

第6章 芳香族化合物

主要内容-1

- 苯的结构
- 单环芳烃的构造异构和命名
- 单环芳烃的来源和物理性质
- 芳香性和 Hückel $4n+2$ 理论 (重点)

1

芳香族化合物的来源:

- ❖ 早期: 樱桃、梨和杏仁——苯甲醛
妥鲁香液——甲苯
煤蒸馏——苯

具有芳香气味
芳香族化合物

- ❖ 天然产物、具生物活性的芳香族化合物



- ❖ 从煤和石油中获得

2

什么是芳香族化合物?

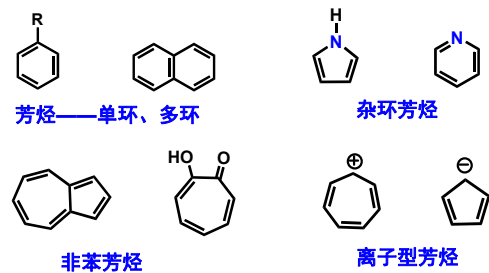
芳香族化合物 (Aromatic Compounds): 一些具有特殊稳定性和化学性质的环状化合物。具体指苯及其衍生物以及具有类似苯环结构和性质的一类化合物。

芳香性: 芳香族化合物具有的特殊稳定性及特殊的化学性质——不易加成、不易氧化, 容易发生亲电取代反应的特性。

3

芳香族化合物: 具有芳香性的碳氢化合物

根据是否含有苯环以及所含苯环的数目和连接方式的不同, 芳烃可分为不同的类型。



4

6.1 苯的结构、稳定性和共振结构式

➢ 苯的分子式

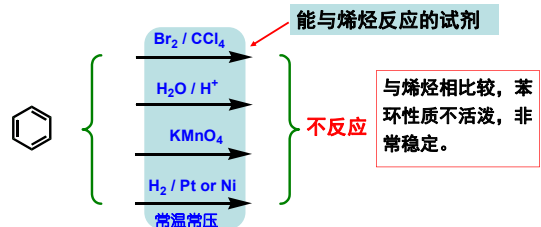
1825年, 由法拉第 (M. Faraday) 从照明气中首先分离得到苯, 并测得其组成元素: C和H。

1833年, 米歇尔利希 (E. Mitscherlich) 采用蒸汽密度法确定了苯的分子式: C_6H_6 。

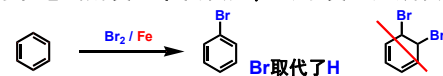
苯的分子式是: C_6H_6 , $U = 4$, 应该是一种高度不饱和的结构, 似乎应具有不饱和烃的相关反应特性。

5

➢ 苯的化学性质较为稳定



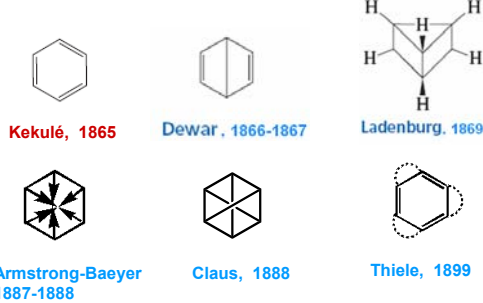
与亲电试剂发生取代反应, 而不发生加成反应



6

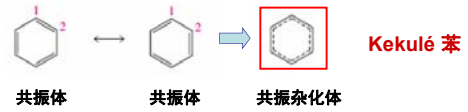
苯在结构上的不饱和性与其性质上的饱和性发生了矛盾，苯究竟是什么样的结构？

1865~1899年，人们提出了各种结构表达式：



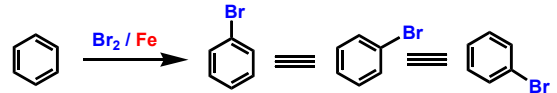
7

最为人们所普遍接受的是共轭环己三烯苯



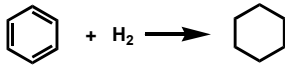
Kekulé 苯能解释苯的一些现象：

(a) 苯的一取代物只有一种

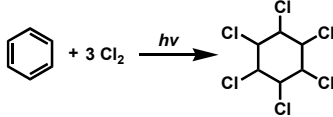


8

(b) 苯可以加氢还原成环己烷



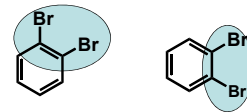
(c) 在光照下，苯可以和三分子氯气加成



9

Kekulé苯结构式不能解释的现象：

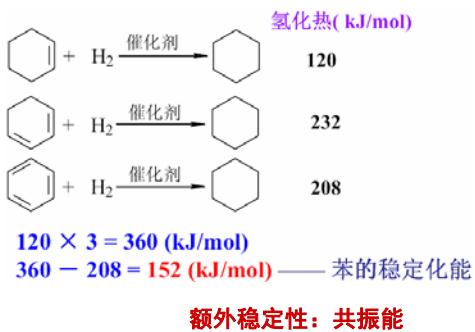
- 苯容易发生取代，却难于发生加成和氧化反应。
- 按照Kekulé苯结构式，邻位二取代苯应有两个异构体，但实际上只有一个。



- 不能解释苯的氢化热远低于环己三烯的结构。

10

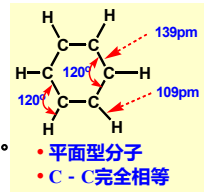
苯的氢化热低（稳定）



11

➤ 苯分子结构的近代概念

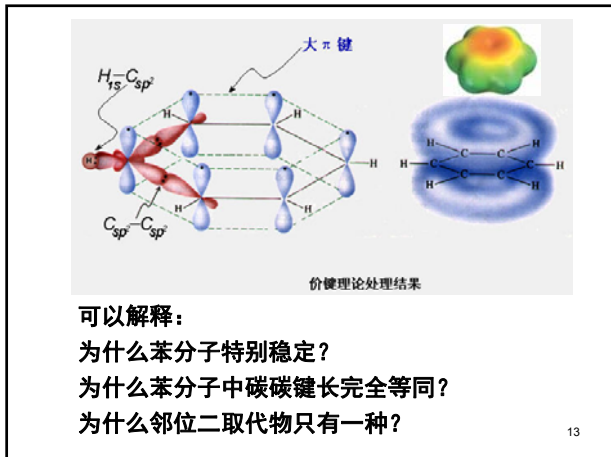
根据红外光谱和电子衍射等物理方法测定，苯分子中的十二个原子处于同一平面上，碳碳键键角为120°。



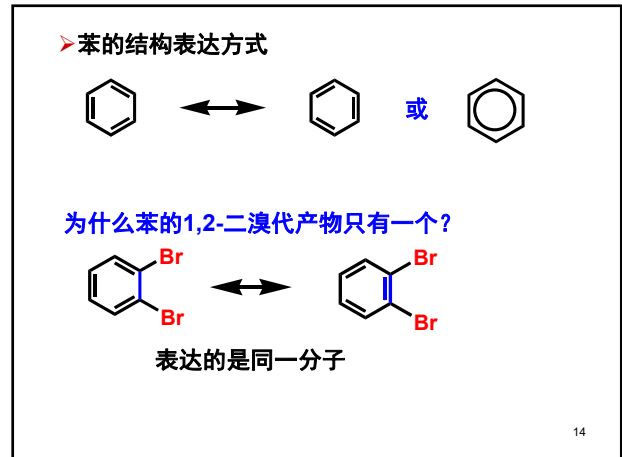
价键理论

轨道杂化理论认为：苯分子中，每个碳原子以sp²杂化，其中两个sp²杂化轨道与相邻碳原子的sp²杂化轨道形成碳碳σ键，一个sp²杂化轨道与一个氢原子的s轨道形成碳氢σ键。每个碳原子上剩余的一个垂直于分子平面的p轨道，它们相互平行，侧面交盖形成一个闭合共轭体系。

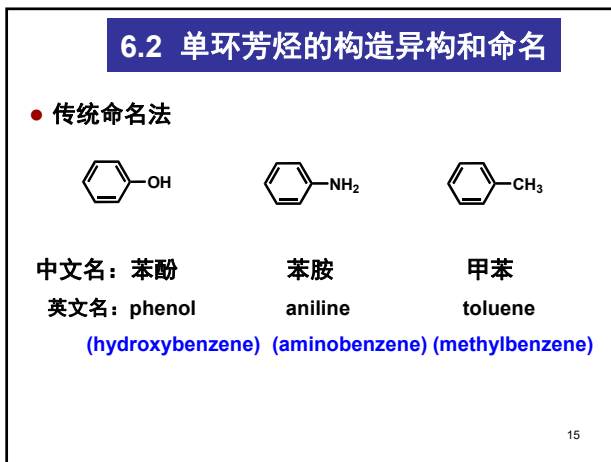
12



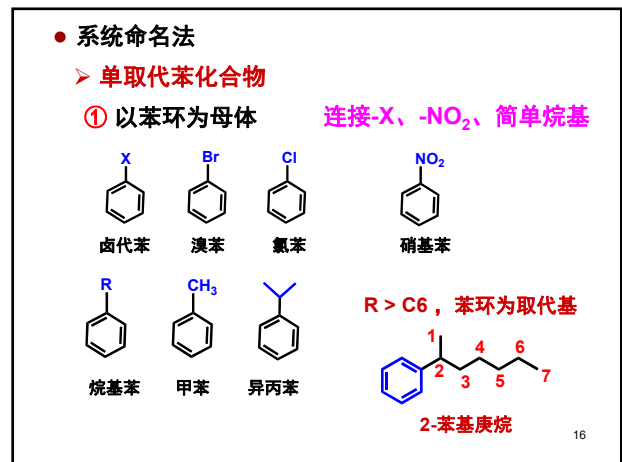
13



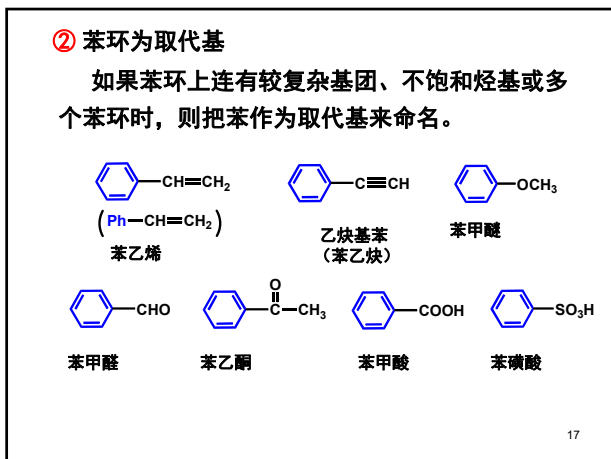
14



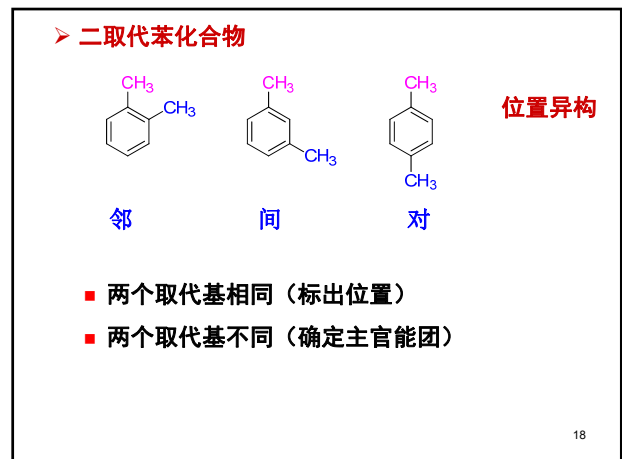
15



16

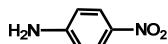


17

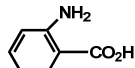


18

- 二取代或多取代时，主官能团选择次序：
 $-\text{COOH} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{COOR} > -\text{COX} > -\text{CONH}_2$
 $> -\text{CN} > -\text{CHO} > -\text{CO}- > -\text{OH} (\text{醇}) > -\text{OH} (\text{酚})$
 $> -\text{SH} > -\text{NH}_2 > -\text{OR} > -\text{SR}$
 $-\text{C}\equiv\text{C} > -\text{C}=\text{C} > -\text{R} > -\text{X} > -\text{NO}_2$
- 前面的为母体，后面的为取代基。
- 取代基的编号和列出次序同烷烃。



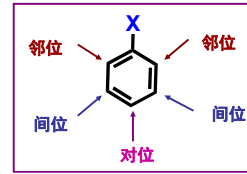
4-硝基苯胺



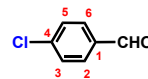
2-氨基苯甲酸

19

- 二个基团相对位置表示方法



例：



4-氯苯甲醛

对氯苯甲醛

p-氯苯甲醛 (*para*)

简写 *p*-ClC₆H₄CHO

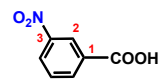


1,2-二溴苯

邻二溴苯

o-二溴苯 (*ortho*)

简写 *o*-Br₂C₆H₄



3-硝基苯甲酸

间硝基苯甲酸

m-硝基苯甲酸 (*meta*)

简写 *m*-NO₂C₆H₄COOH

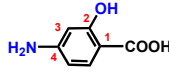
20

➢ 多取代苯化合物

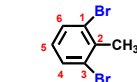
- 多个基团时用数字表示相对位置，编号遵循最小化原则



2-氯-1,4-二硝基苯

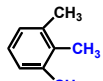


4-氨基-2-羟基萘

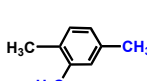


1,3-二溴-2-甲基苯

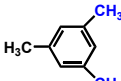
- 苯的三元取代物有时用连、偏、均来表示



1,2,3-三甲苯
(连三甲苯)



1,2,4-三甲苯
(偏三甲苯)



1,3,5-三甲苯
(均三甲苯)

21

21

➢ 芳基 (Aryl)

芳烃分子中去除氢原子所剩下的部分，用Ar表示。
常见的芳基有：

Ph: 苯基 (phenyl)



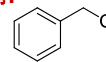
C₆H₅

Bn: 苄基 (benzyl, 苯甲基)



C₆H₅CH₂
PhCH₂

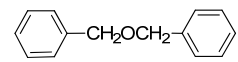
例：



苄氯



E-二苯基乙烯



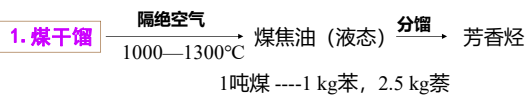
二苯醚

22

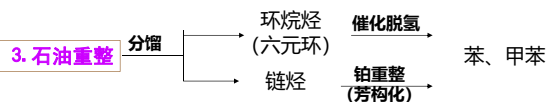
22

单环芳烃的来源与制法(自学)

苯、甲苯、二甲苯——制备芳香族化合物的基本原料。



2. 石油裂解生产乙烯的副产物



4. 苯的化学反应——后面章节的重要内容

23

23

单环芳烃的物理性质

- 苯及其同系物一般为无色液体，相对密度小于1。不溶于水，是一类很好的有机溶剂。
- 在二取代苯的三个异构体中，由于对位异构体的对称性最大，能很好地填入晶格中，因此熔点比其它两个异构体高。
- 苯环上有烷基取代基时，其稳定性增加（可以从生成热比较）。邻二甲苯比对二甲苯稳定性稍差（空间位阻）。

24

24

6.3 芳香性和 Hückel 4n+2 规则

- 环状结构的共轭分子；
- 氢化热比预期的环己三烯少，比环己三烯稳定；
- 平面六边形结构，键角120°，所有键长都为139 ppm，介于碳碳双键和单键之间；
- 只能发生亲电取代反应，保持共轭体系不变，而不能发生亲电加成反应；
- 共振杂化分子，其结构介于两个共振杂化体之间。

无法说明苯的芳香性。

25

1931年，德国科学家E Hückel 提出的Hückel 4n+2 规则，对苯的芳香性作出了解释，并可判断一般分子的芳香性。

一个环状化合物具有共平面的离域体系，且 π 电子数为 $4n+2$ 时 ($n = 0, 1, 2, \dots$)，具有芳香性。

反芳香性：若一个分子具有平面环状共轭体系，但其 π 电子数为 $4n$ 个，其 π 电子离域造成的结果与芳香性分子正好相反，使分子更不稳定，称为反芳香性分子。

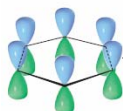


26

◆ 苯



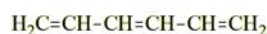
3 个双键
6 个 π 电子



平面、环状、共轭分子， π 电子数符合Hückel $4n+2$ 芳香性规则， $n = 1$ ，是一个芳香性分子。

27

思考题：判断芳香性



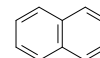
非环状



电子数为4，不符合 $4n+2$



无封闭的离域体系



封闭共平面的离域体系
电子数为10，符合 $4n+2$

一个环状化合物具有封闭共平面的离域体系且 π 电子数为 $4n+2$ 时 ($n = 0, 1, 2, \dots$ 整数)，就具有芳香性。

28

1. 单环多烯化合物芳香性的判别 (★★)

化合物	环丙烯正离子	环丁二烯	环戊二烯负离子	环庚三烯正离子	环辛三烯双负离子	环辛四烯
结构式						
4n+2 π 电子	2	4	6	6	10	8
符合	符合	不符合	符合	符合	符合	不符合
休克尔规则	单环平面结构	符合	符合	符合	符合	澡盆型不符合
封闭共轭多烯	符合	符合	符合	符合	符合	符合
结论	芳香性	非芳香性	芳香性	芳香性	芳香性	非芳香性

29

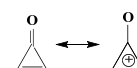
例：



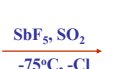
无芳香性



无芳香性



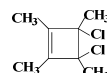
有芳香性



有芳香性



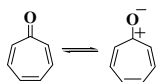
无芳香性



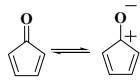
有芳香性

30

例：(a)是一个稳定的化合物，但(b)不稳定，难以分离。请给予解释。



含6个 π 电子的共轭体系，具芳香性，因而稳定。

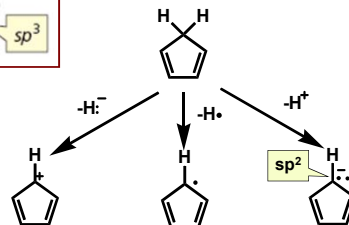
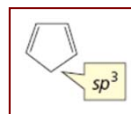


π 电子数为4，不具备芳香性。

31

环戊二烯负离子

环戊二烯不能形成环状共轭体系，没有芳香性。



环戊二烯正离子
4个 π 电子

环戊二烯自由基
5个 π 电子

环戊二烯负离子
6个 π 电子

32

32

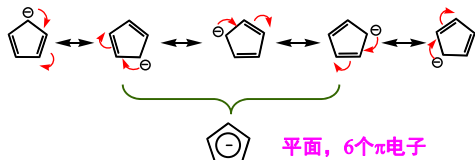
环戊二烯的酸性



$pK_a = 15$

CH_3CH_3

$pK_a = 50$

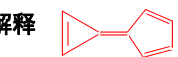


平面，6个 π 电子

33

33

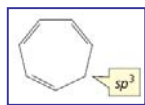
解释 为何具有芳香性？(拓展性)



34

34

环庚三烯正离子



环庚三烯不能形成环状共轭体系，没有芳香性。



环庚三烯正离子
6个 π 电子



环庚三烯负离子
8个 π 电子

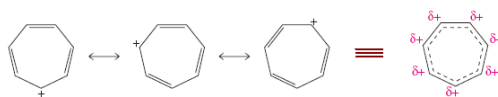
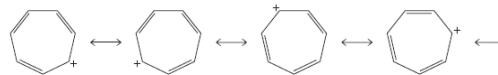


环庚三烯自由基
7个 π 电子

35

35

环庚三烯正离子的共振结构：

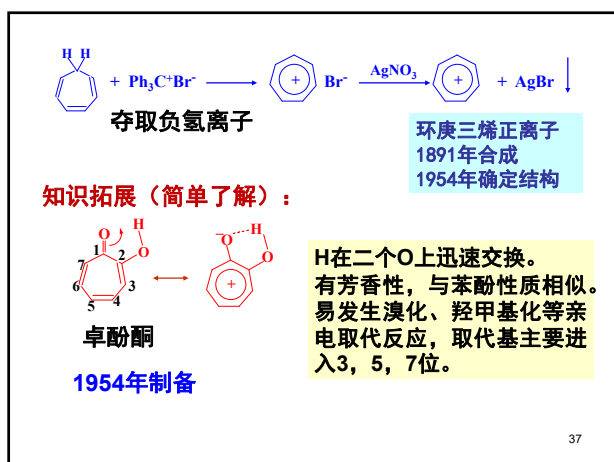


◆ 环庚三烯正离子的盐很稳定，容易被合成。

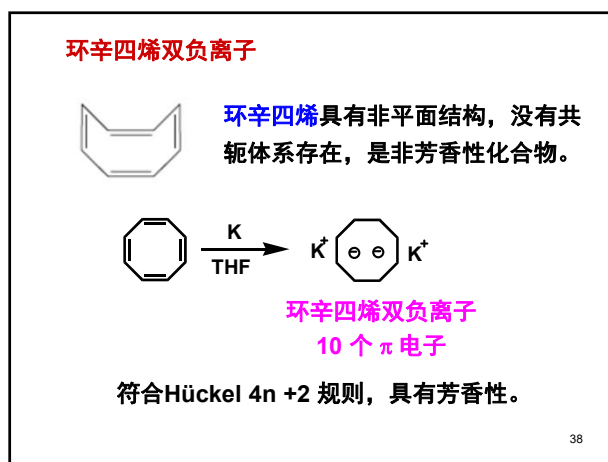


36

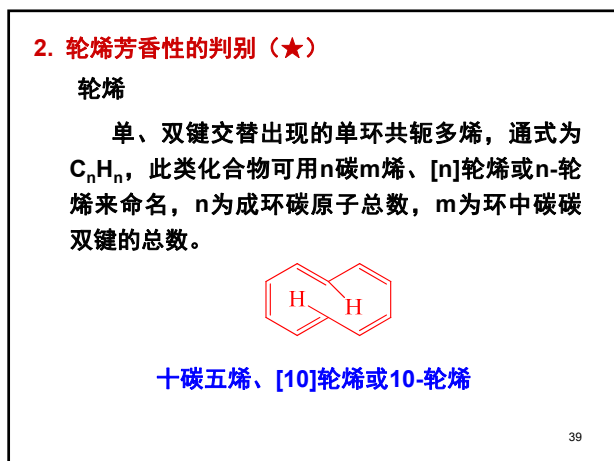
36



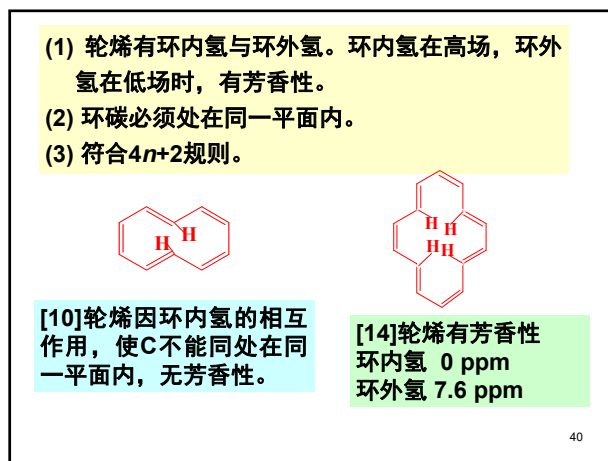
37



38



39



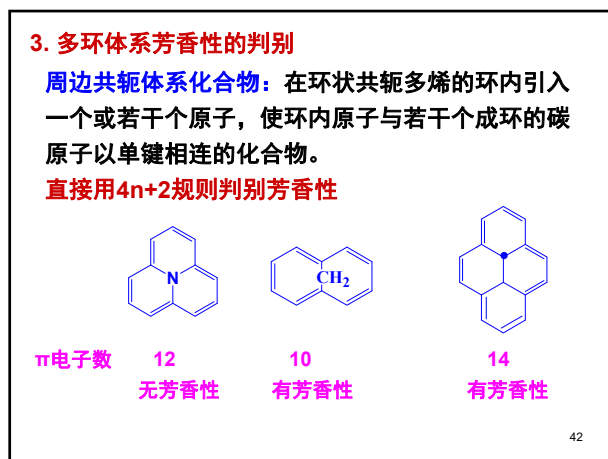
40

轮烯芳香性的判别

化合物	[10]轮烯	[14]轮烯	[16]轮烯	[18]轮烯
结构式				
休克尔规则				
$4n+2$ π 电子	10 符合	14 符合	16 不符合	18 符合
单环平面结构	碳不共平面 不符合	符合	符合	符合
封闭共轭多烯	符合	符合	符合	符合
结论	非芳香性	芳香性	非芳香性	芳香性

41

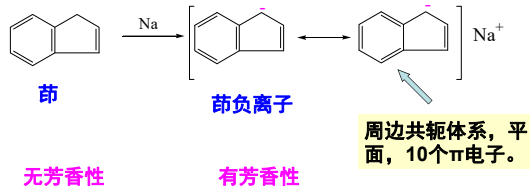
41



42

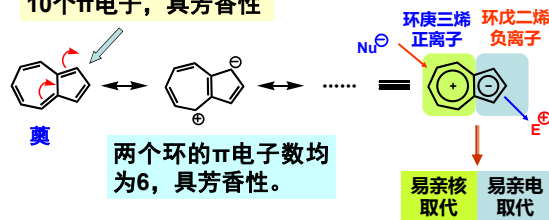
交叉共轭体系：两个环共用一边，也共用这边上两个碳的 π 电子，电子可以在两个环之间流动。

首先通过共振将结构式改为周边共轭体系，再用休克尔规则判断其是否具有芳香性。



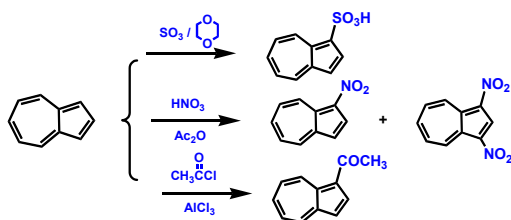
43

周边共轭体系，平面，10个 π 电子，具芳香性



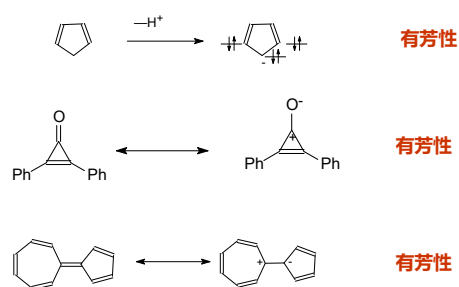
44

茚的亲电取代反应（知识拓展）



45

例：判断下列化合物是否有芳性



46

典型题型举例

选择题：

- 下列化合物中，具有芳香性的是（ ）。
- 不具有芳香性、符合Hückel规则、不符合Hückel规则

简答题：

- ***化合物是否（不）具有芳香性，为什么？
- ***化合物是否（不）具有酸性（碱性），为什么？

47

47