

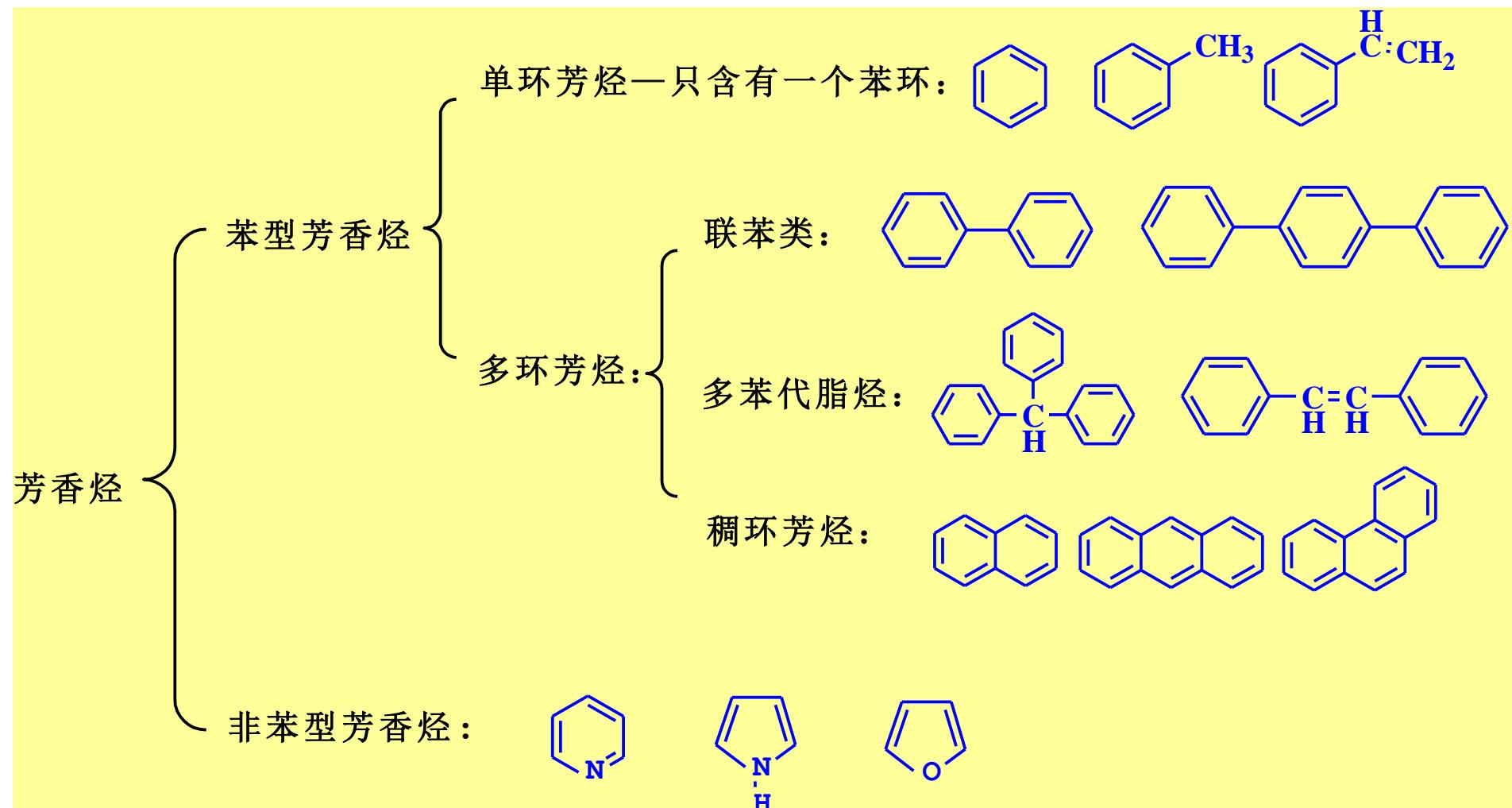
第七章 苯和芳香烃

- 一. 苯的结构
- 二. 芳香烃的分类和命名
- 三. 物理性质
- 四. 苯及其同系物的化学性质
- 五. 苯环上取代基的定位效应及规律
- 六. 定位效应在有机合成中的应用
- 七. 稠环芳烃
- 八. 联苯和多苯代脂烃

芳香化合物的定义

芳香烃：含有苯环（包括苯和苯的衍生物）或者结构和苯不同，但性质与苯相似的非苯芳香族化合物。

分类:



一. 苯的结构

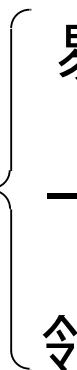
1. Kekule式

19世纪初, 人们发现了这种物质;

1825年, 法拉第测定苯的经验式为CH;

1833年, Mitterlich确立苯的分子式为C₆H₆;

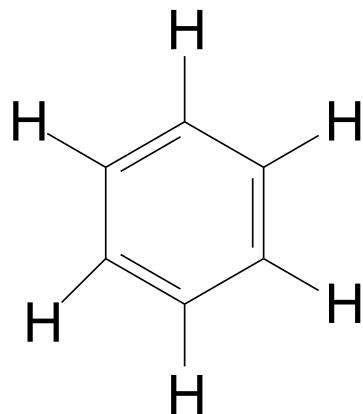
此后, 人们对苯的物理性质和化学性质有较充分的认识

实验事实: 

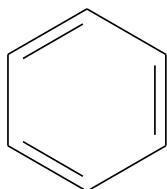
- 易取代, 不易加成
- 一取代产物只有一种
- 邻位二取代产物只有一种

- 疑问：1. 根据分子式，苯是一个高度不饱和的烃，应表现出不饱和烃的典型反应，易加成，而实验事实却相反，为什么？
2. 一取代产物只有一种，说明6个H等同。

1865年，Kekule 首先提出苯的结构是C-C链首尾相连的环状结构，环中三个单键，三个双键相间，每个碳和一个氢相连。

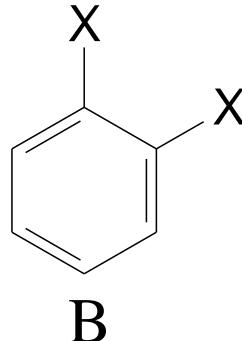
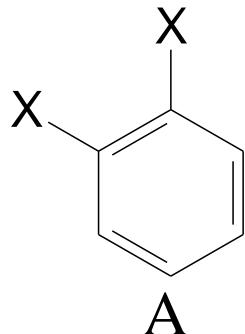


简写为：



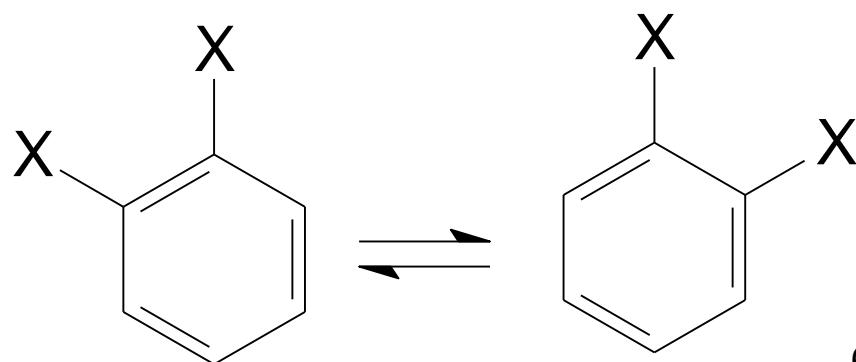
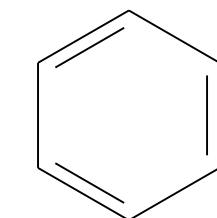
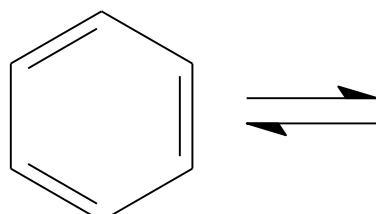
这种结构6个H等同，
一取代产物只有一种；

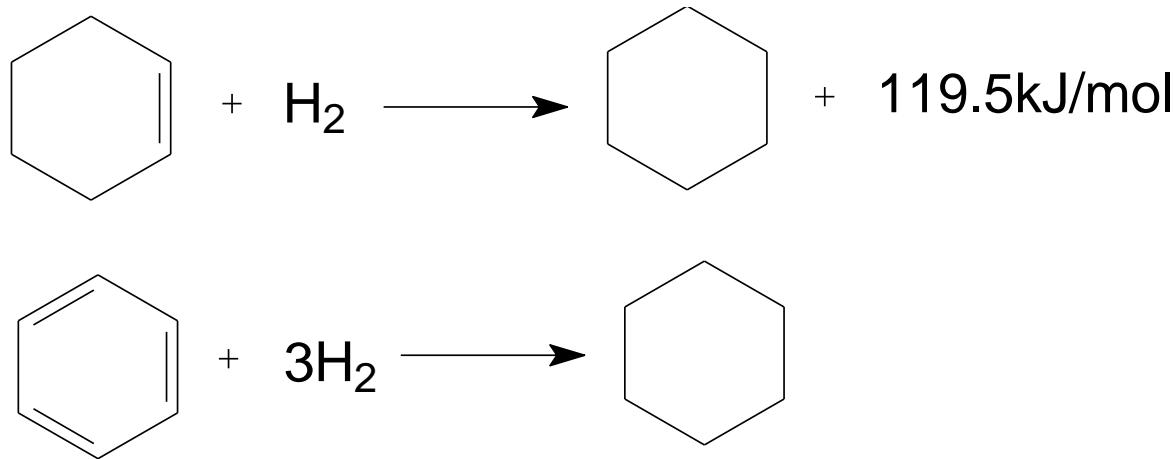
而邻位二取代产物



A中与两个取代基相连的两个碳之间是双键；
B中与两个取代基相连的两个碳之间是单键，
故A与B是不同的。

Kekule提出苯中双键没有固定位置，它在不停摆动，因此不能分出两个邻二卤代物，实际上它们是等同的





按Kekulé式，应为 $119.5 \times 3 = 358.5 \text{ kJ/mol}$

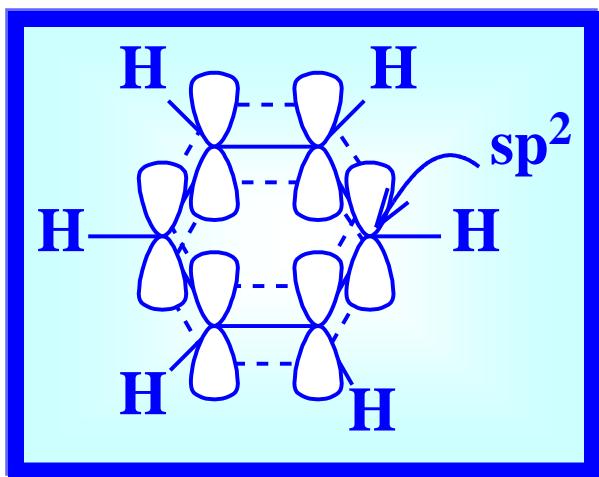
实际 $\Delta H=208.2 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta E = 358.5 - 208.2 = 150.3 \text{ kJ/mol}$$

Kekulé不能解释的两点疑问：

1. 苯比环己三烯稳定；
2. 苯的结构高度不饱和，却不易加成，易取代。

2. 苯的结构



近代化学键的电子理论指出：

- (1) 苯环上所有原子都处在同一平面上；
- (2) 6个C都是 sp^2 杂化，每个碳都以3个 sp^2 杂化轨道分别与2个C和1个H结合形成三个 σ 键；

(3) 余下的6个 p 轨道都垂直于此平面，相互平行，彼此侧面交叠形成一个封闭的大 π 键，使 π 电子高度离域，达到完全平均化，故苯环中6个C-C键长完全相等，无单、双键之分。

π 电子云像两个面包圈，一个在平面上方，一个在平面下方。

现代技术测定证明：6个C和6个H都在同一平面

6个C-C键等长，140pm

6个C-C-C键角都相同，为120°

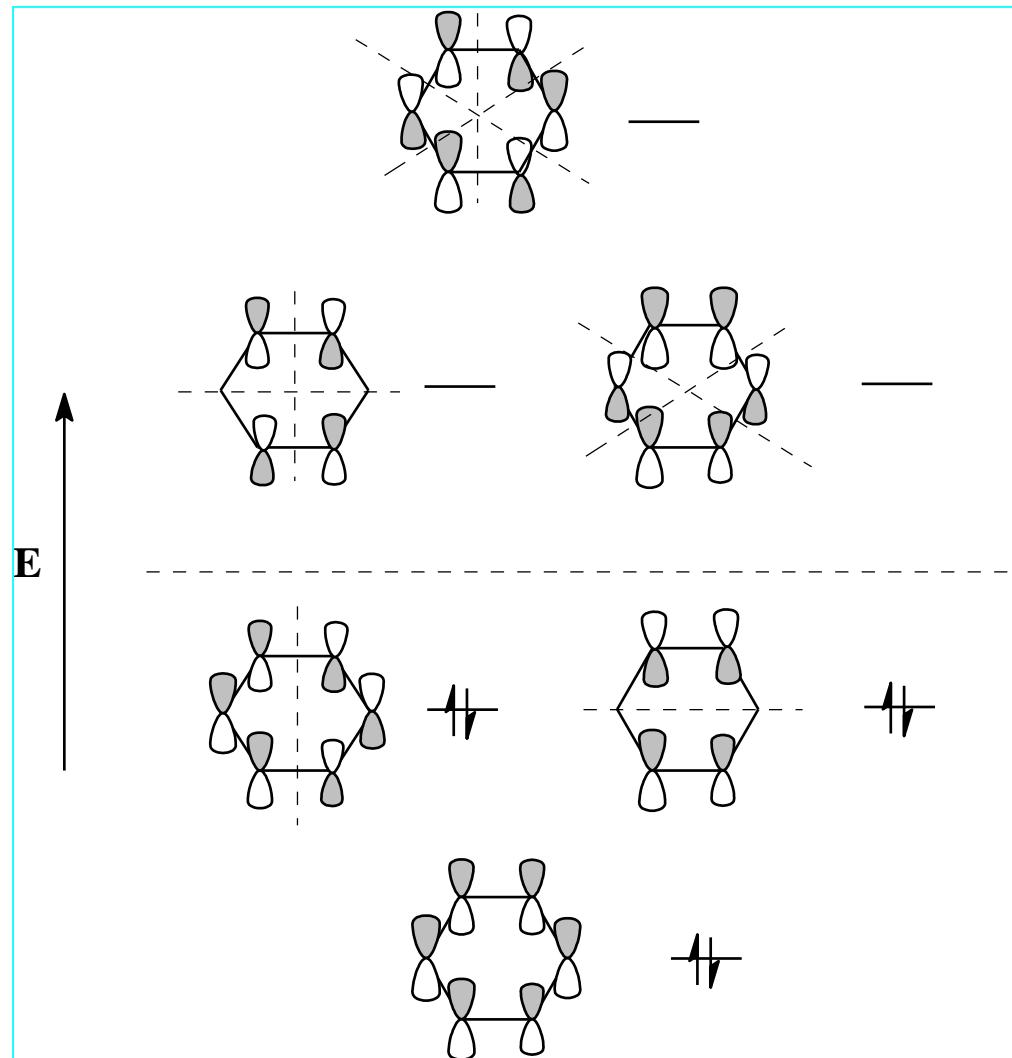
分子轨道理论：

苯分子中6个C的2p_z轨道组成6个π分子轨道

基态时，6个π电子占据成键轨道，成键轨道填满，所以苯分子性质稳定。

π_1, π_2, π_3 的叠加使6个C具有同样的电子密度，分子高度对称，π电子高度离域。

能级图：



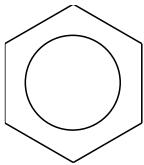
三个節面

二个節面（简并轨道）

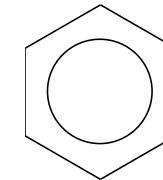
一个節面（简并轨道：
能量相同的轨道）

无節面

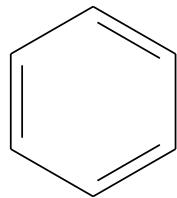
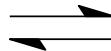
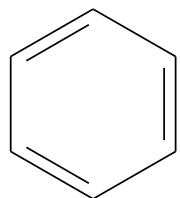
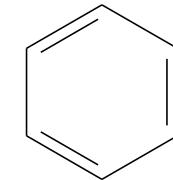
苯的真正结构为



，目前常用的结构为



和



表示两个Kekulé式的共振杂化体，
两个结构均为假设，同时每对碳之
间不是单键或双键，而均为1.5键

解释：

1. 苯分子中形成一个闭合的大 π 键， π 电子云高度离域，体系能量降低而稳定，所以氢化热低。
2. 易取代，不易加成，因为加成反应会破坏大 π 键，使稳定的苯转变为不稳定的1,3-环己二烯，故难进行； π 电子云利于亲电试剂的进攻，取代反应不会破坏大 π 键而易进行。

3. 休克尔规则

以苯为代表的芳香化合物在结构上的共性：

- A. 环状化合物, 比相应的开链化合物稳定, 环不易破坏;
- B. 高度不饱和, 易取代, 难加成;
- C. 环状平面分子, 闭合共轭体系, 具有 π 环电流与抗磁性(NMR可检测, 芳香性的重要标志)。

π 电子离域是芳香化合物的典型特点, 依据这一设想, 人们试图合成一些新类型的具有芳香性的化合物:

1912年，合成了**环辛四烯**（形式上与苯相似，但它不稳定，易加成，具有烯的性质）

合成了**环丁二烯**（极不稳定，在5K的超低温下才能分离出来，温度升高立即聚合）

二者都不具有芳香性，因此对于芳香化合物来说，仅有电子的离域作用是不够的。

1913年, Huckel用分子轨道法计算环的稳定性, 得出结论:

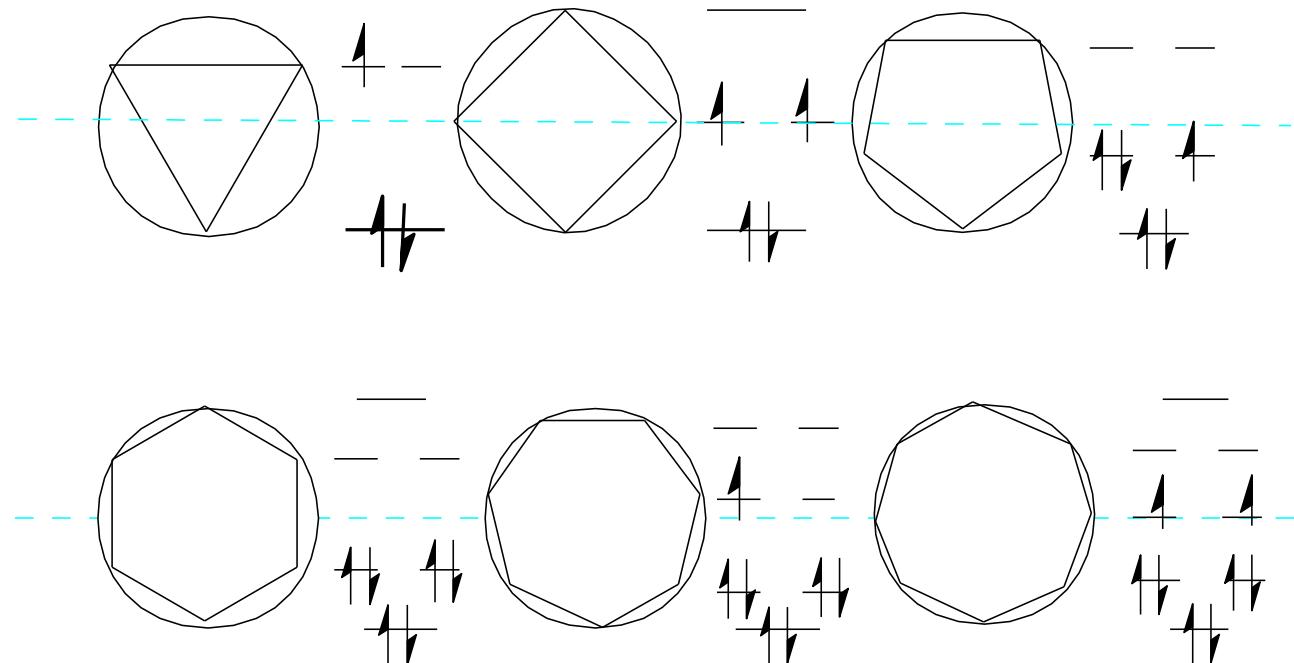
Huckel规则: 一个具有环状闭合共轭体系的单环烯, 只有当它的 π 电子数为 $4n+2$ ($n=0, 1, 2, 3\dots\dots$ 整数)时, 才具有芳香性, 这个规则称为**休克尔规则**。

$4n+2$ 表示什么含义呢?

将它与分子轨道中的电子数联系起来, 不难看出它的真实意义。

人们发现一种简单表示环状共轭烯烃分子轨道能级的方法:

以 α 为圆心, 2β 为半径作圆, 再作顶角朝下的各种大小的圆内接正多边形(表示环系大小), 圆内接正多边形与圆的交点及圆心向右侧的投影, 正好表示体系的分子轨道能级。

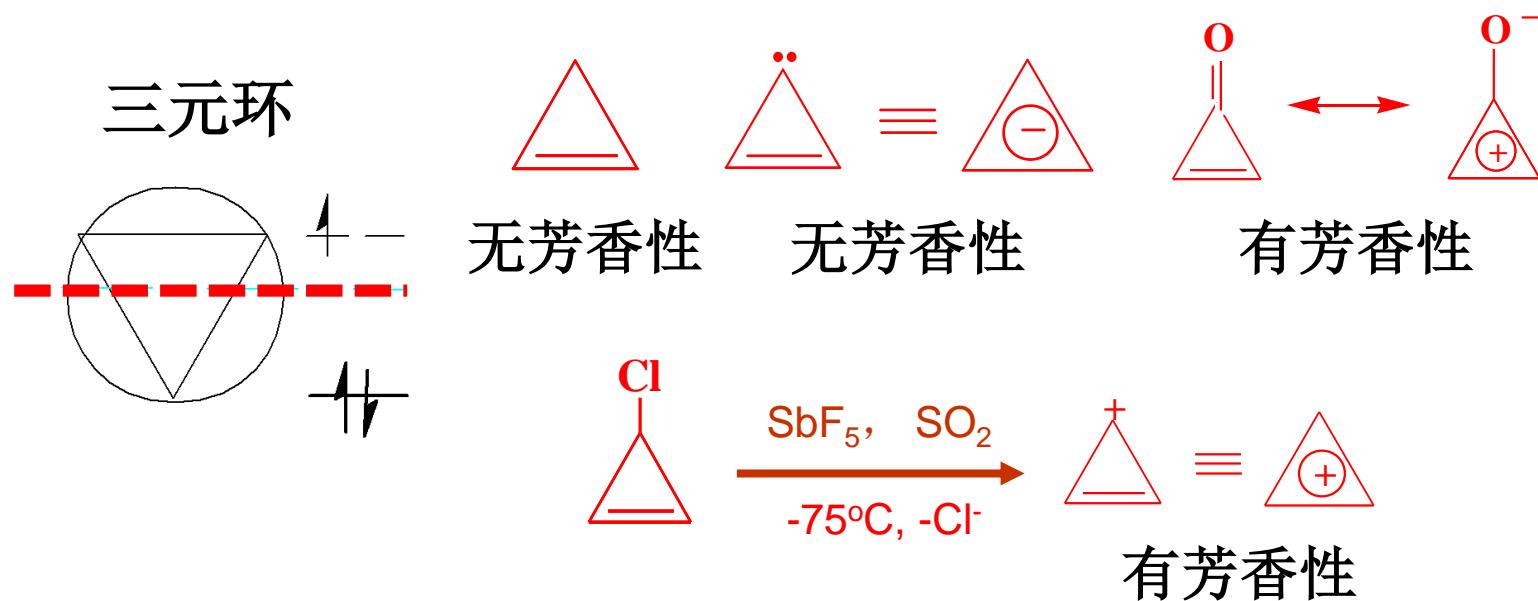


图中圆心位置表示非键轨道能级, 圆心以下位置表示成键轨道能级, 圆心以上位置表示反键轨道能级。

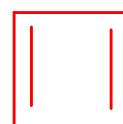
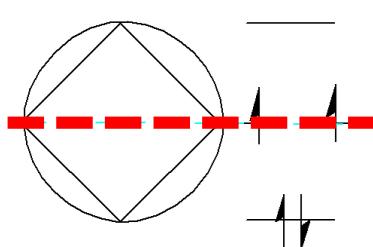
由上图可见, 当成键轨道填满时, 电子数分别为2, 6, 10...正好是 $4n+2$, 这时分子特别稳定。

4、芳香性的判别

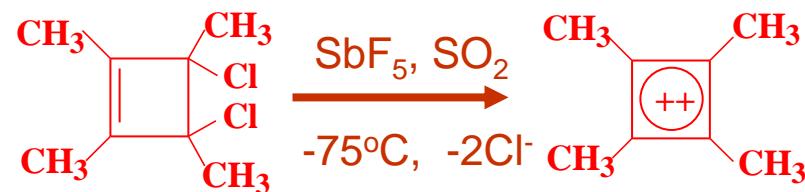
单环化合物



四元环

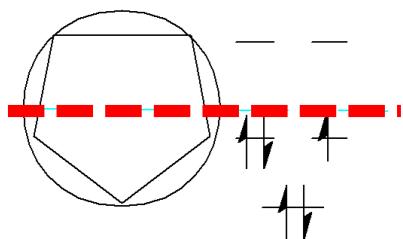


无芳香性

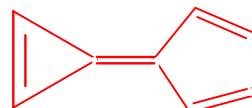


有芳香性

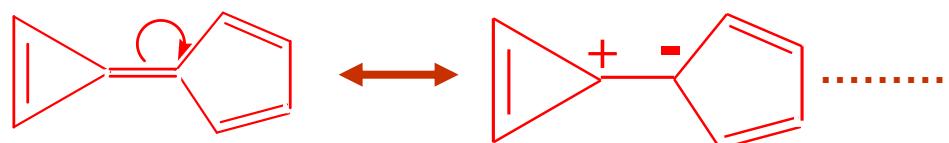
五元环



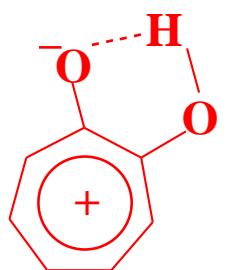
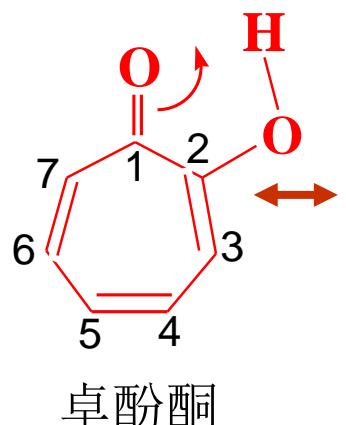
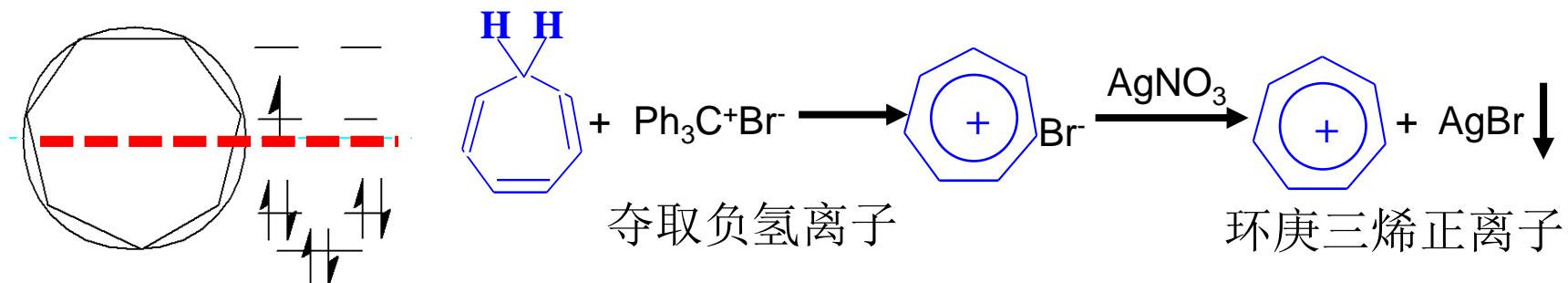
解释



为何具有芳香性?

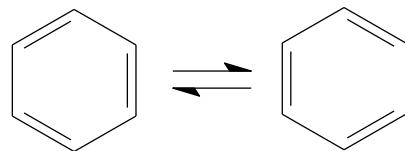
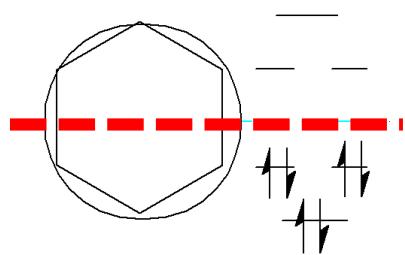


七元环



- H在二个O上迅速交换。
- 有芳香性，与苯酚性质相似。
- 易发生溴化、羟甲基化等亲电取代反应，取代基主要进入3, 5, 7位。

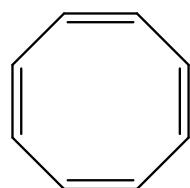
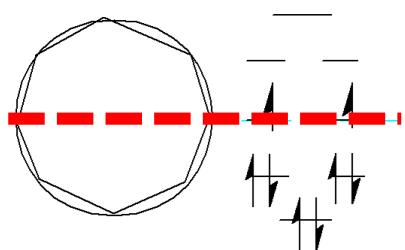
六元环



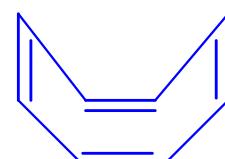
苯环

有芳香性

八元环



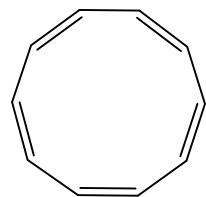
无芳香性



澡盆型

- 能发生典型的烯烃反应。
- 离域能为零。
- 具有单、双键结构。

轮烯

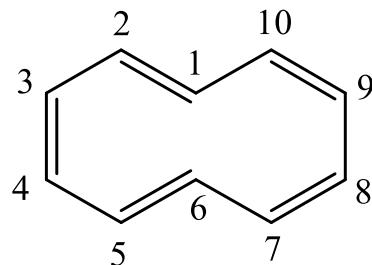


全顺[10]-轮烯

$4n+2$

船式结构

无芳香性

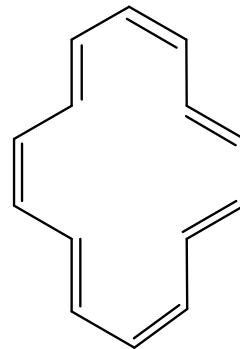


两反双键[10]-轮烯

1位和6位的氢相排斥

环不共面

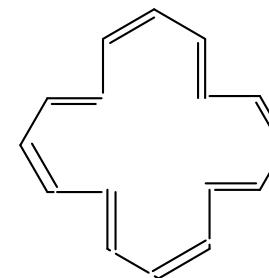
无芳香性



[14]-轮烯

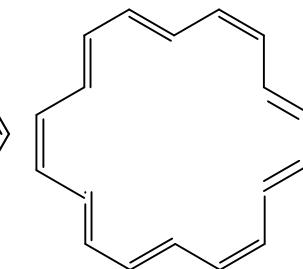
$4n+2$

有芳香性



[16]-轮烯

无芳香性

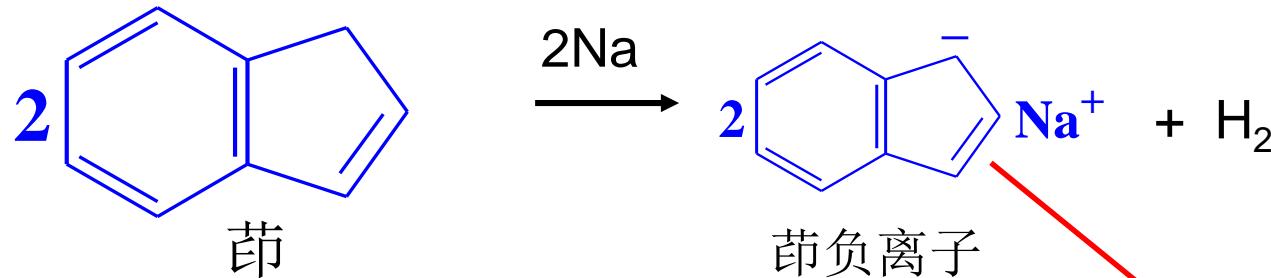


[18]-轮烯

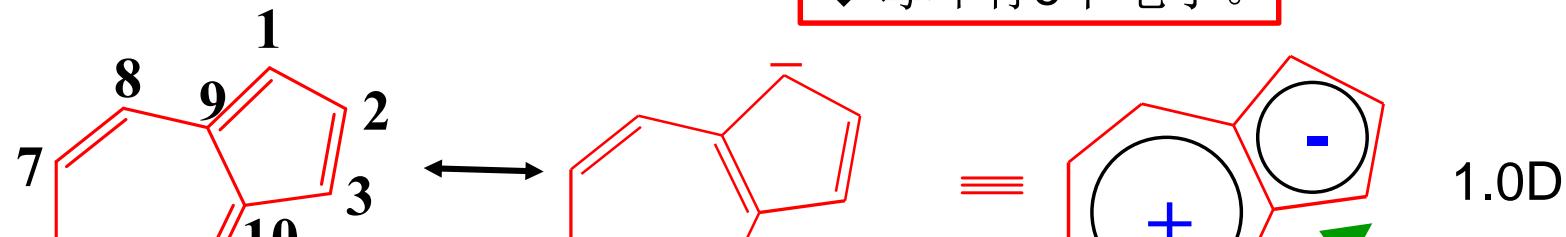
$4n+2$

有芳香性

交叉共轭体系：两个环共用一边，也共用此边两个碳的 π 电子，电子可以在两个环之间流动。



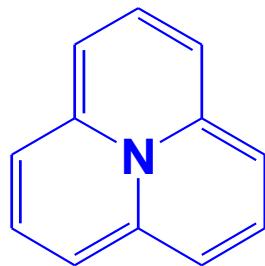
- ◆ 封闭共轭体系，
- ◆ 平面，
- ◆ 每环有6个电子。



- ◆ 五元环和七元环均有芳香性，
- ◆ 亲电取代反应主要在五元环上发生，
- ◆ 1, 3位易被取代。

周边共轭体系

在环状共轭多烯环内引入一个或若干个原子，使环内原子与若干个成环碳原子以单键相连，这类化合物称为周边共轭体系化合物。（用 $4n+2$ 规则判别芳香性）。



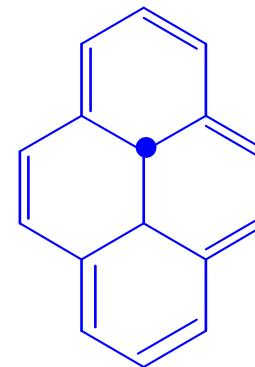
1

无芳香性



2

有芳香性

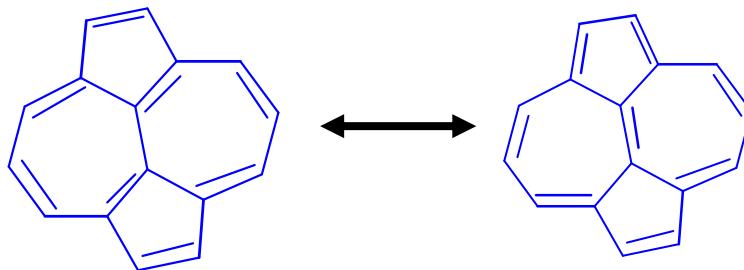


3

有芳香性

其它多环体系

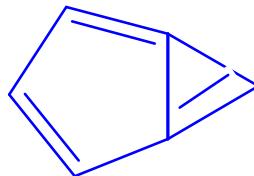
先通过共振将其转成周边共轭体系，再用 $4n+2$ 规则判别其芳香性。



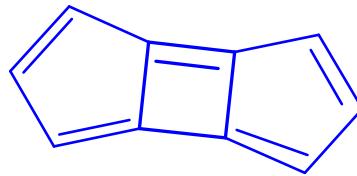
有芳香性



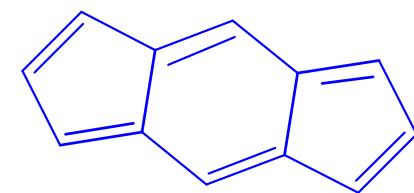
1



2



3



4

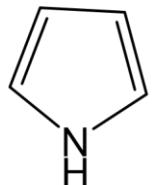
无芳香性

有芳香性

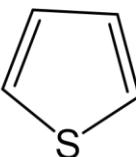
有芳香性

无芳香性

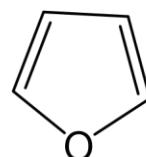
芳香杂环



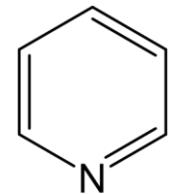
吡咯



噻吩

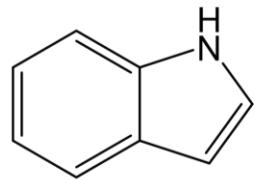


呋喃

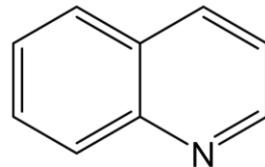


吡啶

➤ 满足 $4n+2, 6e$, 有芳香性



吲哚



喹啉

➤ 每个环满足 $4n+2, 6e$,
有芳香性

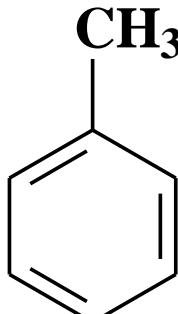
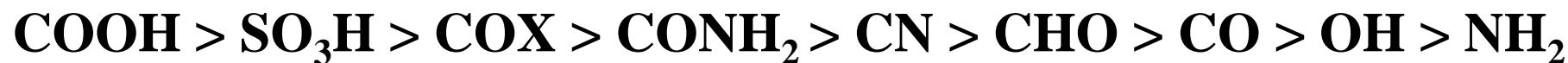
二. 芳香烃的分类和命名

1. 单环芳烃

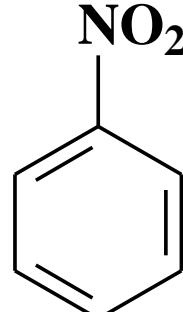
一取代苯

1) 苯为母体

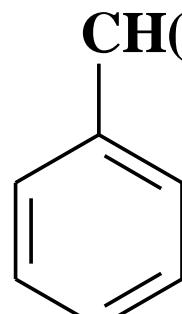
2) 苯为取代基: 体系中含有以下基团时



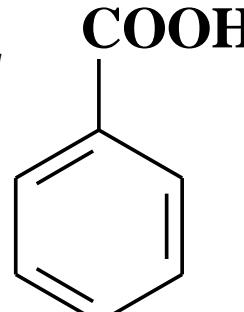
甲苯



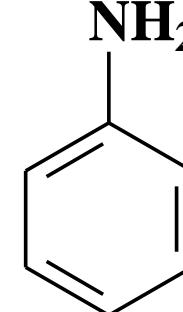
硝基苯



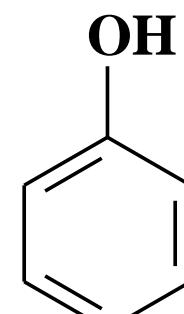
异丙苯



苯甲酸



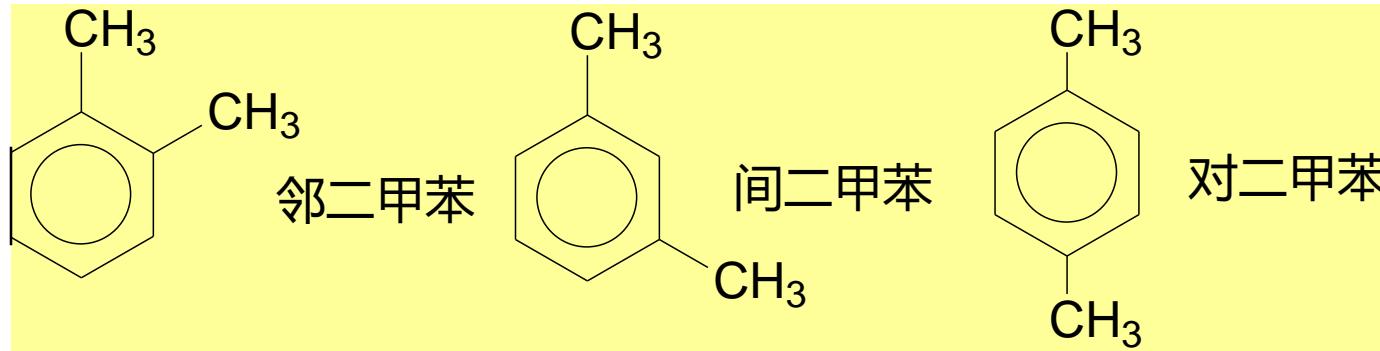
苯胺



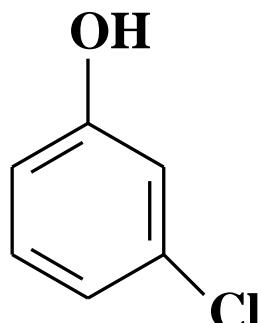
苯酚

二取代苯：

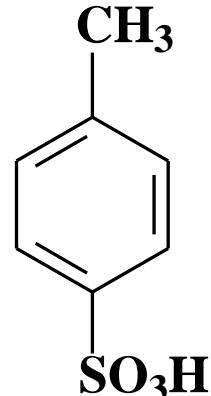
两基团相同时, 有三种异构体: 邻(o)、间(m)、对(p)



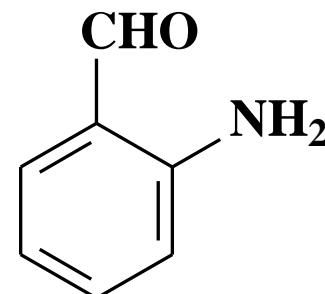
若分子中含有两个以上不同官能团, 以优先的官能团作母体, 另一个作取代基。 ($\text{COOH} > \text{SO}_3\text{H} > \text{COX} > \text{CONH}_2 > \text{CN} > \text{CHO} > \text{CO} > \text{OH} > \text{NH}_2$)



间氯苯酚



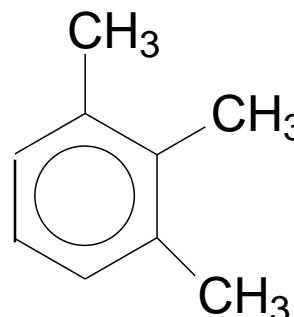
对甲苯磺酸



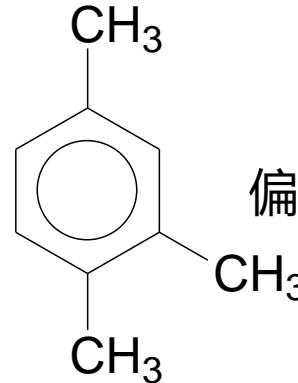
邻氨基苯甲醛

三取代苯：

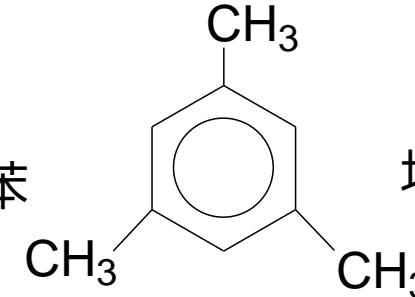
三取代基相同，有三个异构体，1,2,3-(连)，1,2,4-(偏)，1,3,5-(均)



连三甲苯

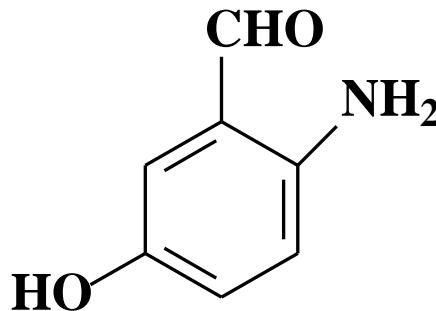


偏三甲苯

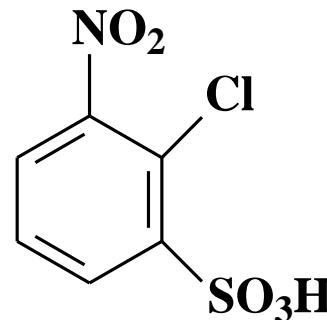


均三甲苯

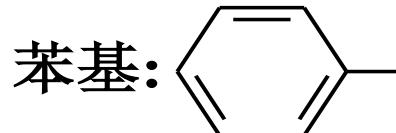
三个取代基不同，主官能团的编号为1，取代基位号尽可能小；



2-氨基-5-羟基苯甲醛



2-氯-3-硝基苯磺酸



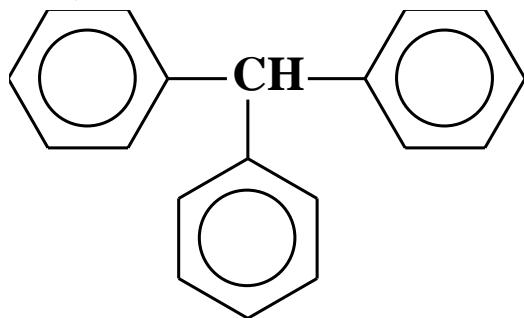
苯基: C_6H_5- Ph-



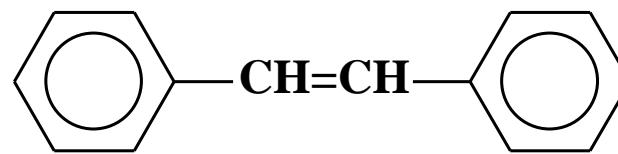
苄基或苯甲基: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

2. 多环芳烃

1) 多苯代脂肪烃

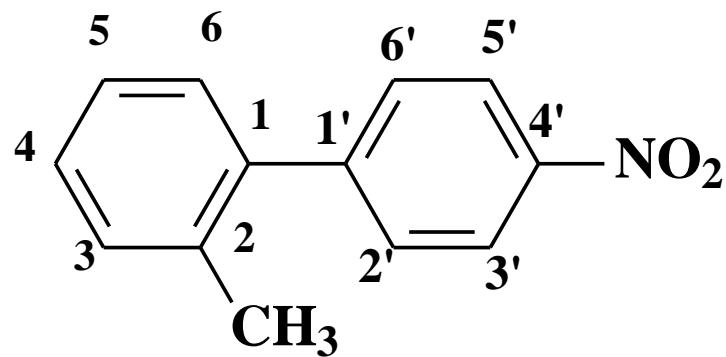


三苯甲烷

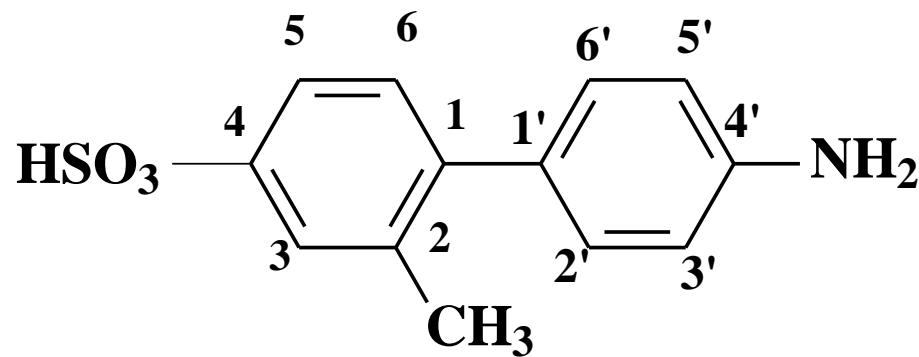


1,2-二苯乙烯

2) 联苯



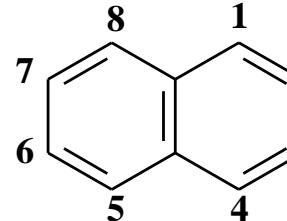
2-甲基-4'-硝基联苯



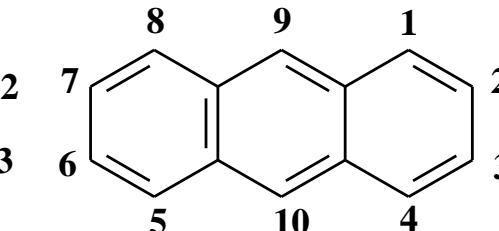
2-甲基-4'-氨基-4-联苯磺酸

4'-氨基-2-甲基-联苯-4-磺酸(新)
28

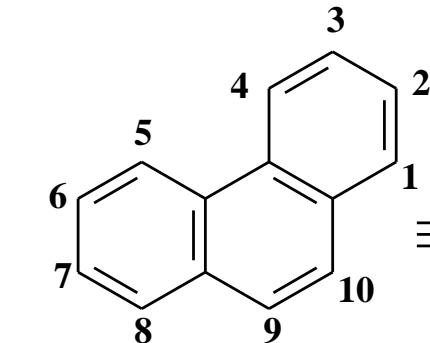
3) 稠环芳烃



萘



蒽

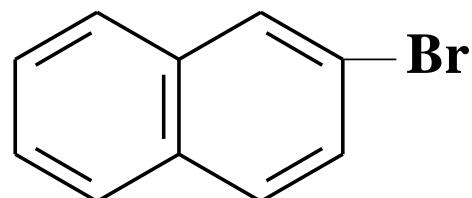


菲

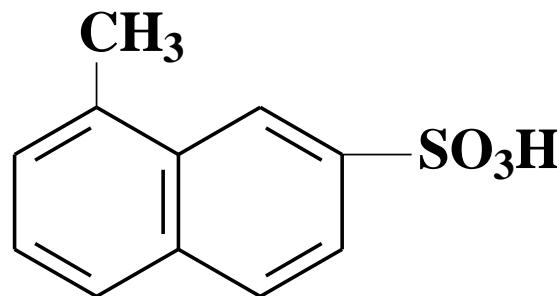
α 位: 1,4,5,8

β 位: 2,3,6,7

γ 位: 9,10



2-溴萘



8-甲基-2-萘磺酸

8-甲基-萘-2-磺酸(新)

三. 物理性质

苯的光谱性质：

UV: 大共轭体系， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

三个吸收峰， 184nm, 203nm, 254nm, 第三个吸收峰为一宽峰，出现若干小峰，在230-270nm之间，中心在254nm，芳香化合物的特征峰，可用来识别芳香化合物。

IR:

C-H 伸缩振动 $3000-3100 \text{ cm}^{-1}$

C=C 骨架伸缩振动 $1450-1600 \text{ cm}^{-1}$ (鉴别苯环具有重要意义)

C-H 面外弯曲振动 $650-950 \text{ cm}^{-1}$ (识别苯环的取代有重要意义)

$^1\text{H NMR}$:

芳环上的H，由于环电流，抗磁性，处于去屏蔽区，化学位移 $\delta = 6.5-8.0 \text{ ppm}$, $^{13}\text{C NMR}$, $\delta = 100-150 \text{ ppm}$

四. 苯及其同系物的化学性质

苯环平面的上、下具有 π 电子云，电子密度高，在反应中苯环可充当电子源，与缺电子的亲电试剂发生反应，但是由于 π 电子的高度离域，使苯环具有特殊的稳定性，在反应中保持苯环的结构。所以，苯的结构特点决定苯的化学性质，易发生亲电取代反应，不易加成。

化学性质

亲电取代反应

氧化反应

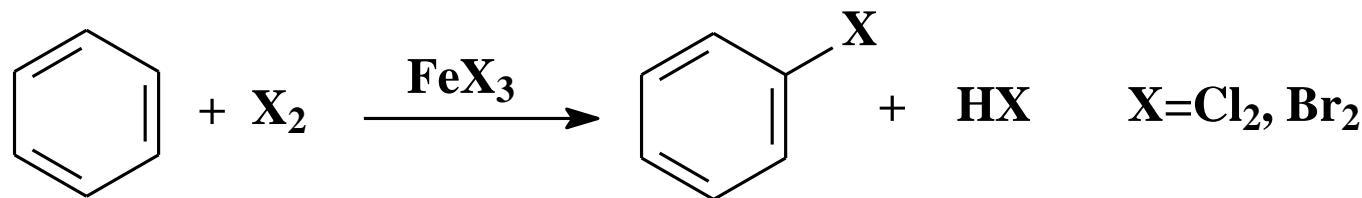
加成反应

还原反应

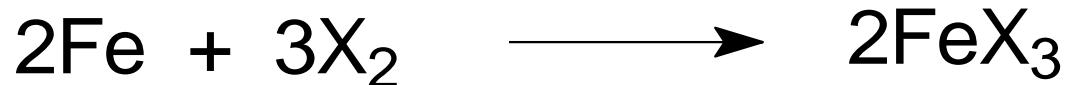
1. 亲电取代反应

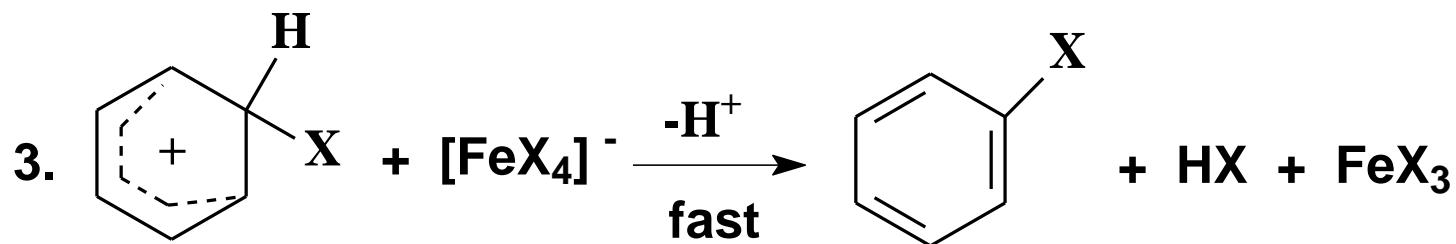
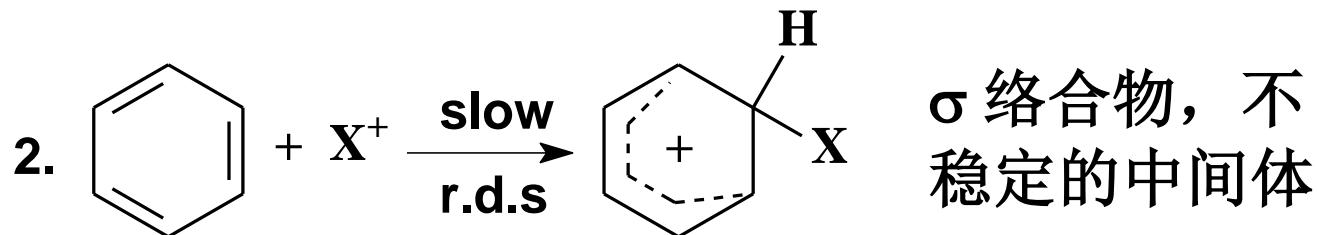
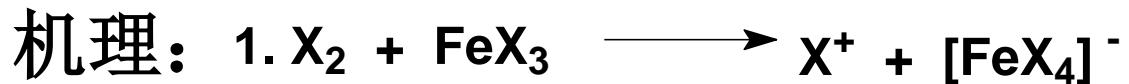
苯环是一个富电子体系，亲电试剂可以进攻芳环发生各种亲电取代反应，主要有卤代、硝化、磺化和付克反应等。

(1). 卤代反应

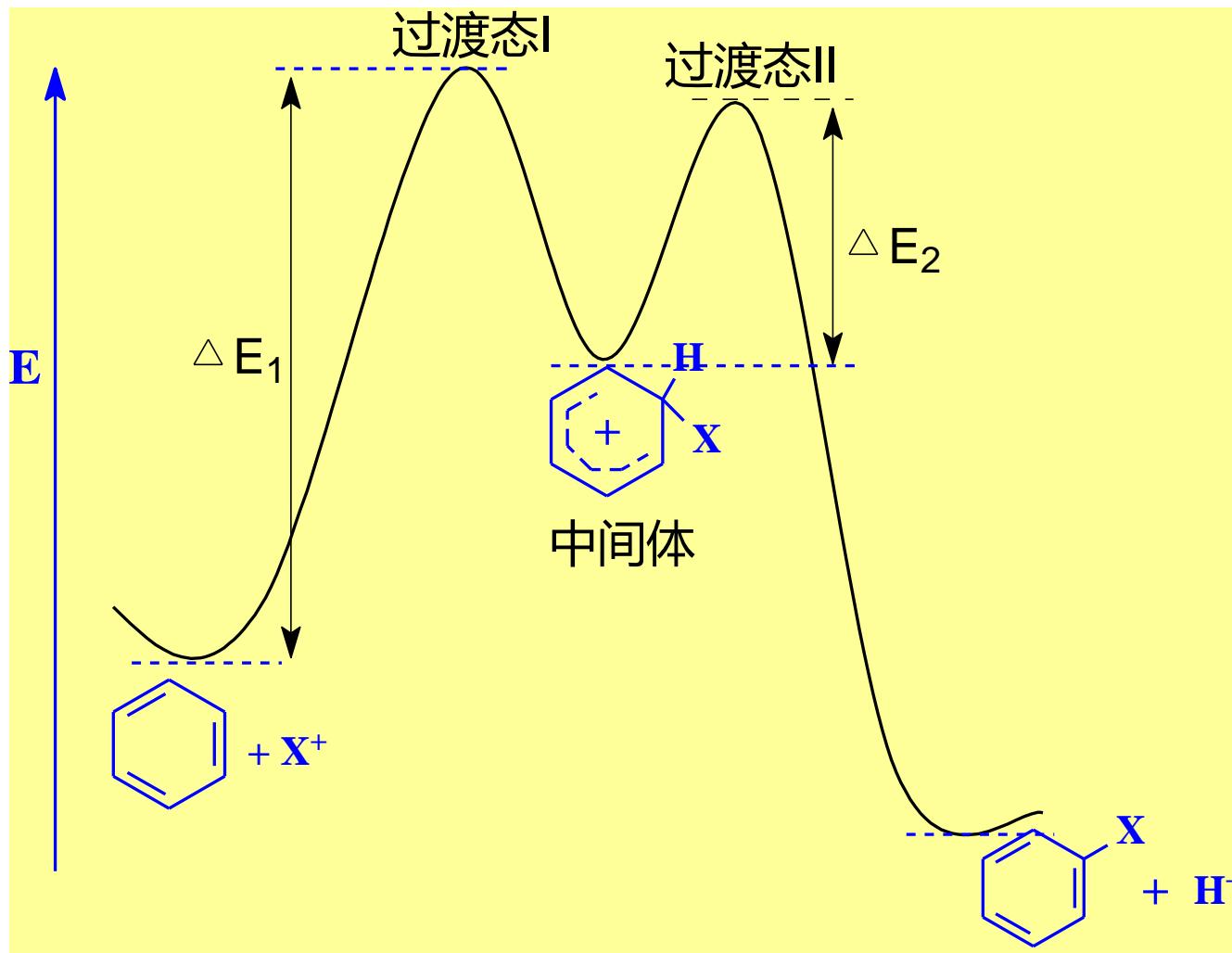


FeX_3 易吸水,不易保存,实际反应中往往加少量铁粉。

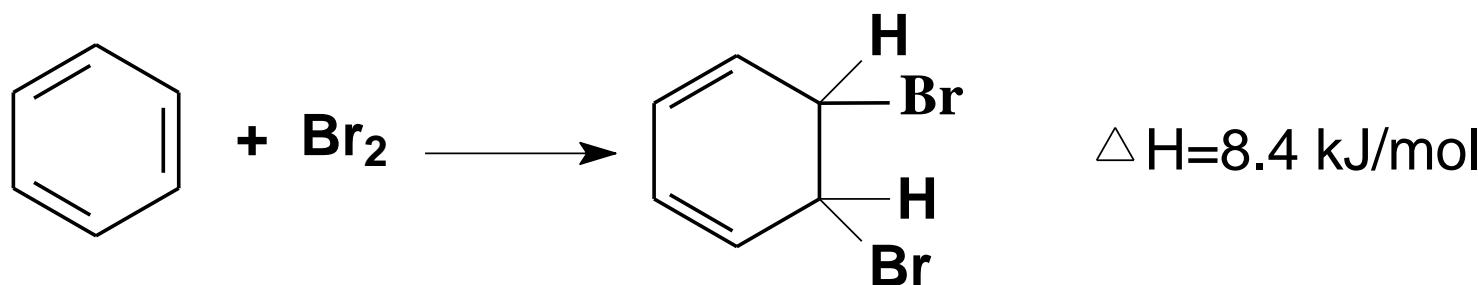




苯的亲电取代反应，是分步进行的，能量图如下：



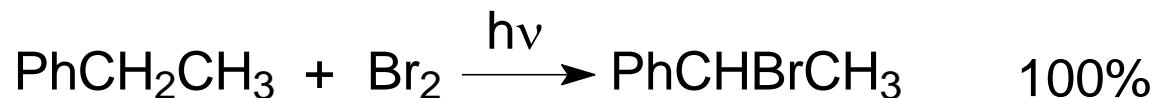
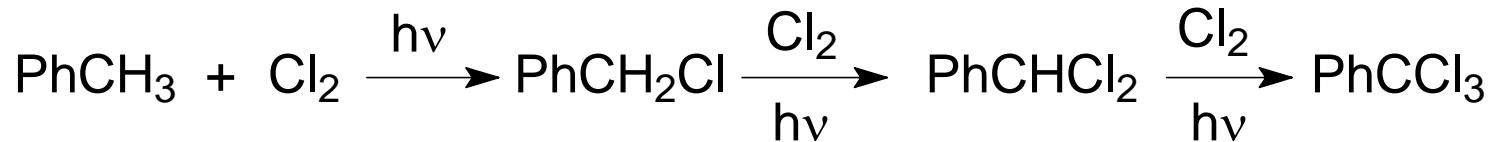
为什么苯发生亲电取代而不发生亲电加成呢？(从能量角度考虑)



苯与溴加成，反应吸热，加成反应的产物不稳定，破坏了苯环的 π 电子体系，所以苯环易取代难加成。

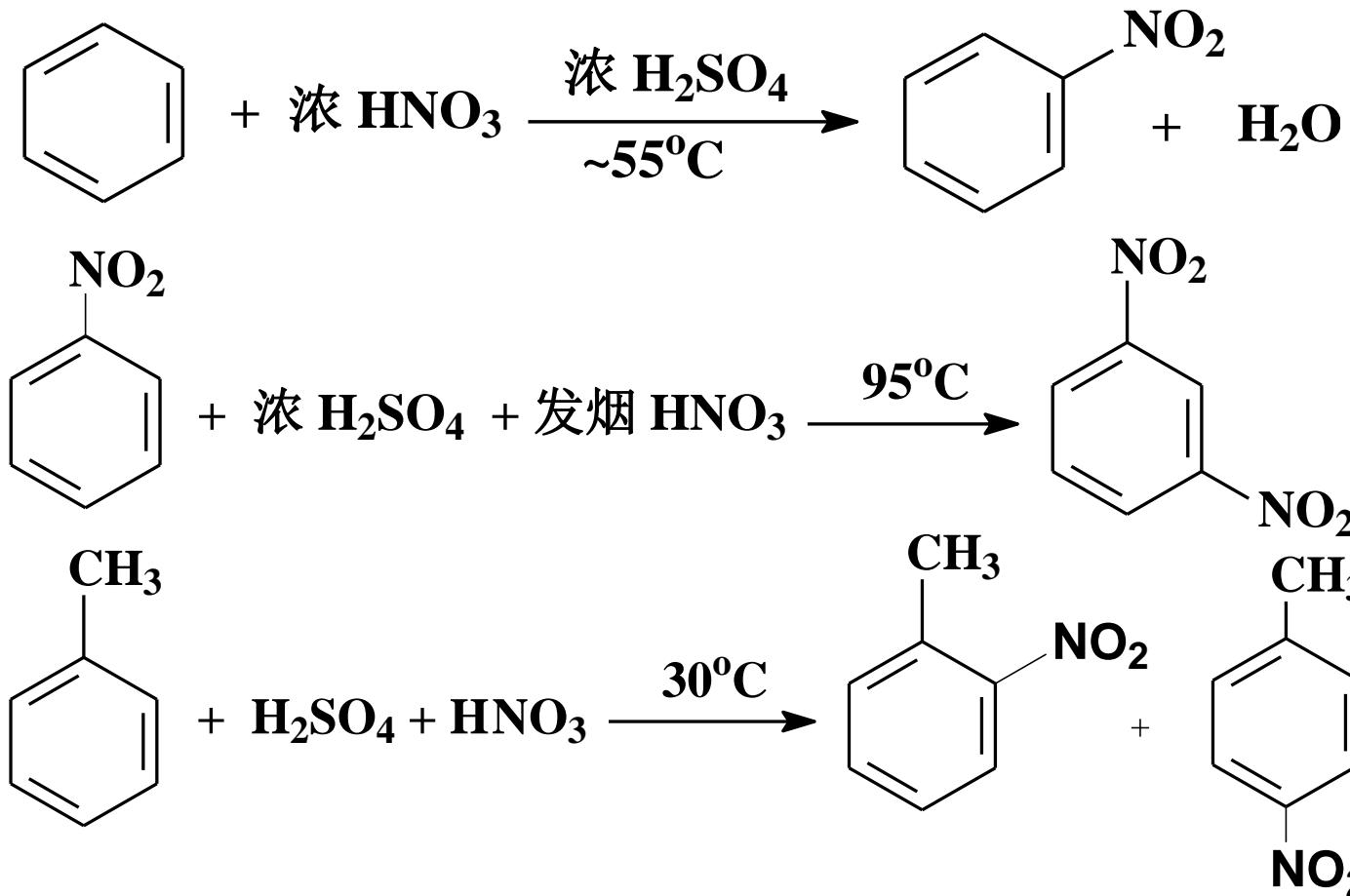
烯烃加成，反应高度放热，加成反应产物非常稳定，反应易进行。

侧链卤代反应

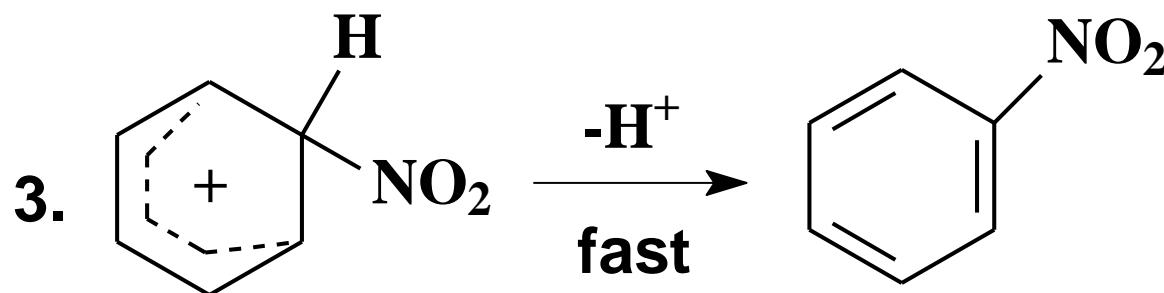
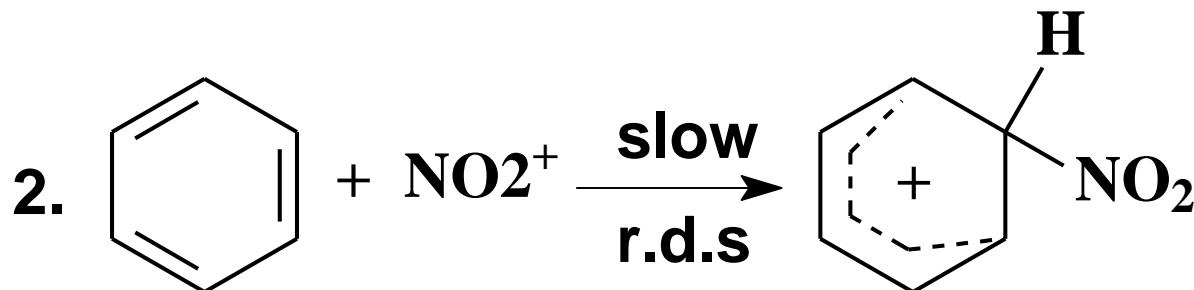
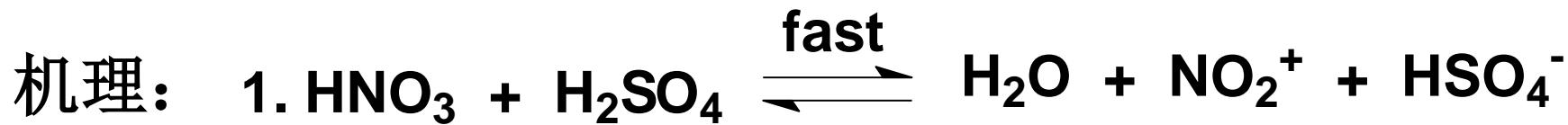


自由基反应历程，优先取代侧链 α -H的反应。

(2) 硝化反应



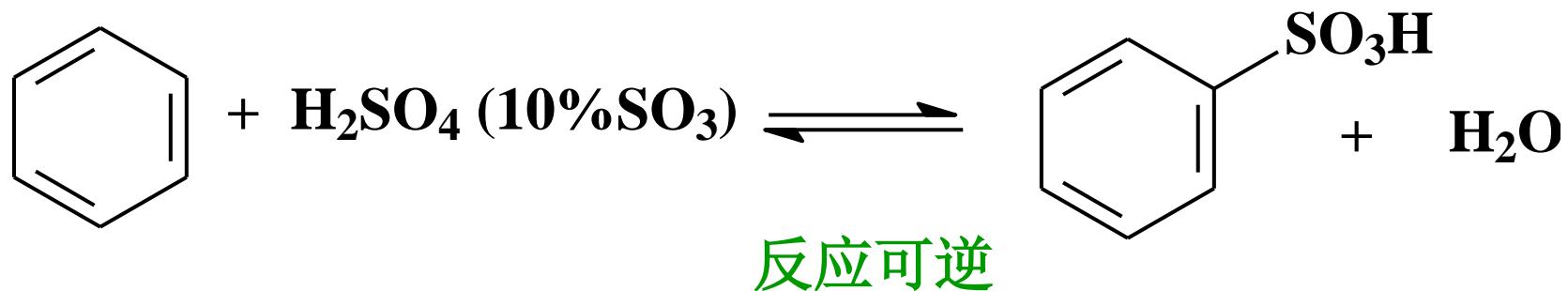
硝基苯硝化主要得间二硝基苯，而甲苯硝化却得到邻、对位的化合物；并且反应活泼性： **甲苯 > 苯 > 硝基苯** ？



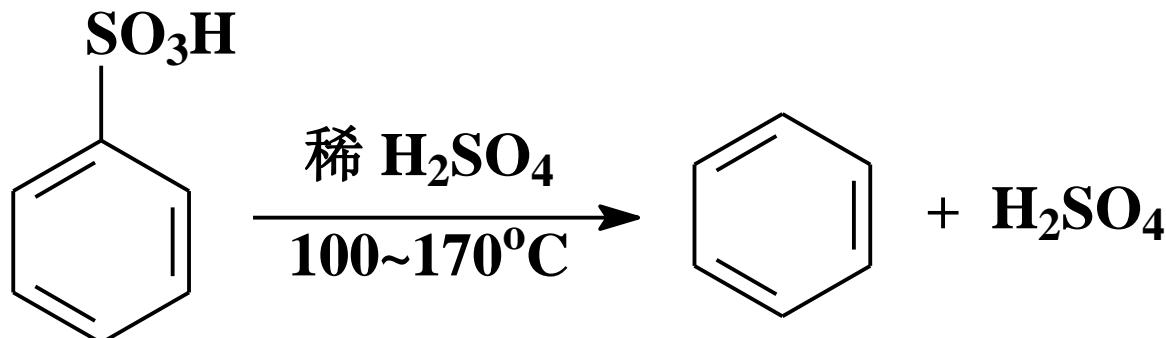
硝化反应的反应进程能量轮廓图与卤代反应相似，形成 σ 络合物的这一步是决速步骤

(3) 磺化

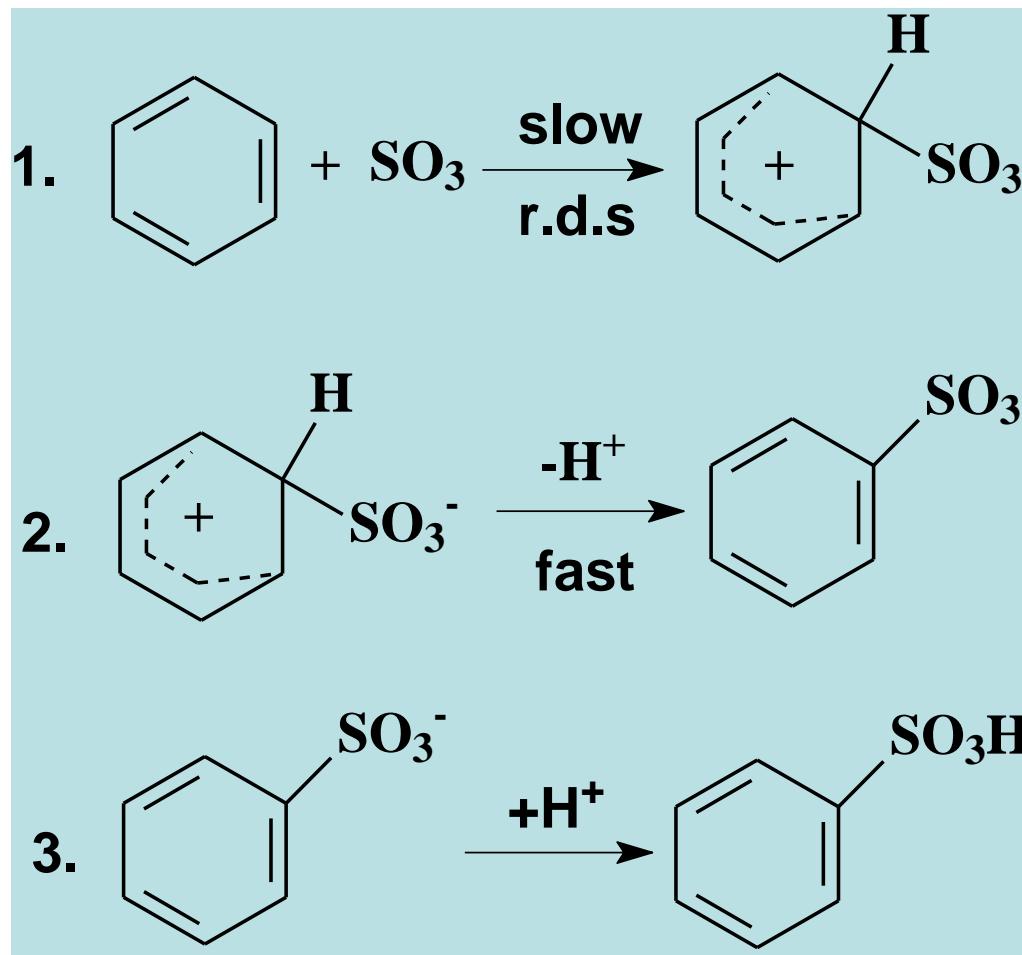
苯环上的氢被磺酸基(-SO₃H)取代

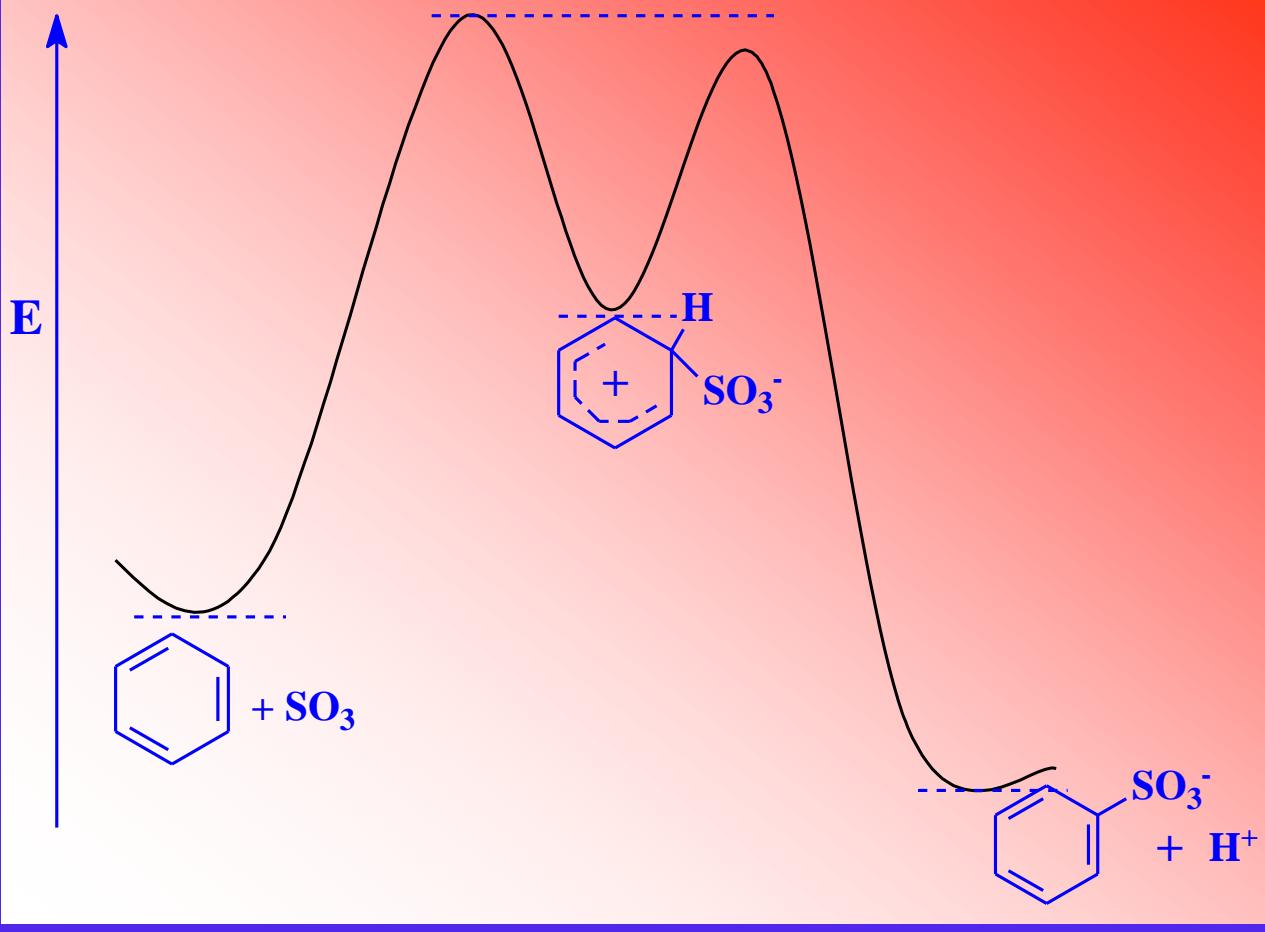


除水、加过量苯有利于正反应；稀酸、加热有利于逆反应；



机理与硝化反应相似，进攻试剂是 SO_3 ，它虽不带电荷，但硫原
子最外层只有 $6e$ ，是缺电子酸，作为亲电试剂与苯进行反应：



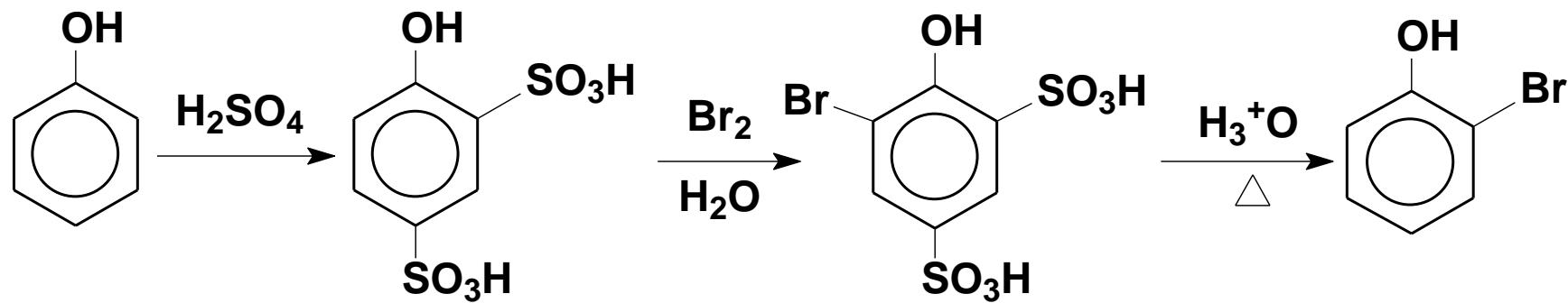
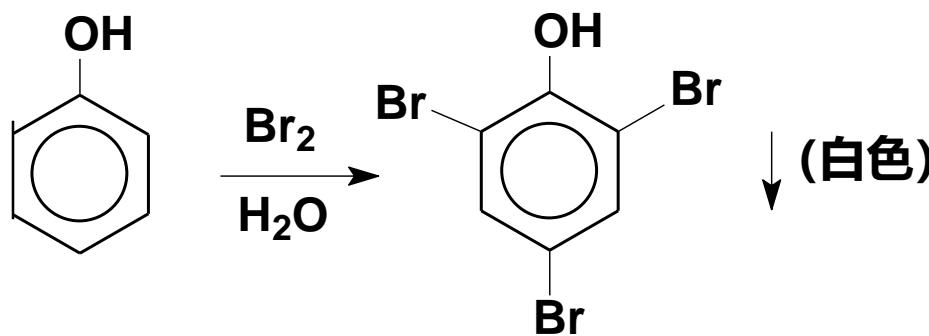
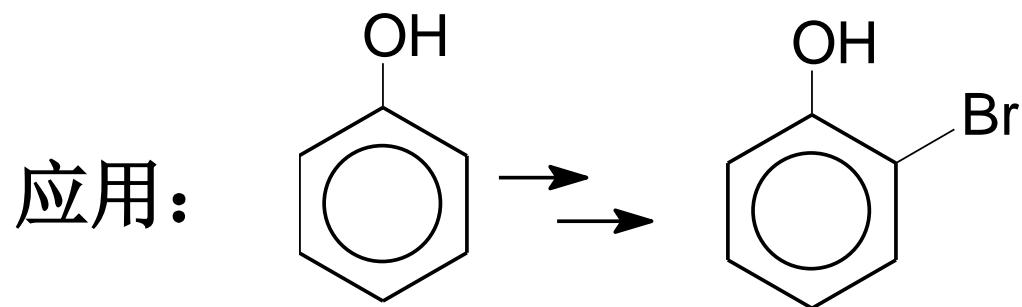


磺化反应与卤代、硝化反应不同，它是一个可逆反应。

SO_3 与 H^+ 都是好的离去基团。

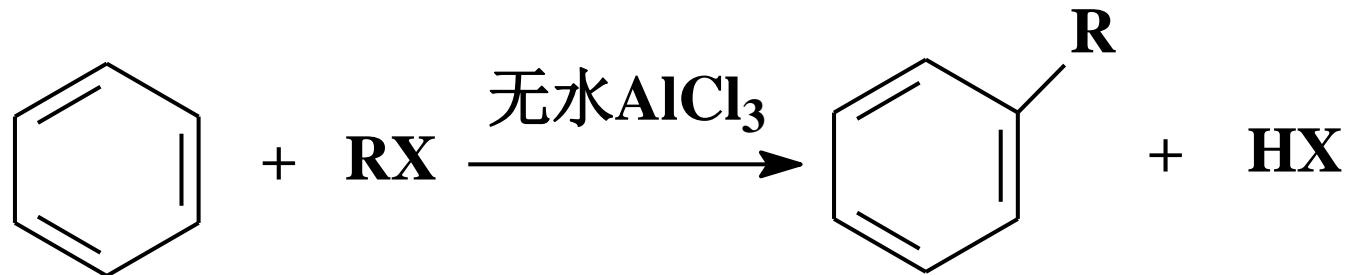
如左图，在 σ 络合物两侧的能量基本上差不多，它既可左移，回到反应原料，又可以右移，得到产物。

- 此反应可作位置保护基用于有机合成



(4) 傅-克(Friedel-Crafts)反应

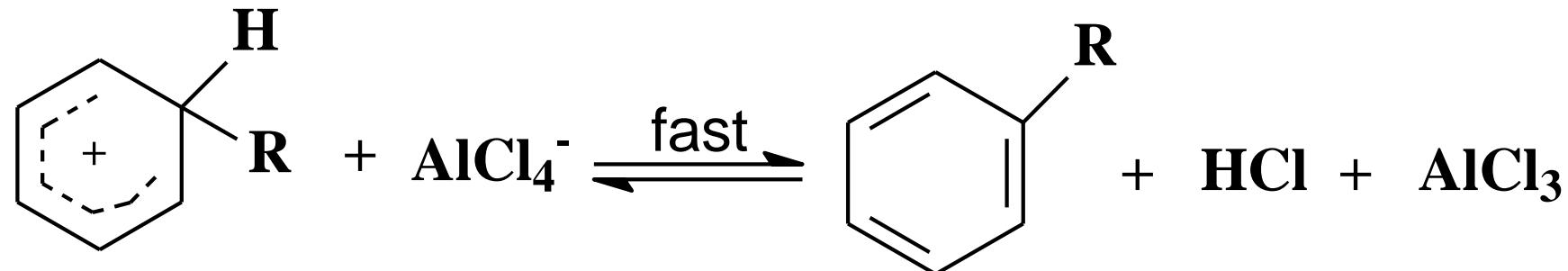
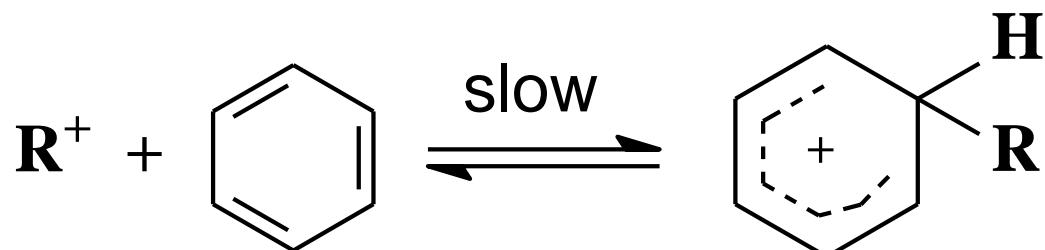
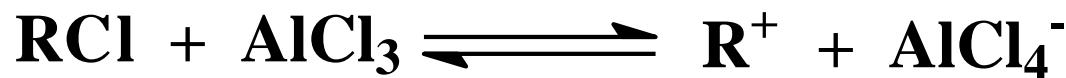
A. 傅-克烷基化反应



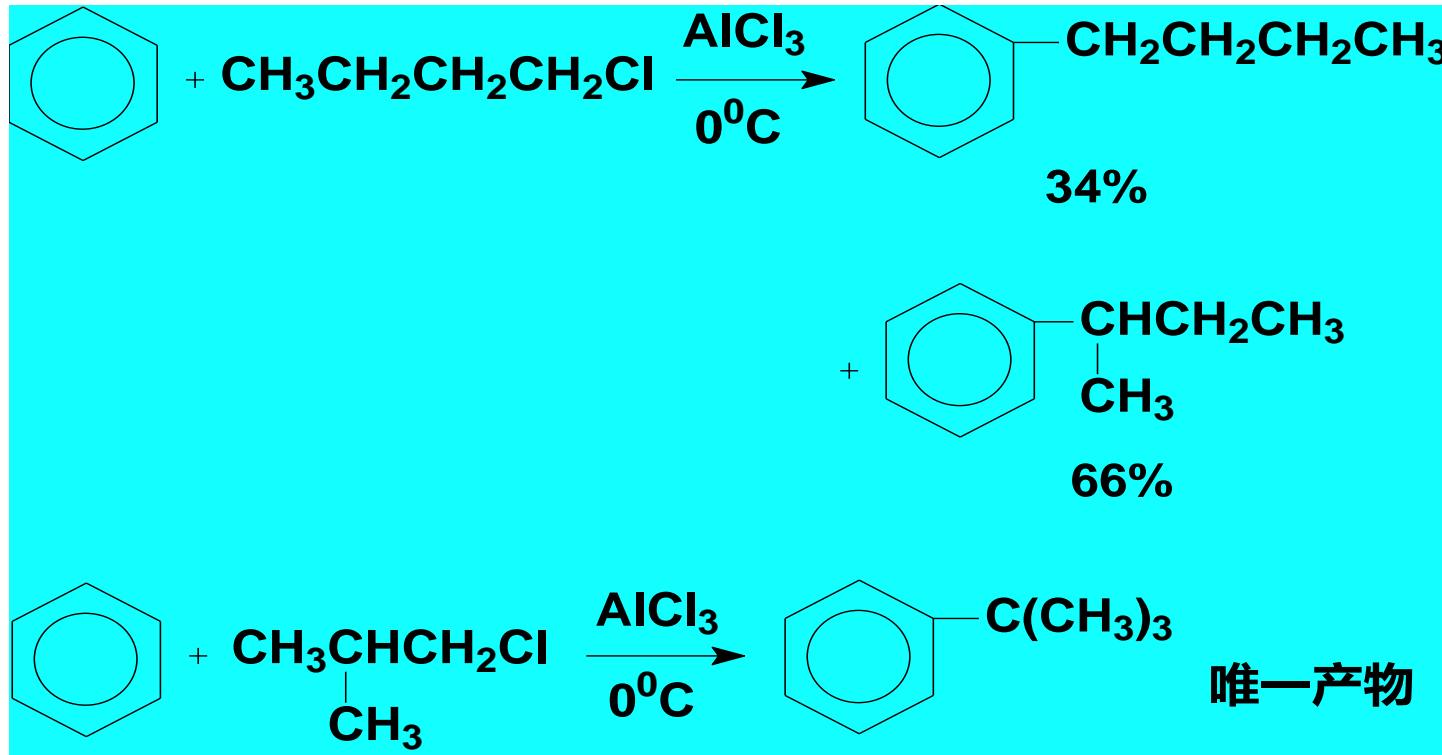
芳烃: 苯环上不能含有强的吸电子基团, 如 NO_2 , NR_3^+ , CX_3 , CN , SO_3H , COR , CHO , COOR(H) , CONH_2

催化剂: AlCl_3 , SnCl_4 , BF_3 , ZnCl_2 , H_2SO_4 , HF , H_3PO_4 等, 都是Lewis酸, 缺电子试剂, AlCl_3 是最常用的, 也是最有效的。

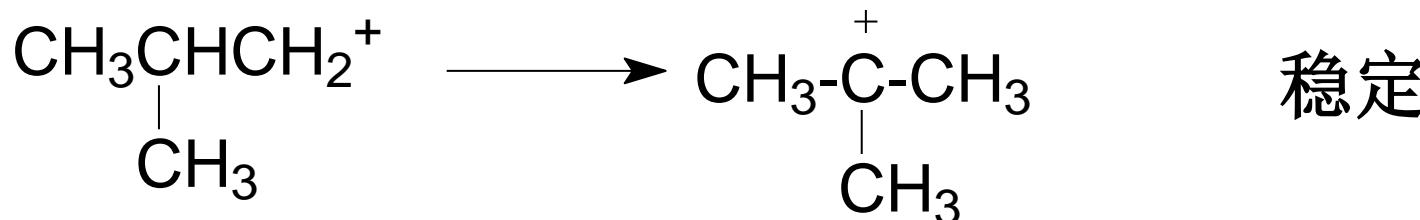
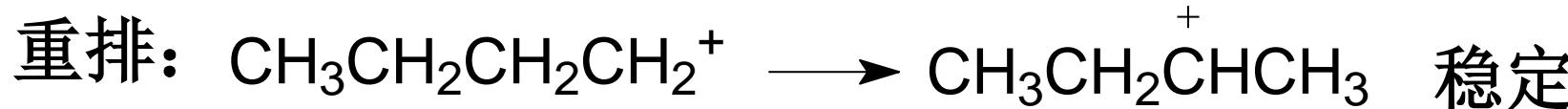
机理



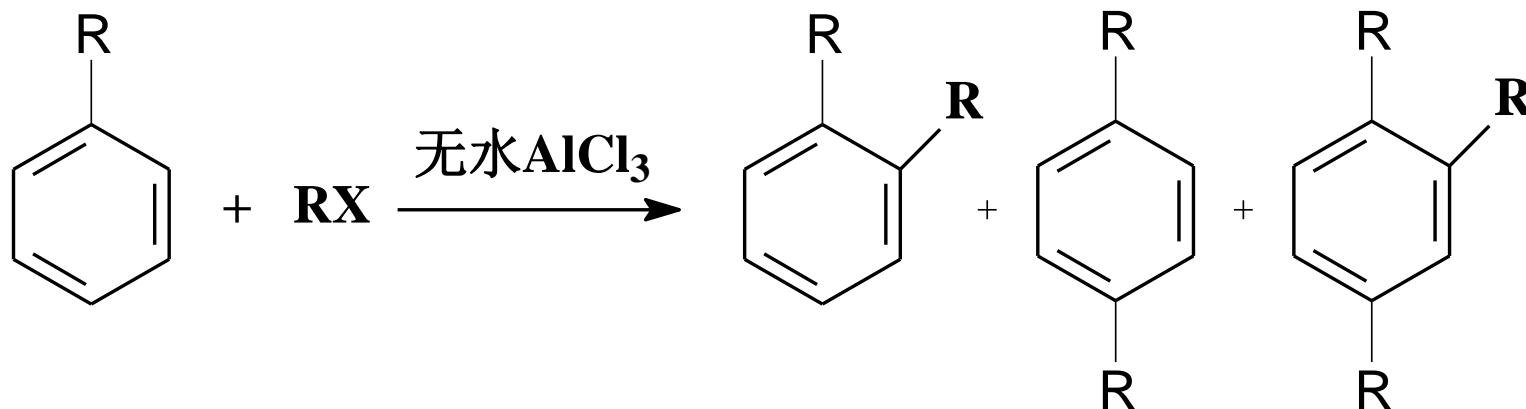
亲电试剂是烷基正离子，伴随碳正离子重排。



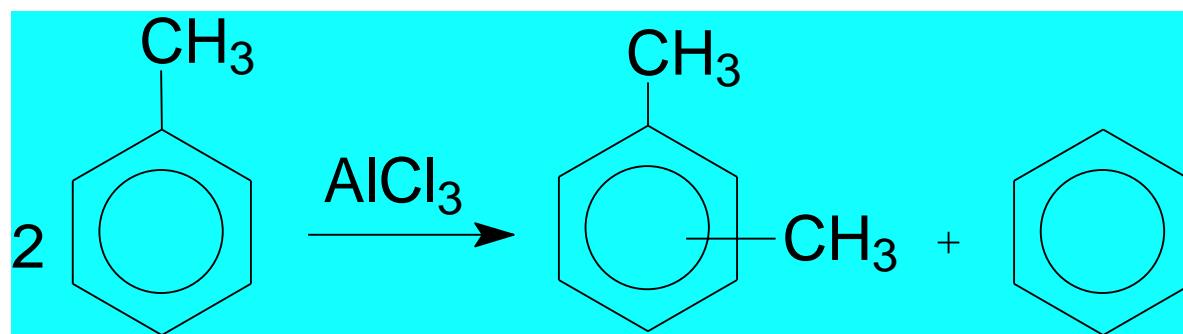
碳正离子进攻苯环是慢的一步，故有机会发生重排。



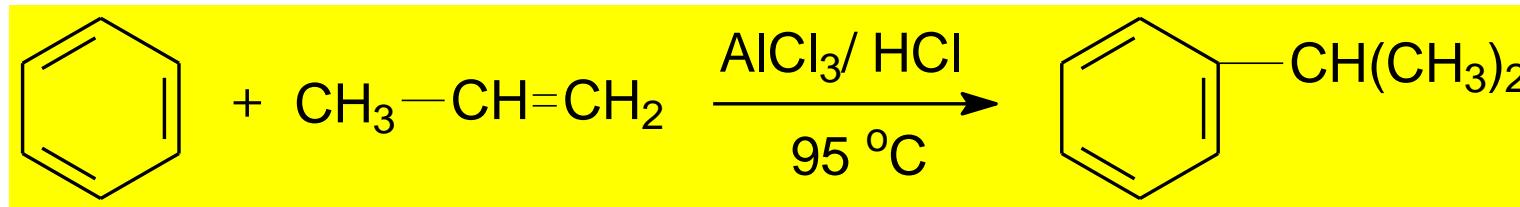
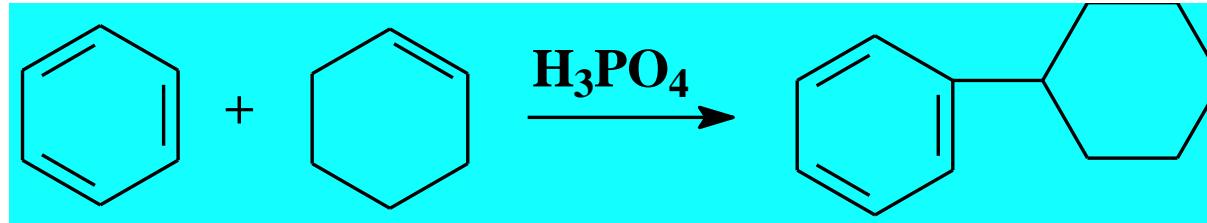
付氏烷基化时，反应往往不能停留在一元取代阶段，不易得到单一产物，而是一元、二元、三元取代产物的混合物。?



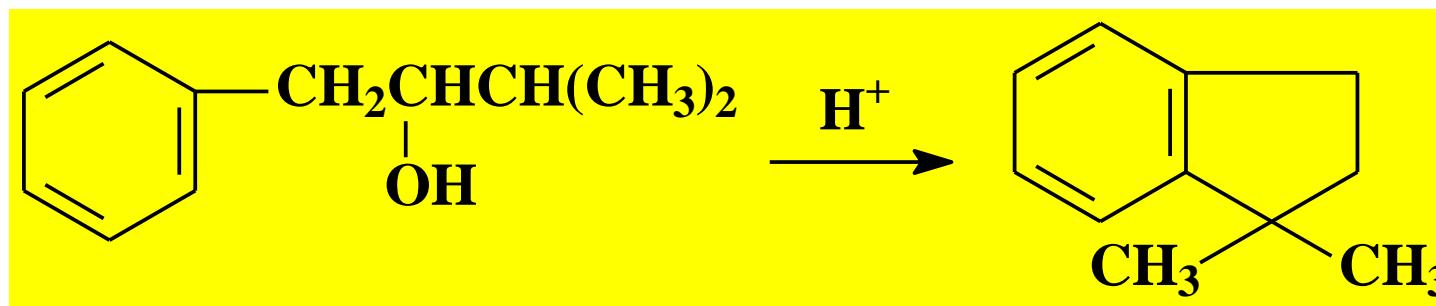
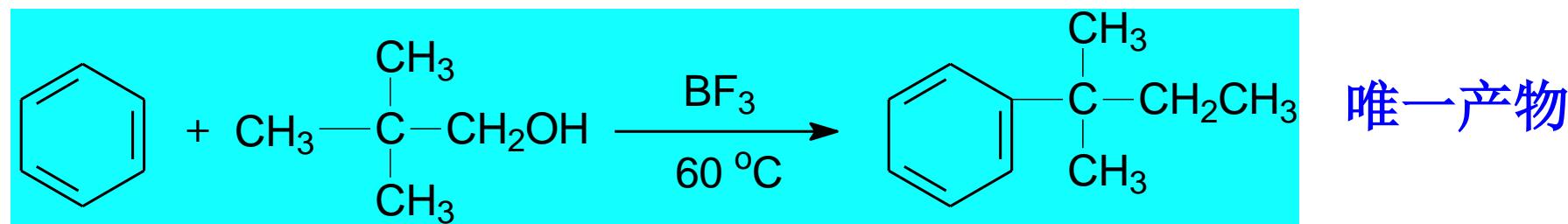
付氏反应是一个可逆反应，引入的烷基也可从芳环上失去。



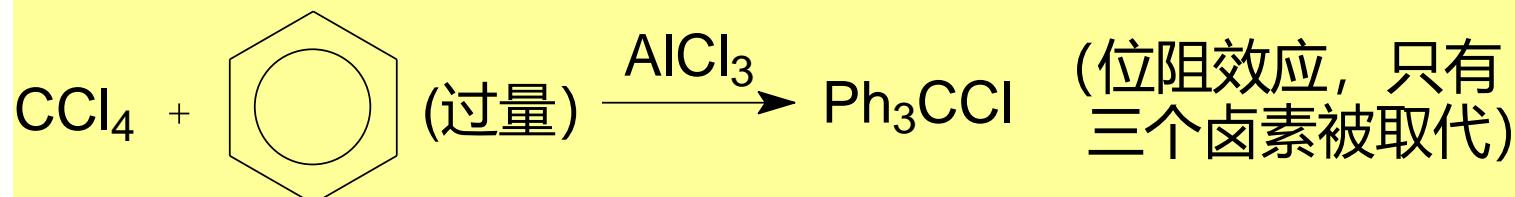
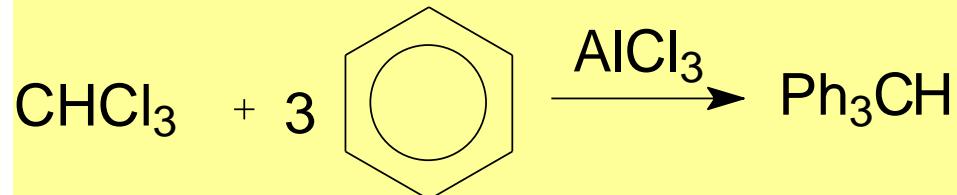
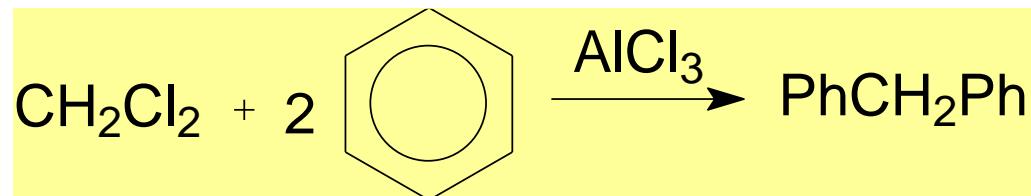
烯和醇在酸催化下可产生碳正离子，故可作为烷基化试剂。



故工业上采用易得的醇和烯代替较昂贵的卤代烃制备烷基苯。

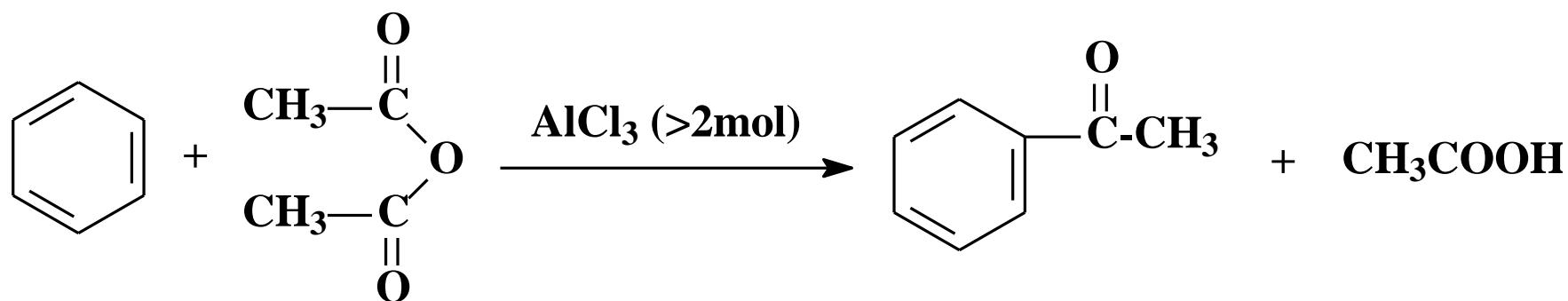
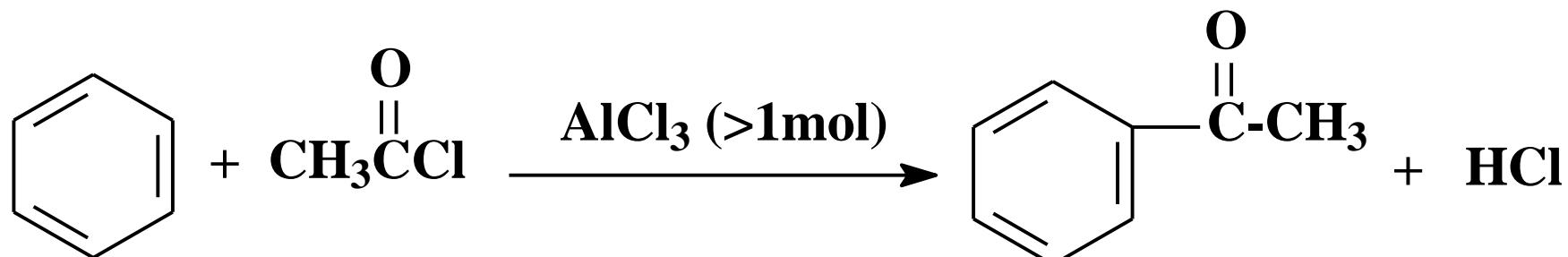


多卤代烷与苯可制备多苯基的烷烃。



芳卤和乙烯卤不活泼，不易生成C⁺，故不发生F-C烷基化反应

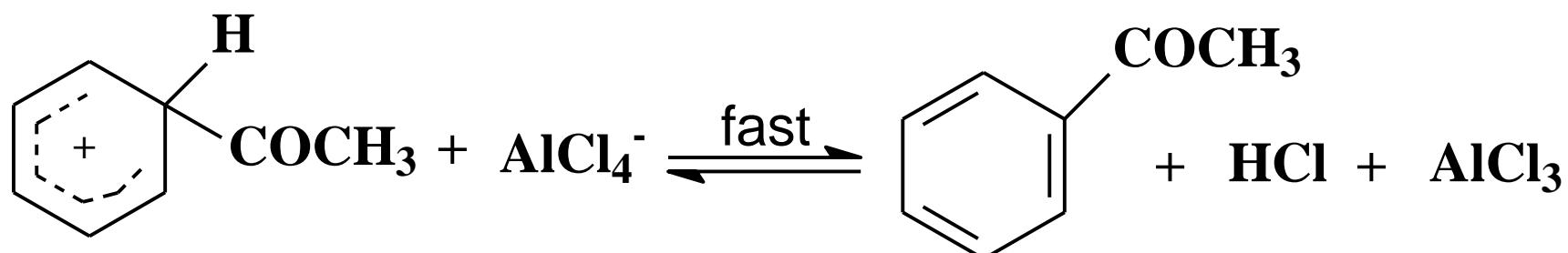
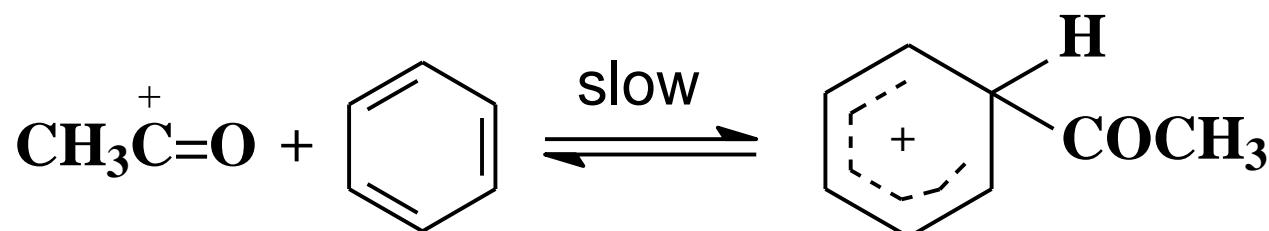
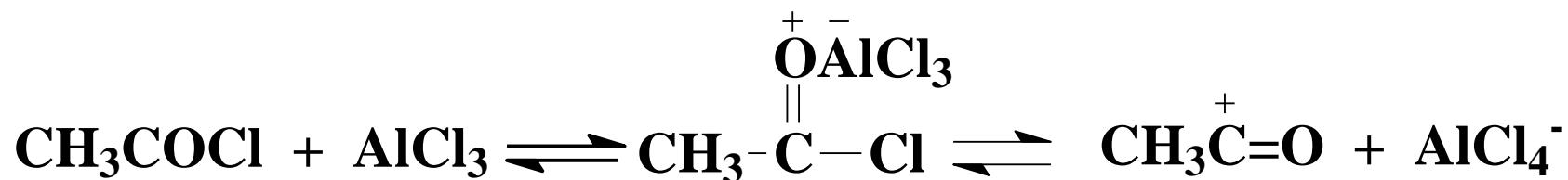
B. 傅-克酰基化反应



反应局限性: 芳环上有吸电子基不发生F-C酰化反应。

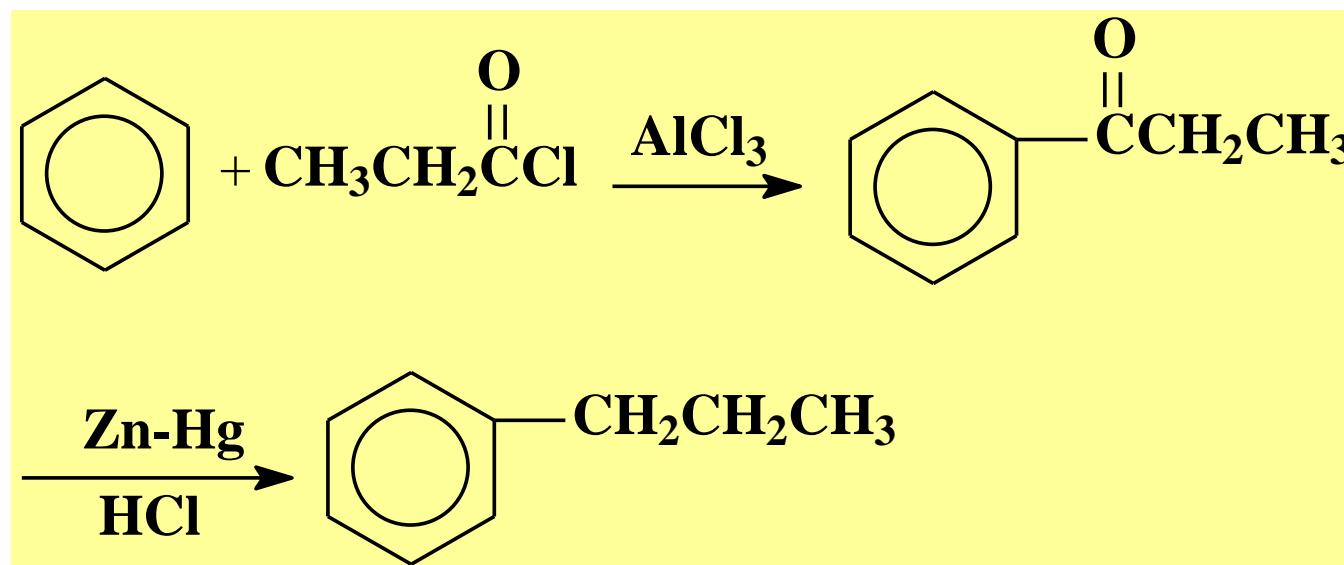
酰基化试剂: 羧酸、酰氯、酯、酸酐等

机理：



酰化反应与烷基化反应的区别：

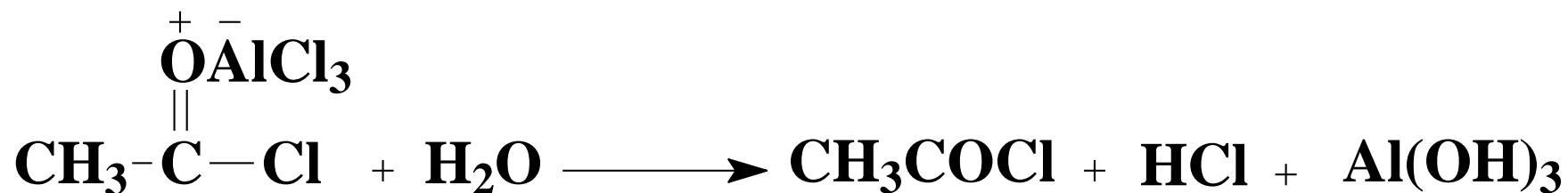
- ① 酰化反应生成的羰基是吸电子基，使苯环上电子云密度降低，活性降低，不利于发生进一步取代，无二元取代物生成。
- ② 酰基正离子比较稳定，无异构化反应。故烷基化中不能得到的长直链烷基苯，可通过酰基化间接得到。



$>\text{C=O} \rightarrow >\text{CH}_2$ Clemmensen还原法 Zn-Hg/HCl 51

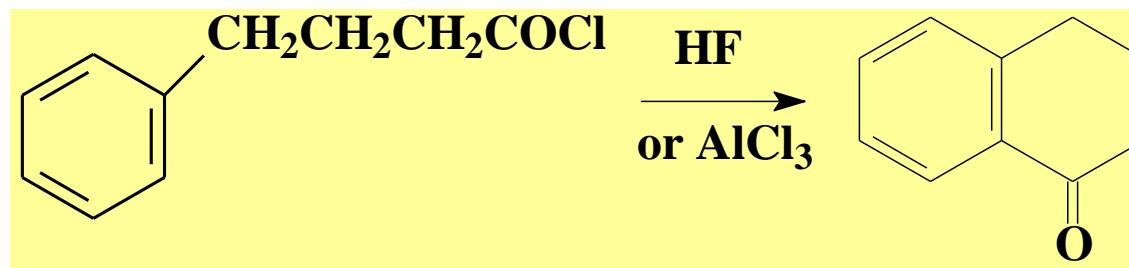
③ 酰基化反应所需的催化剂 AlCl_3 比烷基化反应要多，因为 AlCl_3 可与羧基络合，故用酰卤作酰基化试剂时，其用量略高于酰卤的摩尔数；当用酸酐作酰基化试剂时，用量略高于酸酐的摩尔数的2倍。

生成的络合物进行水解，可释放出酮。

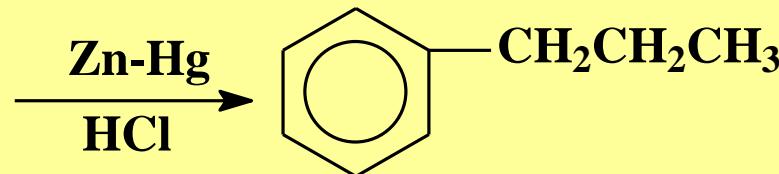
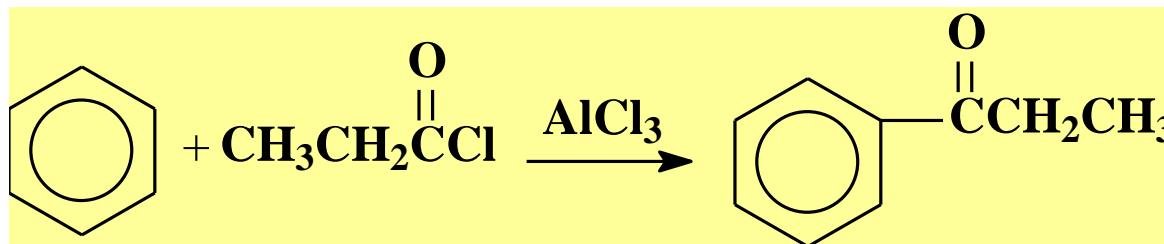
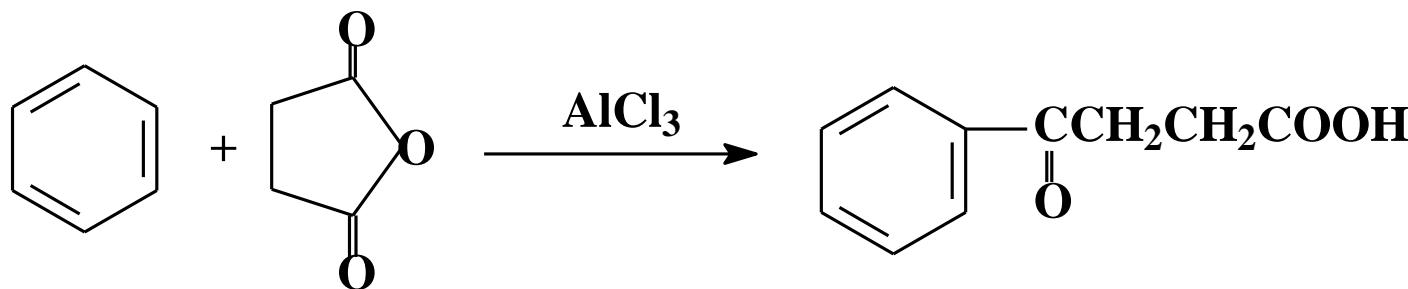


付氏反应在合成上的应用：

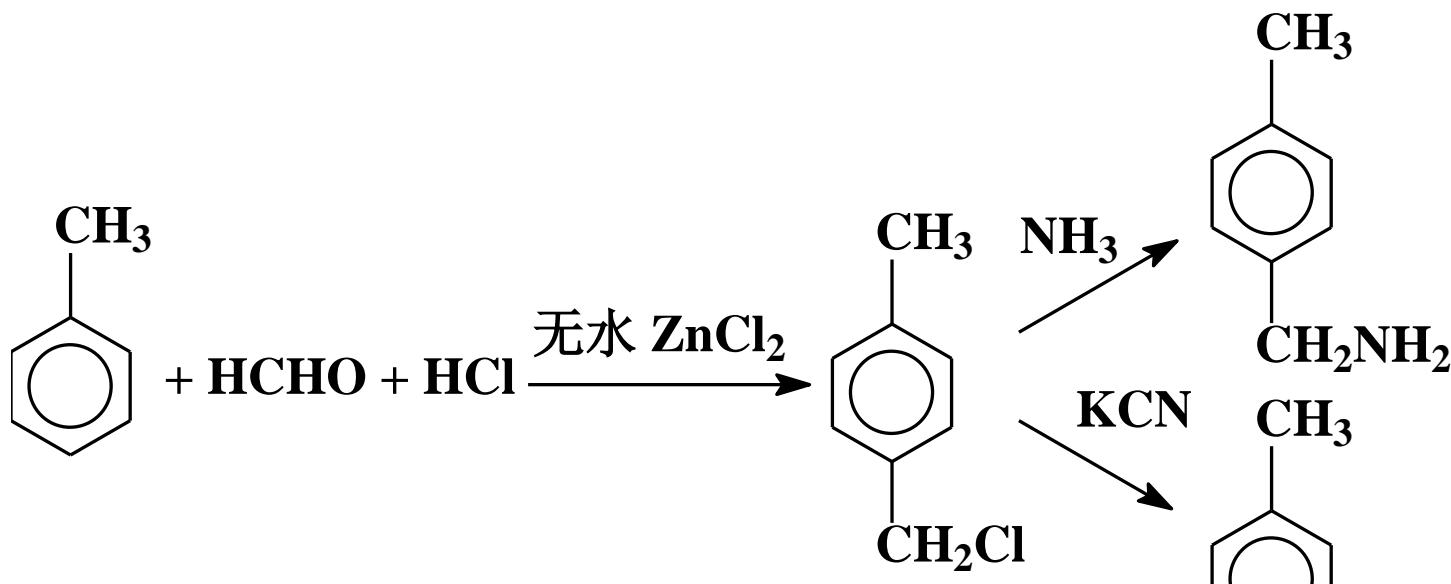
① 利用分子内的酰基化反应来合成环酮



② 可用于制备芳香酮、双官能团化合物或直链取代烷基苯：



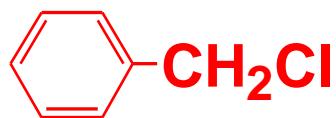
(5) 氯甲基化与加特曼-科赫反应



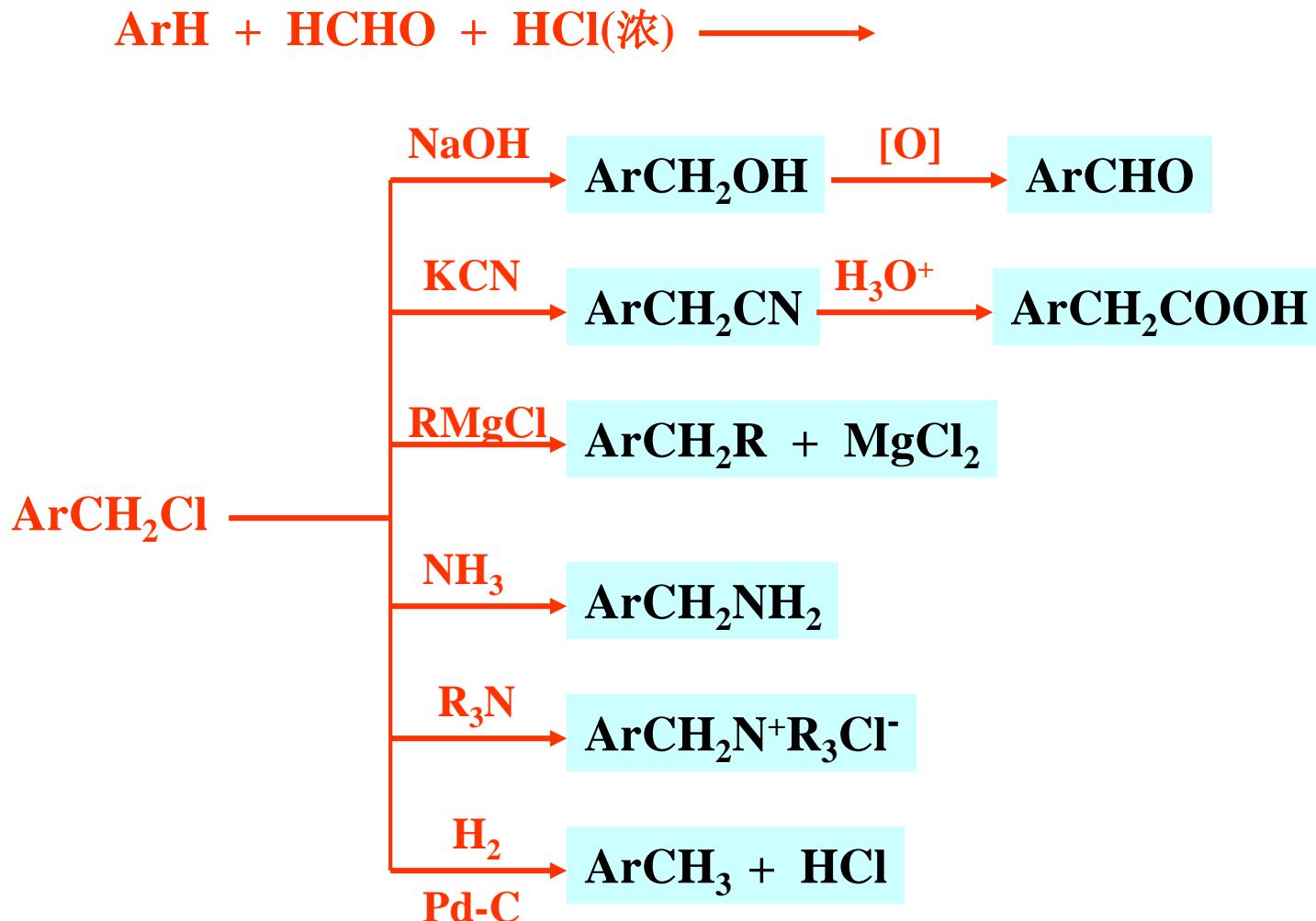
催化剂: ZnCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , H_2SO_4 等

CH_2Cl 还可转变为 CH_2OH , CH_3 , CH_2COOH , CHO 等

反应机理:

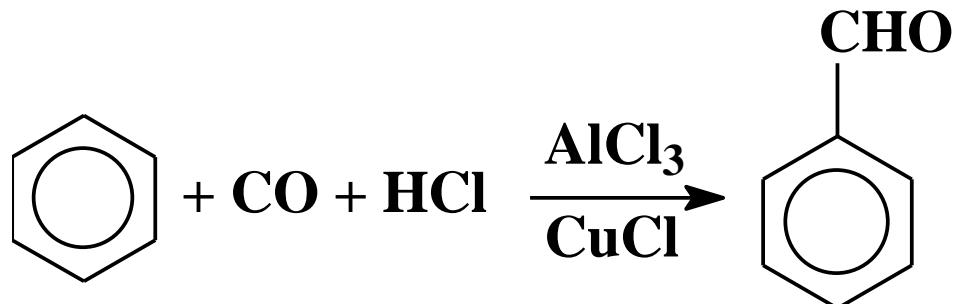


应用：



ArCH_2X , ArCH_2OH , ArCH_2NH_2 都能被催化氢解。

Gatterman-Koch反应



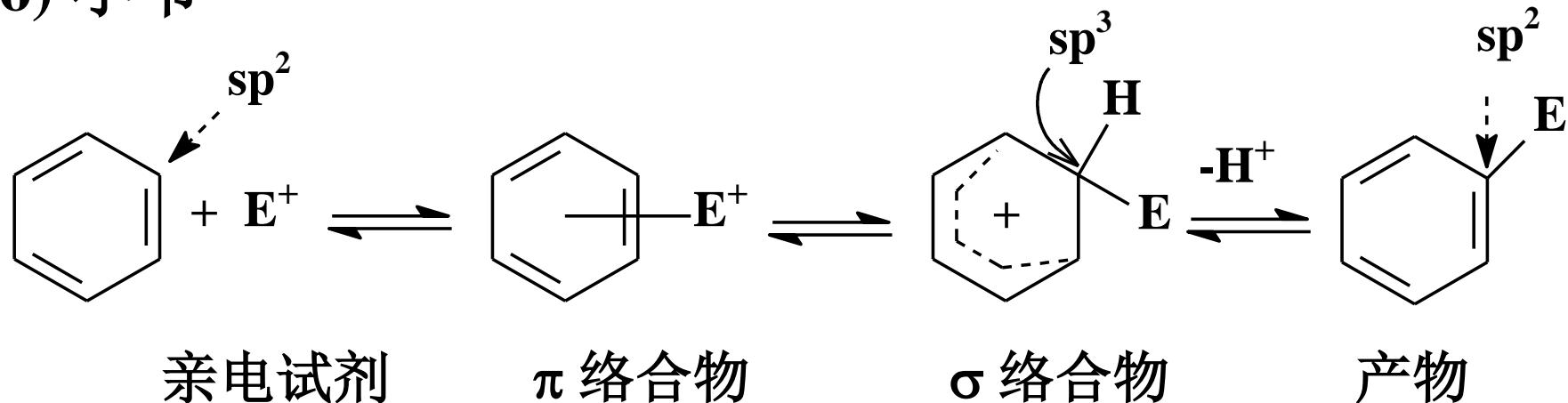
芳环上有强吸电子基，
反应不发生。

试剂的制备：

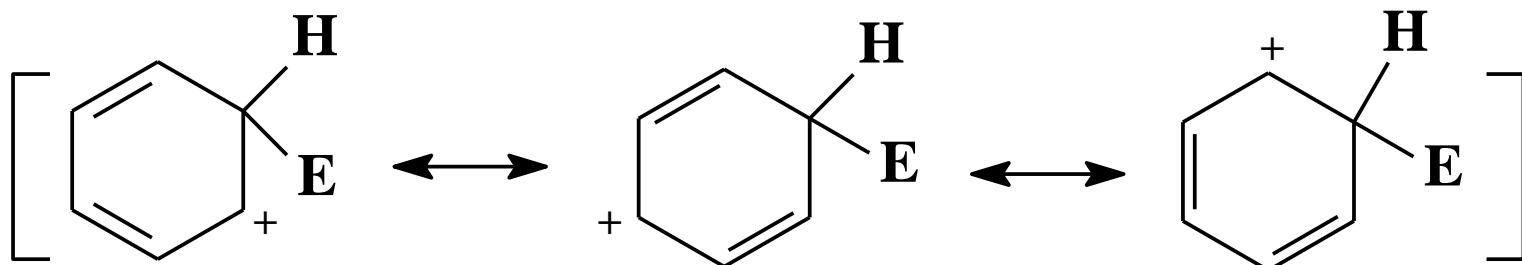


不稳定，用时现配，在-60°C
氯仿中可保持一小时。

(6) 小节



用共振式表示中间体:



如何知道：芳烃亲电取代反应包括两步，而非一步？
两步中第一步比第二步慢，第一步是决速步骤？
可用同位素效应的不存在来得到解释。

同位素效应：由于在反应体系中所存在的同位素不同而造成反应速率上的不同。

H同位素是D，D比H重一倍，同位素效应大，易测量，常采用；
许多实验表明，断裂与H相连的键比断裂与D相连的键快5-8倍，
即 $k_H/k_D=5\sim 8$

芳烃的亲电取代反应， C_6D_6 的硝化和溴化，发现 $k_H/k_D=1$ ，无明显的同位素效应；

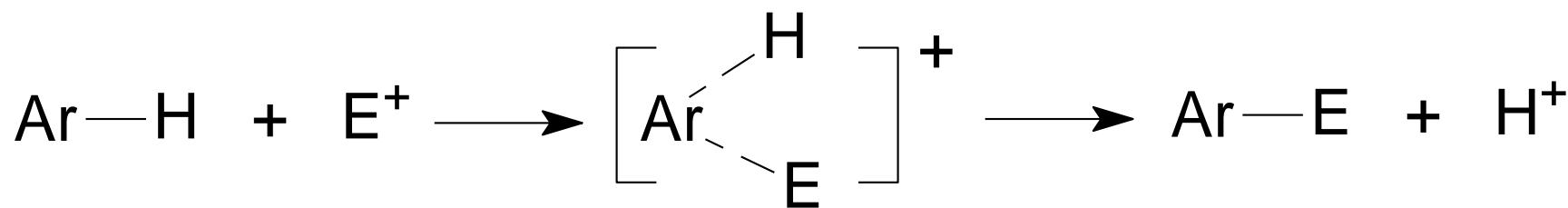
意味着上述机理正确，反应分两步进行：

第一步是决速步骤，亲电试剂进攻苯环形成 σ 络合物，这一步是困难的，无论是带H或D，困难程度相同；

第二步失去H容易，虽然失去D比H慢，但对总速率影响不大；

同位素效应不明显也证实反应不是一步进行的。

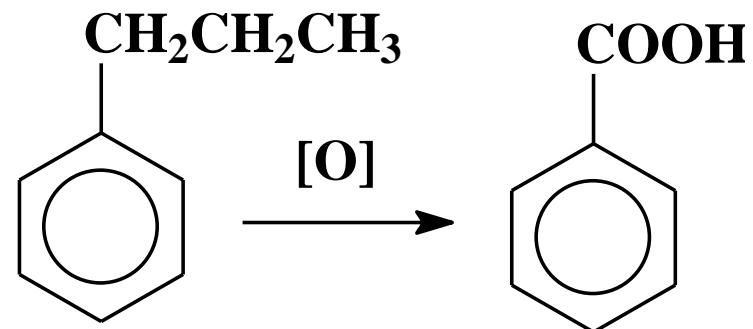
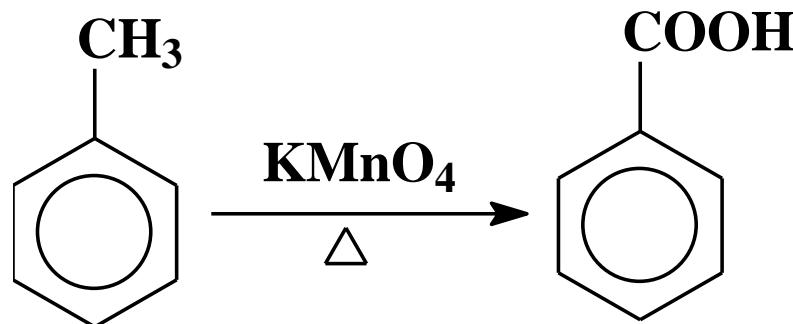
假设反应一步进行，则：



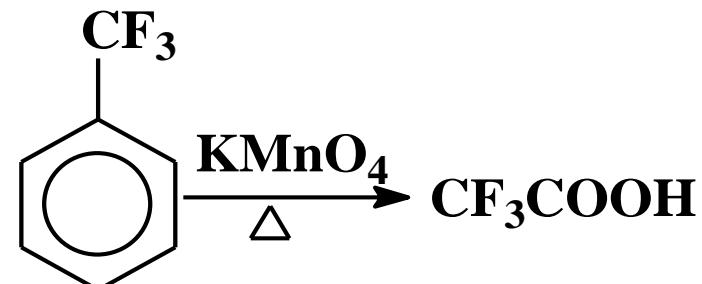
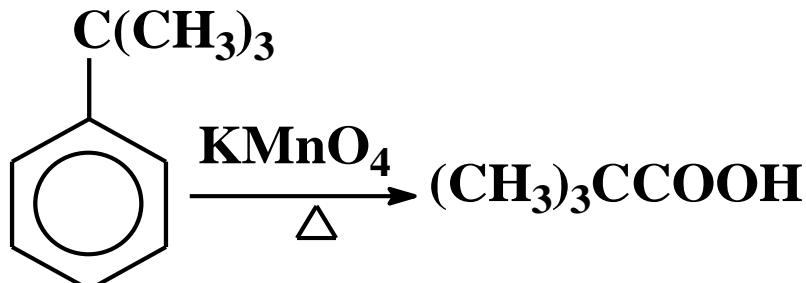
这一步有C-H键的断裂，就应观察到同位素效应，而事实上没有，故非一步反应。

2. 氧化反应

苯环不易氧化, 烷基苯氧化时, 总是侧链被氧化, 不论烷基长短, 最后都生成羧基。



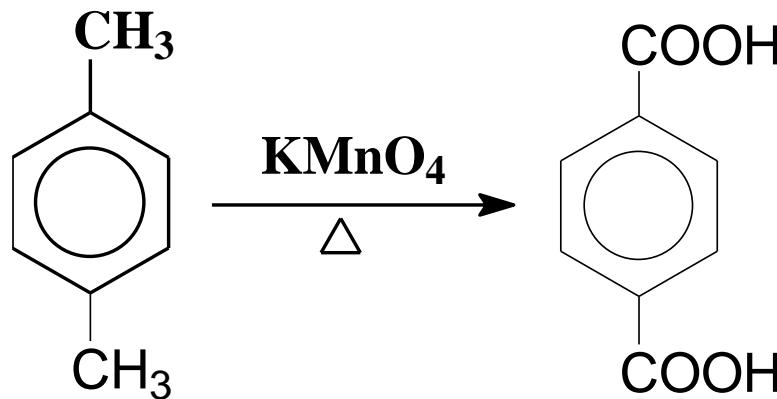
氧化反应发生在与苯环直接相连的C-H键上, 无 α -H的芳烃, 不能发生侧链的氧化。



常用的氧化剂: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, KMnO_4 , HNO_3 , $\text{CrO}_3 + \text{HOAc}$ 等

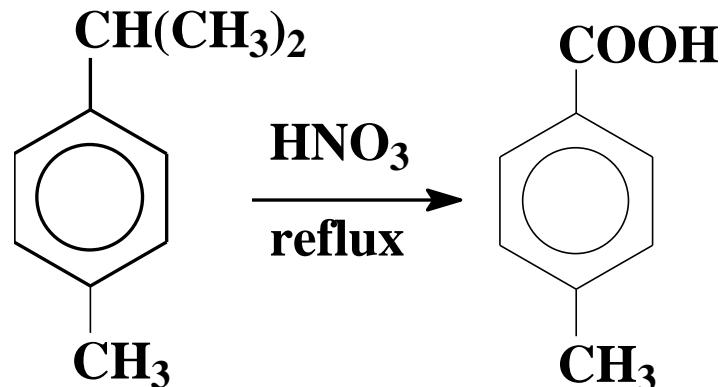
KMnO₄氧化反应的应用：

A. 合成羧酸

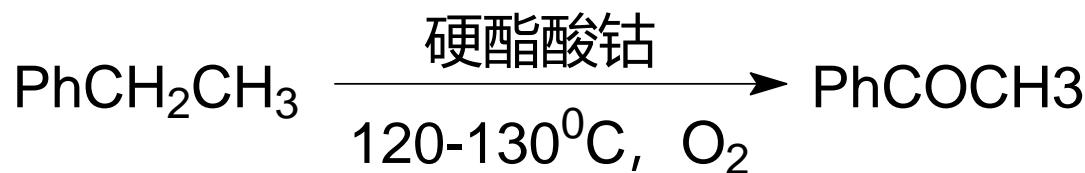
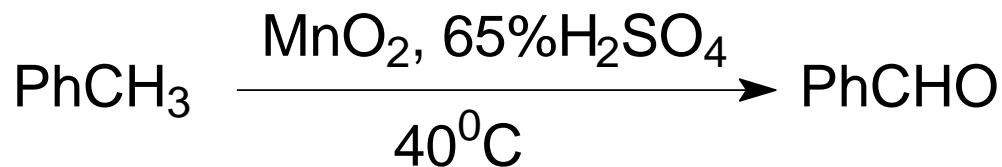


B. 鉴定烷基苯：芳香羧酸具有准确的熔点，氧化后羧基的位置即侧链的位置。

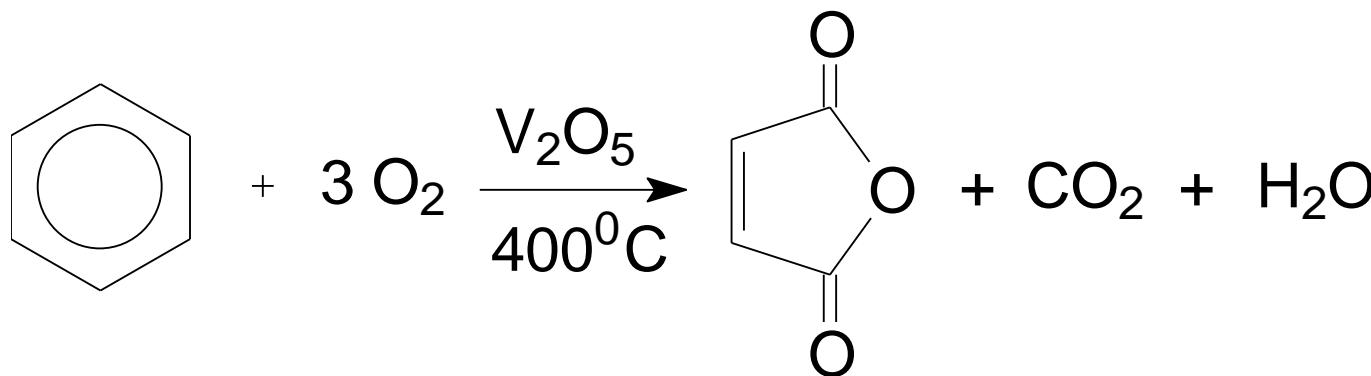
稀硝酸在温度不高的情况下，可首先使一个烷基氧化，若两个烷基长度不等时，长的带支链的烷基首先被氧化。



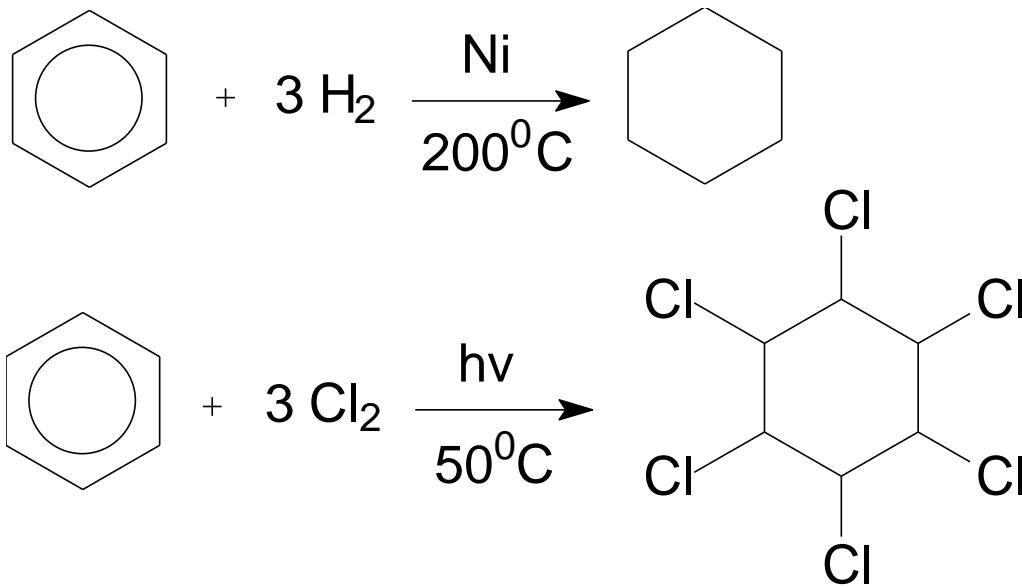
用温和的氧化剂或氧气氧化，侧链可氧化为醛或酮。



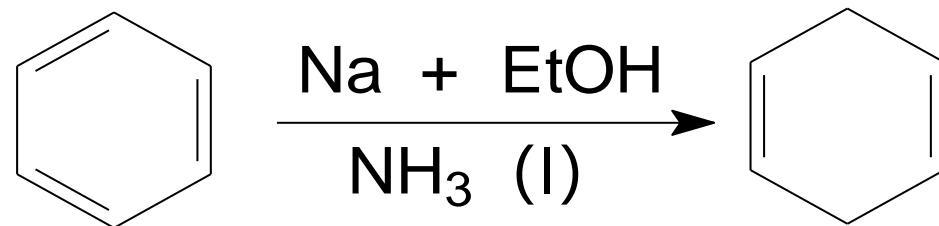
用特殊的催化剂和高温，苯可被氧化开环，生成顺丁烯二酸酐。



3. 加成反应



4. Birch还原

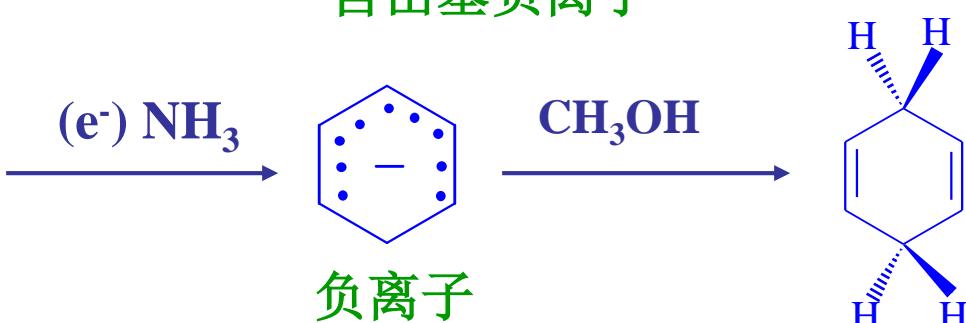
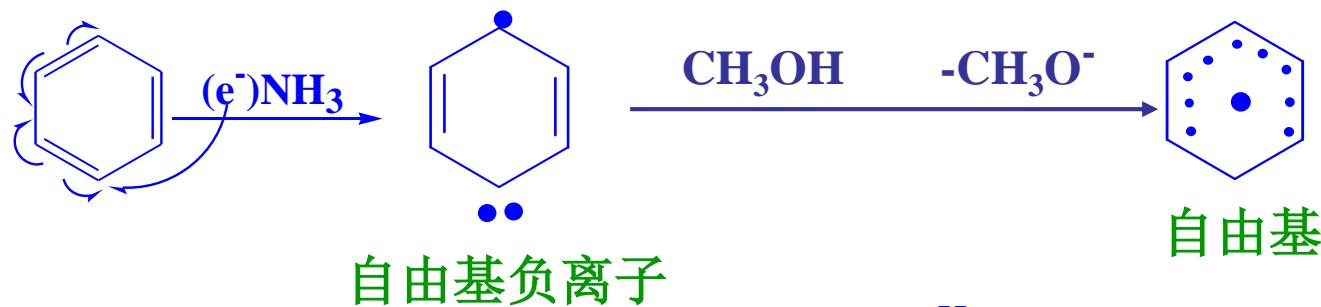


反应机理:



溶剂化电子

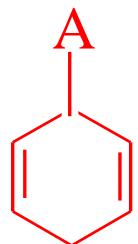
金属钠溶解在液氨中可得到一种兰色的溶液，这是由钠与液氨作用生成的溶剂化电子引起的。



环上有给电子取代基时，反应速率减慢。

环上有吸电子取代基时，反应速率加快。

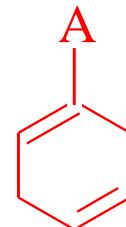
伯奇还原的实例和说明



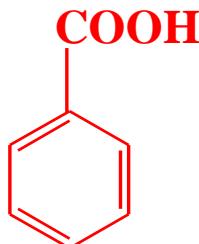
(2)

*1 一取代苯还原时，可以有两种产物，

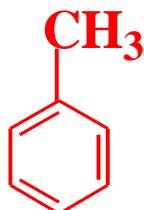
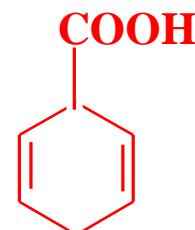
A为给电子取代基时，主要得 (1)。



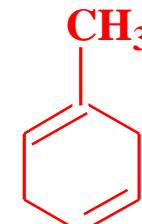
(1)



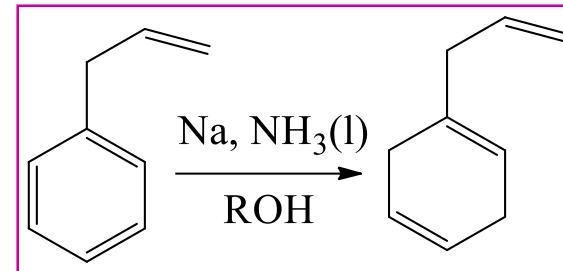
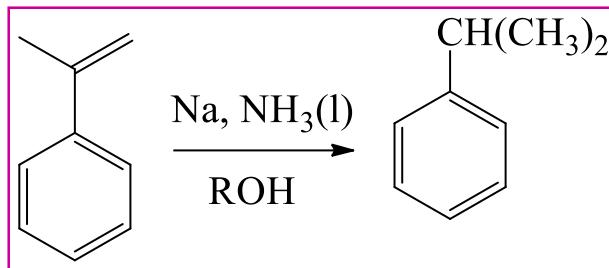
Na NH₃(l) C₂H₅OH



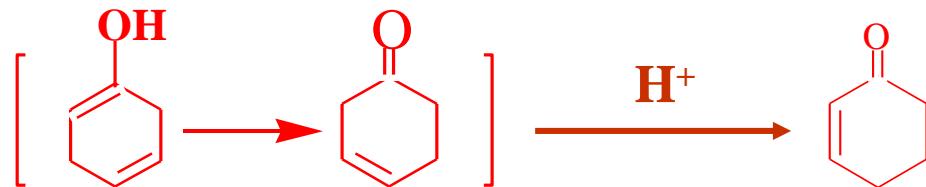
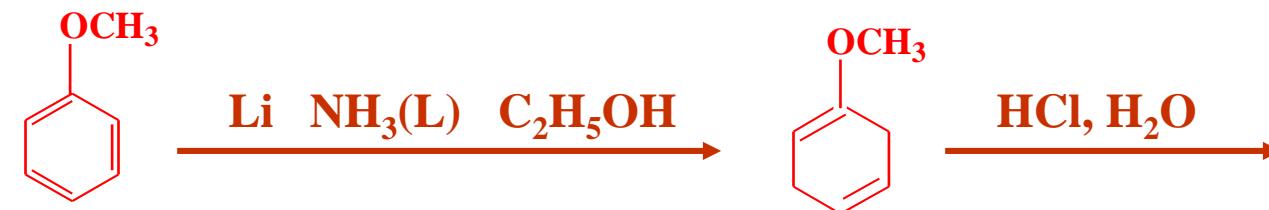
Na NH₃(l) C₂H₅OH



*2 不与苯环共轭的双键不能在该条件下发生还原，与苯环共轭的C=C双键能在该条件下发生还原。而且反应首先在此处发生。

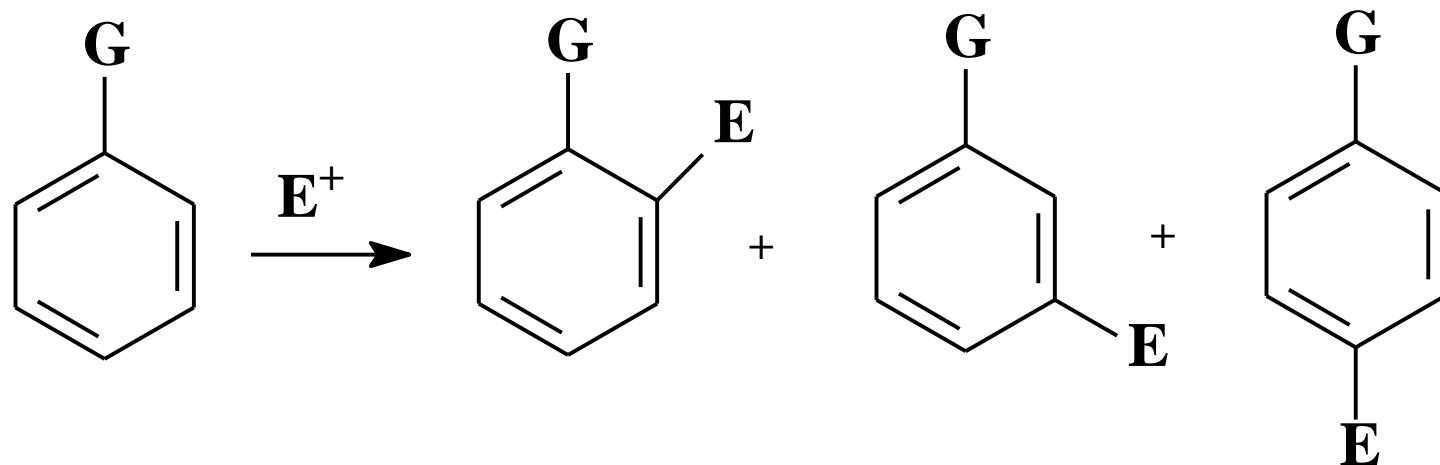


*3 经伯奇还原，制备 α , β 不饱和酮。

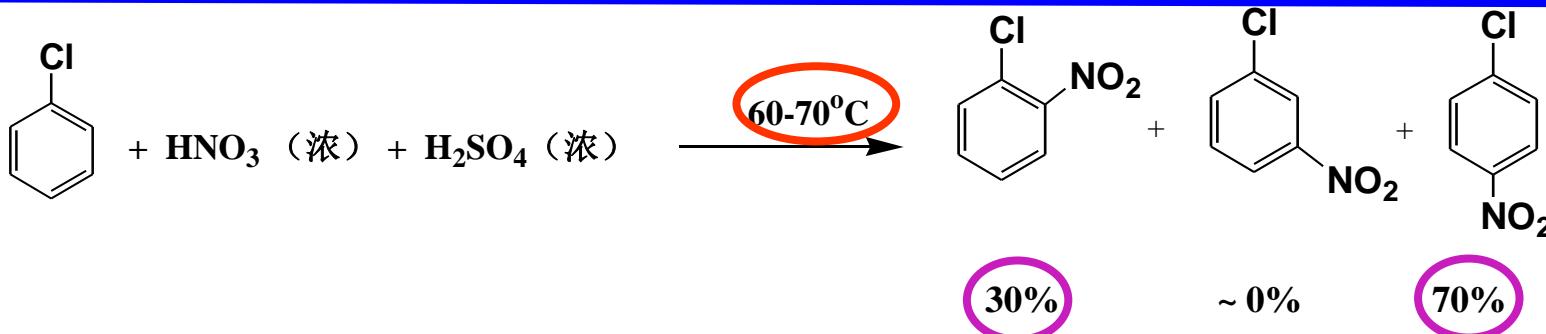
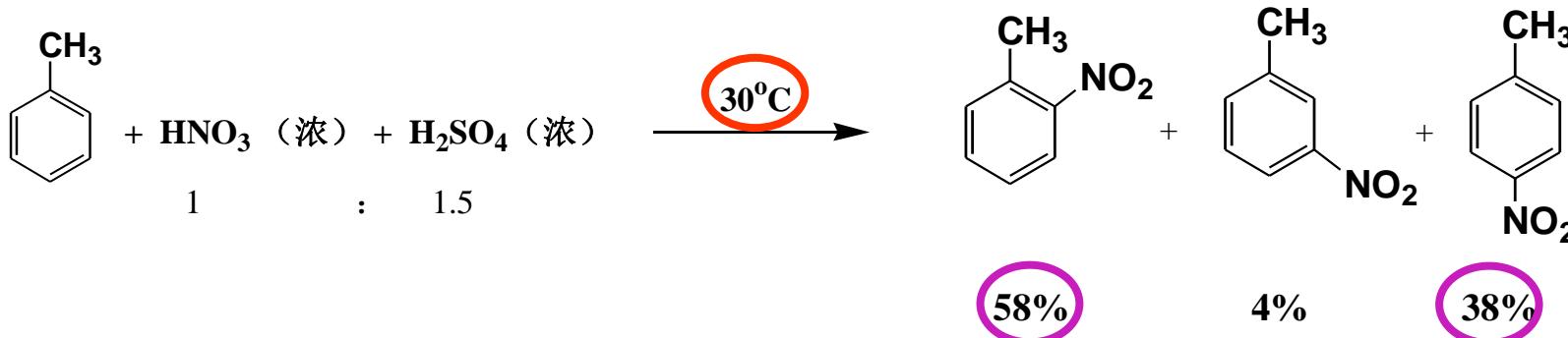
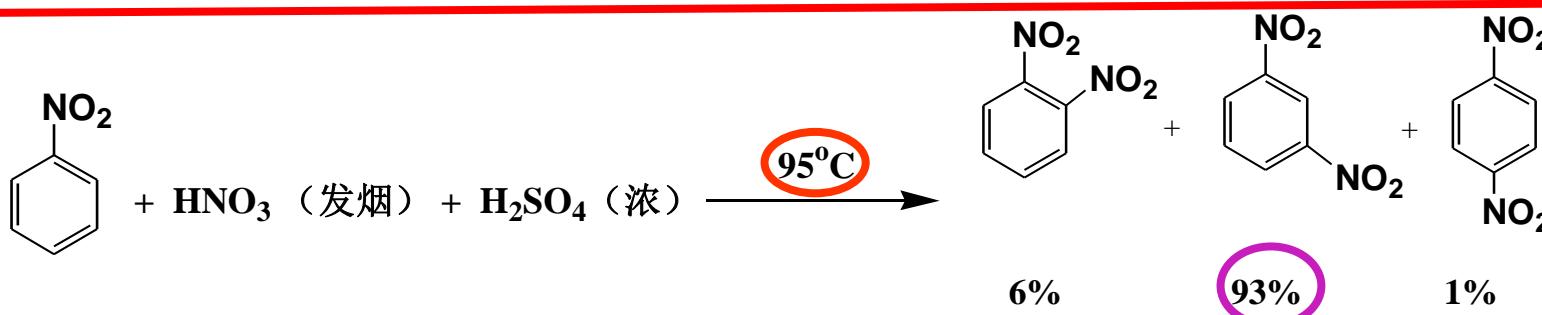
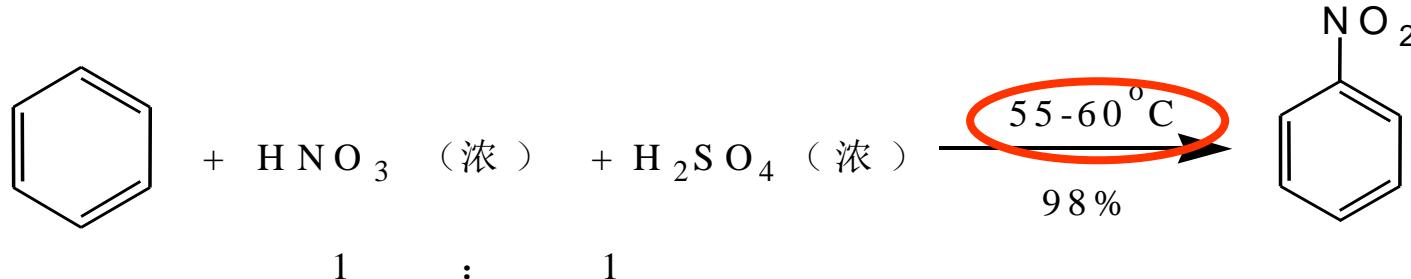


五. 苯环上取代基的定位效应及规律

1. 两类定位基



如果5个位置的反应速度相等, 则二取代比例应为
邻:间:对=2:2:1



- **取代基的定位效应**：苯环发生亲电取代反应时，第二个基团的位置由苯环上原有的取代基决定，受原有取代基控制，与亲电试剂无关。
- **邻对位定位基**：邻对位产物 $> 60\%$ ，G为邻对位定位基。
- **间位定位基**：间位产物 $> 40\%$ 。G为间位定位基。
- **活化基团**：若引入取代基后，取代苯的亲电取代反应速度比苯快，为活化基团。
- **钝化基团**：若引入取代基后，取代苯的亲电取代反应速度比苯慢，为钝化基团。

苯、硝基苯、甲苯、氯苯硝化的对比实验表明：

- 硝基是致钝的间位定位基。
- 甲基是致活的邻对位定位基。
- 氯是致钝的邻对位定位基。
- 苯环上的其它取代基均可以归入这三类。

两类定位基

性能	邻对位定位基					间位定位基	
强度	最强	强	中	弱活化	弱钝化	强	最强
取代基	-O-	-NR ₂ -NHR	-OCOR -NHCOR	-NHCHO -Ph -CH=CH ₂ -CH ₃ -CR ₃	-X	-COR,-CHO -CO ₂ R(H) -CONH ₂ -SO ₃ H -CN, -NO ₂ -CF ₃ , -CCl ₃	-N ⁺ R ₃
基团结构特征	带负电荷	带孤对电子	带孤对电子	带孤对电子 烯基或苯基 给电子基	带孤对电子	极性不饱和键 吸电子基	带正电荷
基团电子效应	+C +I	+C>-I	+C>-I	+C>-I +C +C,+I	+C<-I	-C, -I	-I
性质	活化基				钝化基		

取代基的分类规律

所有的活化基团都使苯环的电子密度升高。

所有的钝化基团都使苯环的电子密度降低。

所有的邻对位定位基都有给电子共轭效应。

所有的间位定位基都具有吸电子诱导效应。

邻对位定位基结构特征：带负电荷、带孤对电子、给电子基。

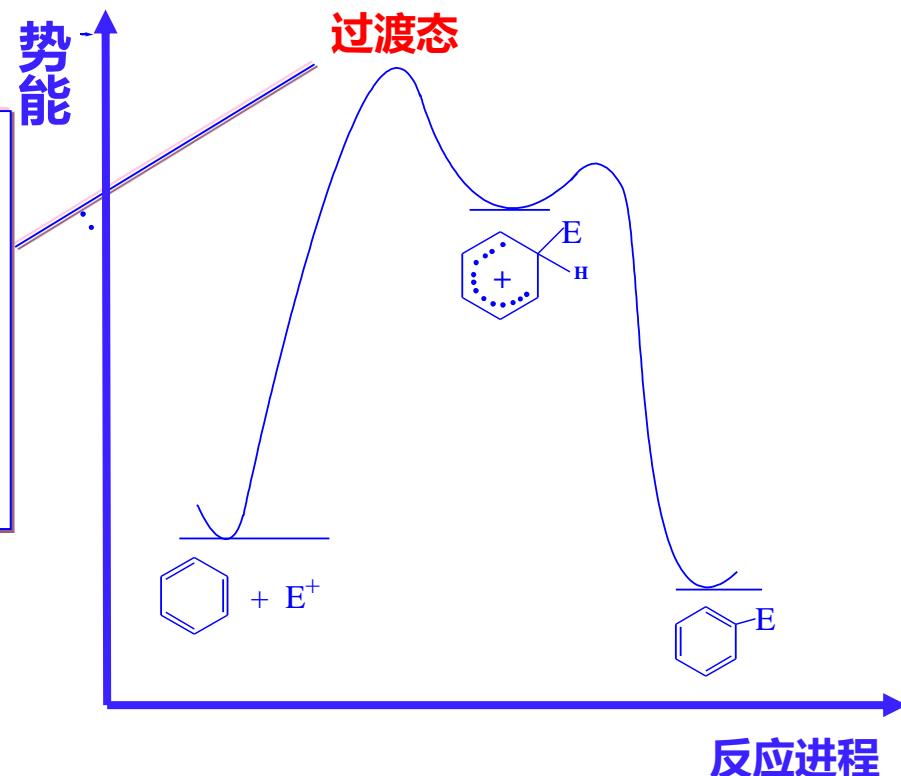
间位定位基结构特征：带正电荷、极性不饱和键、吸电子基。

分析反应机制及反应势能图发现：

定位效应实际上是一个速率竞争的问题。它们的速率顺序为（卤素一类除外）：



- ◆ 反应的决速步是形成 σ -络合物，
- ◆ 该步过渡态能量与中间体 σ -络合物接近， σ -络合物越稳定，活化能越低。
- ◆ 通过判别 σ -络合物的稳定性来判别速度的快慢和定位效应。

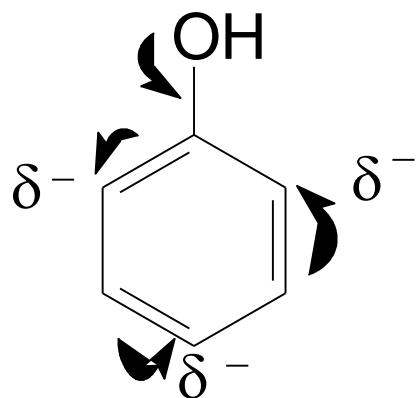


3. 取代基定位规律的解释

(1) 邻对位定位基

邻对位定位基使苯环上的电子云密度增加，尤其是邻对位上的密度增加较大，所以，亲电取代主要发生在邻对位，以OH、CH₃、Cl为例进行说明

A. -OH

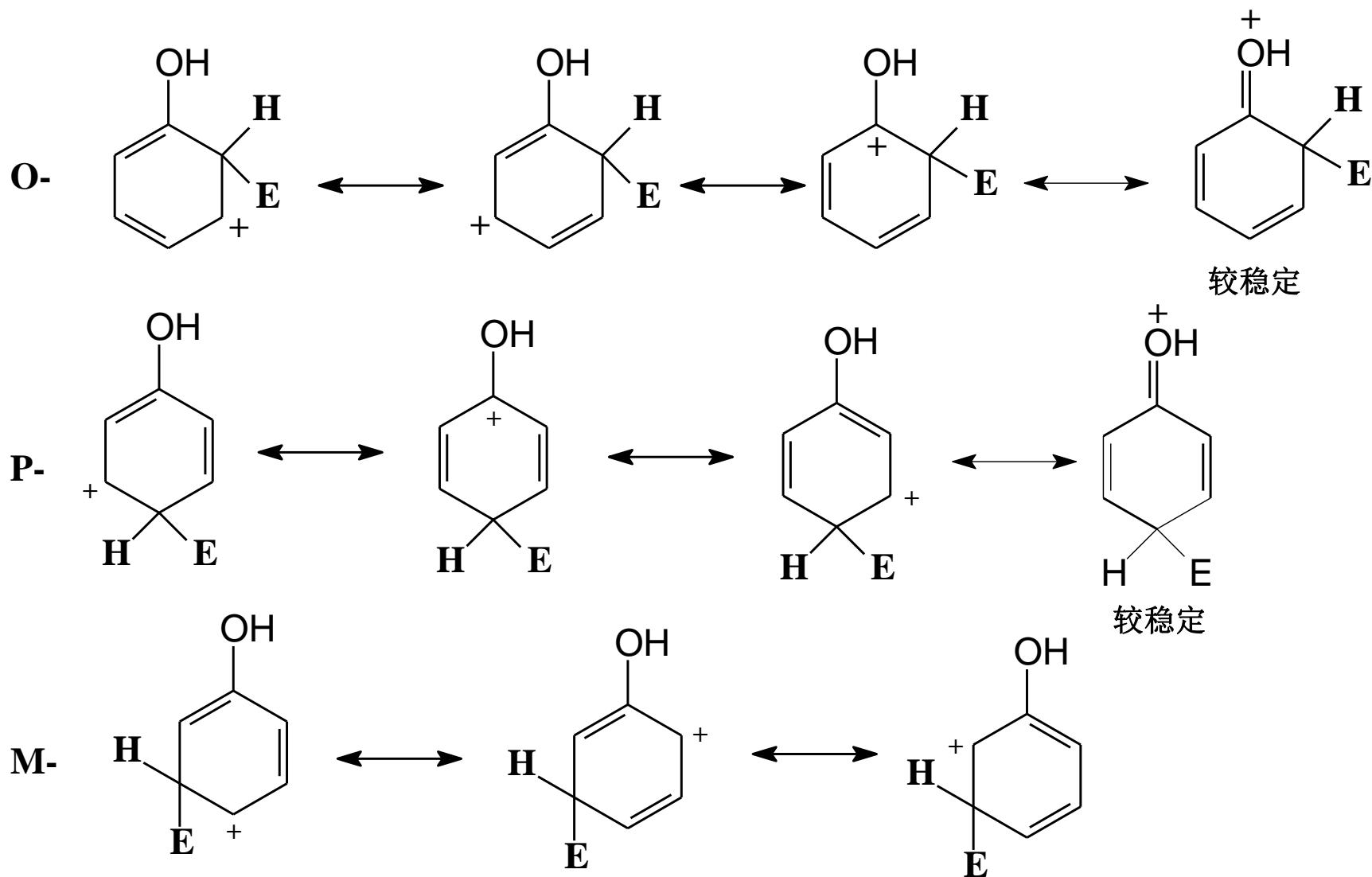


电负性: O>C, -I, 吸电子作用

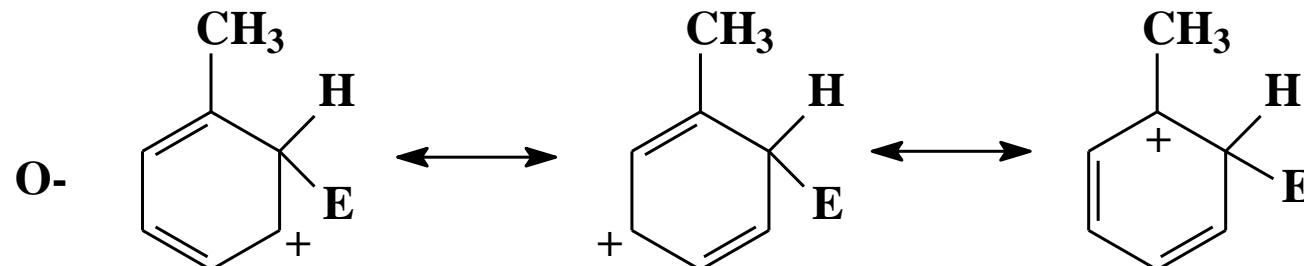
p-π共轭, +C, 给电子作用, +C > -I

总结果是苯环上电子云密度增加, 其中邻对位增加的更多, 所以反应在邻对位进行。

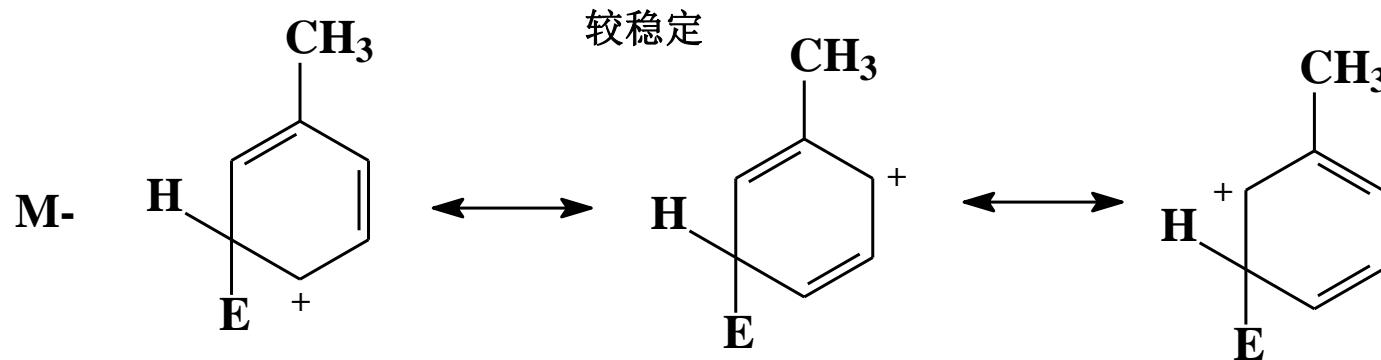
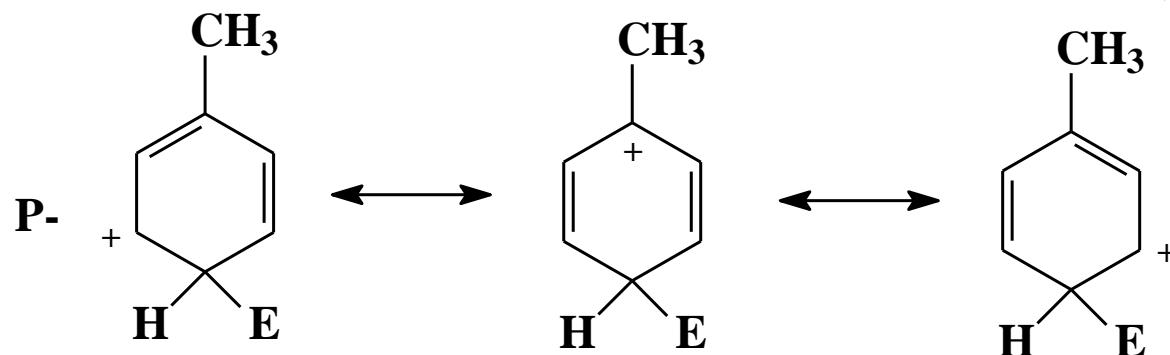
从反应的中间体考虑：

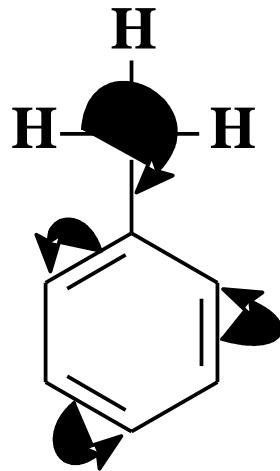


B. $-\text{CH}_3$ 从中间体来看：



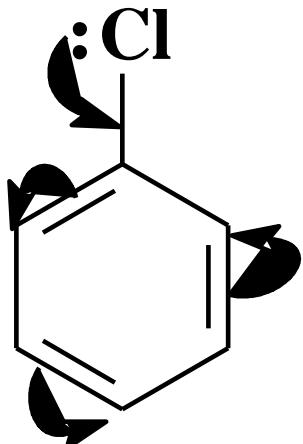
较稳定





甲基是给电子基,具有+I作用;
 σ - π 超共轭, +C作用; 两种作用都使苯环上电子云密度增高, 尤其是邻对位增加的多。

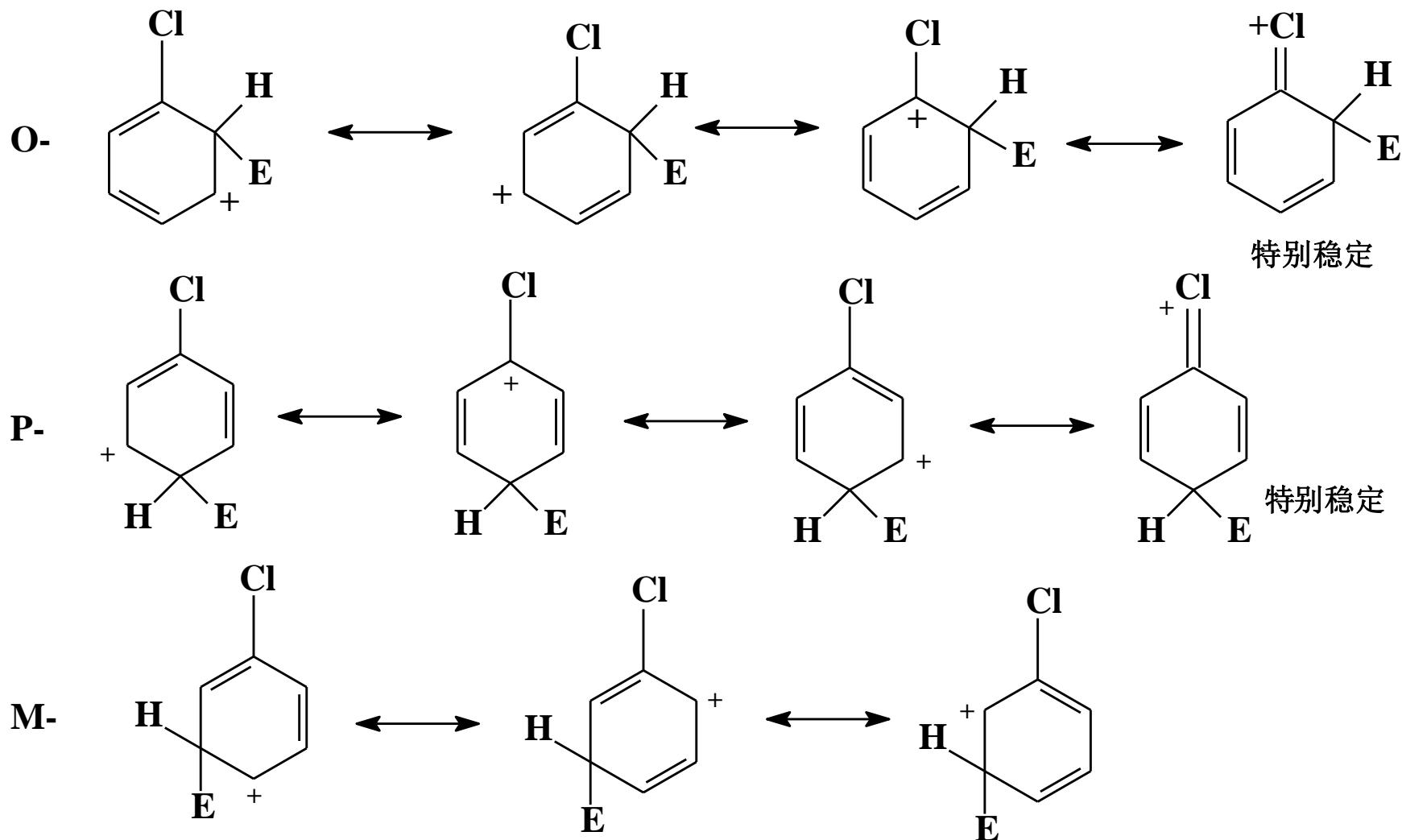
C. -Cl



电负性: $\text{Cl} > \text{C}$, -I, 吸电子作用;
 p-pi 共轭, +C, 给电子作用, $+C < -I$

总作用苯环电子云密度降低, 间位降低得更多, 故卤素是钝化苯环的基团, 但它是邻对位定位基。

从中间体的稳定性来看：

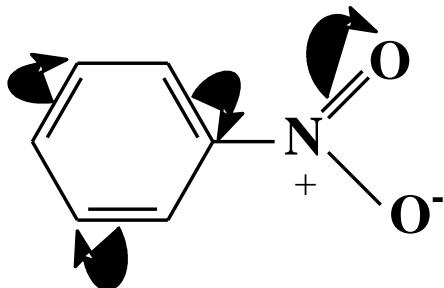


(2) 间位定位基

间位定位基都是吸电子基，使苯环钝化，它们对苯环邻对位的钝化作用大于间位，故间位取代速度比邻对位快。

以硝基苯为例说明：

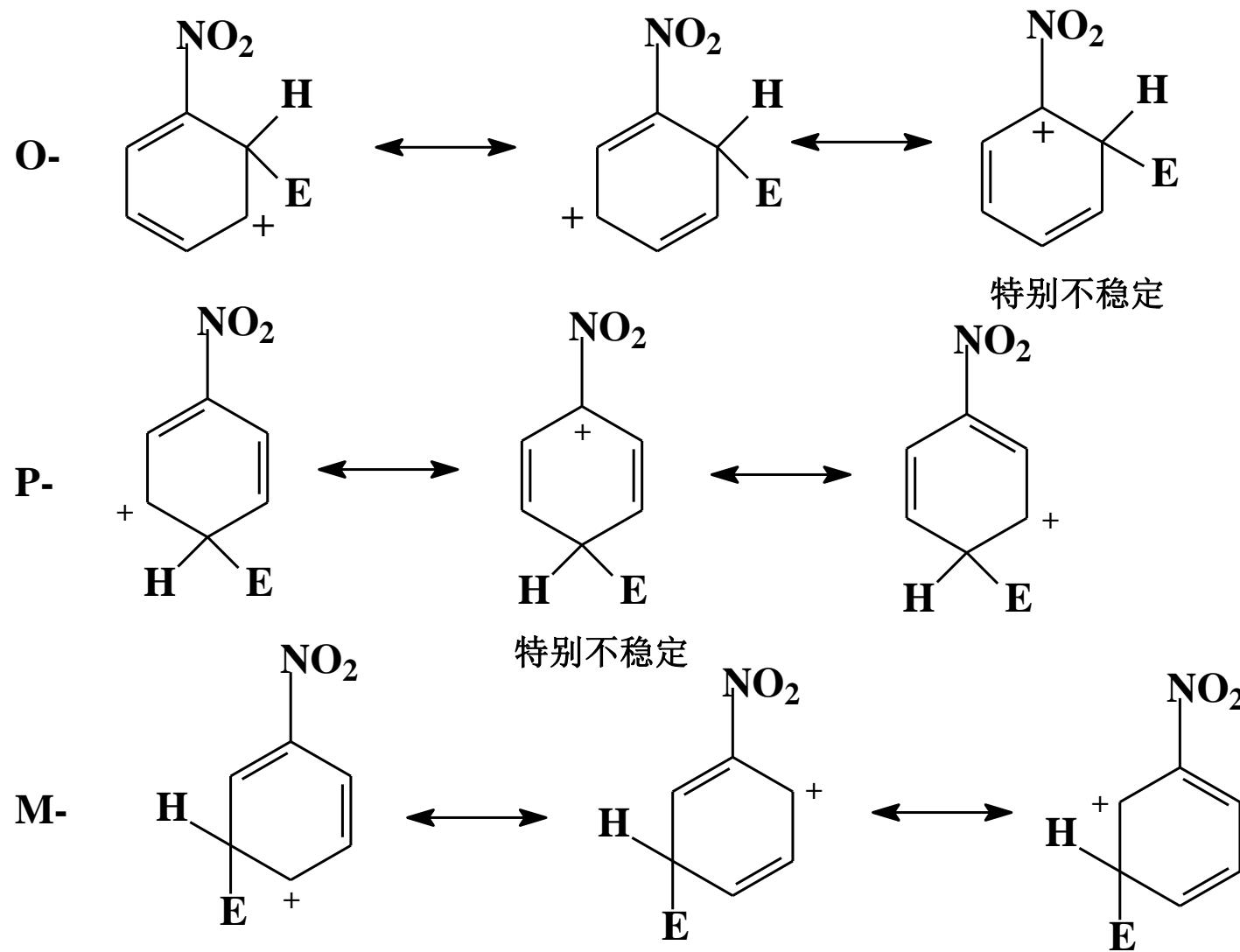
诱导效应: $-I$,



共轭作用: $-C$,

两种作用都降低苯环电子云密度，但邻对位降低得更多，故硝基苯反应比苯慢，硝基苯间位的反应速度比邻对位快一点。

从反应中间体来看



(3) 定位效应的其它影响因素

苯环上第二个基团进入的位置除了原有取代基的电子效应是主要因素外，还与原有取代基的空间效应、新引入基团的性质、空间大小以及温度、催化剂等有关。

例1: $-\text{NH}_3^+$ 是一个强钝化基团，当它与苯环之间被两个以上的碳隔开以后，钝化作用就减小了，实际上已成为第一类定位基。

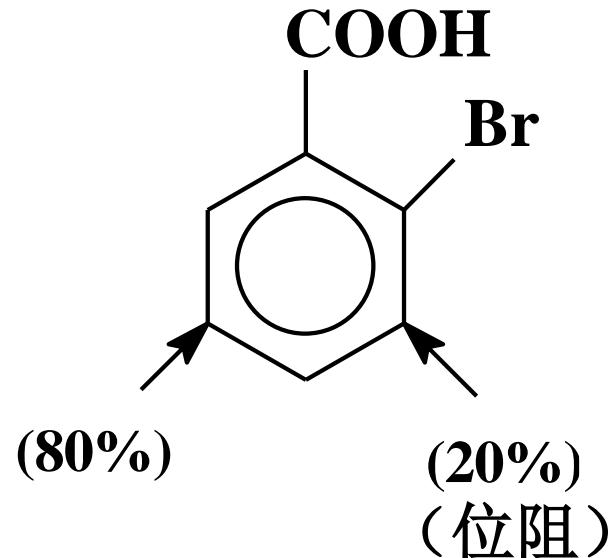
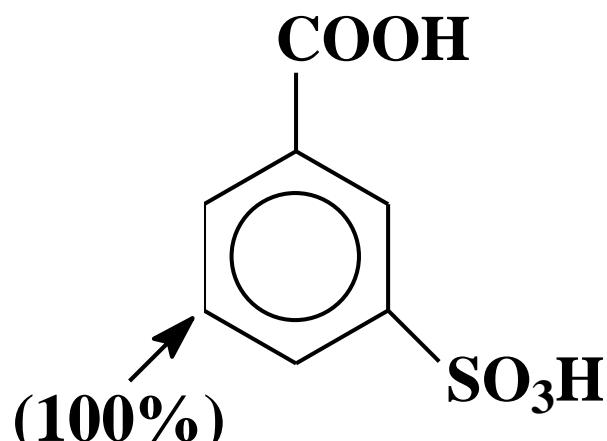
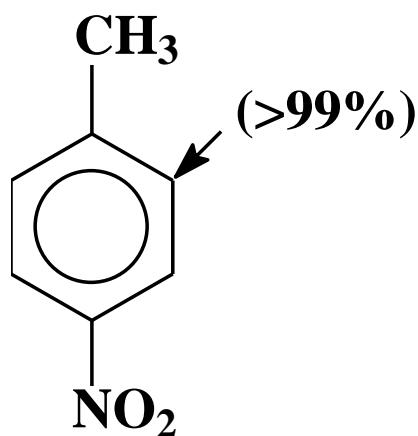
	$\text{PhN}(\text{CH}_3)_3^+$	$\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	PhCH_3
硝化速度	1	360	4630	5×10^7	4.7×10^8
间位产率	100%	88%	19%	5%	3.5%

例2：一烷基苯硝化时，当烷基体积依次增大时，由于空间位阻原因，邻位的产物依次减少，对位产物依次增多。

	邻位 (%)	对位 (%)	间位 (%)
PhCH ₃	58.5	37	4.5
PhCH(CH ₃) ₃	30	62	7.7
PhC(CH ₃) ₃	16	73	11

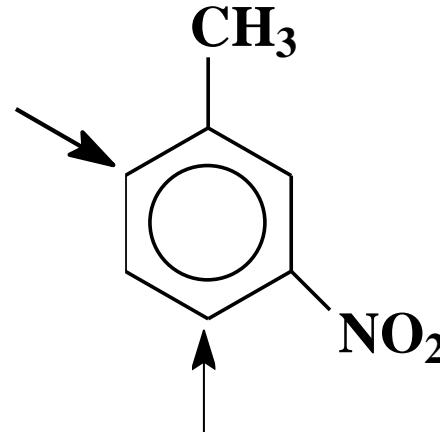
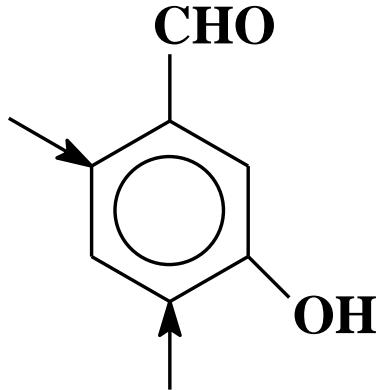
4. 二取代苯的定位效应

1) 原有取代基定位效应一致, 第三个取代基进入它们共同确定的位置。

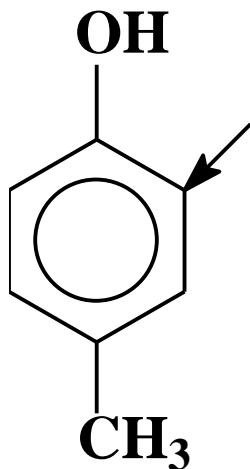


2) 两个取代基定位效应相矛盾, 由基团致活能力顺序判断第三个基团取代的位置。

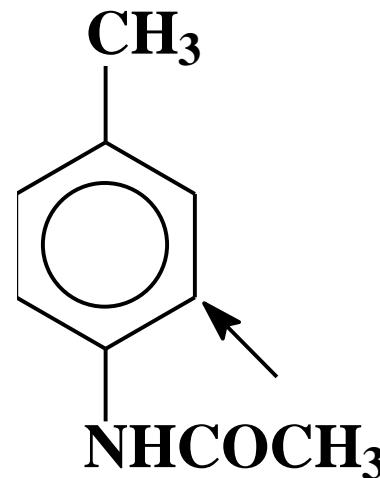
①两个基团不同类，定位效应受邻对位取代基控制。



②两个取代基为同类，定位效应受致活能力较强的基团控制。



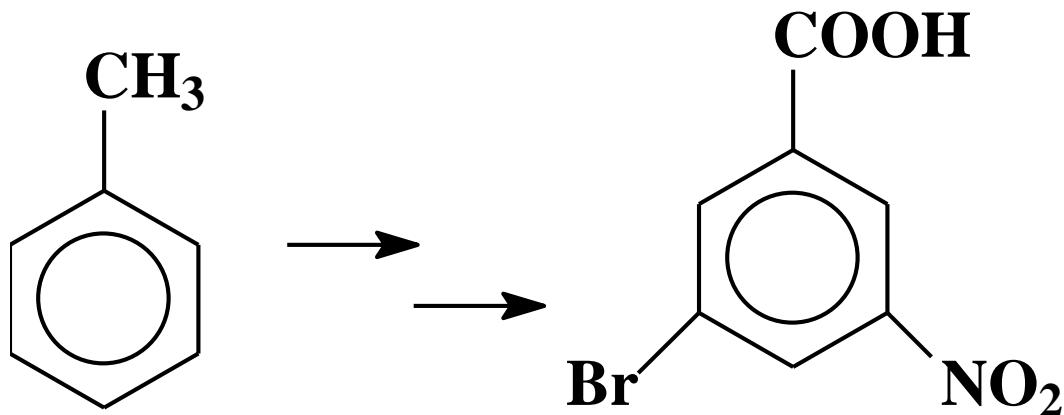
(100%)



③两个取代基定位效应接近，难预测主要产物，为混合物。

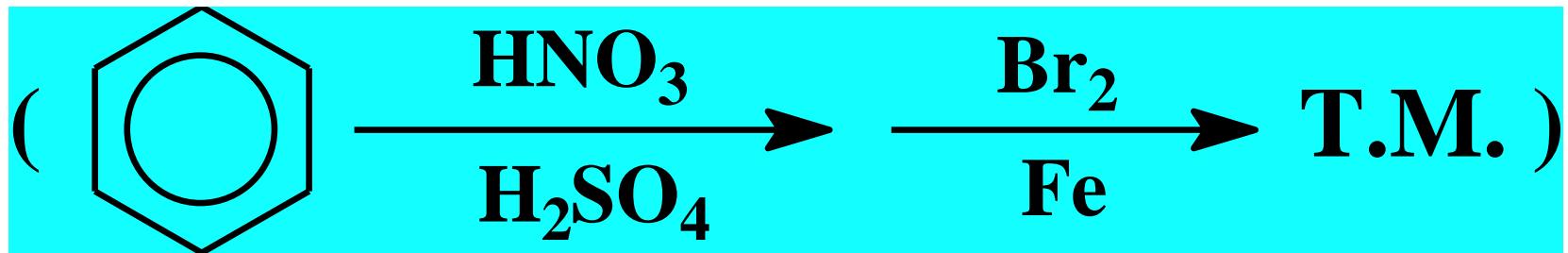
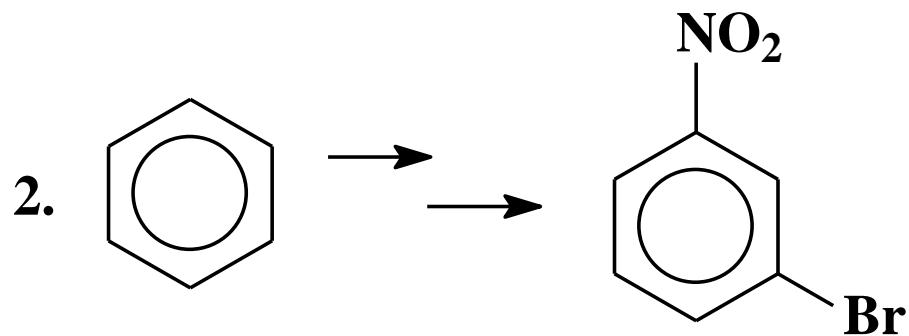
六. 定位效应在有机合成中的应用

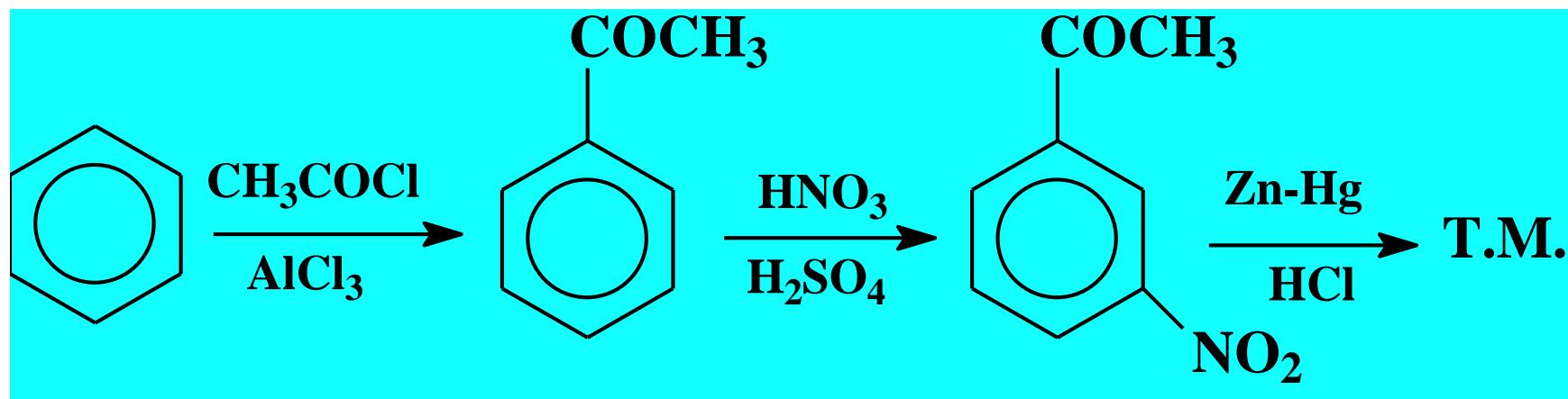
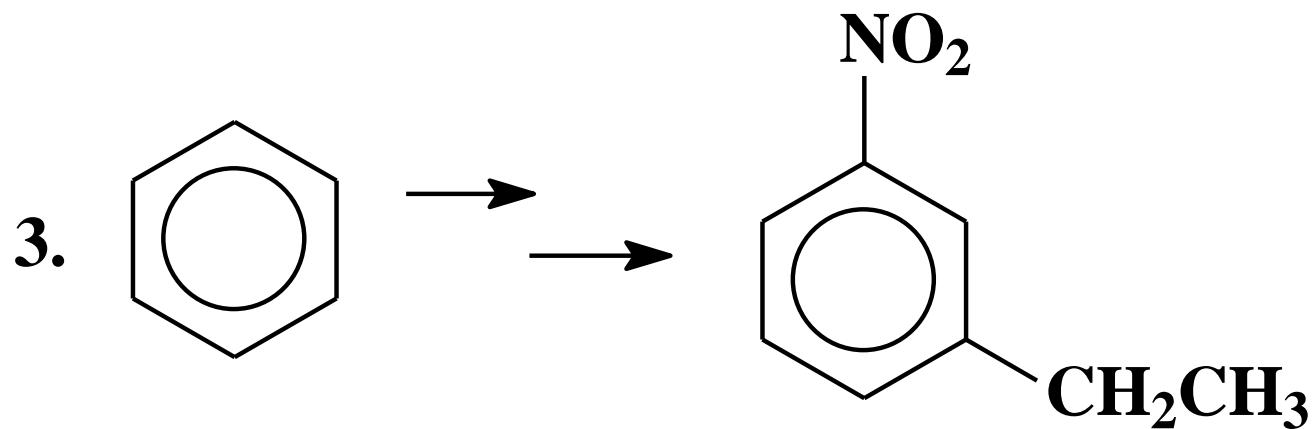
例1:

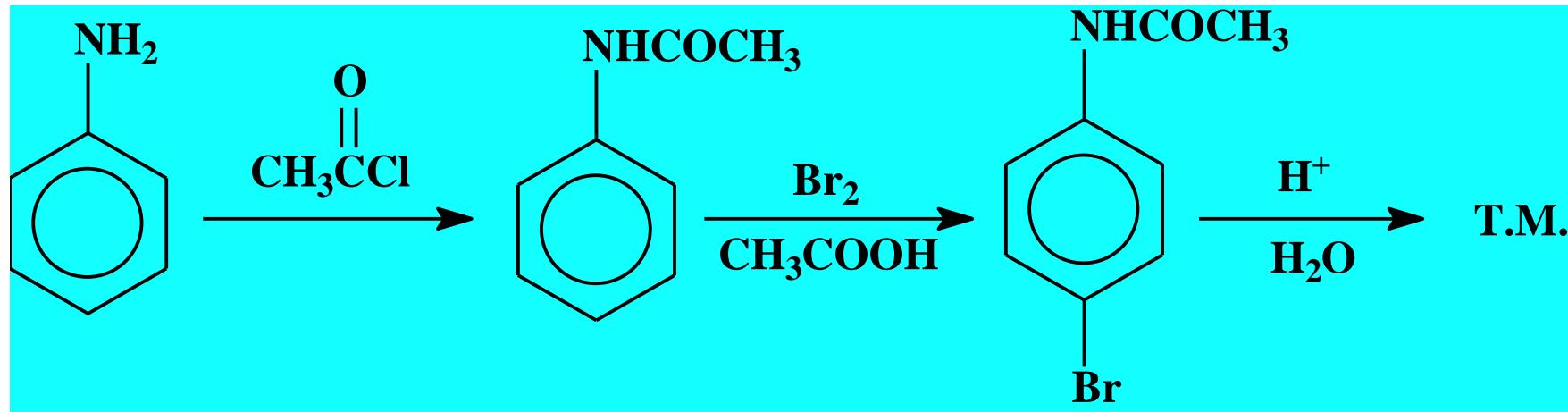
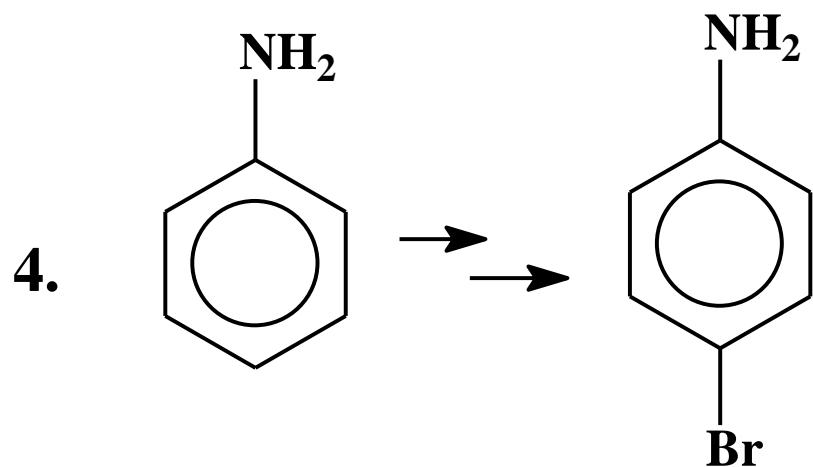


选择:

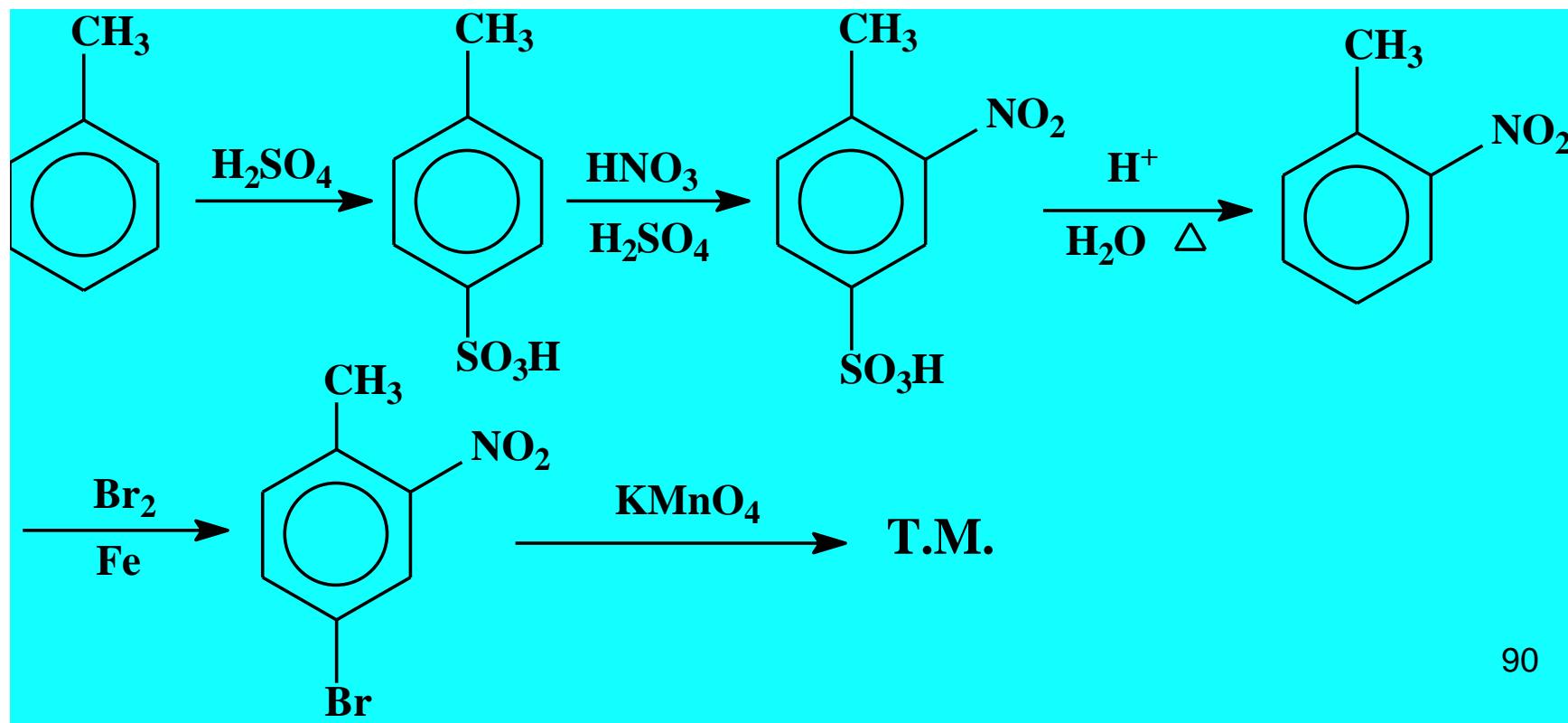
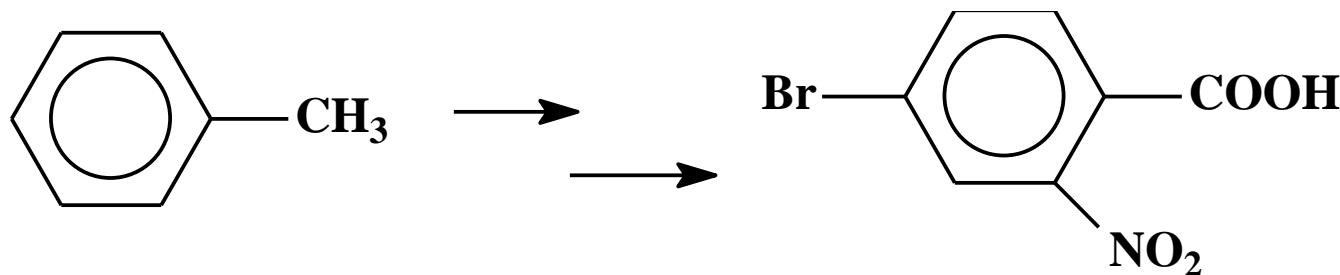
- (a) 1. 硝化 2. 氧化 3. 溴代
- (b) 1. 氧化 2. 硝化 3. 溴代
- (c) 1. 氧化 2. 溴代 3. 硝化

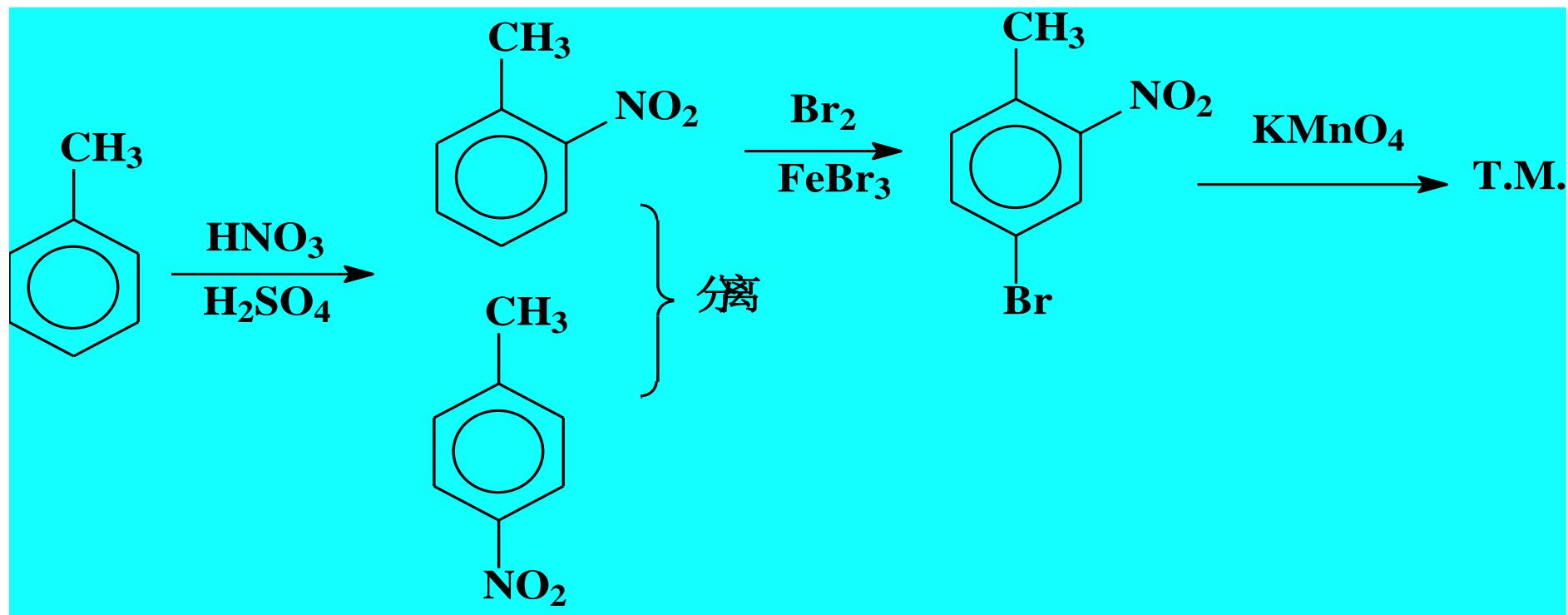






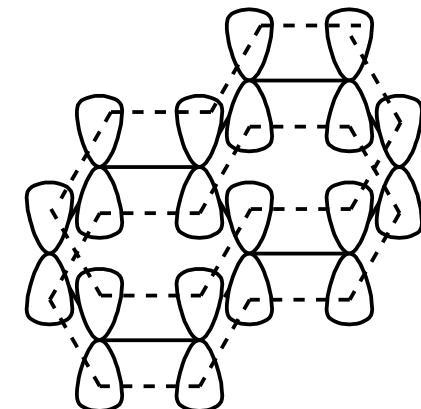
5.



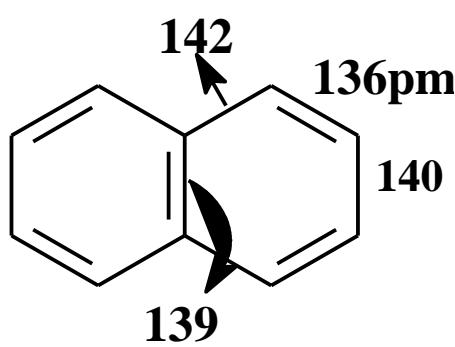


七. 稠环芳烃

1. 萍 (C₁₀H₈)

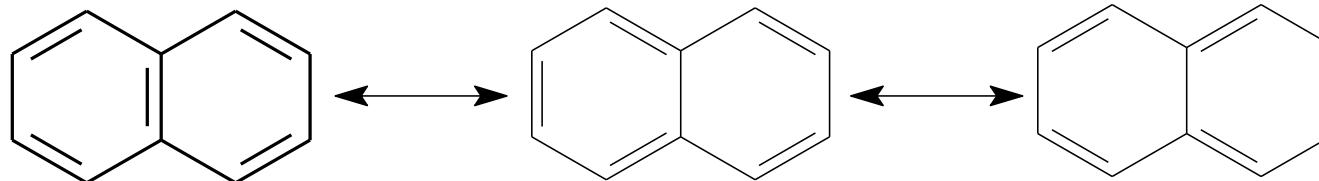


1) 结构

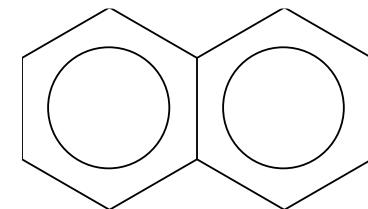


闭环共轭体系(大π键);
C-C键长不完全等同;
π电子云不完全平均化;

萘的双键共振，有三个共振式：



杂化体：



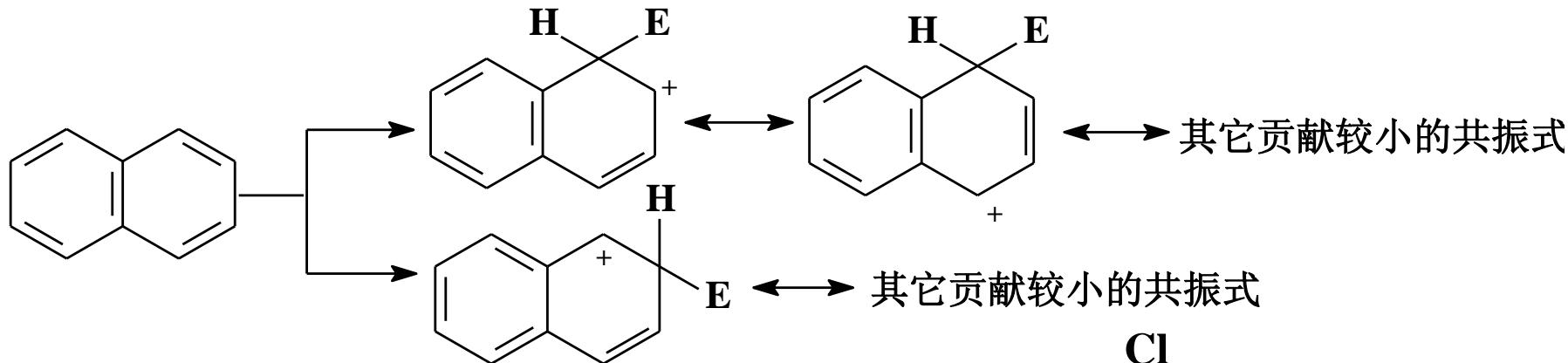
萘的共振能：255 kJ/mol

比苯的共振能之和 $150.7 \times 2 = 301.4$ kJ/mol低

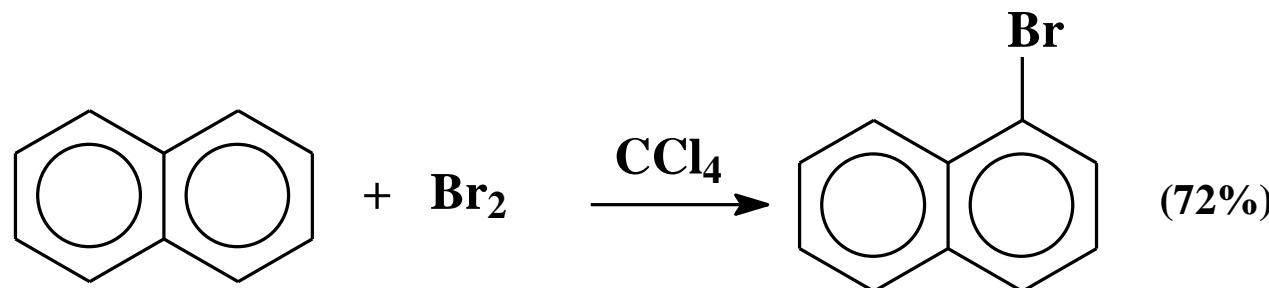
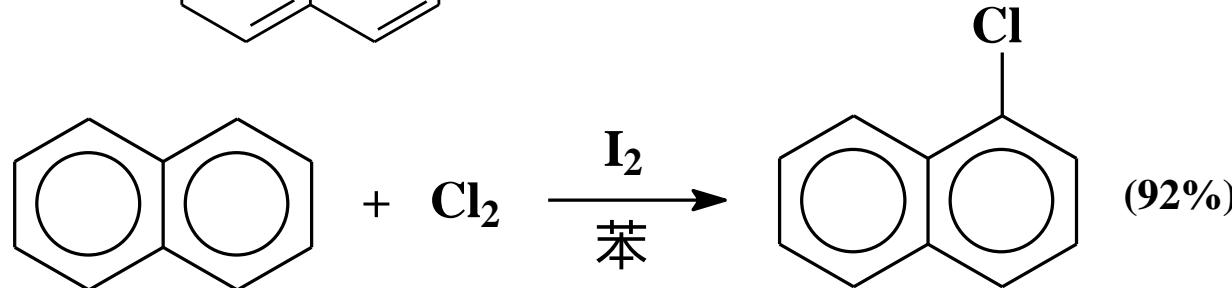
所以，萘具有芳香性，但比苯活泼。

2) 化学性质

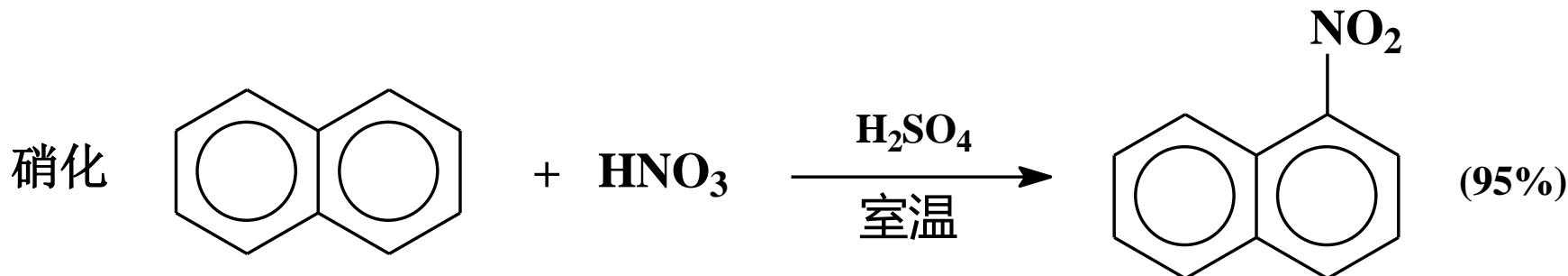
① 亲电取代(反应条件较温和, 取代主要发生在 α 位)



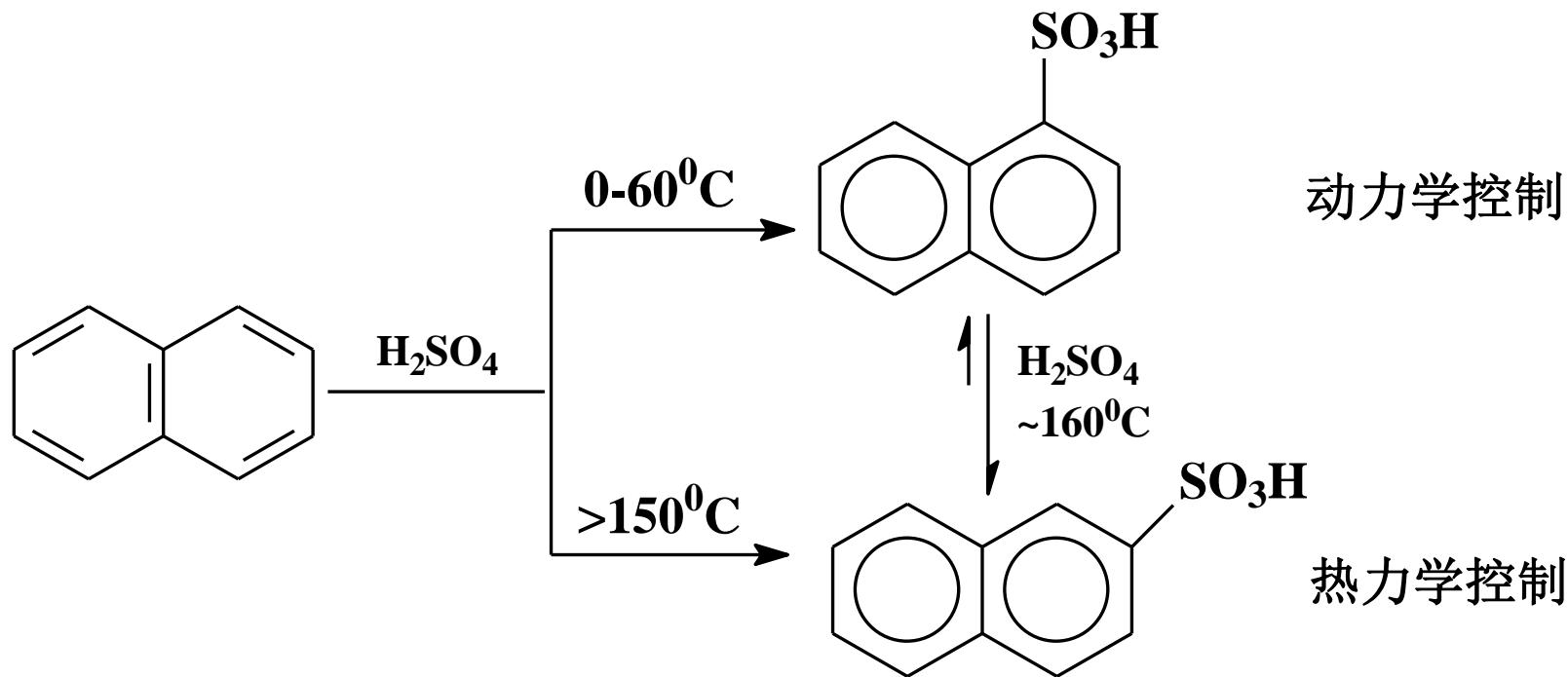
卤化



萘的性质比苯活泼, 氯代时只用很弱的催化剂即可, 而溴代时
无需催化剂, 苯卤代时须加铁做催化剂。



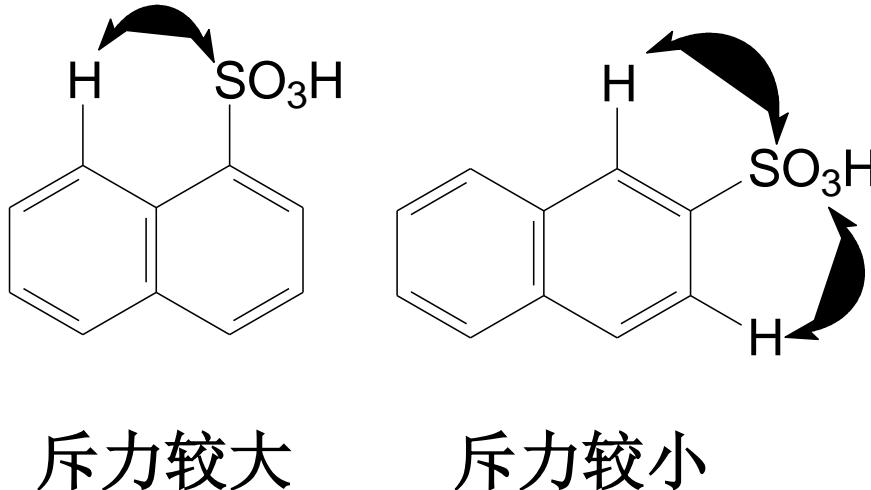
[磺化] 可逆。低温有利 α 位取代，高温有利 β 位取代。



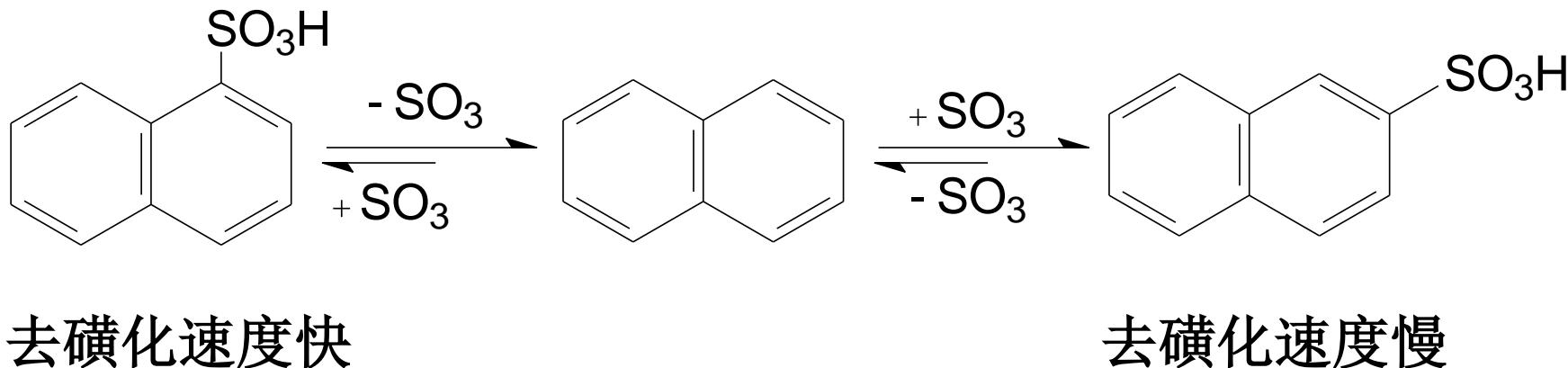
为什么会出现这种情况呢？

由于 α -位亲电取代速度较快，低温时，主要生成 α -萘磺酸，这是动力学控制产物。

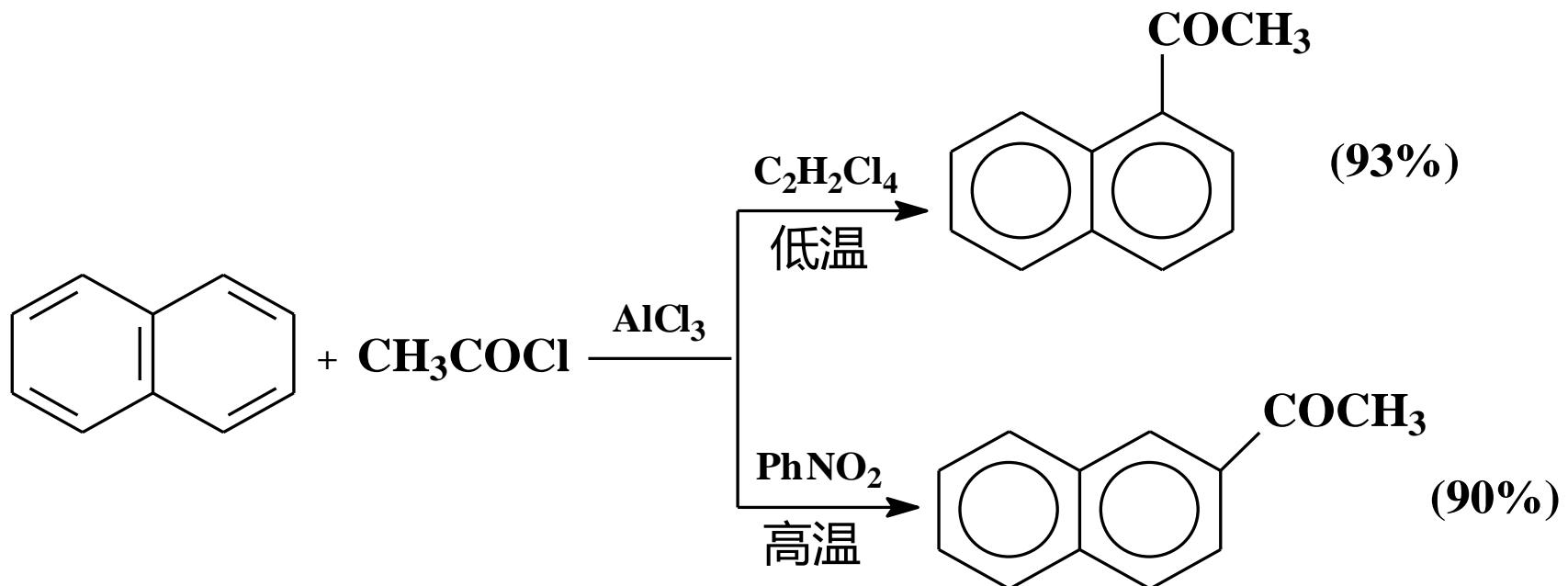
β -萘磺酸比 α -萘磺酸稳定，它的分子中斥力较小，去磺化的速度比 α -萘磺酸慢。



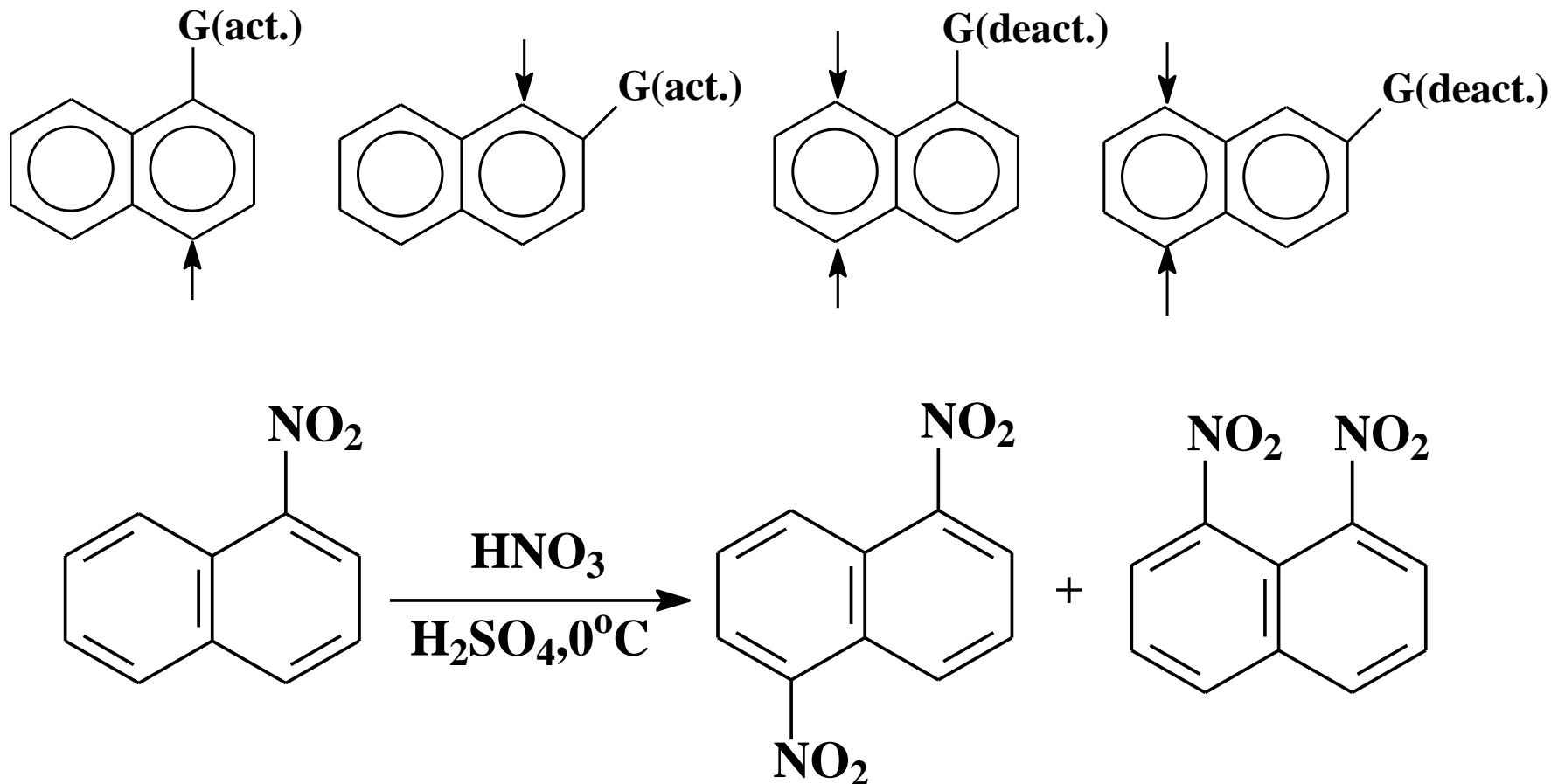
温度升高，去磺化速度加快， α -萘磺酸逐渐转变为较稳定的 β -萘磺酸，这是热力学控制的产物。

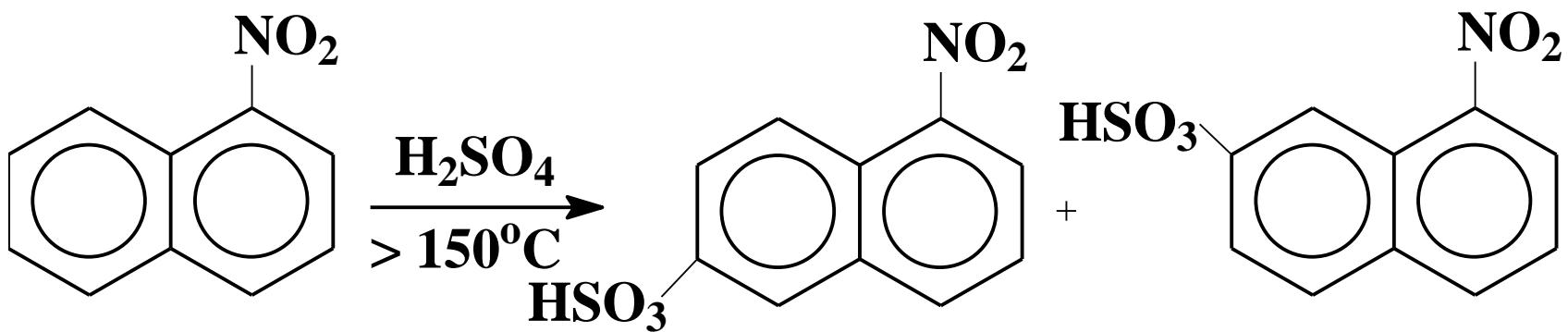
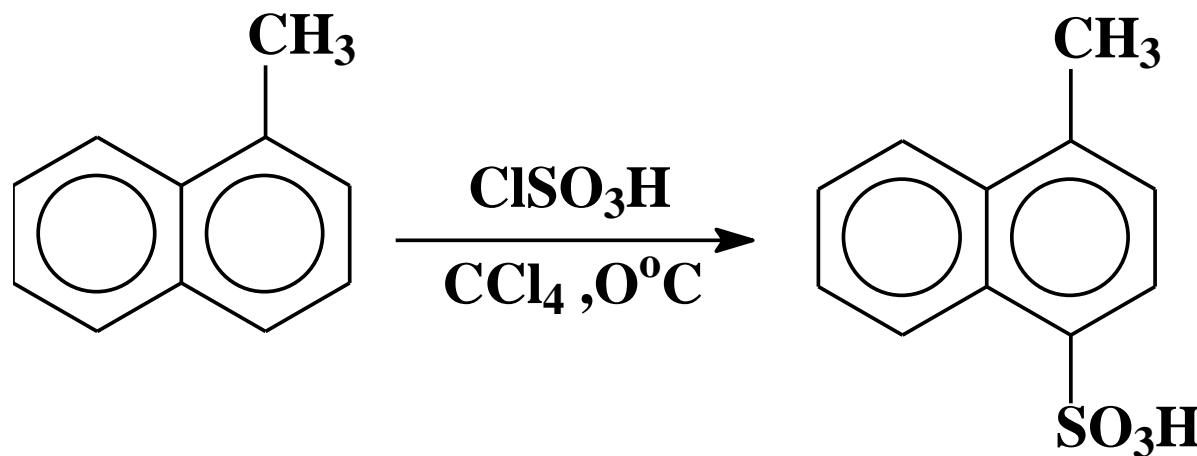


酰化：定位与温度和溶剂有关



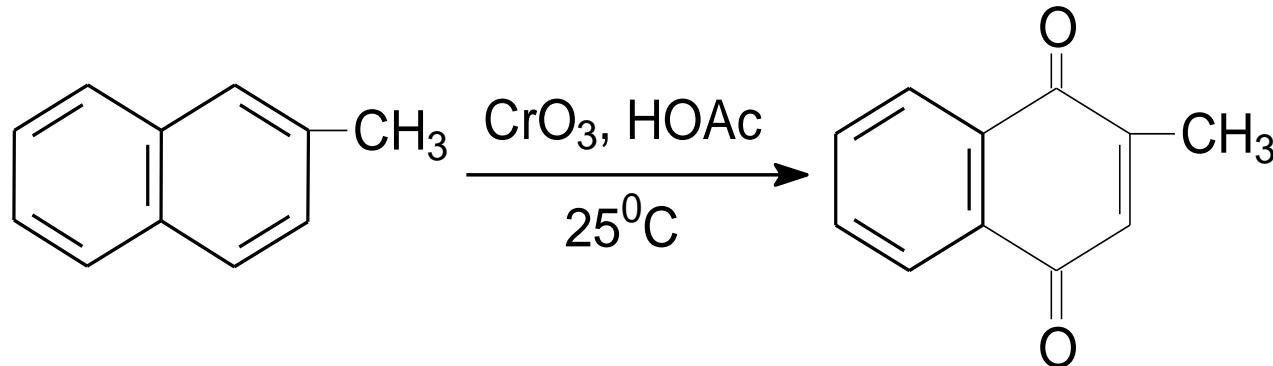
一取代萘的定位效应：



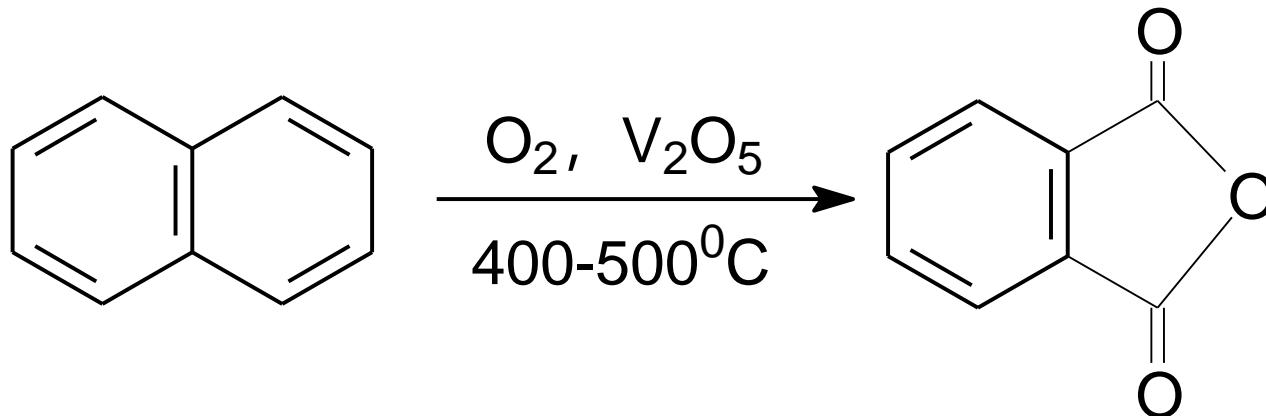


磺化（酰化）反应与温度有关，低温生成 α -位产物，高温生成 β -位产物。

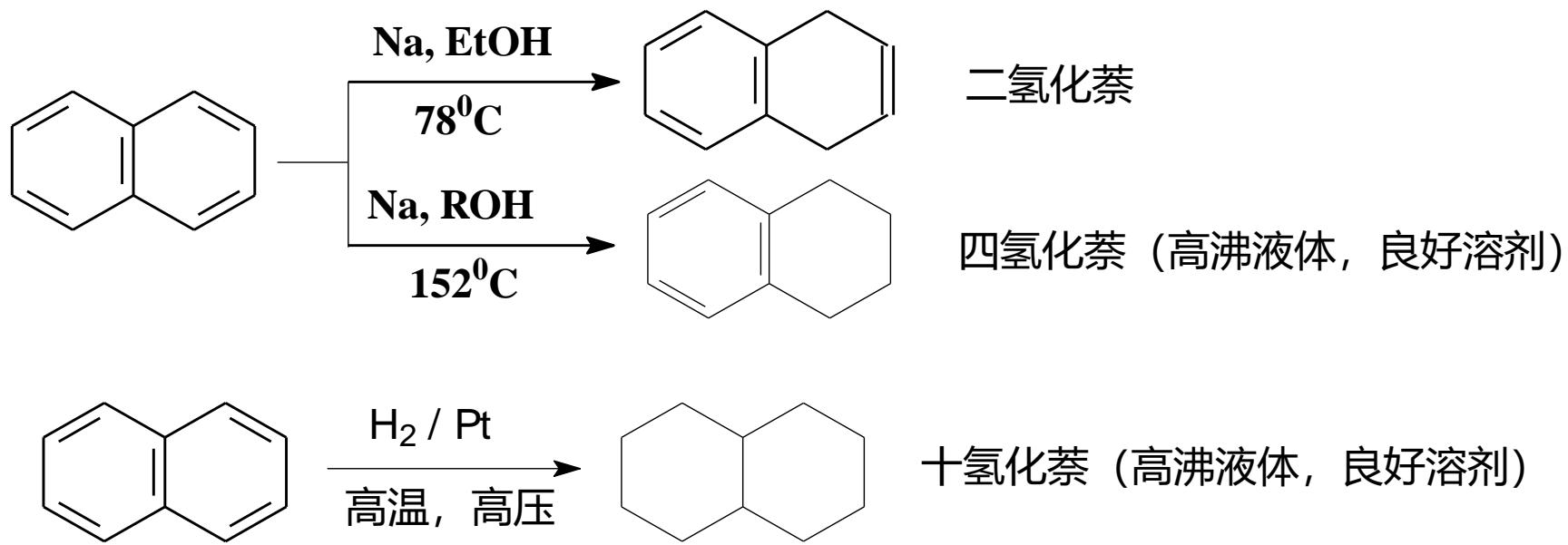
② 氧化反应



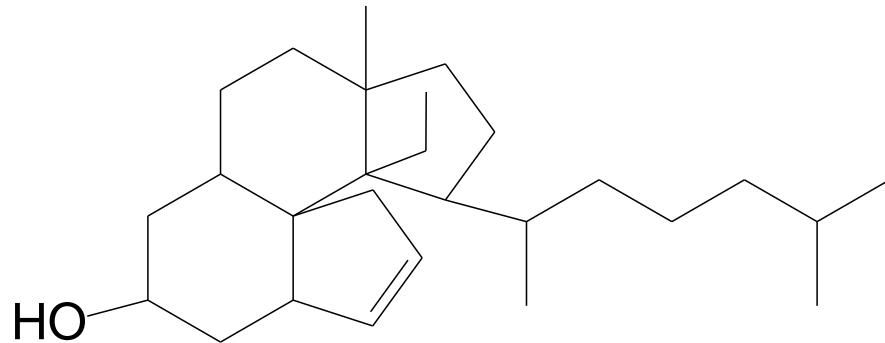
萘的活性还体现在它比苯易氧化和还原上，一般不能用氧化的方法来制备萘甲酸



③ 还原反应

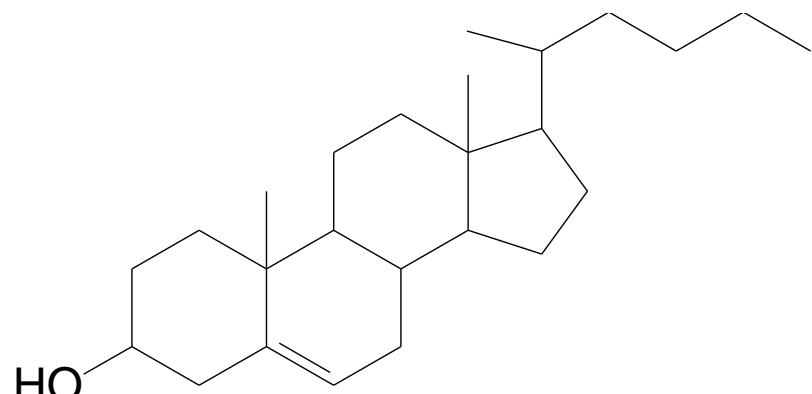
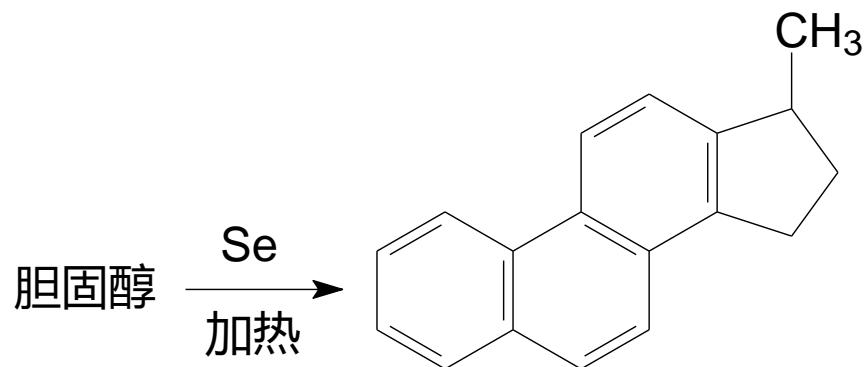


氢化萘的芳构化：



人们研究胆固醇结构几十年，认为结构如左图。

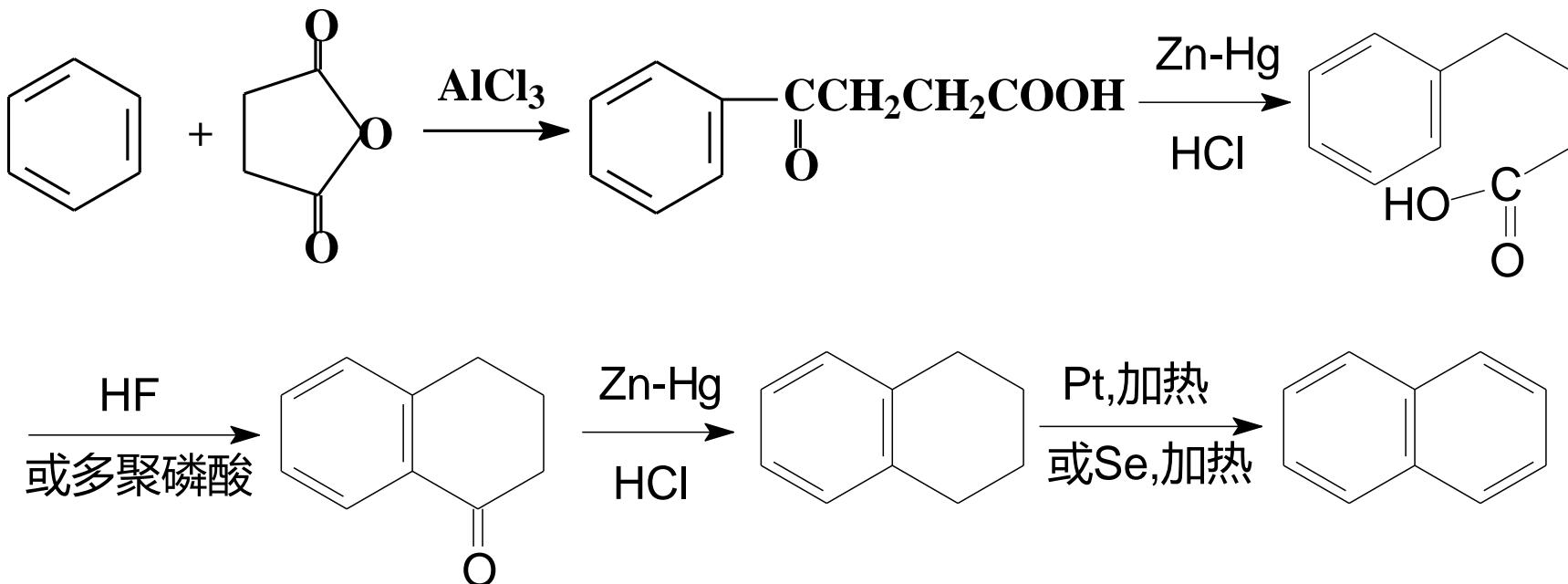
芳构化实验：



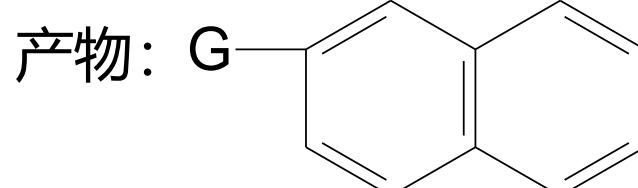
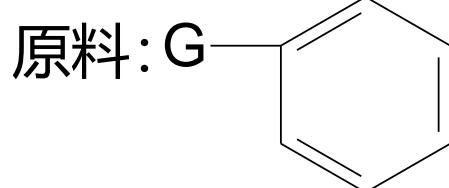
胆固醇的结构

萘及衍生物的合成可通过Haworth（哈武斯）合成法得到：

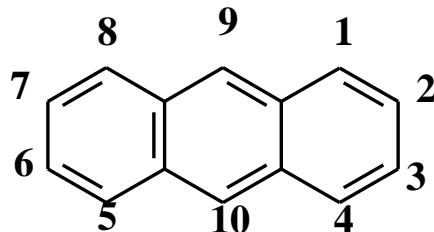
以苯及衍生物作原料：



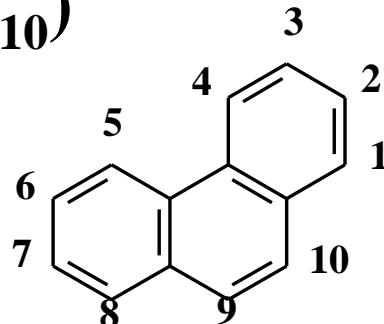
取代基G为第一类定位基，G为第二类定位基不能反应



2. 葷和菲 ($C_{14}H_{10}$)



蒽



菲

编号是固定的，

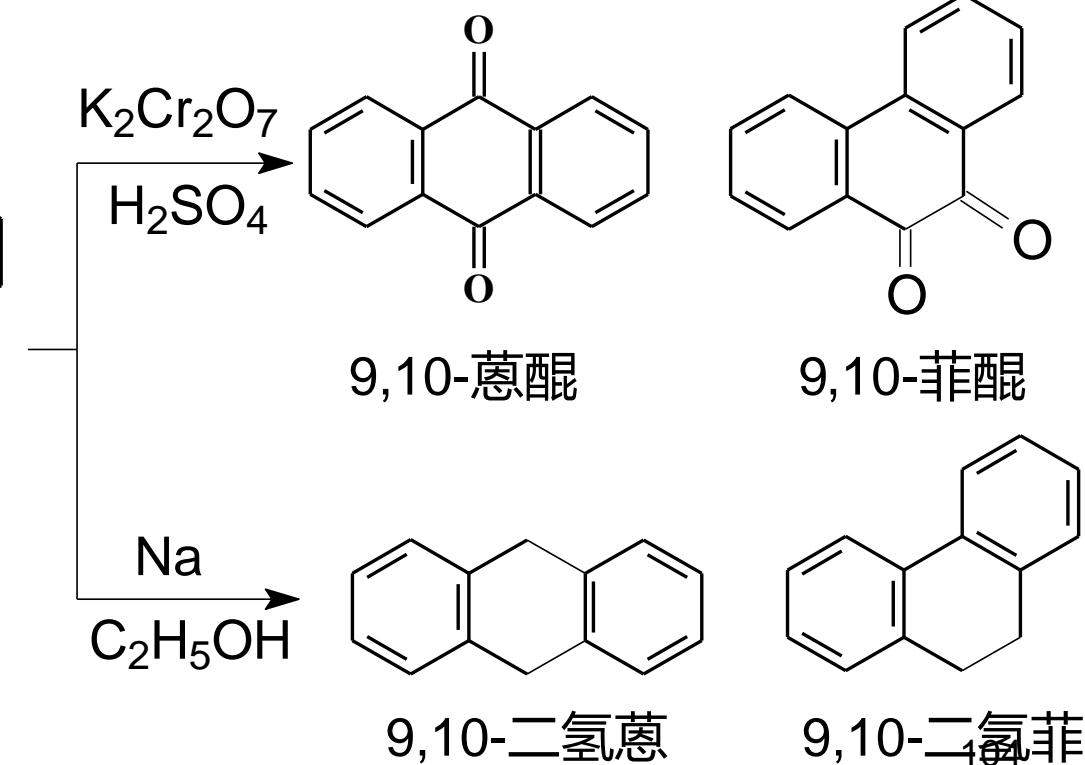
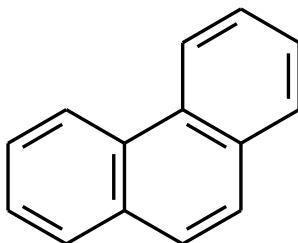
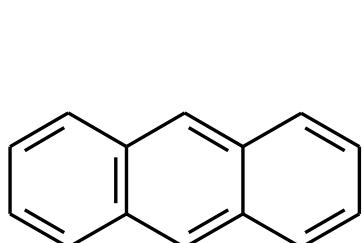
蒽: 1, 4, 5, 8位等同, 为 α 位; 2, 3, 6, 7位等同, 为 β 位;
9, 10位等同, 为 γ 位; 因为有三种氢, 一元取代物有三种异构体。

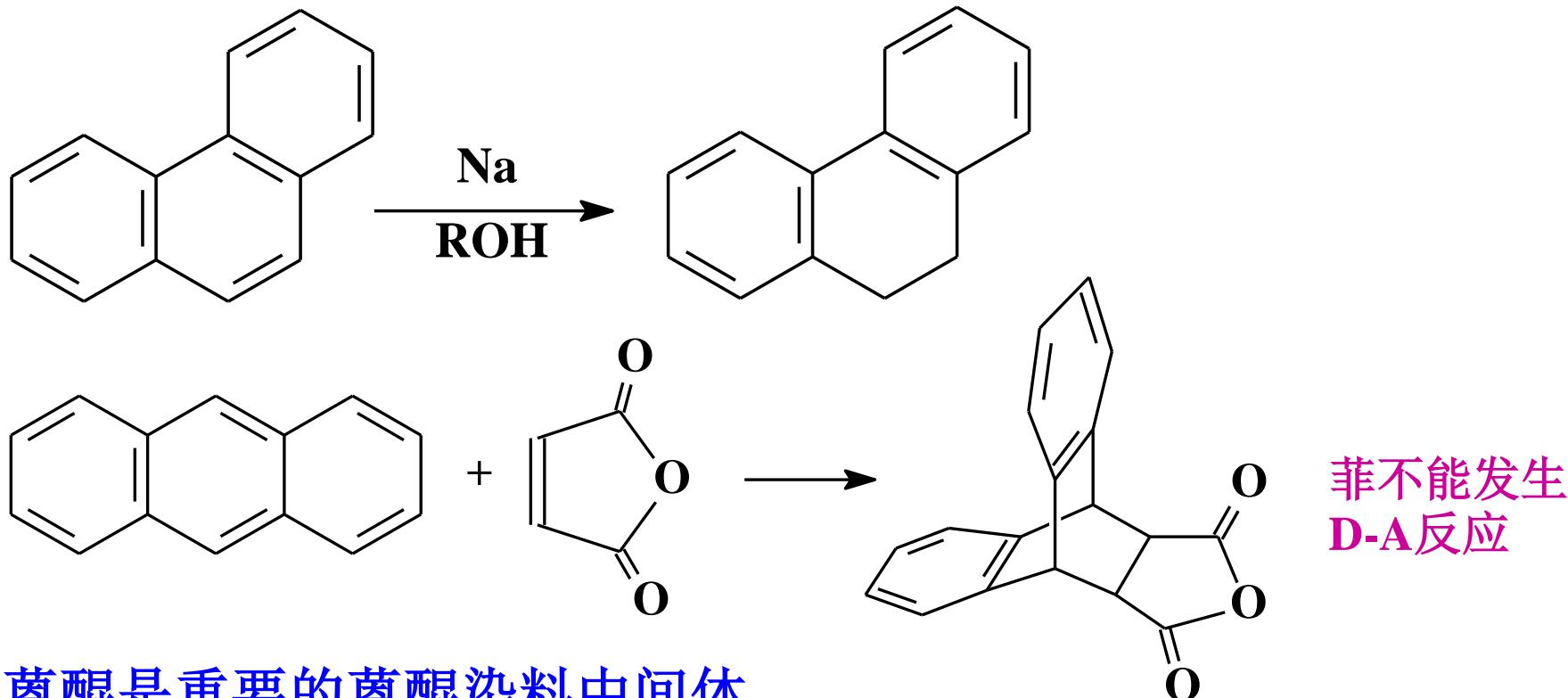
菲: 1,8; 2,7; 3,6; 4,5; 9,10分别是等同的, 但五种位置均不相同, 一元取代物有五种。

蒽和菲的分子式 $C_{14}H_{10}$,互为同分异构体;
它们由三个苯环稠合而成，
三个苯环都在同一平面上;
蒽的三个苯环在同一直线上，
菲的三个苯环不在同一直线上。

蒽和菲都具有一定的芳香性，但它们都比萘差，所以它们比萘活泼，可发生加成，氧化，还原取代等反应，**反应主要发生在9, 10位**，因为可以保持两个稳定的苯环不变。

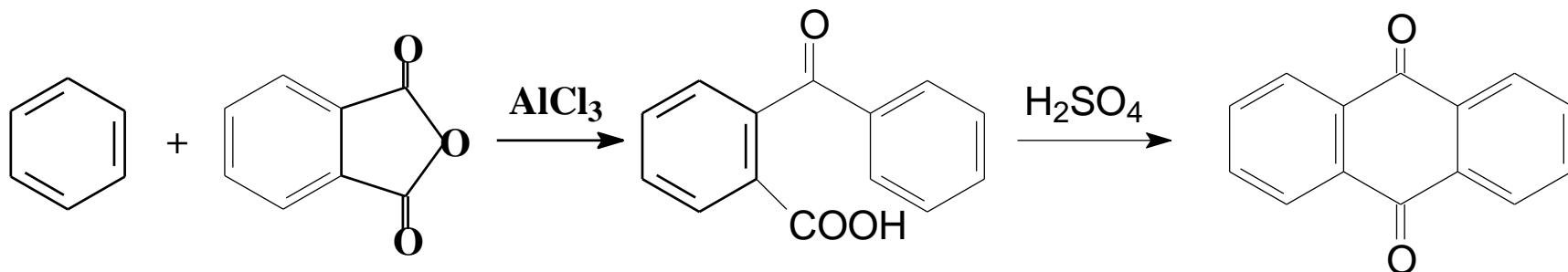
蒽和菲易氧化和还原。





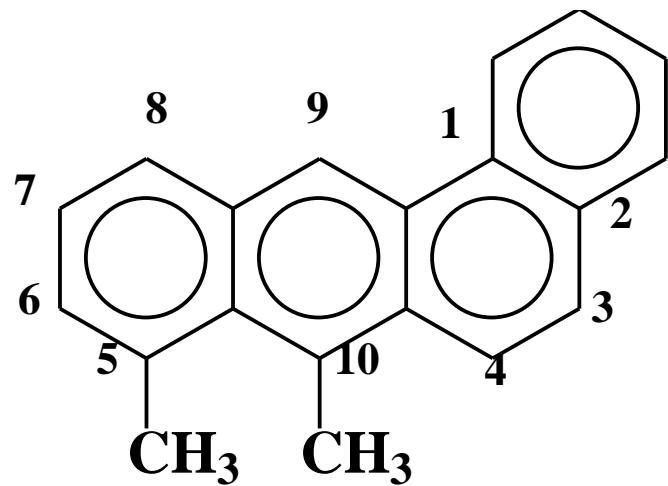
蒽醌是重要的蒽醌染料中间体。

制备方法（参考萘的关环合成法）：

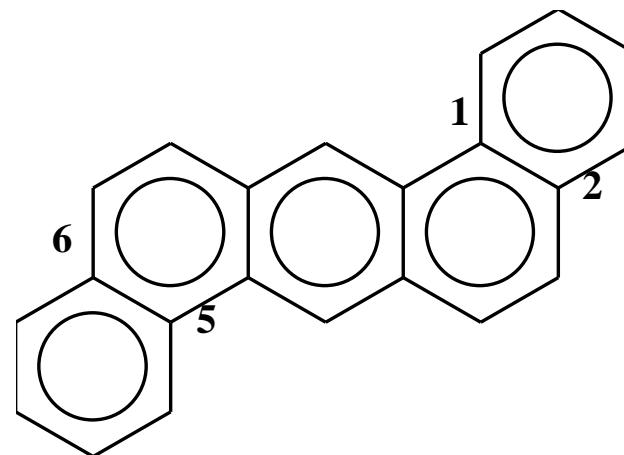


菲醌是一种农药，可防止小麦锈病，红薯黑斑病等。

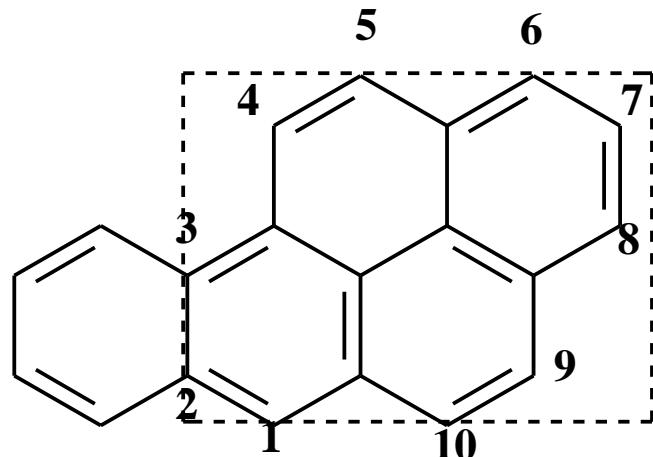
3. 致癌芳烃



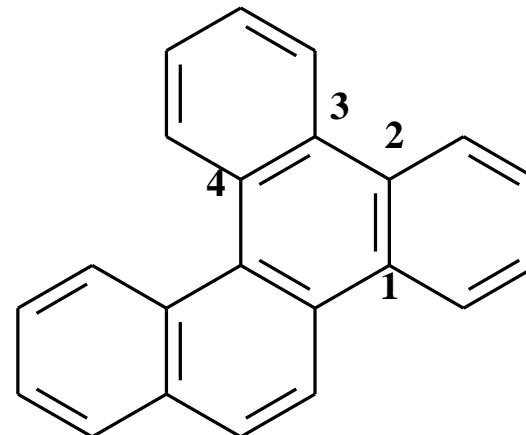
5,10-二甲基-1,2-苯骈蒽



1,2,5,6-二苯骈蒽



2,3-苯骈芘



1,2,3,4-二苯骈菲 ¹⁰⁶

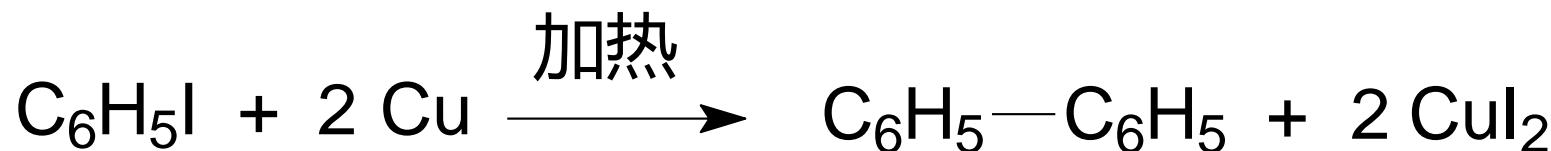
八、联苯和多苯代脂烃

1、联苯

联苯在工业上由苯高温脱氢制备：



实验室制备：

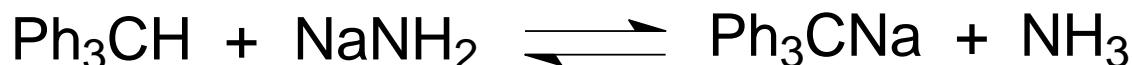
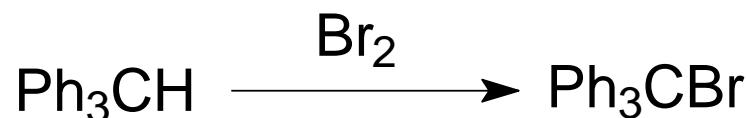
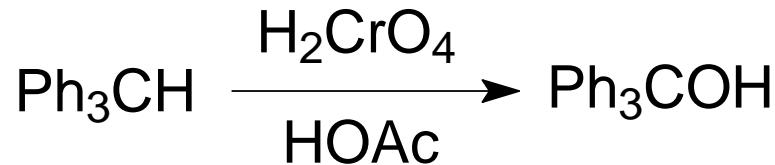


联苯的化学性质与苯相似，由于苯是给电子基团，使另一苯环活化，因此，**联苯的亲电取代反应比苯容易**。苯的体积大，有位阻，联苯取代产物除在 $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ 中硝化时生成邻硝基苯外，其它**取代反应基本都发生在对位**。

2、多苯代脂烃

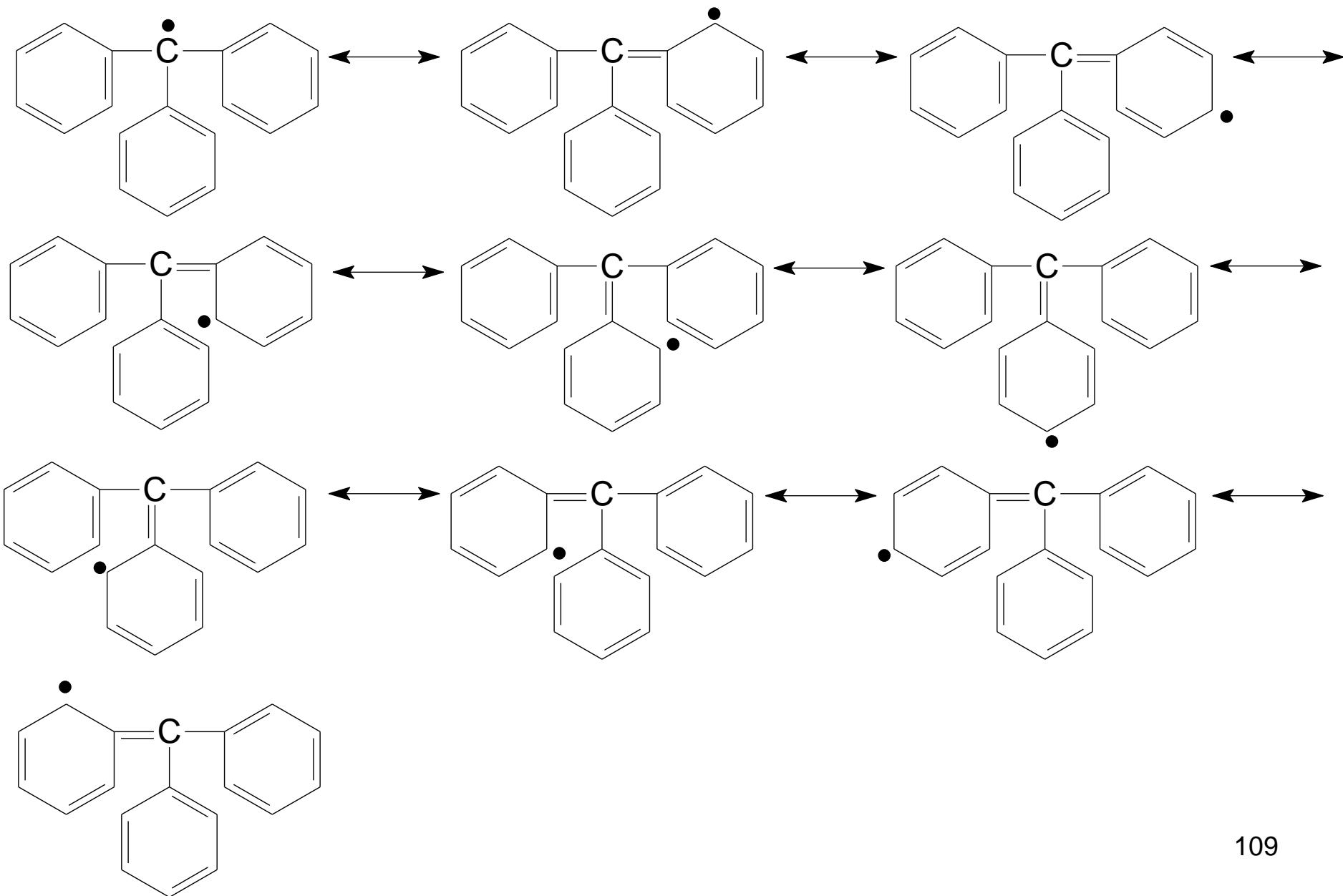
多苯代脂烃的苯环被-R活化，更易发生各种取代反应。

与苯相连的-CH₂, -CH受苯环影响也有很好的反应活性。



Ph₃C⁺, Ph₃C⁻, Ph₃C[•], 与其它的离子和自由基相比是最稳定的，因为它们能同时和几个苯环发生离域作用，电荷和自由基得到分散，故稳定。

从共振角度：



$\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$ 是最早发现的自由基，1900年，Gomberg试图用

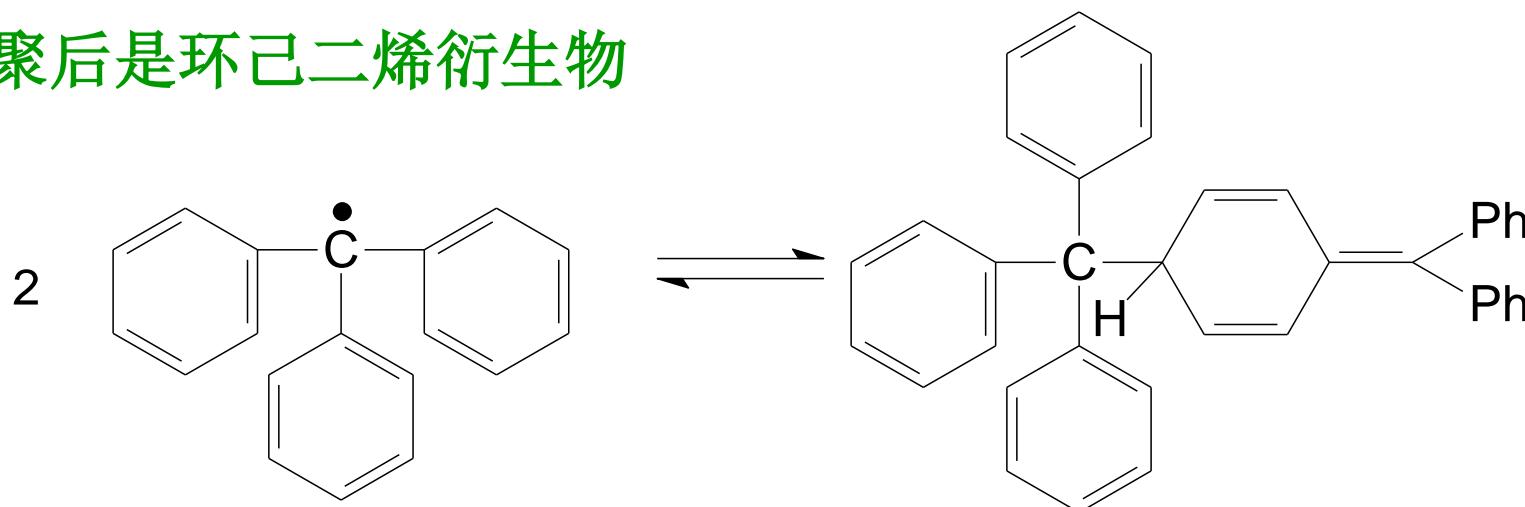


得到黄色溶液，在 O_2 存在下，得到无色的三苯甲过氧化物

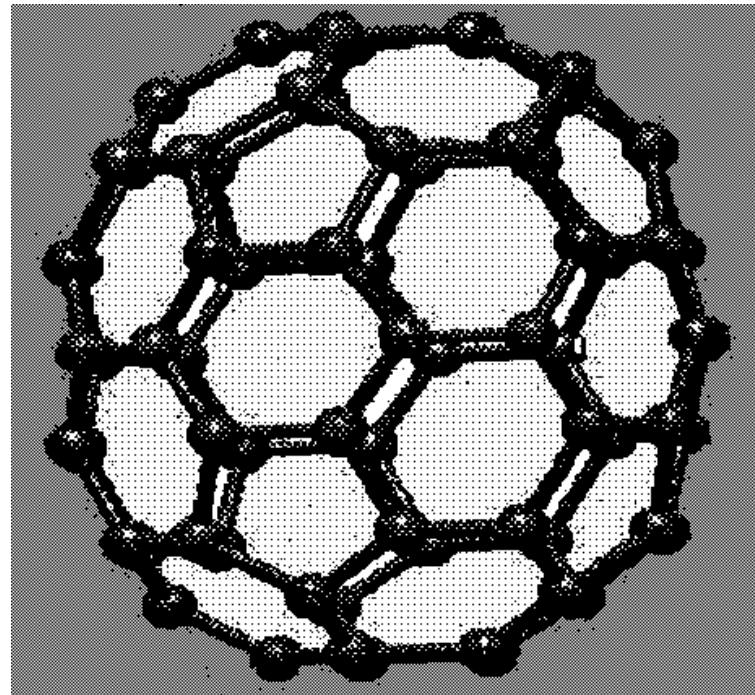
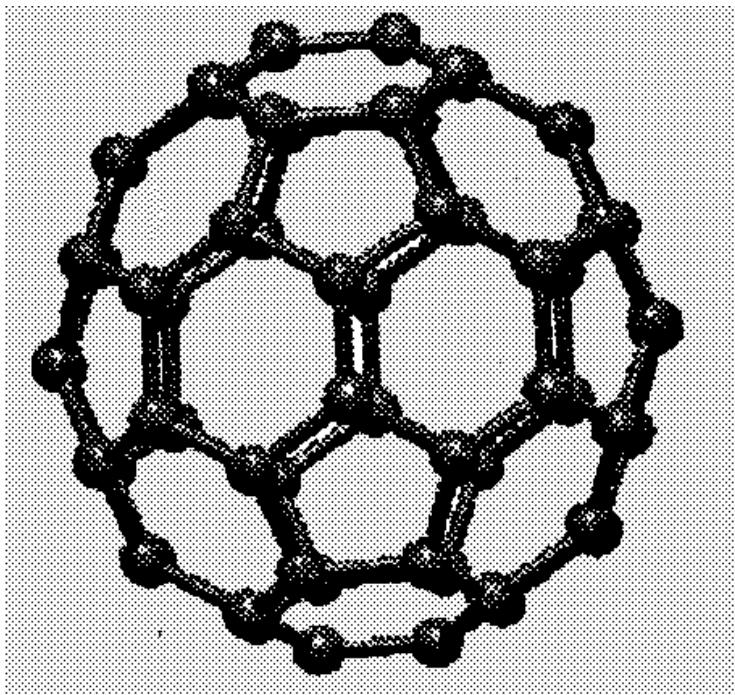


在无氧气存在下，将黄色溶液蒸发，得到一个二聚物，长期以来认为这就是期望的，但近来研究证明，黄色液体是 $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$ 。

二聚后是环己二烯衍生物



4. 富勒烯



C_{60}

32面体

20个六边形

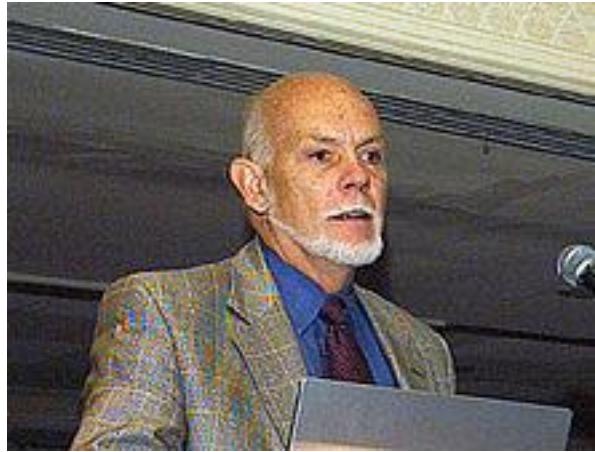
12个五边形

C_{70}

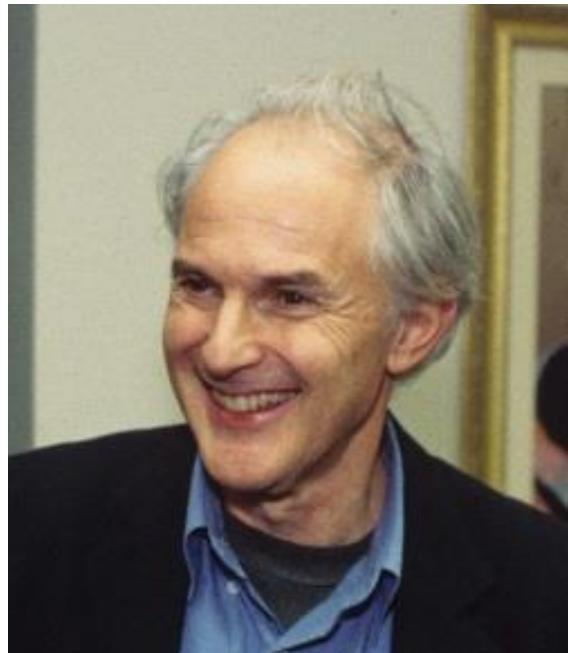
37面体

25个六边形

12个五边形



Harold Kroto ,
University of Sussex , England



Richard Errett Smalley ,
Rice University, USA



Robert.F.Curl ,
Rice University, USA

1996年，三位科学家获得诺贝尔化学奖；
贡献：用质谱仪观察到激光轰击下产生**C60**