

# 有机化学

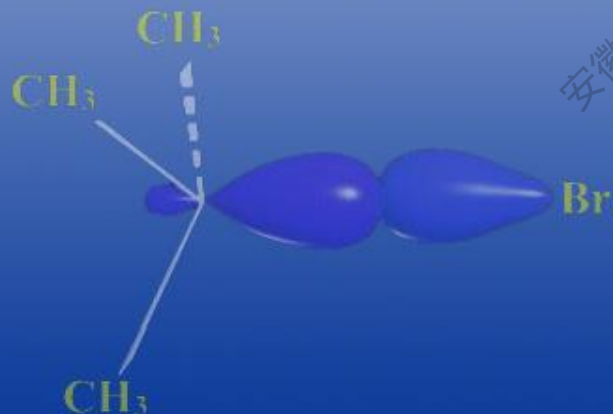
## Organic Chemistry

### 第四章 芳香烃

主讲人：姜 兵

E-mail: [jbin@mail.ustc.edu.cn](mailto:jbin@mail.ustc.edu.cn)

课 时：54理论课时



# 芳香性和芳香化合物

## 第一阶段

- 从香树脂和香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。

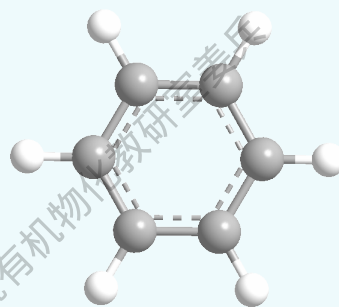
☆ 化学性质稳定，易发生亲电取代而不易发生加成。

# 芳香烃的分类



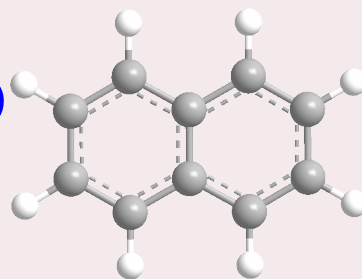
# 本章提纲

- 一、苯的分子结构
- 二、苯衍生物的异构和命名
- 三、单环芳烃的物理性质
- 四、单环芳烃的化学性质
- 五、亲电取代反应的定位规律和应用



单环芳烃

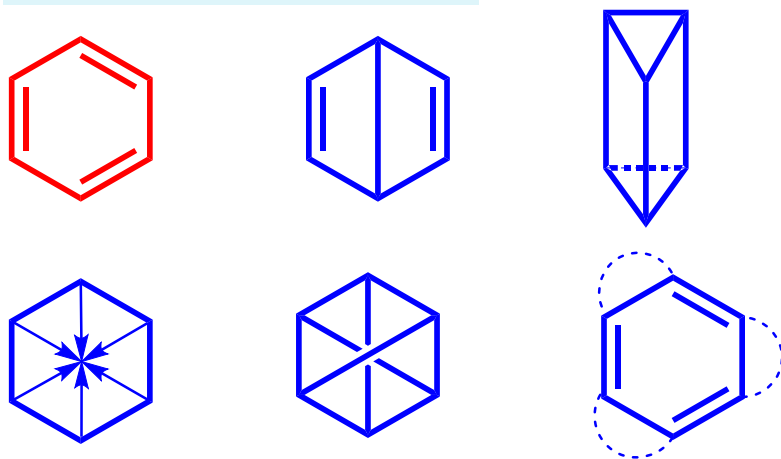
- 一、稠环芳烃：萘
- 二、其他稠环芳烃：蒽和菲（了解）
- 三、休克尔规则
- 四、非苯芳烃



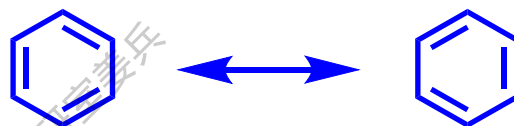
其他芳烃

# 苯环的分子结构

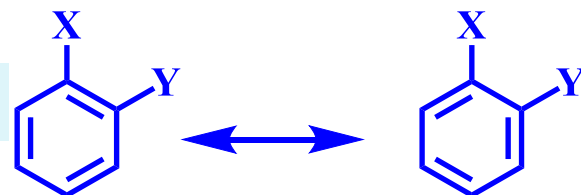
## 历史上苯的表达方式



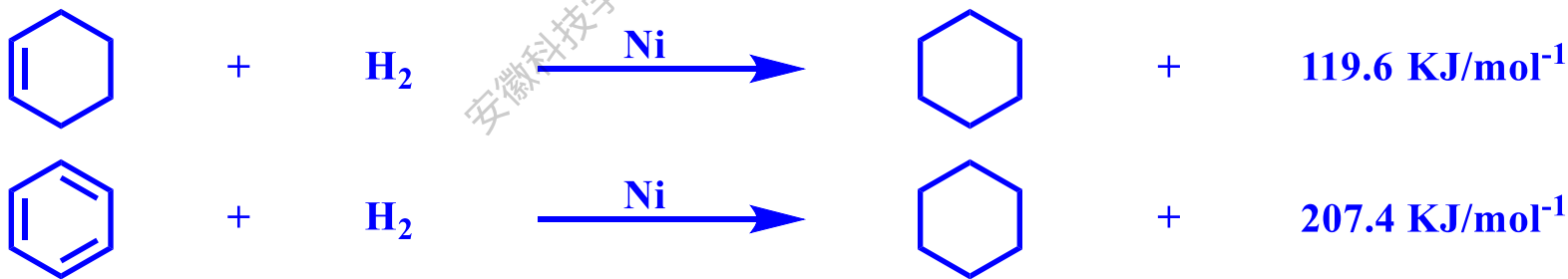
1865年, Kekulé提出苯环结构: 单、双键交替的六元环结构。



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。

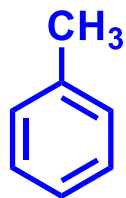


现代物理实验方法测定表明: 苯为平面六边形, 6个C-C键等长, 键角均为 $120^\circ$ 。

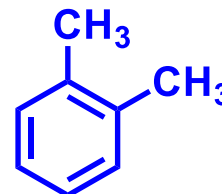
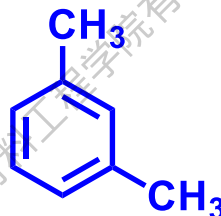
# 单环芳烃的异构

## 单环芳烃的同分异构现象：取代基位置异构

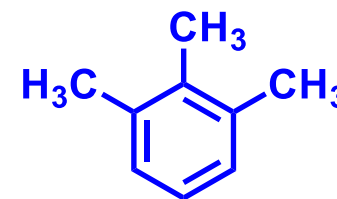
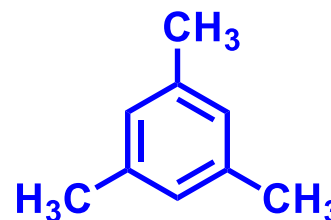
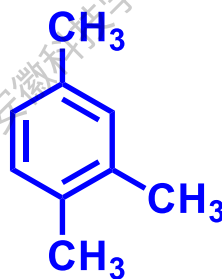
一元取代物



二元取代物



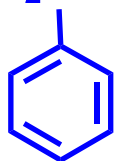
三元取代物



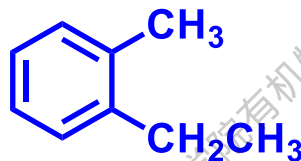
# 单环芳烃的命名

**定母体** { 复杂的取代基：环为取代基  
简单的取代基：环为母体

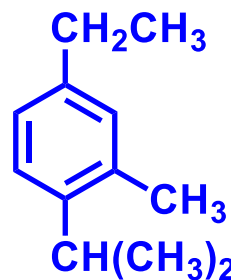
**编号**：以小数字标小基团，取代基位次和最小。可用邻、间、对，连、均、偏或阿拉伯数字表示。



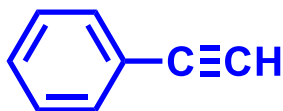
3-苯基己烷



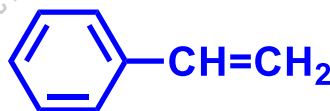
2-乙基甲苯



5-乙基-2-异丙基甲苯

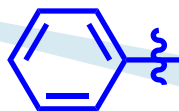


苯乙炔

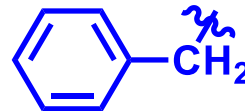


苯乙烯

**芳基**：芳烃分子去掉一个或几个H原子后剩余的基团(Ar-)。



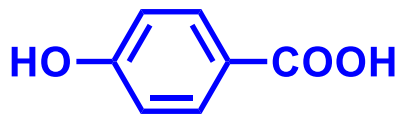
苯基(-Ph)



苄基(-Bn)

# 单环芳烃的命名

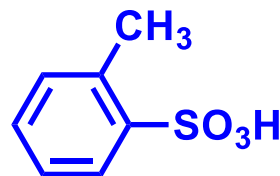
若芳香环上连有非烃基官能团时，则以最优先的官能团作为母体，其他基团作为取代基。常见官能团优先次序为：



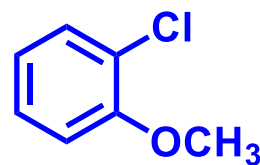
4-羟基苯甲酸



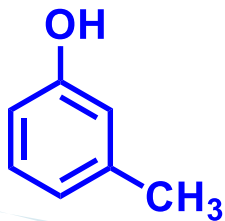
4-硝基苯酚



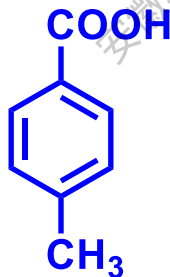
2-甲基苯磺酸



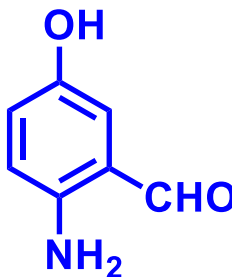
邻氯苯甲醚



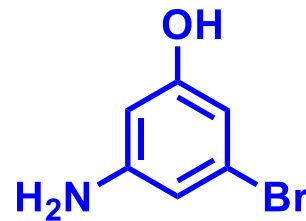
间甲基苯酚



对甲基苯甲酸



2-氨基-5-羟基苯甲醛



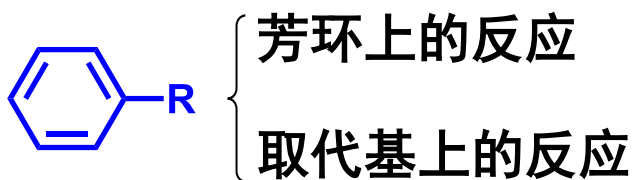
3-氨基-5-溴苯酚

# 单环芳烃的化学性质

## 单环芳烃的物理性质（自学）

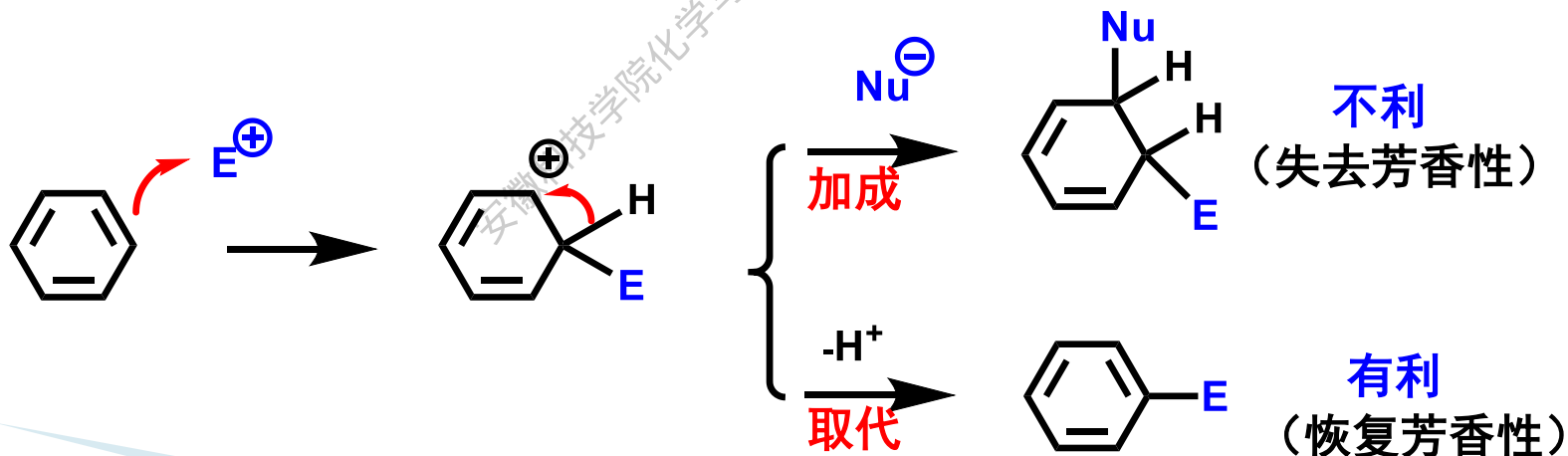
熔点除与相对分子质量有关外，还与结构有关，通常对位异构体由于分子对称，熔点较高。

## 单环芳烃的化学性质



- ☆ 易取代—保持芳香性
- ☆ 不饱和，可加成
- ☆ 被氧化剂氧化

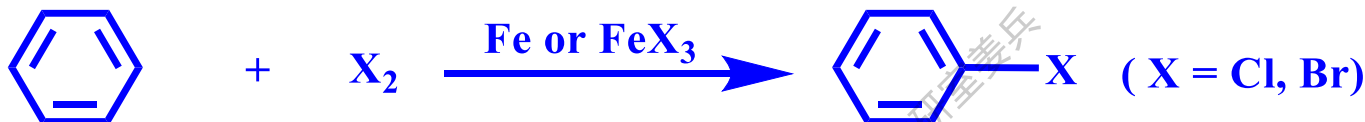
失去芳香性  
较难发生



# 芳烃的取代反应

## 1、卤代反应

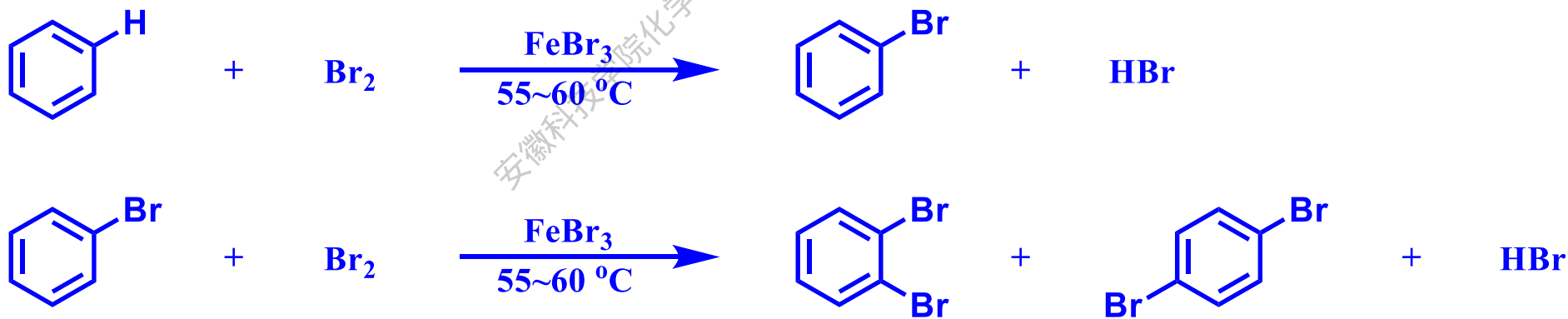
芳烃与卤素作用生成卤代芳烃



★ 催化剂： $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $AlCl_3$ 等

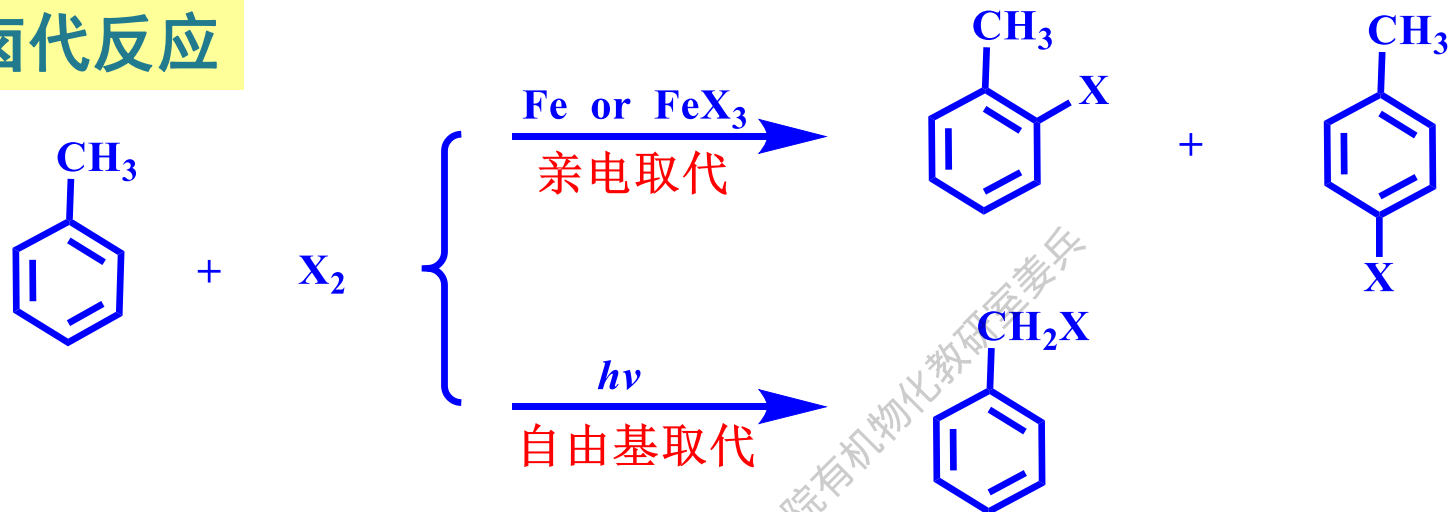
★ 卤素活性： $F > Cl > Br > I$ （注意：为纯卤素单质）

★ 芳烃活性：烷基苯 > 苯 > 卤代苯



# 芳烃的取代反应

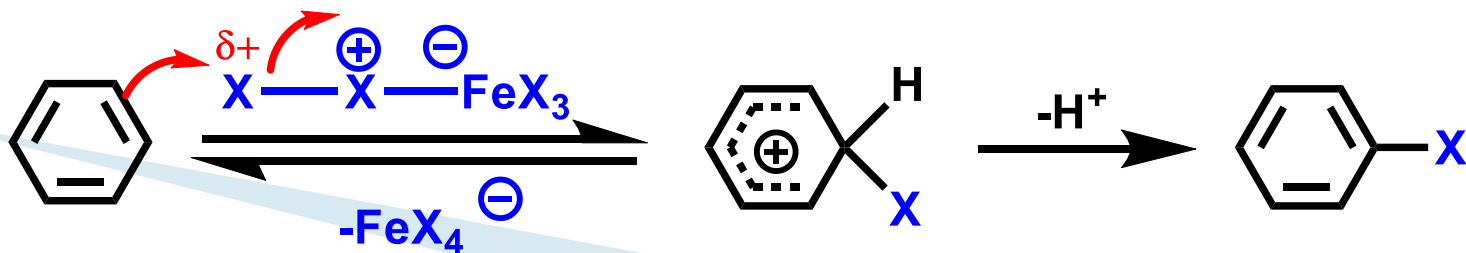
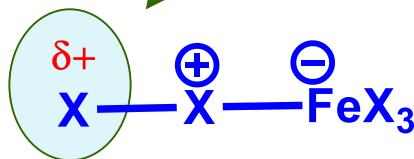
## 1、卤代反应



### 机理 (了解)



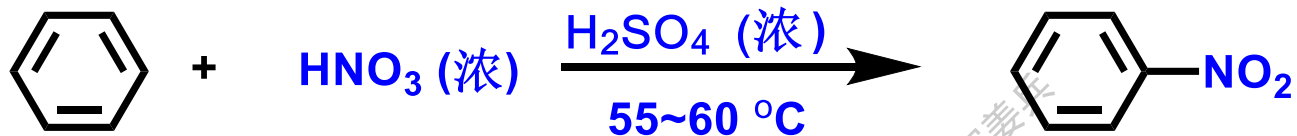
亲电中心



# 芳烃的取代反应

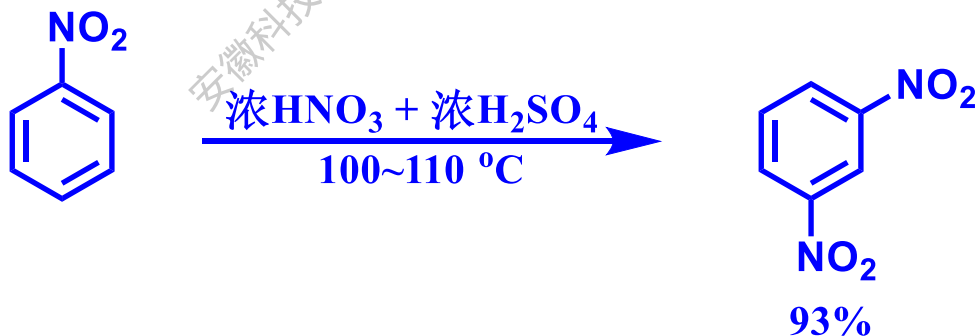
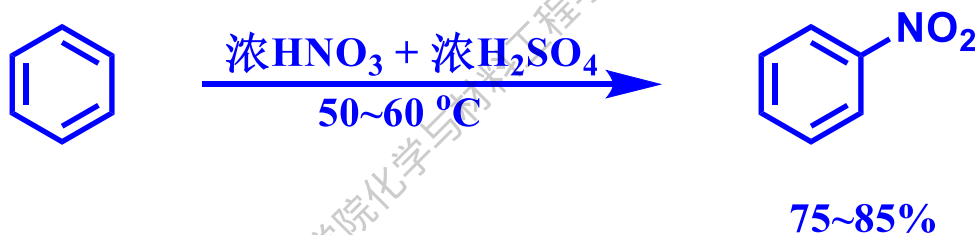
## 2、硝化反应

无  $\text{H}_2\text{SO}_4$  时反应很慢



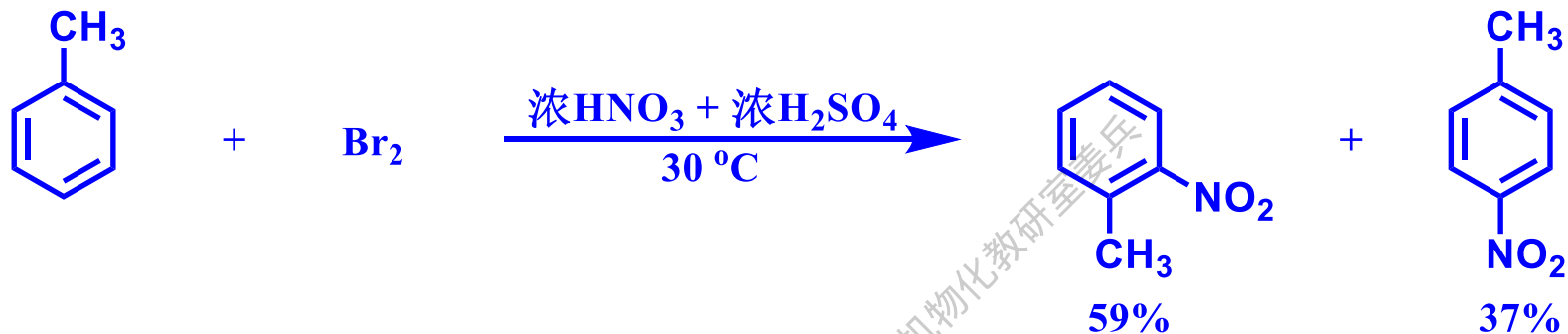
★ 硝化剂：浓 $\text{HNO}_3$  + 浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ （简称混酸）

★ 芳烃活性：烷基苯 > 苯 > 卤代苯

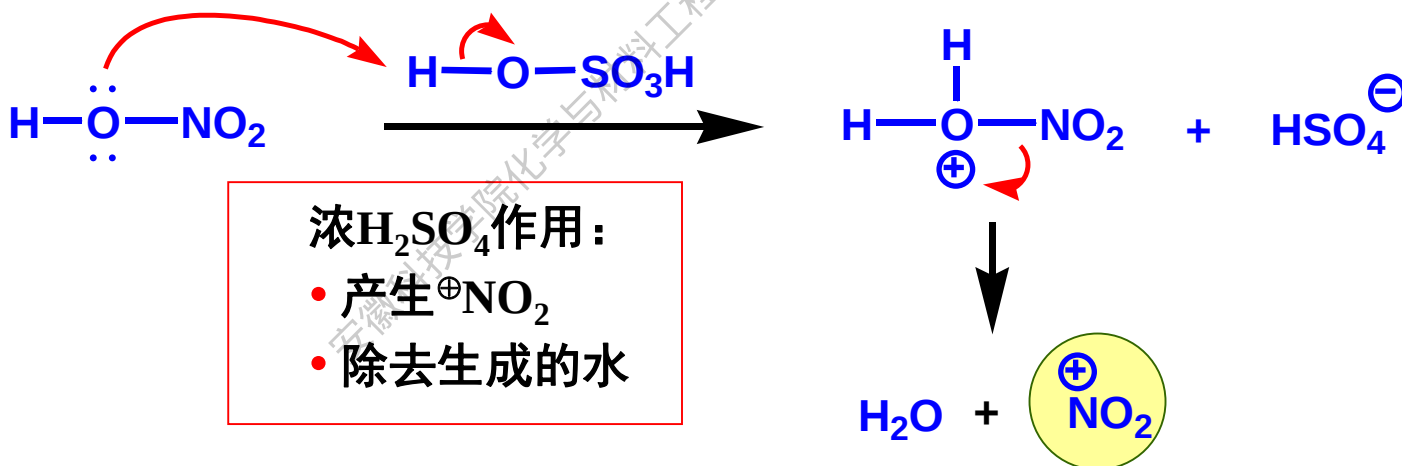


# 芳烃的取代反应

## 2、硝化反应

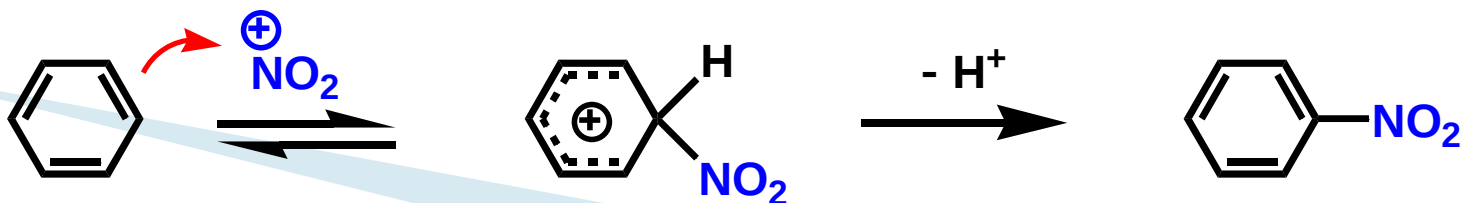


### 机理（了解）



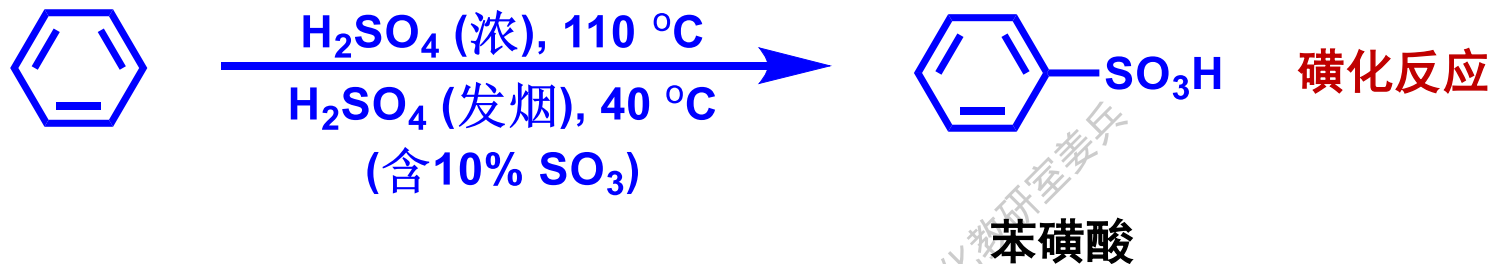
浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作用:

- 产生 $\text{NO}_2^+$
- 除去生成的水



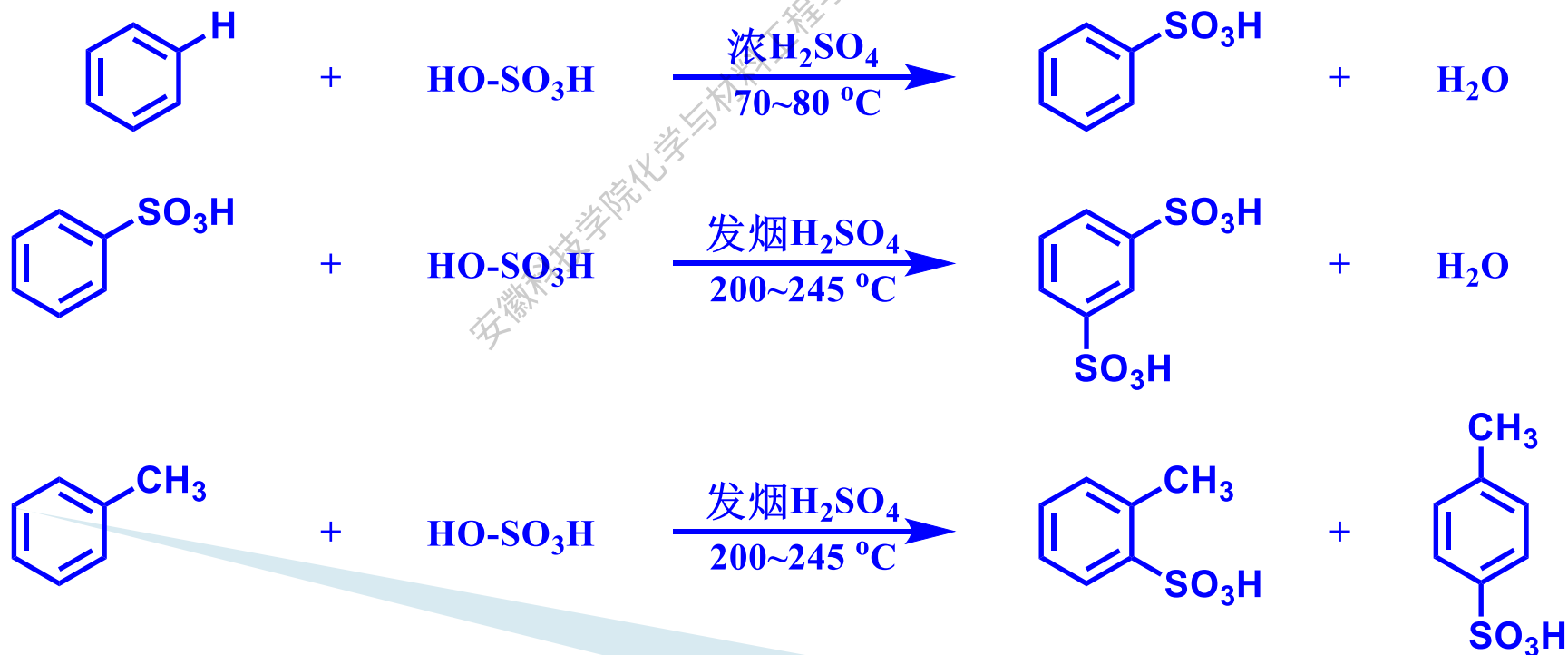
# 芳烃的取代反应

## 3、磺化反应



★ 磺化剂：浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 或发烟 $\text{H}_2\text{SO}_4$

★ 底物活性：烷基苯 > 苯 > 苯磺酸



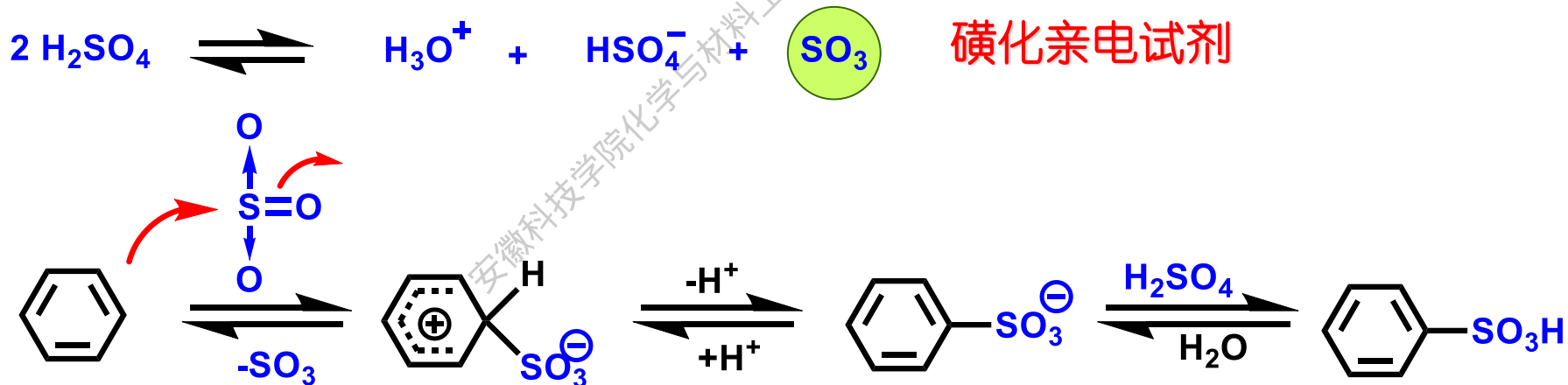
# 芳烃的取代反应

## 3、磺化反应

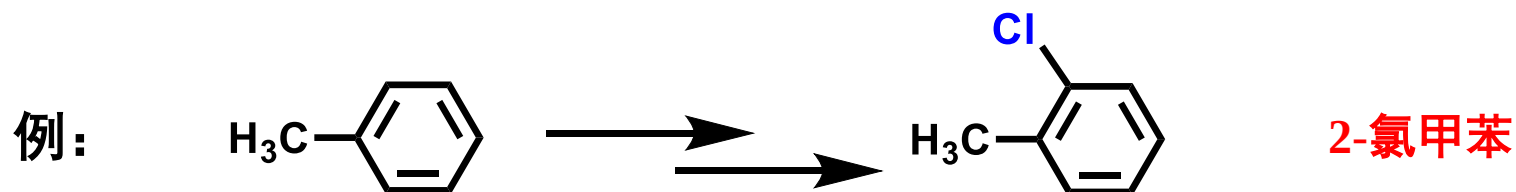
注意：磺化反应是可逆的



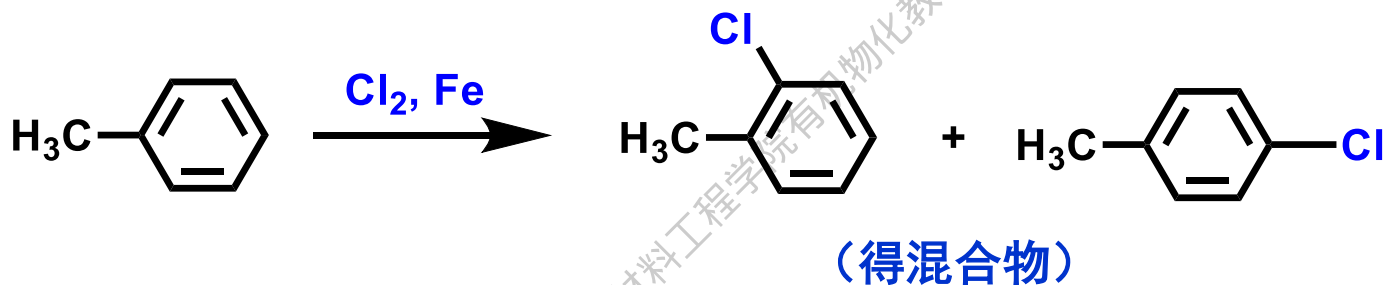
机理（了解）



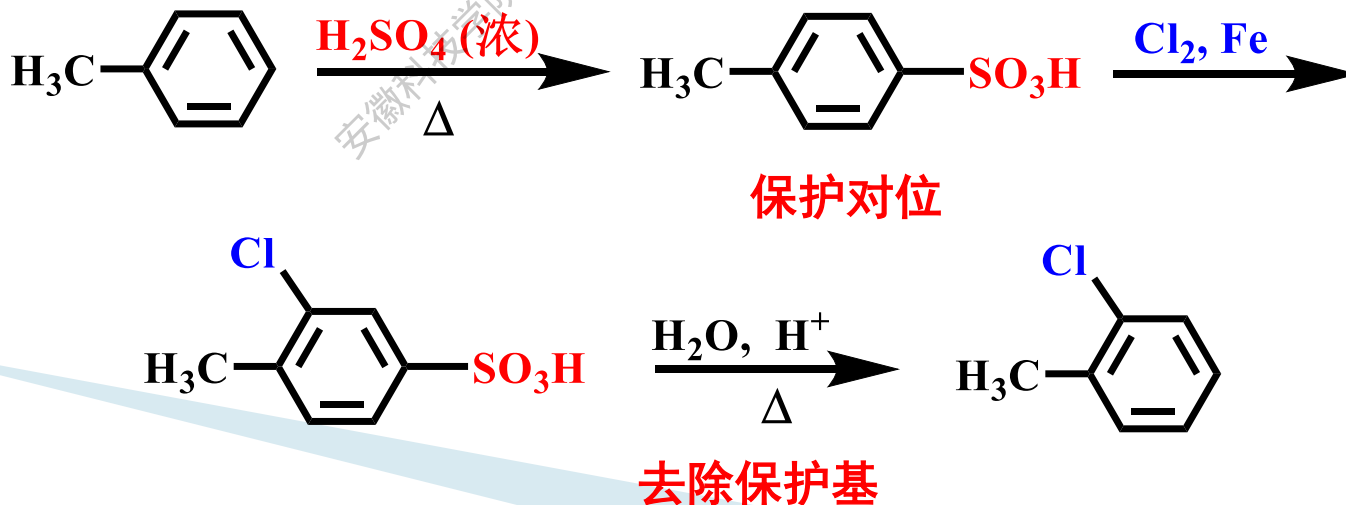
# 磺化反应可逆性在合成上的应用



- 直接氯代



- 用磺化法保护



# 芳烃的取代反应

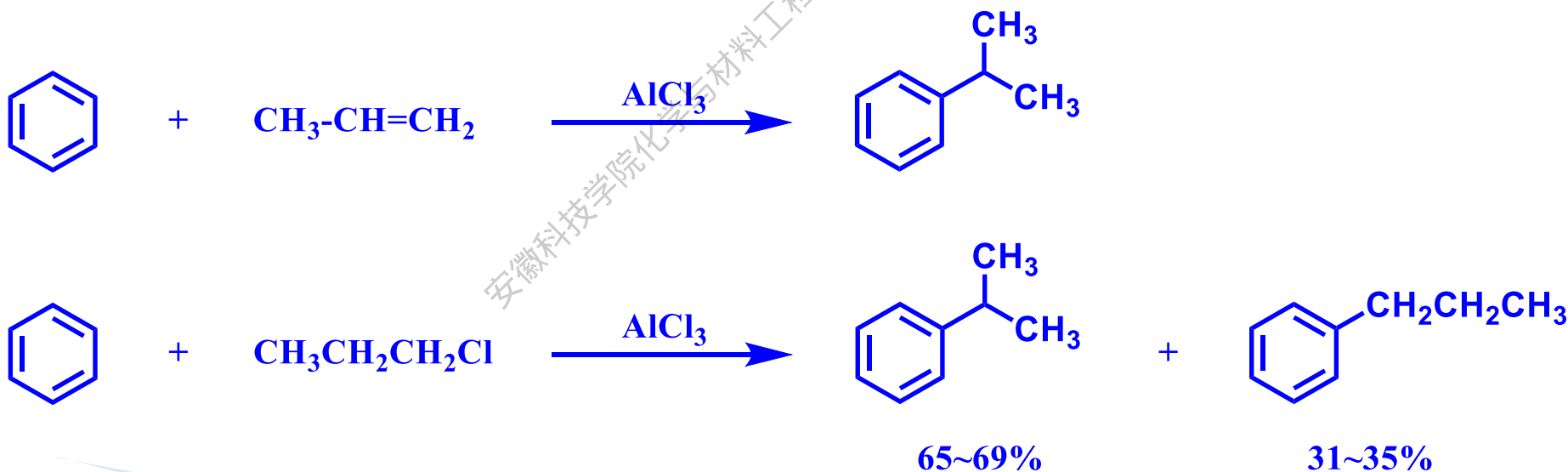
## 4、傅克反应

### (1) 傅克烷基化反应

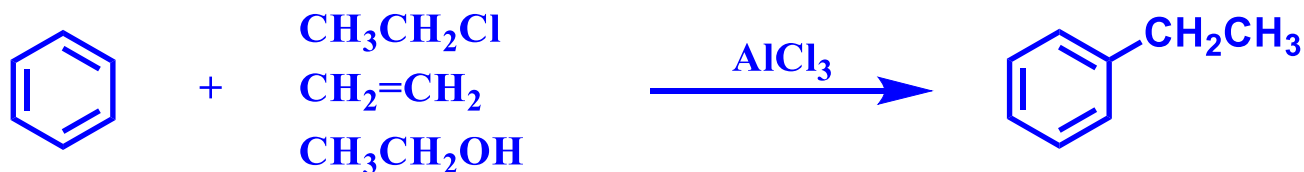
在Lewis酸 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{BF}_3$ 的催化作用下，芳烃与卤代烃生成烷基苯的反应。

★ 常用催化剂： $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、( $\text{HF}$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

★ 常用烷基化剂：卤代烃、烯烃（醇）



# 芳烃的取代反应



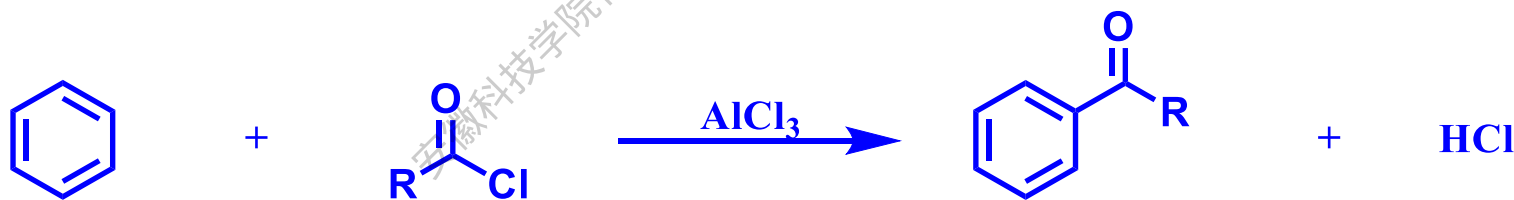
★ 易得多取代物

★ 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。

## (2) 傅克酰基化反应

在无水 $\text{AlCl}_3$ 的作用下, 芳香烃与酰化剂(酰卤、酸酐)生成芳香酮的反应。

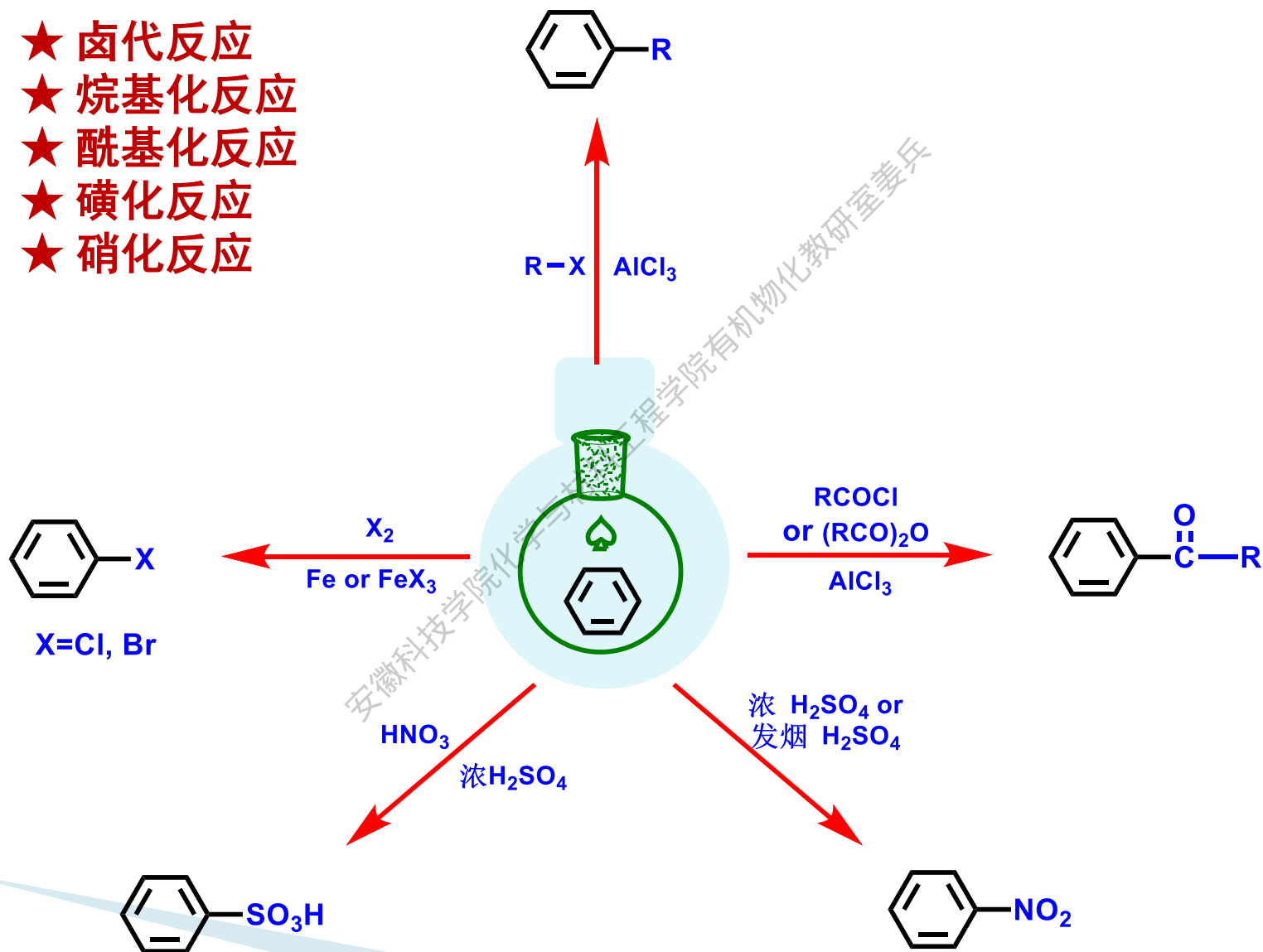


☆ 苯环上连有 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等吸电子基时, 不发生烷基化和酰基化。

☆ 酰基化不存在异构化。

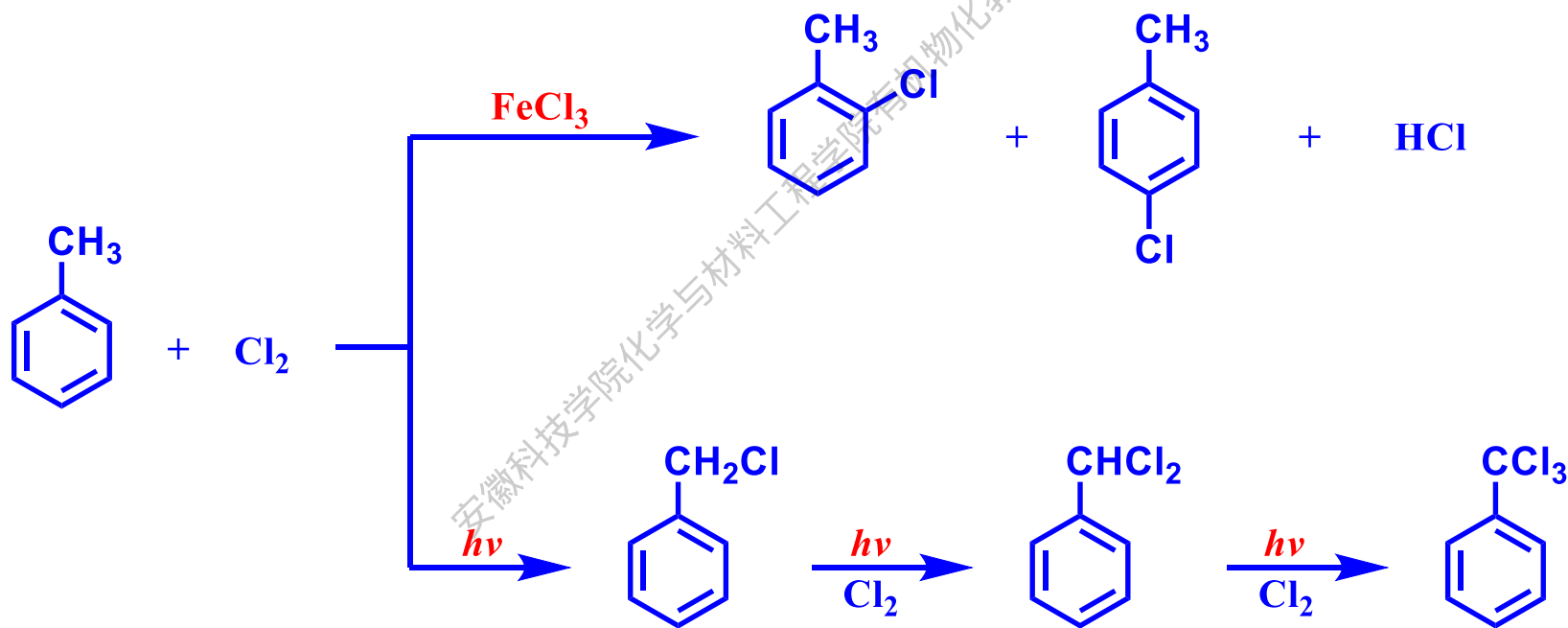
# 芳烃的亲电取代反应小结

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



# 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 $\text{FeCl}_3$ 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。

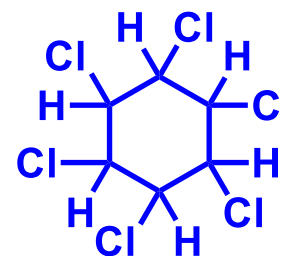


# 芳烃的加成反应

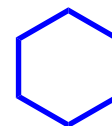
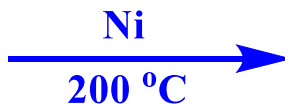
苯环的催化加氢比烯烃或炔烃困难，反应一般在较高温或高压下进行，或用活性大的催化剂。



+



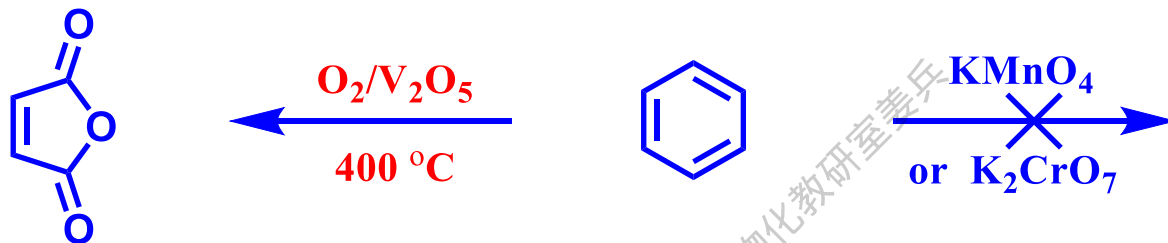
+



# 芳烃的氧化反应

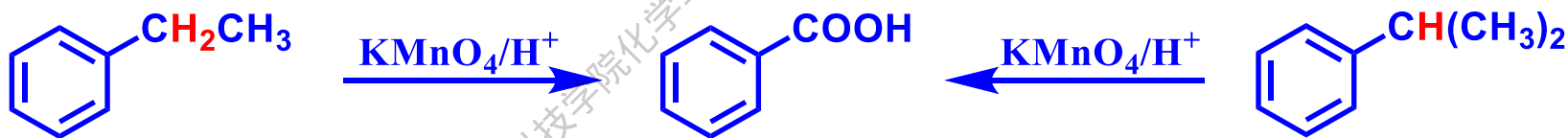
## 1、芳环的氧化

非常困难，反应条件剧烈。

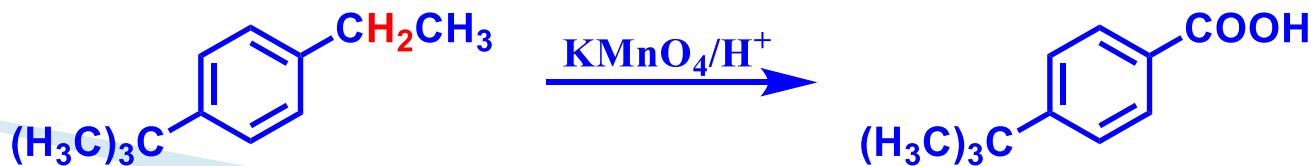


## 2、侧链的氧化

无论烷基侧链的长短，其氧化产物通常都是苯甲酸。

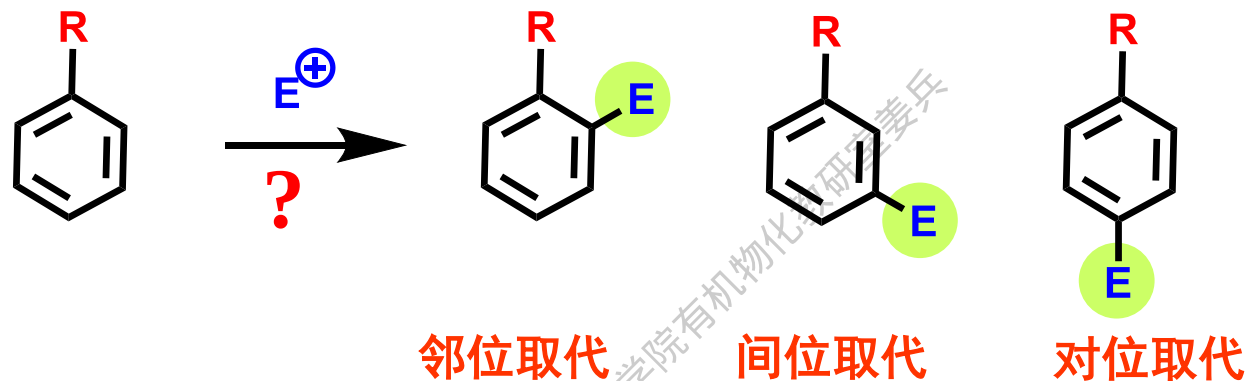


当与苯环直接相连的碳原子 ( $\alpha\text{-C}$ ) 上无氢原子 ( $\alpha\text{-H}$ ) 时，该侧链不能被氧化。

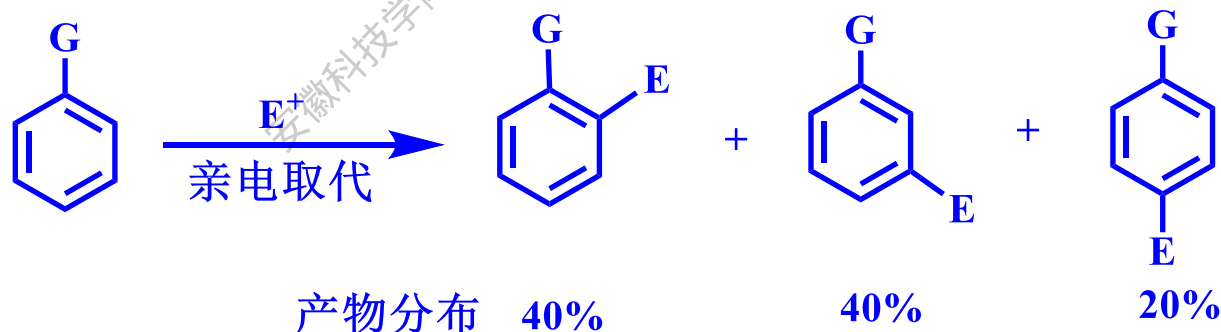


# 芳烃亲电取代反应定位现象

问题：苯环上已有取代基时，取代在何处？

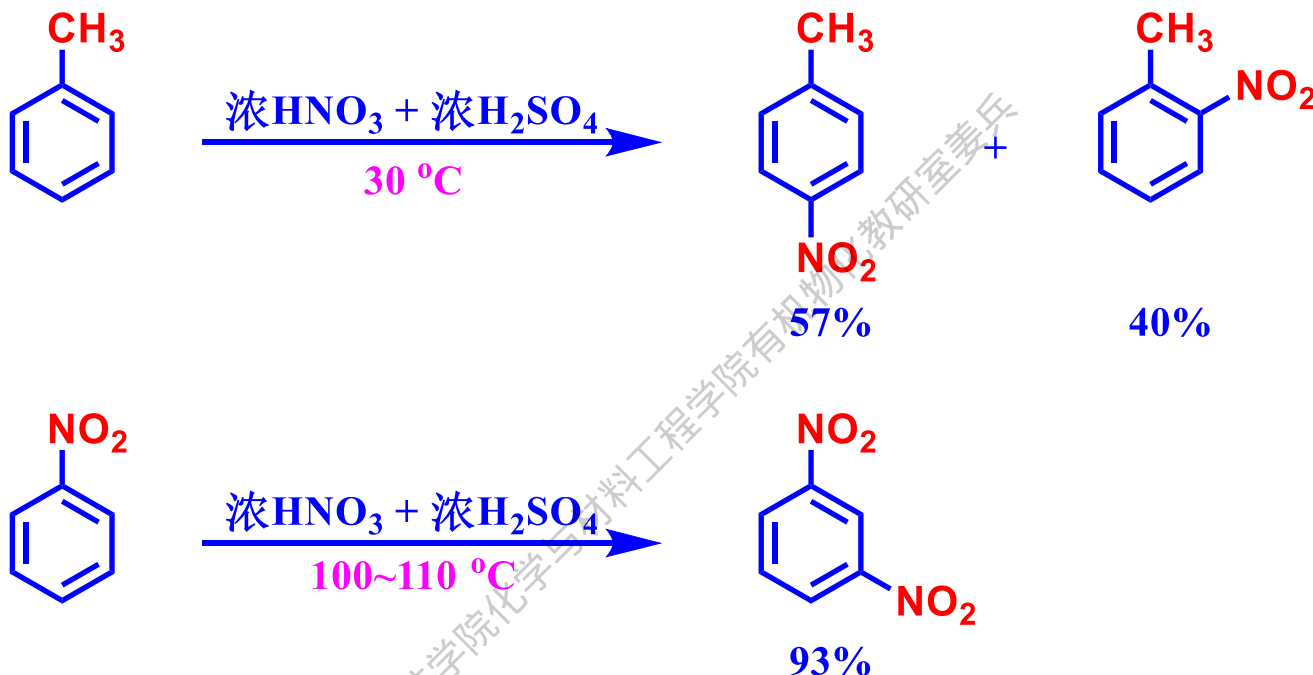


如果不考虑取代基的影响，仅从统计规律的角度来分析，邻位产物应为40%，间位产物为40%，对位产物为20%。



# 芳烃亲电取代反应定位现象

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

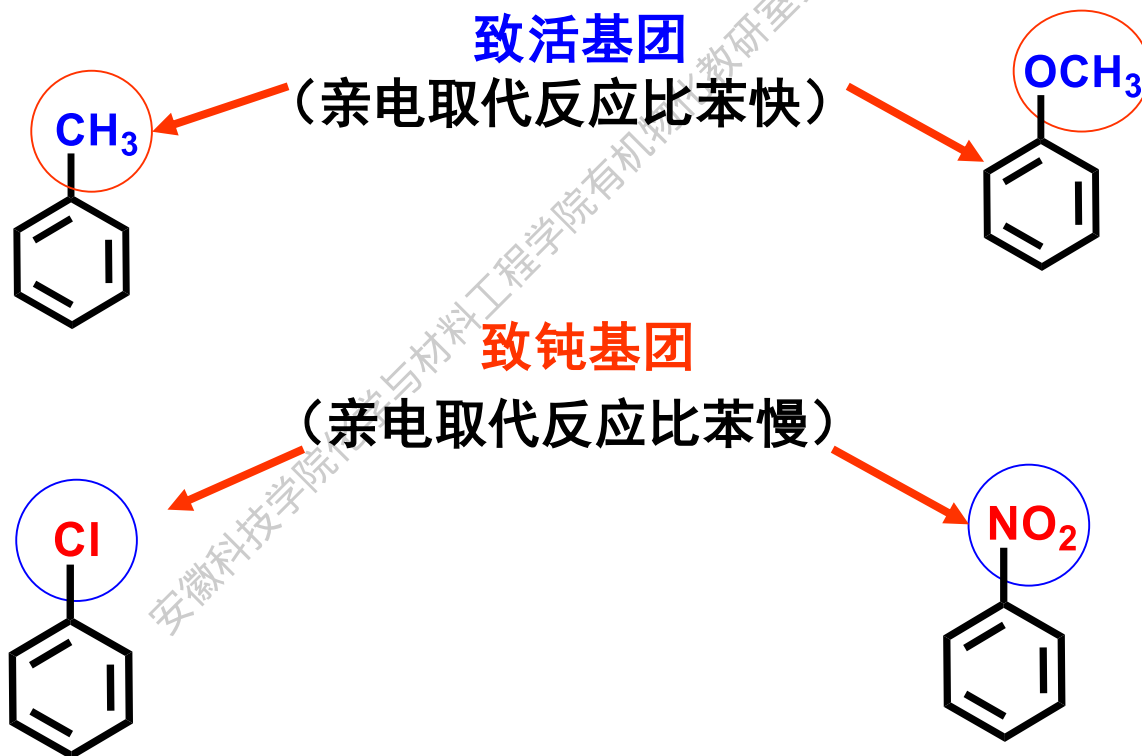
☆ 苯环上原有取代基影响着亲电取代反应的难易程度

**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。

# 芳环上的定位基团

- 致活基团和致钝基团（考虑对反应活性及速度的影响）

如：

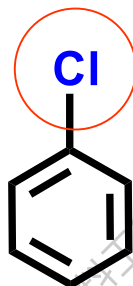
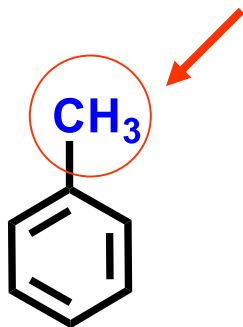


# 芳环上的定位基团

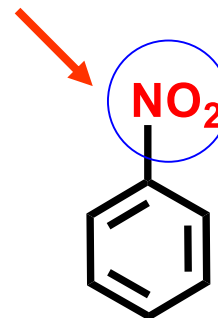
- 邻对位定位基和间位定位基

如：

邻对位定位基  
(邻对位产物为主)



间位定位基  
(间位产物为主)



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

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**。

致钝的间位定位基

邻对位致钝基的特点—**卤素原子基团**

# 芳环上的定位基团

## 1、致活邻、对位定位基

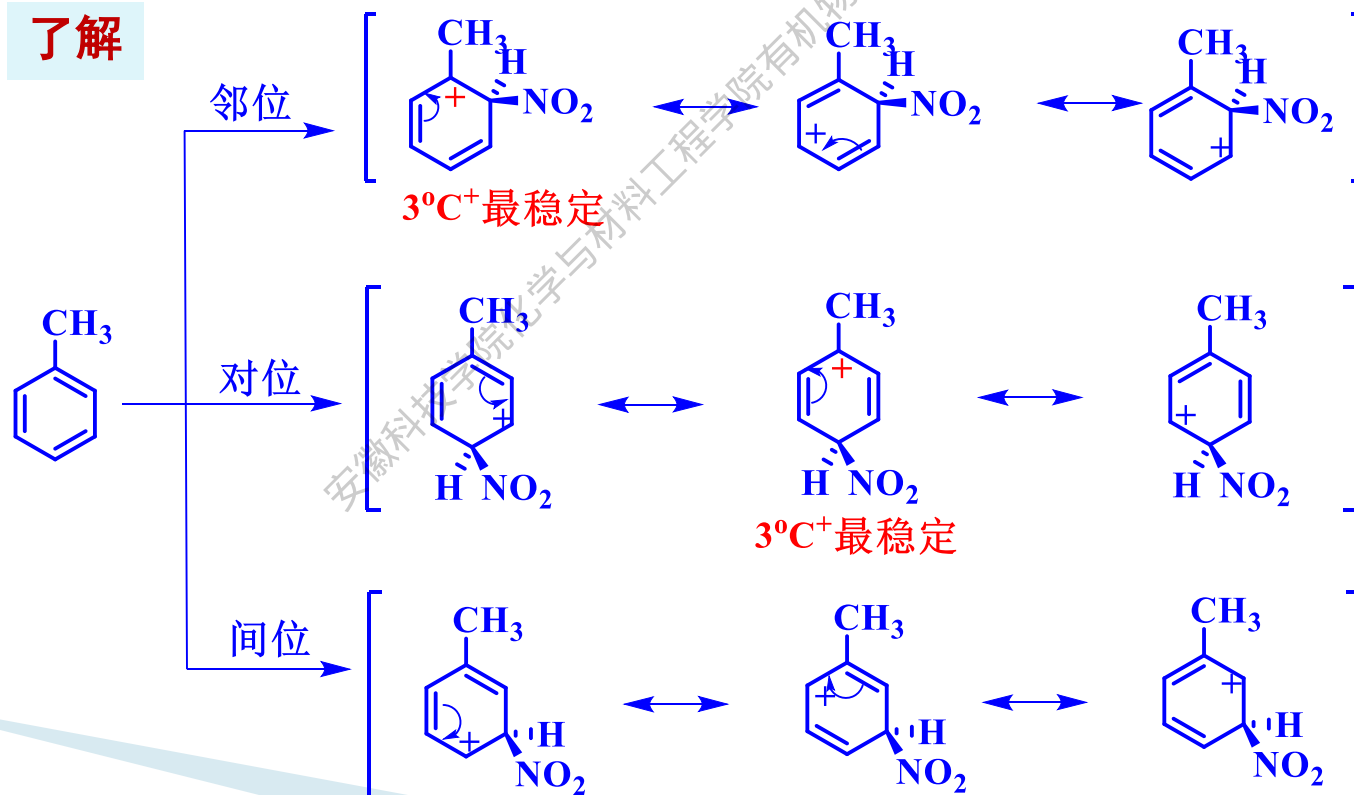
基团：-NR<sub>2</sub>，-NH<sub>2</sub>，-OH，-OCH<sub>3</sub>，-NHCOCH<sub>3</sub>，-R，-X

特点：与苯环直接相连的原子一般具有未成键的**孤电子对**

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**

了解



# 芳环上的定位基团

## 2、间位定位基

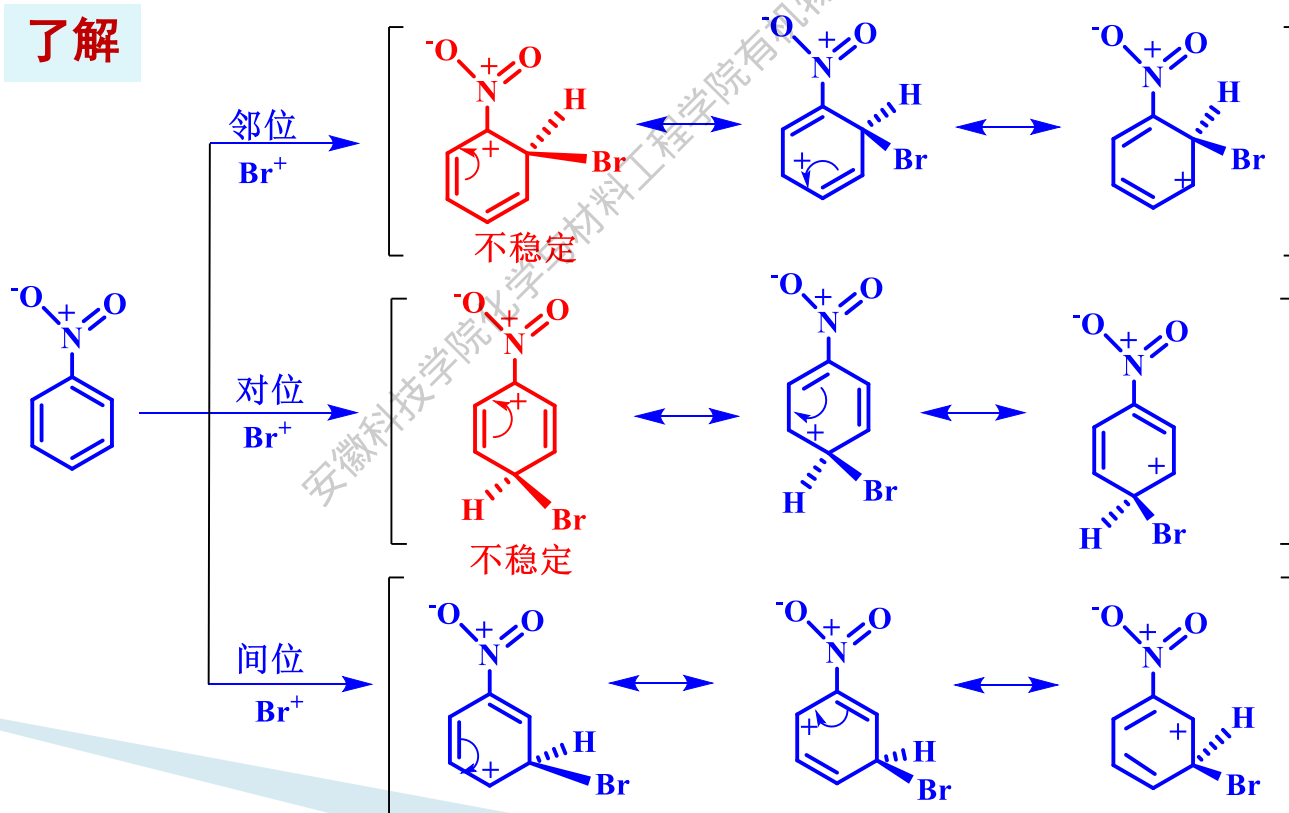
基团：-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>，-NO<sub>2</sub>，-CN，-SO<sub>3</sub>H，-CHO，-COOH，-COOR，-CONH<sub>2</sub>

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**。

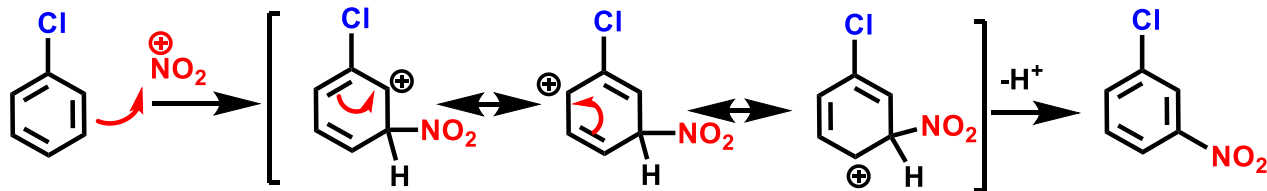
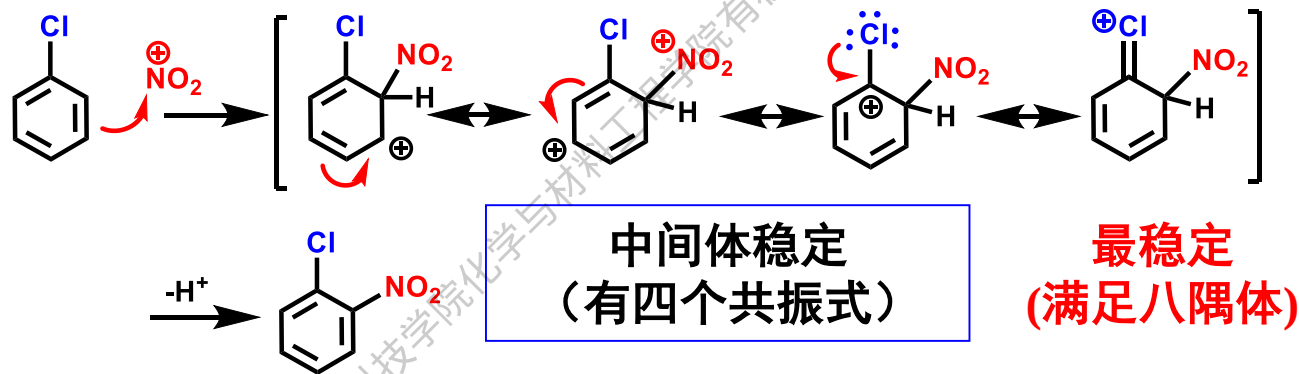
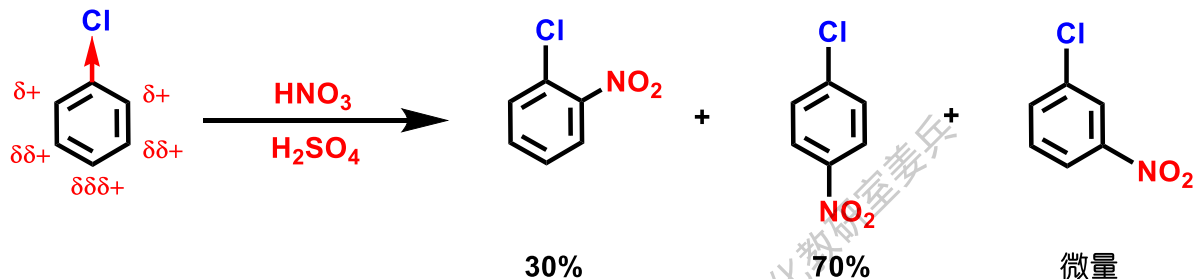
了解



# 芳环上的定位基团

## 3、致钝邻、对位定位基：卤素原子

了解



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：

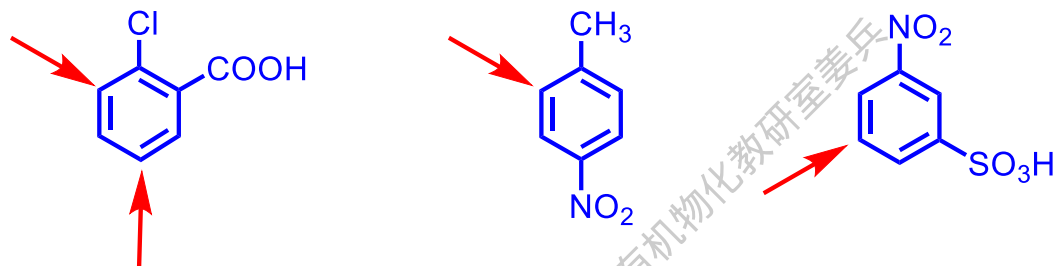
- A  $-\text{CH}_3$
- B  $-\text{NO}_2$
- C  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$
- D  $-\text{Br}$

提交

# 亲电取代的定位规律

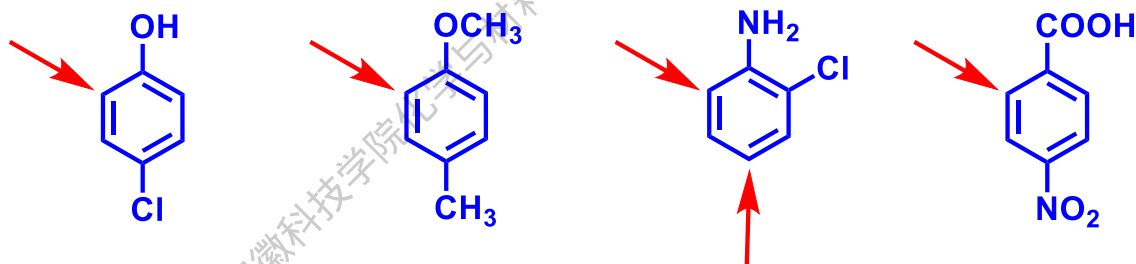
苯环上已有两个取代基,引入第三个取代基时,有如下规律:

## 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



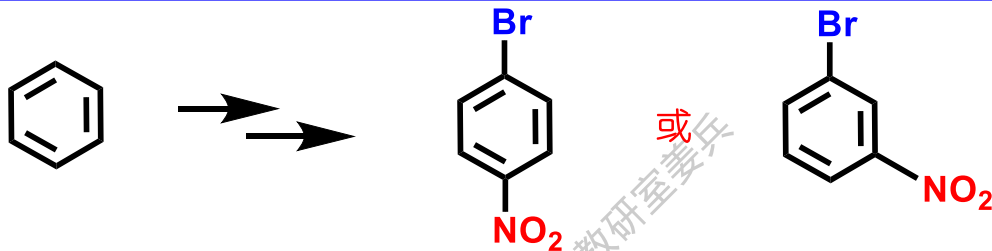
### ② 异类：服从邻对位定位基团



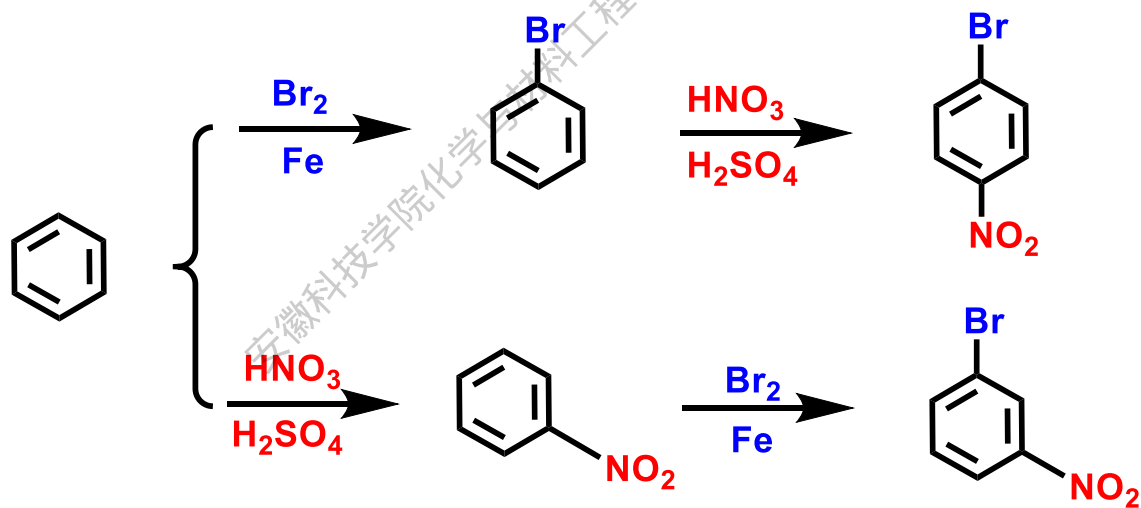
# 亲电取代定位规律的应用

## 应用一：指导选择合成路线

例1:



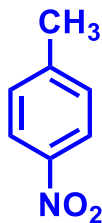
合成路线



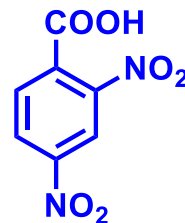
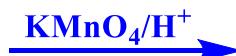
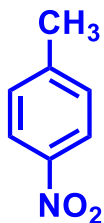
# 亲电取代定位规律的应用

## 应用一：指导选择合成路线

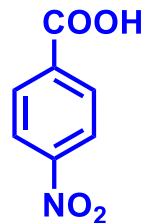
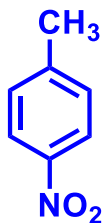
例2:



路线一：先硝化，后氧化

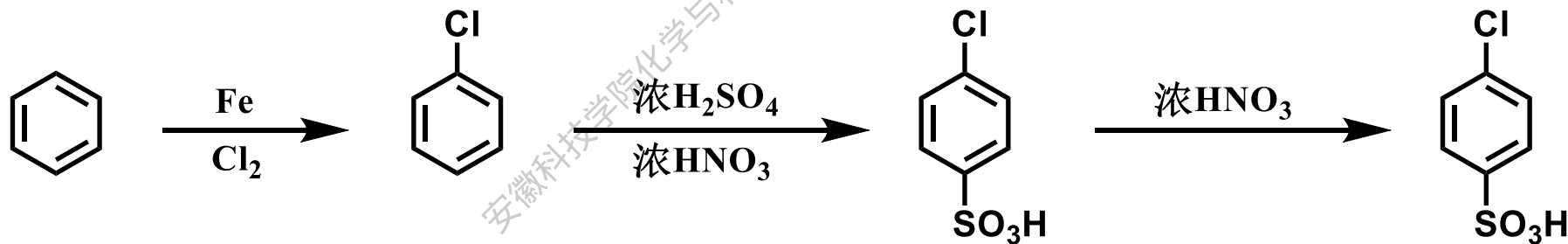
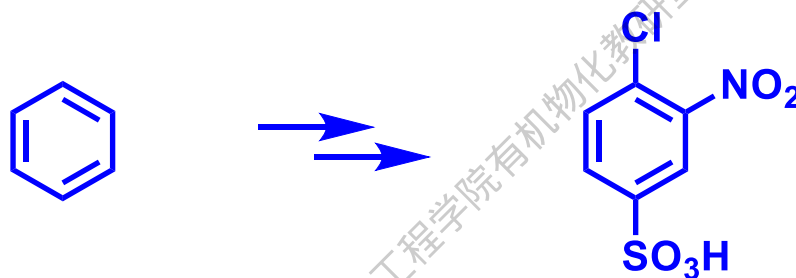


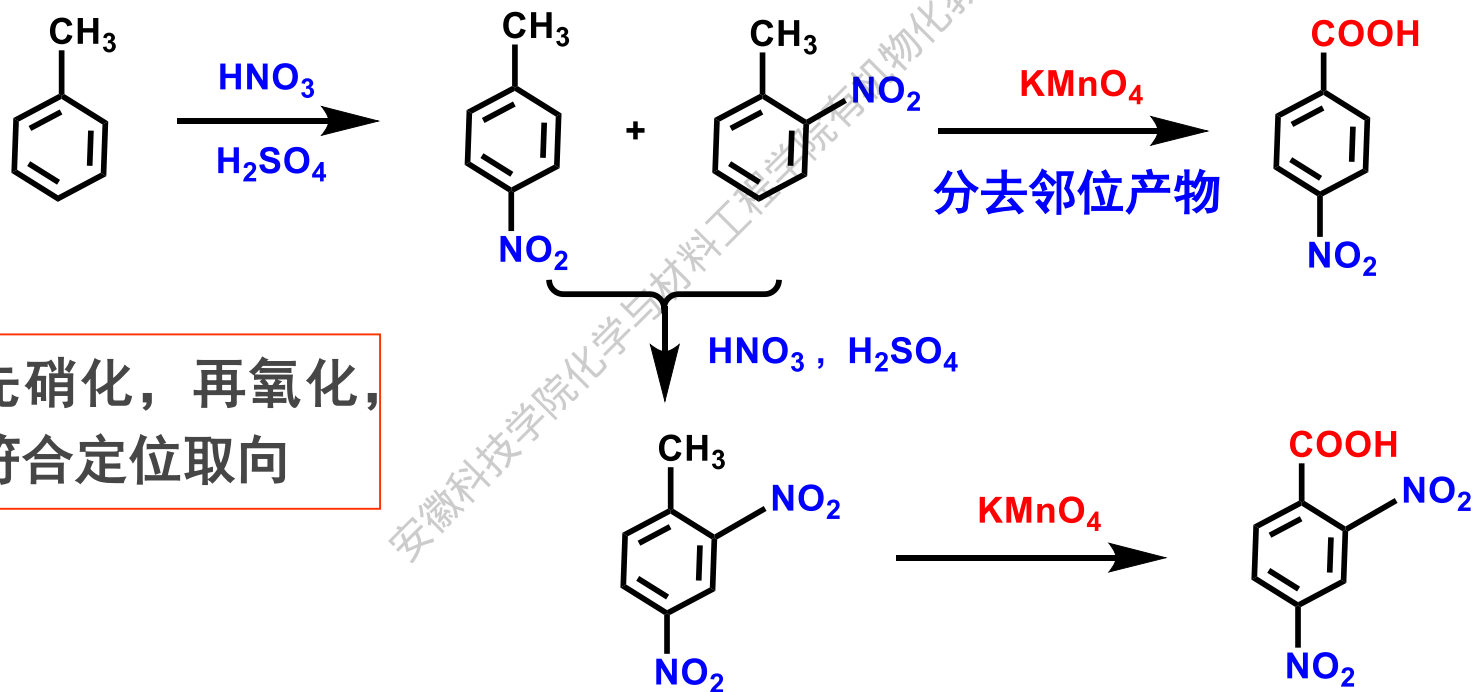
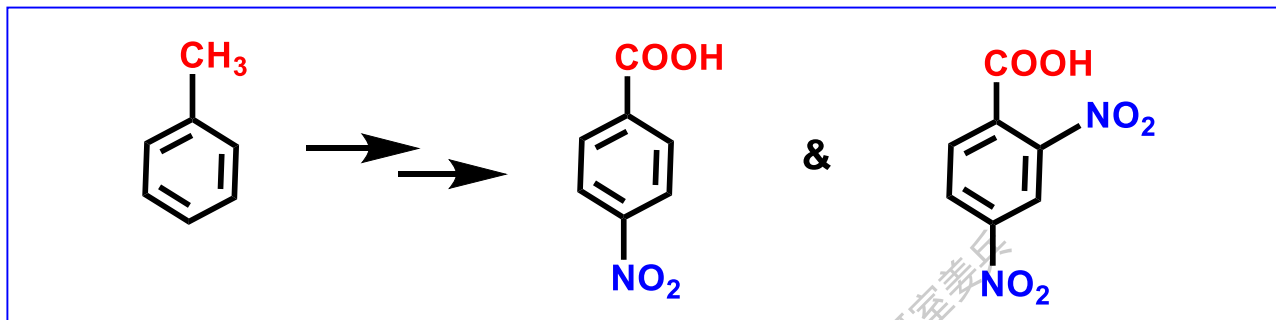
路线二：先氧化，后硝化



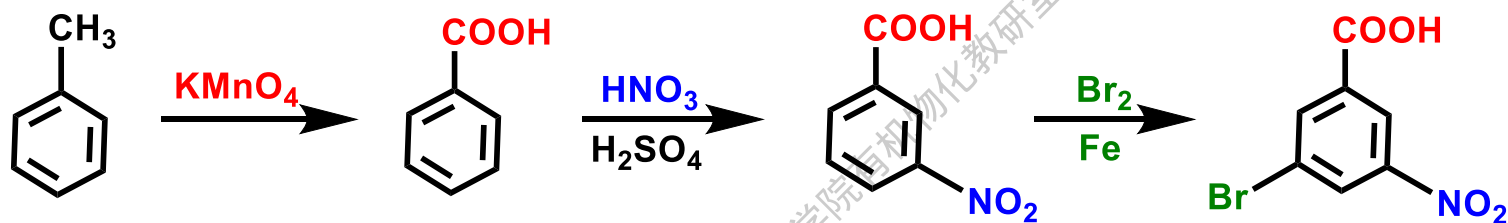
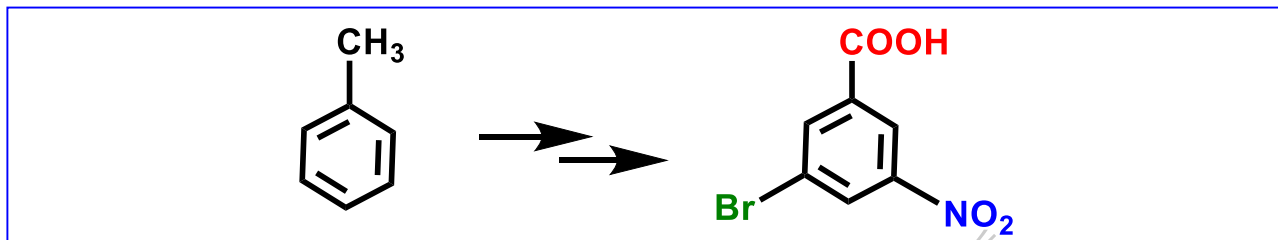
路线二有两个缺点：（1）反应条件高，（2）有副产物。所以路线一为优选路线。

例：由苯合成3-硝基-4-氯苯磺酸



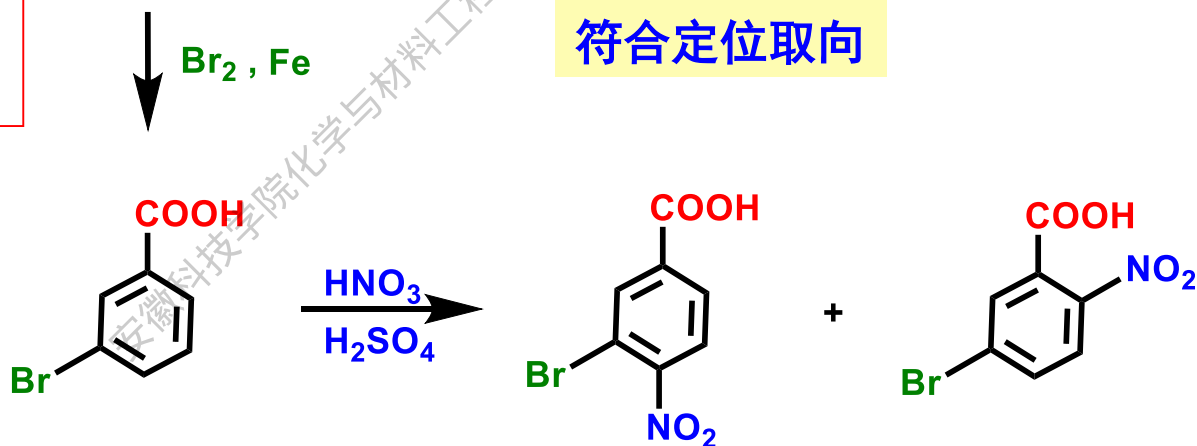


先硝化，再氧化，  
符合定位取向



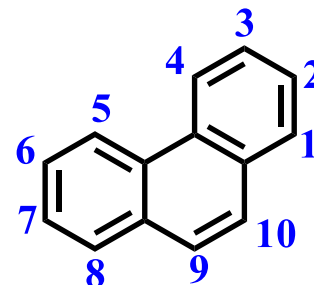
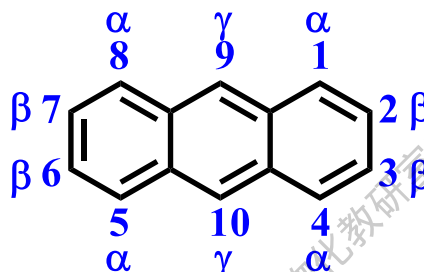
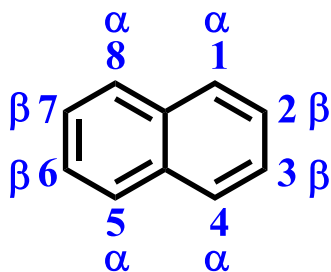
先氧化，再硝化，  
最后溴代。

符合定位取向

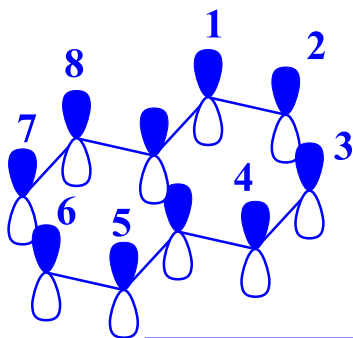


# 稠环芳烃

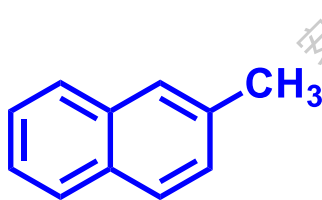
**稠环芳烃：**两个或多个苯环公用两个邻位碳原子的化合物。



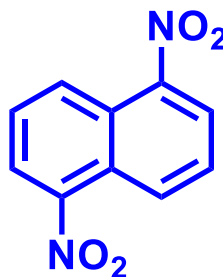
## 萘的结构和命名



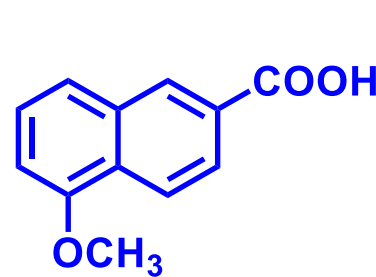
与苯相似，更易发生亲电取代反应。亲电取代首先在 $\alpha$ 位。但1与8或4与5位相距很近，有大的取代基（如磺酸基）时在 $\beta$ 位较稳定。



2-甲萘( $\beta$ -甲萘)

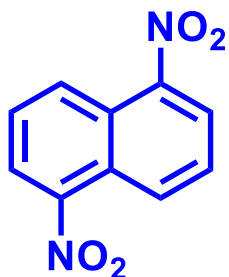


1,5-二硝基萘

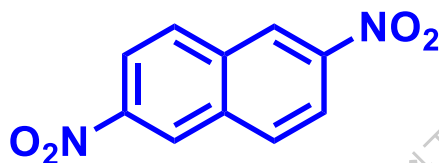


5-甲氧基-2-萘甲酸

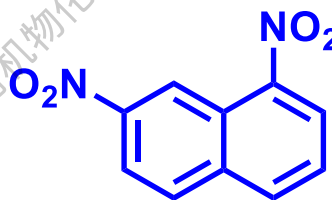
## 2,6-二硝基萘的结构是



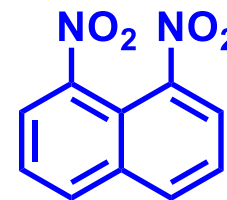
(A)



(B)

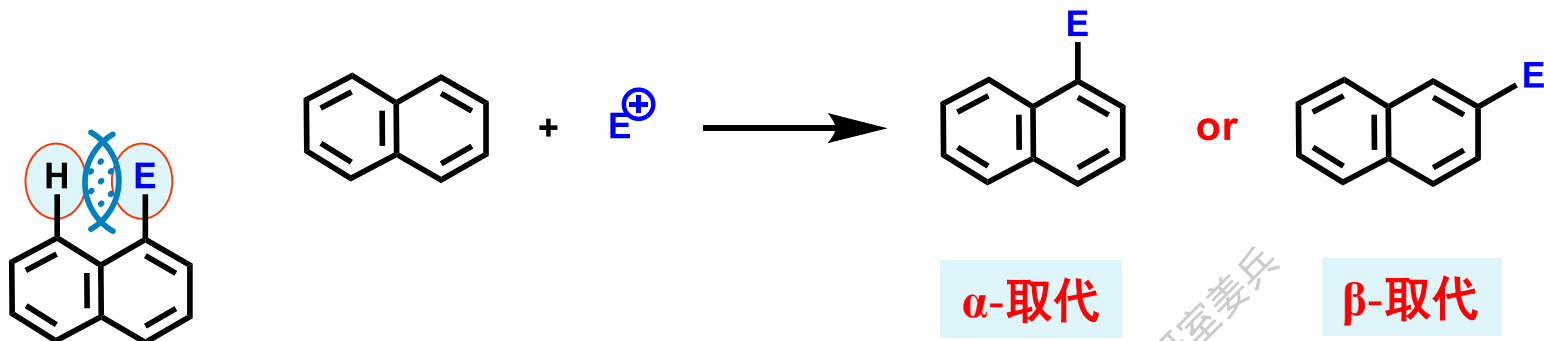


(C)

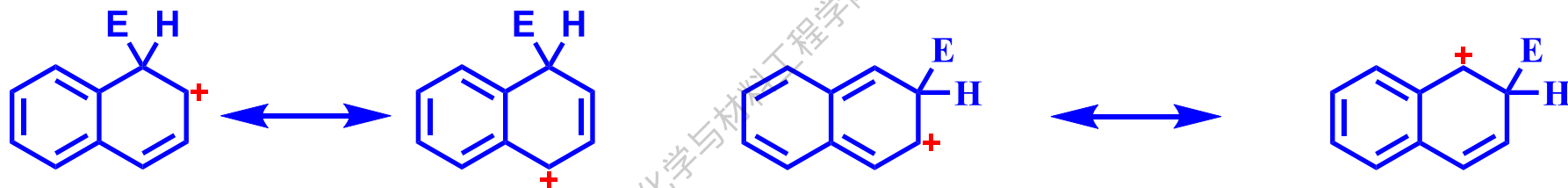


(D)

# 萘环上的亲电取代反应



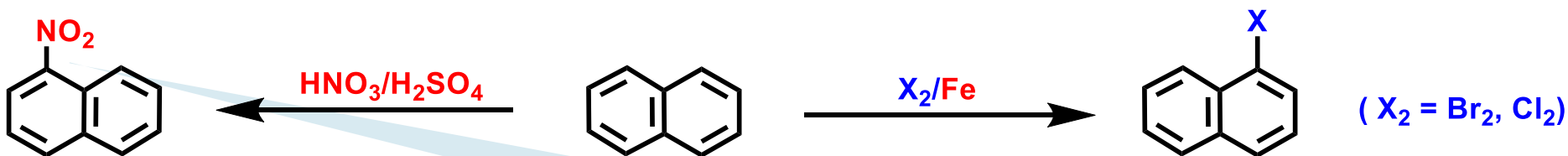
- 一般为 **$\alpha$ -取代**（ $\alpha$ 位的电子云密度高，容易发生反应，为动力学控制产物）。
- E体积较大时为 **$\beta$ -取代**（ $\beta$ 位的位阻小，产物更稳定，为热力学控制产物）。



$\alpha$ -位取代两个共振式都有完整的苯环。

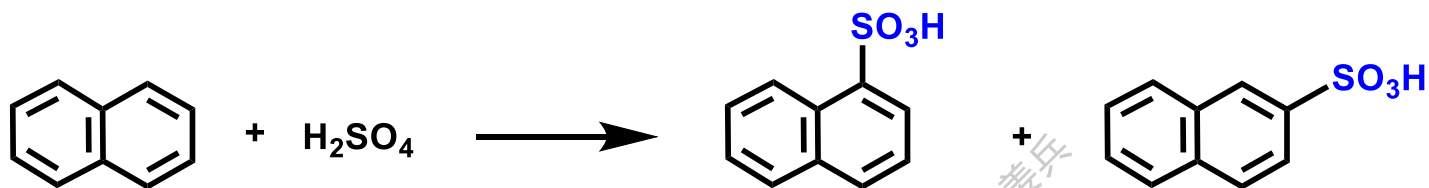
$\beta$ -位取代只有一个共振式有完整的苯环。

## 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

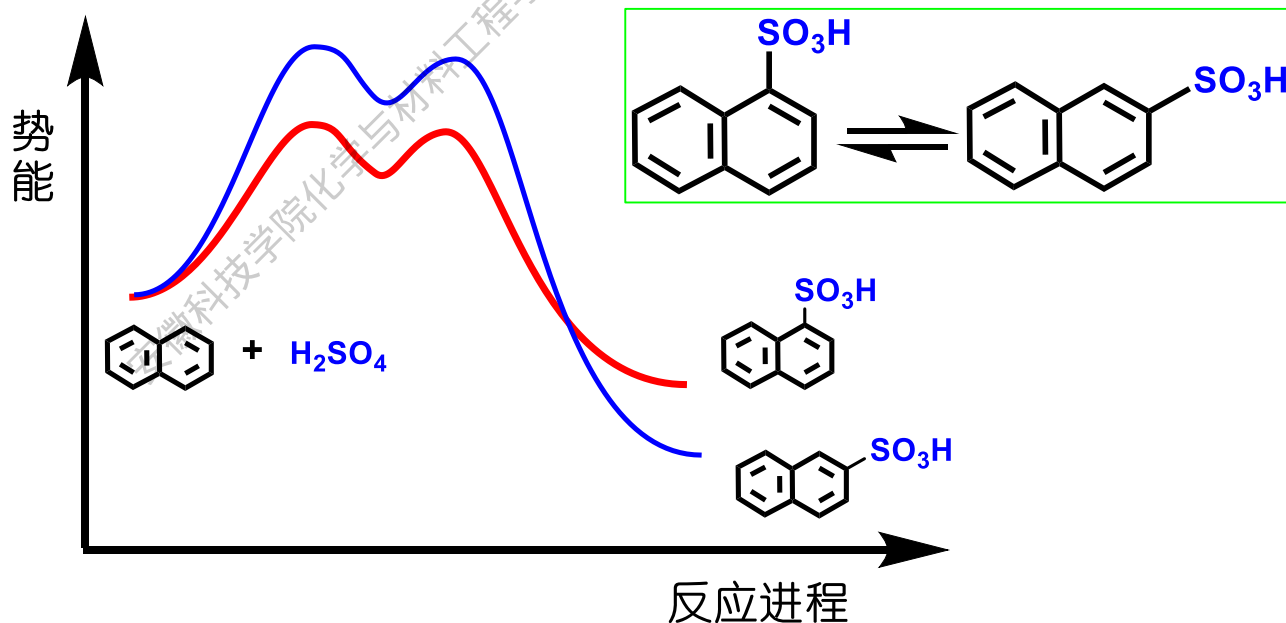
160 °C

84~85%

7~15%

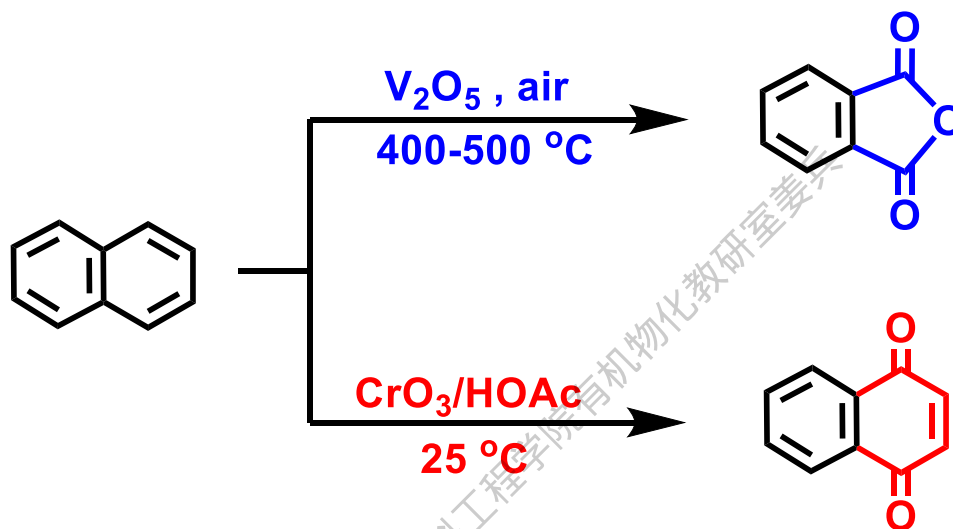
15~16%

85~93%

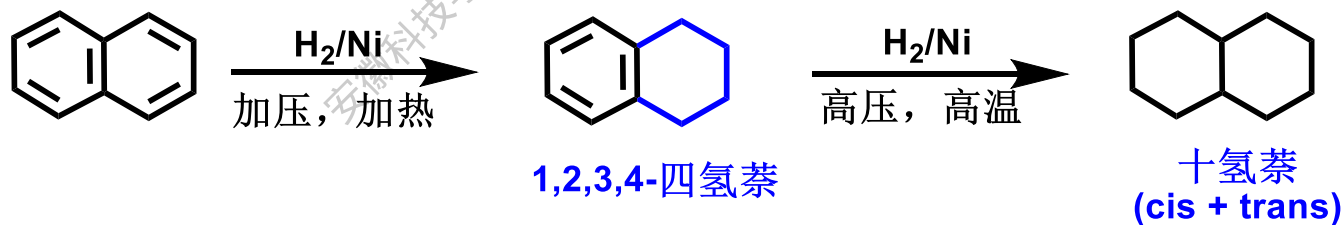


# 萘环的氧化还原反应

## 氧化反应

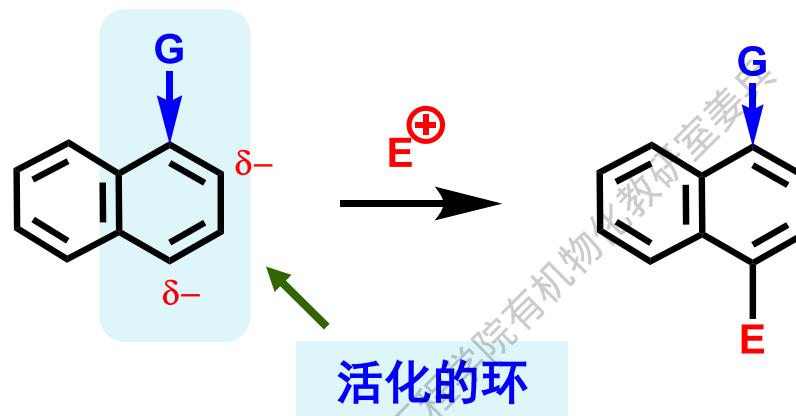


## 还原反应

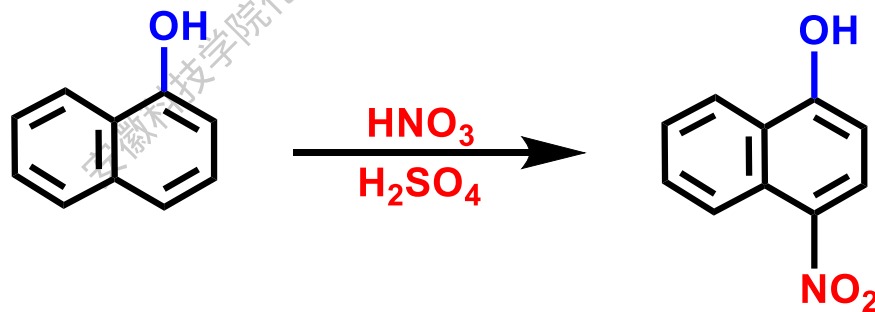


# 萘环的上的取代基效应

☆  $\alpha$ 位有给电子基：同环取代另一个 $\alpha$ 位

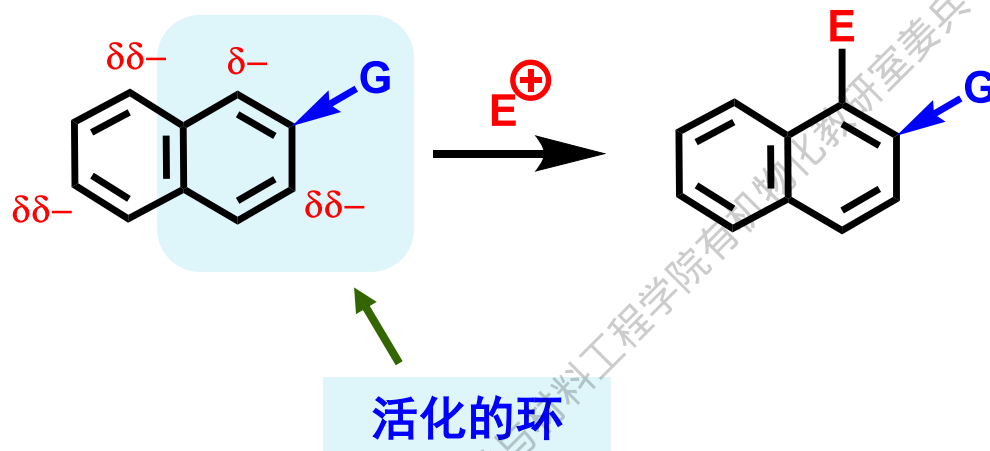


例

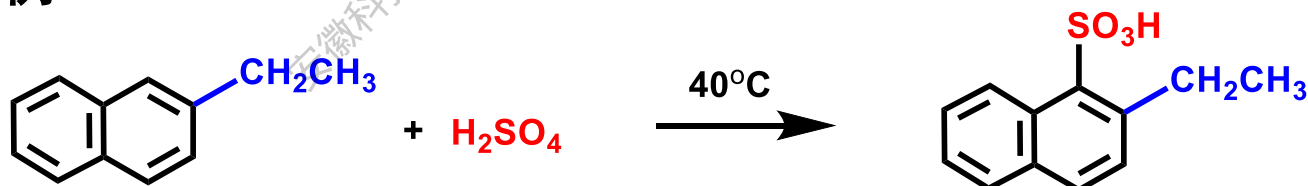


# 萘环的上的取代基效应

☆  $\beta$ 位有给电子基：同环取代与 $\beta$ 位相邻的 $\alpha$ 位

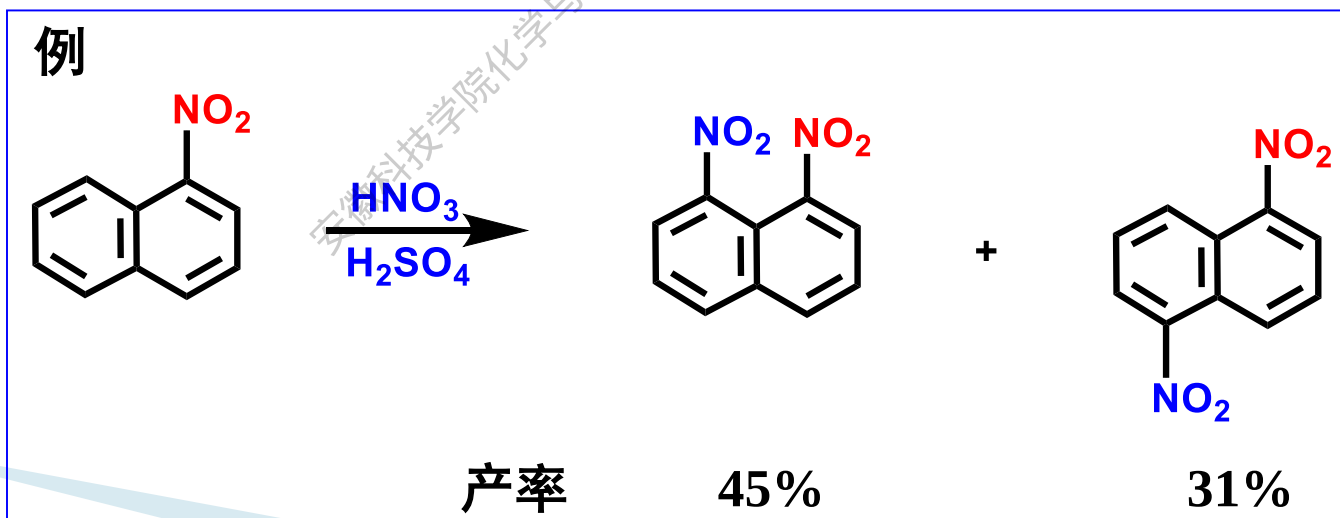
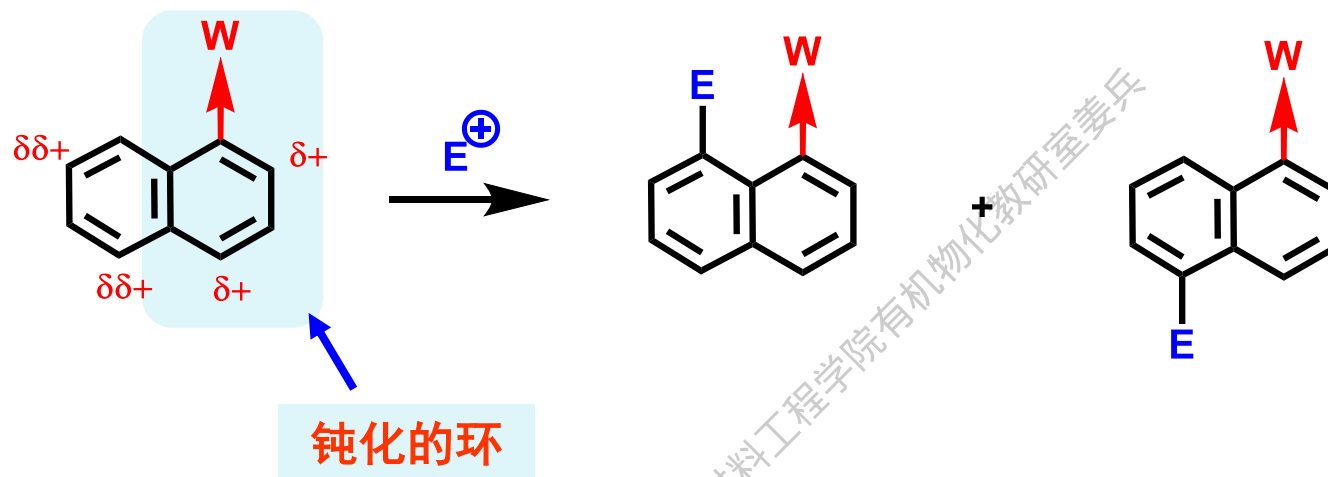


例



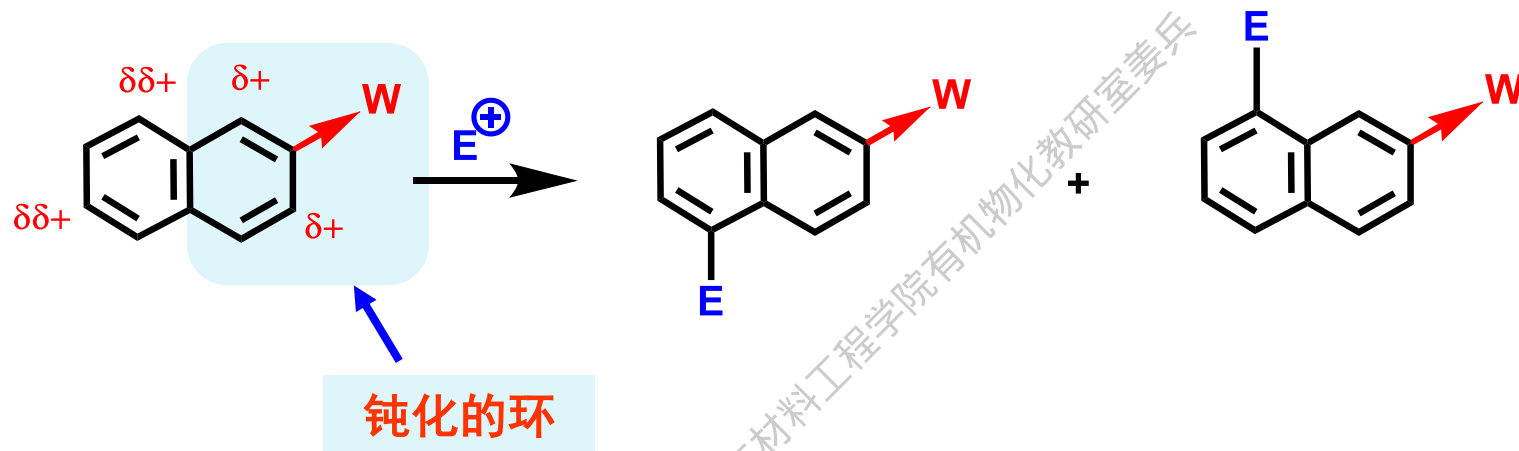
# 萘环的上的取代基效应

☆  $\alpha$ 位有吸电子基：异环取代 $\alpha$ 位

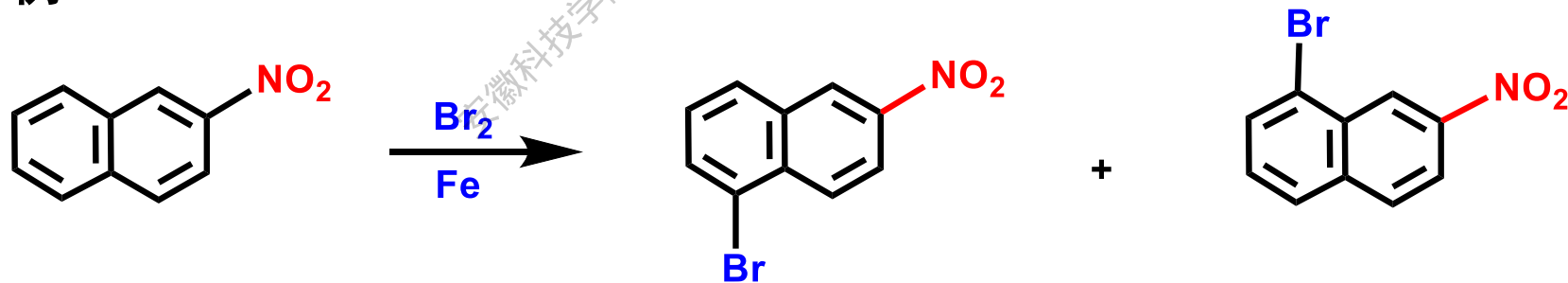


# 萘环上的取代基效应

☆  $\beta$ 位有吸电子基：异环取代 $\alpha$ 位



例



# 休克尔规则

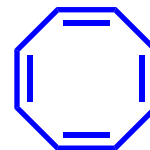
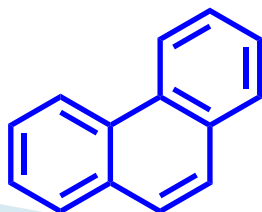
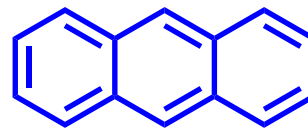
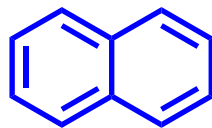
**非苯芳烃体系：**不含苯环但具有类似苯的结构和性质的芳香族化合物。

## 一、休克尔规则

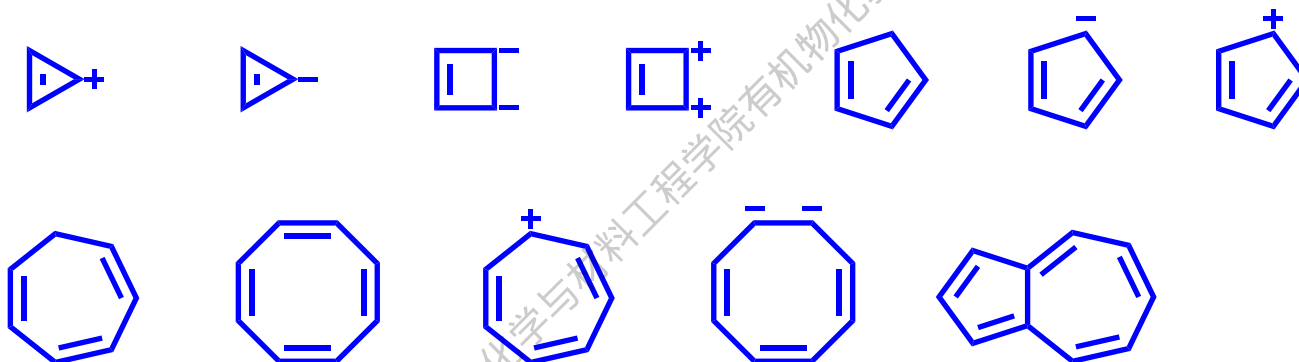
判别**单环化合物**是否有**芳香性**的规则

含有 $4n+2$  ( $n=0,1,2,\dots$ )个 $\pi$ 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

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

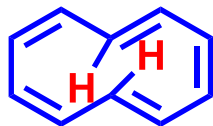
作答

# 轮烯

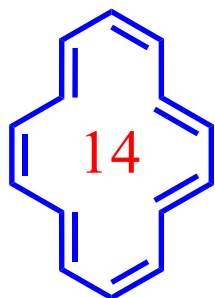
**轮烯：**分子式符合 $(CH)_n$  ( $n \geq 10$ ) 的环多次甲基化合物

★ 环碳必须处在同一平面内

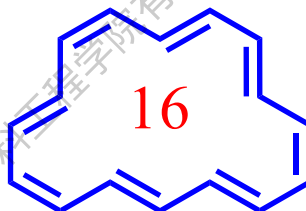
★ 符合 $4n+2$ 规则



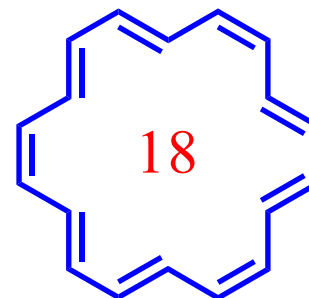
10-轮烯因环内氢的相互作用，使C不能同处在同一平面内，无芳香性。



14-轮烯  
有芳香性



16-轮烯  
无芳香性



18-轮烯  
有芳香性