

第五章 芳香烃 亲电取代反应

有机化合物可分为脂肪族化合物和芳香族化合物。

脂肪族化合物是指开链化合物或性质与开链化合物类似的环状化合物；

芳香族化合物是指分子中具有苯环结构或化学性质类似苯的化合物。

芳香族碳氢化合物简称芳烃，也叫芳香烃。按其结构可分为：

芳烃 { 单环芳烃：苯、乙烯苯、乙炔苯等

多环芳烃： { 联苯和联多苯

多苯代脂肪烃

稠环芳烃：萘、蒽、芘等

非苯芳烃：分子中不含苯环，但具有与苯相似的特性的烃

- 5.1 单环芳烃结构与命名 4
- 5.2 单环芳烃的性质 23
- 5.3 苯环的亲电取代定位规则 79
- 5.4 稠环芳烃 127
- 5.5 非苯芳烃 153
- 5.6 个别化合物（自学）

§ 5.1 单环芳烃的结构与命名

一、苯的结构和芳香性

苯的不饱和度为4，但不发生不饱和烃的典型加成反应和易于氧化特性，而是比较容易进行取代反应，且一元取代物只有一种，说明苯具有结构对称性（六个氢原子完全相同）和化学稳定性。

芳香性：与苯性质相似，不易加成，不易氧化，容易取代和碳环异常稳定的特性。

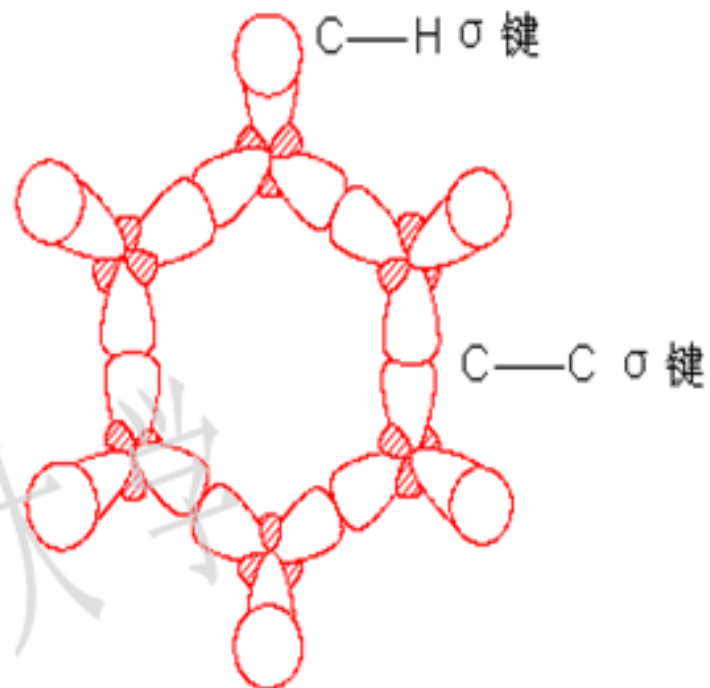
根据现代物理方法（如X射线法，光谱法等）证明了苯分子是一个平面正六边形构型，键角都是 120° ，碳碳键的键长都是 0.1397nm 。

苯分子结构的几种理论解释：

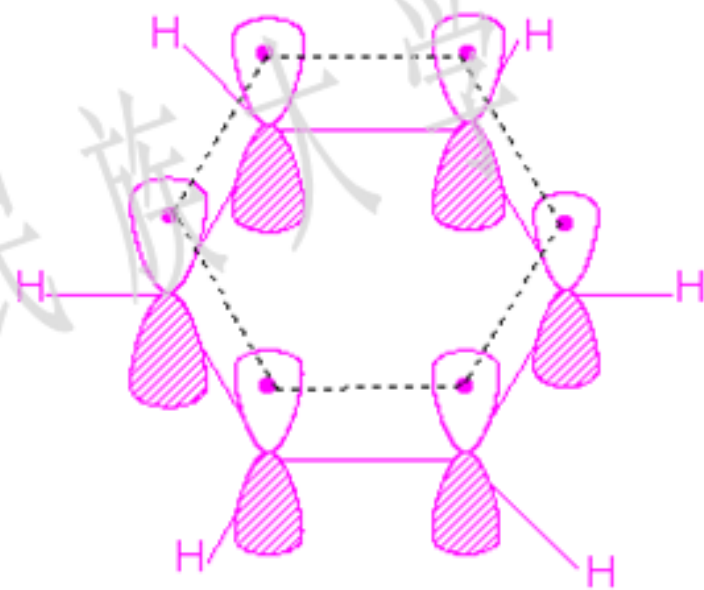
1、杂化轨道理论：

苯分子中六个碳原子都以 sp^2 杂化轨道互相重叠形成的一个正六边形。键角都是 120° ，

所有碳原子和氢原子都在同一平面上。每个碳原子还有一个未杂化的垂直于 σ 键平面的p轨道，每个p轨道上有一个p电子，六个p轨道组成了大 π 键。

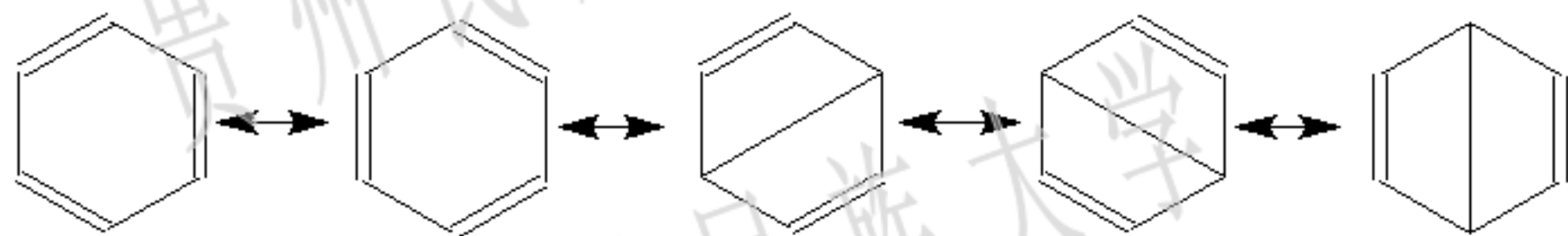


大 π 键



2、共振论：

苯的共振式可表示为：

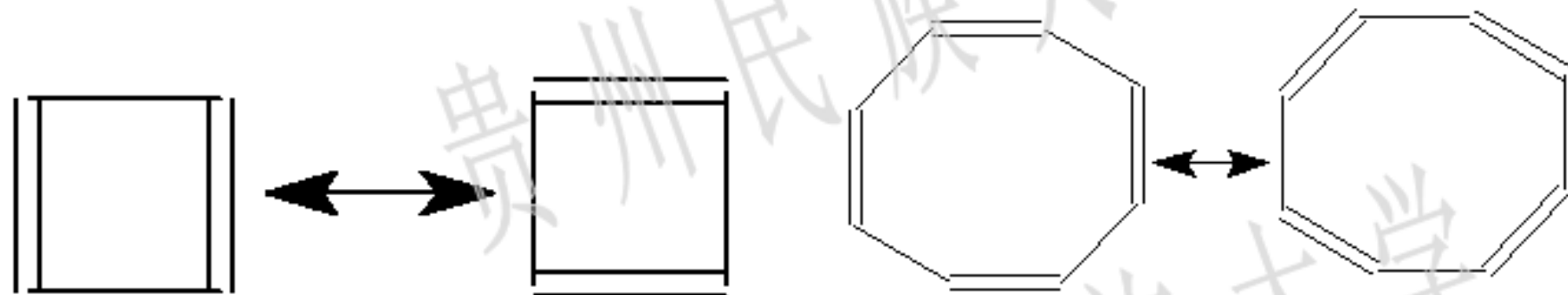


共振稳定作用：b

① 真实分子（共振杂化体）的能量低于任何一个极限结构的能量，这个能量差称为共振能（离域能）；

- ②参与共振的极限共振式越多，化合物分子中电子离域的可能性越大，分子越稳定；
- ③等价共振式所构成的体系具有最大的共振稳定作用，对共振杂化体的贡献最大，如上述a、b为等价共振式；
- ④键长和键角变形较大的极限构造式对共振杂化体贡献小，如上述c、d、e三个极限构造式能量高，不稳定，对共振杂化体的贡献小

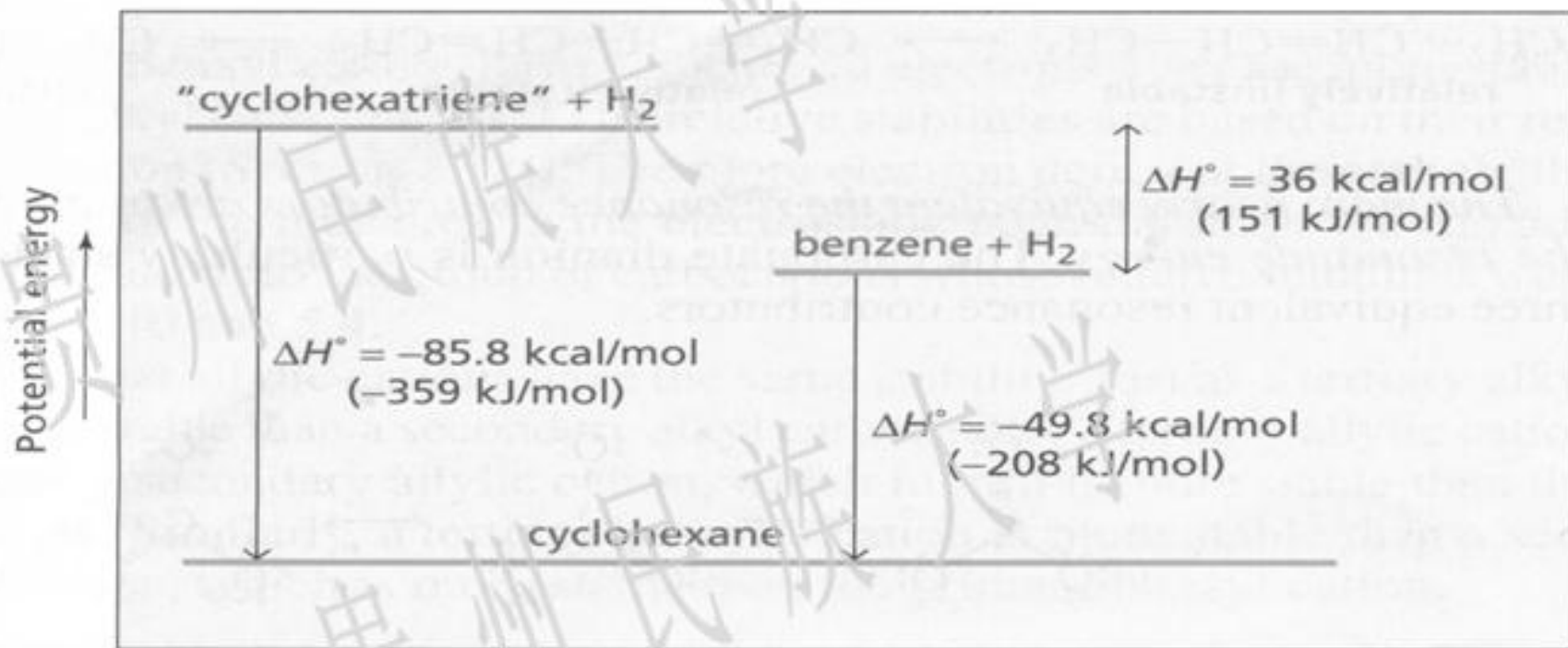
共振论缺乏严格的量子力学的基础，因此在使用范围上有一定的局限性。如下列物质虽然也可写出极限构造式，但它们非但不稳定，还相当活泼。



二、苯的稳定性和氢化热

根据杂化轨道理论，由于苯六个碳原子完全等同，由于苯环共轭大 π 键的高度离域，使分子能量大大降低，因此苯环具有高度的稳定性。

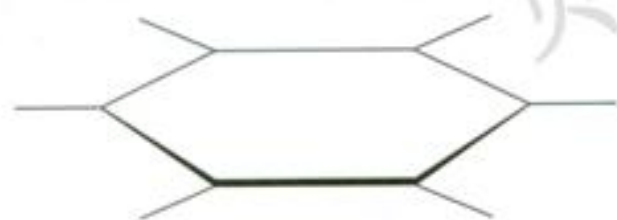
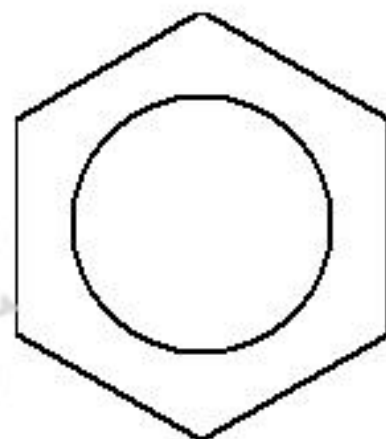
苯的稳定性可从氢化热定量的计算出来。



环己烯的氢化热为119.5KJ/mol，苯的氢化热是208.4 KJ / mol，比“环己三烯”的数值低150.4KJ/mol。这是由于π电子高度离域的结果，这部分能量为苯的共轭能或离域能

共振能反映出由于分子离域造成的能量的下降，说明电子离域有利于该结构的稳定。

苯分子的表示：



(a)



(b)



(c)

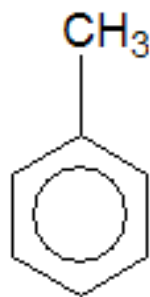
▲ Figure 6.1

- (a) The carbon-carbon and carbon-hydrogen σ bonds in benzene.
(b) The p orbital on each carbon of benzene can overlap with two adjacent p orbitals.
(c) The clouds of π electrons above and below the plane of the benzene ring.
(d) The electrostatic potential map for benzene.

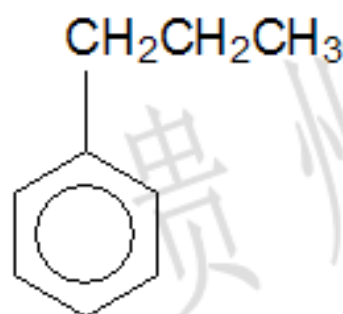
三、单环芳烃的构造异构和命名

苯是最简单的芳香烃，单环芳烃可以看作是苯环上的氢原子被烃基取代的衍生物。通式为： C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$)

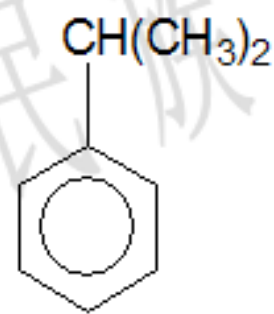
1、苯的一元取代物只有一种，但取代基含有3个或更多的碳原子时因碳键不同存在构造异构体，简单烃基苯命名是以苯环作为母体，称为某烷基苯（“某”字可略去）



甲苯

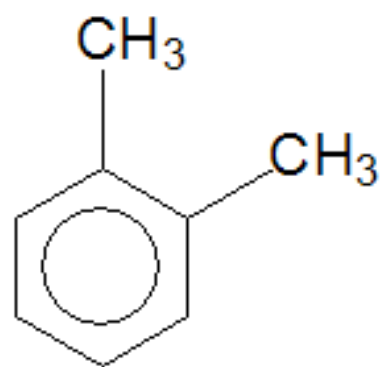


正丙苯

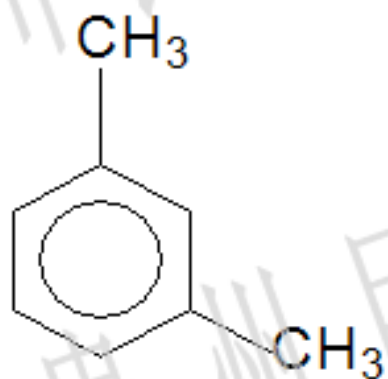


异丙苯

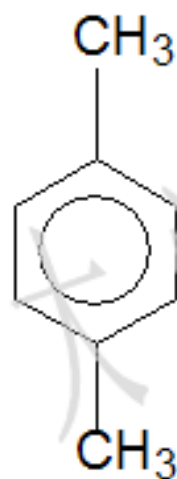
苯的二元、三元取代物，由于取代基在环上的相对位置不同可产生位置异构。如为二元取代物，常用邻、间、对来标明它们的相对位置。



邻二甲苯

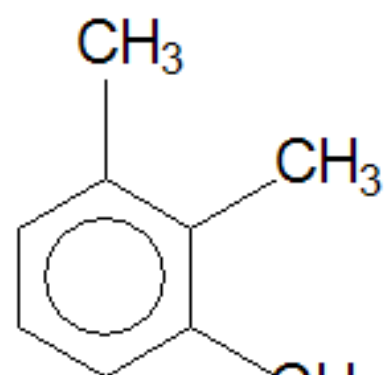


间二甲苯

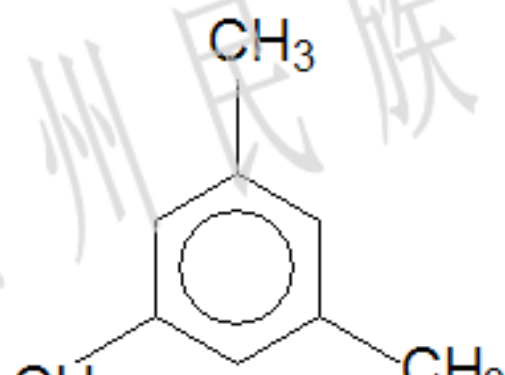


对二甲苯

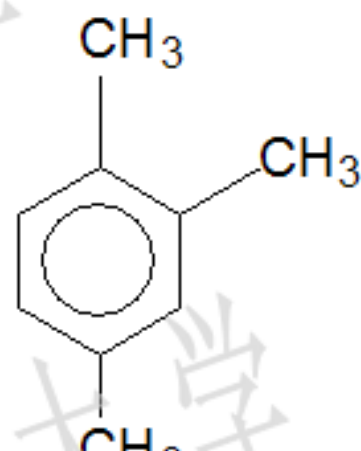
若为三元取代物，可用阿拉伯数字标记取代基位置，也可用“连、偏、均”表明其相对位置。



连三甲苯
或1,2,3-三甲苯

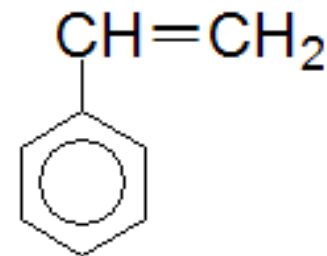


均三甲苯
或1,3,5-三甲苯

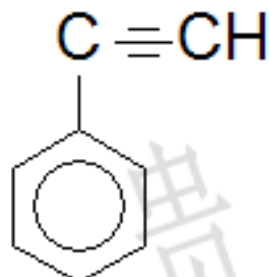


偏三甲苯
或1,2,4-三甲苯

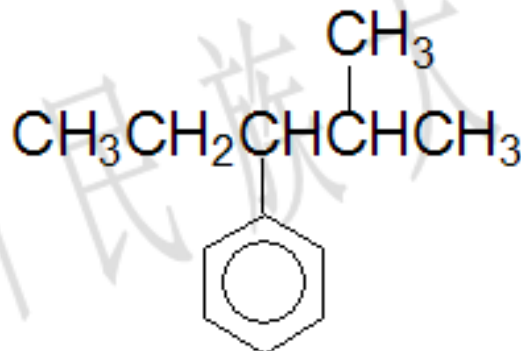
2、当侧链结构复杂或侧链上有不饱和键或多个苯环时，常以侧链烃为母体，芳环作为取代基命名；



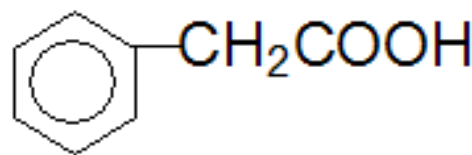
苯乙烯



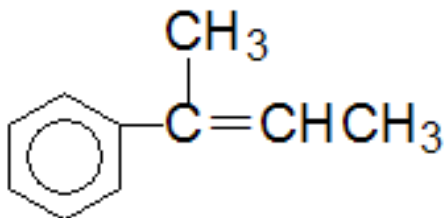
苯乙炔



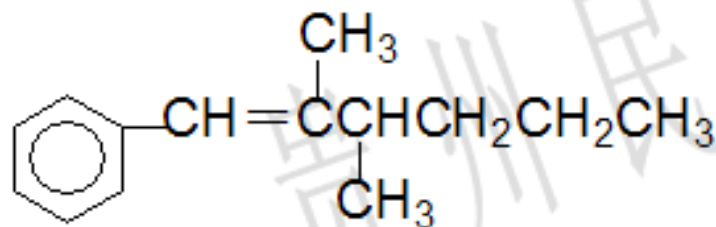
2-甲基-3-苯基戊烷



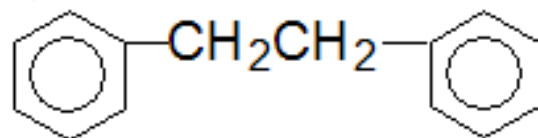
苯乙酸



2-苯基-2-丁烯

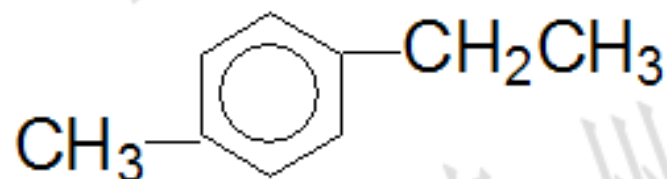


2,3-二甲基-1-苯基-1-己烯

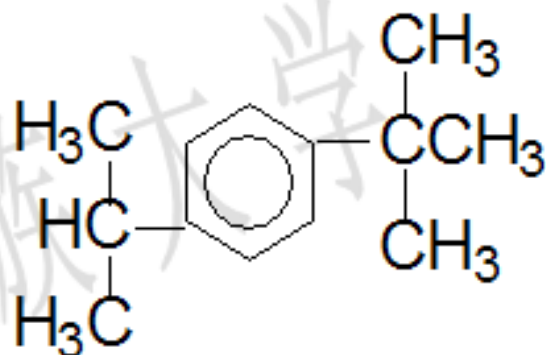


1,2-二苯基乙烷

3、对保留俗名的芳烃，如甲苯、异丙苯等，可作为母体来命名其衍生物



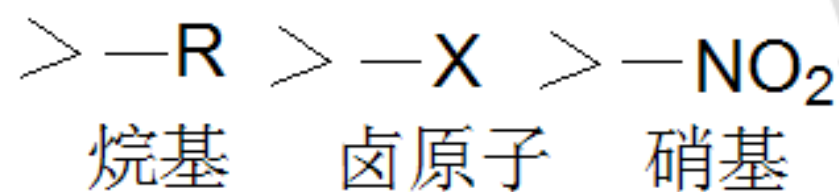
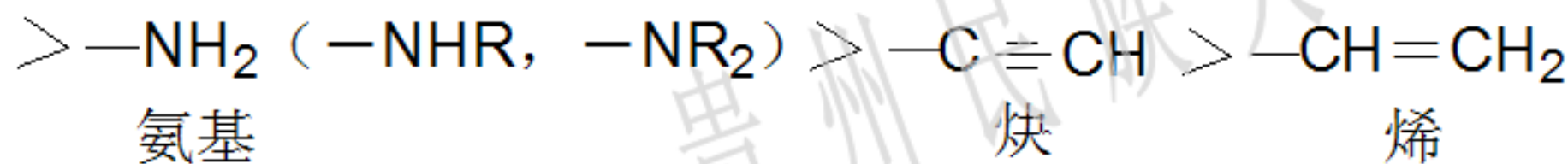
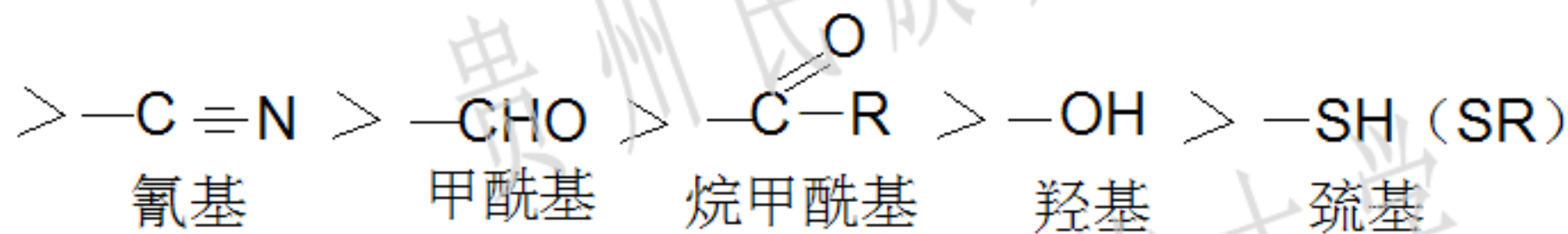
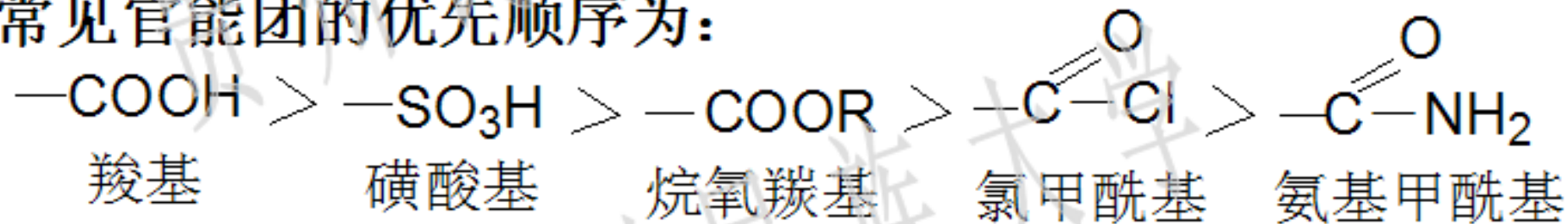
4-乙基甲苯或对乙基甲苯

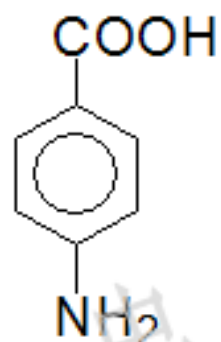


4-叔丁基异丙苯
或对叔丁基异丙苯

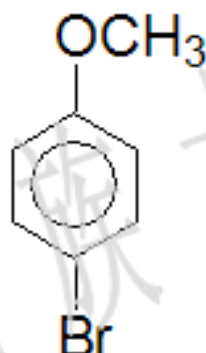
4、如取代基为官能团，则把官能团作为母体命名。如环上有多种官能团，则首先选好母体，使母体标号最小。

常见官能团的优先顺序为：

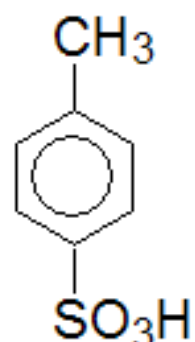




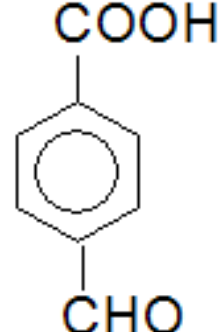
对氨基苯甲酸



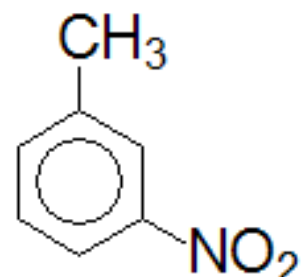
1-甲氧基-4-溴苯



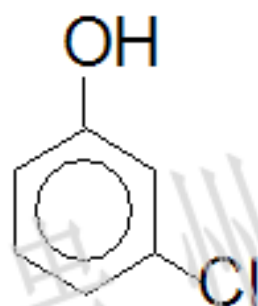
对甲基苯磺酸



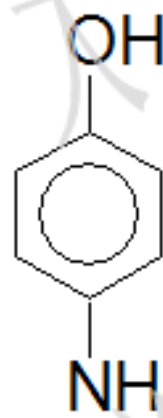
对甲酰基苯甲酸



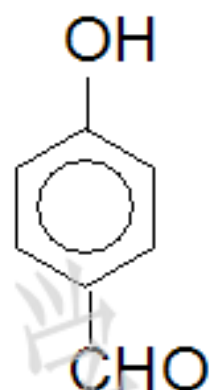
三硝基甲苯



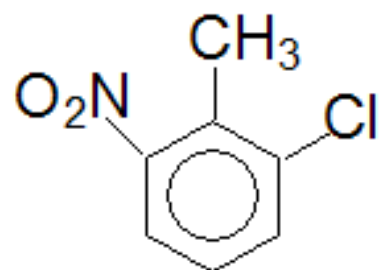
间氯苯酚



对氨基苯酚



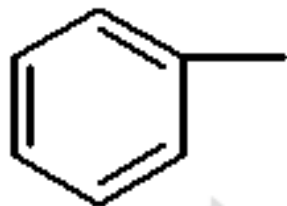
对羟基苯甲醛



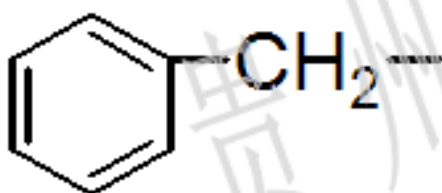
2-硝基-6-氯甲苯

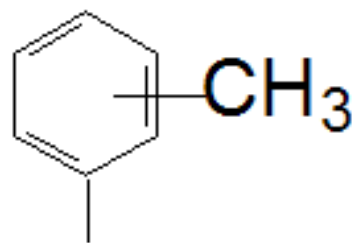
芳香烃中少一个H而形成的基团称为芳基，常用Ar—表示。

苯环上去掉一个H后的基团叫苯基，简写为Ph—



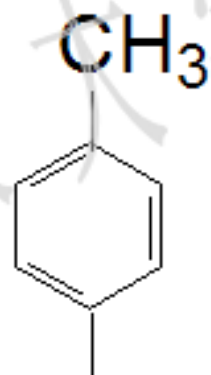
苯基可用Ph表示

苯甲基  苯甲基可用bz表示 又称苄基



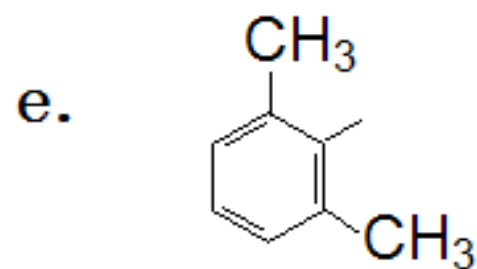
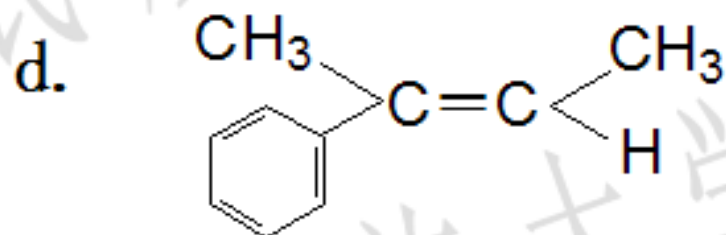
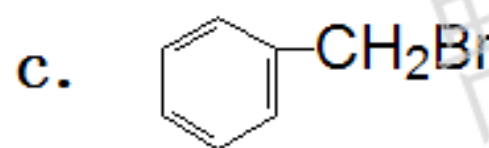
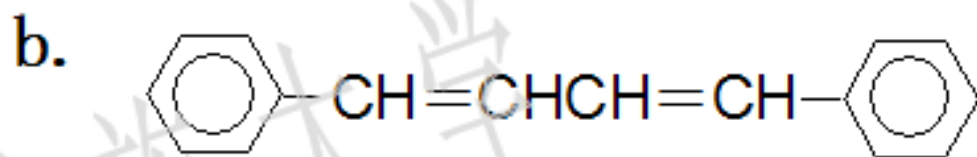
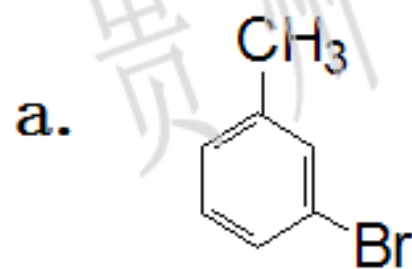
甲苯基

有邻、间、对三种



对甲苯基

例1、命名下列化合物



§ 5.2 单环芳烃的性质

一、物理性质：

- ① 苯系芳烃具有一定的毒性。和苯长期接触会导致慢性中毒；
- ② 一般为无色有芳香气味的液体。不溶于水，可与水共沸，因此可用作脱水剂，易溶于有机溶剂。
- ③ 相对密度小于1，在0.86-0.93之间；

- ④碳、氢比值大，燃烧时火焰带有较浓的黑烟；
- ⑤是良好的有机溶剂；具有较高的折光率；
- ⑥对位异构体有较高的熔点；
- ⑦苯的同系物中每增加一个 CH_2 ，沸点增加 $20 - 30^\circ\text{C}$ ，
但碳原子数相同的异构体沸点相差不大。

例1、请回答下列问题：

a. 为什么苯乙烯的沸点比乙苯高？

b. 为什么苯乙炔的熔点比乙苯高

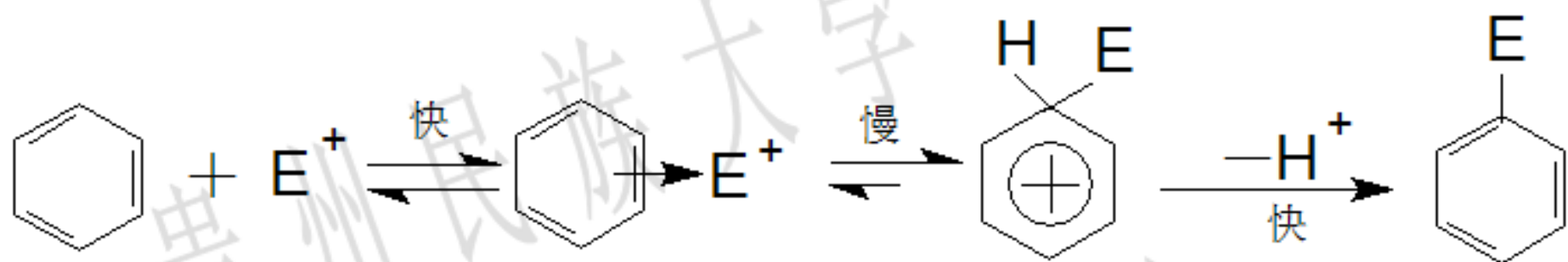
二、化学性质：

化学性质 I —— 亲电取代反应 24

化学性质 II —— 还原、氧化、加成和侧链上的反应 60

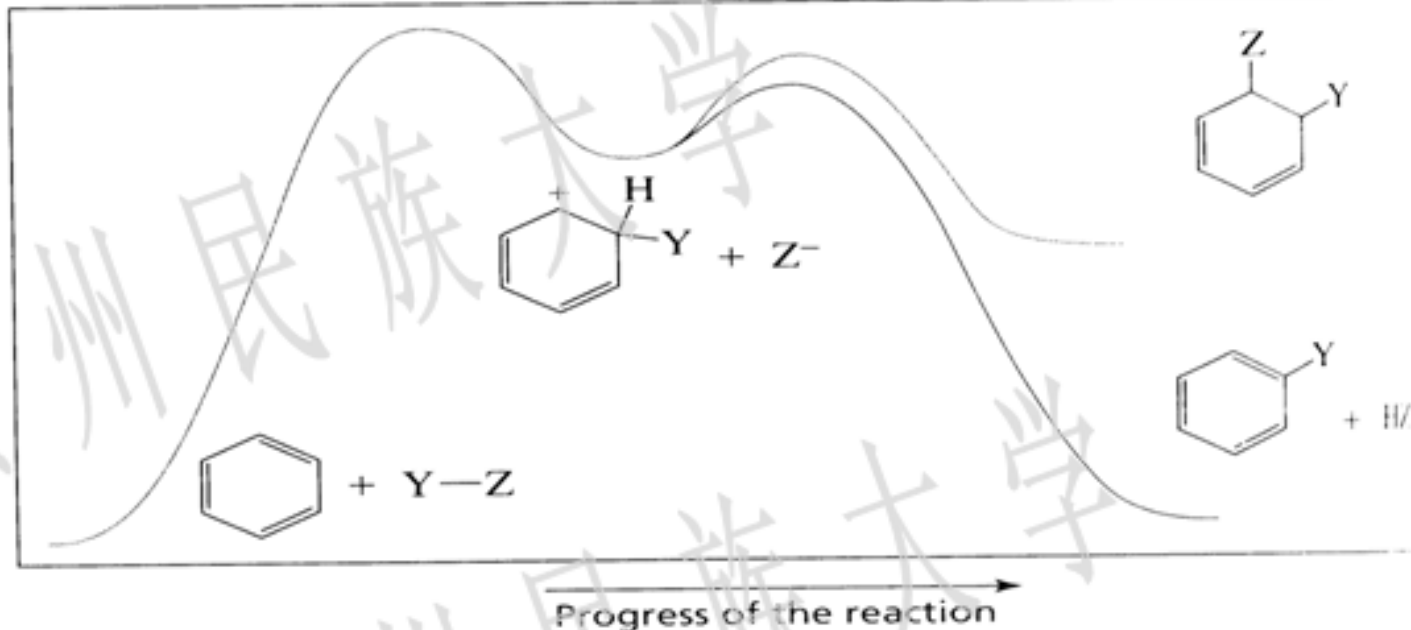
化学性质 I —— 亲电取代反应:

1、苯环平面的上下有 π 电子云, 可作为一个电子源与缺电子的亲电试剂发生反应 (亲电性), 但苯环中的共轭大 π 键使苯环具有特殊的稳定性, 反应中总是保持苯环的结构, 因此苯环的化学反应特性是亲电取代反应 (SE)。



亲电试剂 E^+ 进攻苯环，与苯环的 π 电子作用生成 π 络合物，紧接着 E^+ 从苯环 π 体系中获得两个电子，与苯环的一个碳原子形成 σ 键，生成 σ 络合物， σ 络合物内能高不稳定， sp^3 杂化的碳原子失去一个质子，恢复芳香结构，形成取代产物。这两步反应机理，通常称为亲电加成-消除反应

Free energy



σ 络合物是真实的中间体，一般来说， σ 络合物的寿命很短，在适当的条件下， σ 络合物可分离出来。



芳香亲电取代反应机理的步骤：①产生亲电试剂；②亲电加成；③通过消除反应恢复芳香体系

亲电取代反应包括：

①、卤代 27

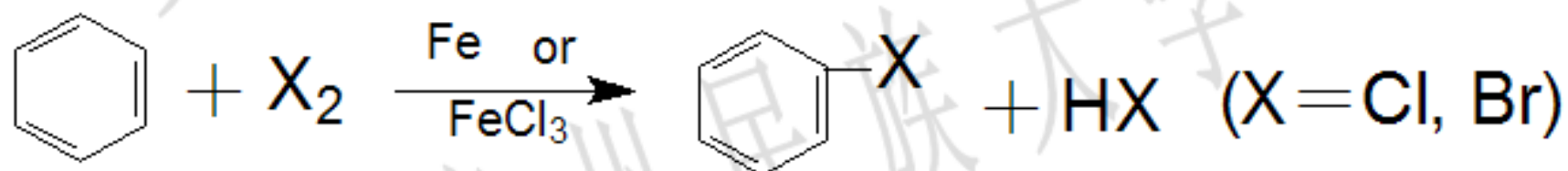
②、硝化 31

③、磺化 35

④、傅克反应 39

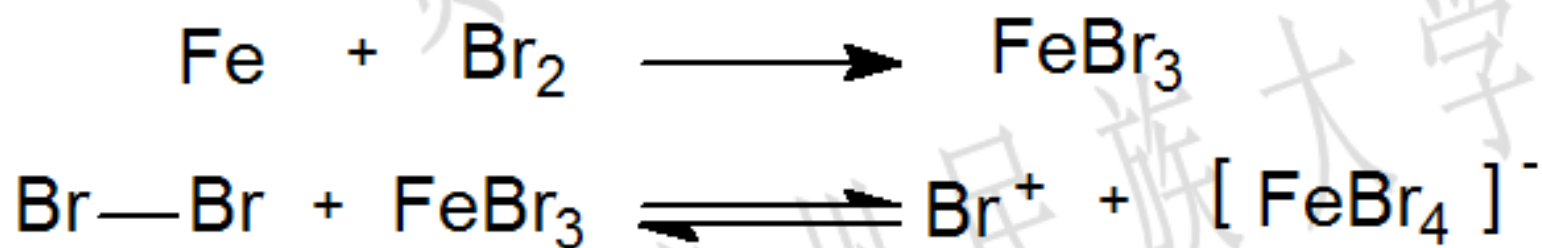
⑤、氯甲基化反应 59

①卤代：在铁粉或 FeCl_3 的作用下的亲电取代，氟过于活泼，而碘活性不够不易直接引入苯环。

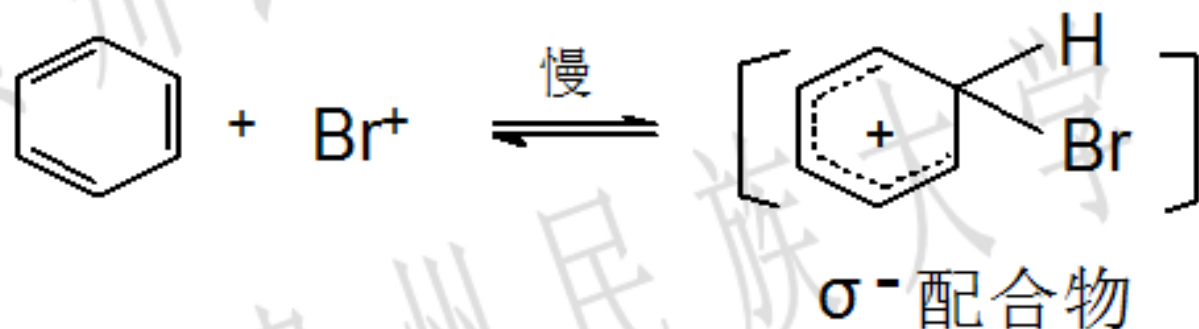


反应历程大致可分为三步：

① 亲电试剂的产生：首先溴分子和三溴化铁作用，生成溴正离子和四溴化铁配离子。氯或溴本身不能与苯起取代反应，必须在Lewis酸的帮助下，才能使氯或溴分子极化、异裂。

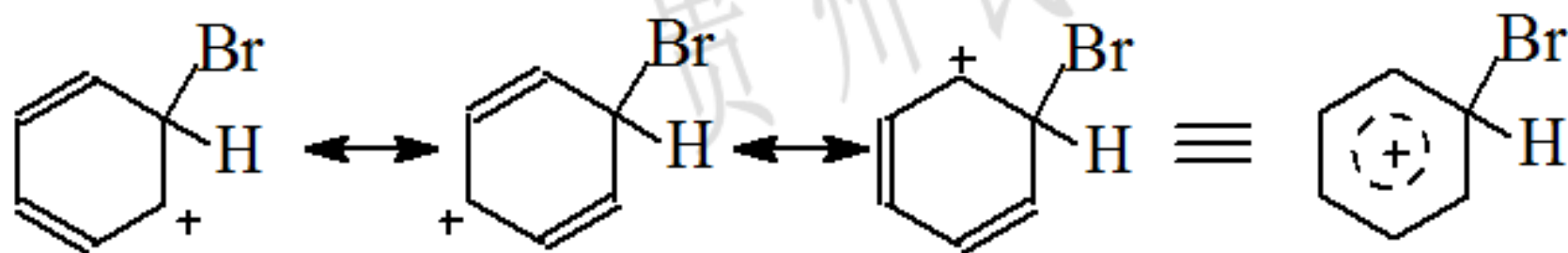


②溴正离子是一个亲电试剂，进攻富电子的苯环，苯环两个 π 电子与 Br^+ 生成 $\text{C}-\text{Br}$ σ 键，生成一个不稳定的芳基正离子中间体（ σ -配合物）：

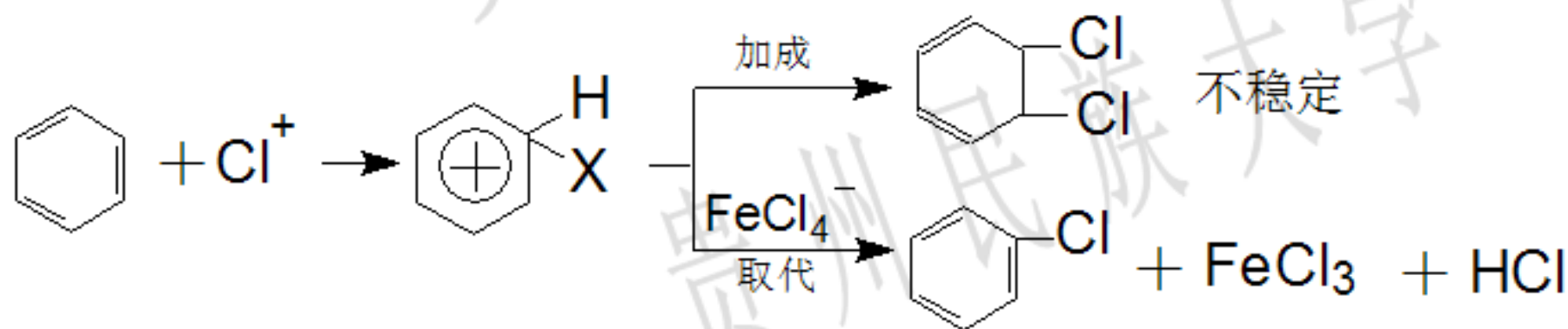
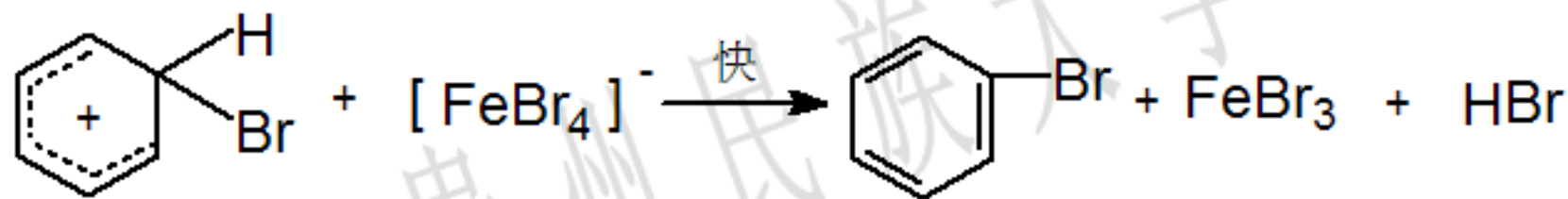


该步骤是决定整个取代反应速度的步骤。在芳基正离子中间体中，剩下的四个 π 电子则分部在余下的五个碳原子上，因而带了一个正电荷。

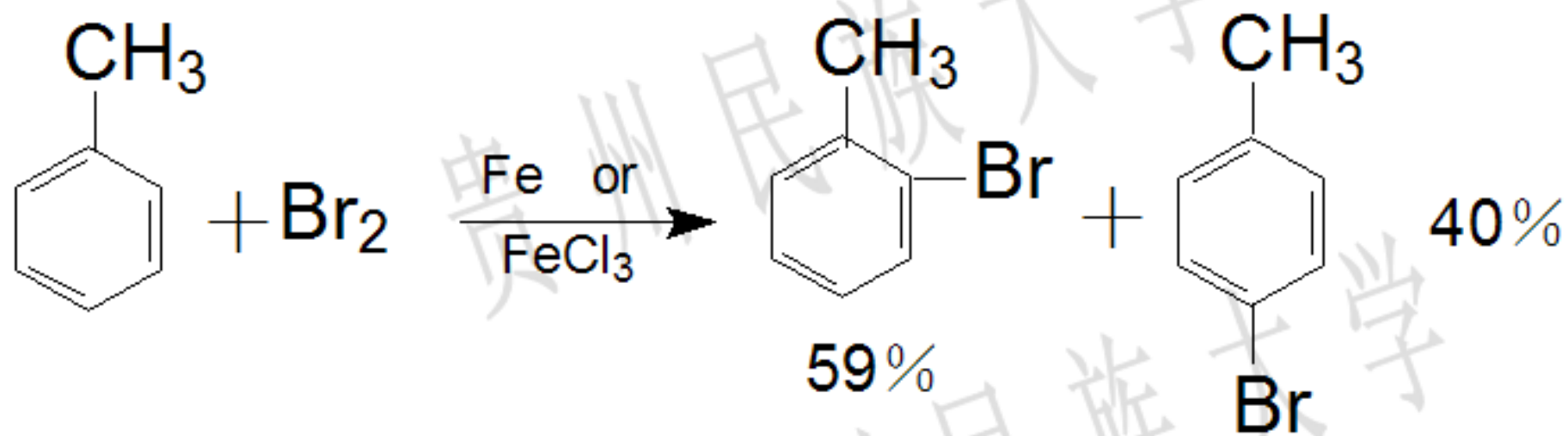
碳正离子的共振式



③ 芳基正离子非常不稳定，由于苯的稳定性起了决定性作用，在四溴化铁配离子 (FeBr_4^-) 的作用下，迅速脱去一个质子生成溴苯，恢复到稳定的苯环结构。

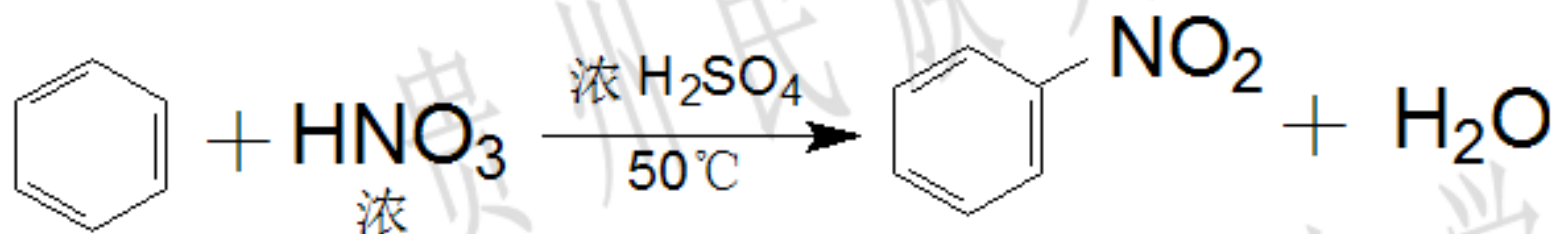


甲苯的催化卤代主要生成邻、对位产物，且反应比苯容易发生

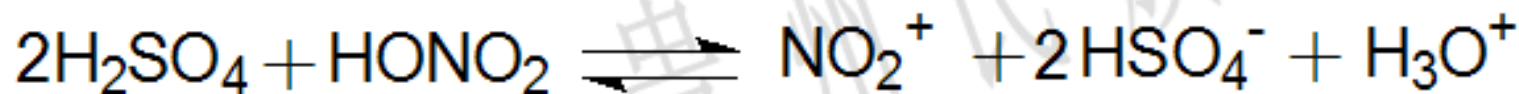
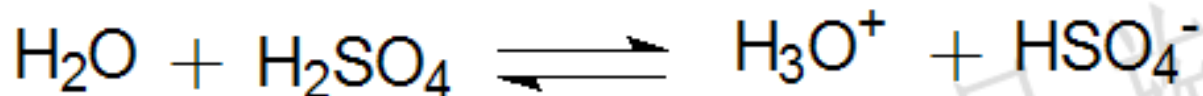
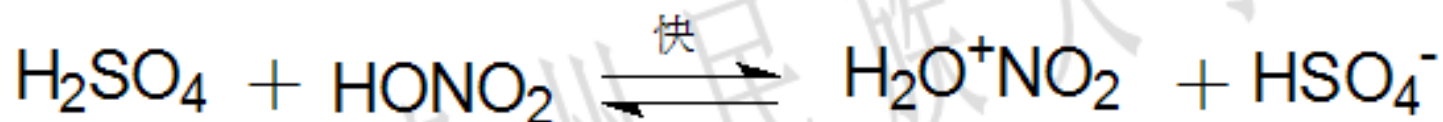


②硝化:

在浓硫酸的催化下, 苯与浓 HNO_3 反应, 生成硝基苯 (淡黄色, 苦杏仁味, 比水重, 不溶于水)



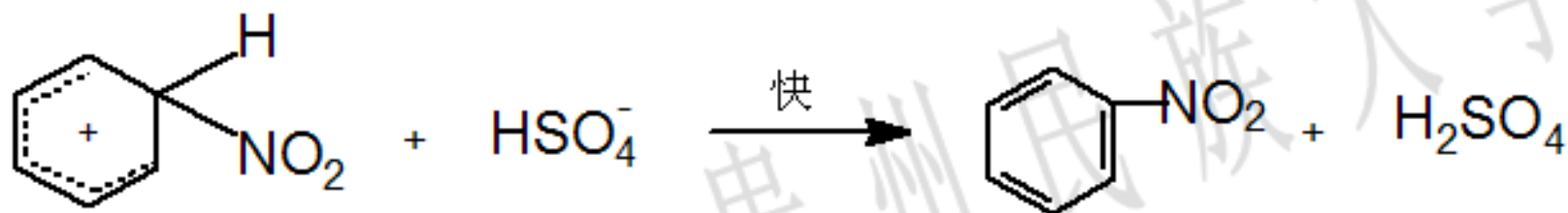
反应历程：①浓硫酸与硝酸作用生成硝基正离子 NO_2^+ ，此外浓硫酸还起脱水剂作用，使反应向正方向进行。



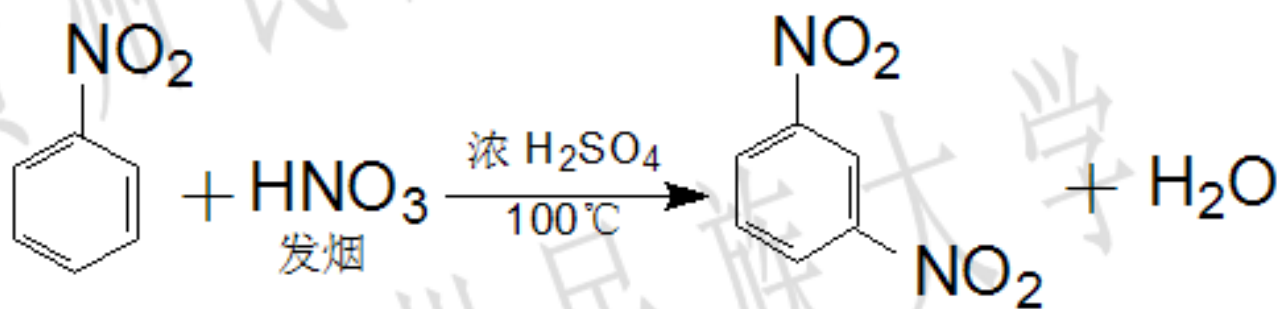
②硝基正离子 NO_2^+ 是亲电试剂进攻苯环的 π 键，生成了 σ 络合物



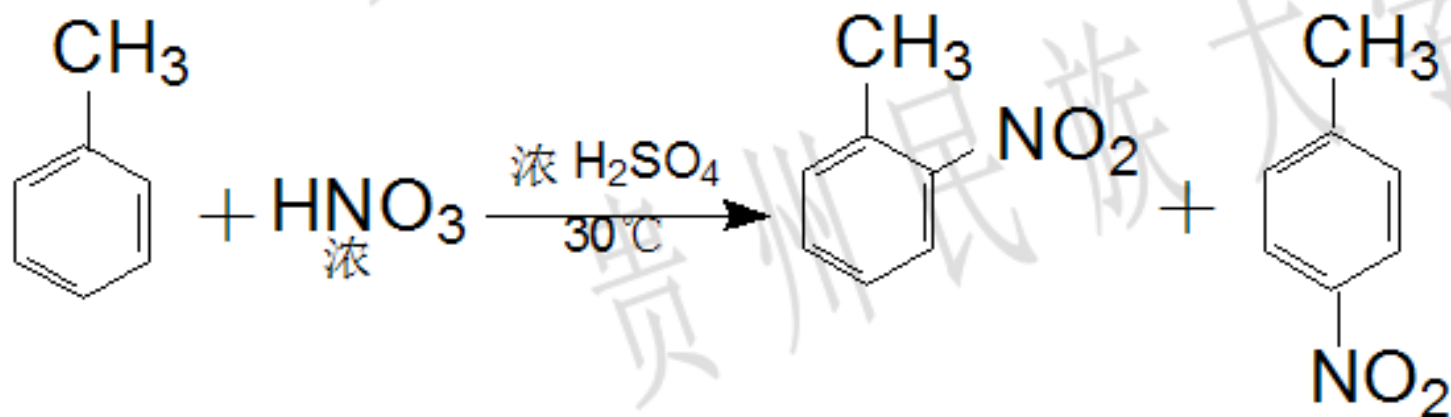
③当苯环形成 σ 络合物后， H^+ 随即很快消除，恢复苯环结构



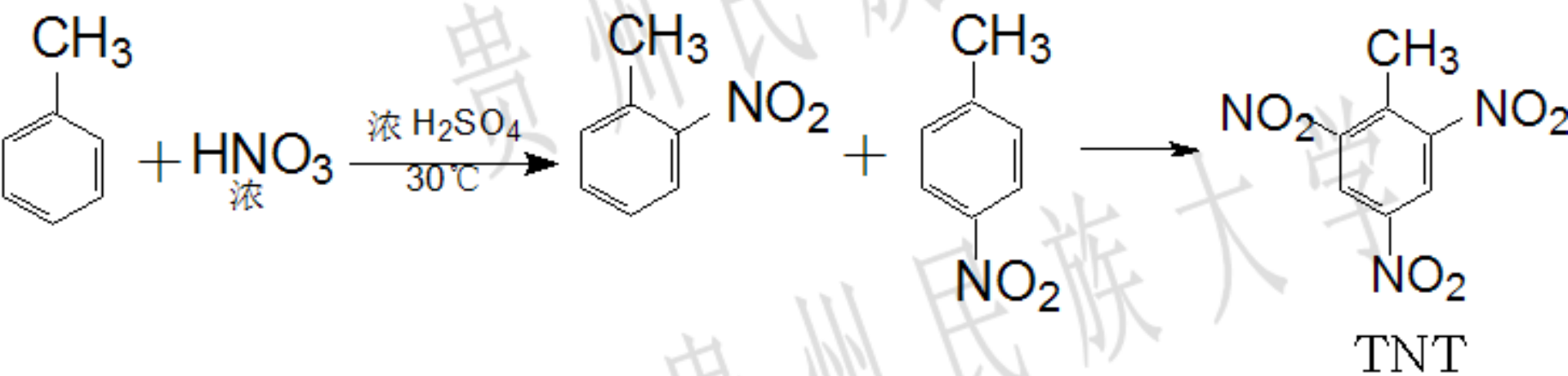
硝基苯进一步硝化必须提供温度和增加HNO₃的浓度，可得到间二硝基苯。用苯直接硝化一般得不到三硝基苯的。



甲苯在37°C就可进行硝化，主要得到邻、对位硝基甲苯。



硝基甲苯进一步硝化可以得到 2, 4, 6-三硝基甲苯, 即炸药TNT。(硝化反应就是一个放热反应, 引进一个硝基, 放出约152.7KJ/mol的热量。因此必需使硝化反应缓慢进行。)

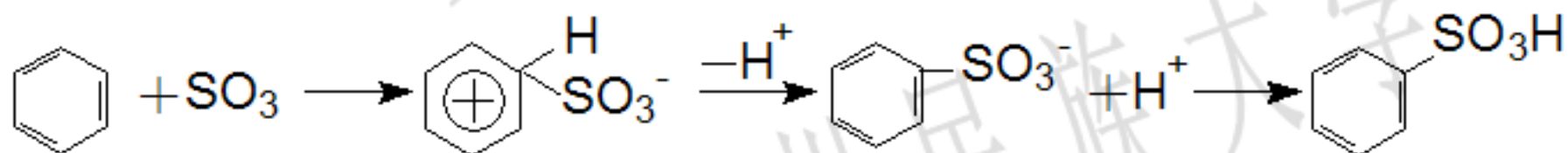
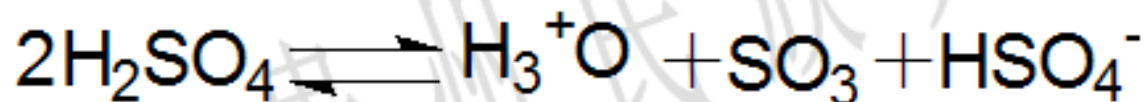


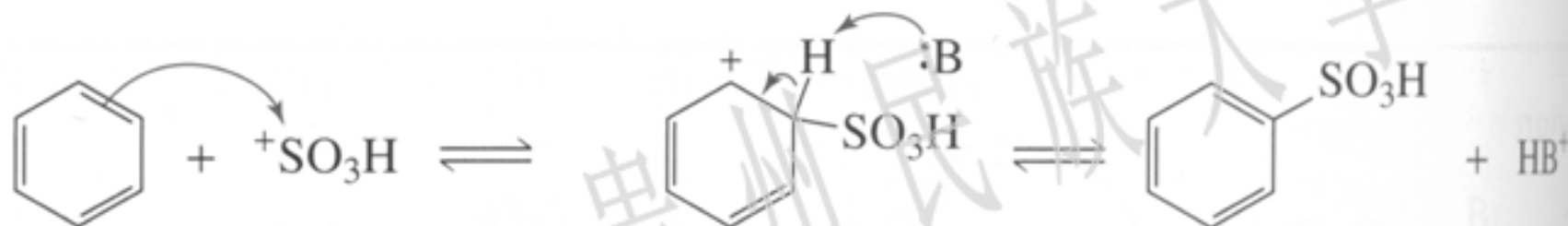
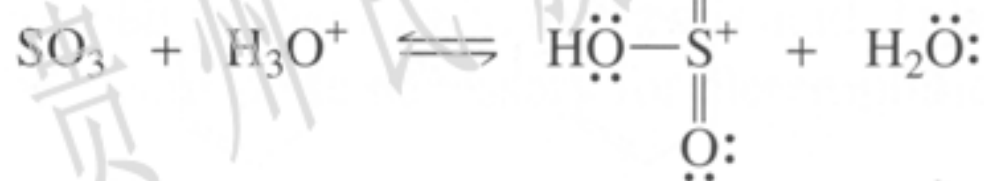
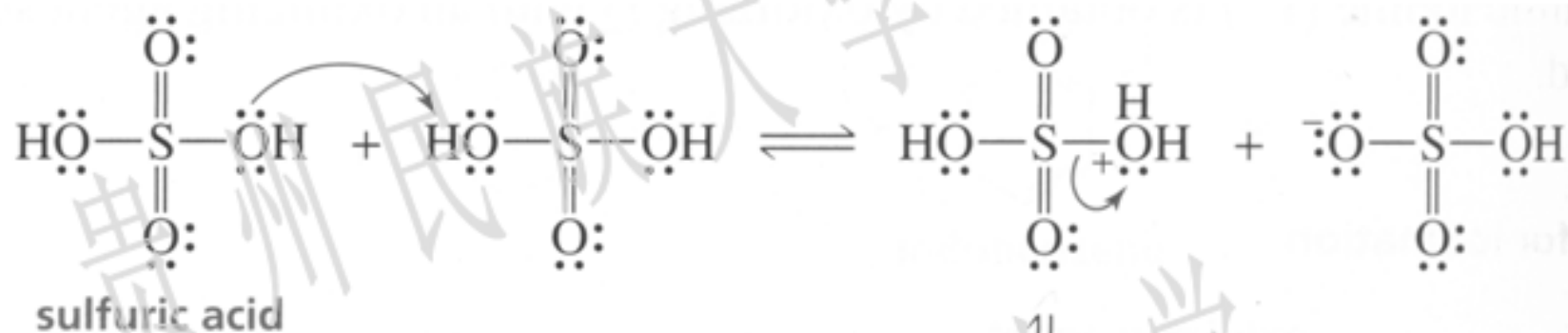
③磺化：

苯与浓硫酸或发烟硫酸作用，环上的H被磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）取代生成苯磺酸，苯磺酸溶于浓硫酸。本反应是可逆的。

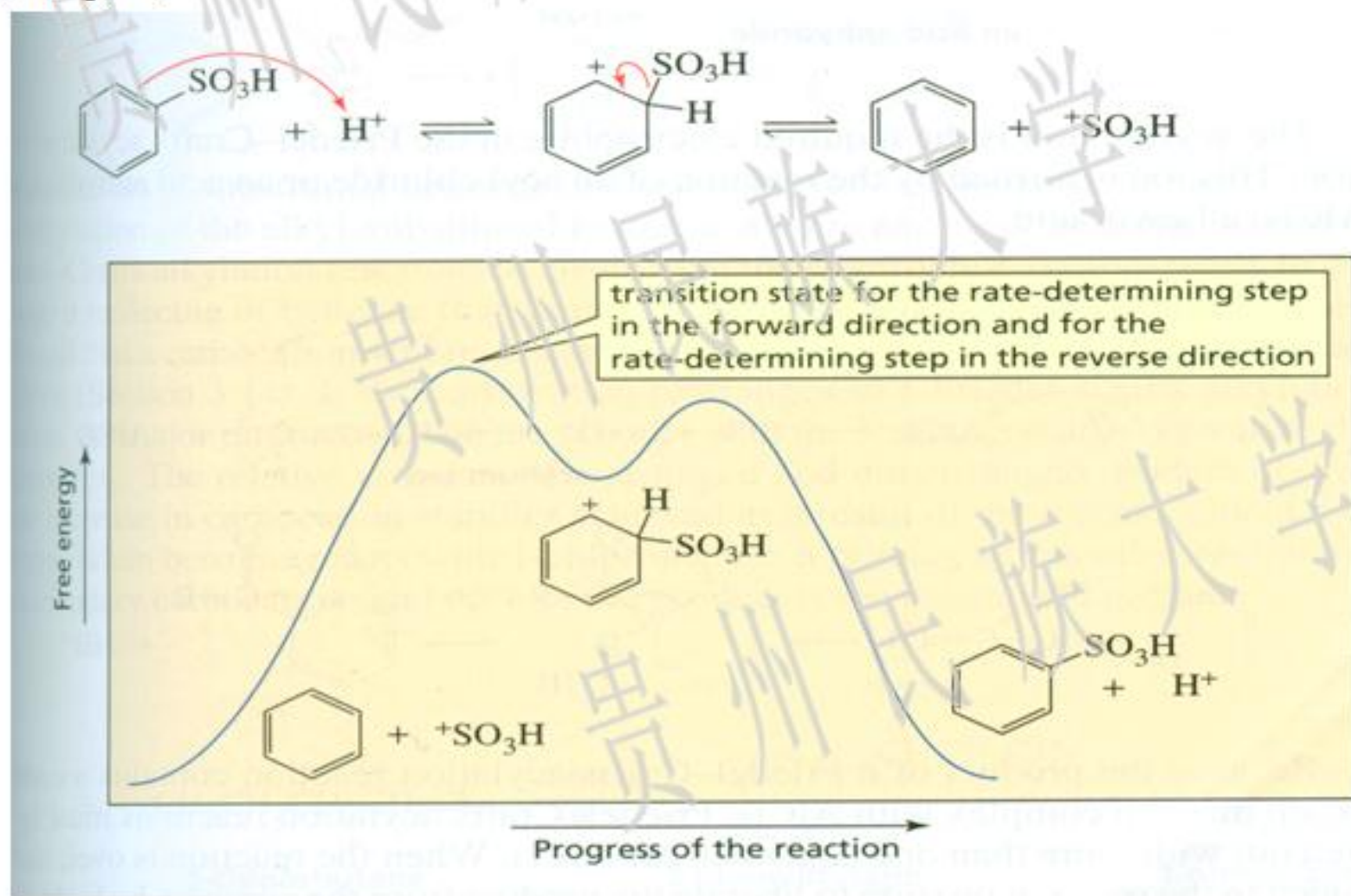


反应历程：磺化反应的亲电试剂为 SO_3 ，其中的S原子未满足八隅体结构为缺电子酸，浓硫酸的反应速度不如发烟硫酸快。





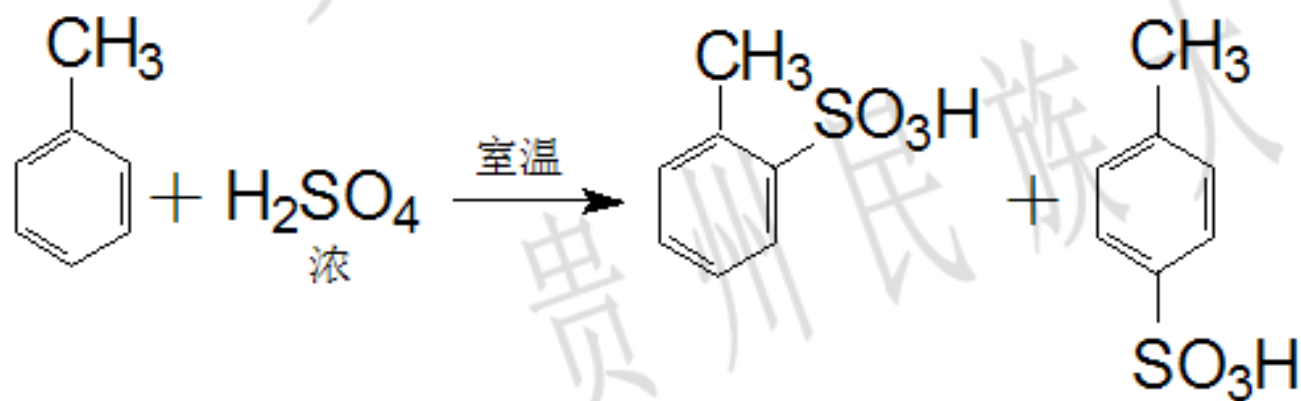
苯磺酸的水解反应也是亲电取代反应。H⁺作为亲电试剂代-SO₃H，因为中间体正离子向两个方向所需越过的能垒差不多。



苯磺酸要进一步磺化，必须提供反应条件，生成间苯二磺酸。



烷基苯比苯易于磺化，生成邻、对位取代物。

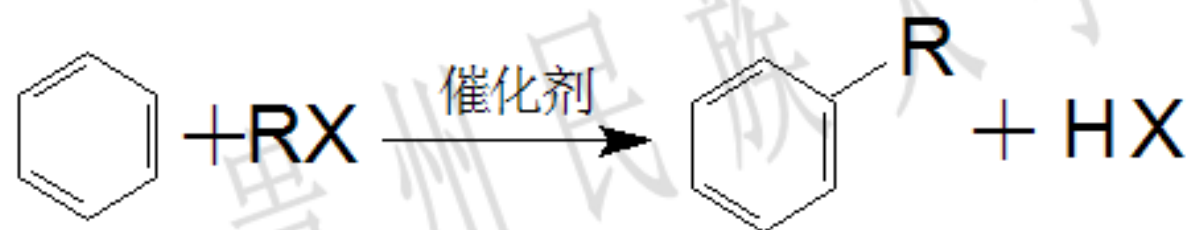


④傅—克 (Friedel-Crafts) 反应

1877年Friedel C.和Crafts J.M.发现了制备烷基苯和芳酮的反应，常常简称为傅—克反应。包括：

- A. 傅—克 (Friedel-Crafts) 烷基化反应：凡在有机化合物分子中引入烷基的反应，叫做烷基化反应。
- B. 傅—克酰基化反应：凡在有机化合物分子中引入酰基的反应，叫做酰基化反应。

A. 傅克 (Friedel-Crafts) 烷基化反应: 在无水 AlCl_3 等Lewis酸的催化下, 苯可以和卤代烷反应, 生成烷基苯。本质是产生烷基正离子对芳环的亲电取代反应。



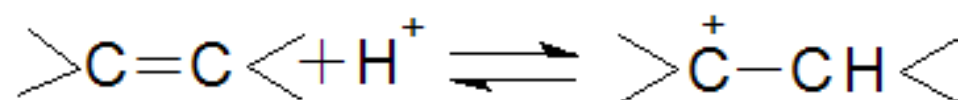
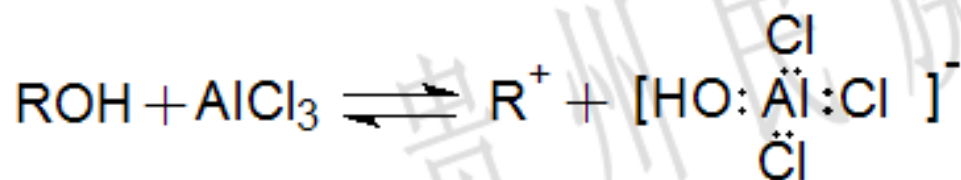
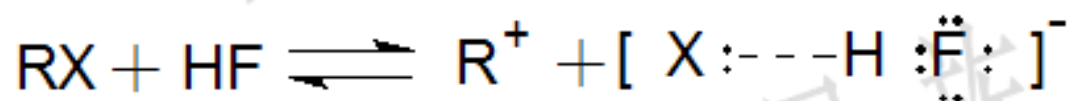
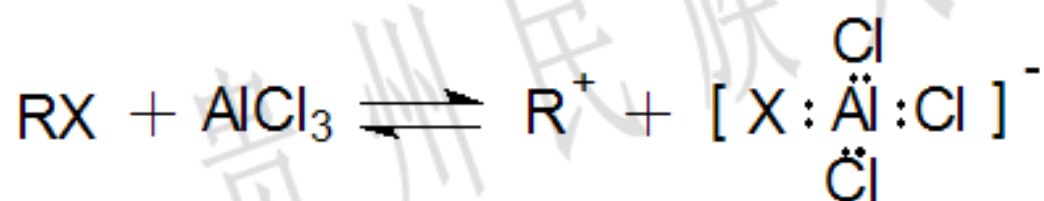
催化剂: AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 SnCl_4 、 BF_3 、无水HF、 H_2SO_4 (95%)、 P_2O_5 、 H_3PO_4 等。

烷基化剂: RX 、 ROH 、 ROR 、 $\text{RCH}=\text{CH}_2$ 等

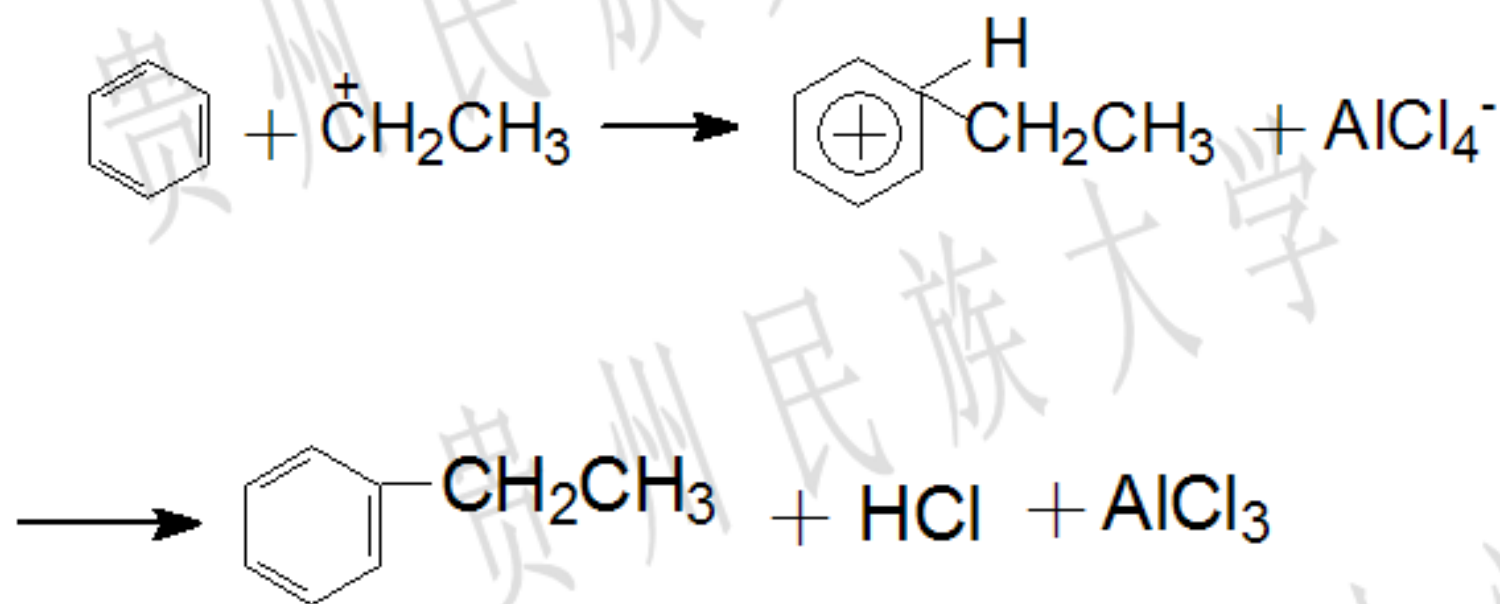
反应历程:

①在催化剂作用下亲电试剂（碳正离子）的产生

催化剂如 AlCl_3 先和卤代烷生成一个络合物，使卤原子和烷基之间的键变弱，成为 R^+ 及 AlCl_4^- 离子。

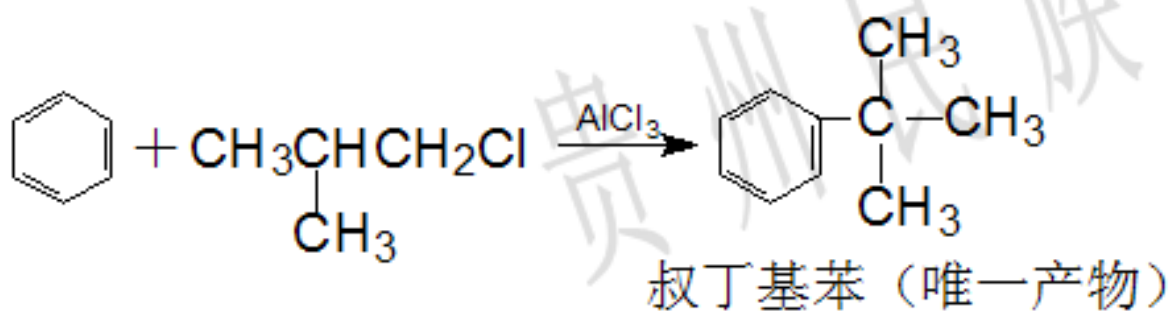
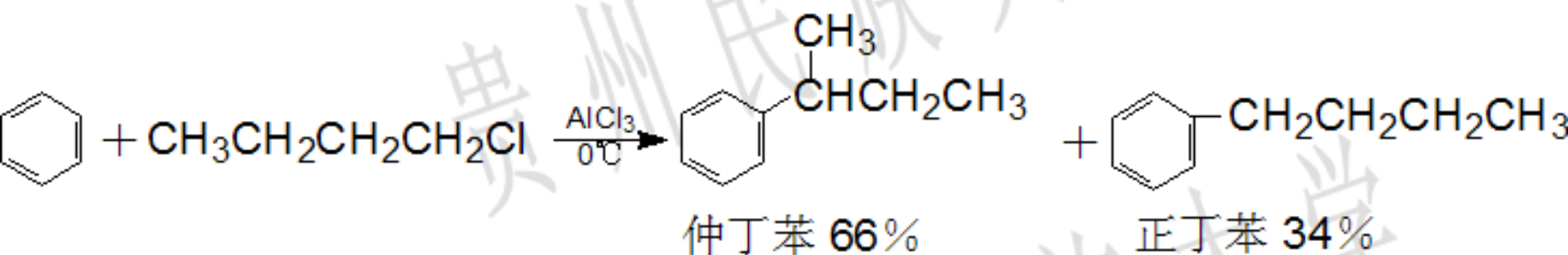


②碳正离子再亲电、取代



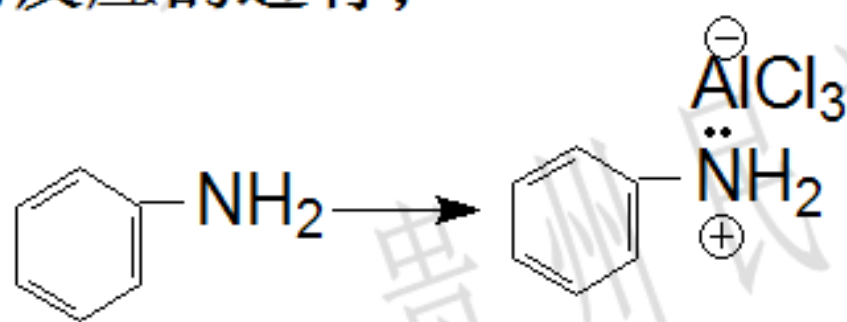
傅克烷基化反应的特点：

A、当所用的卤代烷具有三个碳或更多碳原子时，经常发生重排（当换成较弱的催化剂 FeCl_3 ，则几乎没有重排物），发生重排得到的产物不纯；



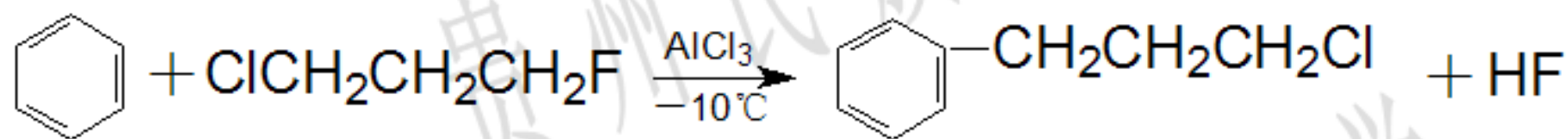
B、当苯环上连有比卤素强的吸电子基时，一般不发生烷基化反应，如硝基苯就不起傅-克烷基化反应，可以用硝基苯作烷基化反应的溶剂。

凡含有 $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ 或 $-OH$ 基团的芳香环不起F-C烷基化反应，部分原因是强碱性的氮或氧与Lewis酸络合，影响反应的进行；

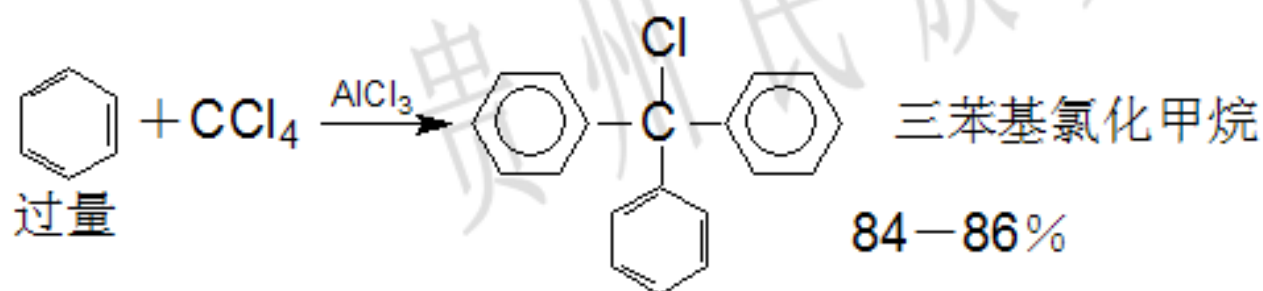
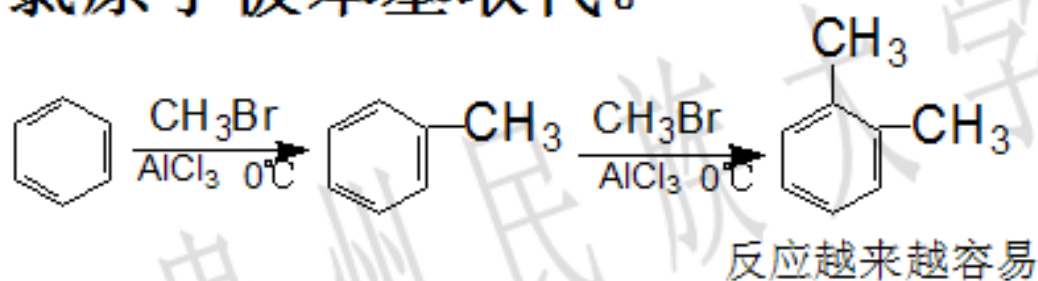


C、烷基化的难易取决于烷基的结构，如：活泼顺序：三级卤化烷 > 二级卤化烷 > 一级卤化烷

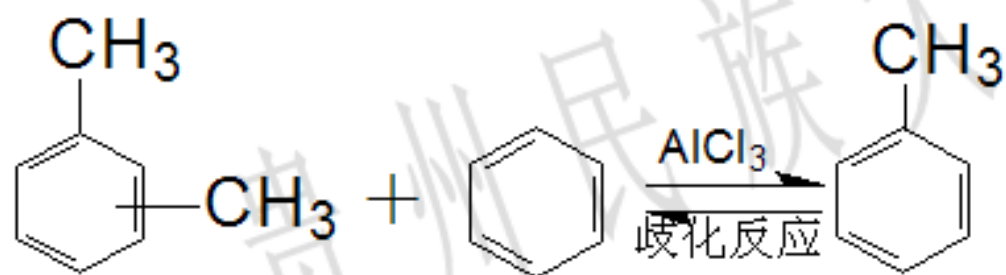
若烷基相同时，活泼顺序： $\text{FR} > \text{ClR} > \text{BrR} > \text{IR}$ 。



D、容易生成多烷基化和多芳基化产物。多卤代烷与苯可制备多苯基烷烃，但 CCl_4 和苯反应，由于位阻效应，只有三个氯原子被苯基取代。

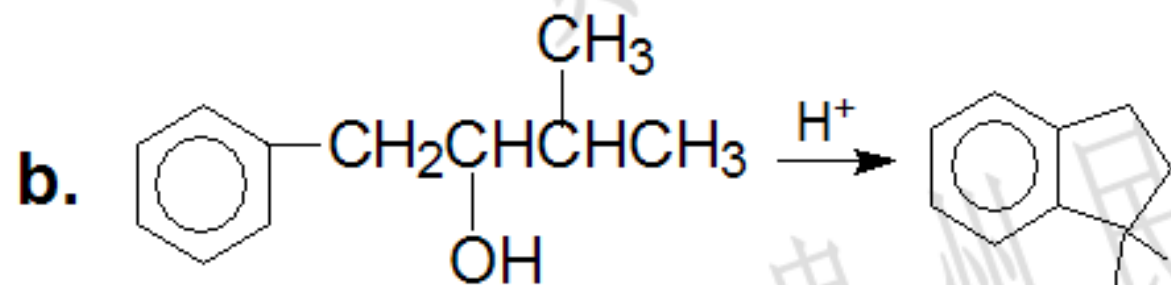
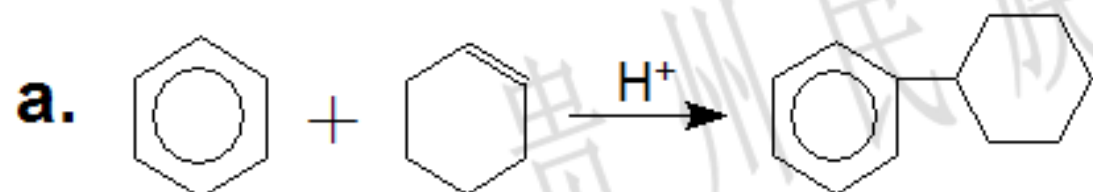


E、是可逆反应：用傅氏反应不但可以引入烷基，也可使芳环上的烷基失去；

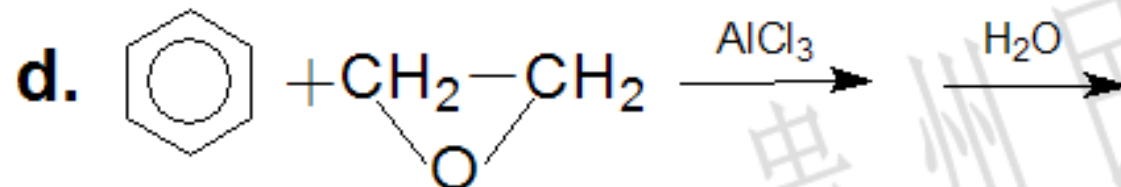
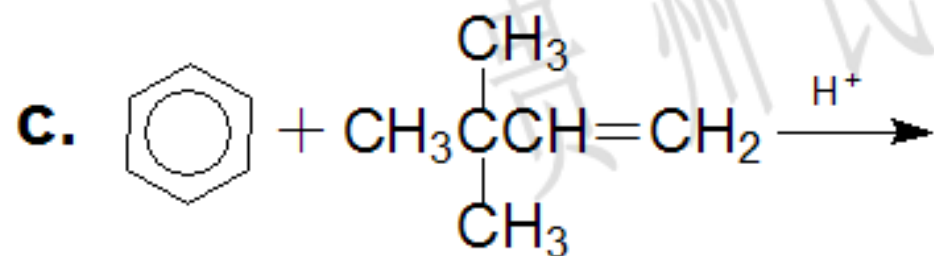
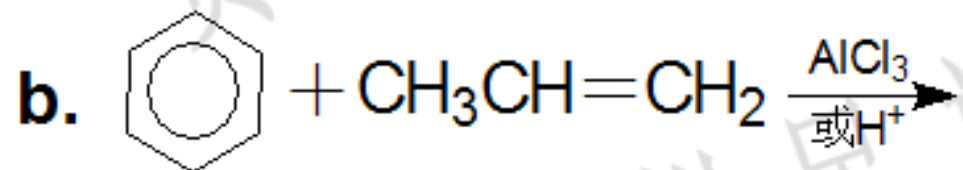
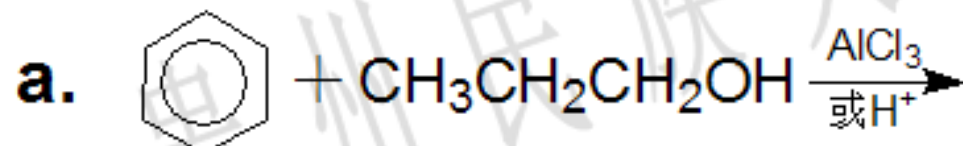


例1、室温下，四甲苯的两个异构体是液体，第三个异构体是固体，写出第三个异构体的结构式。

例2、写出下列反应历程：

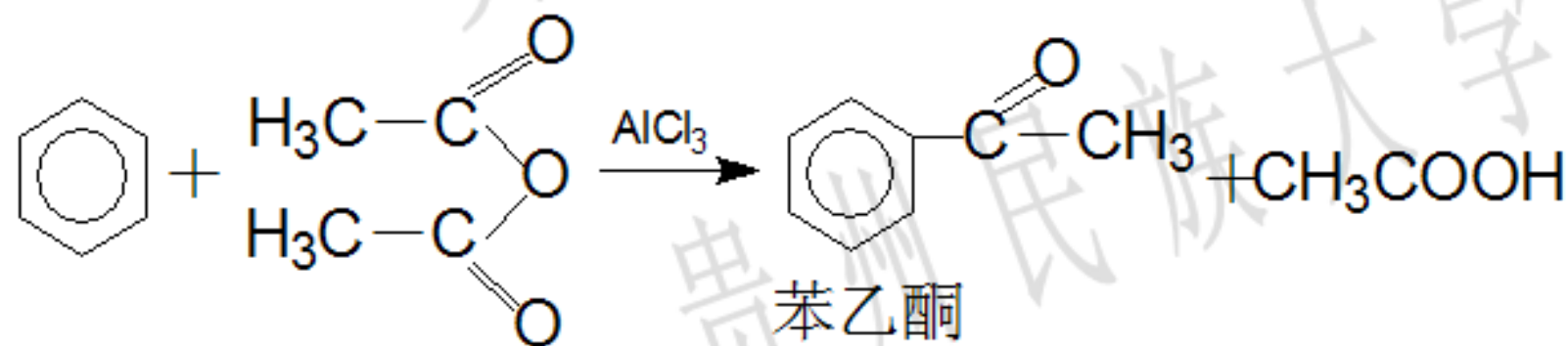


例3、完成下列反应：



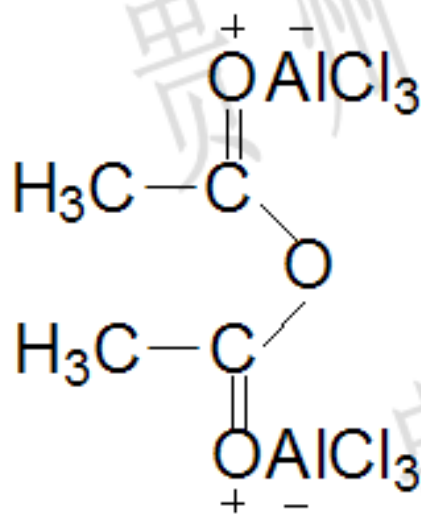
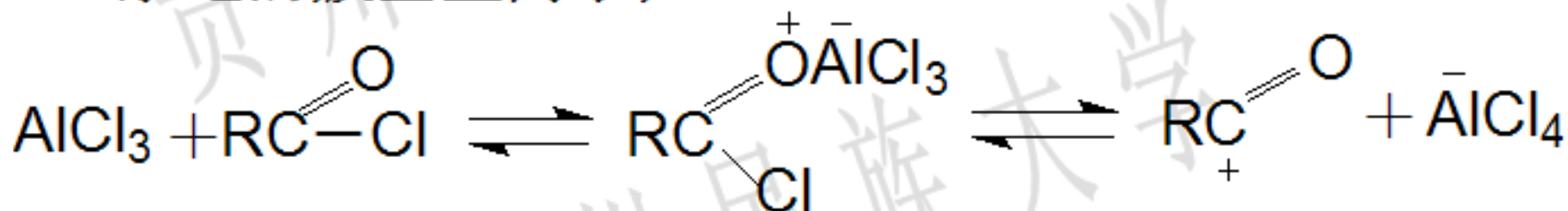
B. 傅克酰基化反应:

苯与酰卤或酸酐在无水 AlCl_3 等Lewis酸的作用下反应生成芳酮。是制备芳酮的重要方法。



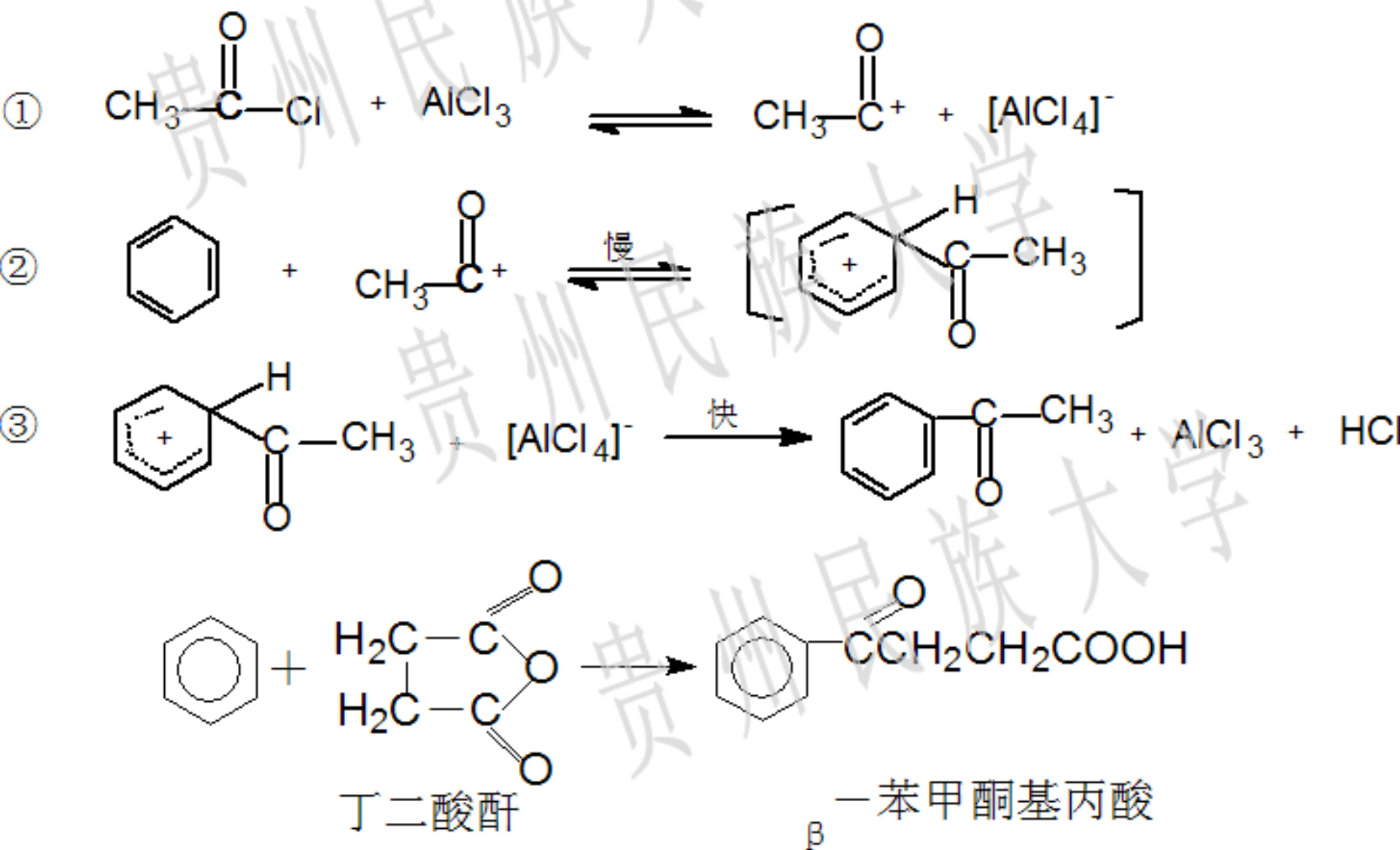
反应历程:

①反应先是 AlCl_3 与酰氯的羰基结合, 促进酰氯离解, 产生亲电的羰基正离子;



傅氏酰基化反应常用的酰基化试剂为酰氯或酸酐。

② 羰基正离子与苯发生亲电取代

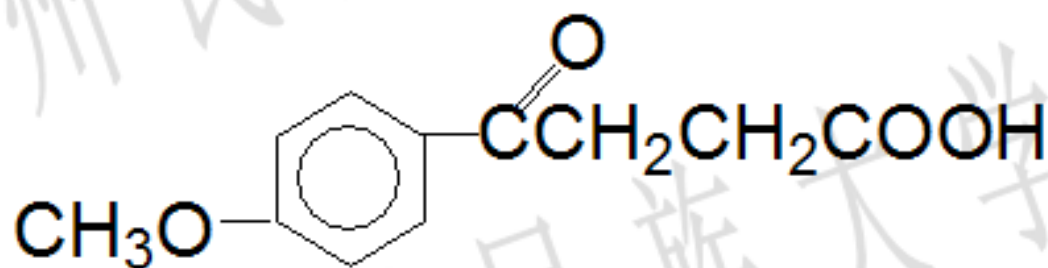


傅克酰基化反应的特点：

- A. 羰基正离子是亲电试剂由于共振比较稳定，不重排，得到羰基化产物，酰基化反应后再还原可得直链取代的烷基苯；
- B. 苯环上含有比卤素更强的吸电子基团时，不发生该反应，并且酰基化反应生成的芳酮由于羰基是吸电子基团，使苯环活性降低，不致发生进一步取代；

- C. 凡含有 $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ 或 $-\text{OH}$ 基团的芳香环不起酰基反应, 部分原因是强碱性的氮或氧与Lewis酸络合, 影响反应的进行;
- D. 反应不可逆, 不发生歧化。
- E. 酰化试剂的活性为: $\text{RCOX} > (\text{RCO})_2\text{O} > \text{RCOOH}$, 酸酐与苯反应可制备双官能团的化合物。

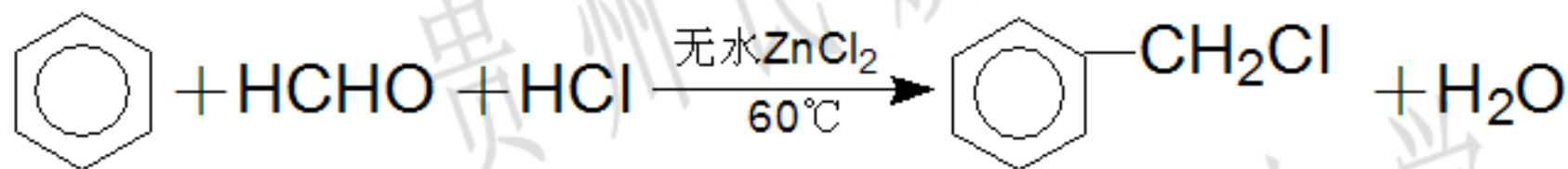
例1、选取合适的原料制备



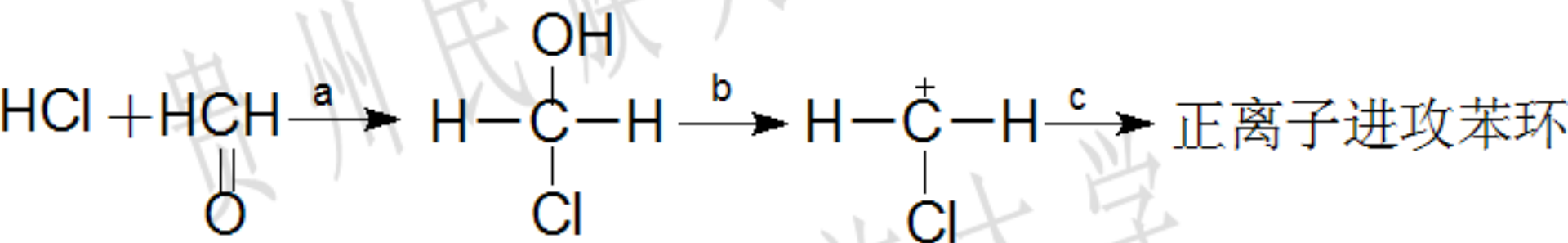
例2、试利用傅-克烷基化反应的可逆性，从甲苯制取
2, 3-三甲苯。

⑤氯甲基化反应

在无水 ZnCl_2 存在下，芳烃与甲醛和 HCl 作用，环上H被氯甲基取代。



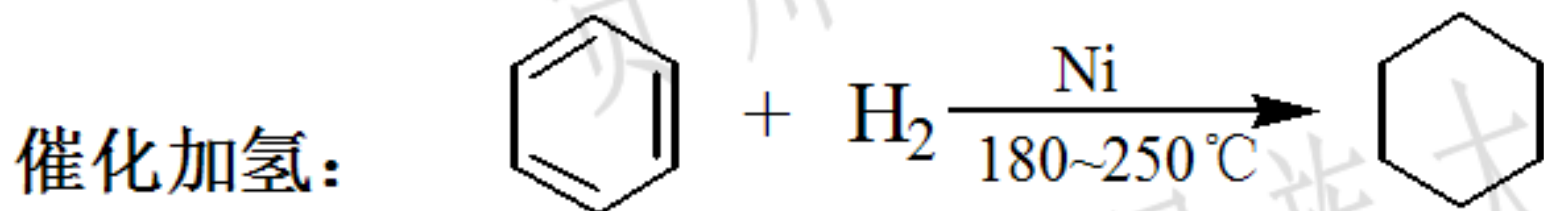
反应机理可能为：



氯甲基化反应对于苯，烷基苯，稠环芳烃等都很成功，但环上有强吸电子基团时，很难发生反应。 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 很容易转变为 $-\text{CH}_3$ 、 CHOH 、 CH_2CN 、 CHO 等，因此应用很广

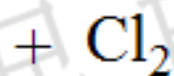
化学性质 II —— 还原、氧化、加成和侧链上的反应

1、苯的加成反应：苯环易起取代反应而难起加成反应，但在催化剂、高温、高压和其它影响下，也能与 H_2 、 Cl_2 等发生加成反应。

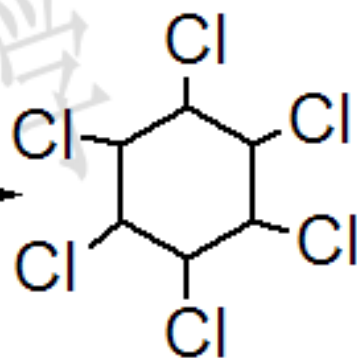


这是工业生成环己烷的方法，产品纯度高。

加氯:

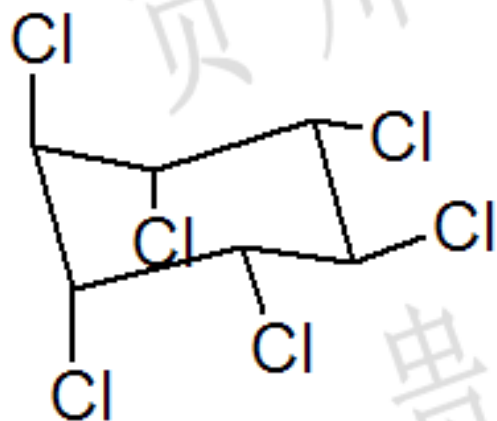


光



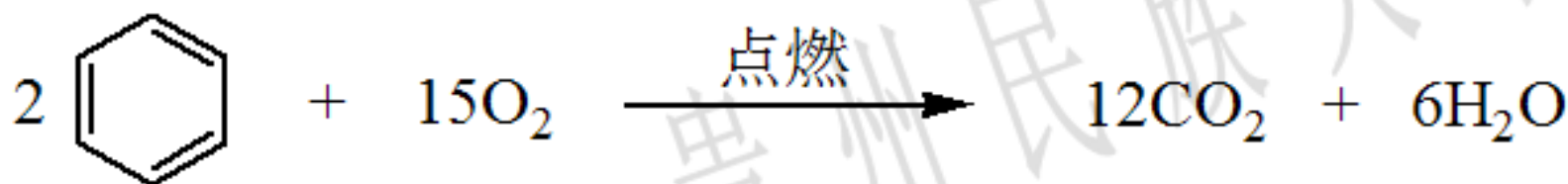
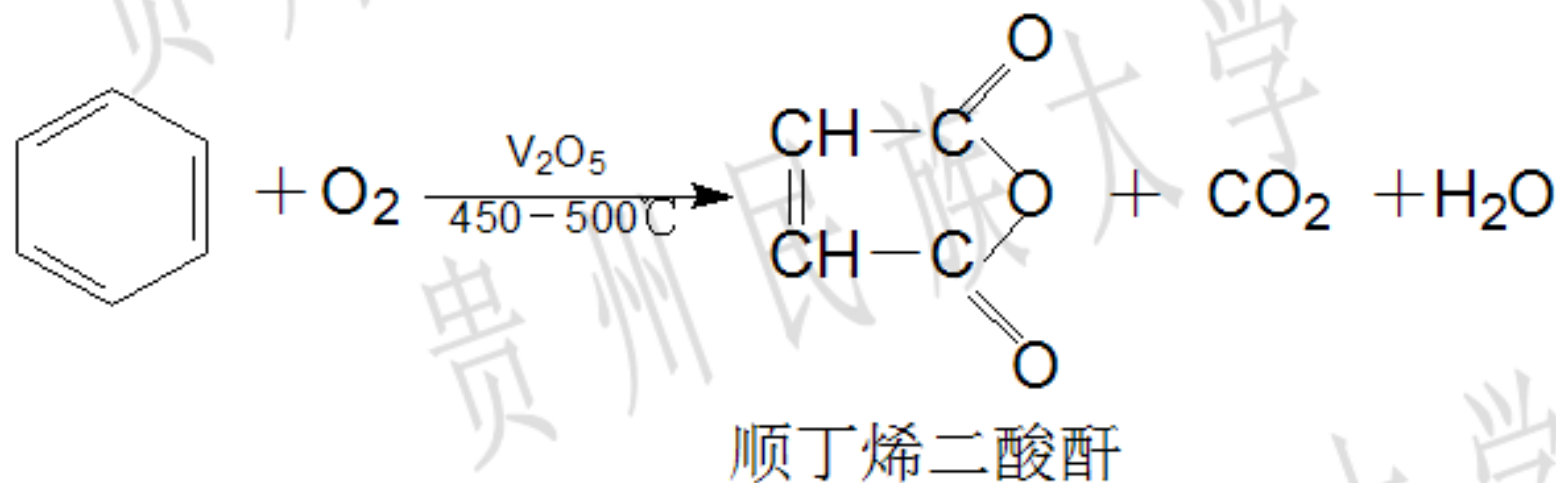
六氯环己烷

C₆H₆Cl₆六六六是杀虫剂。但六六六有九种异构体，只有
γ-异构体具有显著的杀虫活性。我国于1983年已停止
使用

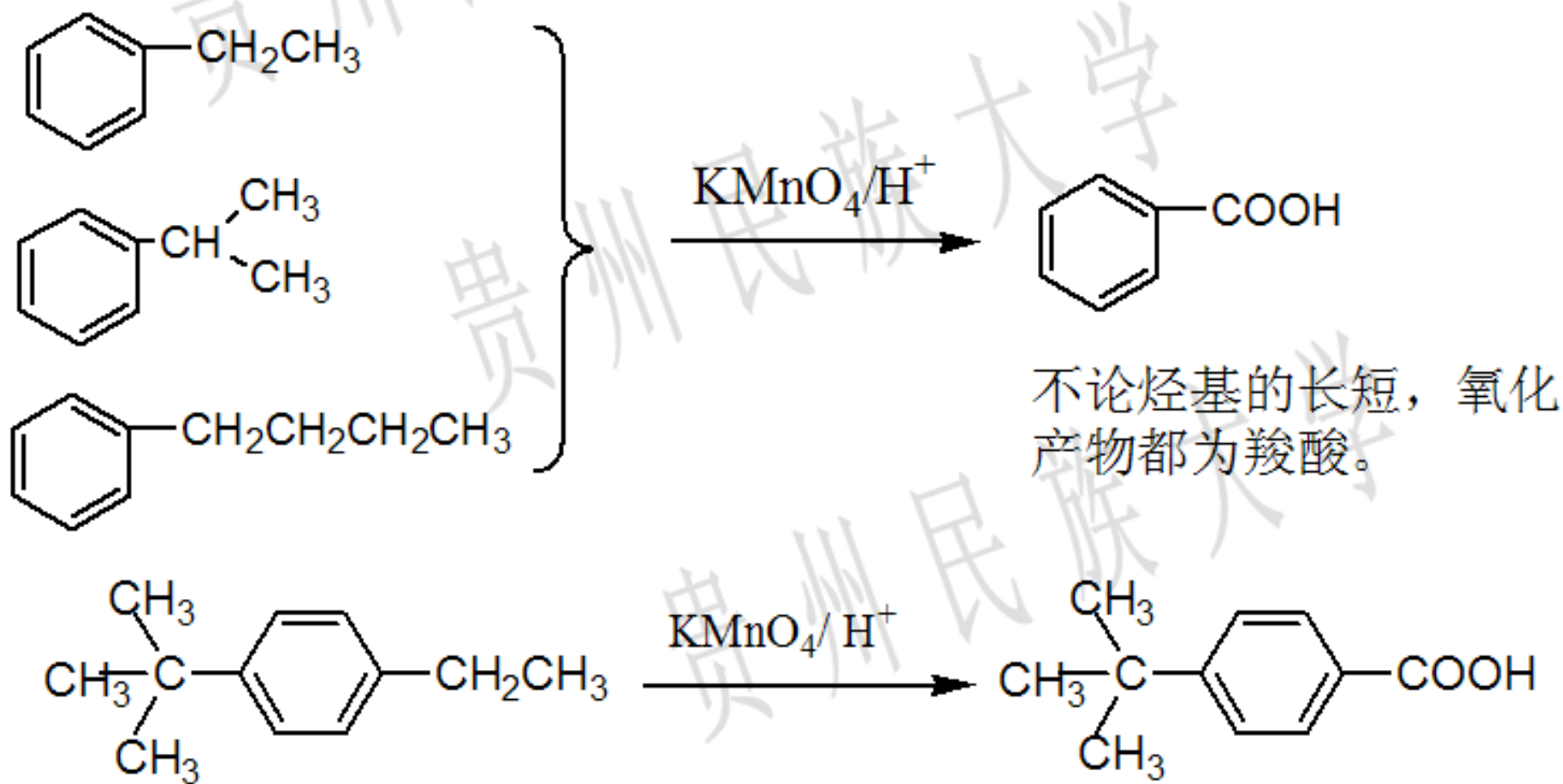


γ-体

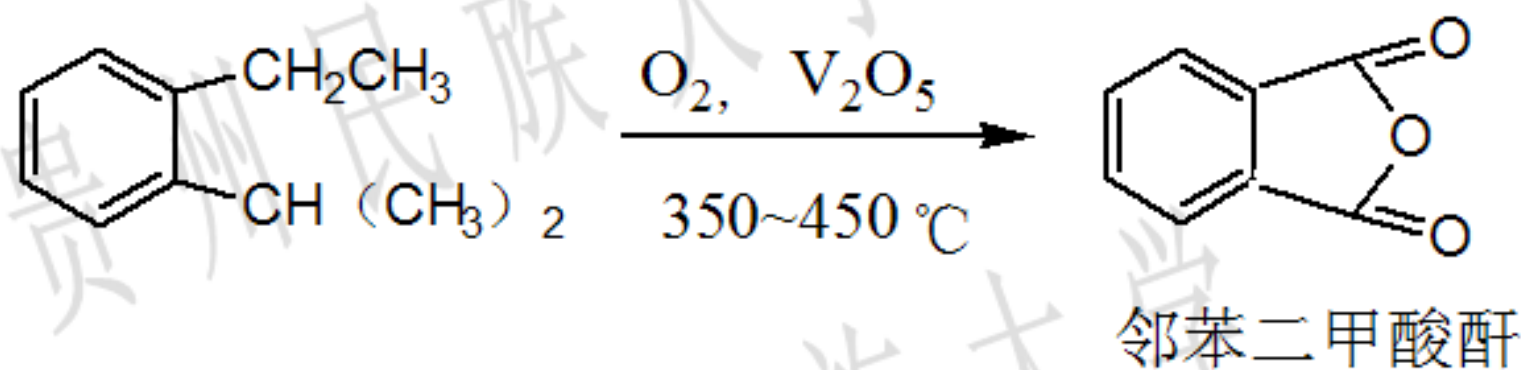
2、苯的氧化反应：苯环一般不易氧化，在特定激烈的条件下，苯环可被氧化破坏。例如：



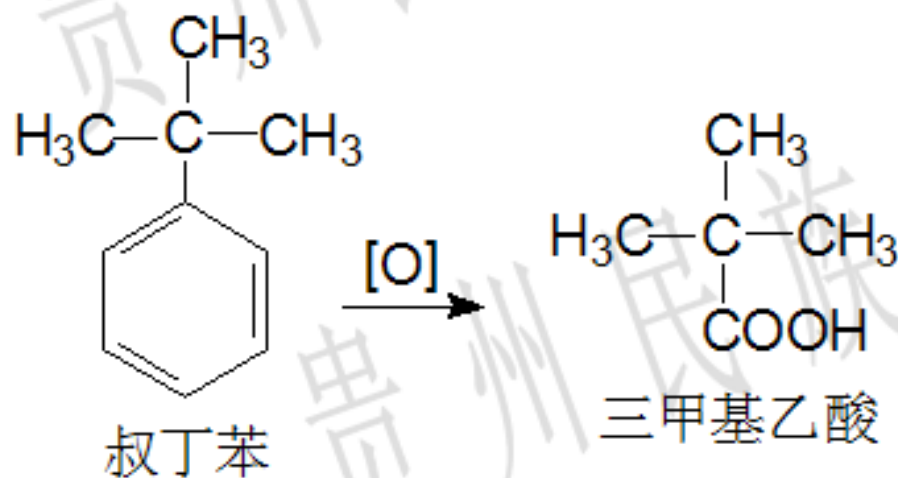
烷基苯（有 α -H时）侧链易被氧化成羧酸。当与苯环相连的侧链无 α -H时，该侧链不能被氧化。（侧链由于苯环的影响， α -H活性增加，因此氧化首先发生在 α 位上）



若两个烃基处在邻位，氧化的最后产物是酸酐。例如：



叔丁基苯没有 α -H，抗氧化，但氧化条件强烈时，苯环被氧化。

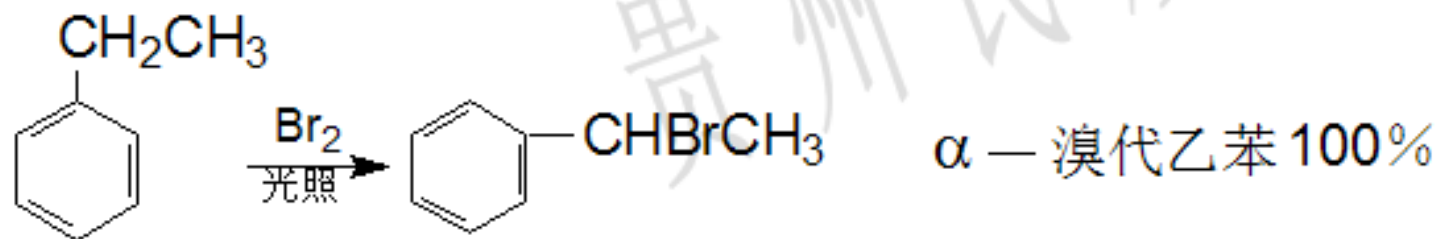
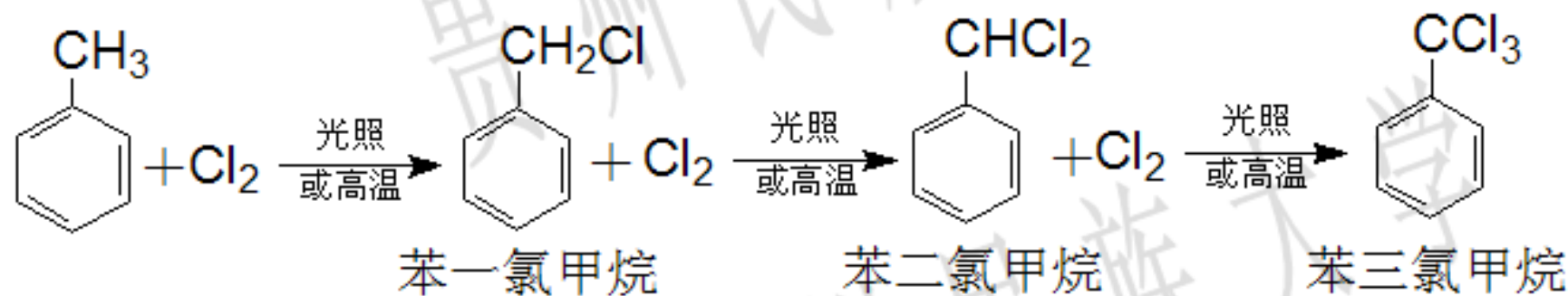


侧链氧化反应可鉴别烷基苯和苯

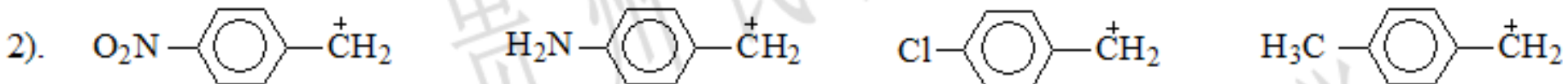
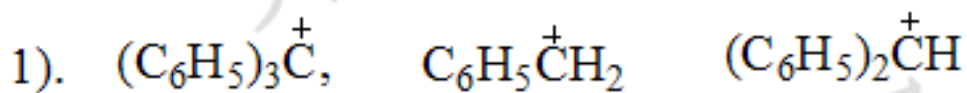
3、侧链的卤代反应：

烷基苯在光照或高温下，卤代发生在侧链烷基的 α -C 上，该反应也属于自由基取代历程。

反应中生成苄基自由基很稳定。（其稳定性与烯丙基自由基类似）

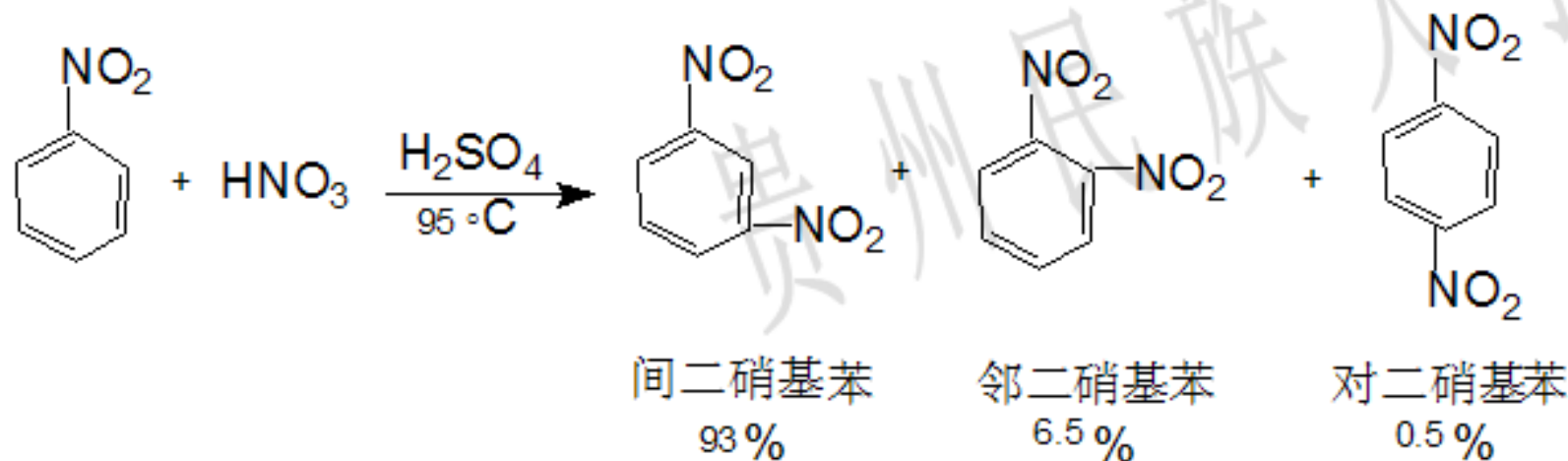
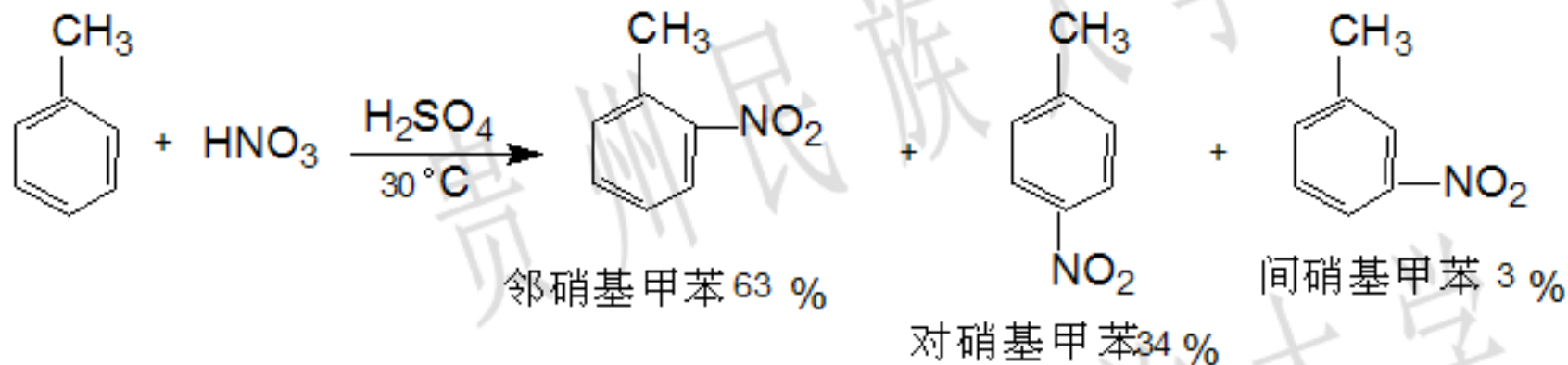


例1、将下列各组中的中间体按稳定性从强到弱的次序排列：



§ 5.3 苯环的亲电取代定位规则

原有取代基不同，发生亲电取代反应的难易就不同，第二个取代基进入苯环的相对位置也不同。例如：



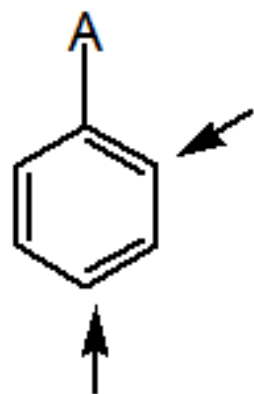
苯环上原有取代基对后续取代基进入苯环的位置和难易程度的影响称为基团的定位效应。即，环上第二个取代基进入的位置与新亲电试剂的类型无关，仅与环上原有的取代基的性质有关，受环上原有取代基的控制。

在苯的二元取代物上再引入第三个取代基时，进入位置依原有两个定位基的性质而定。

根据原有取代基对苯环亲电取代反应的影响,即新引入取代基导入的位置和反应的难易分为三类。

第一类、致活邻、对位定位基

使新引入的取代基主要进入原基团邻位和对位(邻对位产物之和大于60%),且活化苯环,使取代反应比苯易进行。

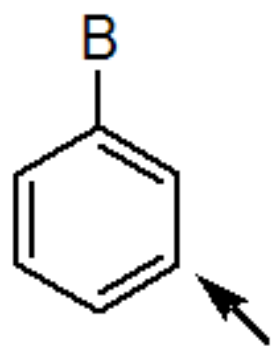


A 的定位能力次序大致为(从强到弱)

$-\text{O}^{\ominus}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NHCOR}$,
 $-\text{OCOR}$, $-\text{R}$, $-\text{CH}_3$

第二类、致钝间位定位基

使新引入的取代基主要进入原基团间位（间位产物大于50%），且钝化苯环，使取代反应比苯难进行。



B 的定位能力次序大致为（从强到弱）

$-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$,
 $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$ 。

第三类、致钝邻、对位定位基

使新引入的取代基主要进入原基团邻位和对位，但使苯环略微钝化，取代反应比苯难进行。

此类主要是指卤素及 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 等

定位效应和活化作用的解释：

定位效应和活化作用二者都是反应的相对速度问题，因此芳香族亲电取代反应的速率取决于亲电试剂对环进攻形成正碳离子这一步。

苯环上取代基的定位效应，可用电子效应解释、生成的 σ -络合物的稳定性解释、空间效应的影响来解释。

(一) 用电子效应解释：

苯环是一个对称分子，环上的电子云密度是完全平均分布的，但苯环上有一个取代基后，由于取代基的影响，环上的电子云分布就发生了变化，出现电子云密度较大与较小的交替现象，于是，进行亲电取代反应的难易程度就不同，进入的位置也不同。

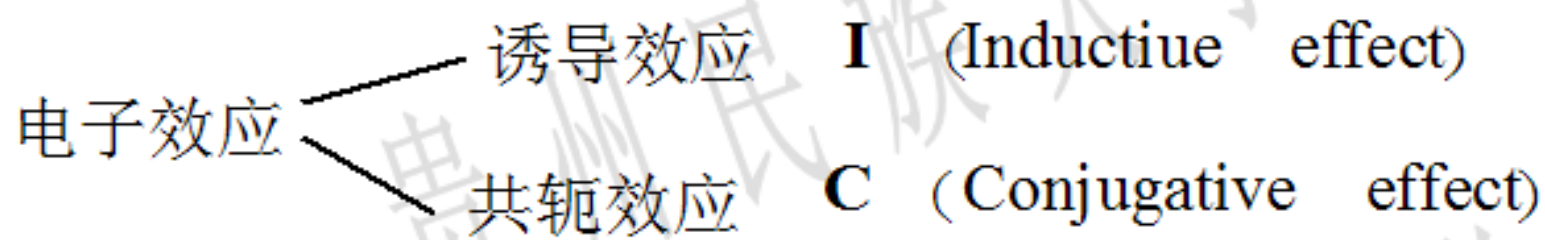
(二) 用生成的 σ -络合物的稳定性解释:

作为反应中间体的 σ -络合物越稳定, 越利于反应向生成稳定中间体的方向进行。

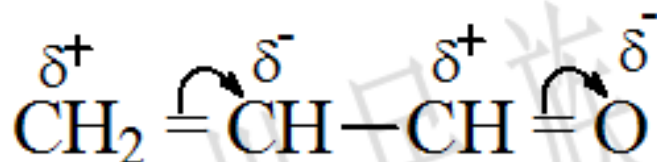
(三) 用空间效应解释: 空间效应指分子的空间结构对性质的影响

在环上有第一类取代时, 新引入基团进入邻位、对位的比例将随新、旧取代基空间效应的大小不同而变化, 邻位异构体的比例将随取代基体积的增大而减少。

电子效应：原子间的相互影响，即分子中电子云密度的分布对物质性质所产生的影响。分为：诱导效应（I）和共轭效应（C）。

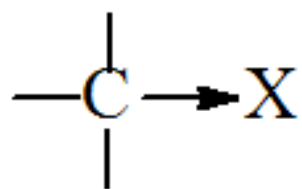


①共轭体系上的取代基若能增加（或降低）共轭体系的电子密度，则这些基团有推（或吸）电子的共轭效应（—C）。

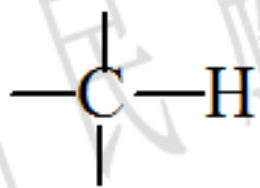


共轭效应的特点：在共轭链上传递产生正负交替现象；共轭效应的传递不因共轭链的增长而减弱。

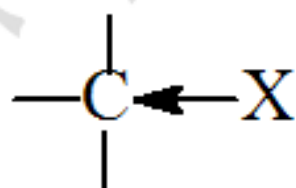
②诱导效应：一般以氢为比较标准，如果电子偏向取代基，即取代基是吸电子的，具有吸电子的诱导效应，用 $-I$ 表示。



$-I$ 效应



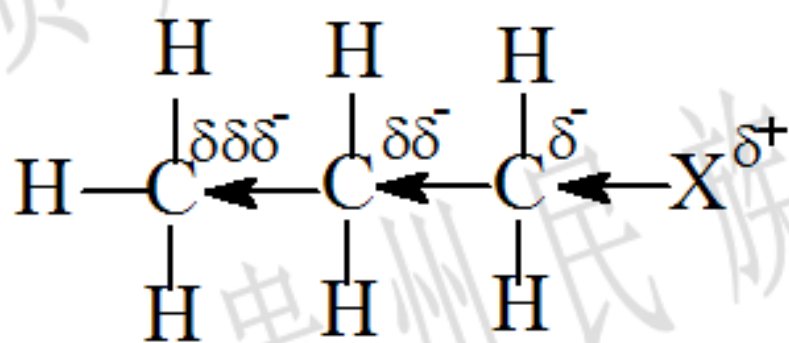
比较标准



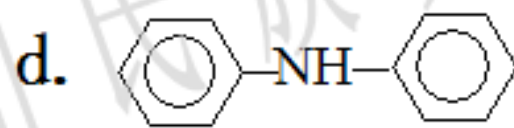
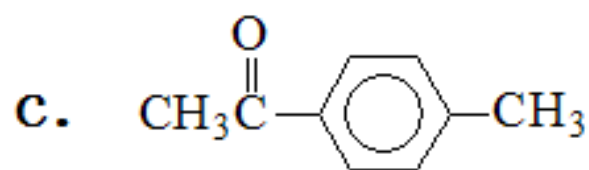
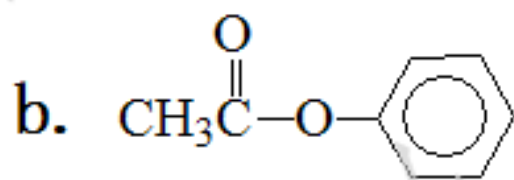
$+I$ 效应

诱导效应的特点：沿 σ 键传递，并迅速减小，传递到4个碳以后，几乎无影响；诱导效应具有加和性。

诱导效应只是共价键中的电子云密度由于电负性的差异而引起的定向偏移，并不改变各原子的电子层，故只产生局部的正负电荷。

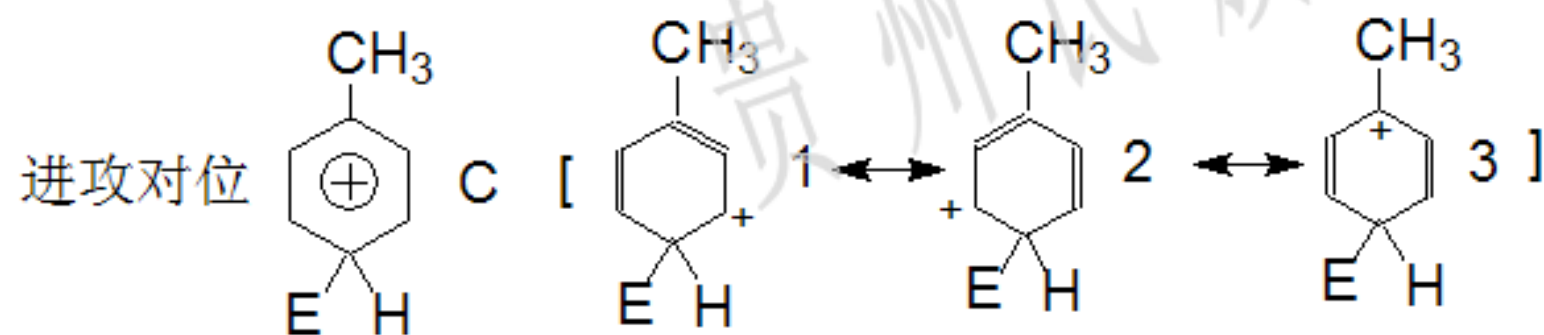
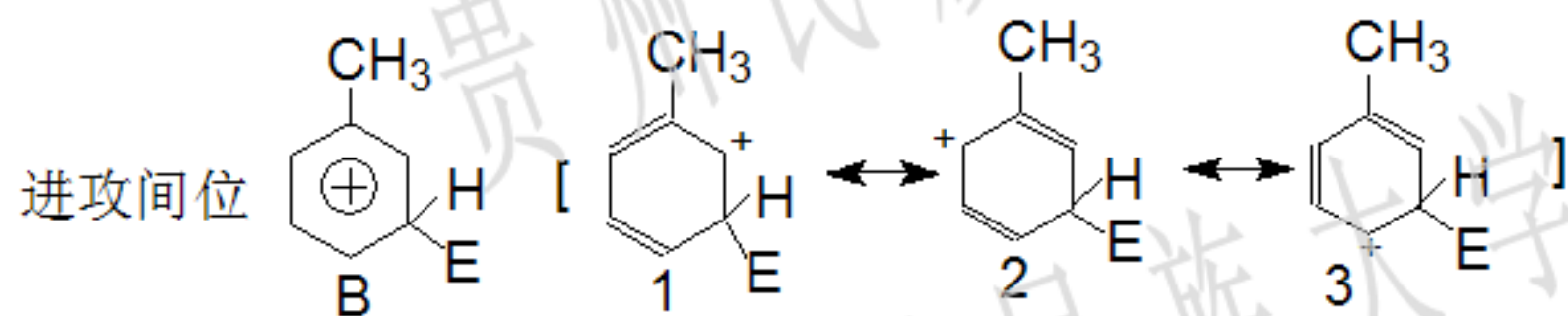
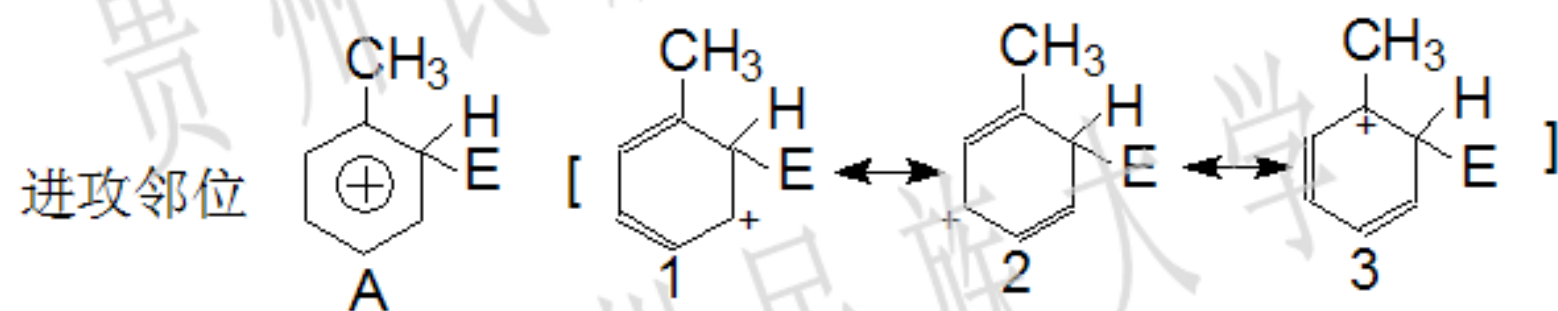


例1、分析下列四个化合物中，取代基对苯环各有什么电子效应



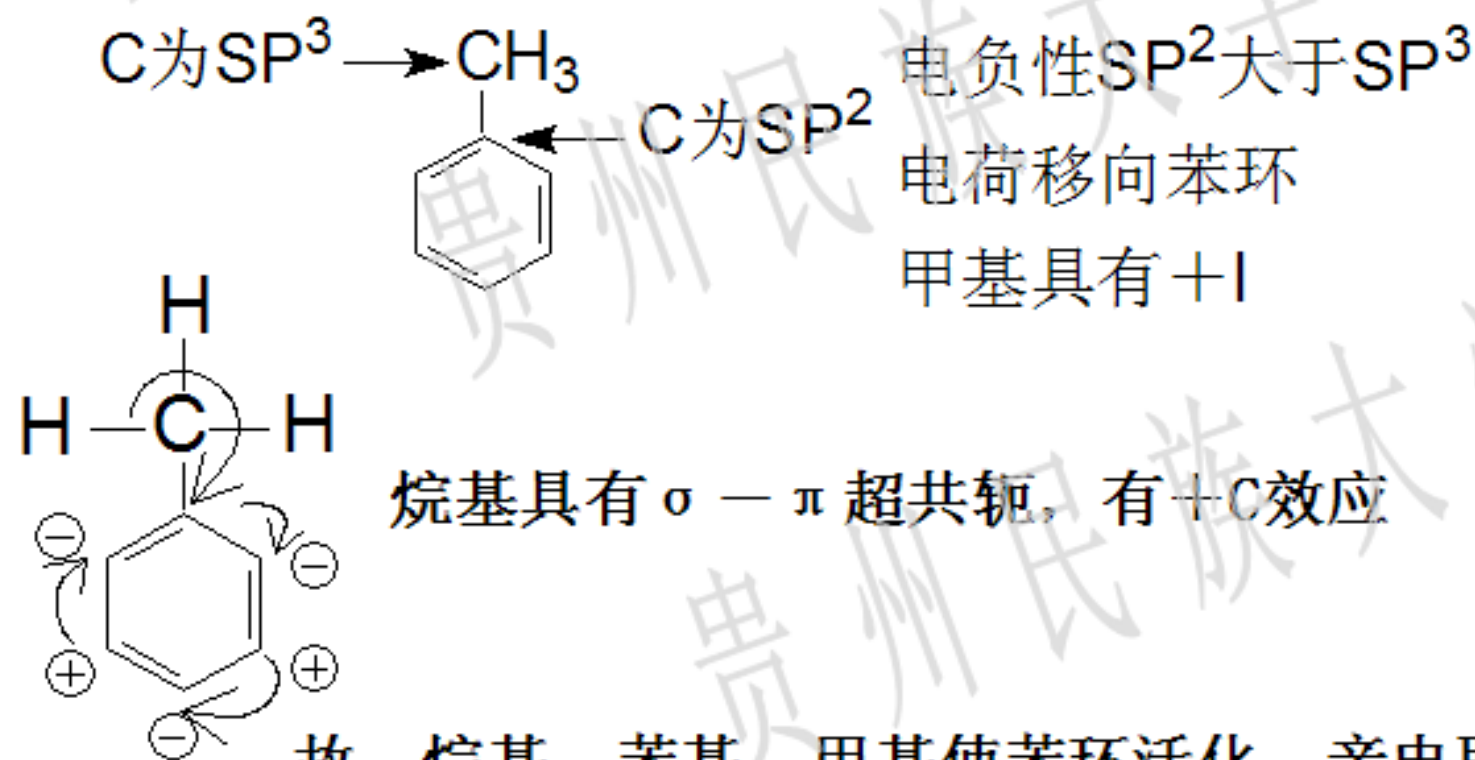
a. 烷基、甲基、苯基的致活邻、对位定位效应

从共振论看，亲电试剂进攻甲基邻、间、对位时，所产生的 σ 络合物都有以下共振式：

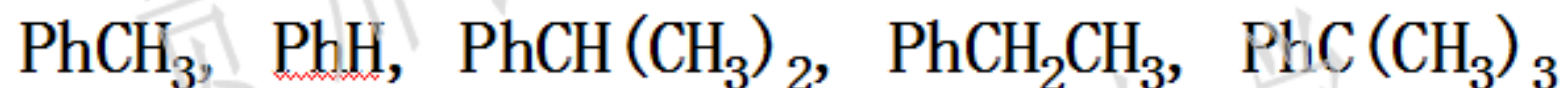


进攻邻、对位时都可产生叔碳正离子，并且带正电的碳直接与供电子的甲基相连，因此正电荷得到很好的分散，其共振杂化体更为稳定。

从电子效应解释：由于下述两个原因，烷基使苯环上的电子云密度增加，其中邻、对位带有较多的 δ^- 电荷，利于亲核试剂的进攻，因此烷基、苯基使苯环活化。



例1、排列下列化合物的亲电取代反应活性的顺序，并解释。

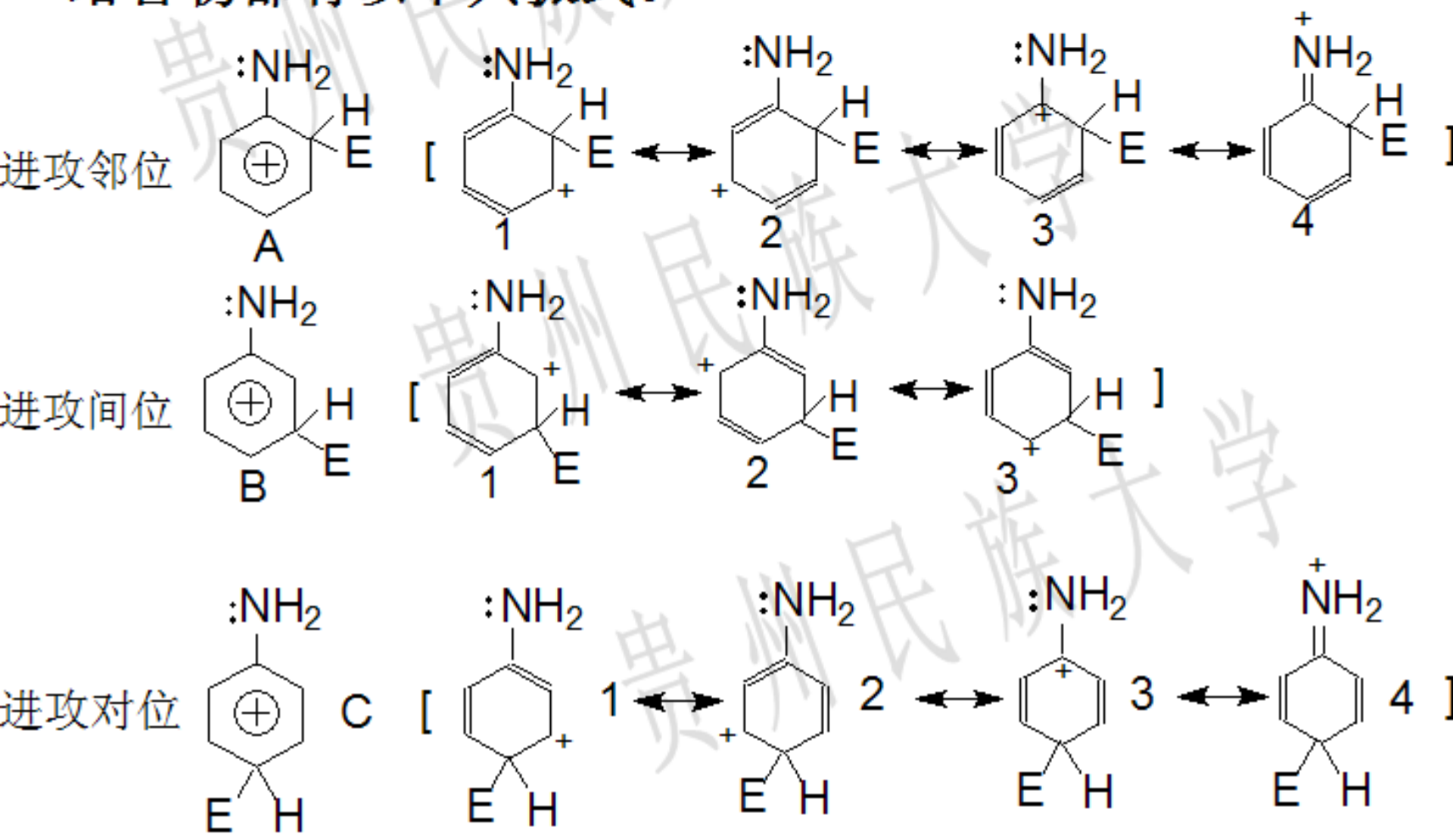


例2、比较下列各组化合物进行硝化反应时的难易。

苯、1, 2, 3-三甲苯、甲苯、间二甲苯

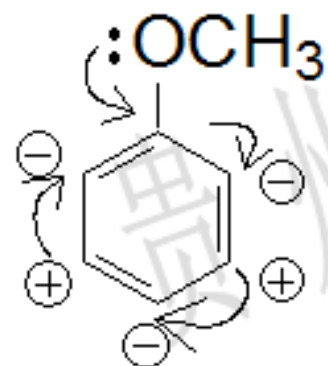
b. 氨基、羟基、烷氧基等致活的邻、对位定位效应

从共振论看，亲电试剂进攻邻、间、对位时，所产生的 σ 络合物都有以下共振式：



亲电试剂进攻邻、对位有四种极限构造式，且 A_4 ， C_4 上的N，C都有稳定的八隅体结构，对杂化体的贡献大，更稳定。而进攻间位只有3种极限构造式。

从电子效应解释：



电负性 $O > C$ ，具有 $-I$ 效应；

氧上的电子对与苯环形成 $P-\pi$ 共轭，具有 $+C$ 效应

由于共轭效应大于诱导效应，总结果是苯环上的电子云密度增加。

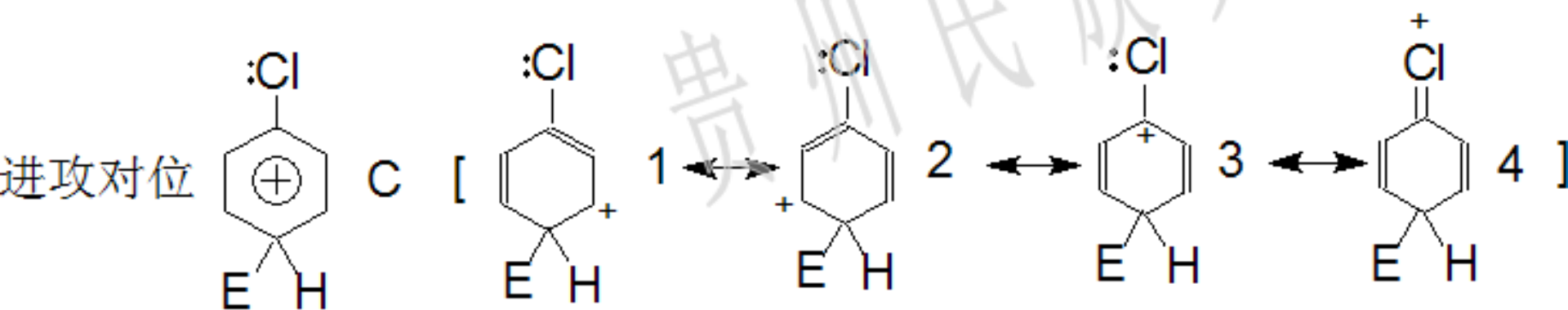
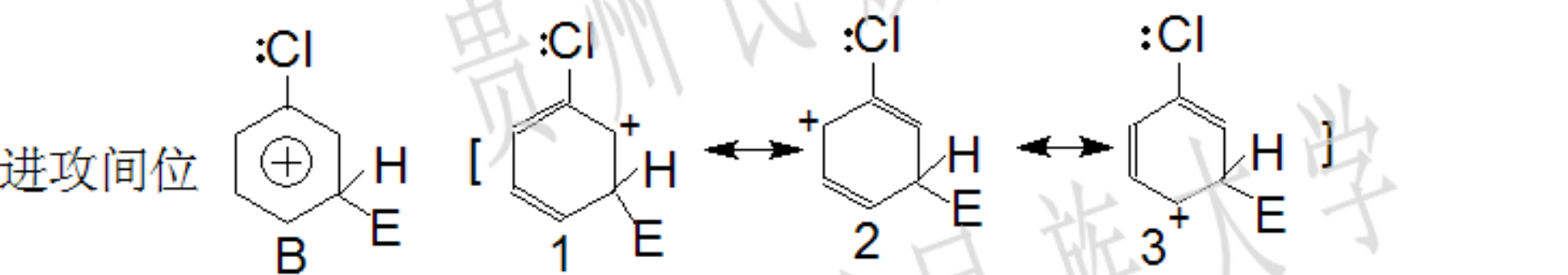
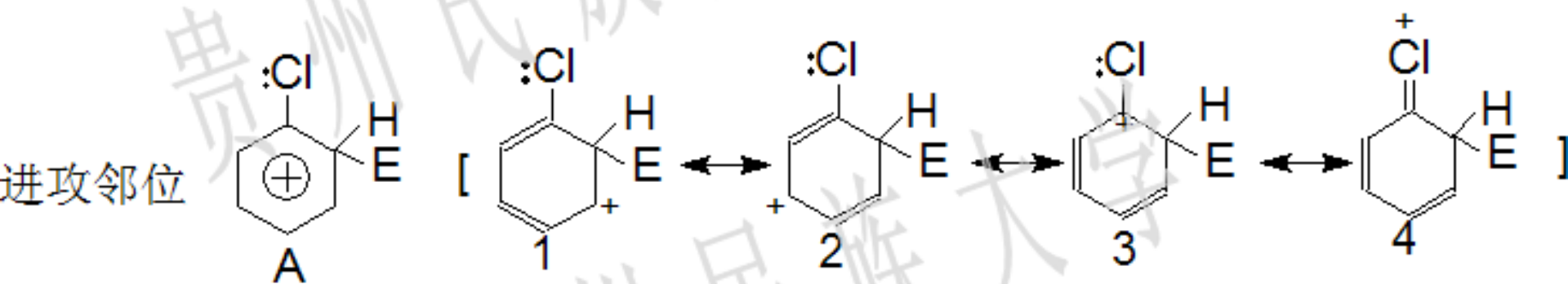
具有孤电子对直接与苯环连结的取代基（ $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-OR$ 等）亲电取代反应比苯容易进行，反应产物主要是邻、对位异构体。

例1、 $-\text{OCH}_3$ 对苯环的邻、对位是强活化的，而对间位是弱钝化的， $-\text{CH}_3$ 则活化所有的位置，且主要的是邻、对位，试说明理由。

例2、写出苯甲醚硝化时，可能产生的各异构体中间体正离子的极限式，并解释甲氧基为什么是邻、对位定位基。

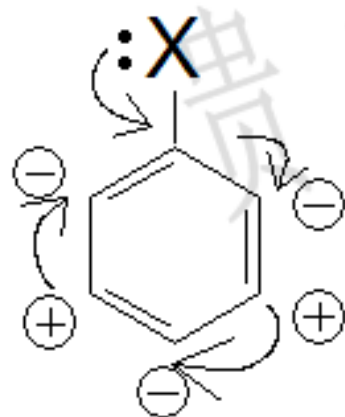
c. 卤素等致钝的邻、对位定位效应

从共振论看，亲电试剂进攻邻、间、对位时，所产生的 σ 络合物都有以下共振式：



与具有孤电子对的致活邻、对位定位基相似，当亲电试剂进攻卤苯的邻、对位时，有四种极限构造式，且 A_4 ， C_4 上的X，C都有稳定的八隅体结构，对杂化体的贡献大，更稳定。进攻间位只有3种极限构造式。

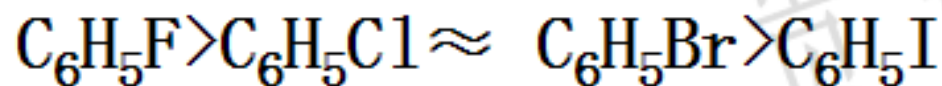
从电子效应解释:



电负性 $X > C$, 具有强 $-I$ 效应

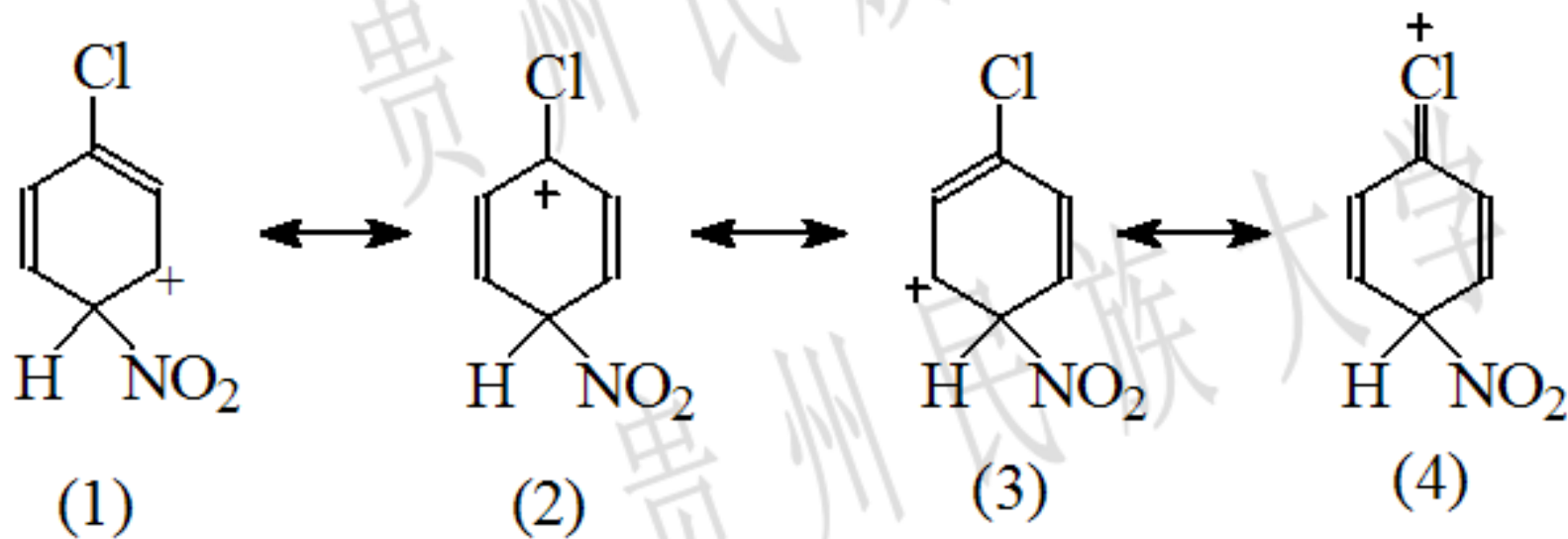
X上的电子对与苯环形成 $P-\pi$ 共轭, 具有 $+C$ 效应。但除F与C原子的P轨道大小相近, 能较好重叠外。Cl、Br和I与C重叠程度小, 因此, 卤原子的诱导效应大于共轭效应。故使苯环电子云密度降低, 是致钝基团。

卤原子是致钝的邻、对位定位基。卤苯进行亲电取代反应的速度是诱导效应与共轭效应综合的结果。其顺序约为:



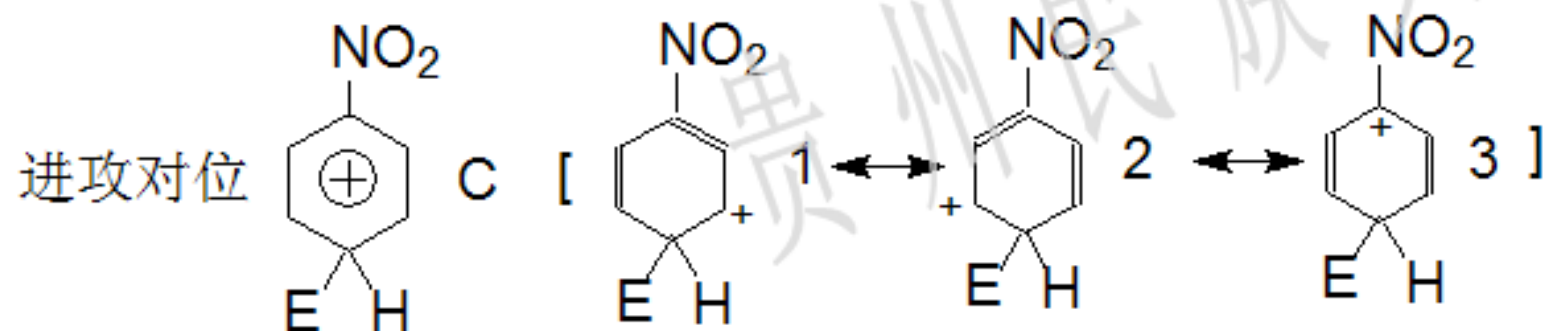
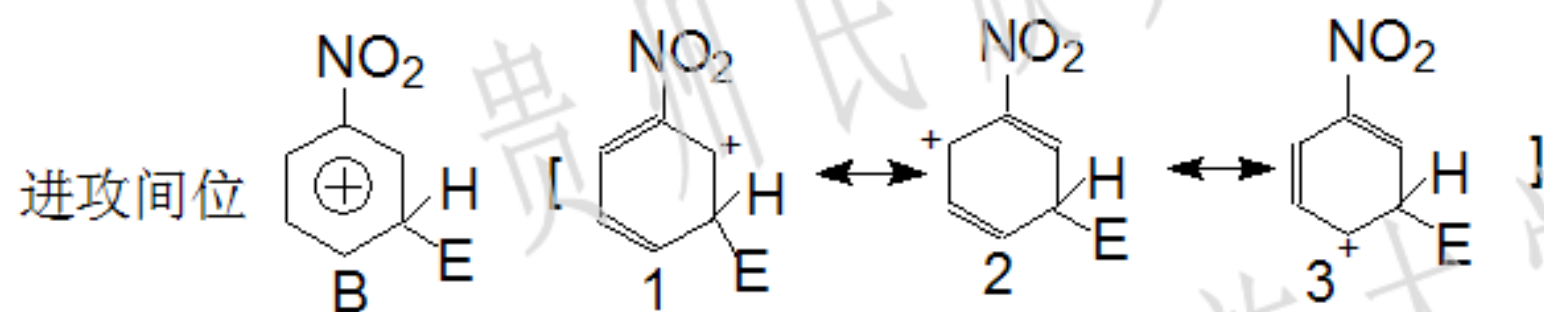
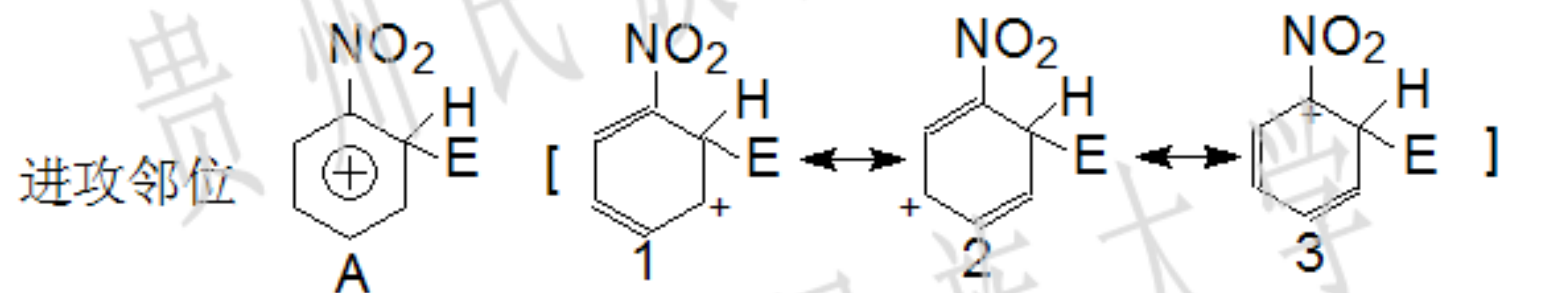
例1、 $-\text{NH}_2$ 等与 $-\text{X}$ 相比都具有 $-I$ 效应和 $+C$ 效应，为什么前者为致活基团，后者为致钝基团？

例2、下列几个极限式哪个最稳定？哪个极限式最不稳定？为什么？



d. 硝基等致钝的间位定位基

从共振论看，亲电试剂进攻邻、间、对位时，所产生的 σ 络合物都有以下共振式：

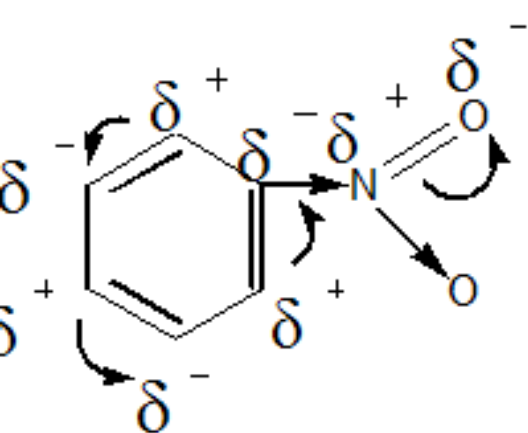


上述极限构造式中， A_3 、 C_3 带有正电荷的碳原子直接与强吸电子的 $-NO_2$ 相连，使正电荷更加集中，能量升高，是很不稳定的结构，而间位无此结构，因此亲电试剂进攻间位生成的 σ 络合物比邻、对位的稳定。

电子效应的解释:

这类定位基与苯环直接连接的原子都具有一定的正电荷，吸引苯环上的电子，使苯环上的电子云密度降低，使亲电取代反应较难进行。

因此是致钝的间位定位基



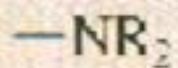
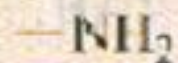
a 由于电负性 $O > N > C$ ，因此硝基为强吸电子基，具有 **-I** 效应，使苯环钝化。

b 硝基的 π 键与苯环上的大 π 键形成 $\pi - \pi$ 共轭，因硝基的强吸电子作用，使 π 电子向硝基转移，形成吸电子的共轭效应 **-C**。

TABLE 15.1 The Effects of Substituents on the Reactivity of a Benzene Ring Toward Electrophilic Substitution

Activating substituents

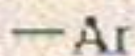
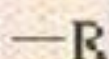
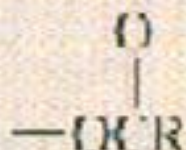
most activating



strongly activating



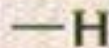
moderately activating



weakly activating



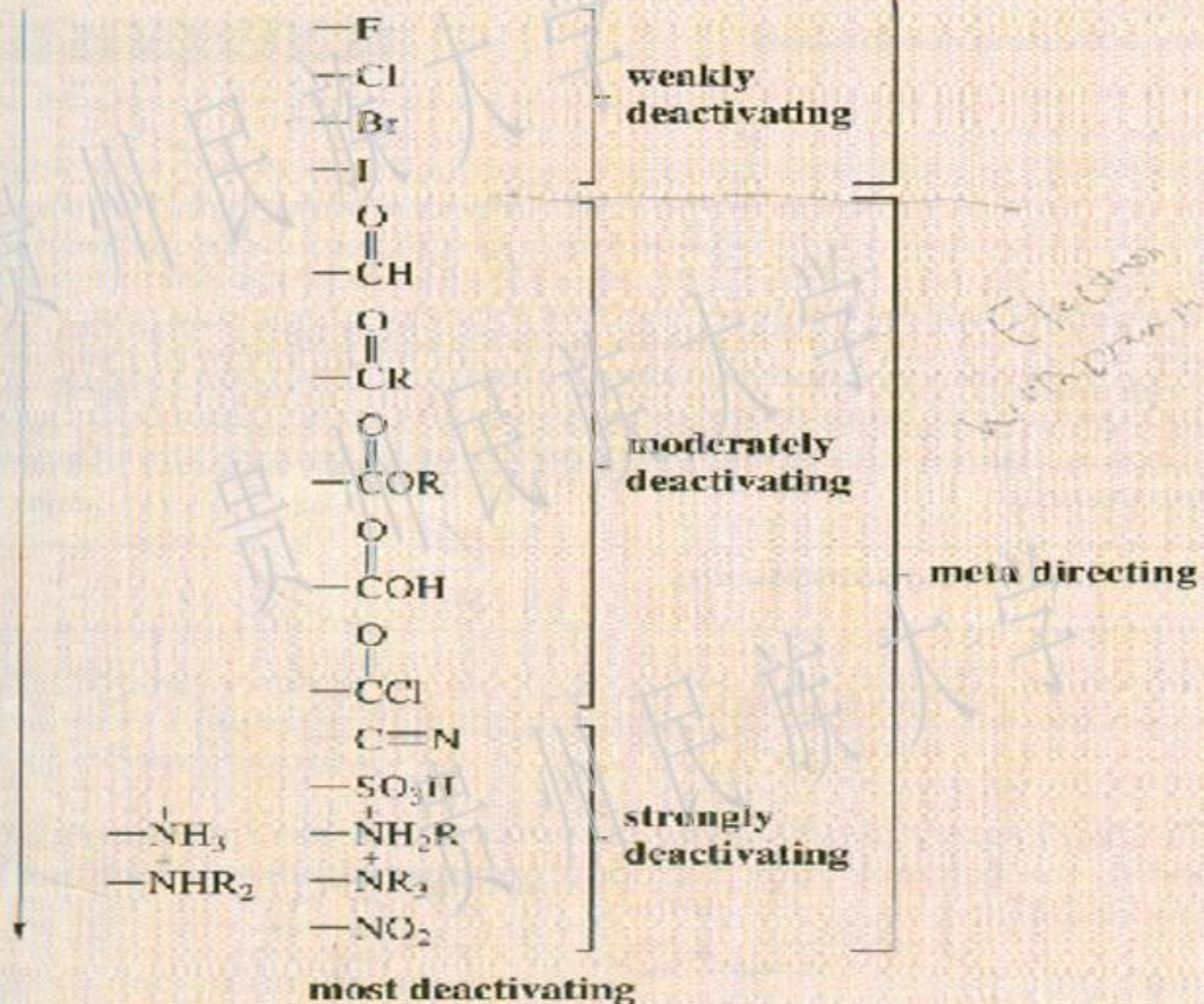
ortho/para directing



Standard of comparison →



Deactivating substituents



二取代苯的定位效应:

苯环上已有两个取代基时, 第三个取代基进入的位置由苯环上原有的两个取代基决定。

①当原有两个取代基对于引入第三个取代基的定位作用一致时, 由两个取代基一起决定;

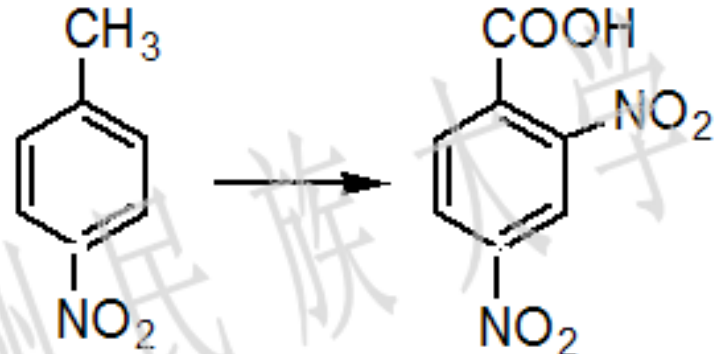
- ②当原有两个取代基定位作用不一致且原有两个取代基属于同一类定位基时，第三个取代基的位置主要由定位效应强的原取代基决定，如原取代基的定位效应相差不大时，则得混和物；
- ③当原有两个取代基属于不同类定位基时，第三个取代基进入位置通常由第一类定位基决定；
- ④由于空间位阻，原为间位的两个取代基之间很难进入第三个取代基。

取代定位效应的应用：

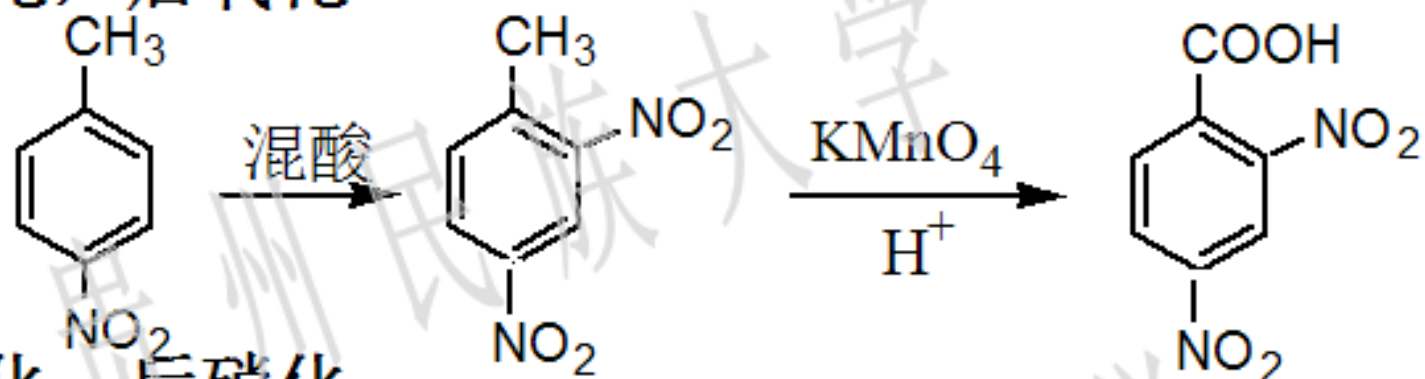
学习定位效应规则，不仅可用来解释某种现象，更重要的是应用来预测反应的主要产物，和选择合理的反应合成路线，指导多官能团化合物的合成。

对于任何一个芳香化合物的合成，两种知识必须掌握。首先了解一个给定取代基引入芳环的各种不同的方法；其次，必须知道环上业已存在的取代基对将要引入的基团的定位作用。

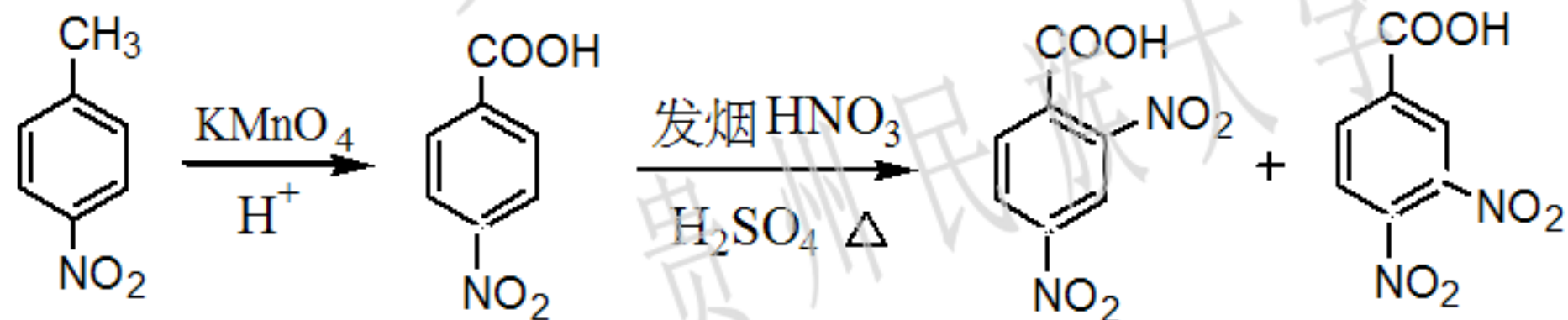
合成反应:



路线一: 先硝化, 后氧化



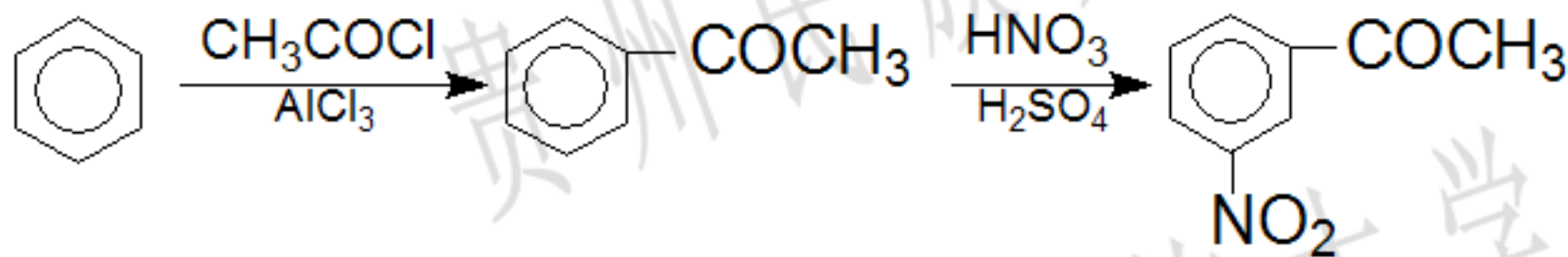
路线二: 先氧化, 后硝化



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

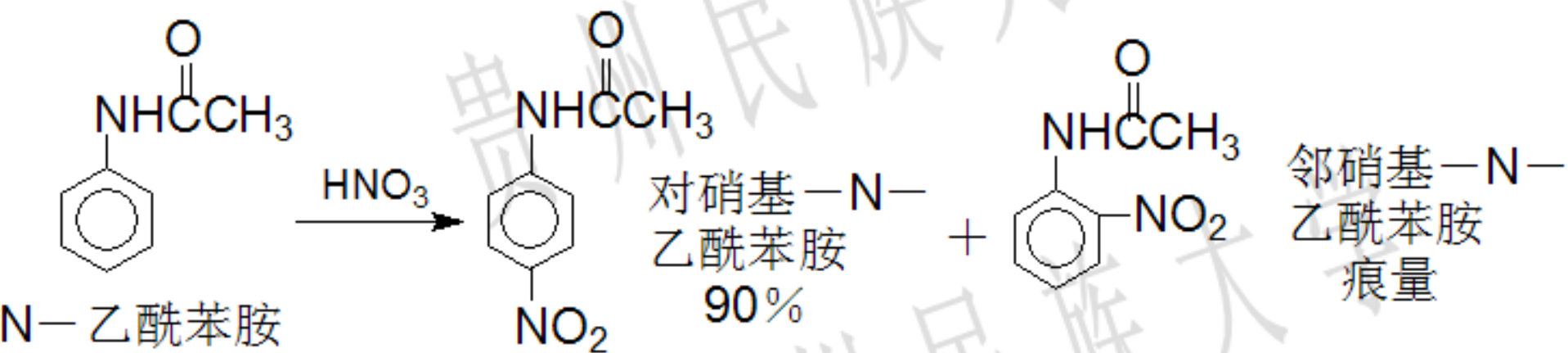
合成反应中应注意：

如傅克反应环上不能带有第二类定位基，因此由苯合成间硝基苯乙酮时，只能先酰化后硝化。

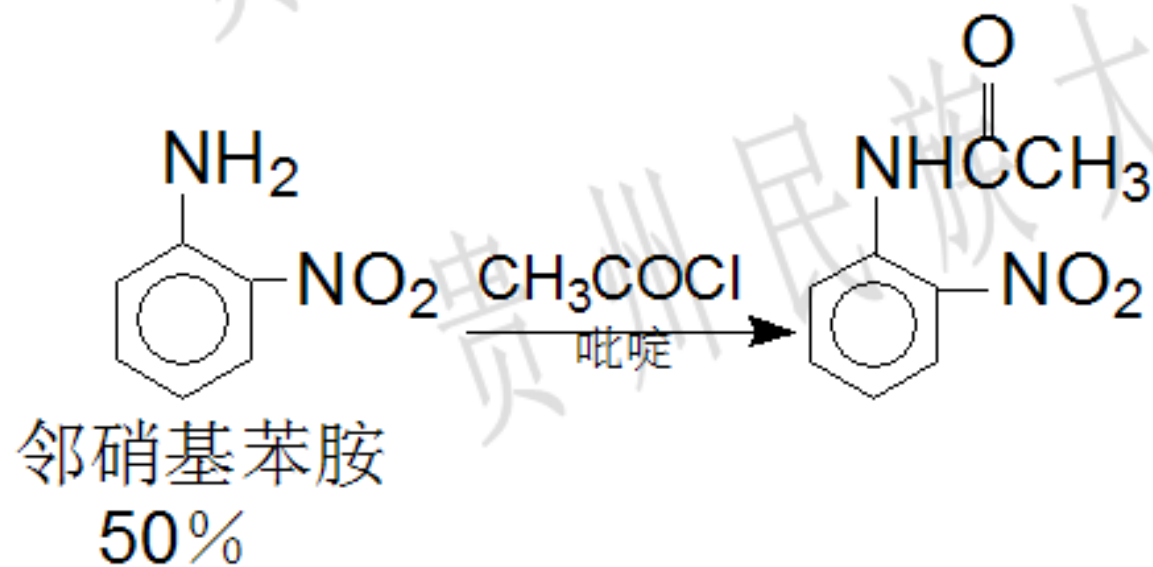
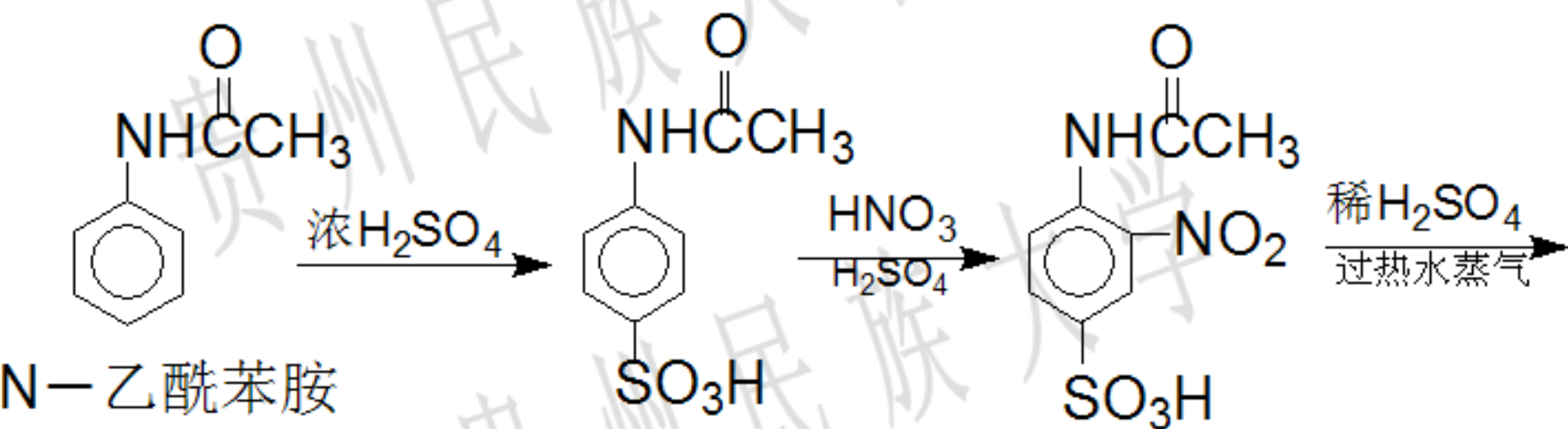


可逆的磺化反应在合成中应用广泛，在制备邻位取代物时，可先磺化，反应完毕后，最后再去掉磺酸基。

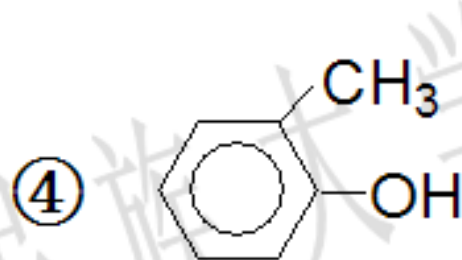
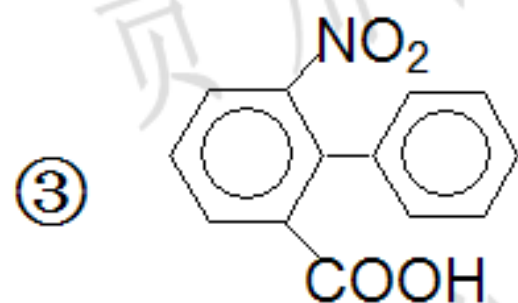
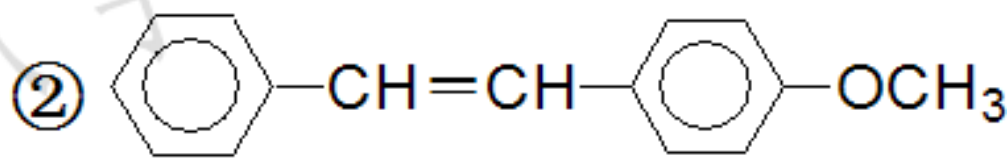
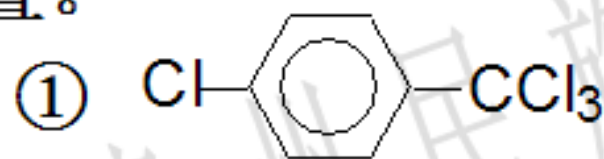
如在制备邻硝基-N-乙酰苯胺时：



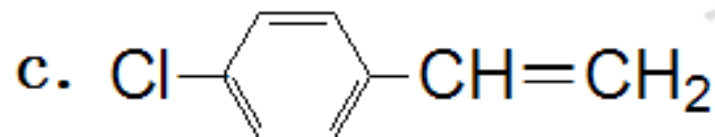
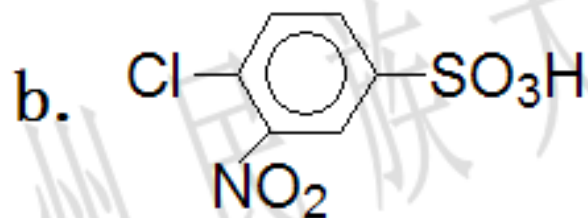
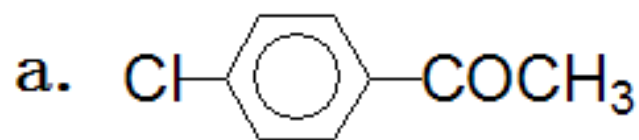
因此利用磺酸基反应的可逆性制备邻位取代物



例1、用箭头标示下列化合物发生亲电取代反应的主要位置。



例2、以苯或甲苯为原料合成：



例3、用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}^+$ 做氧化剂，使 PhCH_3 氧化成 Ph-COOH 产率差，而将 $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 氧化成 $\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 的产率较好。

§ 5.4 稠环芳烃

稠环芳烃：两个或两个以上苯环分别共用两个碳原子，如萘、蒽、菲等。

稠环芳烃都是固体平面形分子，分子中所有碳原子未杂化的P轨道都平行重叠形成闭合体系，因此也具芳香性。但各P轨道的重叠程度不完全相同，电子密度没有完全平均化，键长并不完全相等，各位置亲电取代反应活性不同。一般为（蒽、菲的） γ 位 $>$ α 位 $>$ β 位

一、萘 110

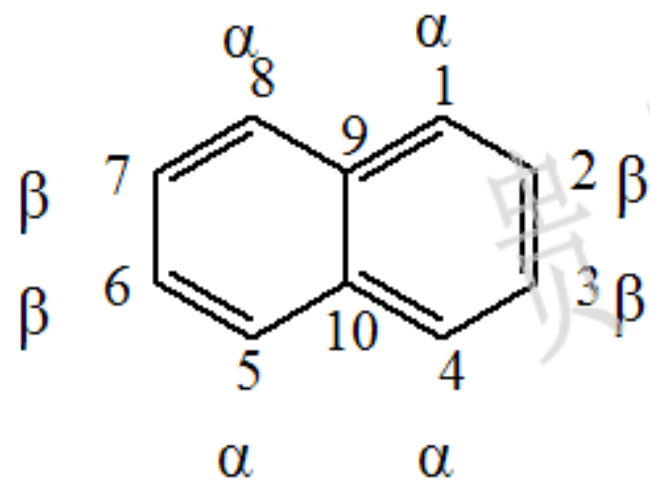
二、蒽和菲 126

三、其他的稠环芳烃 128

一、萘:

白色片状晶体，易溶于有机溶剂，是煤焦油中含量最多的一种化合物，熔点 80.6°C ，沸点 218°C ，容易升华，是主要化工原料，常常用作防蛀剂。

萘中各碳原子的p轨道侧面互相重叠形成一个共轭体系。9、10位两个碳原子的p轨道除了彼此重叠之外，并分别和1、8和4、5位碳原子p轨道重叠。其编号为：

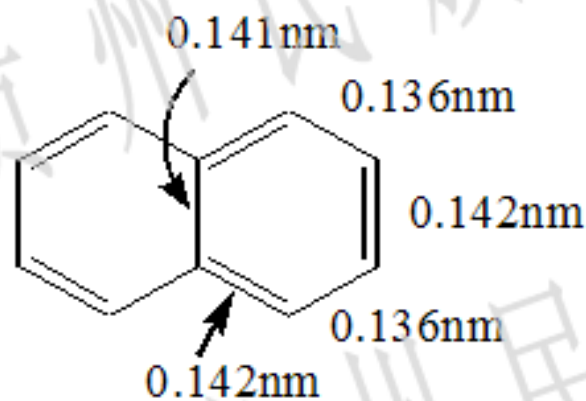
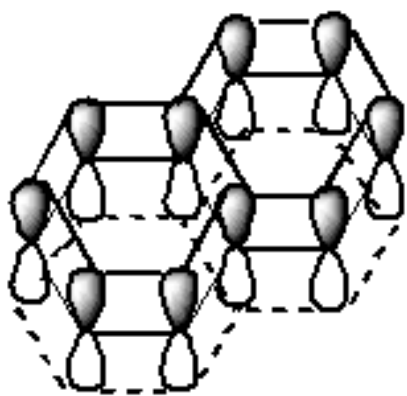


1、4、5、8 位又称为 α 位

2、3、6、7 位又称为 β 位

电荷密度 $\alpha > \beta$

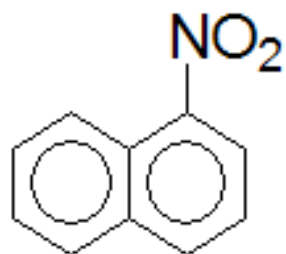
萘虽然是闭合的共轭体系，但环上电子云的分布并不完全平均化，一般为 α 位 $>$ β 位 $>$ 9, 10位，故萘的一元取代物有 α 和 β 两种异构体，9, 10位上无H不能发生取代反应。



说明萘环中各碳原子的P轨道重叠的程度不完全相同，稳定性不如苯。

1、萘的命名：

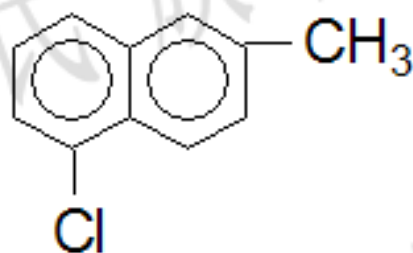
萘环中一取代萘可用 α 、 β 或 1、2 表示，多取代萘要用数字表示取代基位置，在环固有编号的基础上，使取代基编号依次最小，如有官能团，则使官能团编号最小。



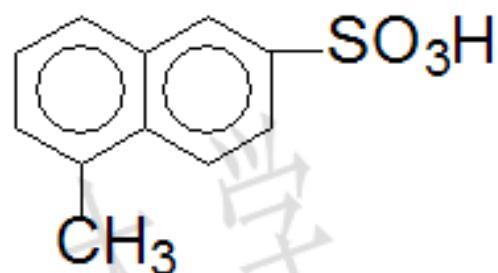
1-硝基萘
 α -硝基萘



2-萘磺酸
 β -萘磺酸



6-甲基-1-氯萘

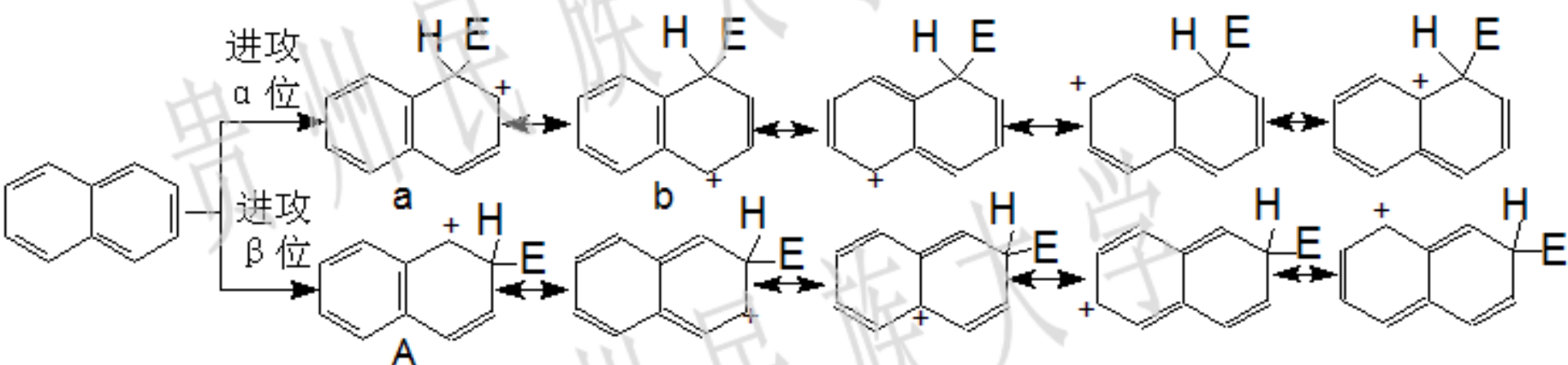


5-甲基-2-萘磺酸

2、萘的活性:

萘的离域能约为 255.2KJ/mol ，比 2mol 苯的离域能 301.4KJ (150.7×2) 低，因此萘的芳香性和稳定性比苯差。

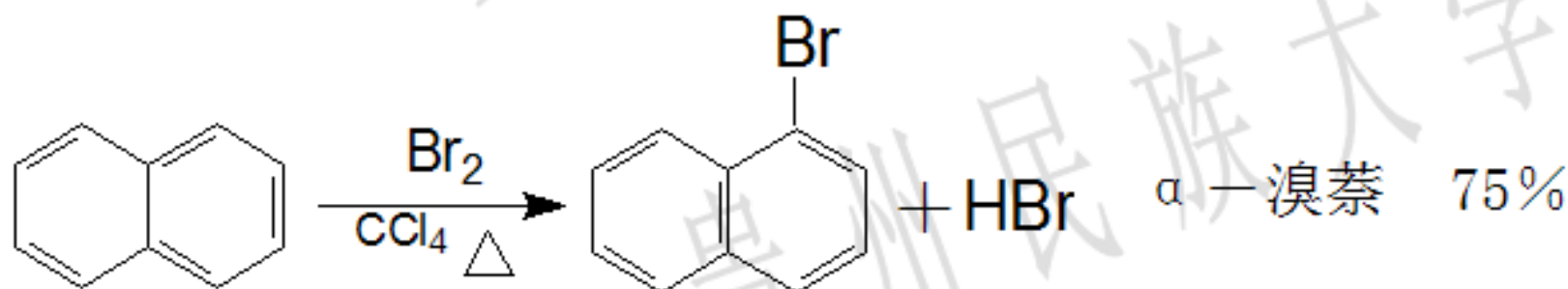
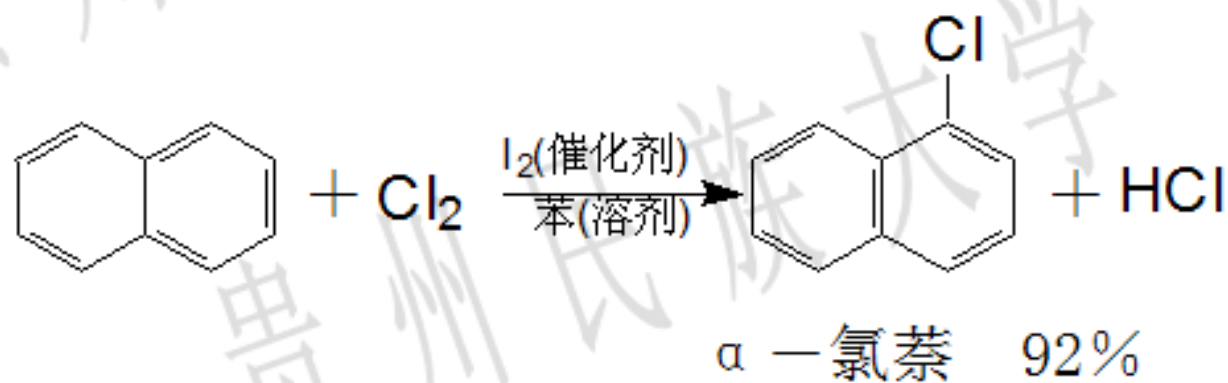
萘的一元取代物有两种



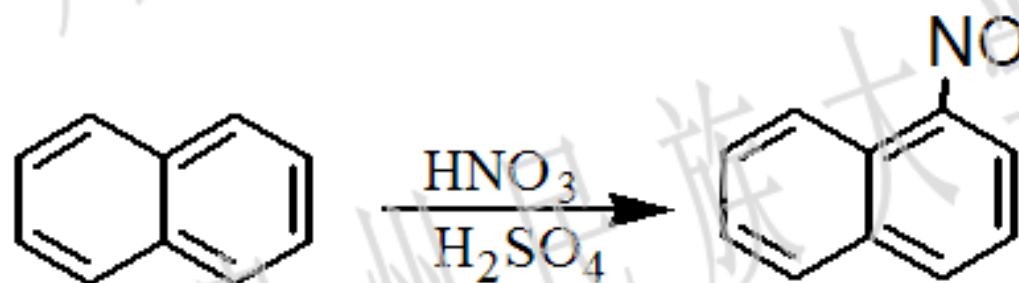
对 α 位进攻可形成两个保留苯环的较稳定的共振式，对 β 位进攻只形成一个较稳定的保留苯环的共振式。因此，萘的亲电取代主要发生在 α 位。

与苯相比，无论 α 或 β 位都有较稳定的保留苯环的共振式，因此，萘的取代活性比苯大，所需反应条件比苯的温和。

a. 卤代：

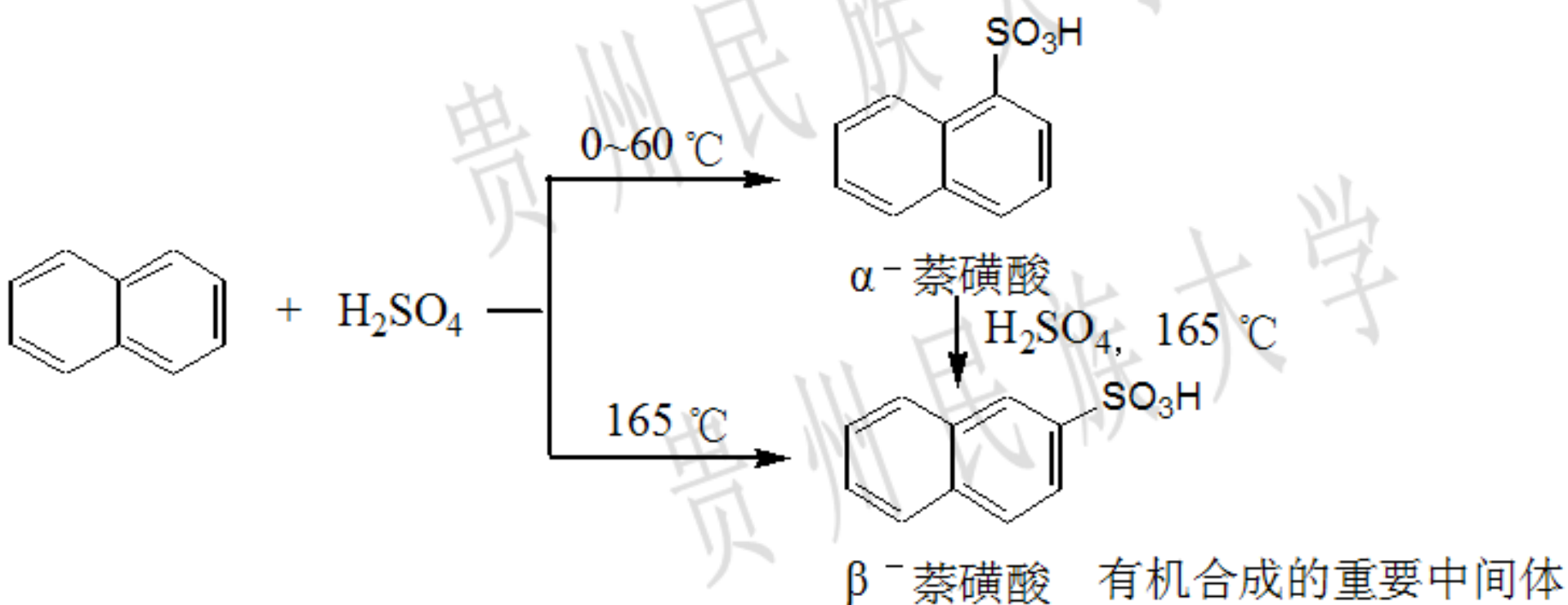


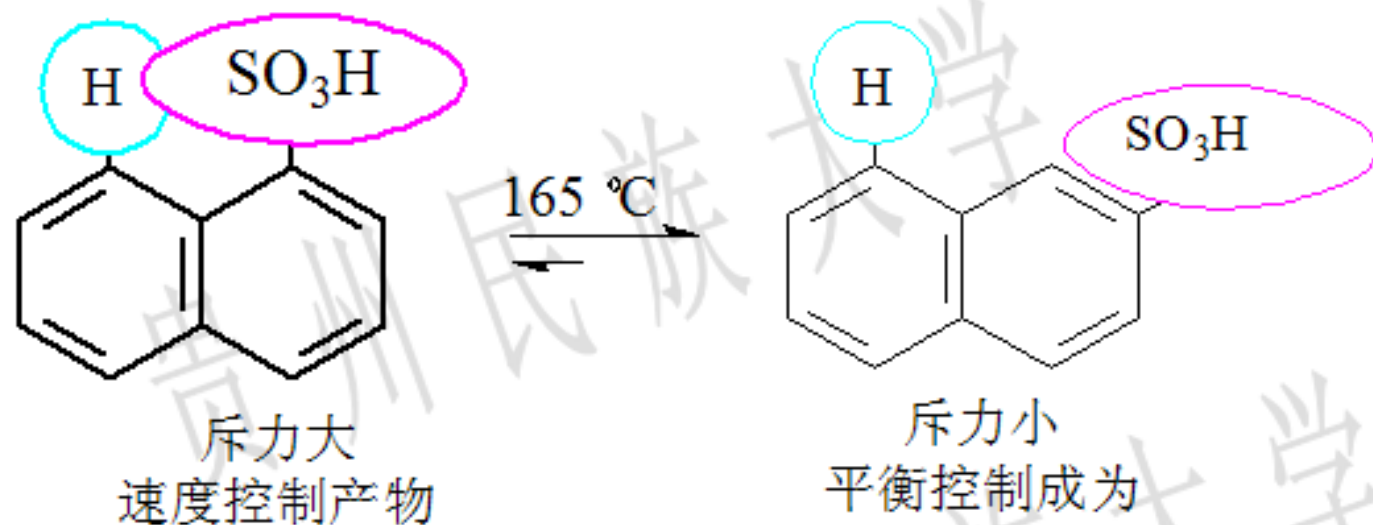
b. 硝化：萘与混酸在常温下就可以反应，产物几乎全是α-硝基萘



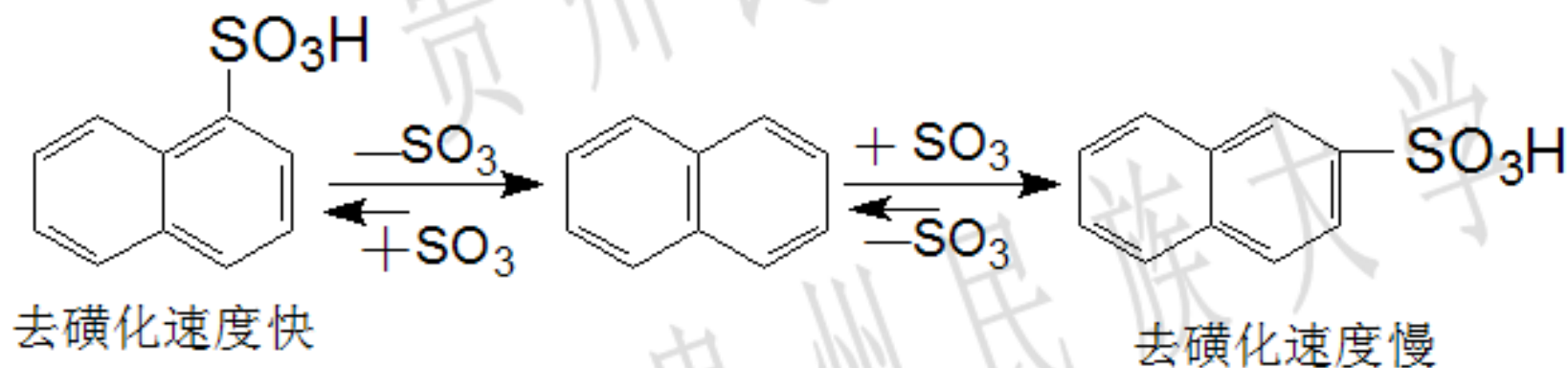
萘的硝化α-位比β-位快50倍，比苯快750倍

c. 磺化反应：磺化反应的产物与反应温度有关。低温时多为 α -萘磺酸，较高温度时则主要是 β -萘磺酸， α -萘磺酸在硫酸里加热到 165°C 时，大多数转化为 β -异构体。





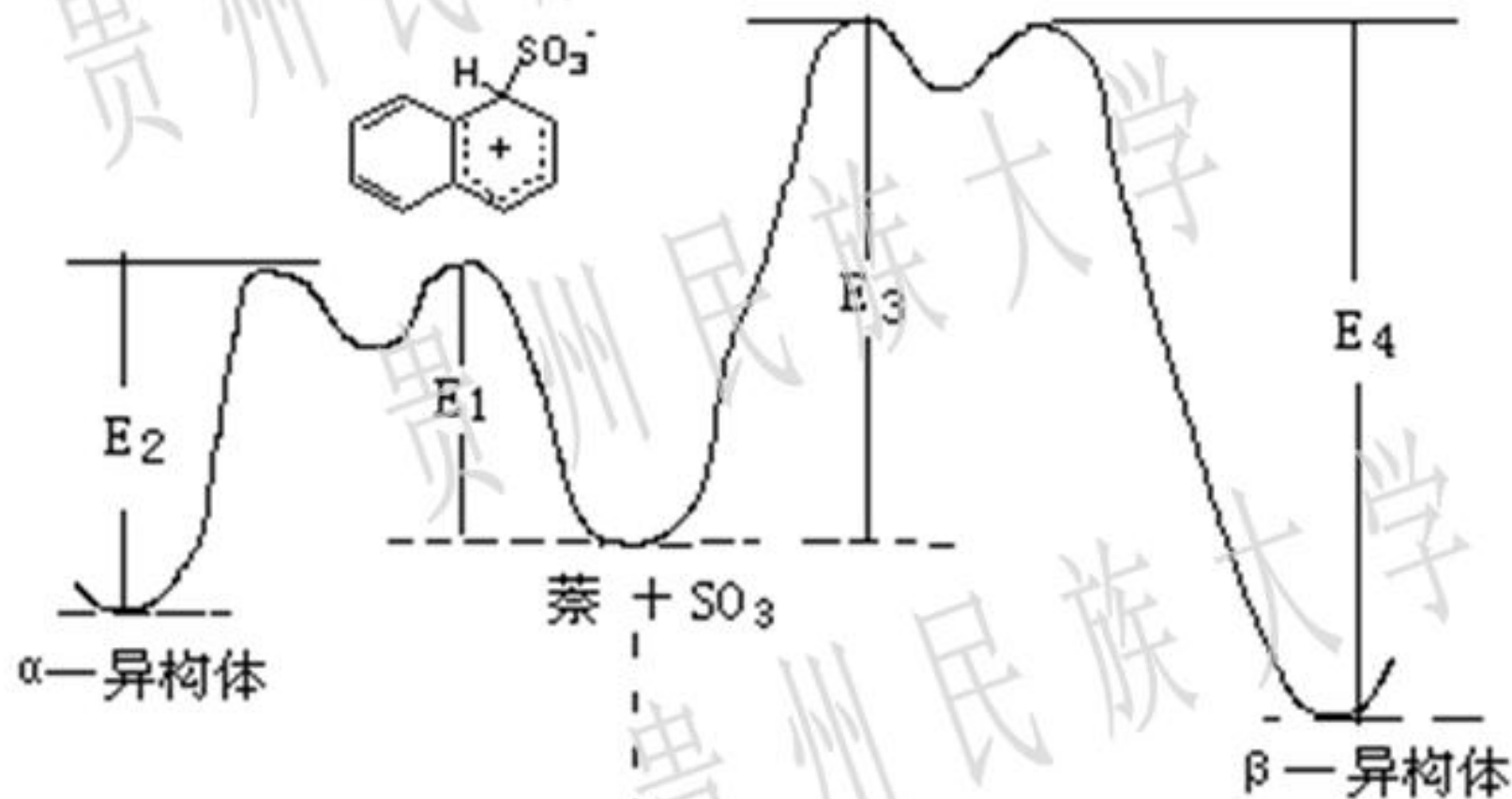
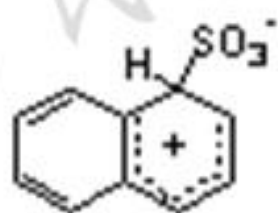
高温生成 β -异构体的原因:



因此, α -萘磺酸去磺化的速度比 β -萘磺酸的快

正反应: $E_1 < E_2$

逆反应: $E_3 < E_4$



α-萘磺酸

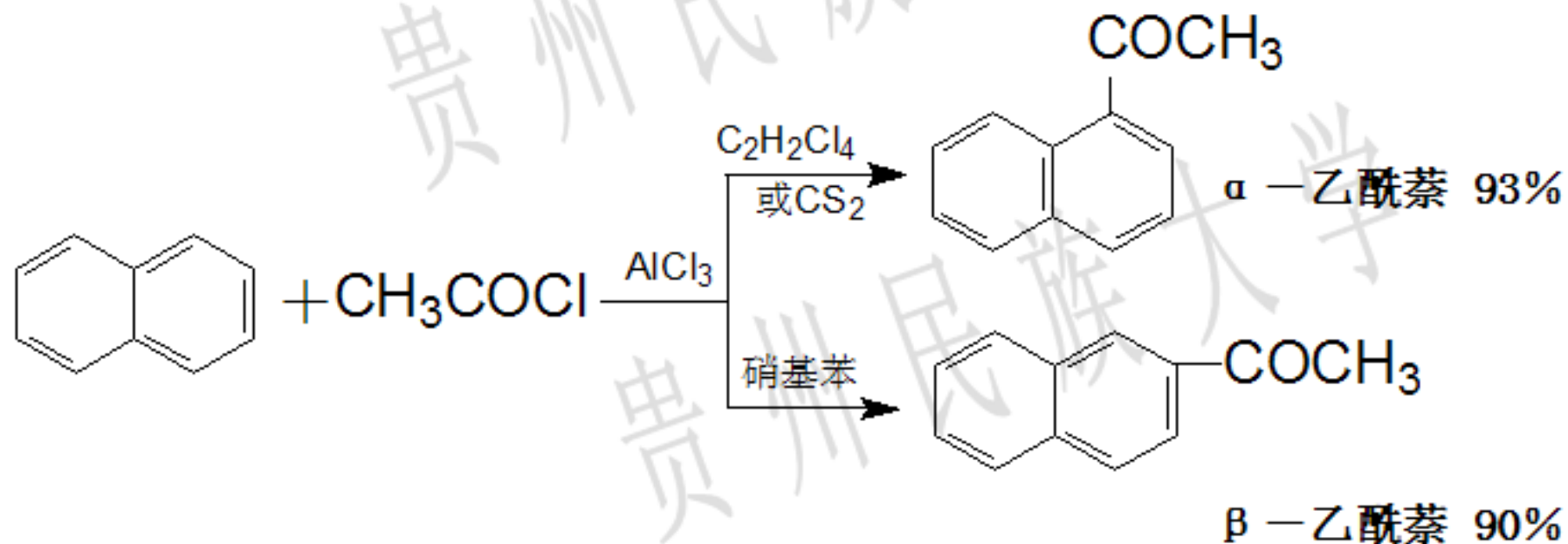
β-萘磺酸

d. 傅克反应：萘傅克烷基化反应产物较复杂，用处不大。

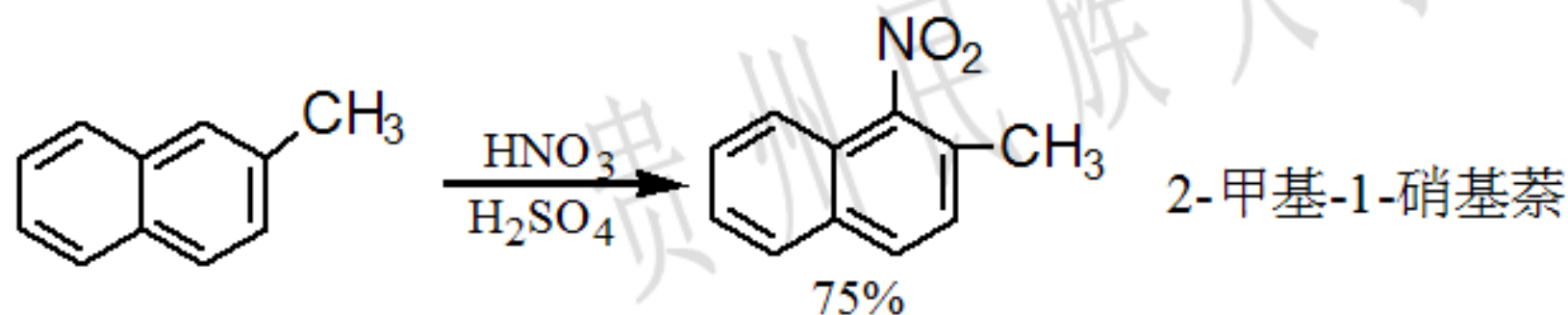
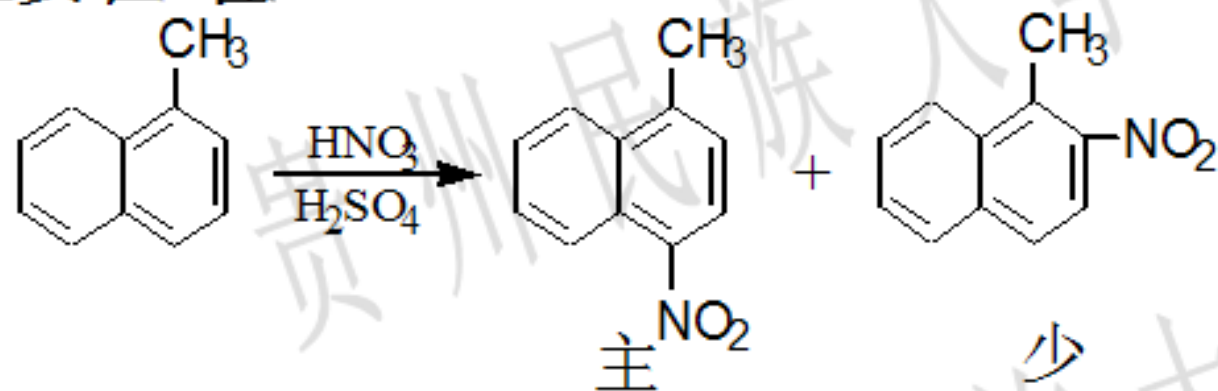
傅克酰基化产物相对单一，但定位效应与溶剂有关。当用

AlCl_3 作催化剂， CS_2 作溶剂时，主要得到 α -取代物，

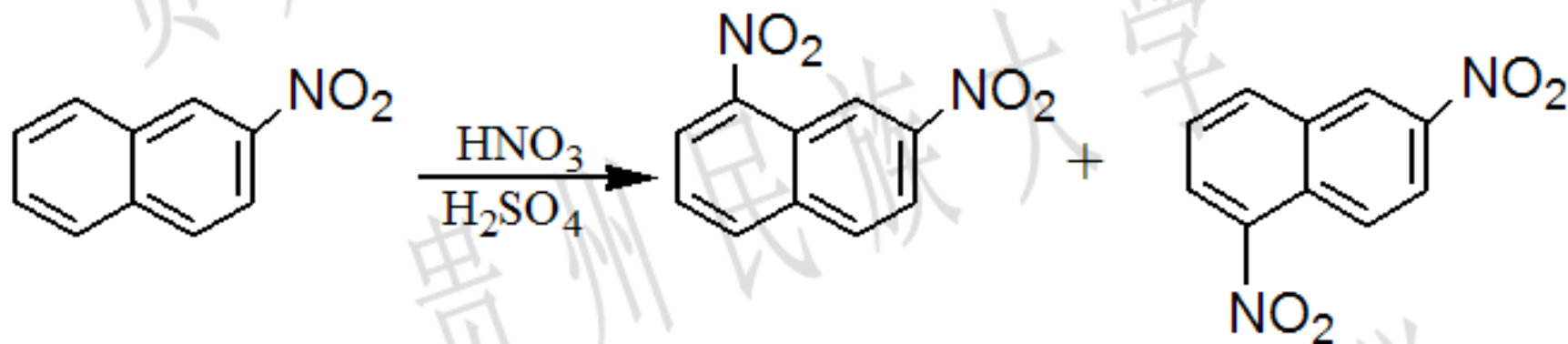
当用硝基苯作溶剂时，则主要得到 β -取代物。



e. 一取代萘的定位效应：当取代基为第一类定位基时，使环活化，第二取代发生在同环上，若第一取代在1位，则第二取代主要在4位。若第一取代在2位，则第二取代主要在1位。



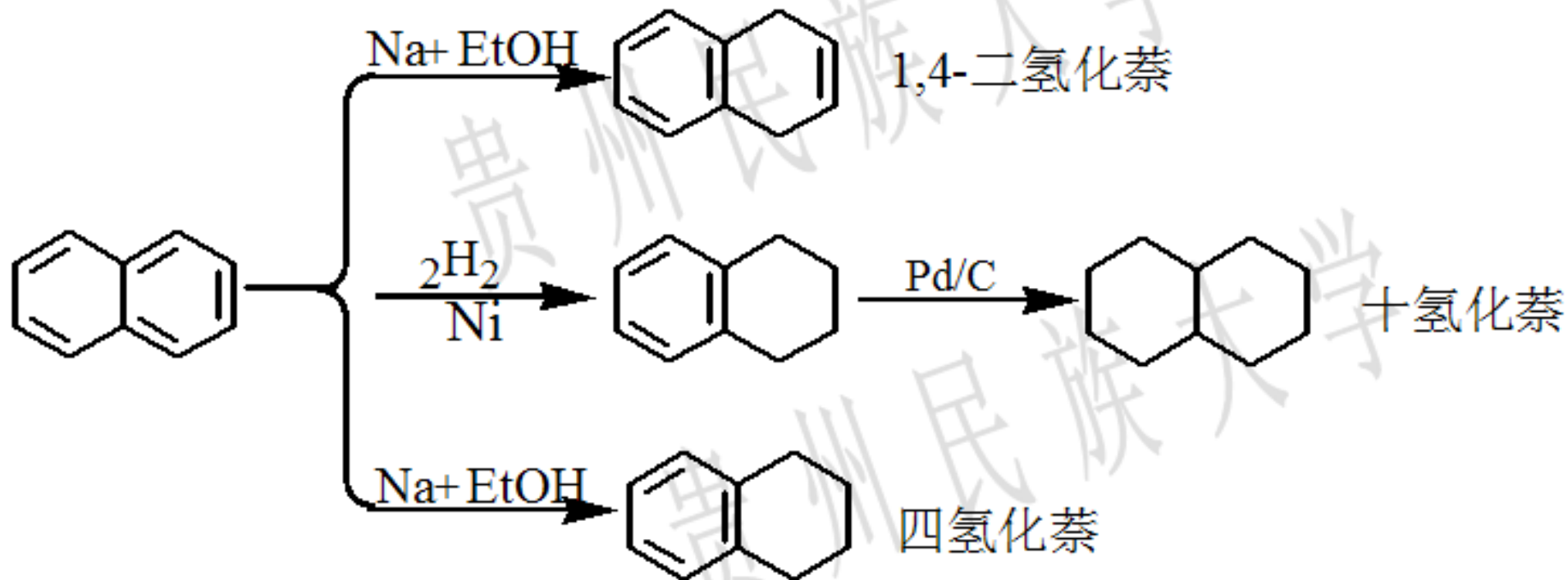
若取代基位第二类定位基时，使环钝化，不论第一取代基在**1位**或**2位**，第二取代基都进入异环的 α 位。



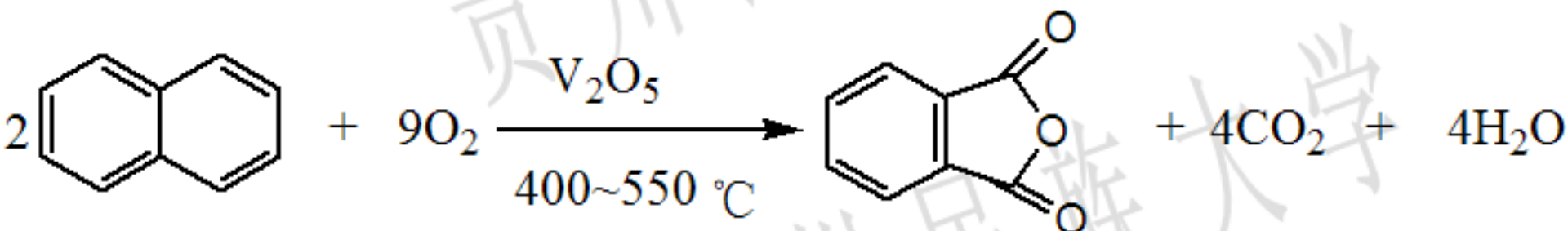
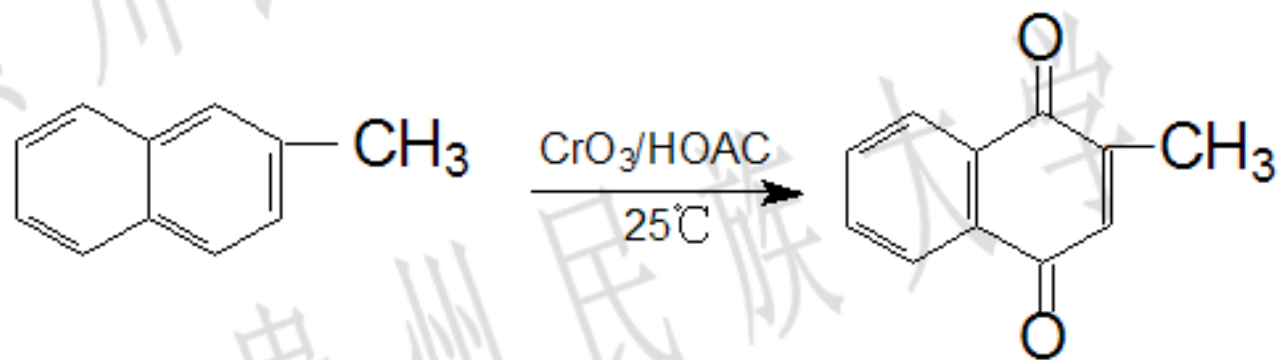
这些定位规则对磺化反应和傅克酰基化反应并不完全有效，主要是因为位阻效应。

f. 萘的还原和氧化

萘比苯易加成，在不同的条件下，可发生部分或全部加氢（还原）。

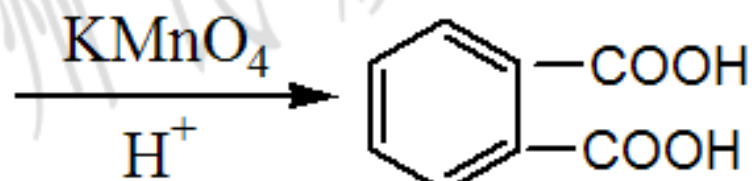
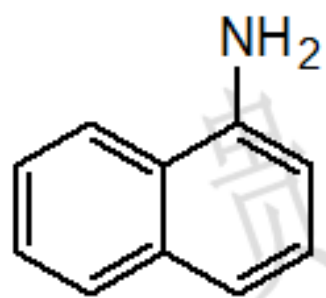


萘比苯易氧化：萘氧化可生成1,4-萘醌，一般不能用侧链氧化的方法来制备萘甲酸。

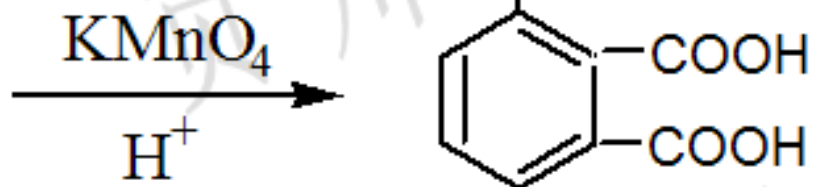
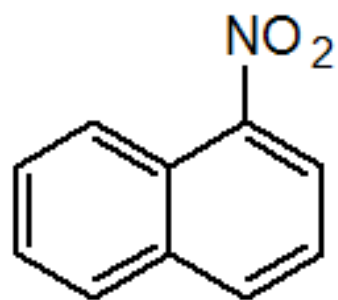


邻苯二甲酸酐

重要的有机化工原料



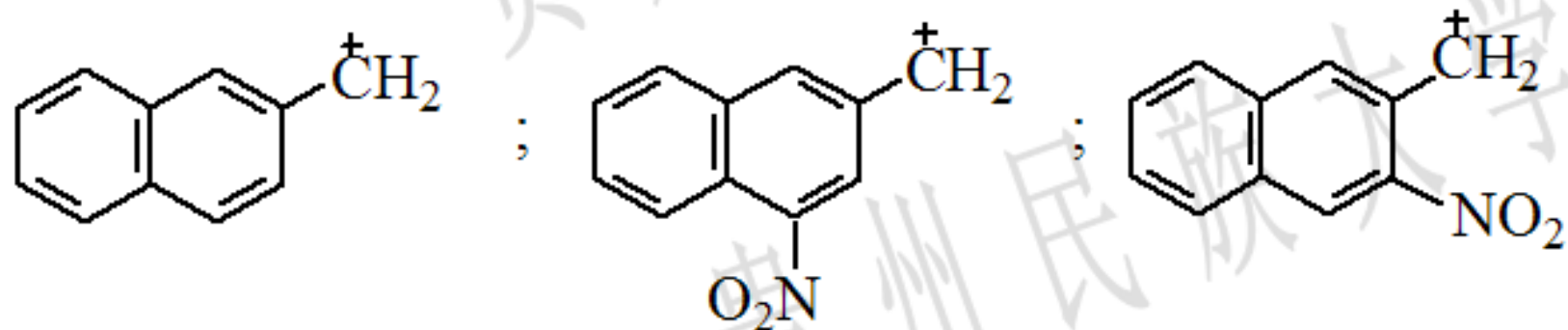
含邻、对位基时同环氧化



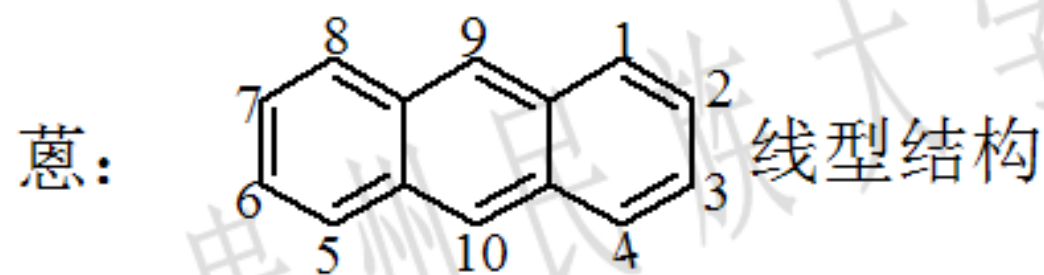
含间位基时异环氧化

例1、为什么萘的 α 一位的亲电取代反应活性比 β 一位高？

例2、将下列碳正离子按稳定性从强到弱的次序排列，说明原因

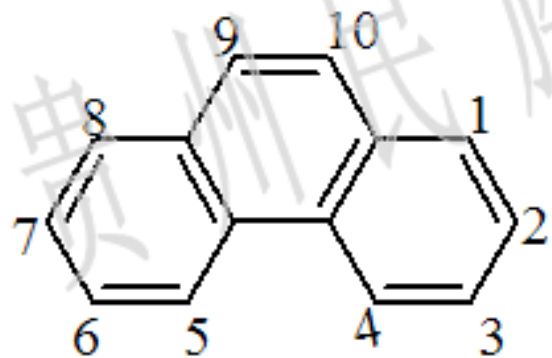


二、蒽和菲：主要存于煤焦油中，分子式 $C_{14}H_{10}$ 互为同分异构体，由三个苯环稠环而成，都为无色片状晶体。

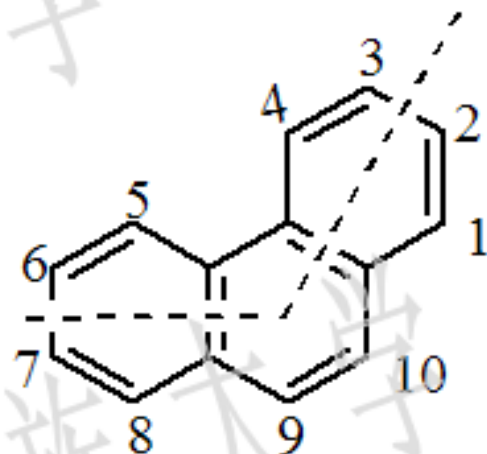


蒽：浅蓝色荧光片状晶体；9、10位相同称 γ -位；1、4、5、8位称 α -位；2、3、6、7位称 β -位。

菲：



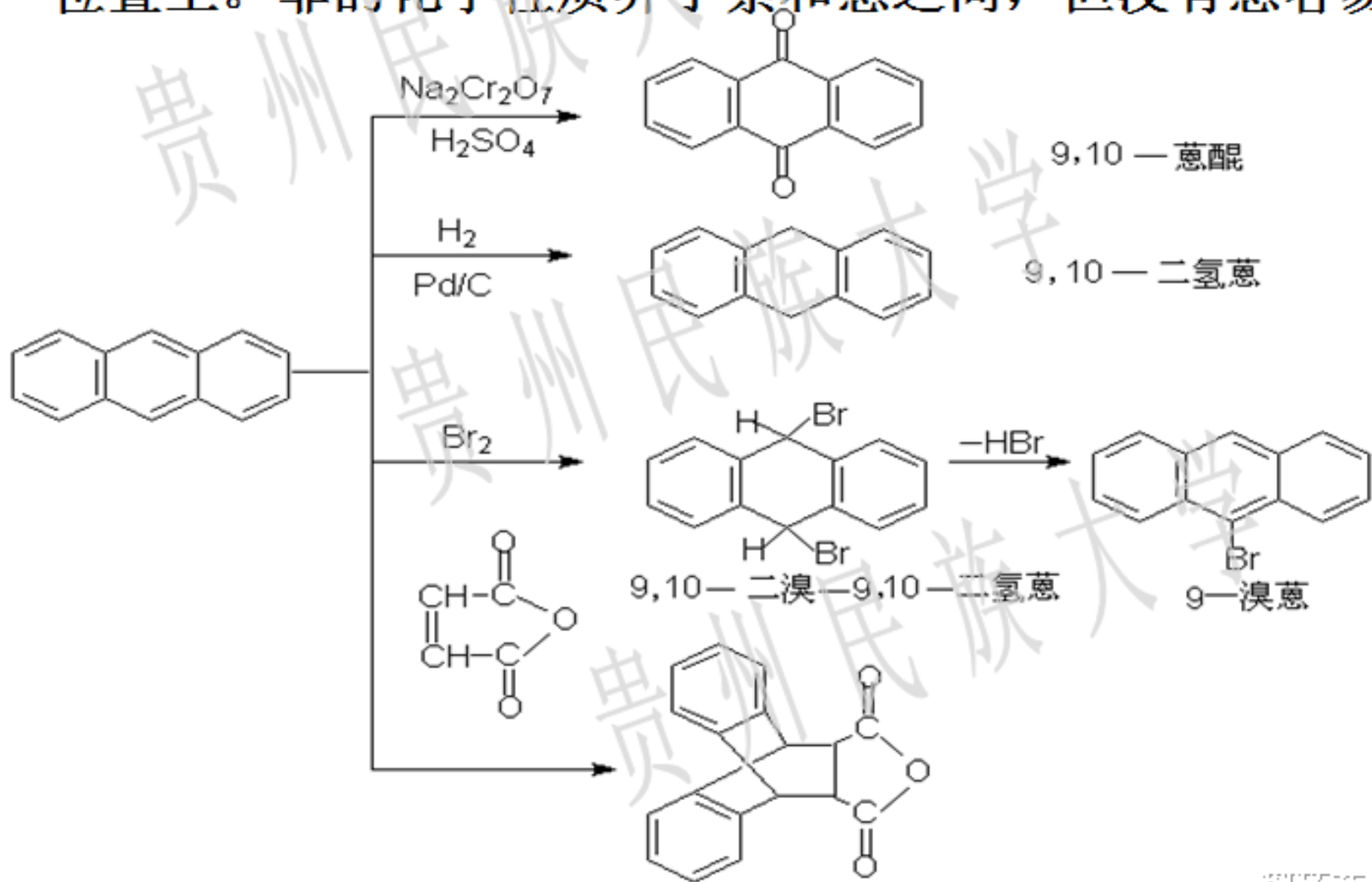
或



角型结构

菲：蓝色荧光片状晶体；1和8相同；2和7相同；3和6相同；4和5相同；9和10相同。

蒽和菲的9, 10位特别活泼，大部分反应都发生在这两个位置上。菲的化学性质介于萘和蒽之间，但没有蒽容易。

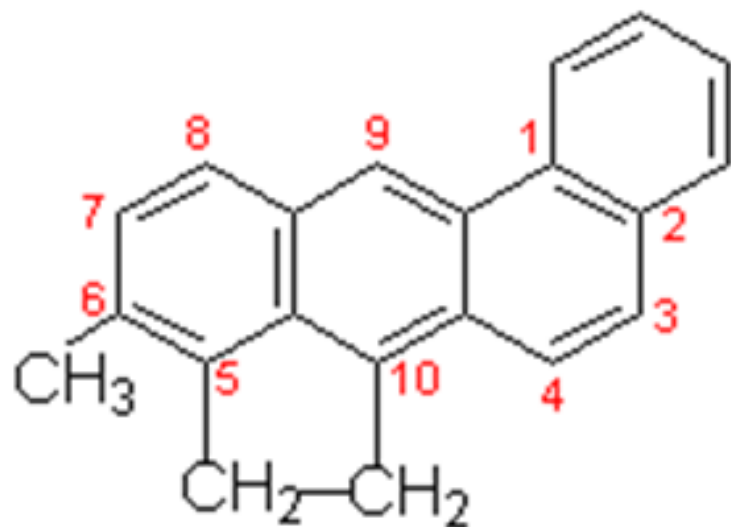


三、其他稠环烃

多环芳烃大量存在于煤焦油和石油中。有待研究利用。

在动物体上长期涂抹煤焦油，可以引起皮肤癌，从煤焦油中分离出一个致癌的物质，3, 4-苯并芘。

现在已知的致癌物质中以6-甲基-1, 2-苯并-5, 10-次乙基蒽的效力最强。



§ 5.5 非苯芳烃

一、芳香性和休克尔规则

芳香族化合物具有以下共同特性：

- 1、环状，但比相应的开链化合物稳定，不易加成，不易氧化，即环不易被破坏。
- 2、虽然为高度不饱和，但与亲电试剂进行亲电取代而非亲电加成反应。
- 3、环状平面分子，为一闭合的共轭体系，具有 π 电子离域形成的环电流与抗磁性，可用核磁共振鉴别出来。

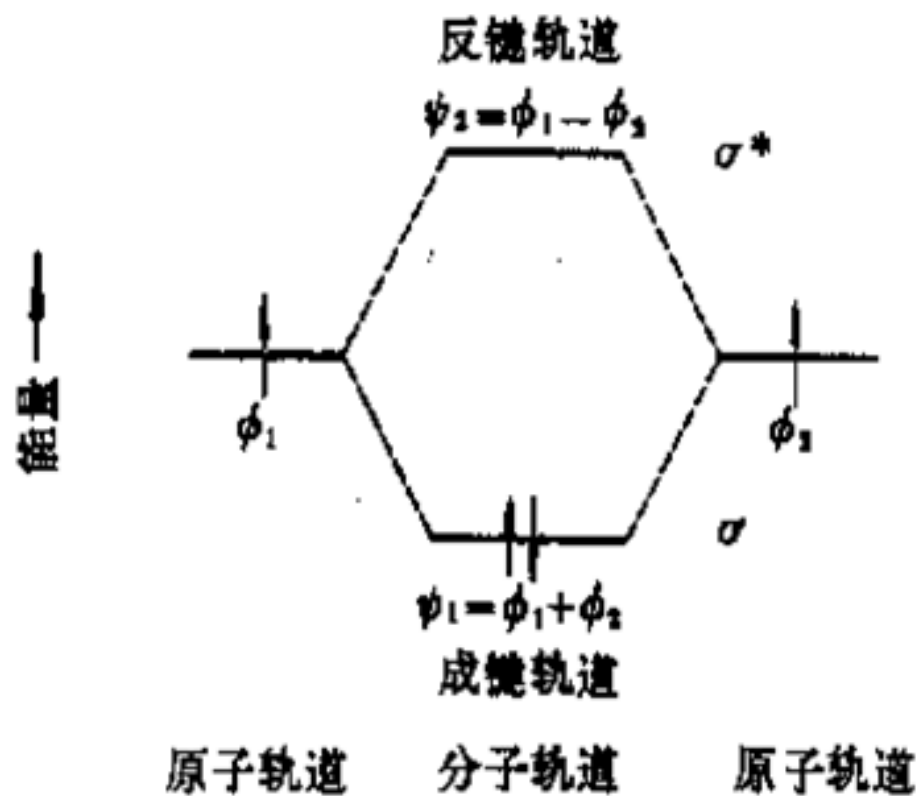
1931年，休克尔（E. Huckel）用简单的分子轨道计算了单环多烯烃的 π 电子能级，从而提出了一个判断芳香性体系的规则，称为休克尔规则：

- (1) 成环原子共平面或接近于平面，平面扭转不大于 0.1 nm；
- (2) 环状闭合共轭体系；
- (3) 环上 π 电子数为 $4n+2$ ($n= 0、1、2、3\cdots$)；

符合上述三个条件的环状化合物，就有芳性。

按照分子轨道学说，原子轨道的数目与形成的分子轨道数目是相等的，即几个原子轨道线性组合形成几个分子轨道。

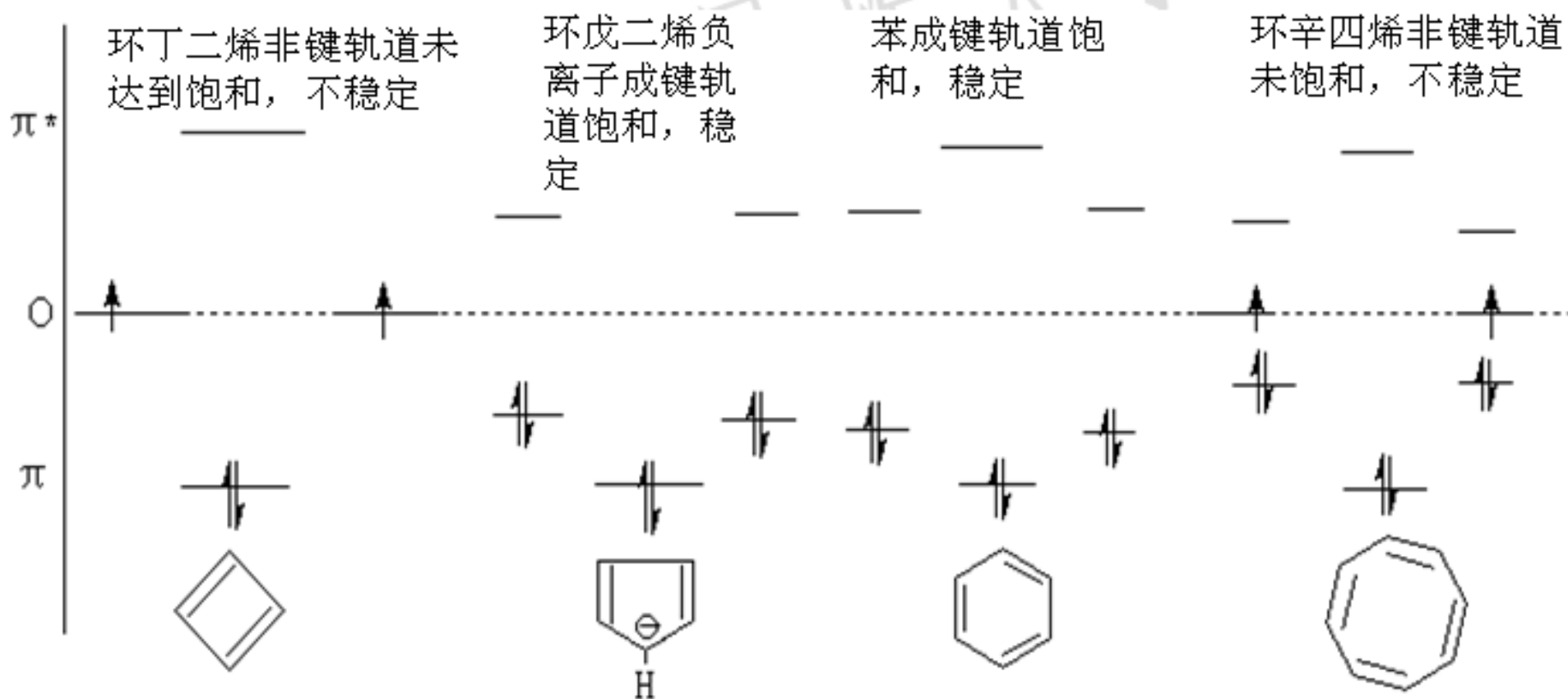
能量最低的成键轨道只有一个，介于能量最低和最高轨道之间的轨道都有两个简并轨道。非键轨道的能量等于原子轨道。



所有成键轨道都被自旋配对的电子充满，非键轨道也被充满或空着的体系是稳定的，相应的化合物具有芳香性。因此，除能量最大的成键轨道需要两个电子充满外，其余每一能级的简并轨道需要4个电子才能充满。这就是休克尔规则为什么要 $4n+2$ 个 π 电子的原因。

Frost (弗洛斯特) 圆圈法:

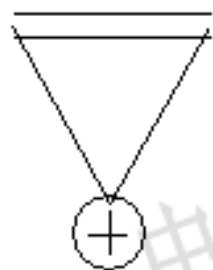
把一个有几个边的多边形画在一个圆圈中,使这个多边形的一个角处于最低点,那么多边形的角接触圆圈的各点就规定了能量。圆心为非键轨道能级,圆心以上为反键轨道能级,圆心以下为成键轨道能级。



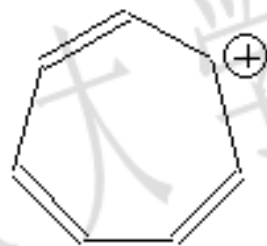
二、非苯芳香化合物

不含苯环， π 电子数为 $4n+2$ 的环状多烯烃或环离子，具有芳性，称它们为非苯芳香化合物（非苯系芳烃）。

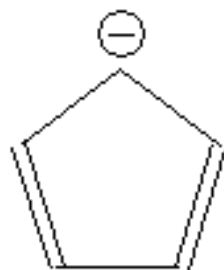
1、芳香离子：分子在得、失电子后都变成平面结构，并有 $4n+2$ 的 π 电子，因此，都具芳香性。包括：



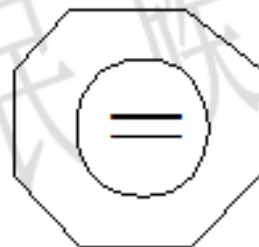
环丙烯正离子



环庚三烯正离子

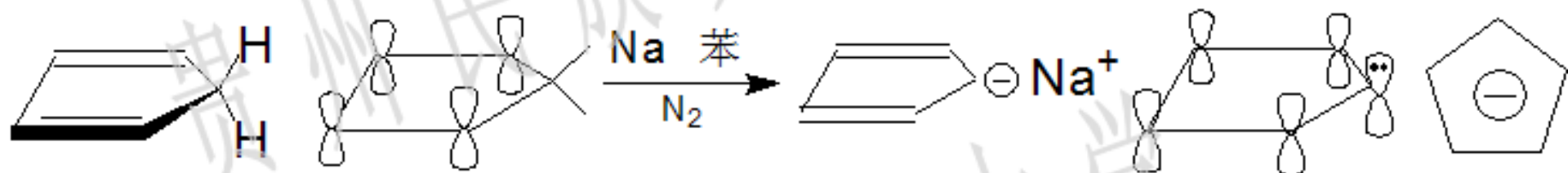


环戊二烯负离子



环辛四烯二负离子

环戊二烯负离子



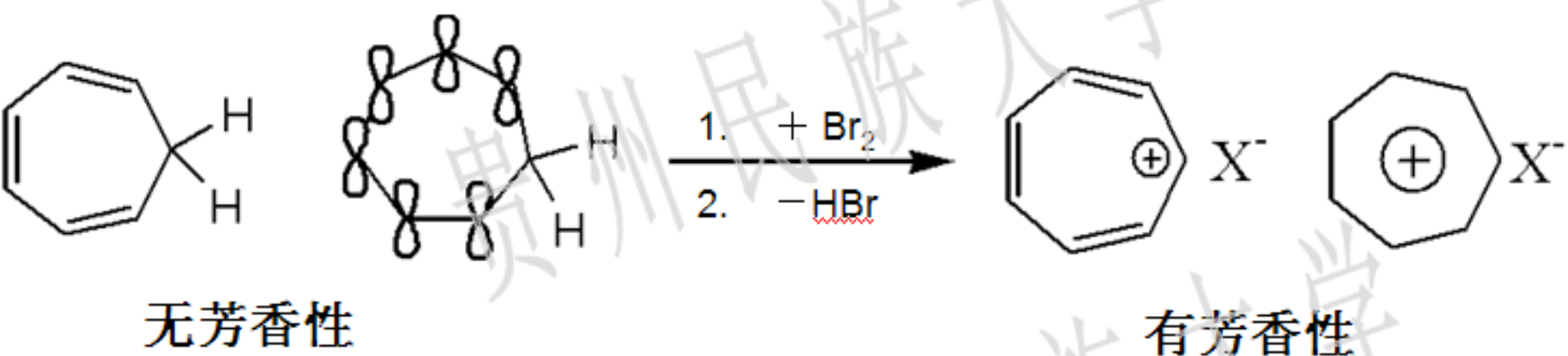
成环C共平面
 π 电子=4
非环状闭合共轭

无芳香性

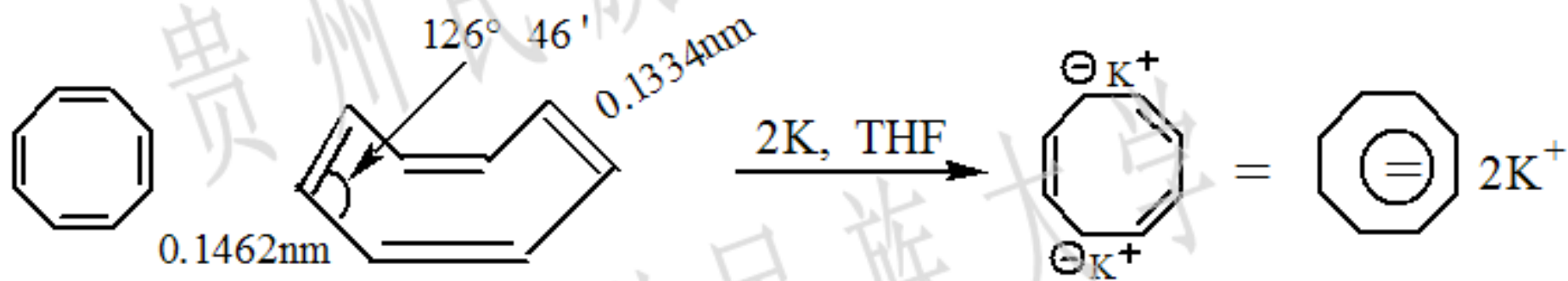
成环C共平面
 π 电子=6 $n=1$
环状闭合共轭

具芳香性

环庚三烯正离子



环辛四烯双负离子



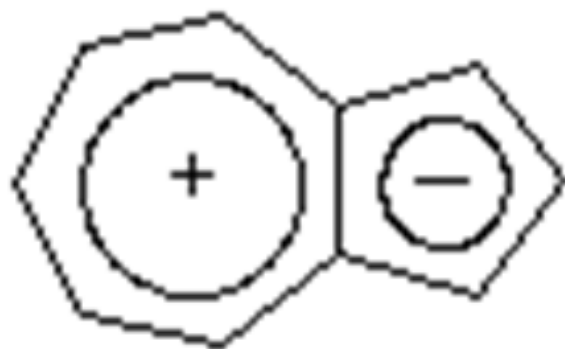
成环 C 不在同一平面
 π 电子 = 8
不能形成环状共轭体系

} 无芳性

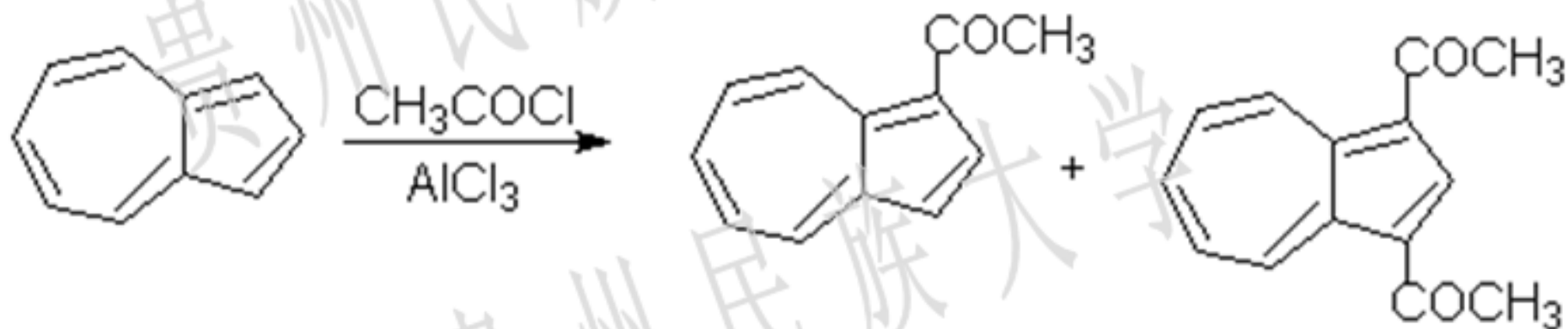
成环 C 在同一平面
 π 电子 = 10 $n=2$
环状闭合共轭体系

} 有芳性

萹：天蓝色片状固体，由一个五元的环的环戊二烯和七元环的环庚三烯稠合而成。含10个 π 电子，符合Huckel $(4n+2)$ 规则，具有芳香性。有明显的极性，其中五元环式负性的，七元环是正性的，偶极矩是1.08D。



可发生亲电取代反应，主要生成1和3的取代物



萹的衍生物如1, 4-二甲基-8-异丙基萹存在于香精中，若含有万分之一时，就显蓝色，它又叫愈创蓝油烃，是治疗烧伤、烫伤和冻疮的药物。

2、轮烯（大环芳香体系）

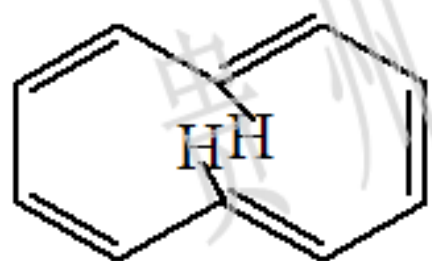
将碳原子数大于等于10的，有交替的单双键的单环多烯烃，通称为轮烯(annulenes)

轮烯的分子式为 $(CH)_x$ ，命名法是将环内碳原子数放在括号中写在前面，叫某轮烯。如 $x=10$ ，叫[10]轮烯， $x=18$ ，叫[18]轮烯。

大环轮烯是指 $n \geq 2$ 的 $(4n+2)$ 的轮烯。这类化合物是否显示芳香性，主要决定于下列条件：

- ① 共平面性，或接近于平面，平面扭转不大于 0.1nm ；
- ② 轮内氢原子间没有或很少有空间排斥作用；
- ③ π 电子数目符合 $4n+2$ 规则。

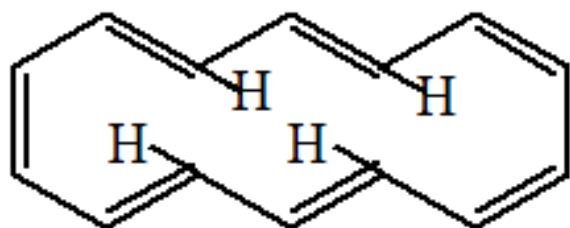
[10]轮烯，符合 $4n+2$ 规则，但不具有芳香性。



$$\pi \text{ 电子} = 10, \quad n = 2$$

但由于轮内氢原子间的斥力大，使环发生扭转，不能共平面，故无芳香性

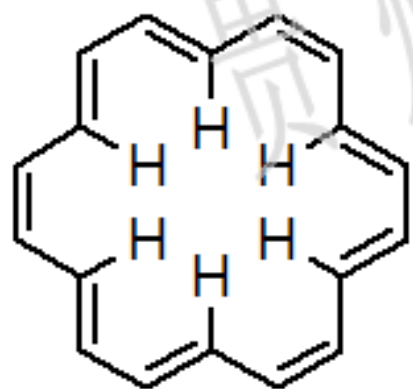
[14]轮烯符合 $4n+2$ 规则，但不具芳香性。



$$\pi \text{ 电子} = 14, \quad n = 3$$

但由于轮内氢原子间的斥力大，使环发生扭转，不能共平面，故无芳香性

[18]轮烯 $4n+2$ 规则，并且环的扩大使环内氢的排斥作用减弱，整个分子基本上同一平面，因此具有芳香性。



$$\pi \text{ 电子} = 18, \quad n = 4$$

轮内氢原子间的斥力微弱，环接近于平面，故有芳香性

[18]轮烯受热至 230°C 任然稳定，可发生溴代，硝化等反应，足可见其芳性。

[22]和[26]轮烯具有芳香性。[26]轮烯是目前知道的最大的芳香性轮烯。

例1、用休克尔规则说明环辛四烯分子和环辛四烯二价负离子在结构和性质上的差异。

例2、根据休克尔规则，判别下列化合物哪些具有芳香性？

