难溶于水，易溶于有机溶剂**。
- 2、单环芳烃的相对密度**小于1**，一般在**0.8~0.9**，比同碳数的脂肪烃和脂环烃大。
- 3、单环芳烃有特殊的气味，蒸气**有毒**，对呼吸道、中枢神经和造血器官产生损害。苯毒性大于甲苯。

➤ 沸点

- 1、苯的同系物中每增加一个**-CH₂-**单位，沸点平均增高约**20-30 °C**。
- 2、含**同碳数**的各种异构体的**沸点很接近**，如邻、间和对二甲苯的沸点分别为144.4 °C，139.1 °C和138.2 °C；

单环芳烃的物理性质

➤ 熔点

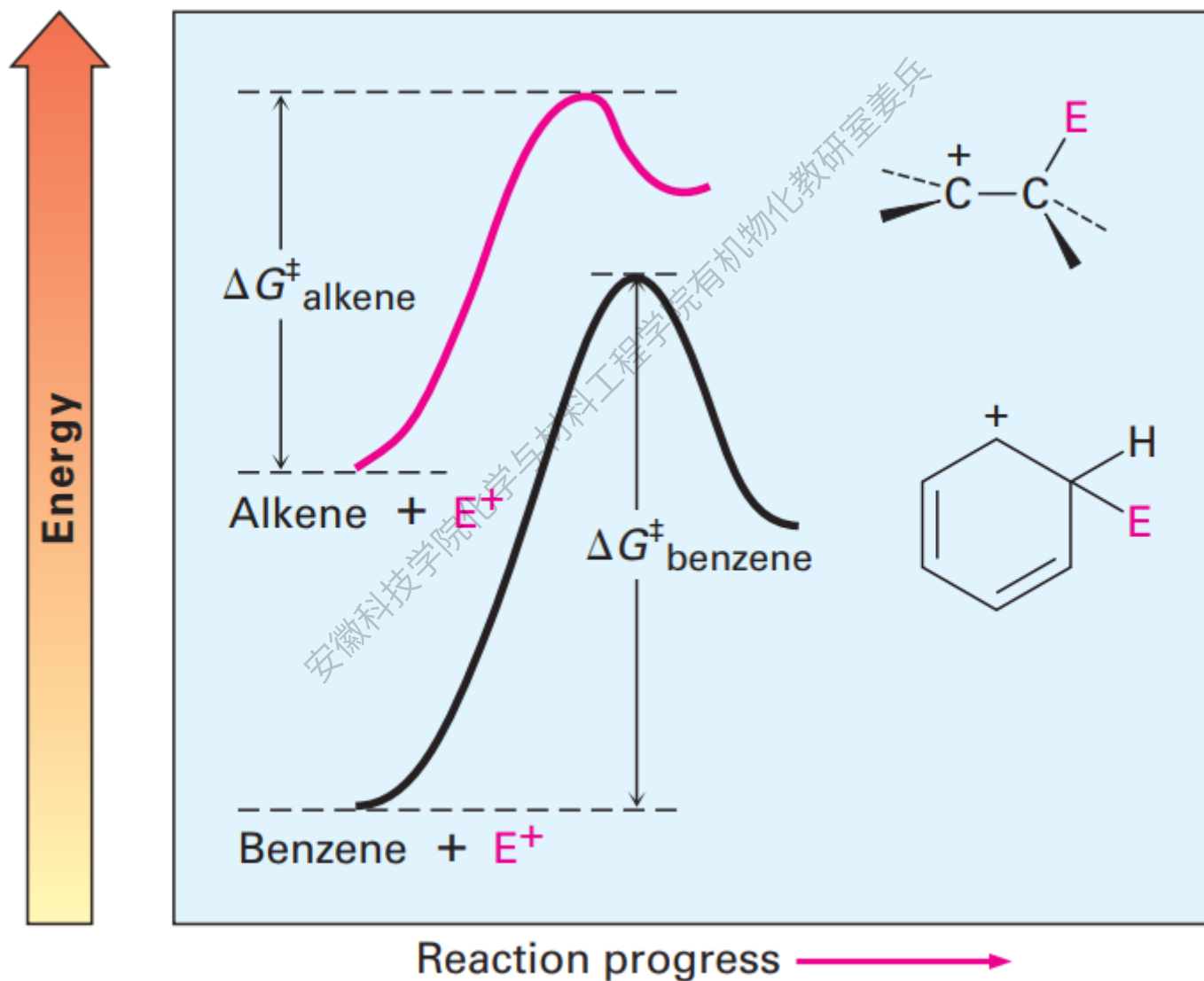
苯的熔点是 $5.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，而烷基苯的熔点大大降低。

在同分异构体中，结构对称的异构体具有较高的熔点。邻、间、对二甲苯的熔点分别为 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-47.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，可用冷冻结晶的方法使对二甲苯分离出来。

安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室

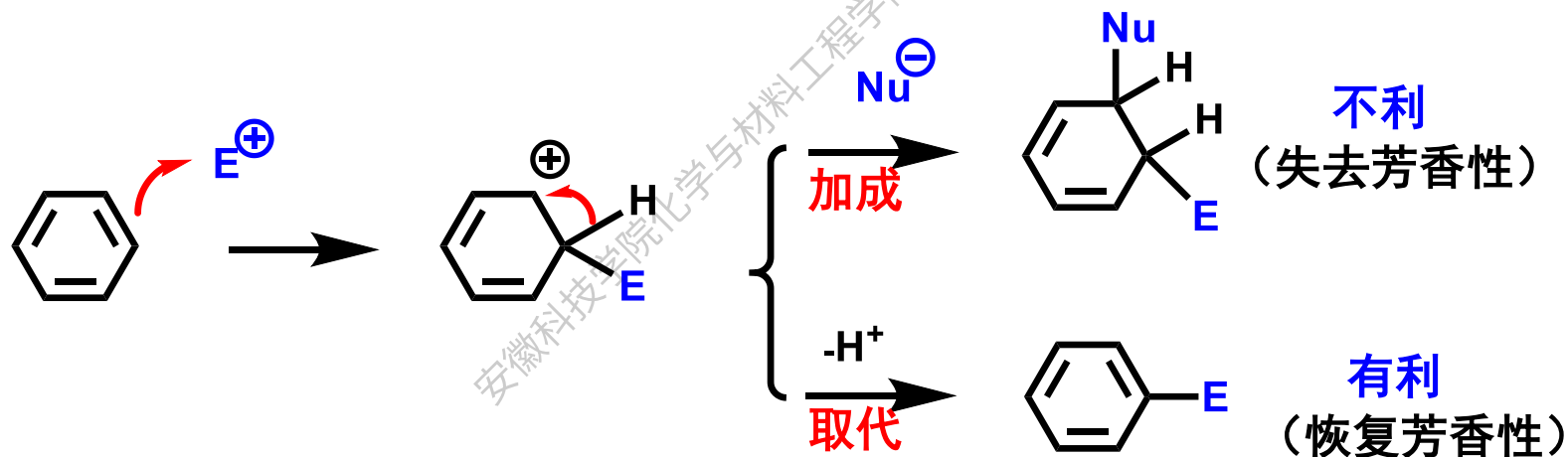
第四节 单环芳烃的化学性质

A comparison of the reactions of an electrophile (E^+) with an alkene and with benzene



单环芳烃的化学性质

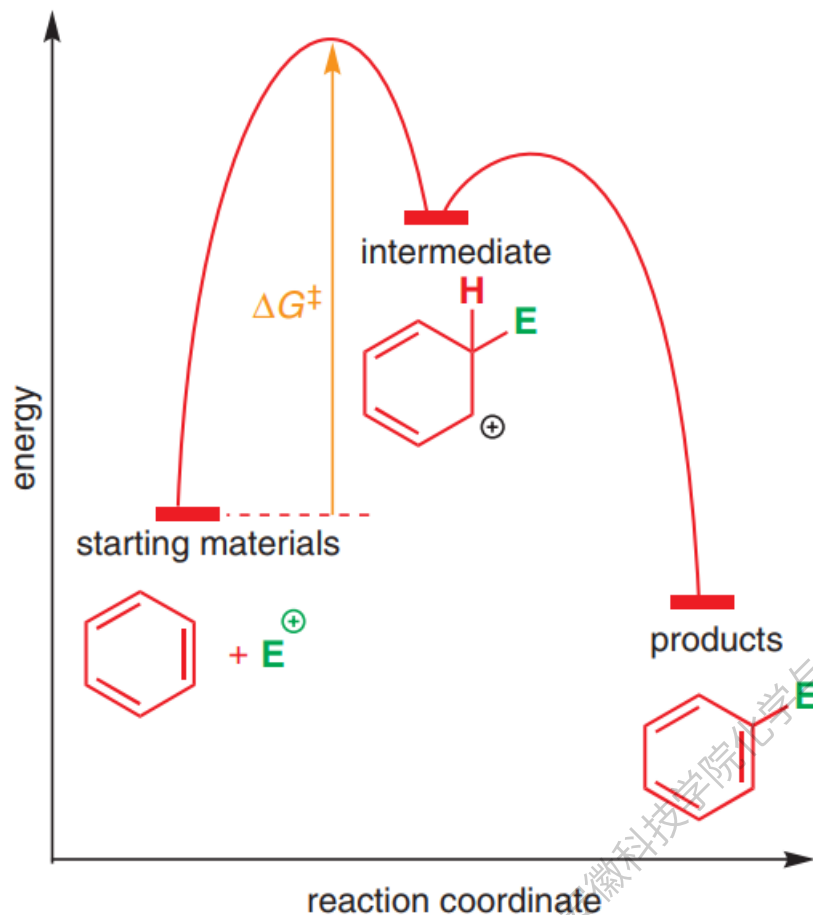
➤ 单环芳烃的化学性质



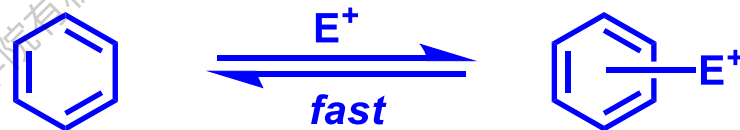
苯环上的亲电取代反应：苯环上电子云密度高，易被亲电试剂进攻，引起C-H键的氢被亲电试剂取代，称为苯环上亲电取代反应。

单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

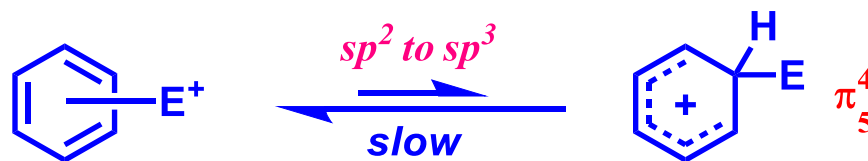
➤ 芳环亲电取代反应历程



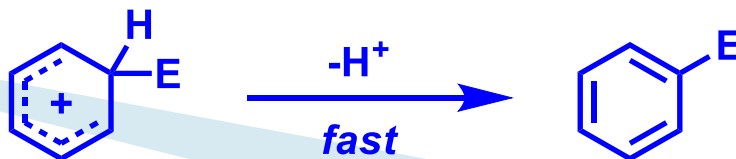
- 1、在催化剂作用下产生**亲电试剂**（路易斯酸） E^+
- 2、亲电试剂 E^+ 进攻苯环,并很快和苯环的 π 电子形成 **π 络合物**;



- 3、 π 络合物中**亲电试剂** E^+ 进一步与苯环的一个碳原子直接连接,形成 **σ 络合物**;



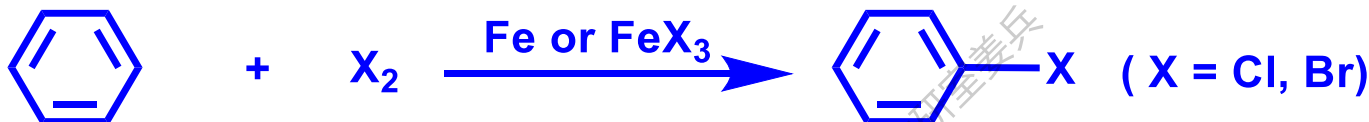
- 4、 σ 络合物非常**不稳定**, 失去质子, 重新恢复稳定的苯环结构。



单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

1、卤代反应

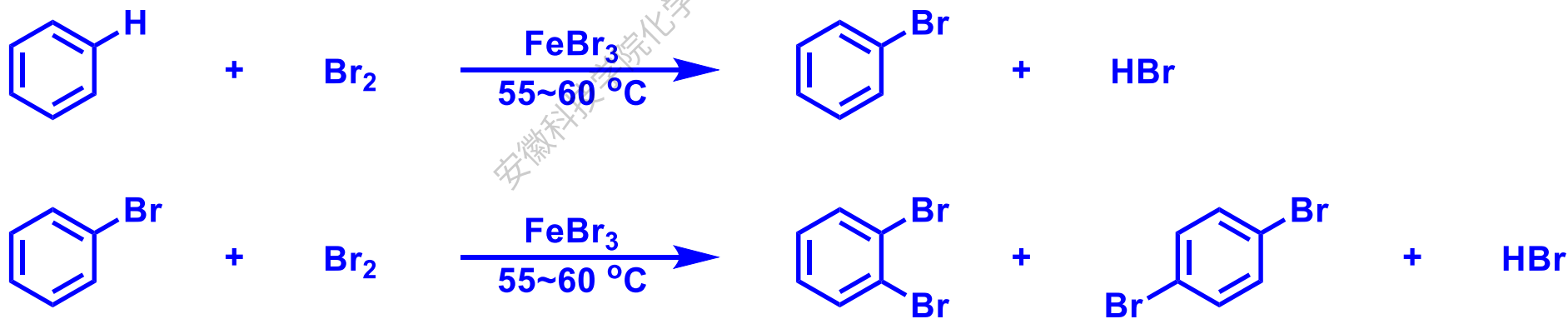
芳烃与卤素作用生成卤代芳烃



★ 催化剂： FeCl_3 、 FeBr_3 、 AlCl_3 等

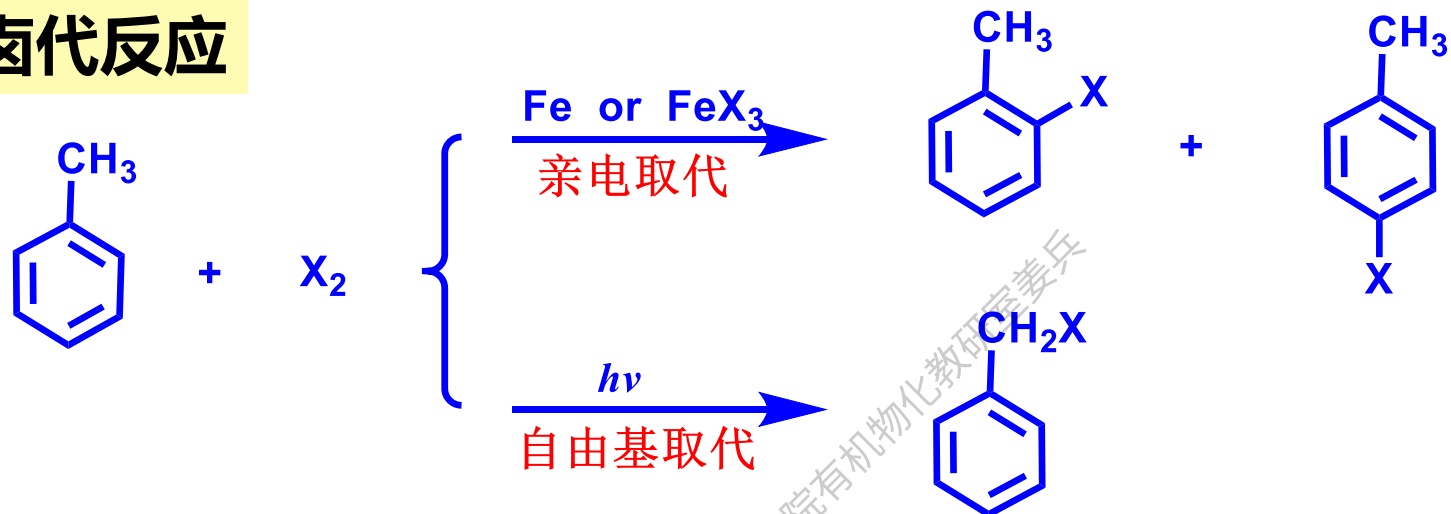
★ 卤素活性： $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ （注意：为纯卤素单质）

★ 芳烃活性：烷基苯 > 苯 > 卤代苯

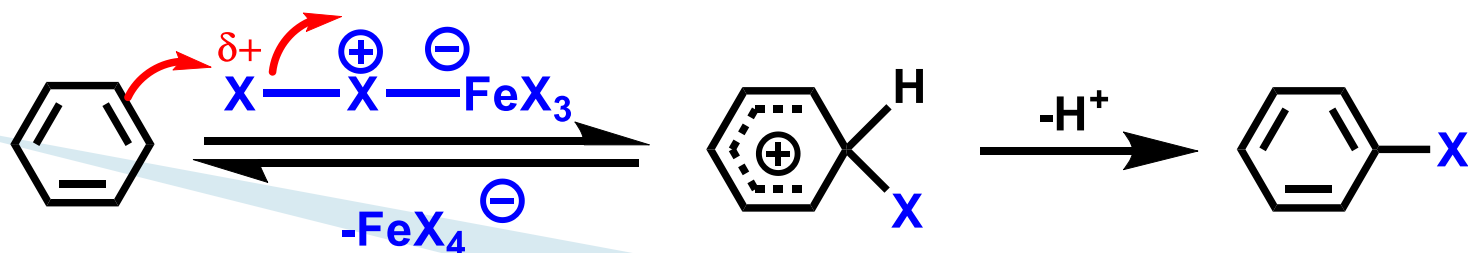
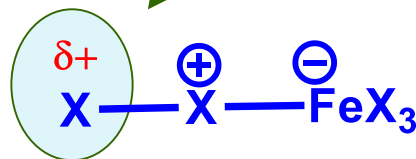


单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

1、卤代反应

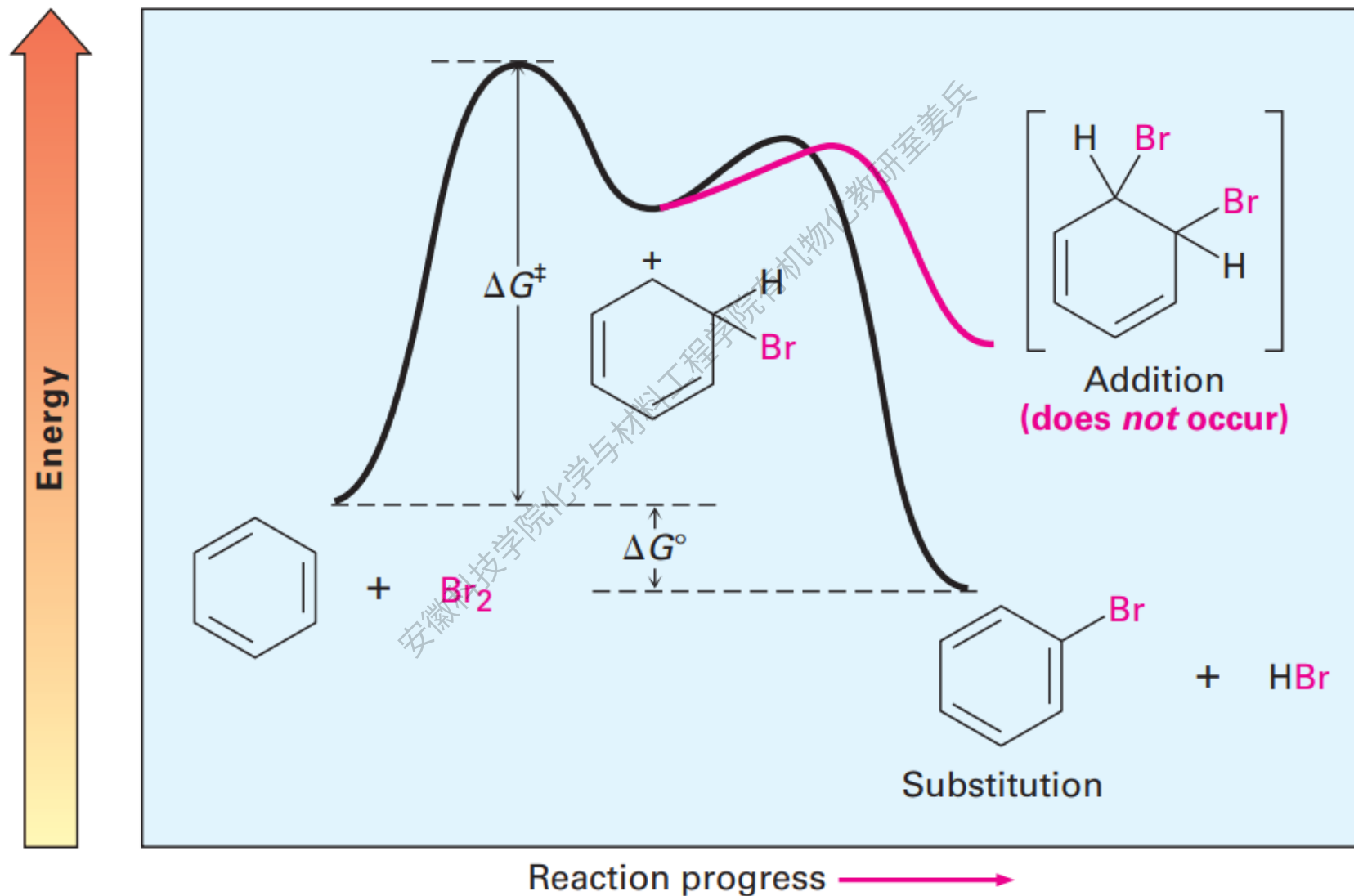


机理 (了解)



单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

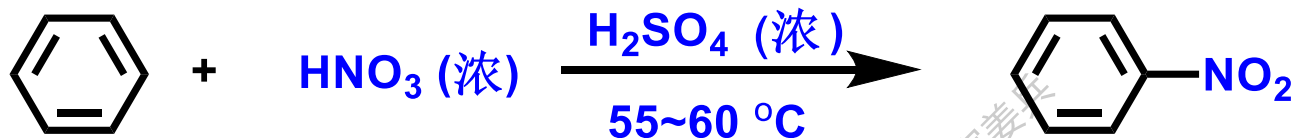
1、卤代反应



单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

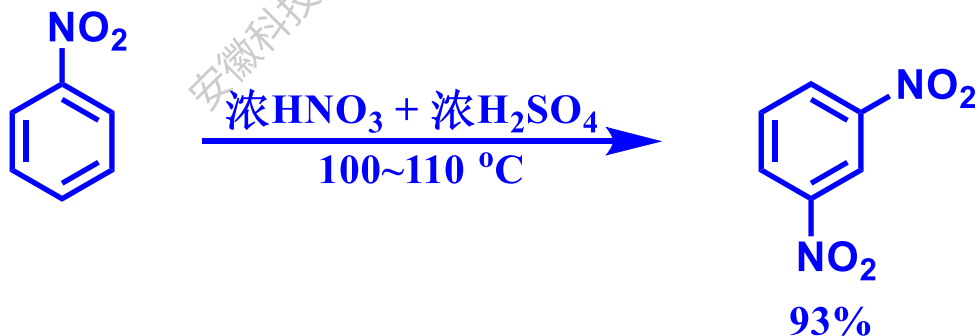
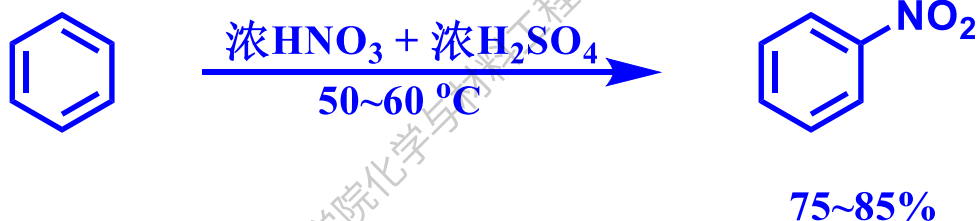
2、硝化反应

无 H_2SO_4 时反应很慢



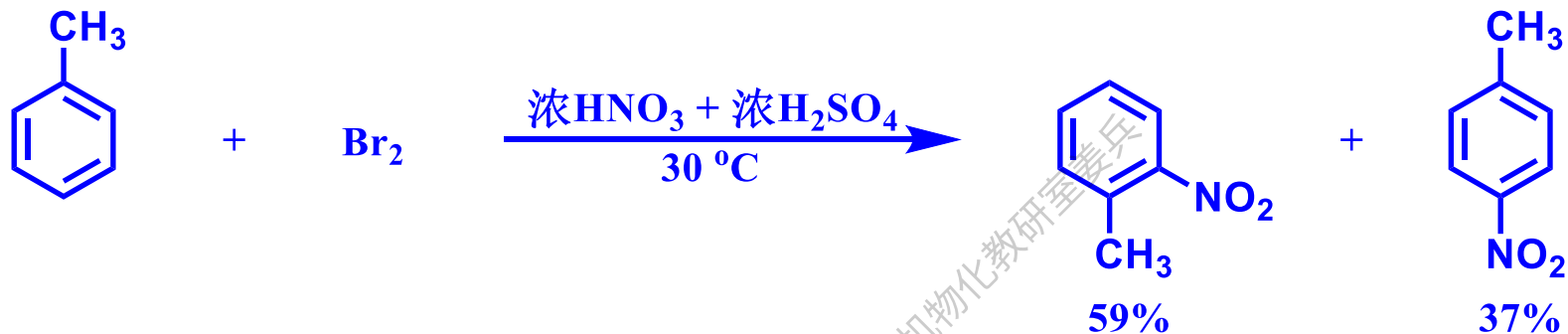
★ 硝化剂：浓 HNO_3 + 浓 H_2SO_4 （简称混酸）

★ 芳烃活性：烷基苯 > 苯 > 卤代苯

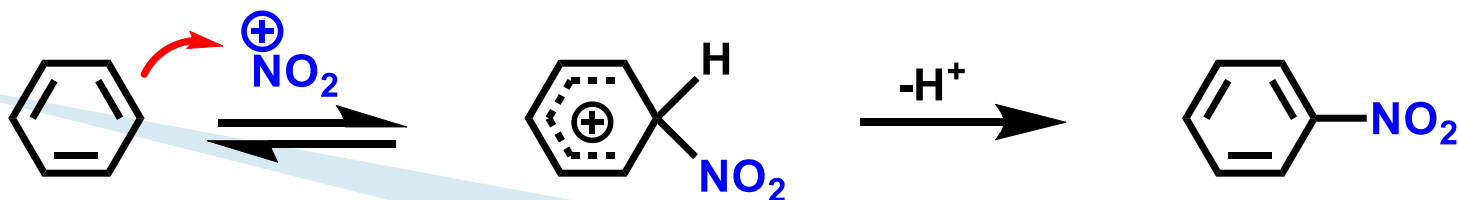
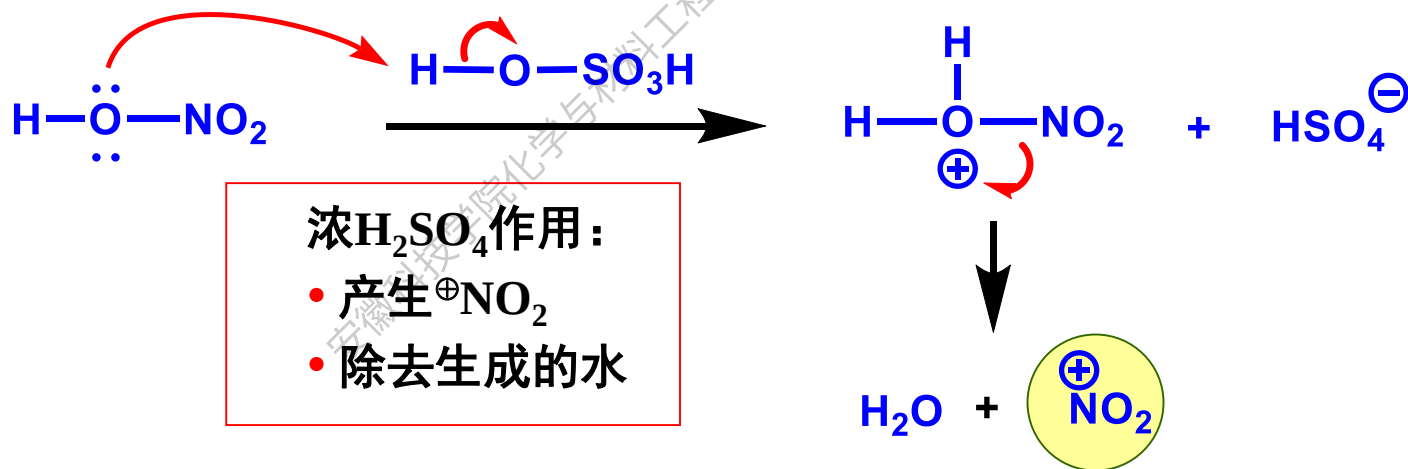


单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

2、硝化反应

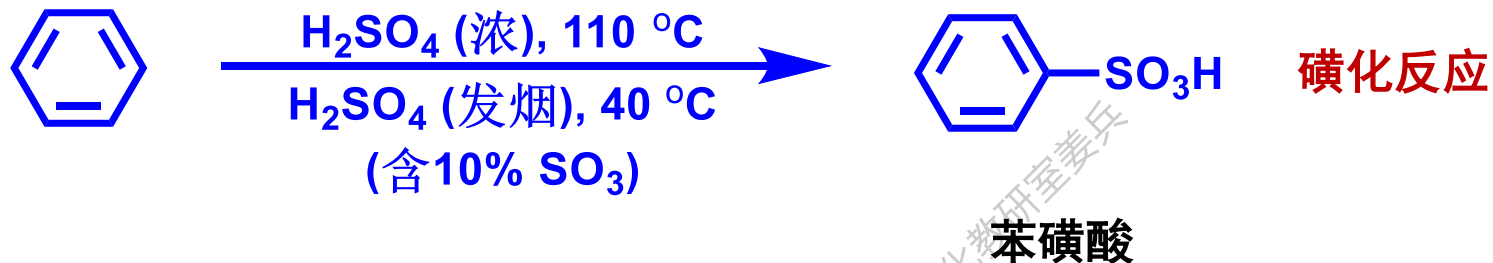


机理（了解）



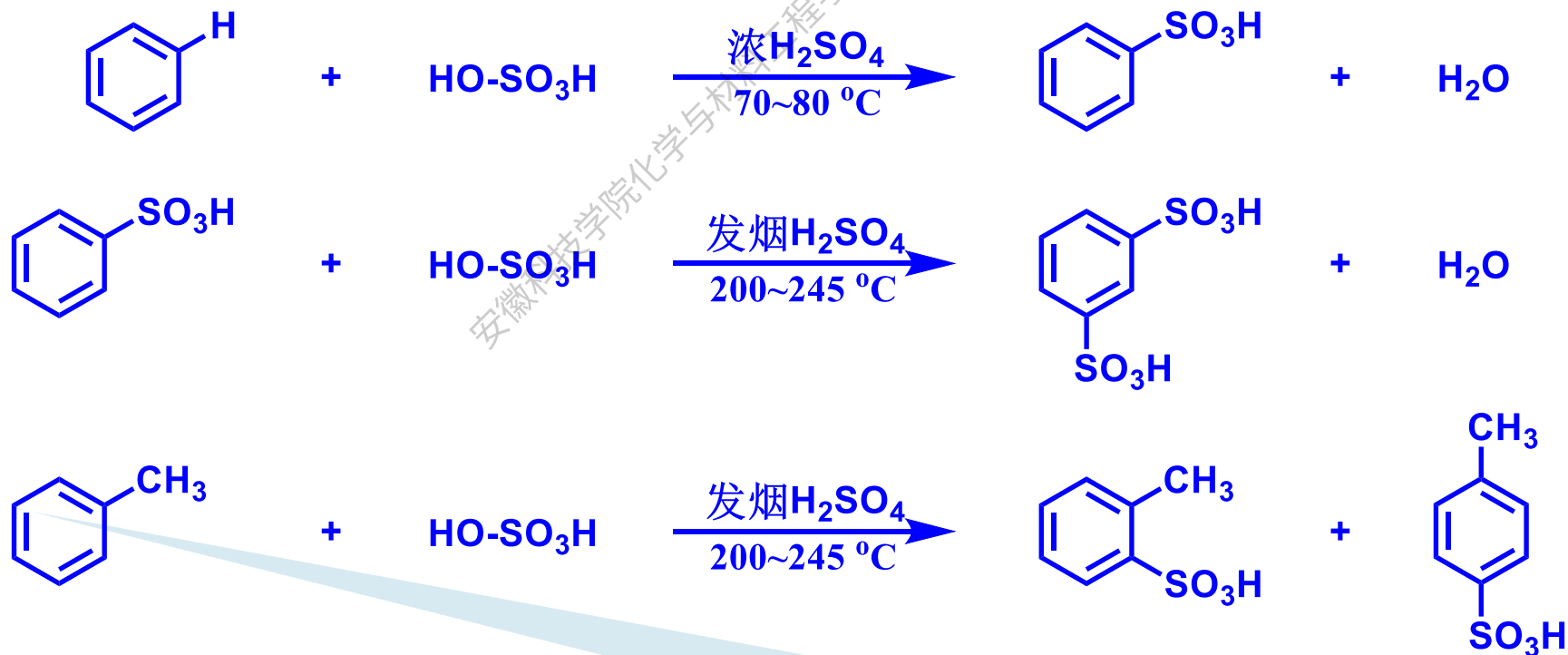
单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

3、磺化反应



★ 磺化剂：浓 H_2SO_4 或发烟 H_2SO_4

★ 底物活性：烷基苯 > 苯 > 苯磺酸



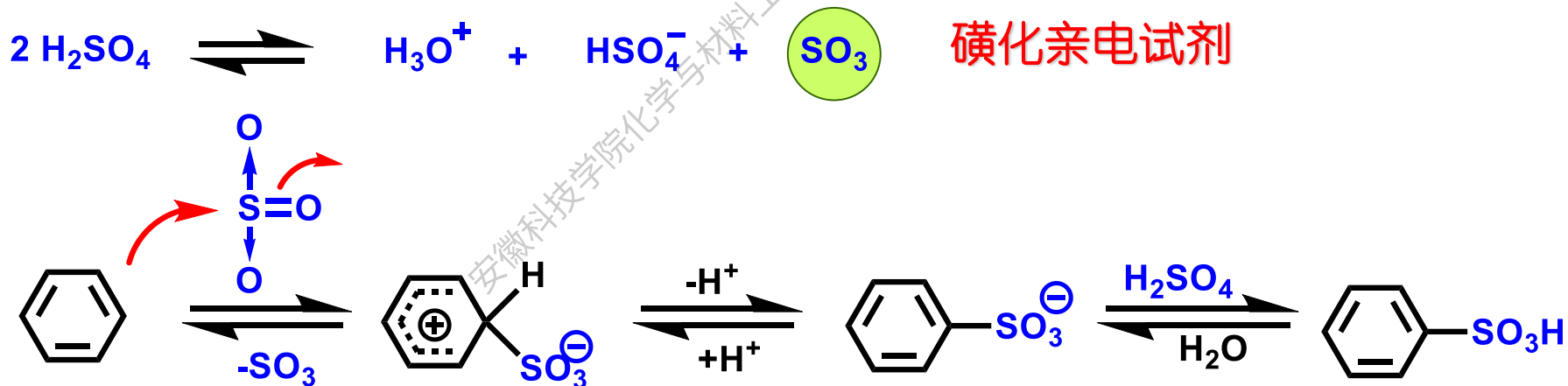
单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

3、磺化反应

注意：磺化反应是可逆的



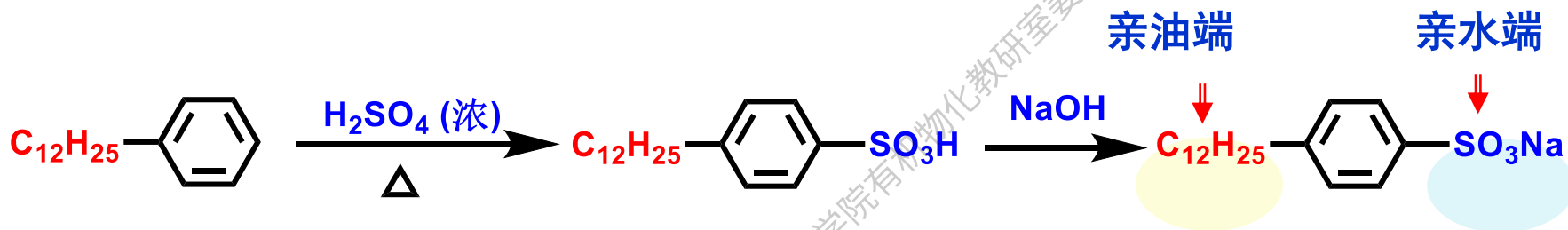
机理（了解）



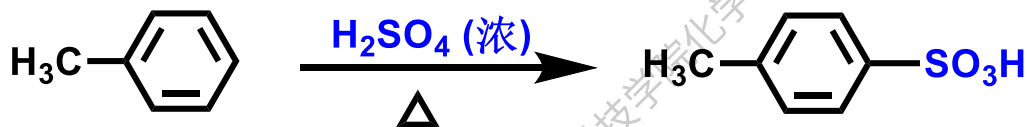
单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

3、磺化反应：磺化反应可逆性在合成上的应用

- 合成苯磺酸衍生物



合成洗涤剂

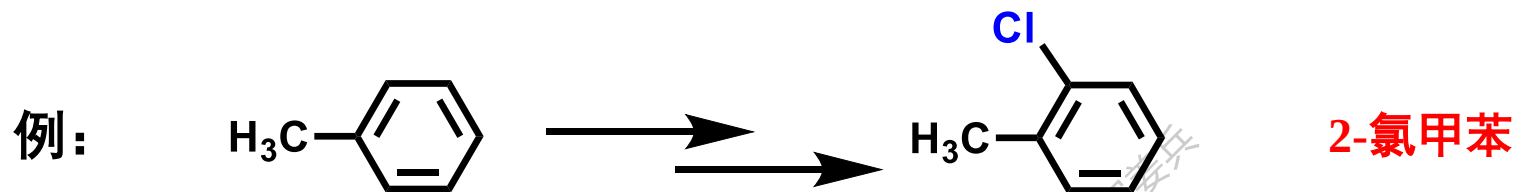


(有机强酸, 固体)

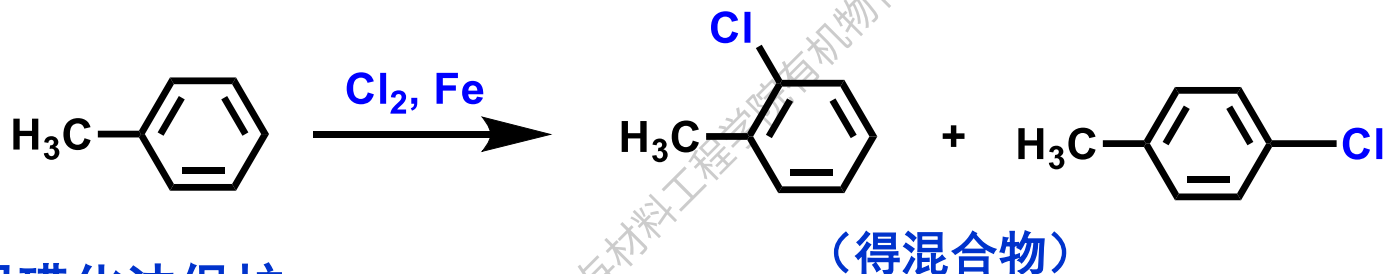
TsOH, 对甲基苯磺酸

单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

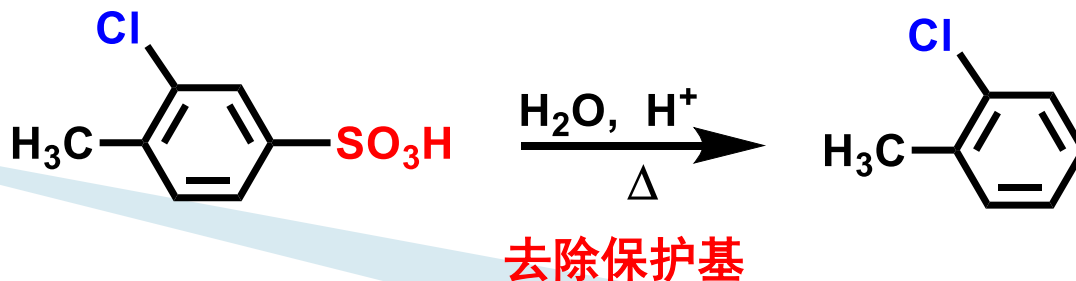
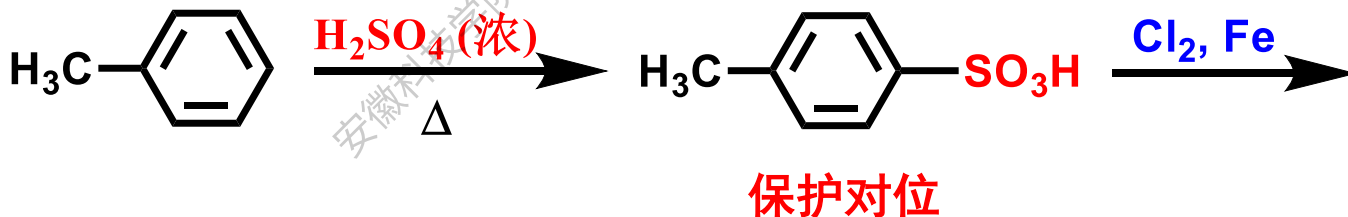
3、磺化反应：磺化反应可逆性在合成上的应用



- 直接氯代



- 用磺化法保护



单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

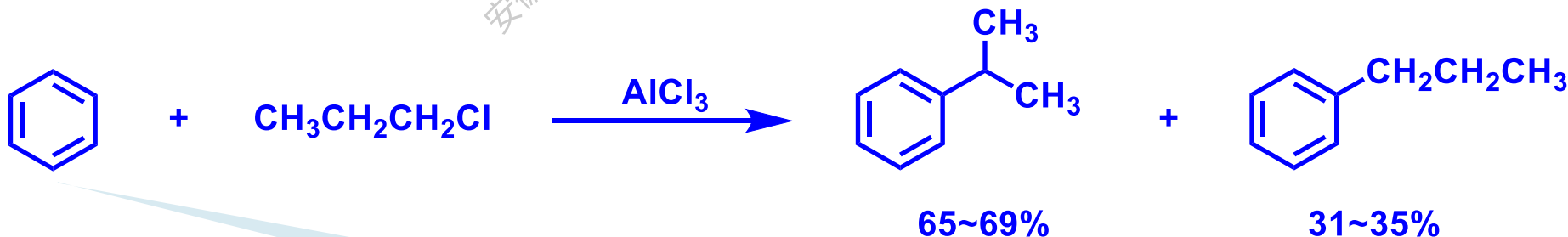
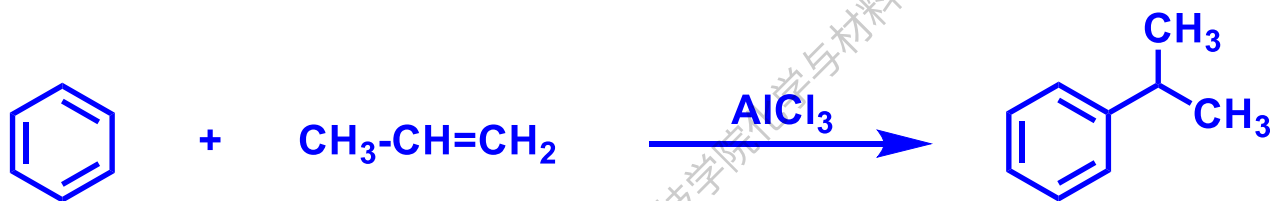
4、傅克反应

(1) 傅克烷基化反应

在Lewis酸 AlCl_3 、 ZnCl_2 、 BF_3 的催化作用下，芳烃与卤代烃生成烷基苯的反应。

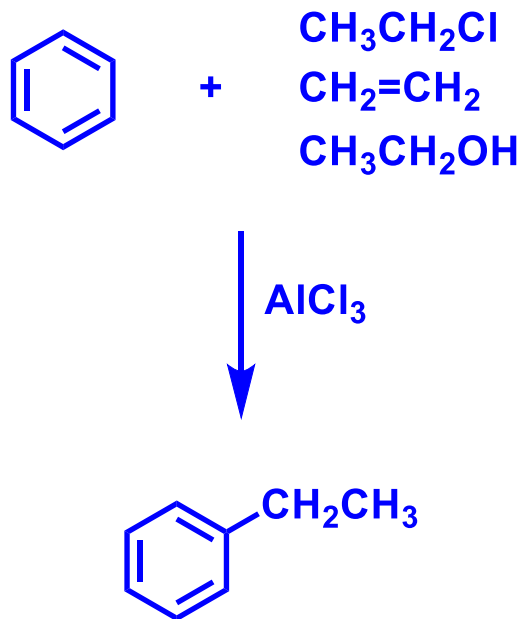
★ 常用催化剂： AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、(HF 、 BF_3 、 H_2SO_4)

★ 常用烷基化剂：卤代烃、烯烃（醇）

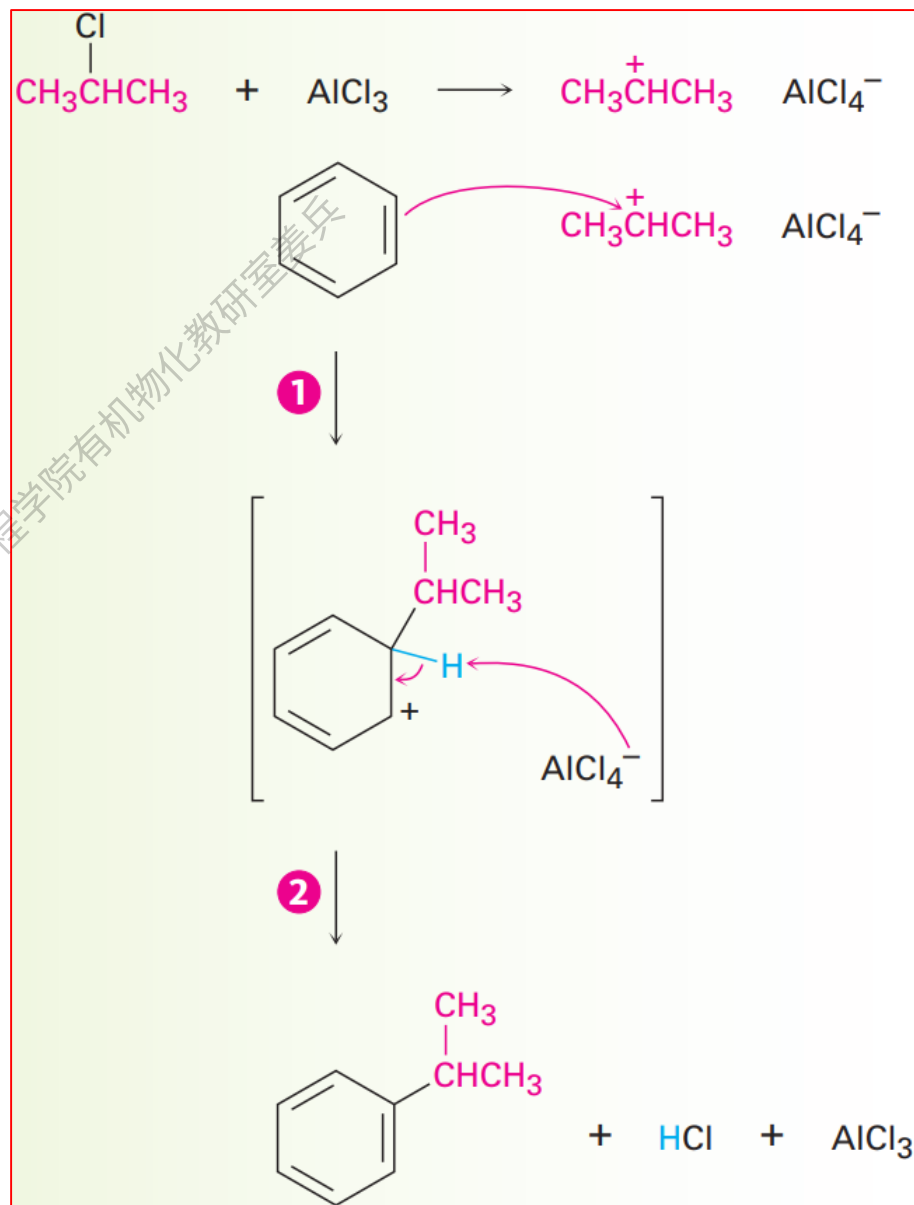


单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

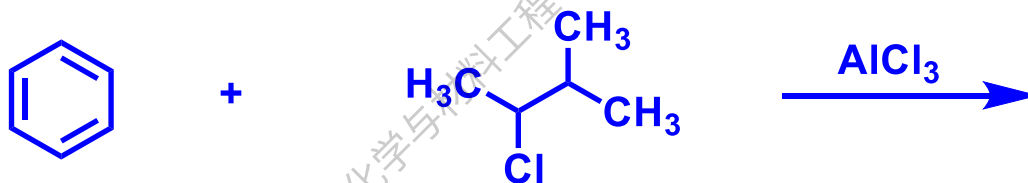
4、傅克反应



- ★ 易得多取代物
- ★ C3及以上直链烷基异构化
- ★ 当苯环上连有强吸电子基 ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}$ 等) 时, 不发生烷基化反应。



Question: The Friedel–Crafts reaction of benzene with 2-chloro-3-methylbutane in the presence of AlCl_3 occurs with a carbocation rearrangement. What is the structure of the product?

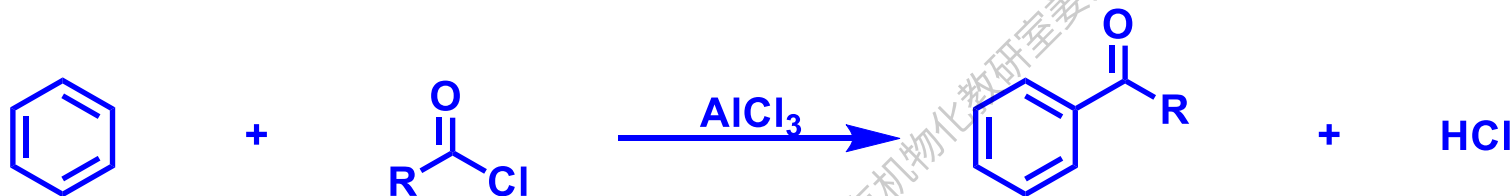


单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

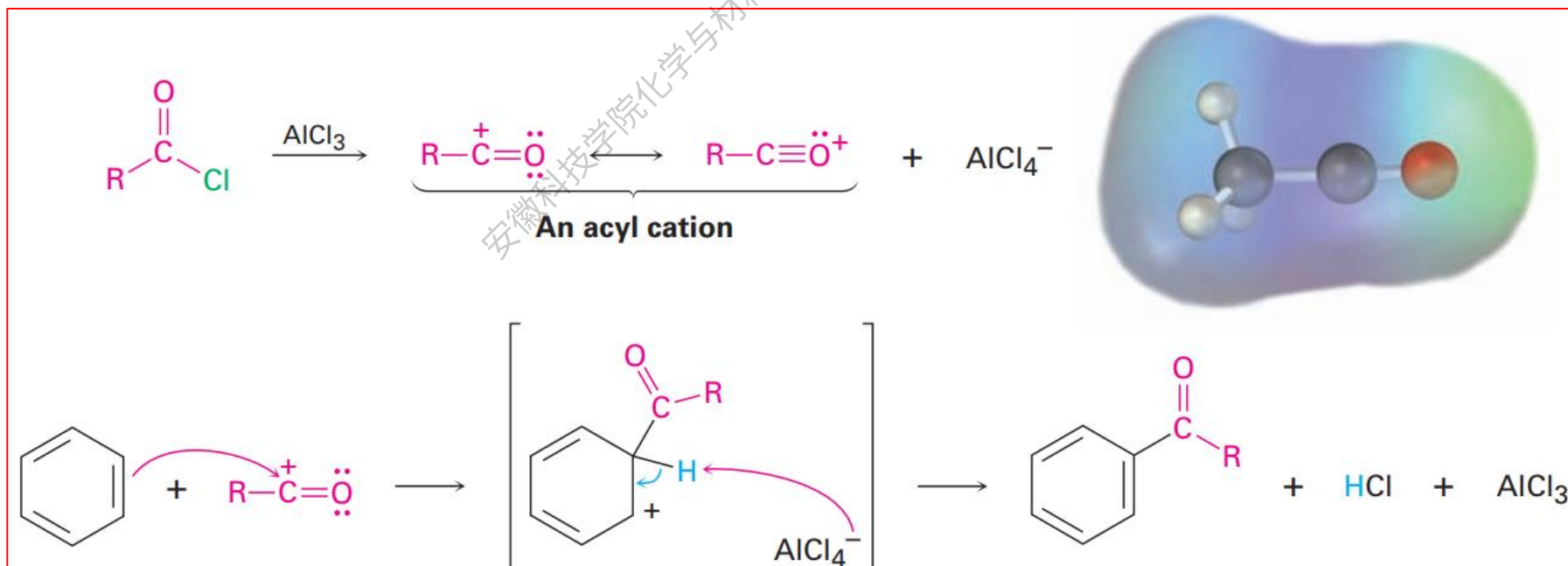
4、傅克反应

(2) 傅克酰基化反应

在无水 AlCl_3 的作用下，芳香烃与酰化剂(酰卤、酸酐)生成芳香酮的反应。



- ☆ 苯环上连有 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等吸电子基时，不发生烷基化和酰基化。
- ☆ 酰基化不存在异构化。



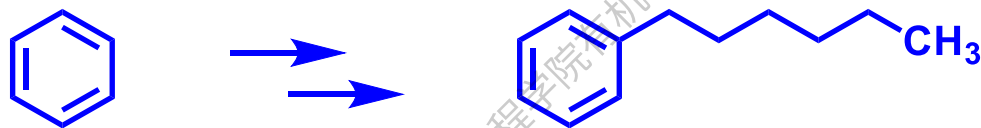
此题未设答案

下列化合物中哪些不能发生傅-克烷基化反应?

- ☐ A $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$
- ☐ B $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
- ☐ C $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$
- ☐ D $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$
- ☐ E $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$

提交

合成题



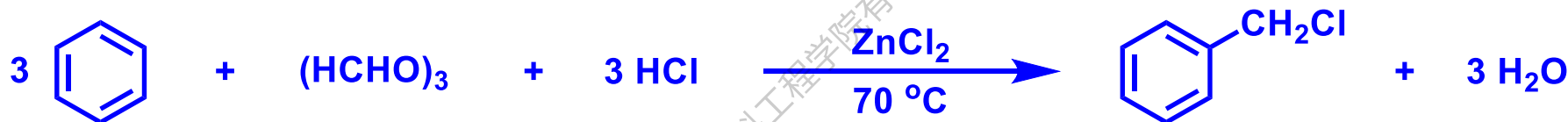
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

单环芳烃的化学性质——亲电取代反应

5、氯甲基化反应

在无水 ZnCl_2 存在下，芳烃与甲醛及氯化氢作用，结果苯环上的氢被氯甲基（ $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ）取代，称为**氯甲基化反应**。

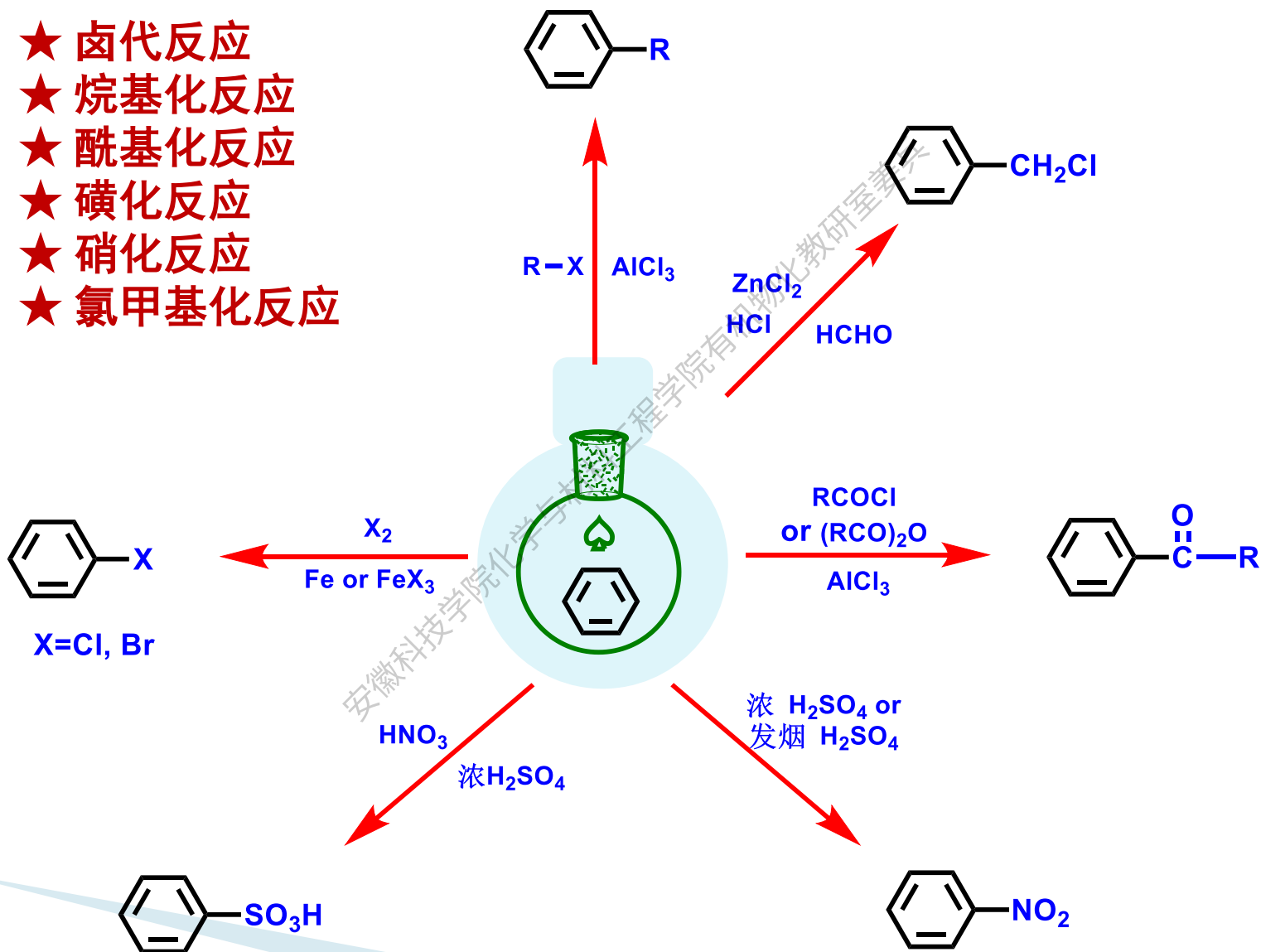


应用： $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 很容易转化为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ / $-\text{CH}_2\text{OR}$ / $-\text{CHO}$ / $-\text{CH}_2\text{CN}$ / $-\text{CH}_2\text{COOH}$ / $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ / $-\text{CH}_2\text{NR}_2$ 等，在有机合成上可方便地将芳烃转化成相应的衍生物。

注意：当苯环上连有强吸电子基团，产率**很低甚至不反应**。

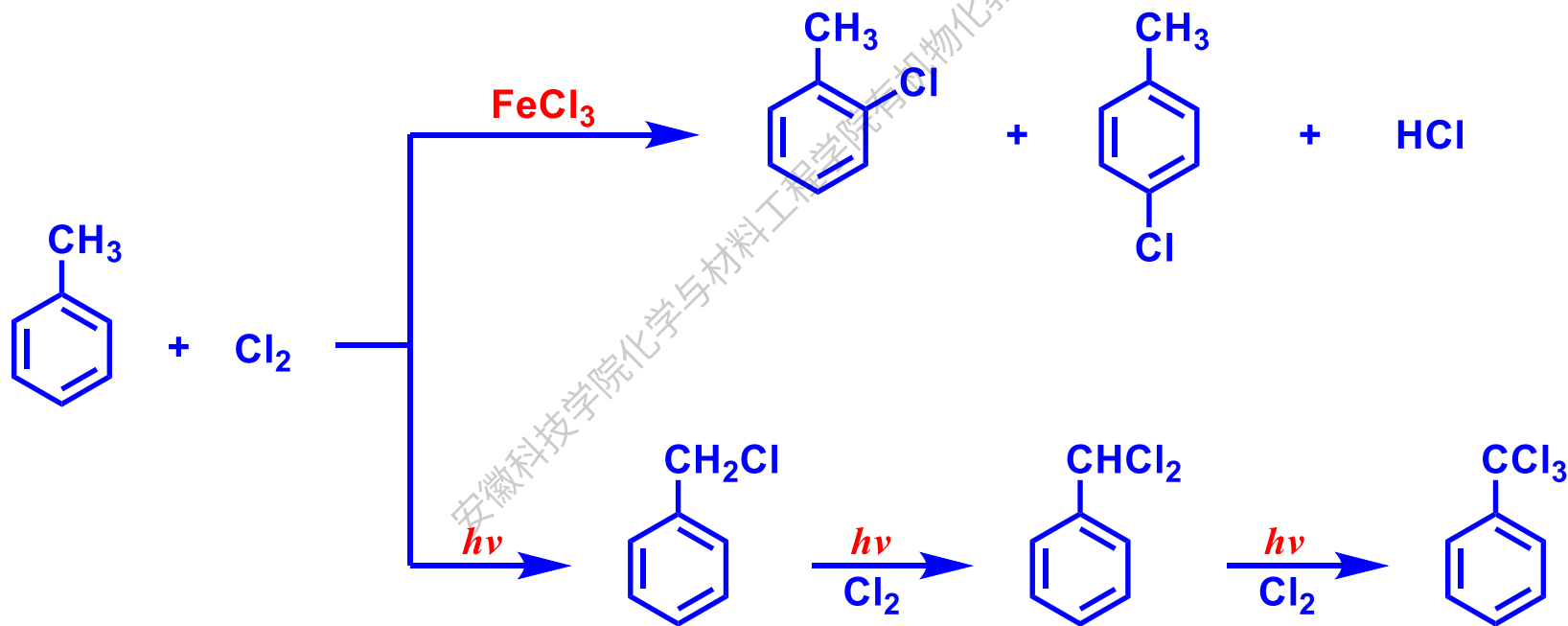
单环芳烃的化学性质——亲电取代反应小结

- ★ 卤代反应
- ★ 烷基化反应
- ★ 酰基化反应
- ★ 磺化反应
- ★ 硝化反应
- ★ 氯甲基化反应



单环芳烃的化学性质——芳烃侧链的自由基取代反应

注意反应条件：在反应物相同的条件下，加 FeCl_3 发生芳环上的亲电取代反应；光照或加热发生侧链自由基取代反应。

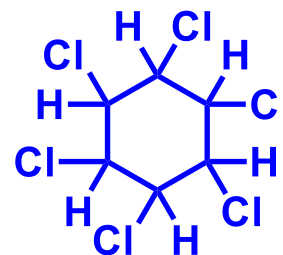


单环芳烃的化学性质——加成反应

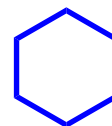
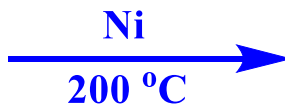
苯环的催化加氢比烯烃或炔烃困难，反应一般在较高温度或压力下进行，或用活性大的催化剂。



+



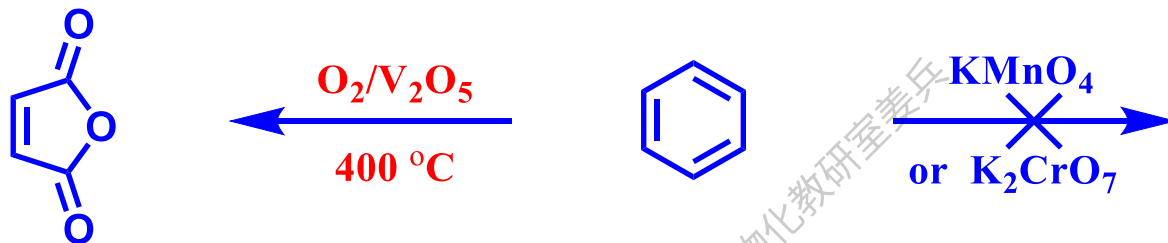
+



单环芳烃的化学性质——氧化反应

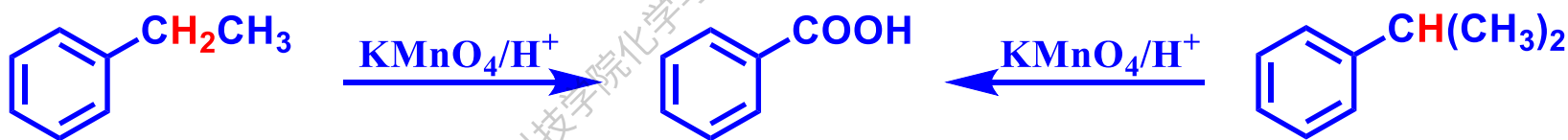
1、芳环的氧化

非常困难，反应条件剧烈。

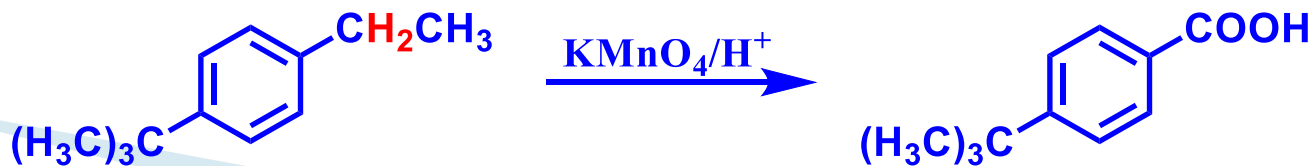


2、侧链的氧化

无论烷基侧链的长短，其氧化产物通常都是苯甲酸。

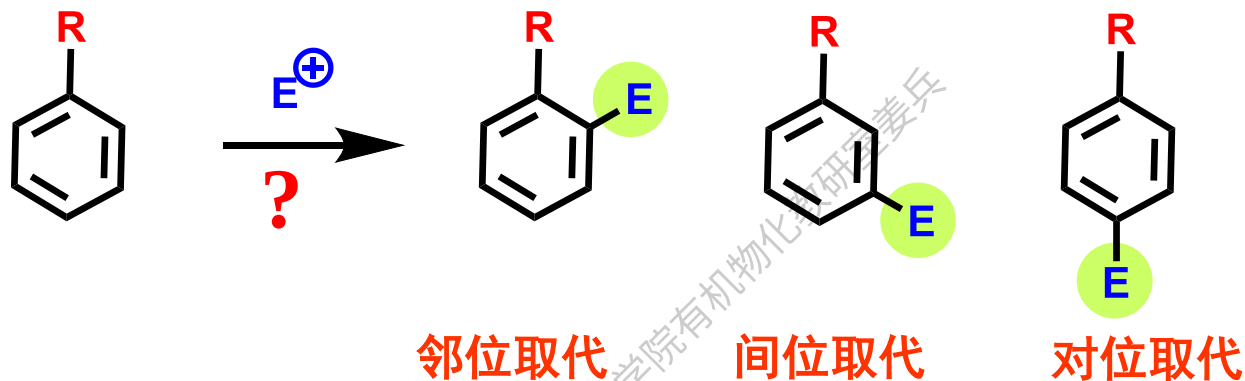


当与苯环直接相连的碳原子 ($\alpha\text{-C}$) 上无氢原子 ($\alpha\text{-H}$) 时，该侧链不能被氧化。

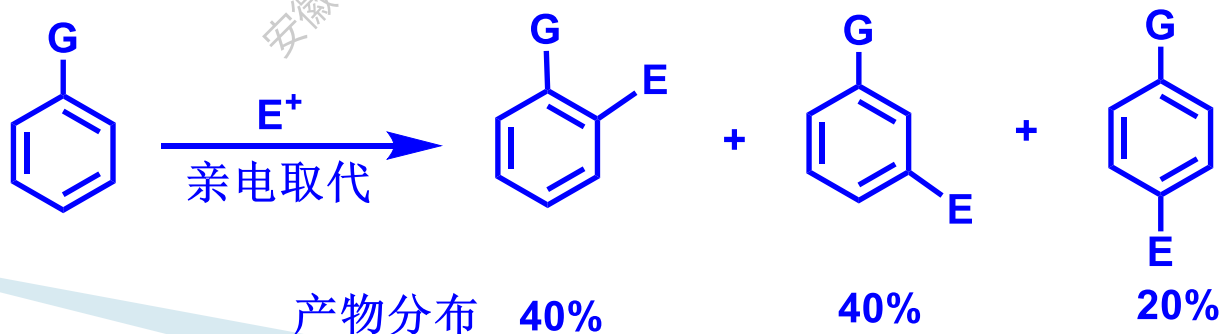


第五节 苯环上亲电取代反应的定位规则

问题：苯环上已有取代基时，取代在何处？

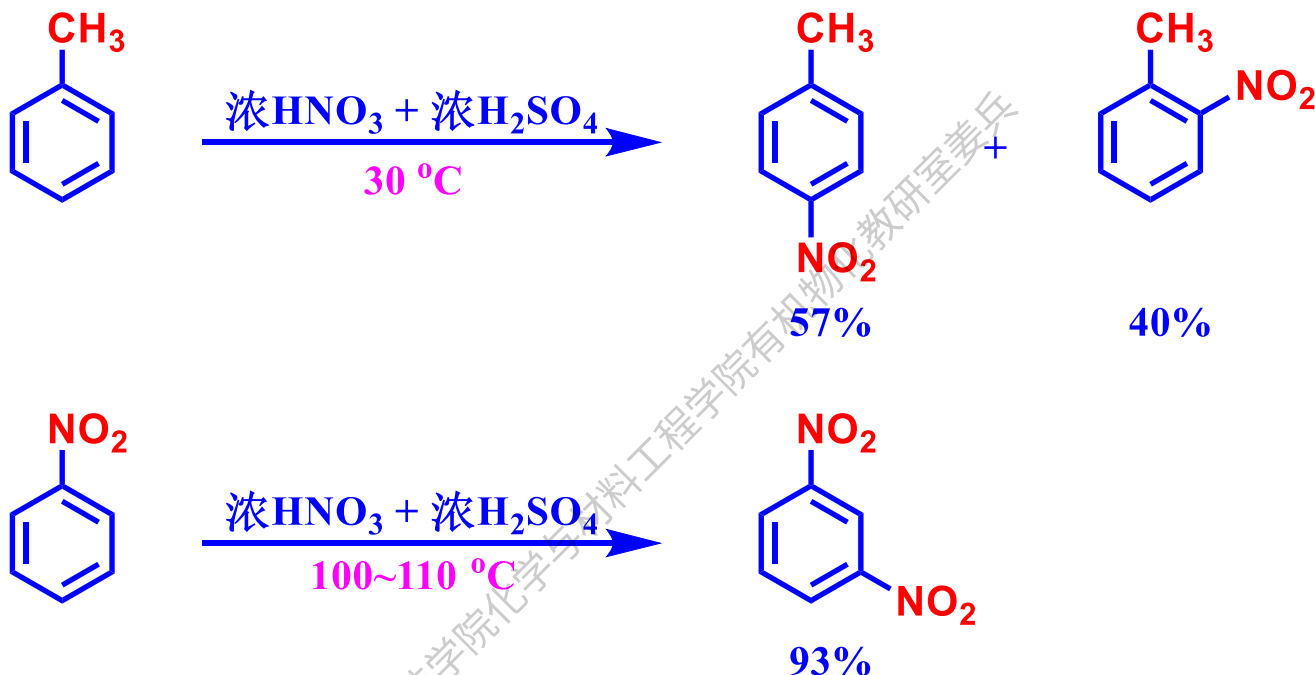


如果不考虑取代基的影响，仅从统计规律的角度来分析，邻位产物应为40%，间位产物为40%，间位产物为20%。



苯环上亲电取代反应的定位规则

问题：下列实验事实说明什么问题？



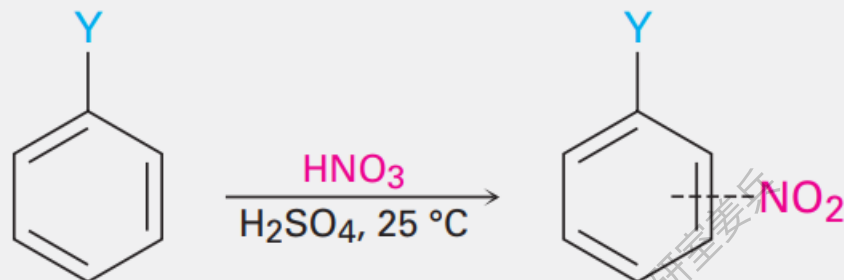
☆ 苯环上原有取代基决定了第二个取代基进入苯环的位置

☆ 苯环上原有取代基影响着亲电取代反应的难易程度

定位效应：原有取代基对新引入取代基进入苯环位置的決定作用。

苯环上亲电取代反应的定位规则

Substituents affect the *orientation* of the reaction



Product (%)

Ortho	Meta	Para
-------	------	------

Meta-directing deactivators

$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	2	87	11
$-\text{NO}_2$	7	91	2
$-\text{CO}_2\text{H}$	22	76	2
$-\text{CN}$	17	81	2
$-\text{CO}_2\text{CH}_3$	28	66	6
$-\text{COCH}_3$	26	72	2
$-\text{CHO}$	19	72	9

Product (%)

Ortho	Meta	Para
-------	------	------

Ortho- and para-directing deactivators

$-\text{F}$	13	1	86
$-\text{Cl}$	35	1	64
$-\text{Br}$	43	1	56
$-\text{I}$	45	1	54

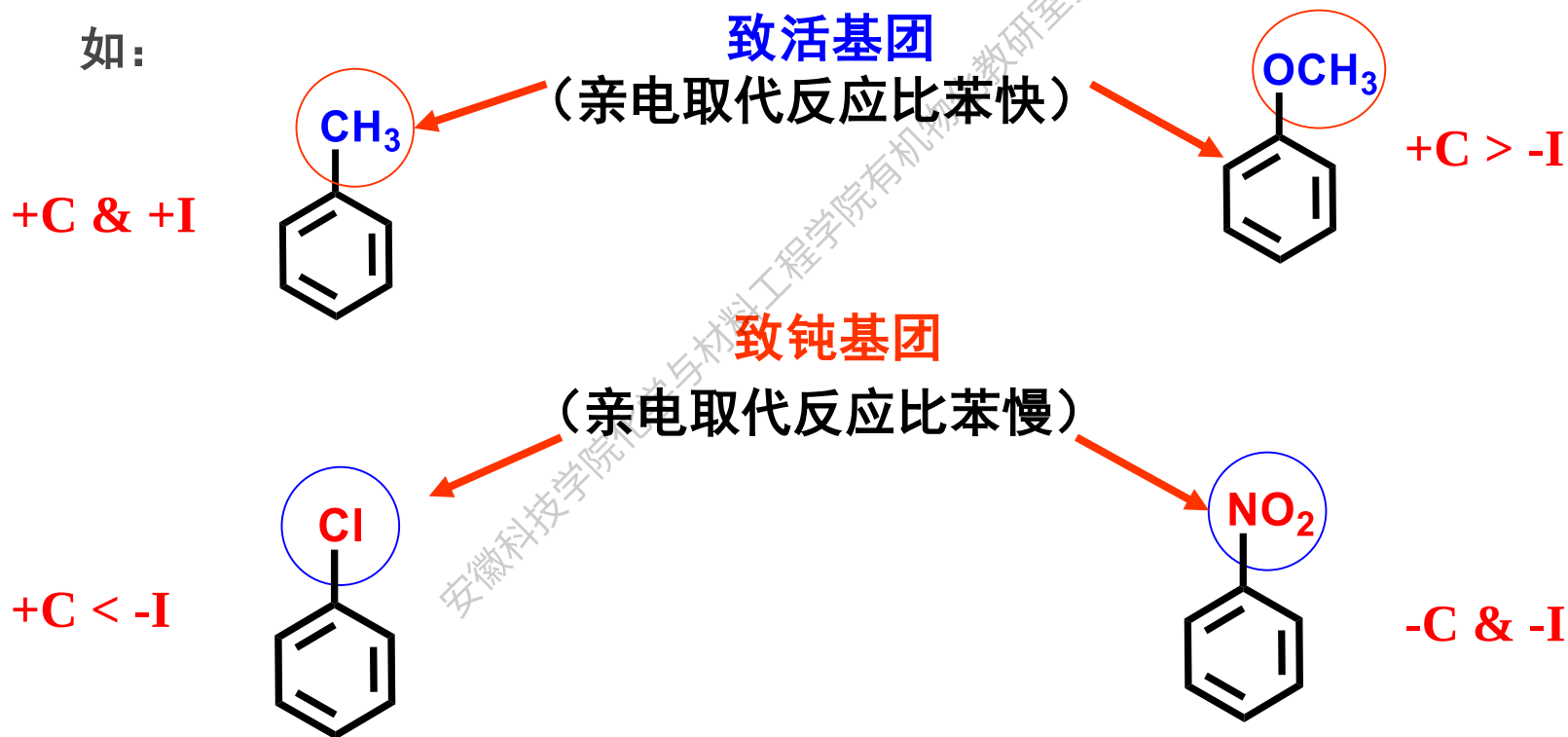
Ortho- and para-directing activators

$-\text{CH}_3$	63	3	34
$-\text{OH}$	50	0	50
$-\text{NHCOCH}_3$	19	2	79

苯环上亲电取代反应的定位基

- 致活基团和致钝基团（考虑对反应活性及速度的影响）

如：

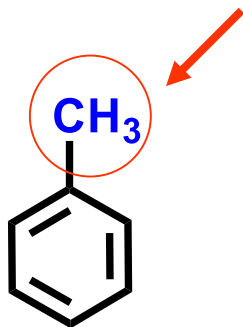


苯环上亲电取代反应的定位基

• 邻对位定位基和间位定位基

如：

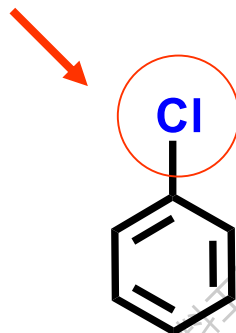
邻对位定位基
(邻对位产物为主)



致活的邻对位定位基

邻对位致活基的特点—**给电子基团**

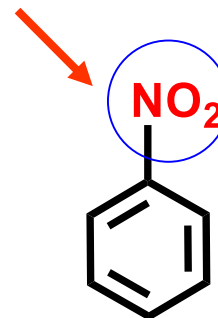
- ☆ 与苯环直接相连的原子一般是以**单键**形式与相邻原子成键的。
- ☆ 与苯环直接相连的原子一般具有**孤对电子**或带**负电荷**。



致钝的邻对位定位基

邻对位致钝基的特点—**卤素原子基团**

间位定位基
(间位产物为主)



致钝的间位定位基

间位致钝基的特点—**吸电子基团**

- ☆ 与苯环直接相连的原子上有**重键**(且重键另一端是**电负性大**的元素)或带**正电荷**。
- ☆ 与苯环直接相连的原子都**没有孤对电子**。

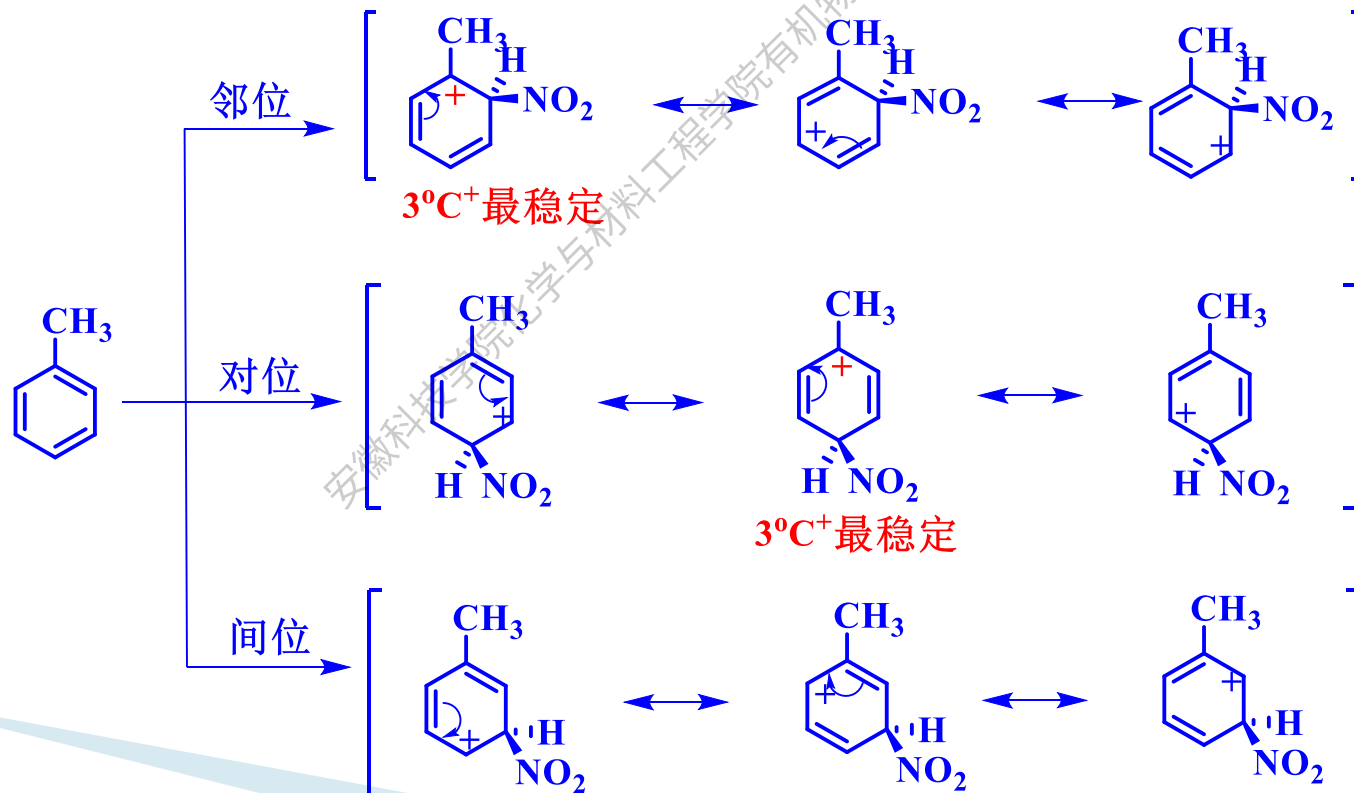
苯环上亲电取代反应的定位基

1、致活邻、对位定位基

基团： $-\text{NR}_2$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{OCH}_3$ ， $-\text{NHCOCH}_3$ ， $-\text{R}$ ， $-\text{X}$

特点：与苯环直接相连的原子一般具有未成键的**孤对电子**作用：

- ① 使苯环活化，使苯环电子密度增加，亲电取代比苯**易**（卤素除外）。
- ② 使第二个取代基主要进入原取代基的**邻、对位**



苯环上亲电取代反应的定位基

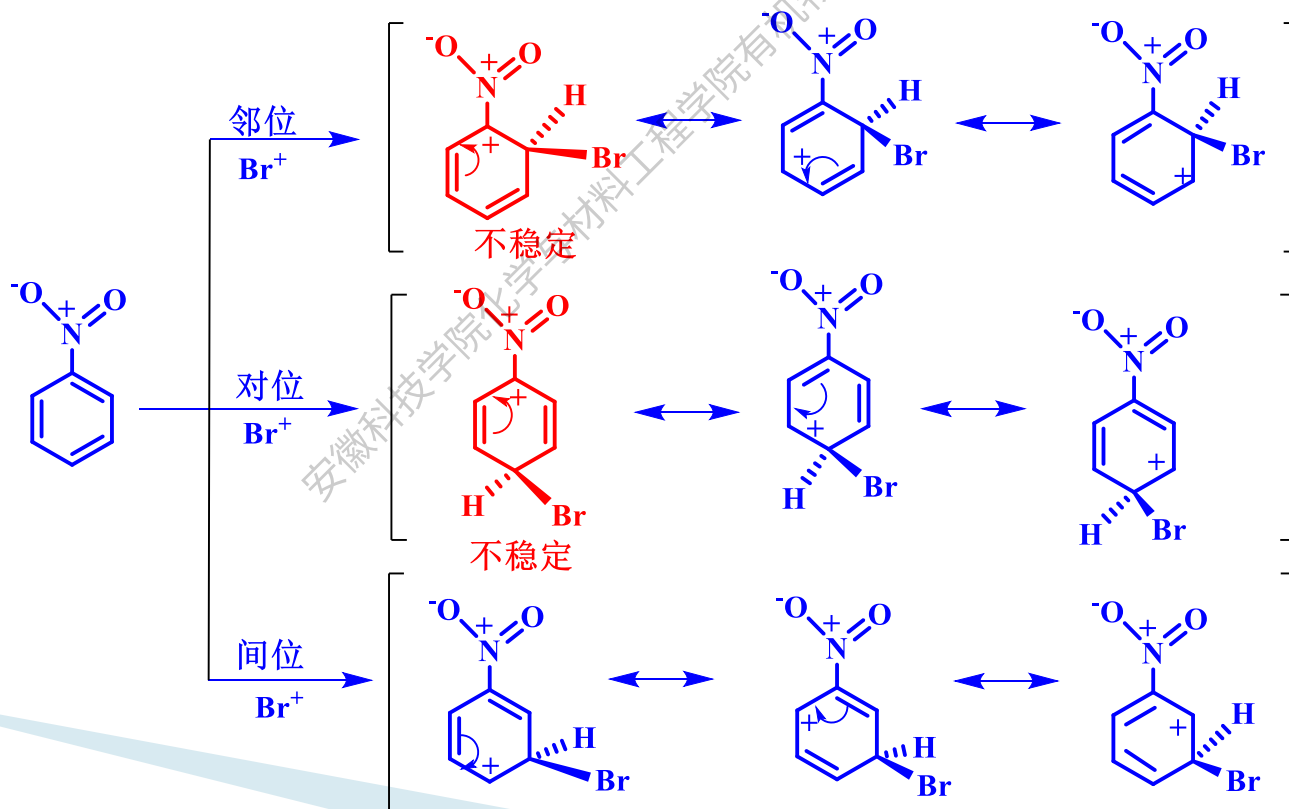
2、间位定位基

基团: $-\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$

特点: 与苯环直接相连的原子一般具有**双、叁键或带正电荷**。

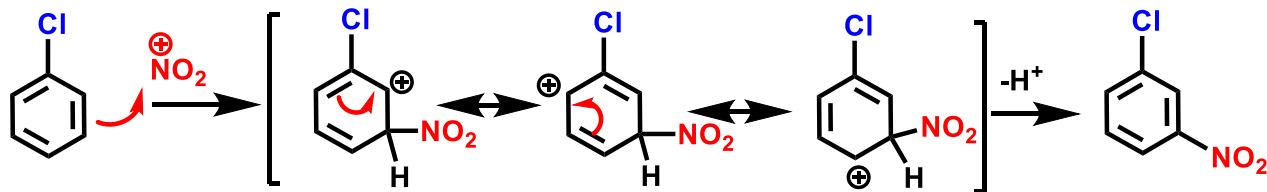
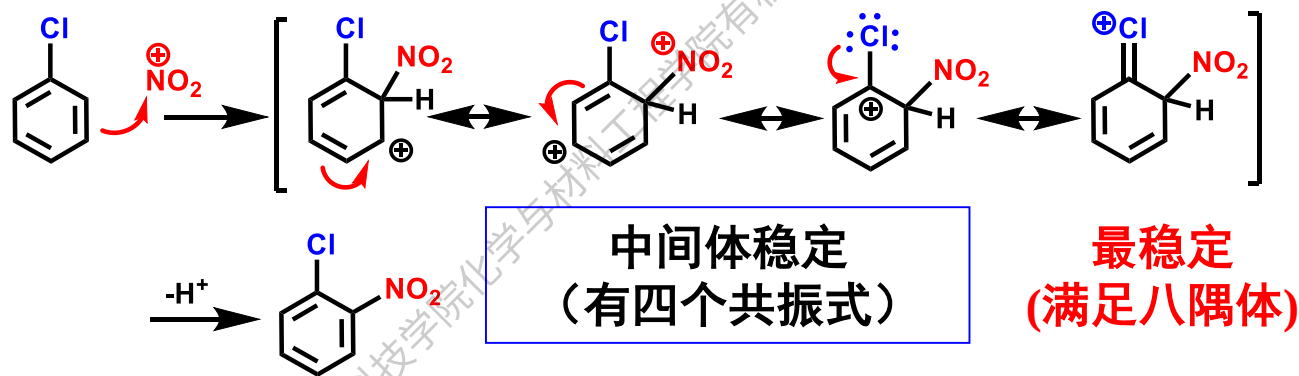
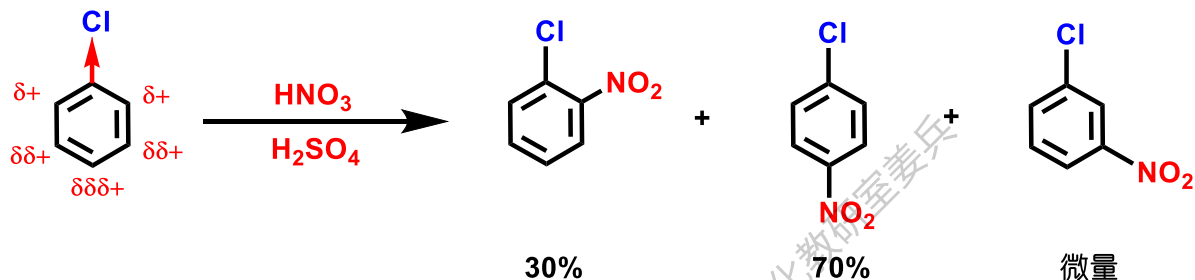
作用: ① 使苯环钝化, 使苯环电子密度下降, 亲电取代比苯**难**。

② 使第二个取代基主要进入原取代基的**间位**。



苯环上亲电取代反应的定位基

3、致钝邻、对位定位基：卤素原子



中间体只有三个共振式，不稳定。

此题未设答案

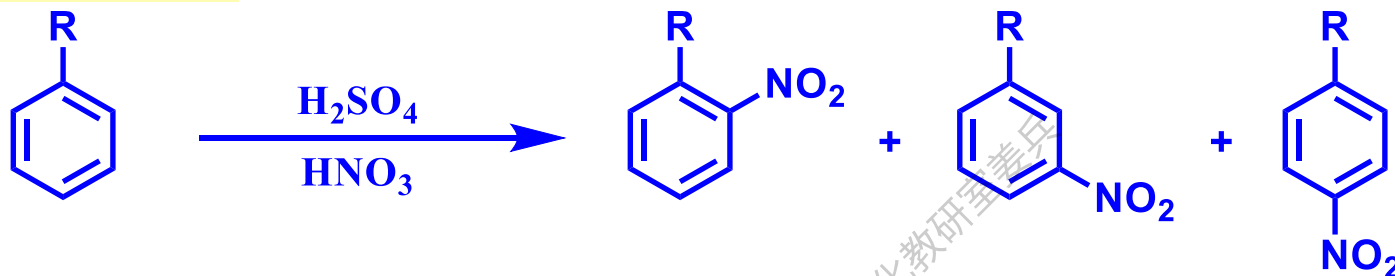
下列基团中既是邻对位定位基，又能使芳香环致钝的基团是：

- A $-\text{CH}_3$
- B $-\text{NO}_2$
- C $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$
- D $-\text{Br}$

提交

邻、对位产物比例的其它影响因素

1、空间效应

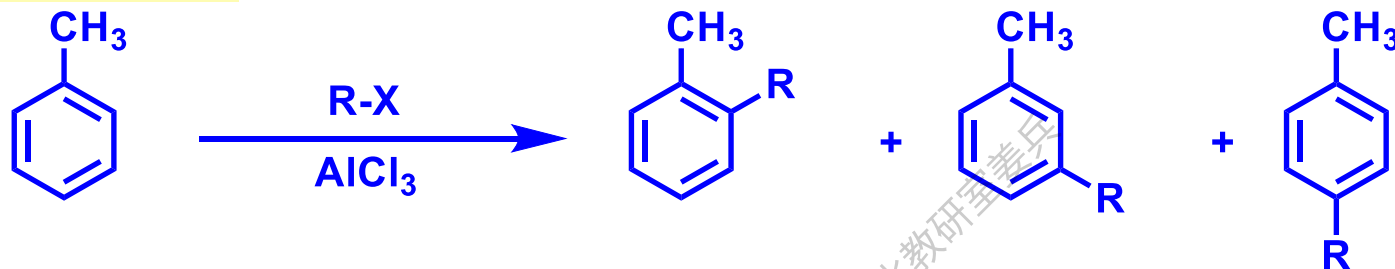


化合物	环上原有取代基-R	异构体分布/%		
		邻位	间位	对位
甲苯	$-\text{CH}_3$	58.4	37.2	4.4
乙苯	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	45.0	48.5	6.5
异丙苯	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	30.0	62.3	7.7
叔丁苯	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	15.8	72.7	11.5

环上有邻对位定位基存在时，生成邻位和对位产物的比例与**定位基**和**新进入基团**的体积有关系。烷基苯的硝化反应随着**烷基**的**体积增大**，**邻位**硝基苯的**比例减少**；

邻、对位产物比例的其它影响因素

1、空间效应

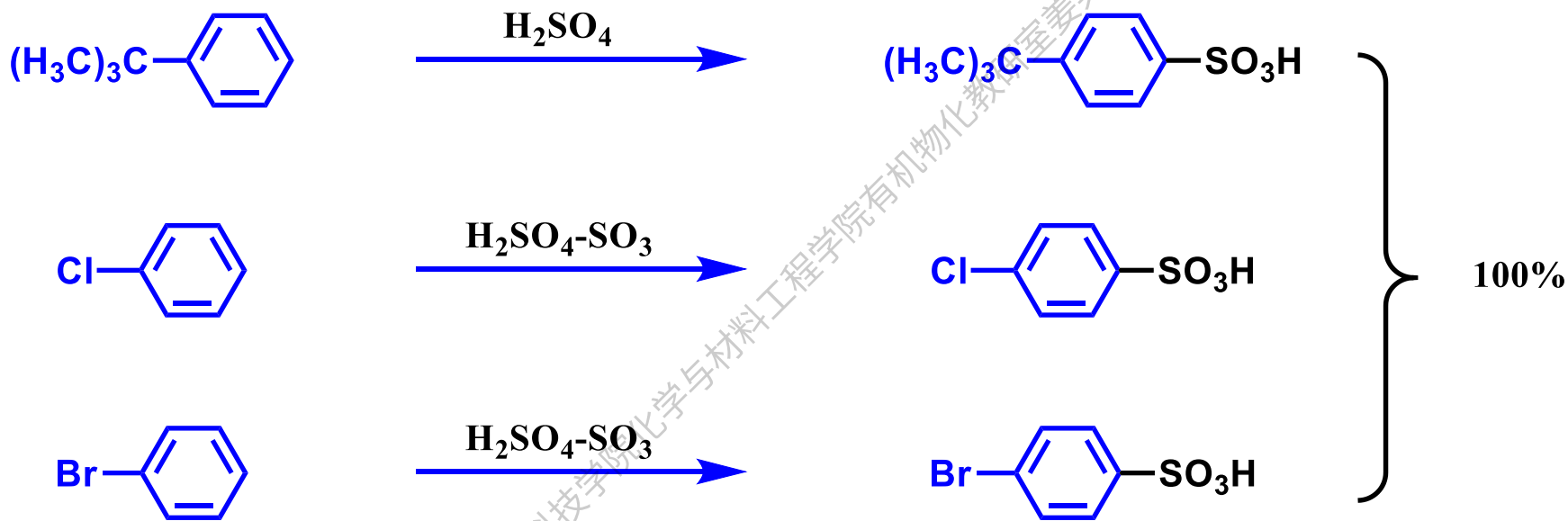


新引入基团-R	异构体分布/%		
	邻位	间位	对位
$-\text{CH}_3$	53.8	28.8	17.4
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	45.0	25.0	30.0
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	37.5	32.7	29.8
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0	93	7.0

苯环上原有定位基不变，随着**进入基团**体积增大，邻位异构体的比例也减少。

邻、对位产物比例的其它影响因素

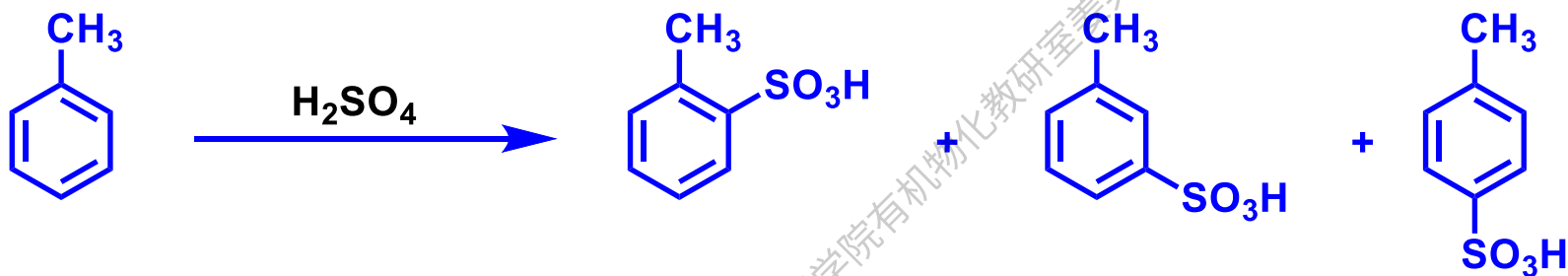
1、空间效应



取代基与试剂体积都大时，邻位取代产物极少。

邻、对位产物比例的其它影响因素

1、温度



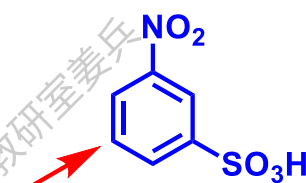
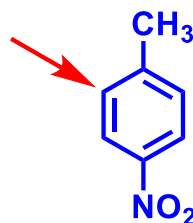
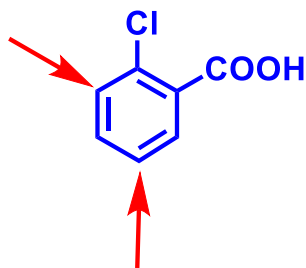
温度	异构体分布/%		
	邻位	间位	对位
0 °C	43%	4%	53%
100 °C	13%	8%	79%

温度升高，对位产物的比例增大。

二取代苯亲电取代的定位规则

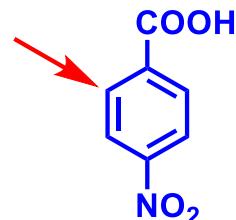
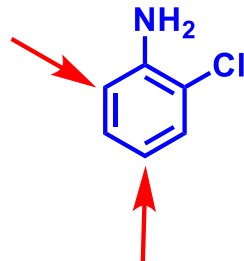
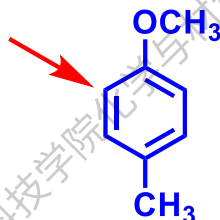
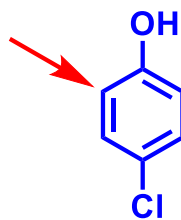
苯环上已有两个取代基,引入第三个取代基时,有如下规律:

1、两个定位基定位一致服从共同确定的位置

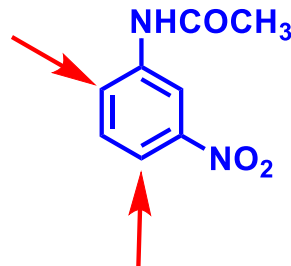
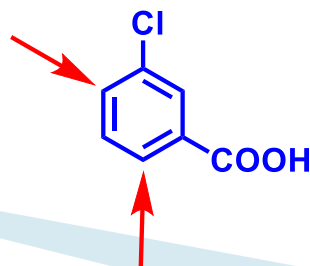


2、作用矛盾

① 同类：服从强定位基团



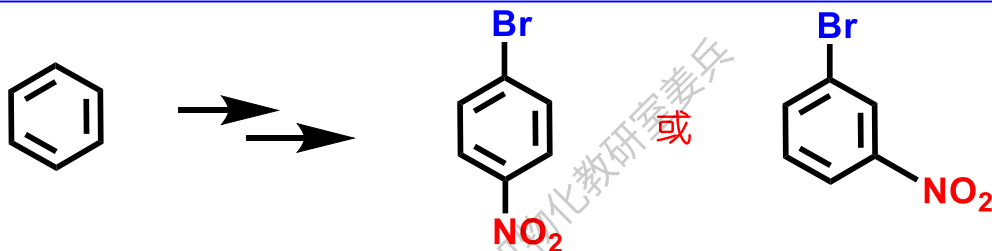
② 异类：服从邻对位定位基团



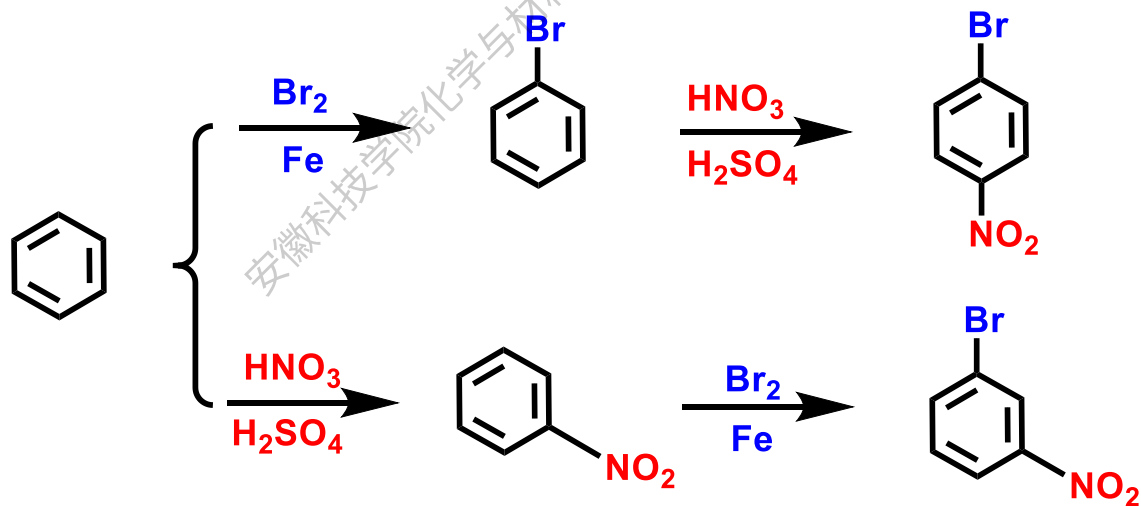
亲电取代定位规律的应用

应用：指导选择合成路线

例1:



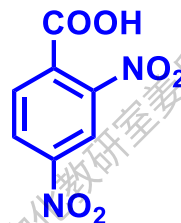
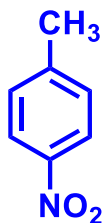
合成路线



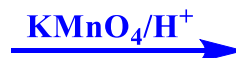
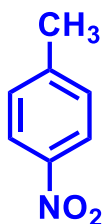
亲电取代定位规律的应用

应用：指导选择合成路线

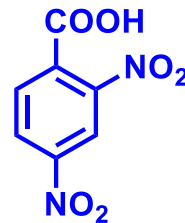
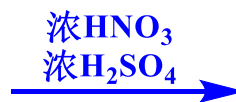
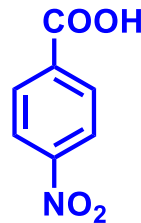
例2:



路线一：先硝化，后氧化



路线二：先氧化，后硝化



路线二有两个缺点：（1）反应条件高，（2）有副产物。所以路线一为优选路线。

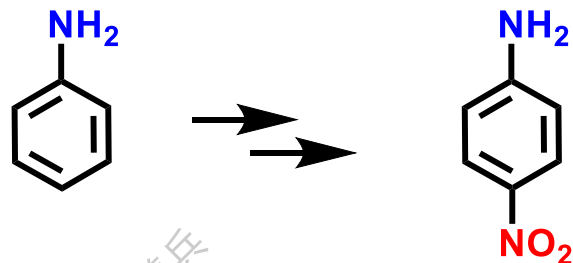
亲电取代定位规律的应用

应用：指导选择合成路线

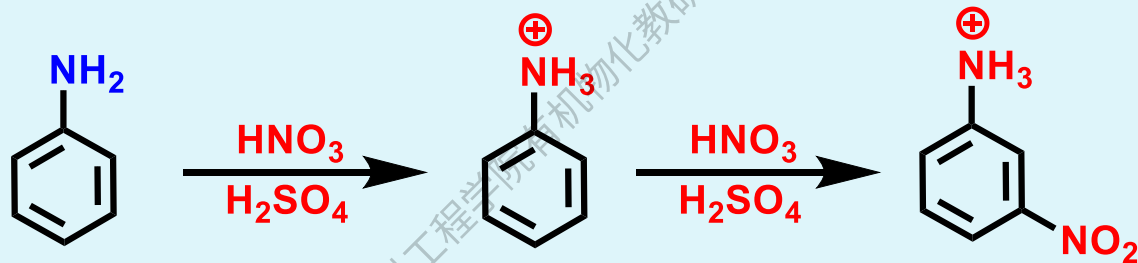
存在问题：

- (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

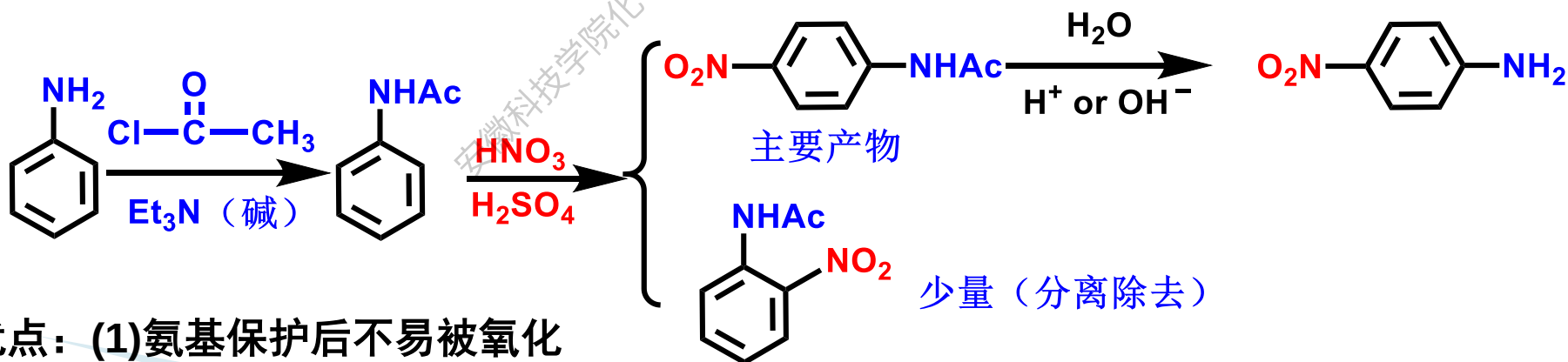
例3：



• 直接硝化



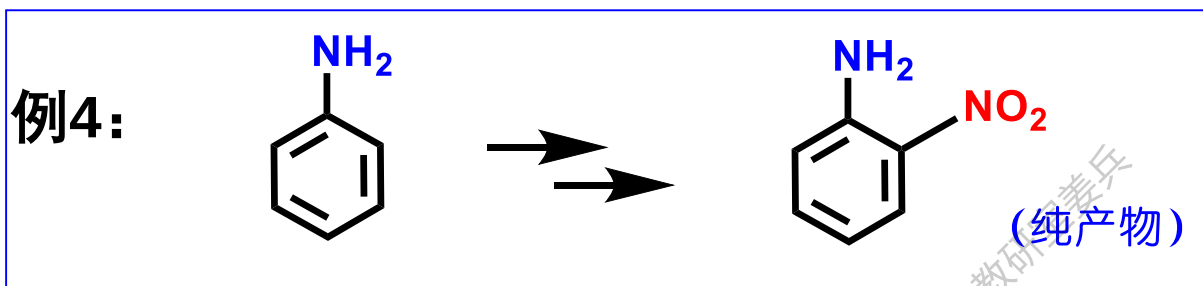
• 保护氨基



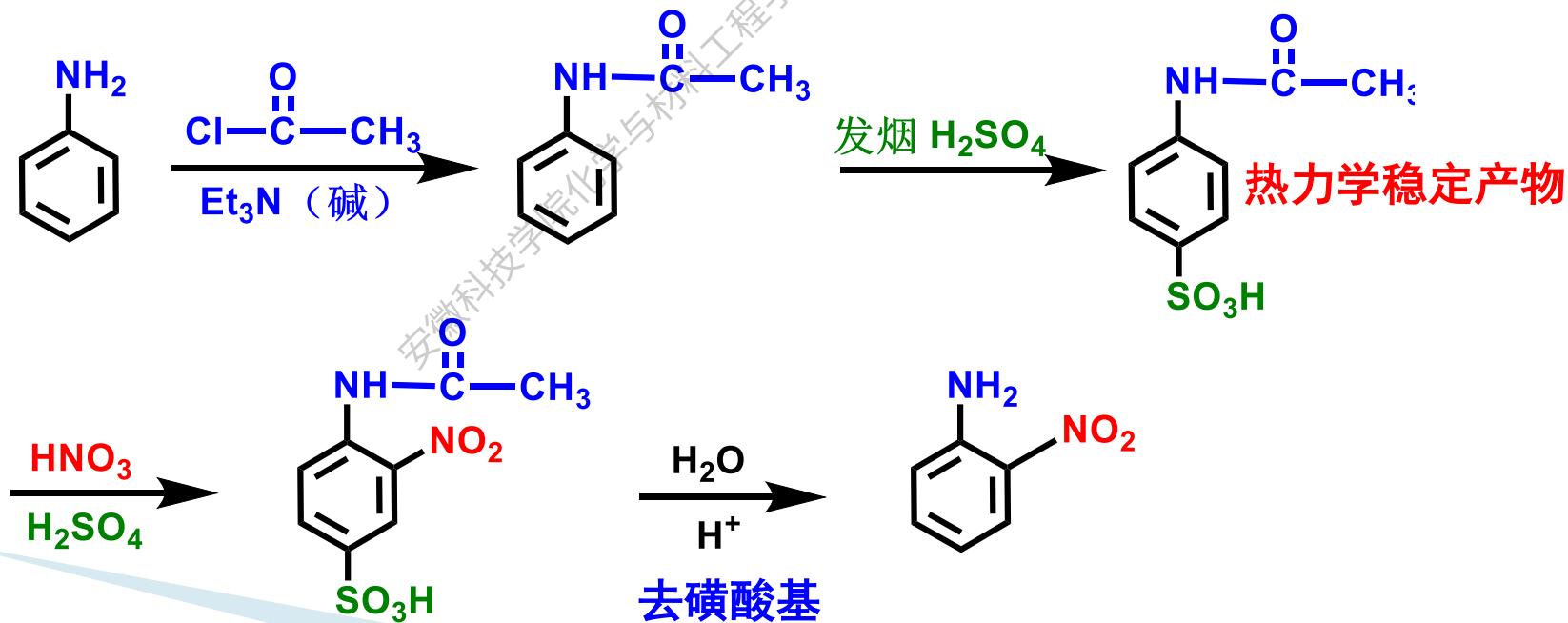
- 优点：
- (1) 氨基保护后不易被氧化
 - (2) N的碱性减弱，不与 H^+ 反应
 - (3) 保护后为弱致活基，反应易控制

亲电取代定位规律的应用

应用：指导选择合成路线

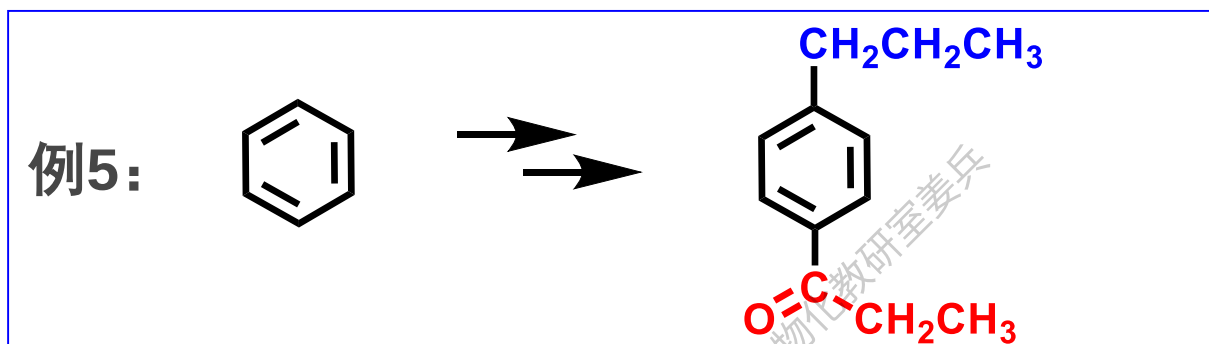


合成方法：先保护对位

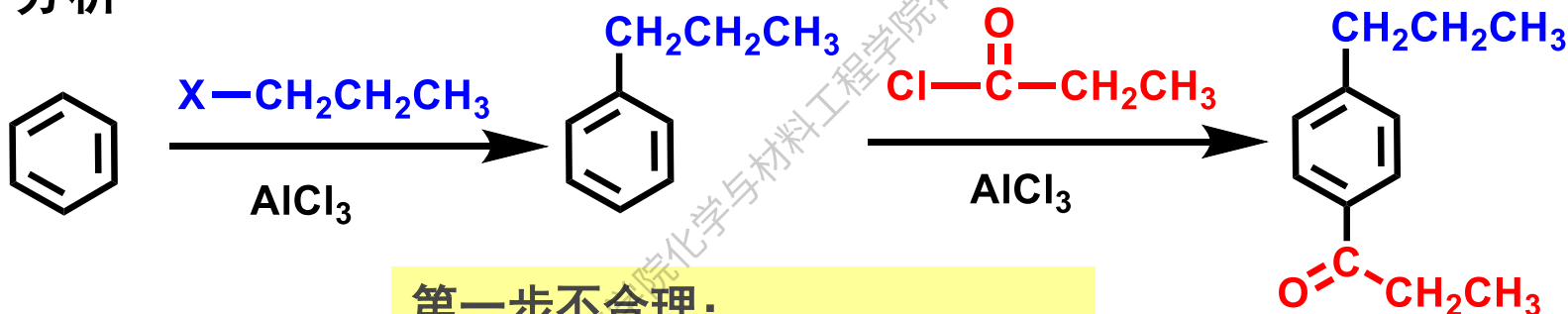


亲电取代定位规律的应用

应用：指导选择合成路线



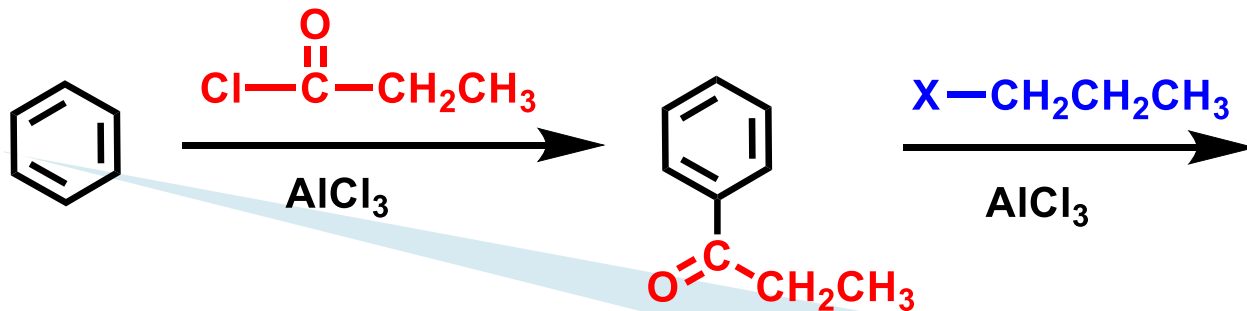
•分析



第一步不合理:

- (1) 直接接丙基, 有重排产物
- (2) 丙基为致活基团, 易多取代

或

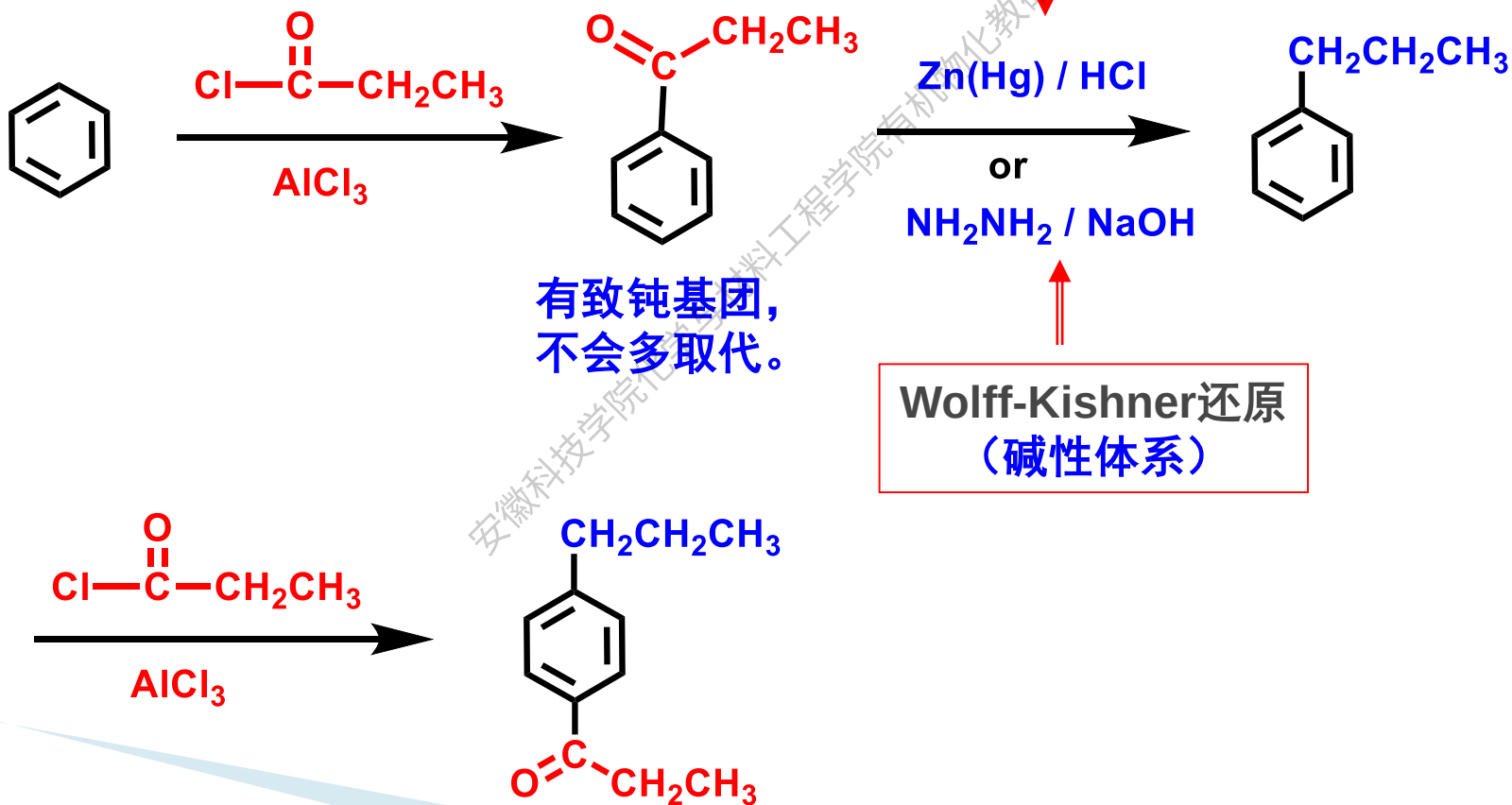


第二步反应
难发生
(为什么?)

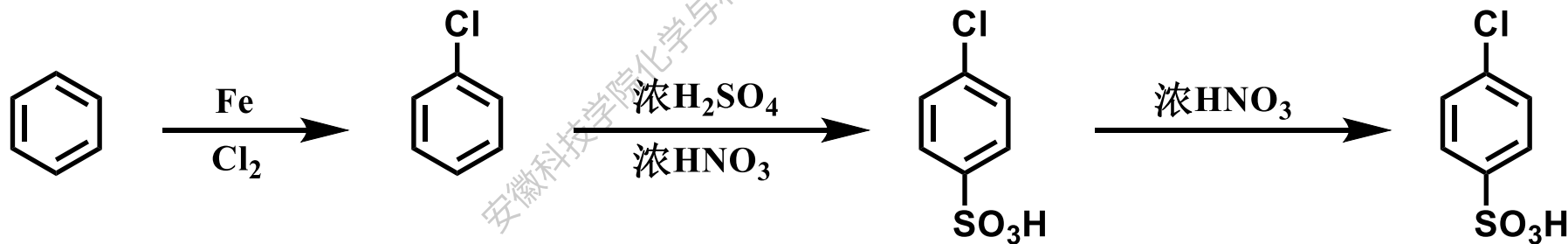
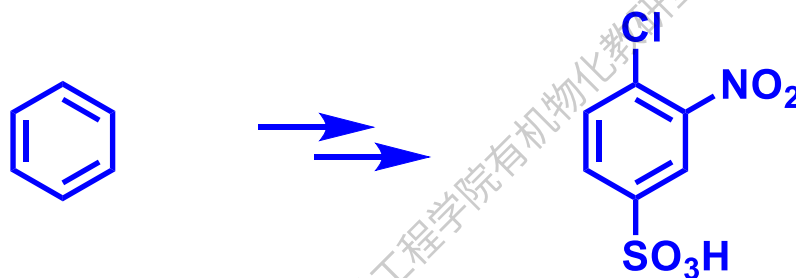
亲电取代定位规律的应用

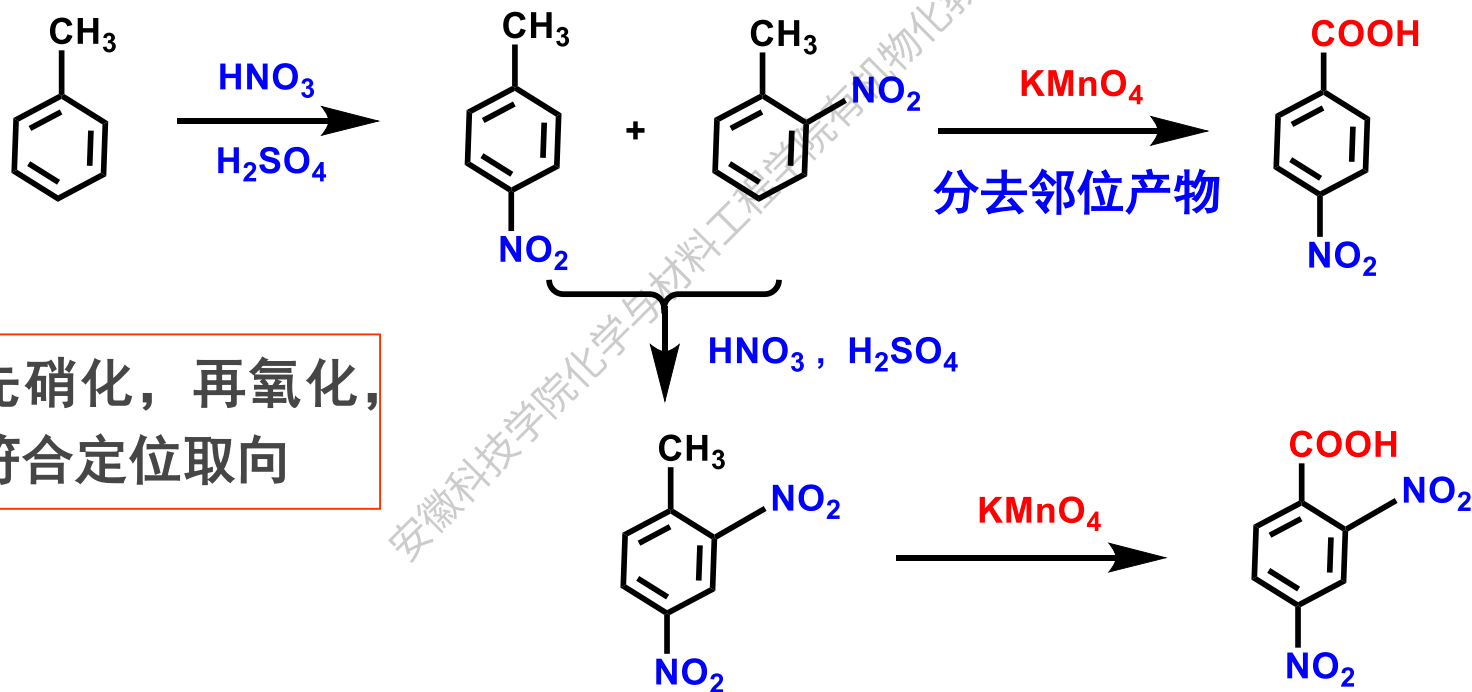
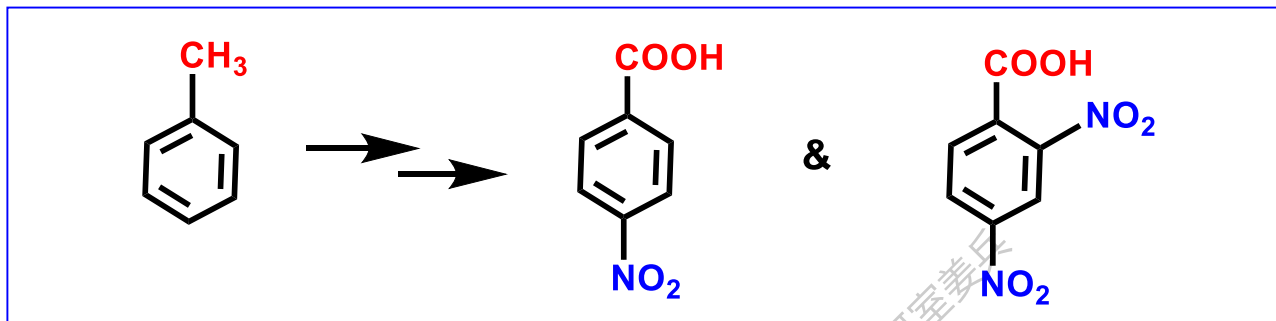
应用：指导选择合成路线

•较好的合成路线

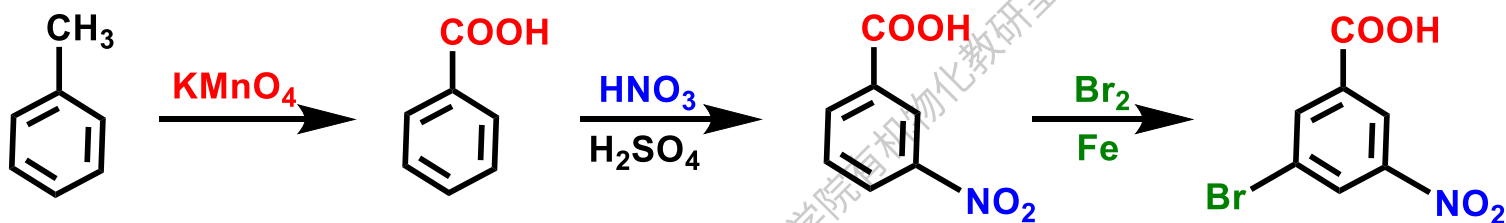
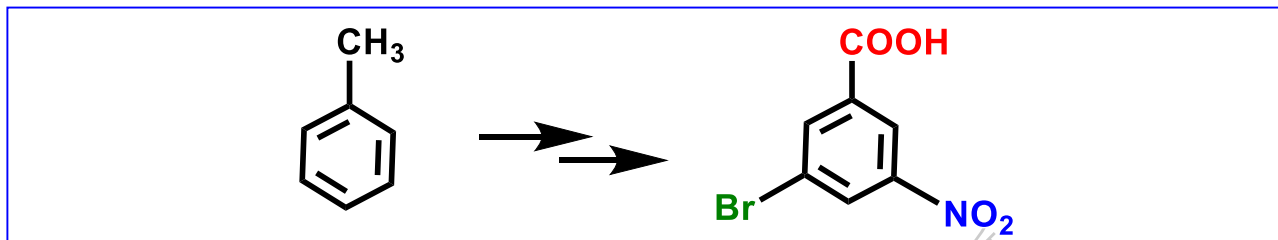


例：由苯合成3-硝基-4-氯苯磺酸



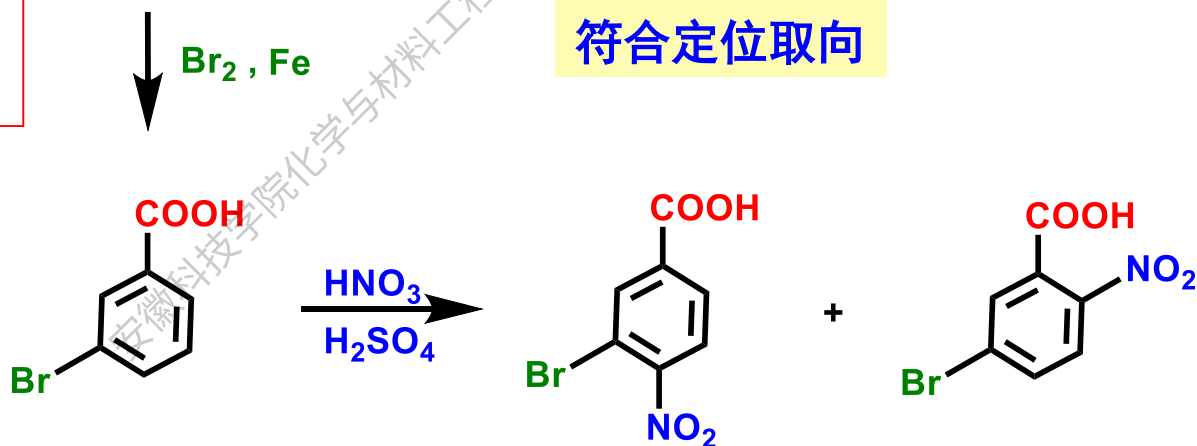


先硝化，再氧化，
符合定位取向



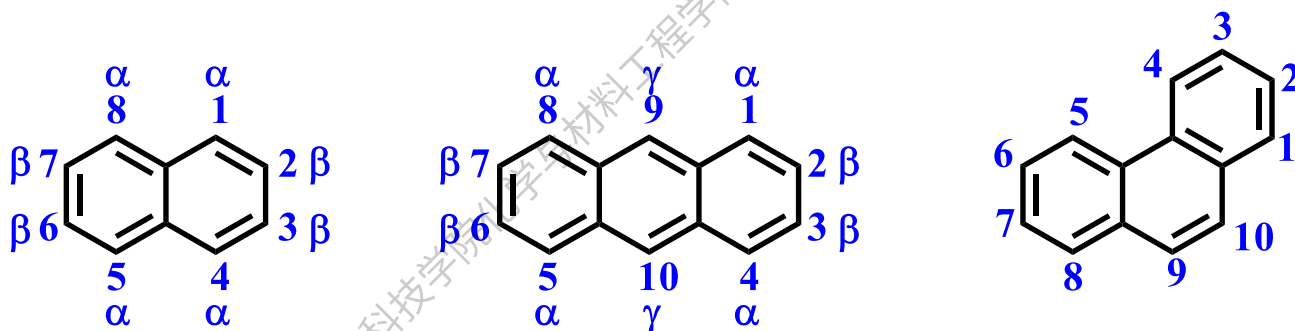
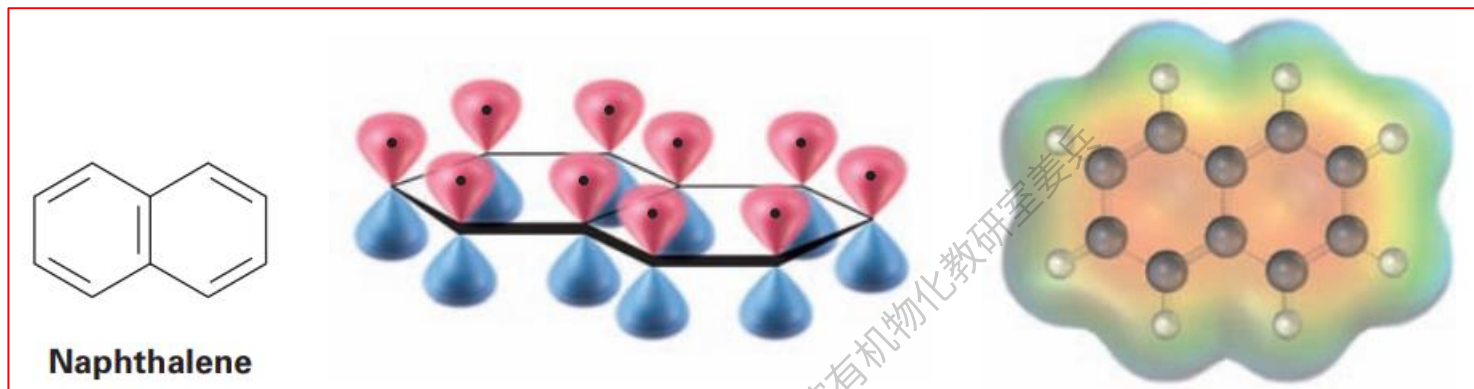
先氧化，再硝化，
最后溴代。

符合定位取向



第六节 稠环芳烃

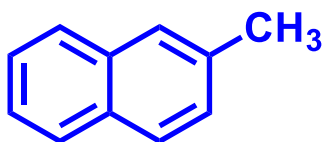
稠环芳烃：两个或多个苯环公用两个邻位碳原子的化合物。



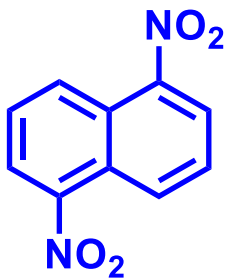
萘的结构：与苯相似，更易发生亲电取代反应。亲电取代首先在 α 位。但1与8或4与5位相距很近，有大的取代基（如磺酸基）时在 β 位较稳定。

稠环芳烃

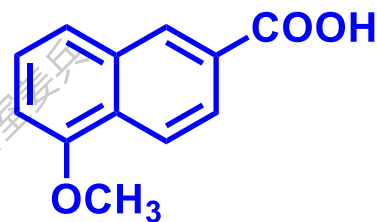
萘的命名



2-甲基萘(β -甲萘)

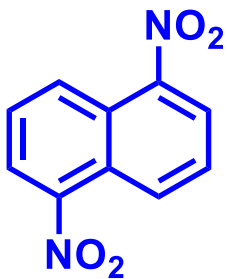


1,5-二硝基萘

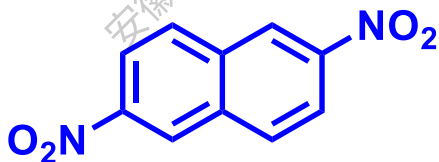


5-甲氧基-2-萘甲酸

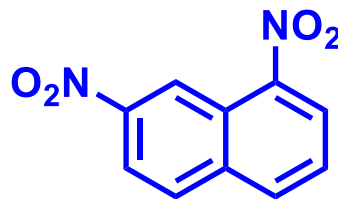
2,6-二硝基萘的结构是



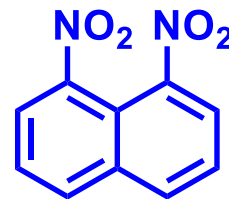
(A)



(B)

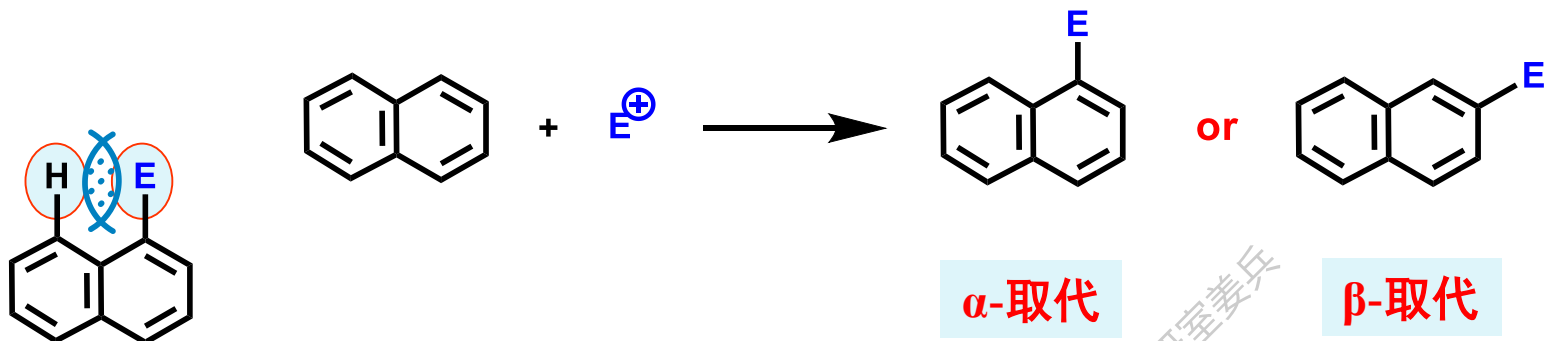


(C)

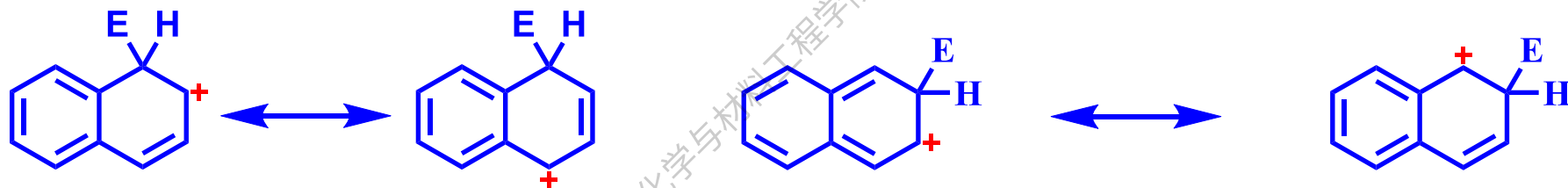


(D)

萘环上的亲电取代反应



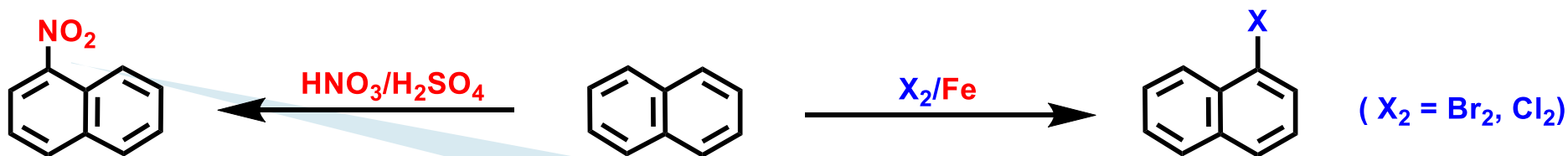
- 一般为 **α -取代**（ α 位的电子云密度高，容易发生反应，为动力学控制产物）。
- E体积较大时为 **β -取代**（ β 位的位阻小，产物更稳定，为热力学控制产物）。



α -位取代两个共振式都有完整的苯环。

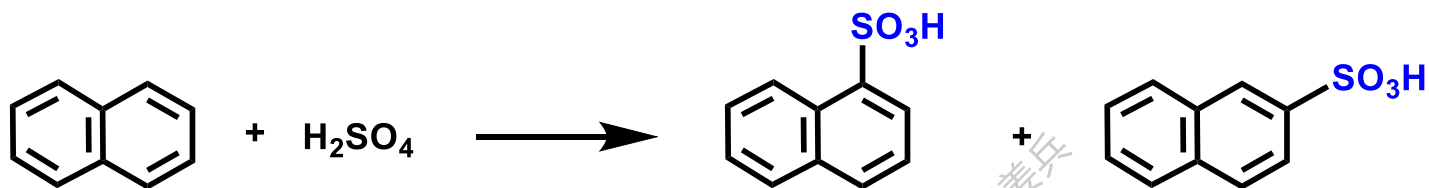
β -位取代只有一个共振式有完整的苯环。

卤代反应和硝化反应



萘环上的亲电取代反应

磺化反应（可逆）



反应温度

0~40 °C

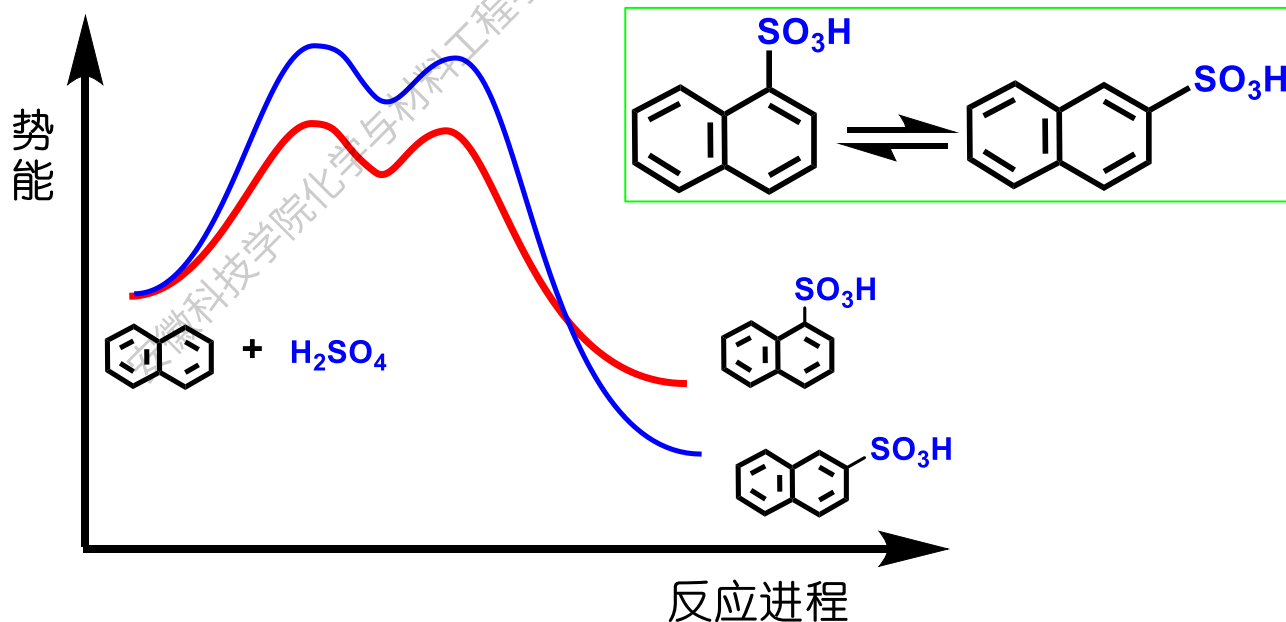
160 °C

84~85%

7~15%

15~16%

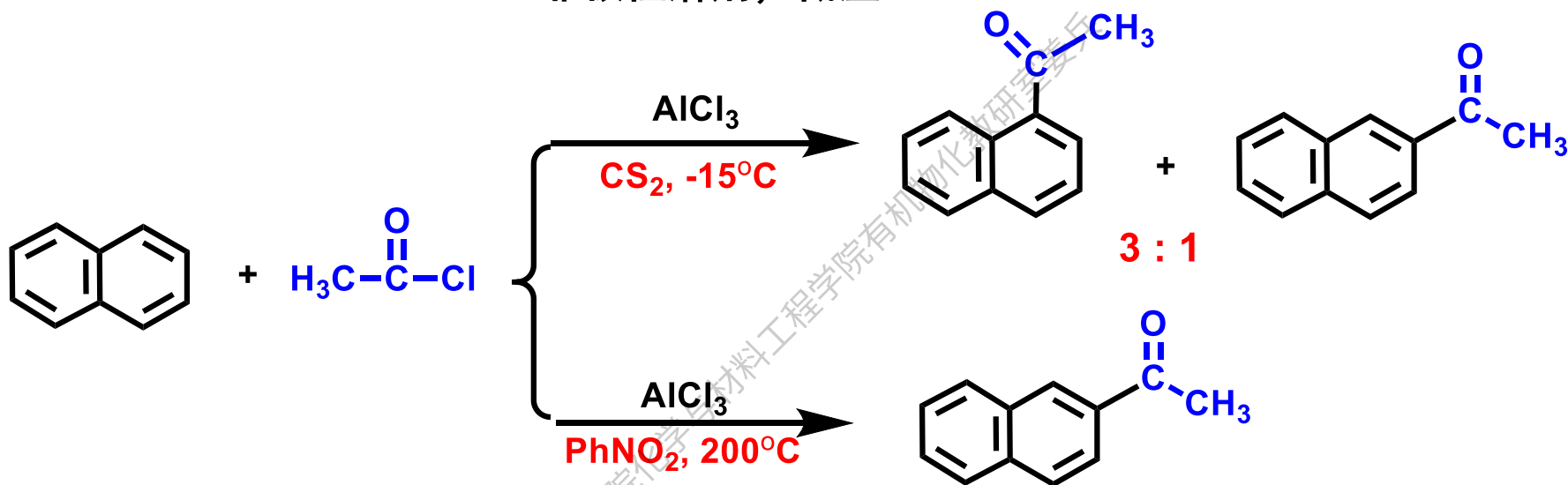
85~93%



萘环上的亲电取代反应

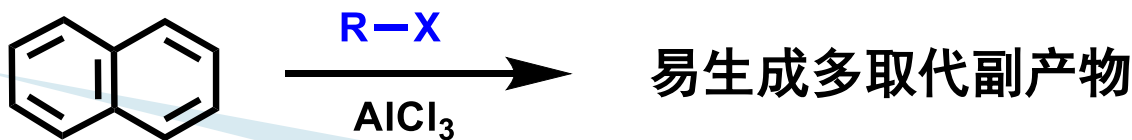
Friedel-Crafts酰基化反应（取向受反应条件影响）

非极性溶剂，低温



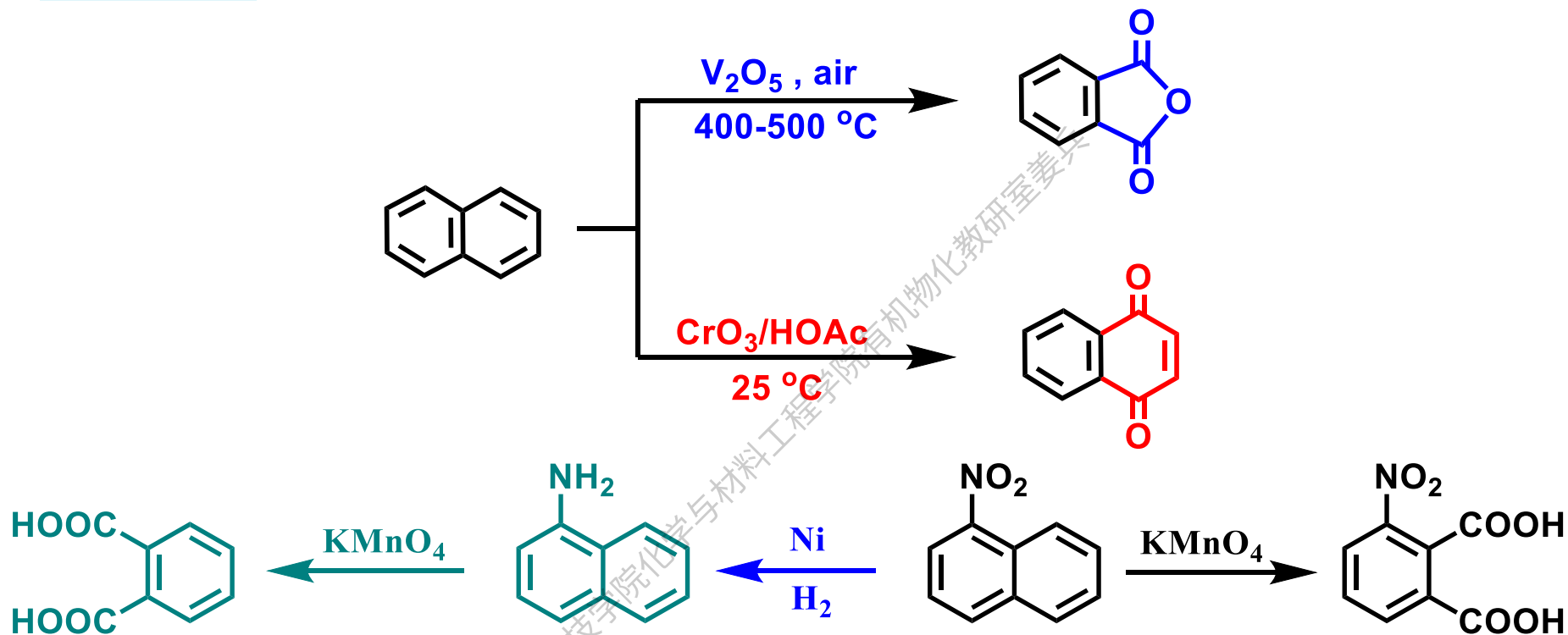
极性溶剂，高温

- 萘的Friedel-Crafts烷基化用处不大

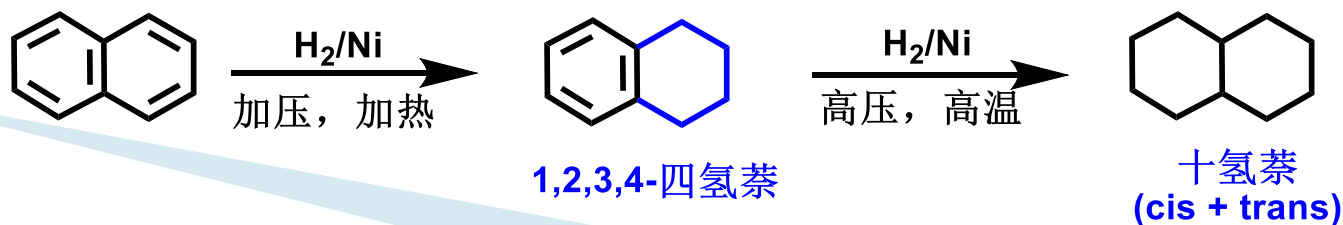


萘环上的氧化还原反应

氧化反应

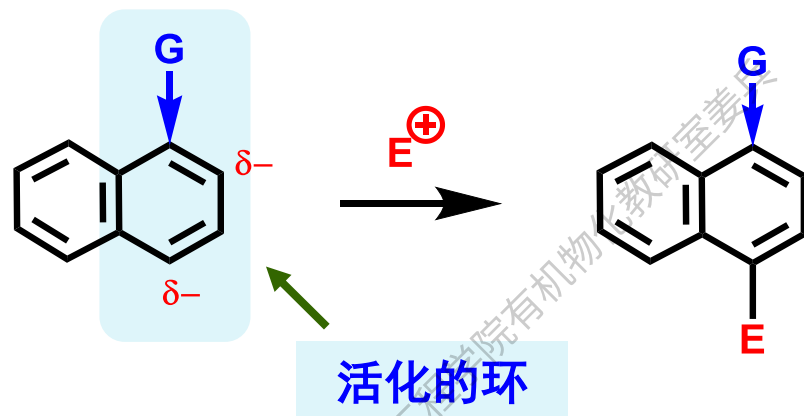


还原反应

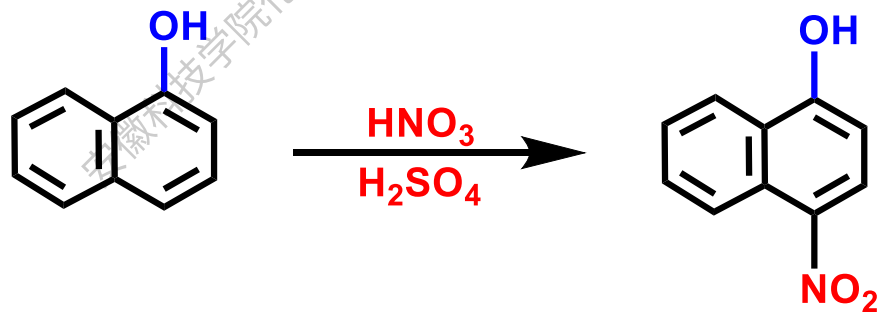


萘环的上的取代基效应

☆ α 位有给电子基：同环取代另一个 α 位

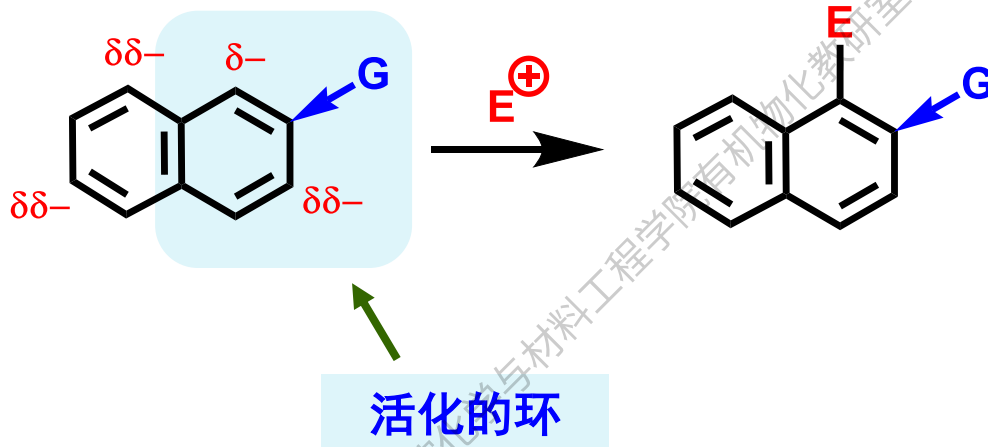


例

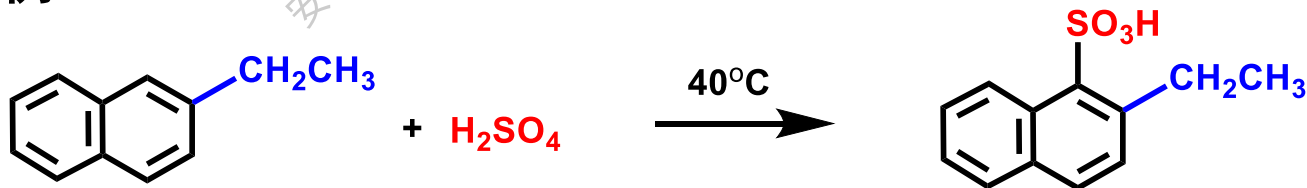


萘环的上的取代基效应

☆ β 位有给电子基：同环取代与 β 位相邻的 α 位

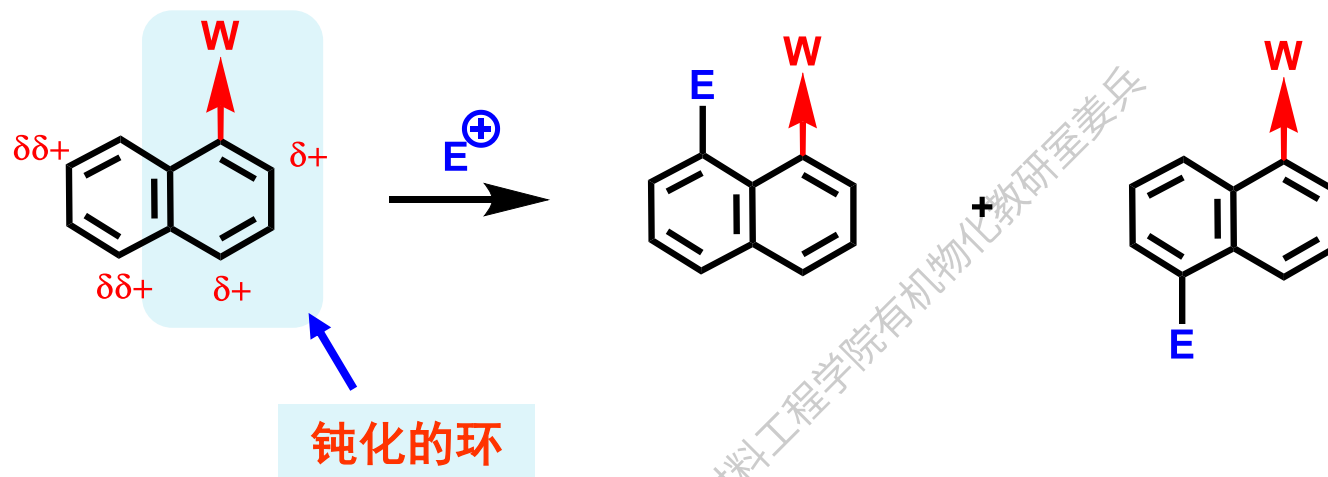


例

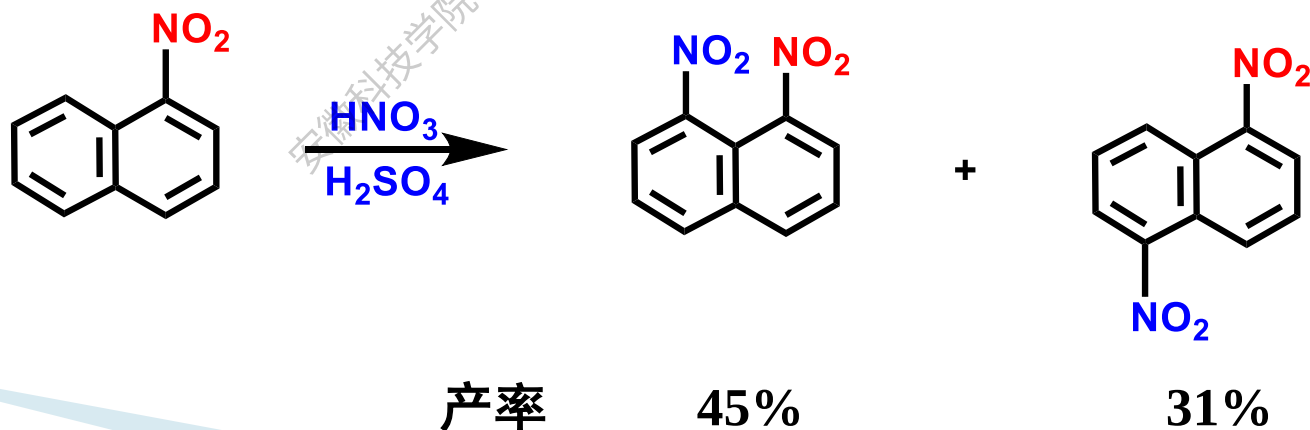


萘环的上的取代基效应

☆ α 位有吸电子基：异环取代 α 位

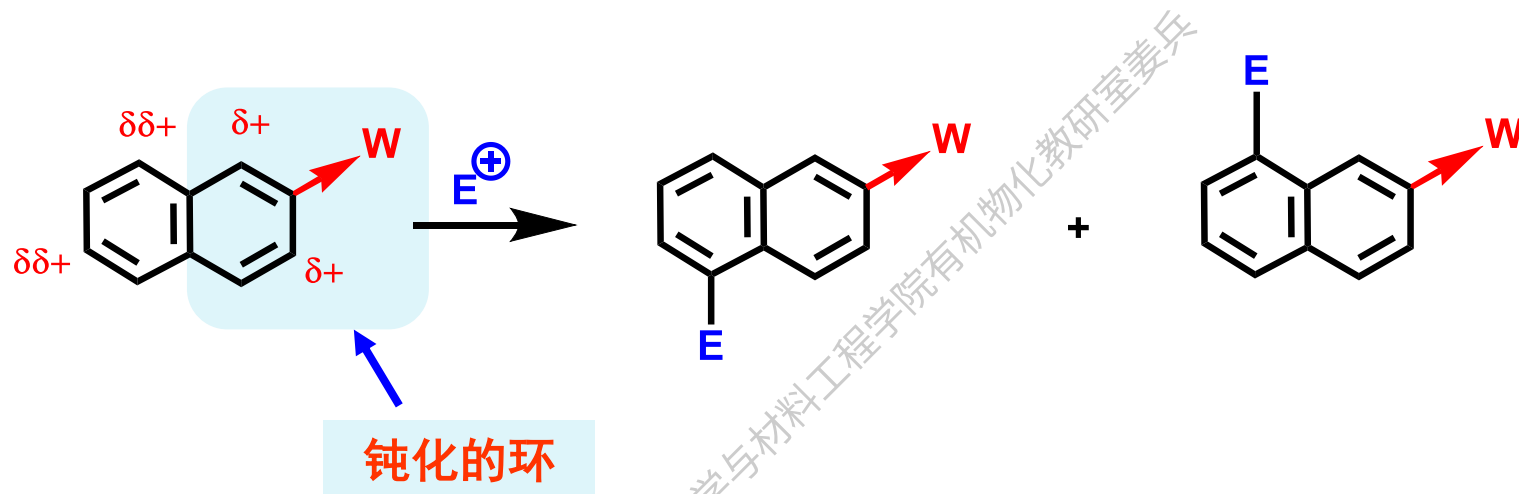


例

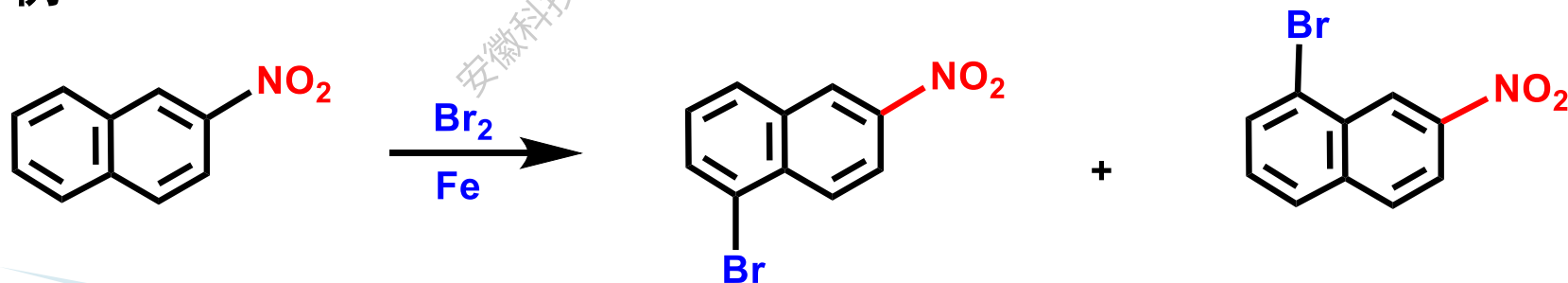


萘环的上的取代基效应

☆ β 位有吸电子基：异环取代 α 位



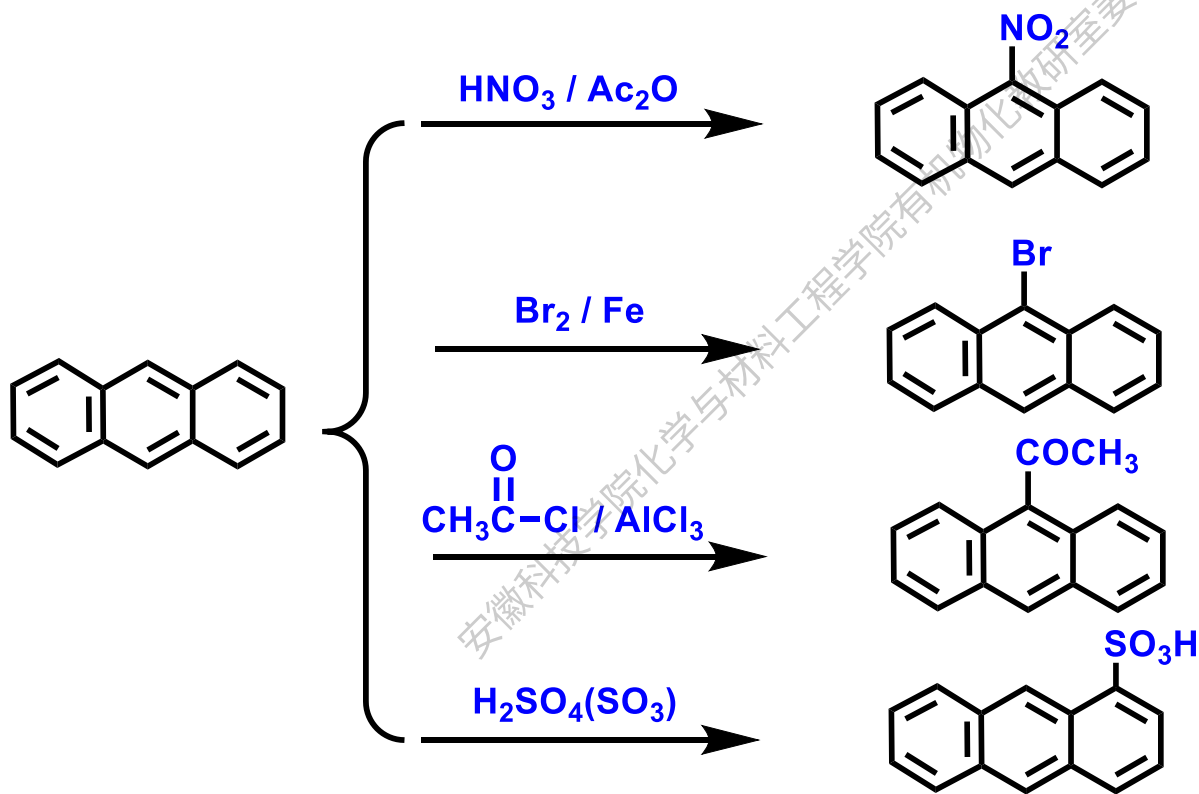
例



其他稠环芳烃

1. 蒽的化学反应

- 亲电取代（芳香性）

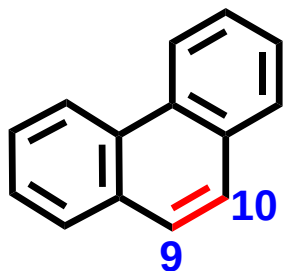


一般在9位反应

例外，为什么？

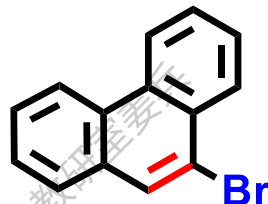
其他稠环芳烃

2. 菲的化学反应



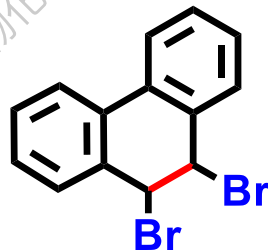
在 9、10位反应
(保留二个苯环)

Br_2 / Fe



亲电取代
(芳香性)

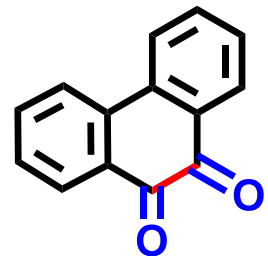
Br_2



加成、氧化
(烯烃性质)

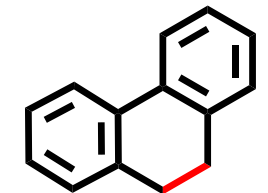
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$

or $\text{CrO}_3 / \text{HOAc}$



氧化

$\text{H}_2, \text{Cu-Cr}$



还原

第七节 芳香性

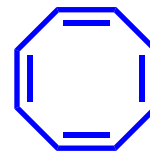
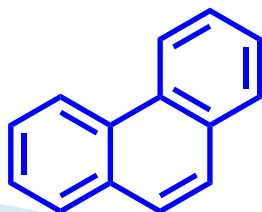
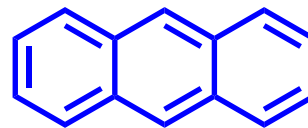
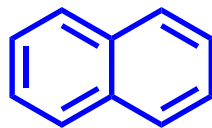
非苯芳烃体系：不含苯环但具有类似苯的结构和性质的芳香族化合物。

一、休克尔规则

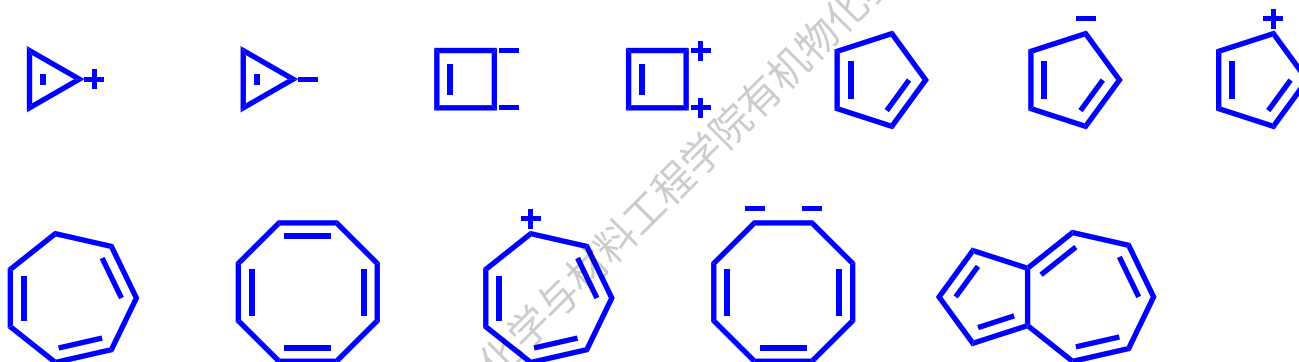
判别**单环化合物**是否有**芳香性**的规则

含有 $4n+2$ ($n=0,1,2,\dots$) 个 π 电子的**单环的**、**平面的**、**封闭共轭多烯**具有芳香性。

判断有无芳香性



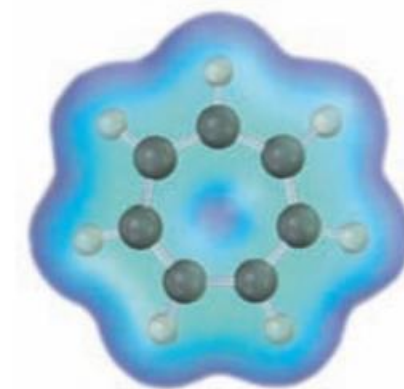
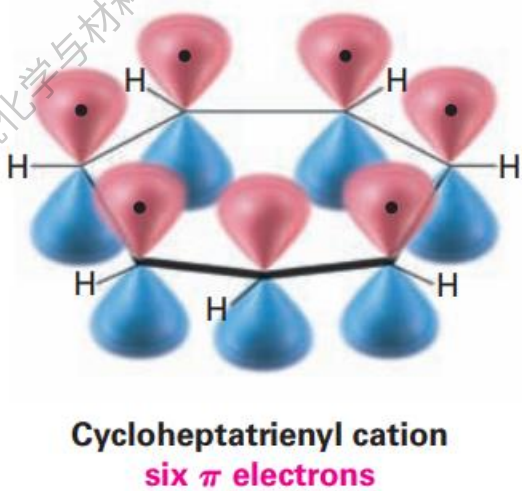
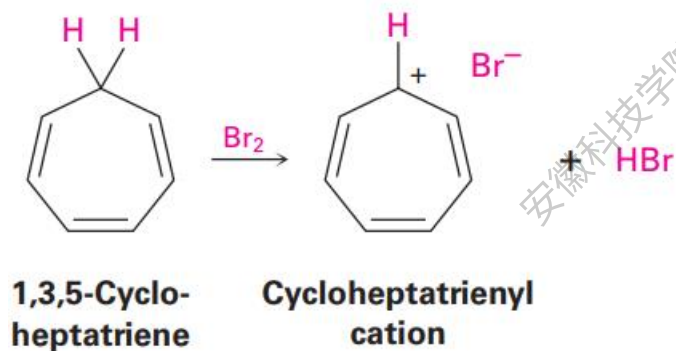
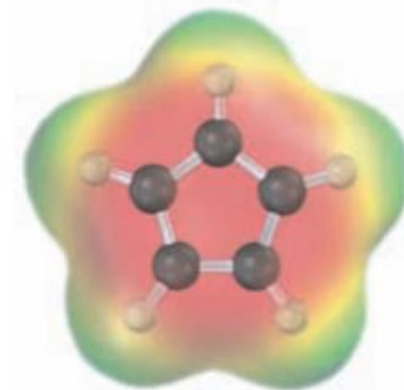
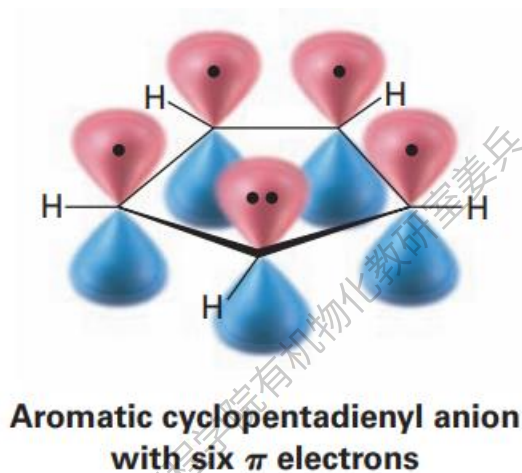
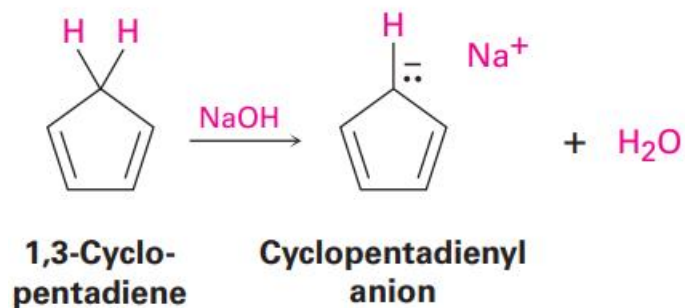
判断下面结构有无芳香性



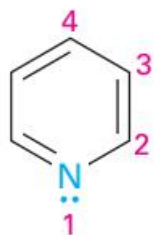
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

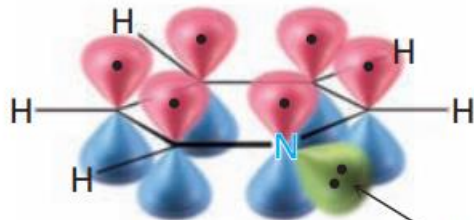
芳香性



芳香性

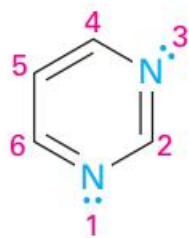


Pyridine

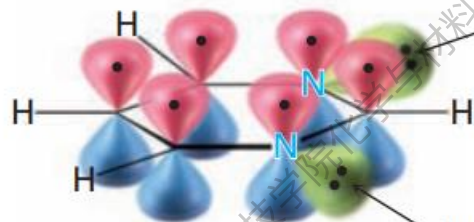


(Six π electrons)

Lone pair in sp^2 orbital



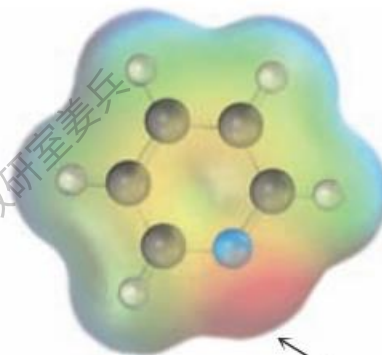
Pyrimidine



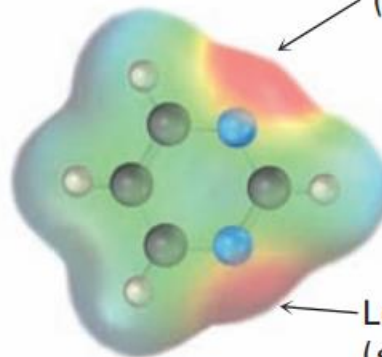
(Six π electrons)

Lone pair in sp^2 orbital

Lone pair in sp^2 orbital

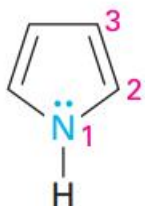


Lone pair (sp^2)

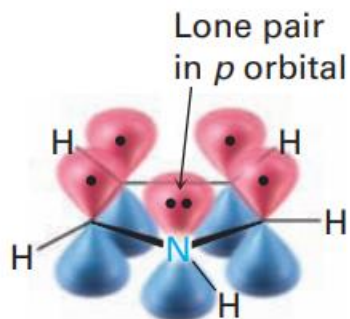


Lone pair (sp^2)

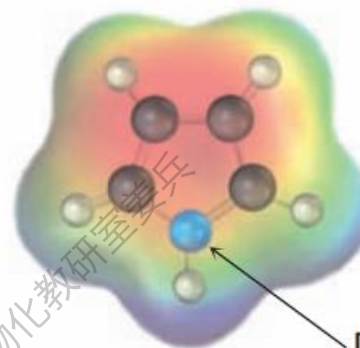
芳香性



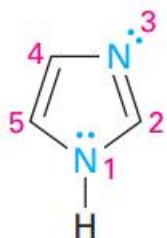
Pyrrole



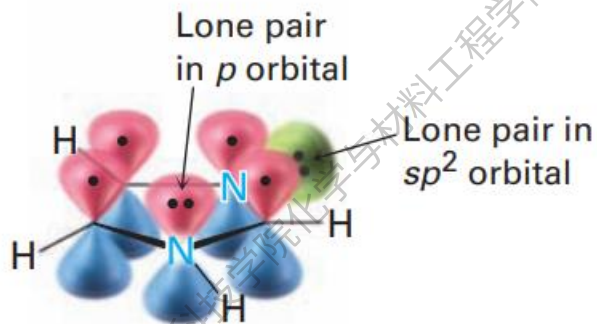
(Six π electrons)



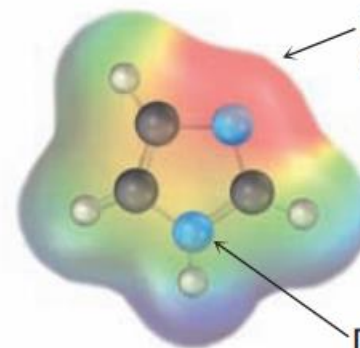
Delocalized lone pair (p)



Imidazole



(Six π electrons)



Lone pair (sp^2)

Delocalized lone pair (p)

思考题：为什么下面的结构具有芳香性？



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

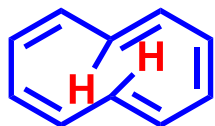
作答

轮烯

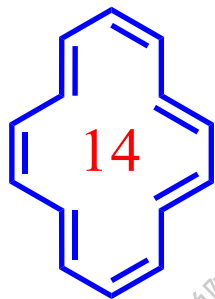
轮烯： 分子式符合 $(CH)_n$ ($n \geq 10$) 的环多次甲基化合物

★ 环碳必须处在同一平面内

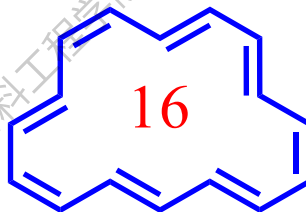
★ 符合 $4n+2$ 规则



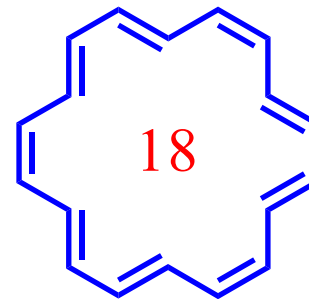
10-轮烯因环内氢的相互作用，使C不能同处在同一平面内，无芳香性。



14-轮烯
有芳香性



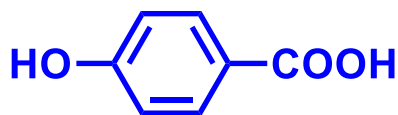
16-轮烯
无芳香性



18-轮烯
有芳香性

第八节 多官能团化合物的命名

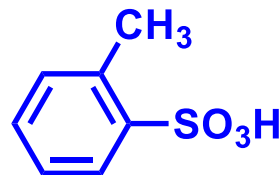
若芳香环上连有非烃基官能团时，则以最优先的官能团作为母体，其他基团作为取代基。取代基按英文字母顺序依次排列。常见官能团优先次序为：



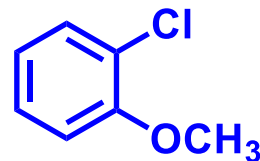
4-羟基苯甲酸



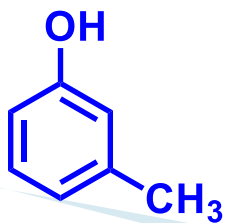
4-硝基苯酚



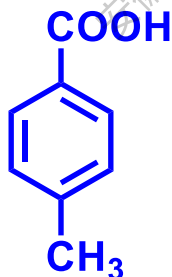
2-甲基苯磺酸



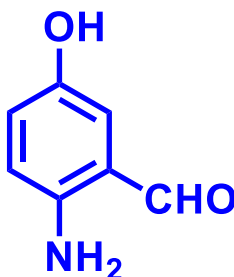
邻氯苯甲醚



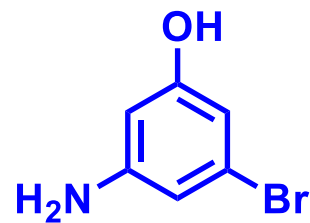
间甲基苯酚



对甲基苯甲酸

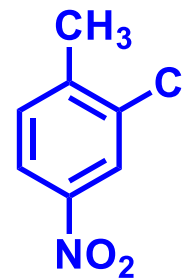
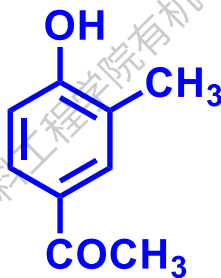
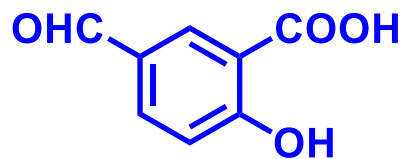


2-氨基-5-羟基苯甲醛



3-氨基-5-溴苯酚

命名



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答