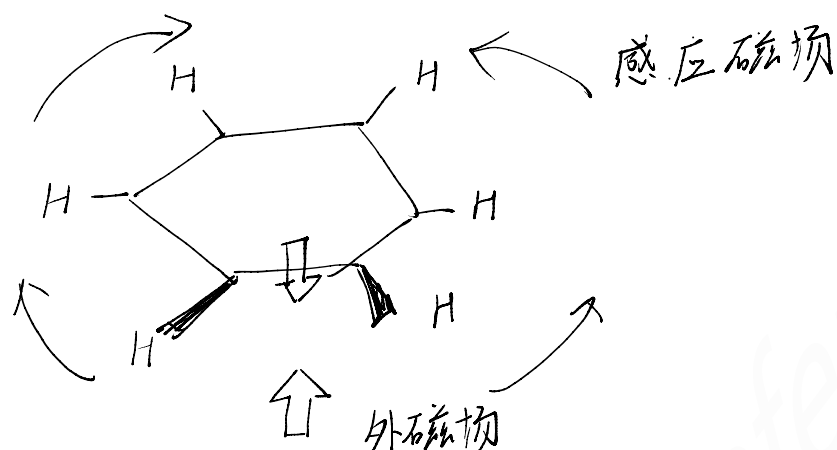


第6章 芳香烃 亲电取代反应

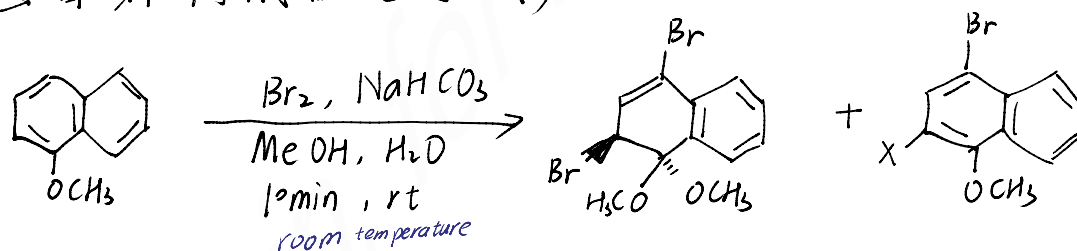
环状电子流 — 芳香性的磁特征



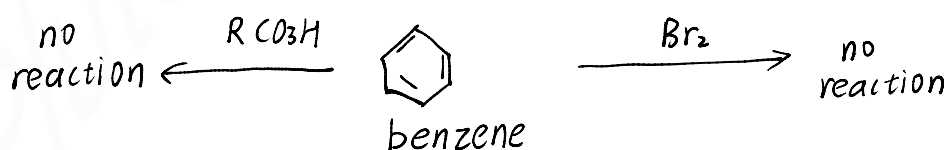
亲电取代 — 芳香性的化学特征

补反应图

苯环上通常不发生亲电加成，但也有例外：
(当苯环特别富电子时)



苯环 $\text{C}=\text{C}$ 键不易被氧化



芳香性 (Aromaticity)

芳香性特征: 稳定性 — 芳香稳定化能

亲电取代而非亲电加成

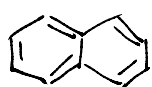
环状电子流 (NMR 检测)

Hückel 规则: 环状体系

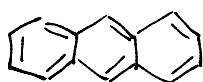
平面的共轭体系

$(4n+2)$ 个 π 电子

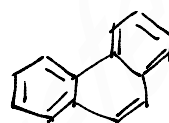
苯系芳烃:



10个 π 电子

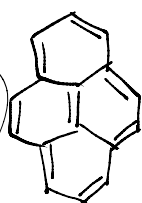


14个 π 电子

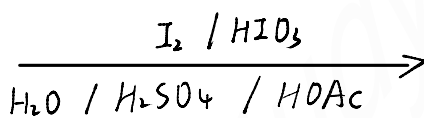


14个 π 电子

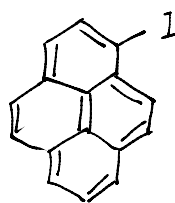
14 π
or
16 π ?



芘
pyrene



why 反应吗?

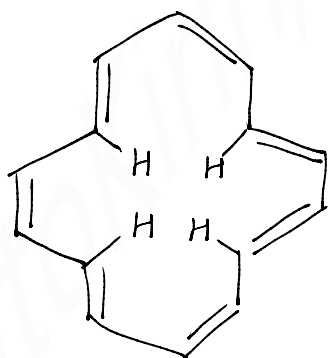


1-石曲芘

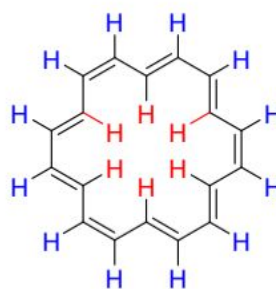
1-iodopyrene

70%

单环非苯芳烃 (I): 轮烯类分子



[14]-轮烯

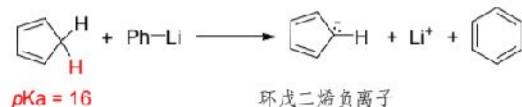


[18]-轮烯

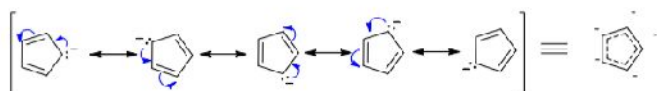
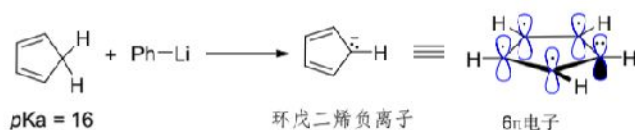
[18]-annulene

很稳定, 可减压蒸馏;
 1H NMR: δ 9 (12H), -3 (6H) ppm.

单环非苯芳烃(2): 芳香离子 (aromatic ions)



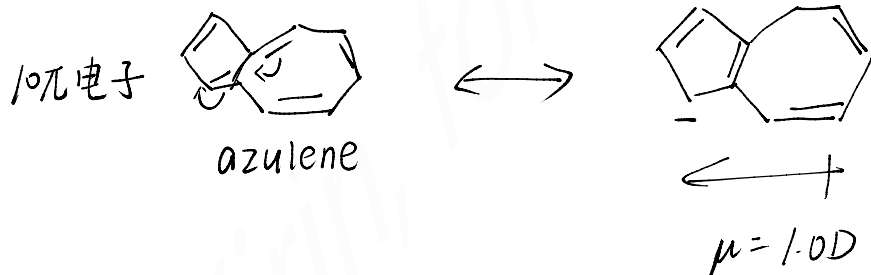
应用?



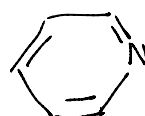
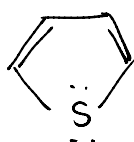
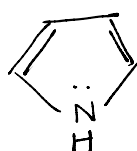
符合Hückel规则, 具有芳香性



多环非苯芳烃:



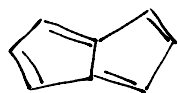
芳香杂环化合物 (Aromatic Heterocycles):



反芳香性 (antiaromaticity)

反芳香性特征 { 不稳定 or 去稳定化
易加成
无环状电子流

$4n$ 电子:

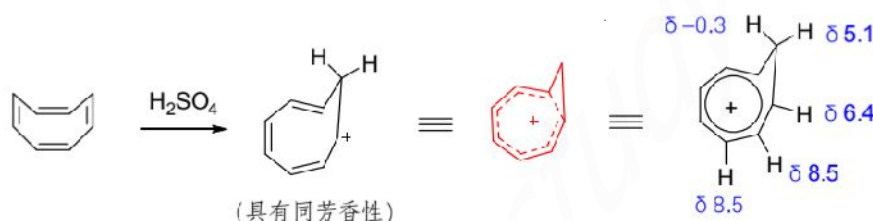


戊搭烯 (苯并环戊二烯)
pentalene

$4n$ 与 $(4n+2)$ 如何判断?

同芳香性 (Homo-aromaticity)

同芳香性有什么性质?



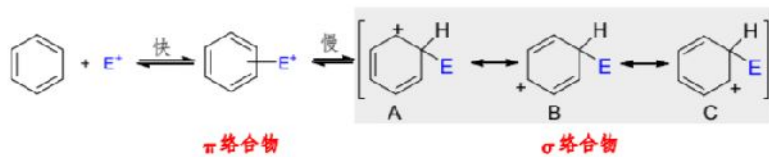
芳香性理论: { 1) Hückel 芳香性
2) Möbius 芳香性
3) Craig 芳香性
4) 球芳香性
5) 激发态芳香性

传统芳香性化合物的特征

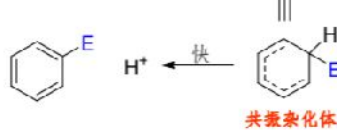
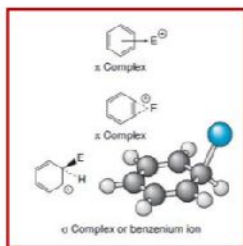
特征	芳香化合物	反芳香化合物	非芳香化合物
平面性	环共平面趋势	环平面扭曲趋势	一般为非平面
键长交替	平均化	单双键交替明显	与一般化合物类似
稳定性	稳定化	去稳定化	中等
环外 ^1H NMR	去屏蔽	屏蔽	中等
反应性	相对更易取代、加成	相对更易加成	都可能发生
外加磁场	产生抗磁环电流	产生顺磁环电流	产生多向电流

外加磁场
有什么用?

芳环上的亲电取代反应



什么是 σ 络合物?



- 决速步骤: σ 络合物的形成
- 影响因素: 苯环上电子云密度越大/ σ 络合物越稳定, 反应速度越快

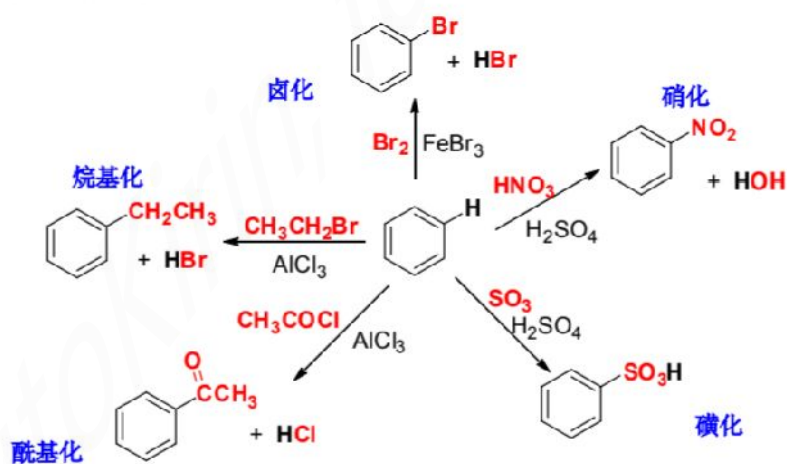
苯环上电子云密度越大/ σ 络合物越稳定, 反应速度越快

苯环电子云密度降低, 亲电取代 速率减小

Substituent	Relative σ complex stability	Relative rate of bromination
H	1	1
Methyl	790	605
1,2-Dimethyl	7,900	5,300
1,3-Dimethyl	1,000,000	514,000
1,4-Dimethyl	3,200	2,500
1,2,3-Trimethyl	2,000,000	1,670,000
1,3,5-Trimethyl	630,000,000	189,000,000

Olah, G. A. "Mechanism of Electrophilic Aromatic Substitutions." *Acc. Chem. Res.*, 4, 240 (1971).

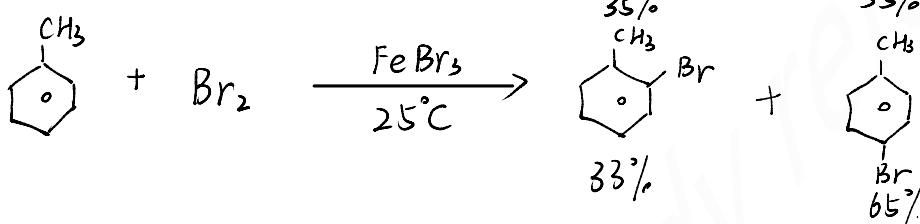
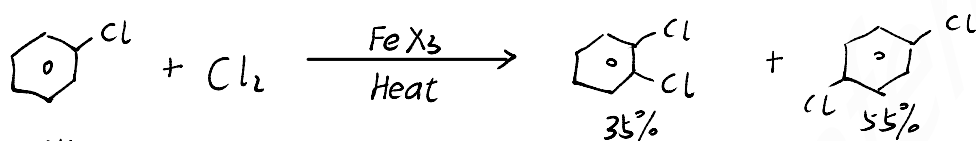
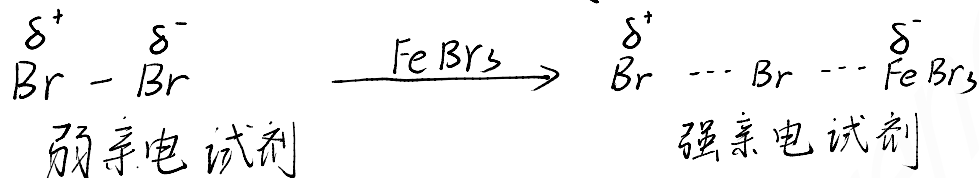
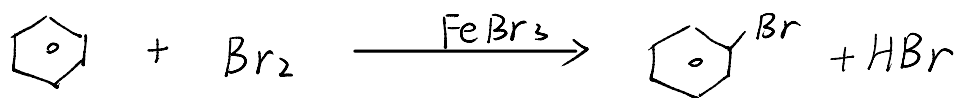
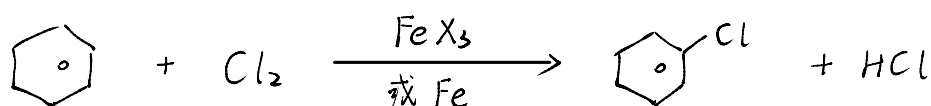
◆一些典型的亲电取代反应



亲电试剂: $\text{X}_2, \text{HNO}_3, \text{SO}_3, \text{RX}, \text{RCOCl} \dots$

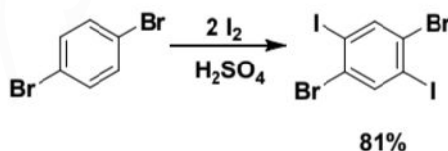
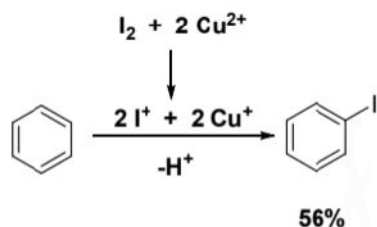
催化剂: $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Lewis 酸}$

卤化反应 (Halogenation)

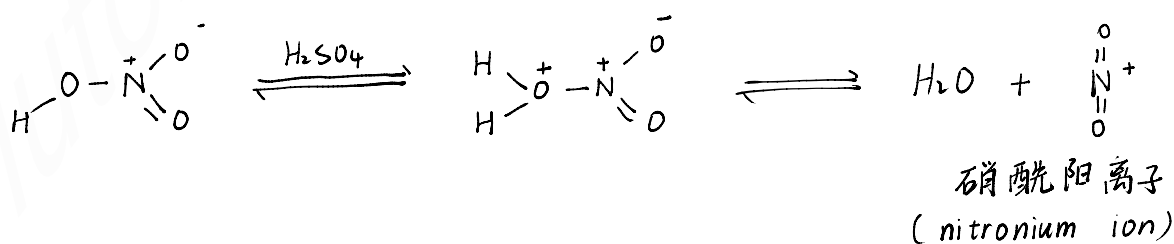
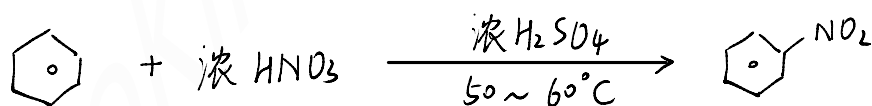


有无说法?

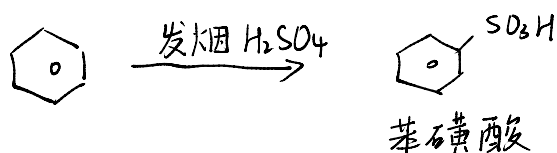
- F_2 的活性太强，氟化反应难以控制;
- I_2 的活性太差，一般不能发生碘化反应，但可使用 ICl 或 I_2/CuCl_2 或 $\text{I}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$



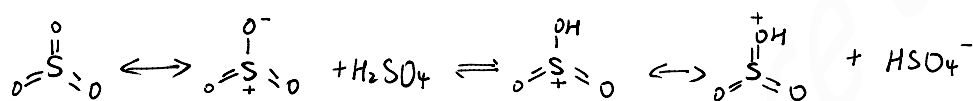
硝化 (Nitration)



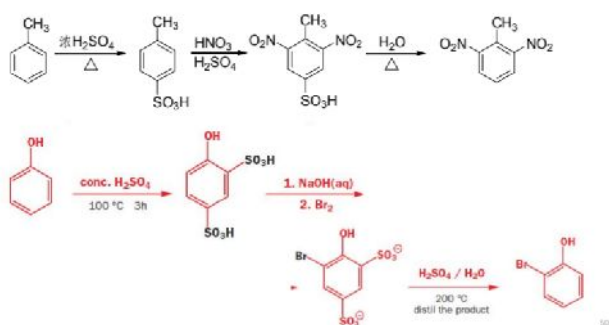
磺化反应 (Sulfonation)



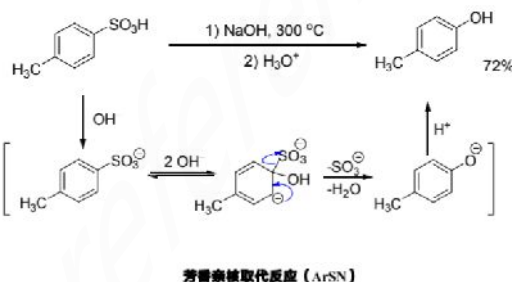
亲电试剂: SO_3
可逆反应



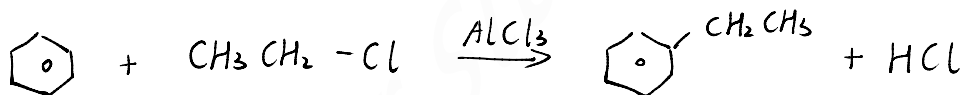
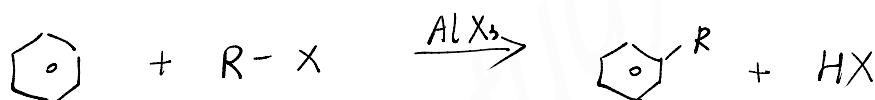
◆合成应用——保护基团 (占位子)



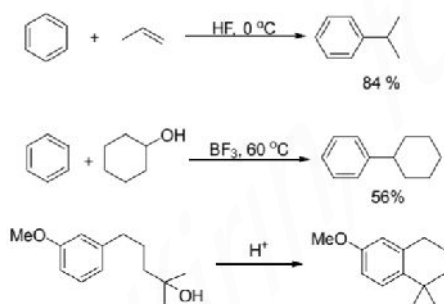
◆合成应用——制备酚类化合物的方法



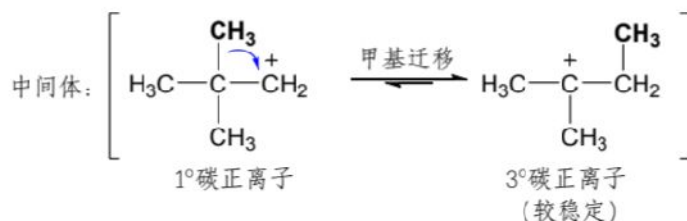
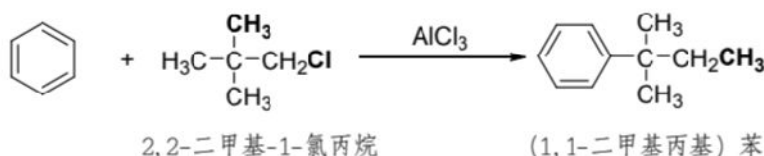
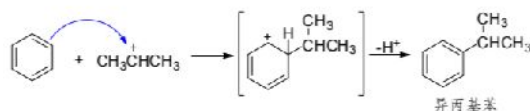
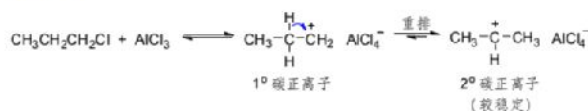
Friedel - Crafts 烷基化反应 (Alkylation)



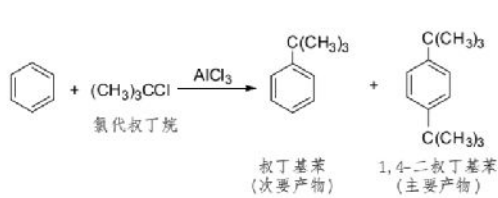
◆烷基化试剂: 卤代烷、烯烃、醇等



◆碳正离子重排



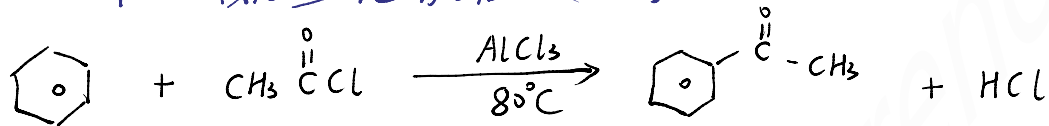
◆副反应：多烷基化



◆局限性

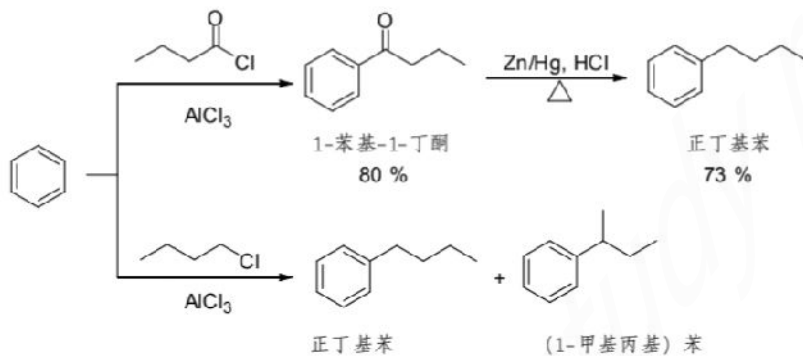


Friedel-Crafts 酰基化反应 (Acylation)

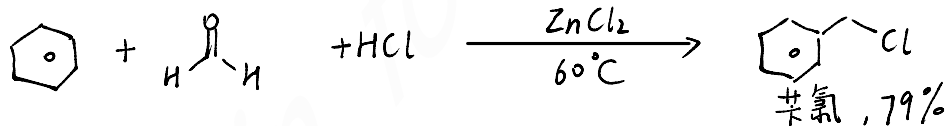


亲电试剂：酰氯、酸酐

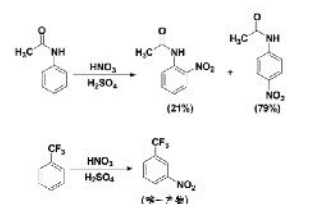
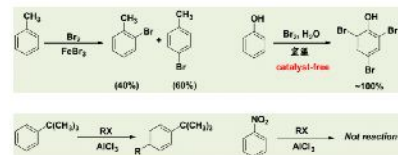
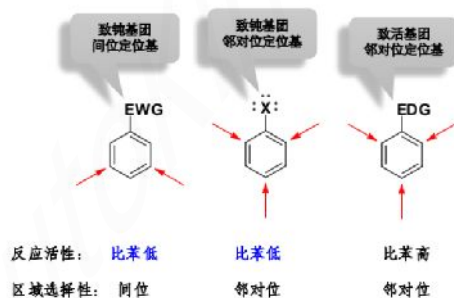
◆合成应用：合成酮、长链烷基苯等



氯甲基化反应 (Chloromethylation)



亲电取代的反应活性与区域选择性

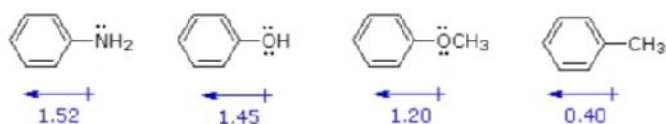


反应活性(速率)问题

看不来

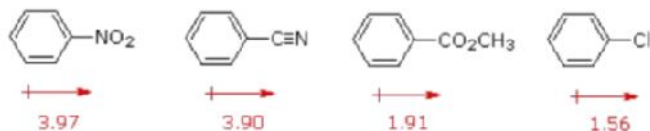
致活基团

Activating Substituents



致钝基团

Deactivating Substituents



◆ 取代苯发生亲电取代反应的区域选择性问题

► 取代基定位效应:

- (1) 邻对位定位基
- (2) 间位定位基

► 分析/判断方法:

- (1) 分析反应物苯环碳原子上的部分电荷
- (2) 分析中间体的相对稳定性

给电子共轭效应 (+C)

吸电子共轭效应 (-C)

怎么区分?

◆ 二取代苯的定位规律

- 由最强+C基团/+I基团定位
- +C基团定位效应大于+I基团
- 空间位阻较大的位置难取代

