

# 第六章

## 单环芳烃

# 第六章 单环芳烃

一. 苯的结构

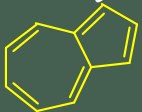


二. 单环芳烃的命名和异构

三. 单环芳烃的来源和制法 (略)

四. 单环芳烃的化学性质

五. 苯环上亲电取代反应的定位规律

# 芳烃的分类

{	单环芳烃	苯及其衍生物
	稠环芳烃 	分子中含多个苯环。如：萘，蒽，联苯等
	非苯芳烃 	分子中不含苯环，但结构和性质与苯环相似 

## 一. 苯的结构

苯的分子式为： $\text{C}_6\text{H}_6$  (1847年 确定)

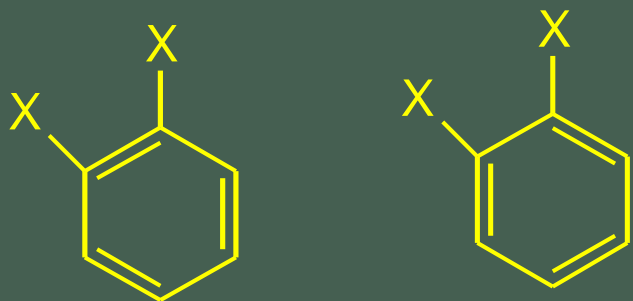
- 性质：
- ①. 易取代，难加成
  - ②. 一取代物只有一种
  - ③. 邻二取代物只有一种



为了解释这些性质，1865年德国化学家凯库勒提出苯是碳链首尾相连的环状结构，环中三个单键，三个双键相间。

## 问题

- ①. 不能解释为什么苯分子不发生类似于烯烃和炔烃的加成反应。
- ②. 假定邻位两个氢被取代，但按此式应该有两种产物：



但实际上只有一种。

- ③. 测定苯分子中碳碳键长：0.139nm，比正常 碳碳单键(0.154nm)短，比正常的碳碳双键长(0.134nm)。

#### ④. 苯具有特殊的稳定性---氢化热数据

	环己烯	环己二烯	环己三烯	苯
氢化热 (kJ / mol)	119.5 (测定)	231.8 (测定)	119.5×3=358.5 (根据假设计算)	208.5 (测定)
每个C=C的平均氢化热 (kJ / mol)	119.5	115.9	119.5	69.5

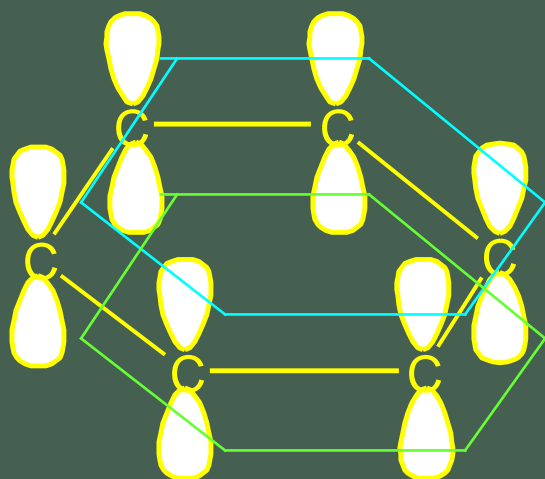
从整体看:

苯比环己三烯的能量低  $358.5 - 208.5 = 150 \text{ kJ / mol}$  (苯的共振能)

苯比环己二烯的能量低  $231.8 - 208.5 = 23.3 \text{ kJ / mol}$

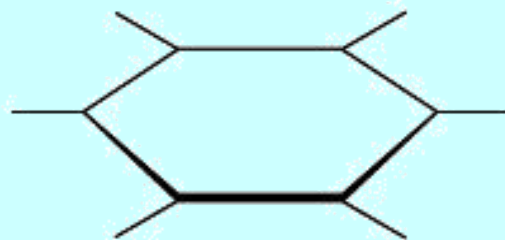
# 苯分子的现代结构模型

## ◆ 价键理论

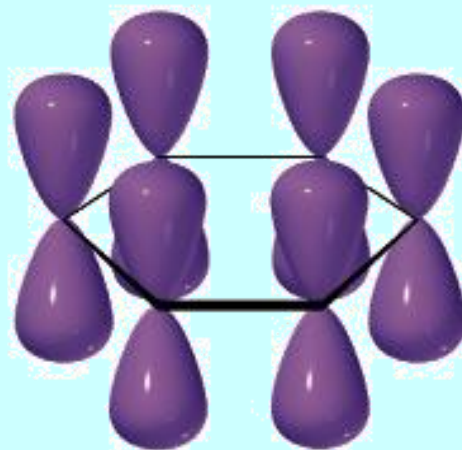


- ✓ C-C键长:139pm
- ✓ C-H键长:108pm
- ✓ 键角:120°

- C为 $sp^2$ 杂化;
- 所有C、H原子处于同一平面;
- 分子中未杂化的6个P轨道侧面交盖重叠形成一个闭合的、环状的大 $\pi$ 键, 像两个连续的面包圈。



(a)

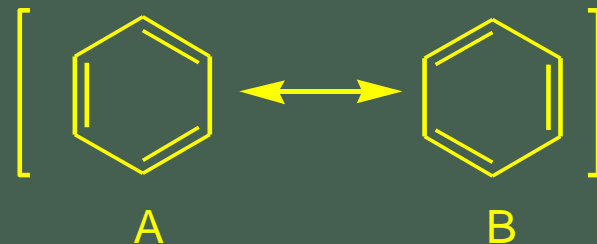


(b)



(c)

共振论对苯分子结构的解释:



苯分子的结构是A和B的共振杂化体

常用的表示方法:



强调 $\pi$ 电子云的平均分布

注意: 是A和B的共振杂化体

意义: 苯的环状结构的提出, 是芳香族化合物发展的一个里程碑。



## 共振论:

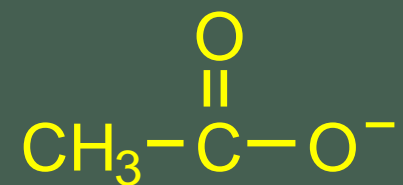
例：丁-1,3-二烯常用下面结构表示：



电子衍射光谱法测定 $\text{C}_2-\text{C}_3$ 键长比普通 $\text{C}-\text{C}$ 单键键长短，具有双键的性质，即 $\pi$ 电子发生了离域。

所以上述表示法不能准确反映1,3-丁二烯的真实结构。

例：醋酸根通常表示为：



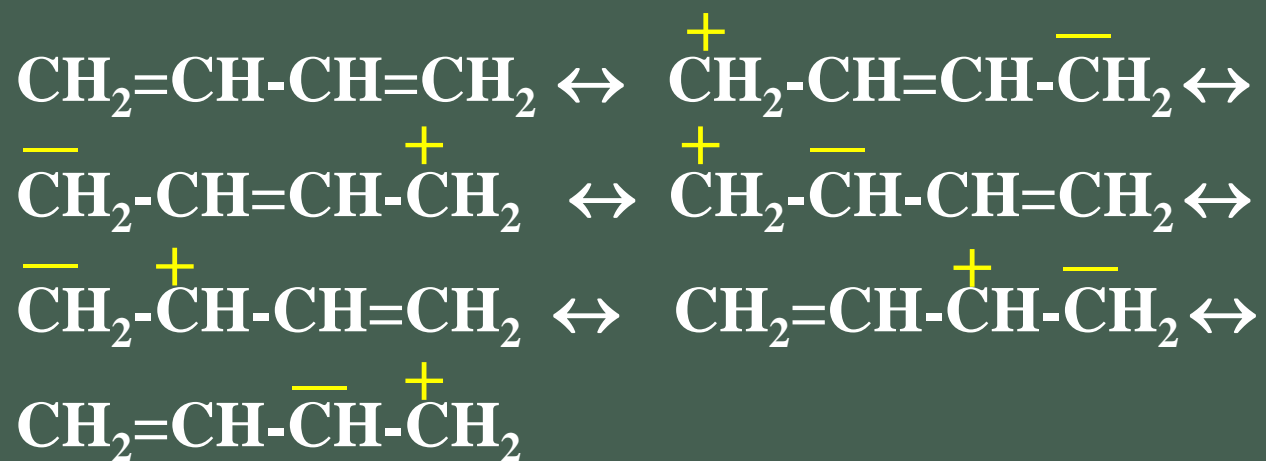
C-O键长0.128nm



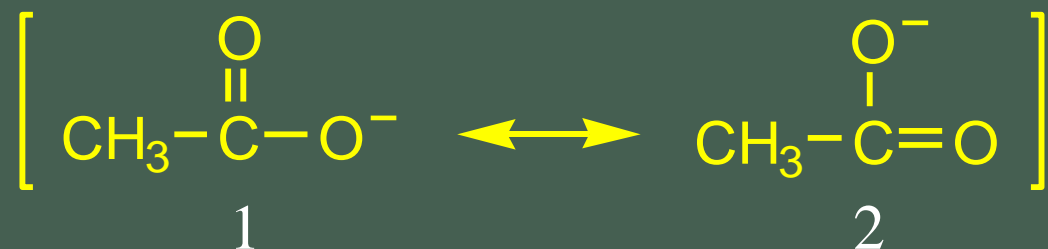
## 共振论的基本思想：（鲍林 Pauling, 1931-1933年）

有些有机(如共轭的)分子不能用一个经典的结构式表示，就可以用若干个经典结构式的共振来表达共轭分子的结构。

真实分子是所有的极限结构（经典结构式）杂化产生的，称为极限结构的杂化体。



共振论认为醋酸根的真实结构为：



意义：醋酸根的真实结构是1和2的杂化体。

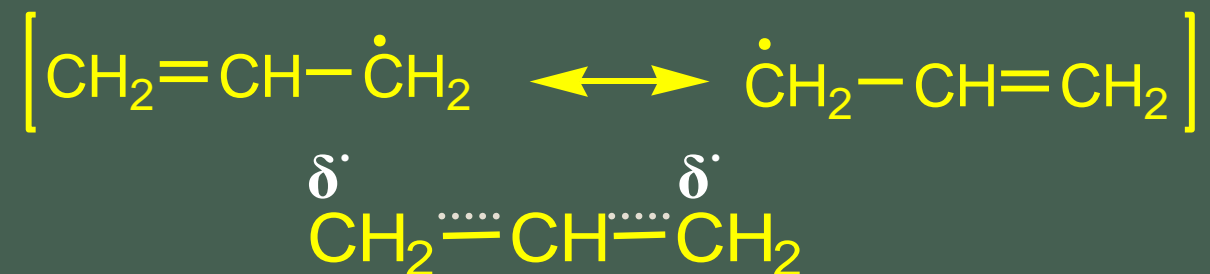
这种式子叫共振式，1、2为经典结构式。

注意：杂化体是单一物，而不是混合物。

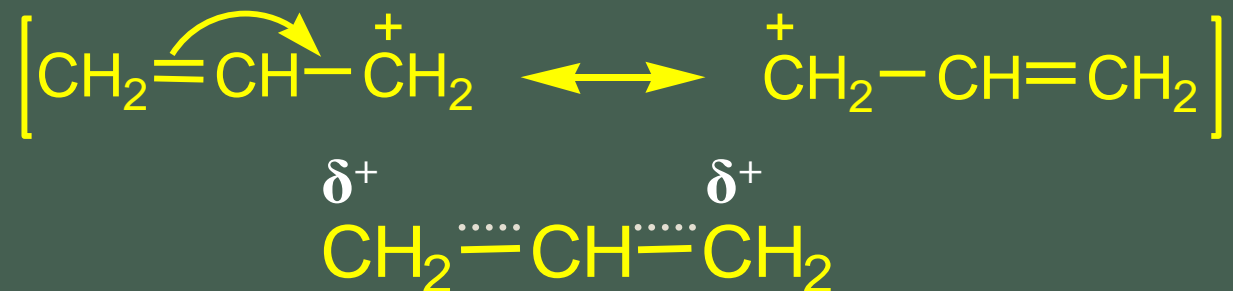
双箭头  $\longleftrightarrow$

极限结构之间的共振(共同组成共振杂化体)。

例：烯丙基自由基：



例：烯丙基碳正离子：



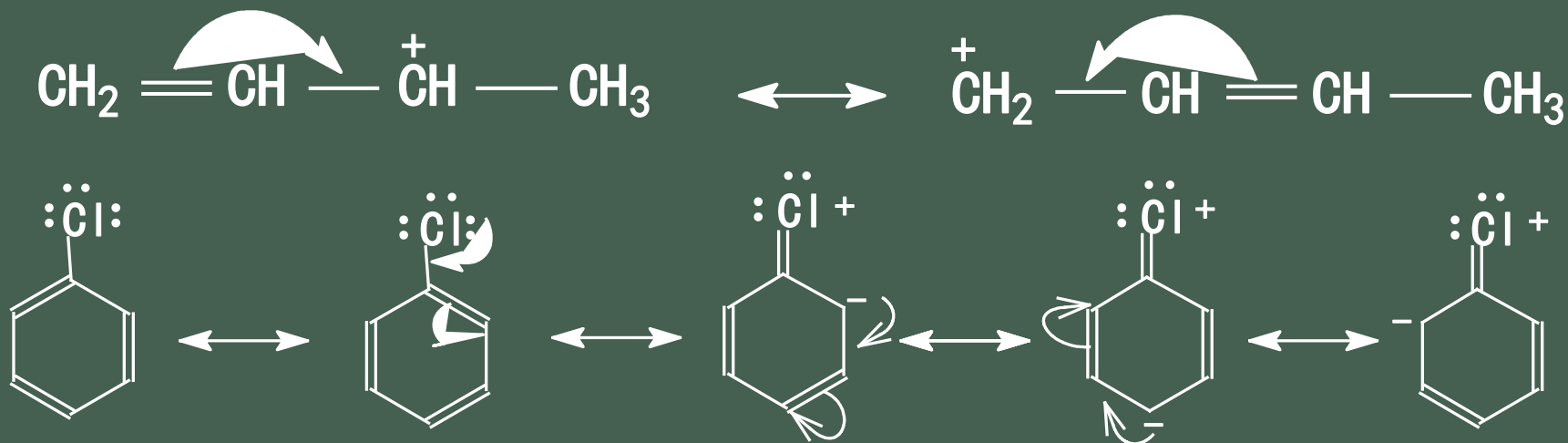
从上述例子可看出：共振式中经典结构式之间只有电子排列的不同，没有原子位置和未成对电子的改变。

## 共振式的基本规定:

1) 共振式必须符合路易斯结构的要求



2) 共振式中原子的排列完全相同，不同的仅是电子排列。



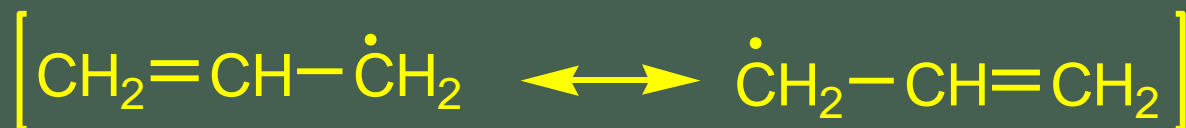
3) 共振式中成对电子数或未成对电子数应相等



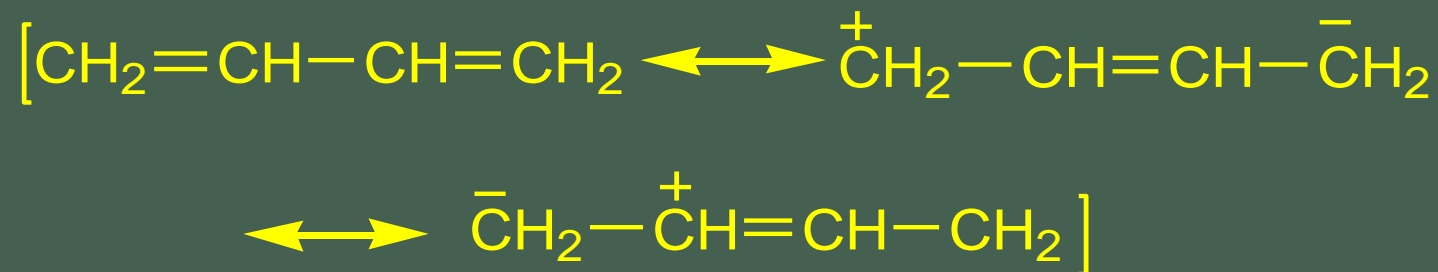
### 共振杂化体的稳定性:

杂化体比共振式中任何一个经典结构式都稳定, 其稳定性大小与各共振式的结构有关。

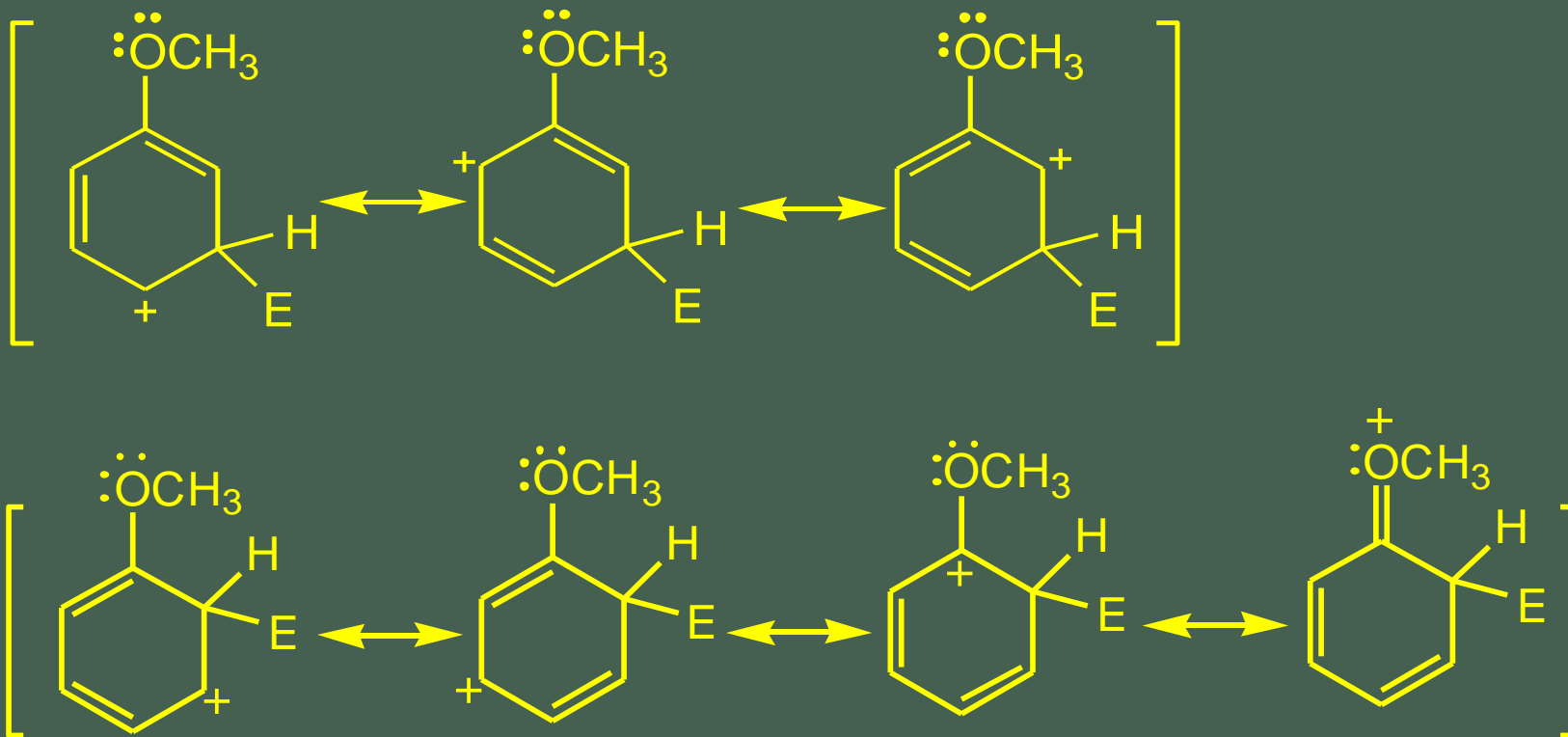
①. 在共振式中, 若经典结构式的稳定性相同, 则参与形成的共振杂化体往往特别稳定。



②. 共振式中, 经典结构越稳定, 对共振杂化体的贡献越大, 经典结构与共振杂化体结构越接近, 参与形成的共振杂化体越稳定。



③. 共振式中的经典结构式越多，参与形成的共振杂化体越稳定。





## 二. 单环芳烃的异构和命名

### 1. 常见基团



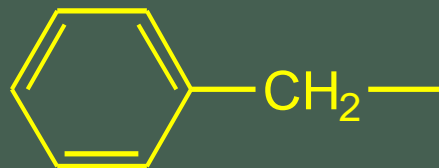
苯基

ph-

phenyl



对甲苯基



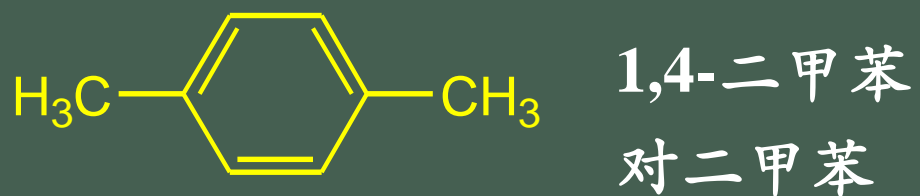
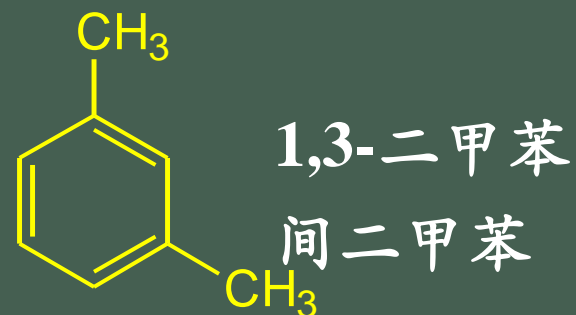
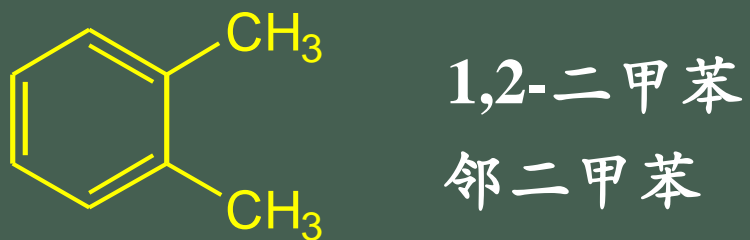
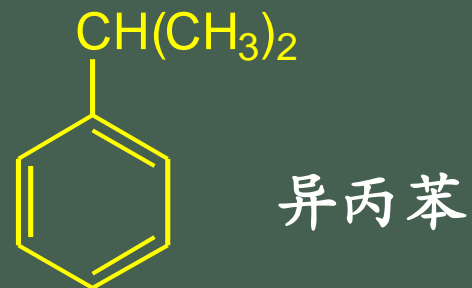
苄基

Ar-

Aryl-

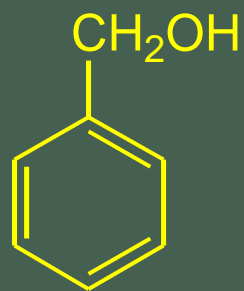
芳基

## 2. 烷基取代的苯，以苯为母体。

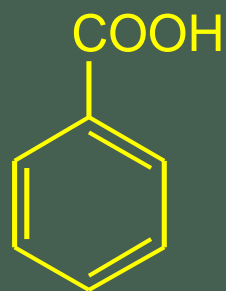


### 3. 结构复杂的化合物

以苯作为取代基:



苯甲醇



苯甲酸



苯乙烯

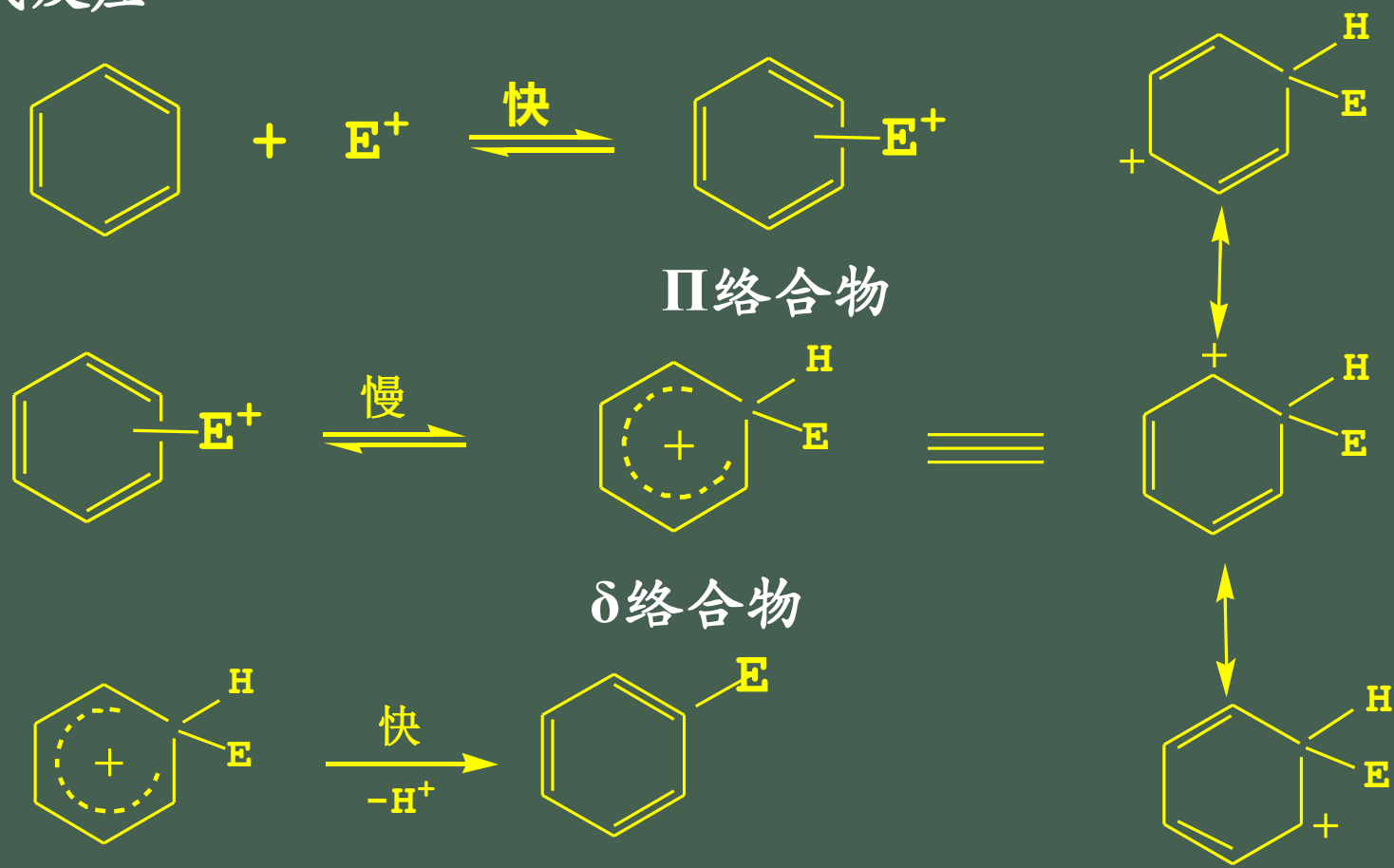


2-对异丁基苯基丙酸

2-(4-异丁基苯基)丙酸

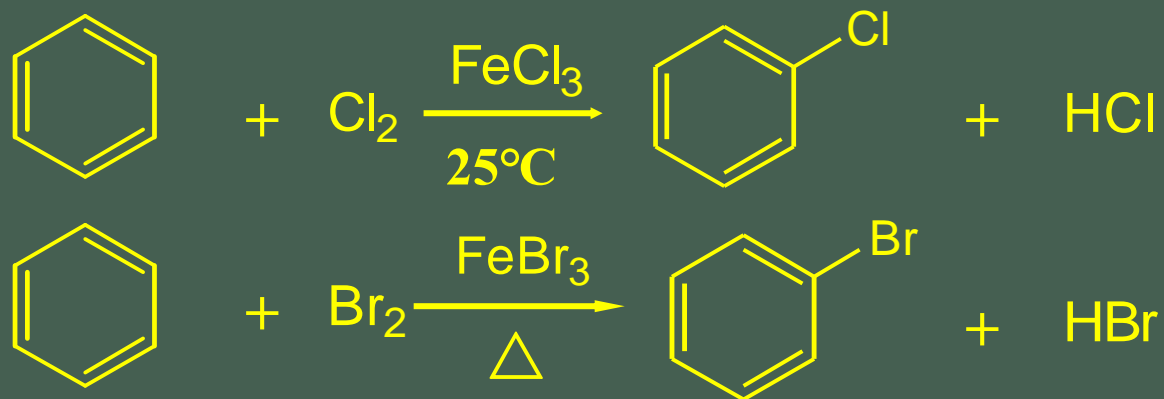
## 四. 单环芳烃的化学性质

### 1. 亲电取代反应



## (1) 卤化反应

例：



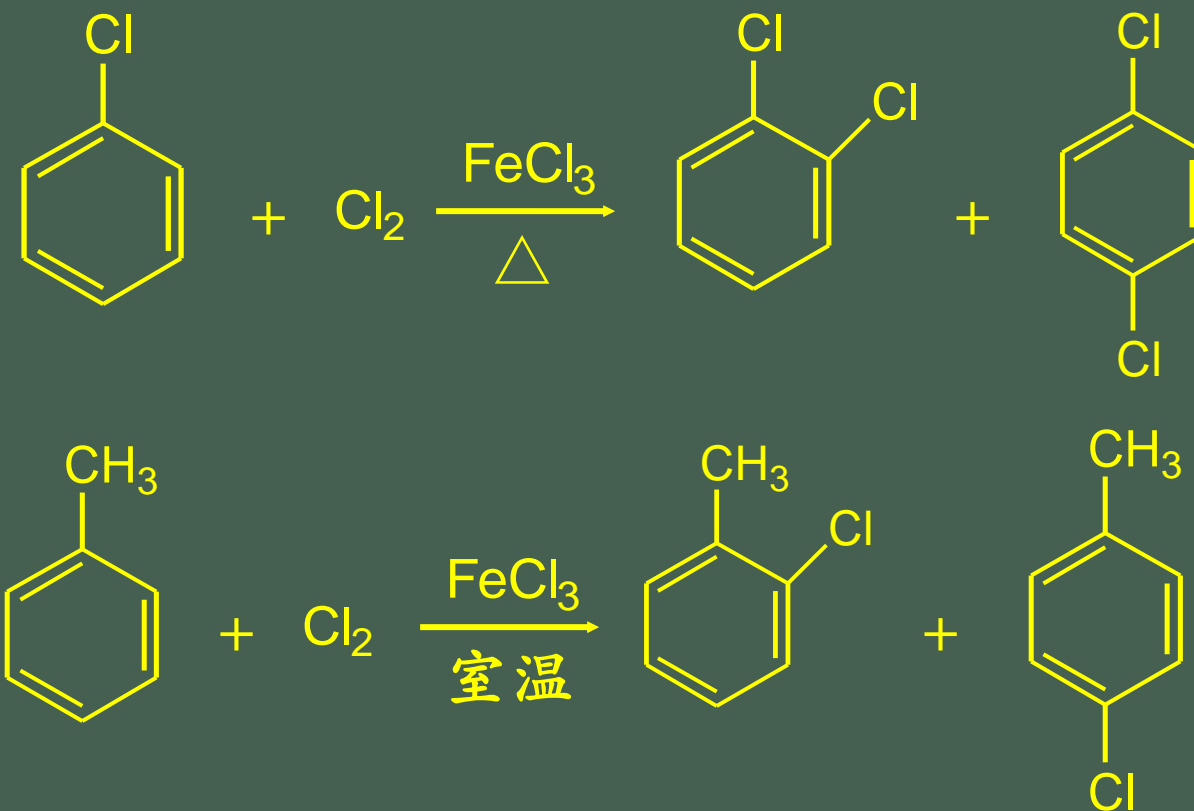
注意：① 卤化通常用 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$

② 中间体碳正离子远不及苯环稳定。

③ 卤化要加催化剂，催化剂也可用Fe。

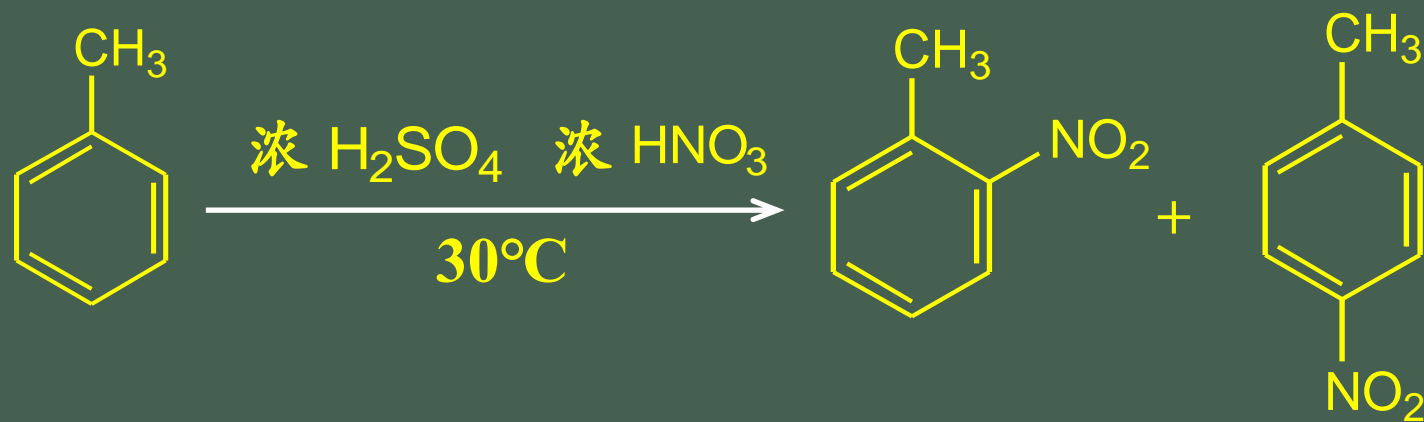
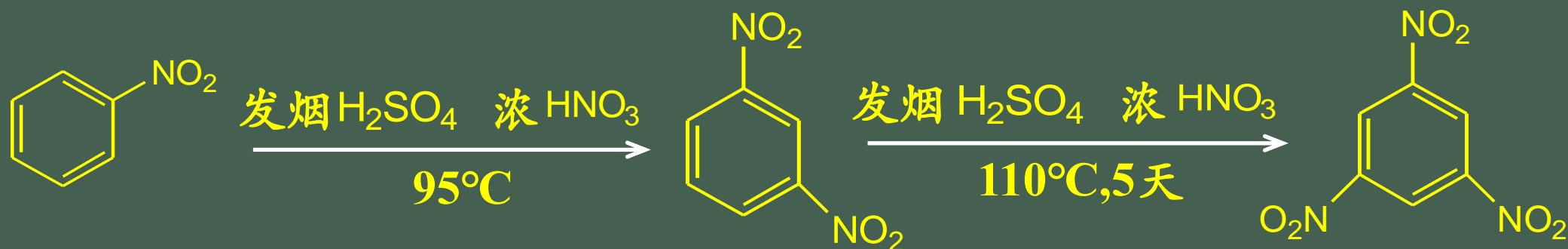
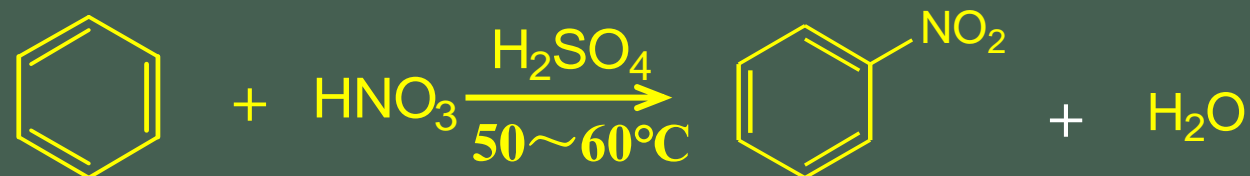
④ 生成碳正离子一步是决定反应速度的步骤。

若反应条件强烈可得二取代产物



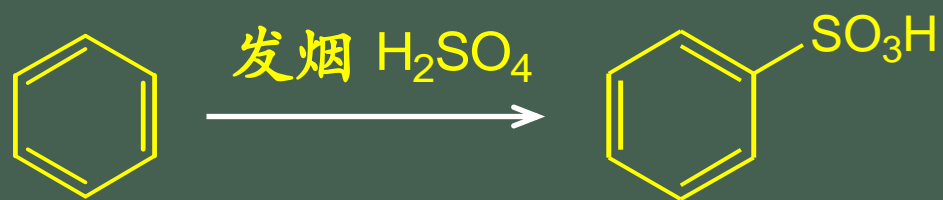
注意：甲苯氯代比氯苯容易，为什么？

## (2) 硝化反应



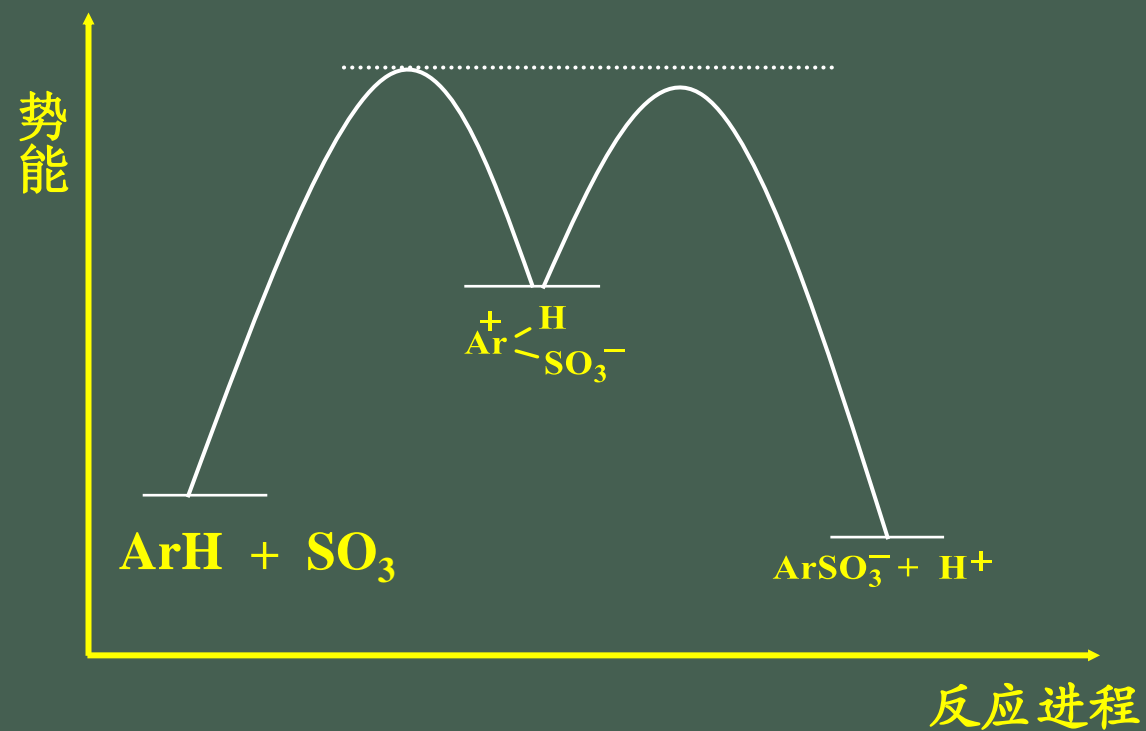
甲苯硝化比苯容易，为什么？

### (3) 磺化反应



注意：不同于卤化、硝化反应，磺化反应是可逆的。

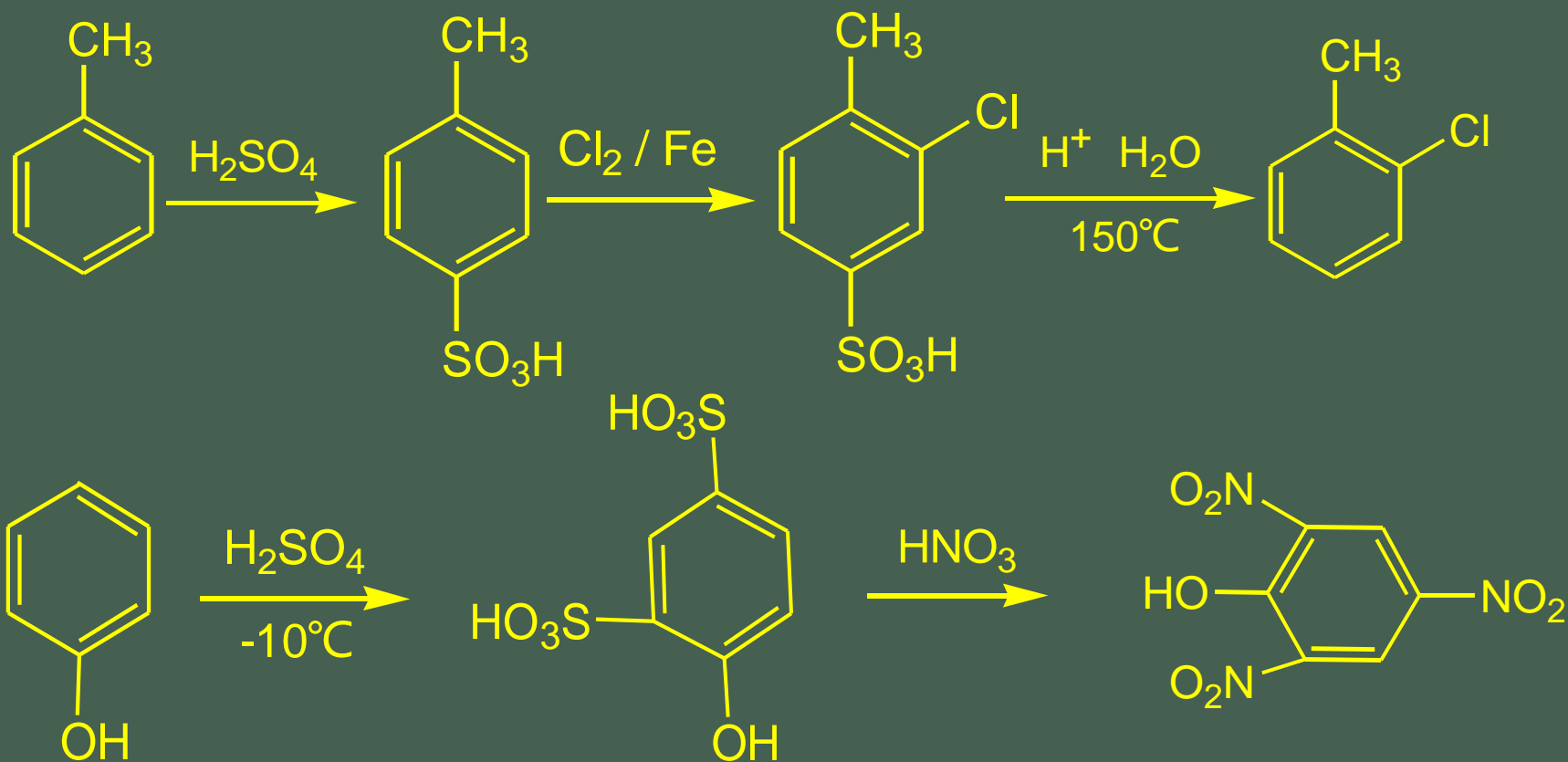
为什么？





## 磺化反应的可逆性在有机合成中的应用——占位效应

例如：用甲苯制备邻氯甲苯时，利用磺化反应来保护对位。

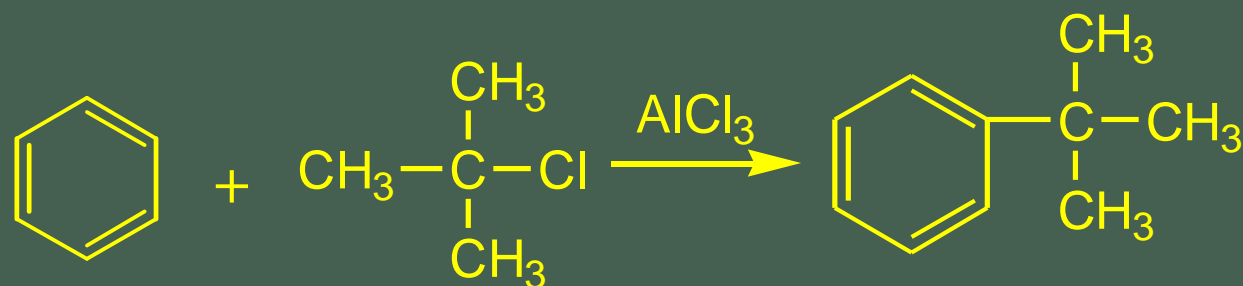


#### (4) 烷基化和酰基化 Friedel-Crafts反应

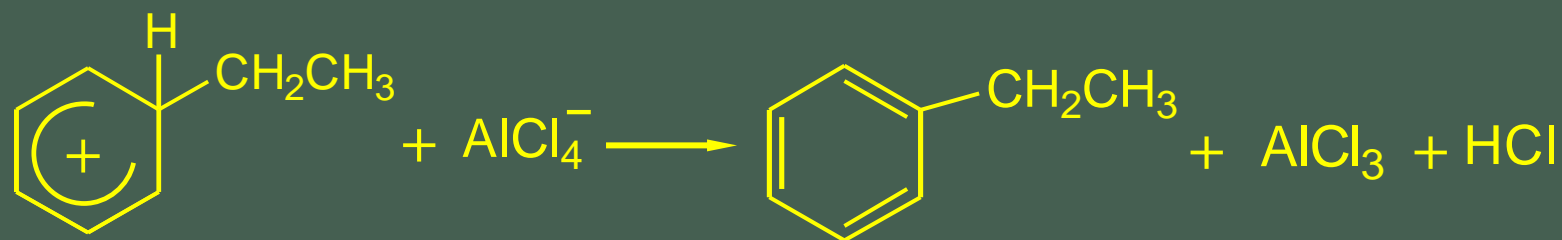
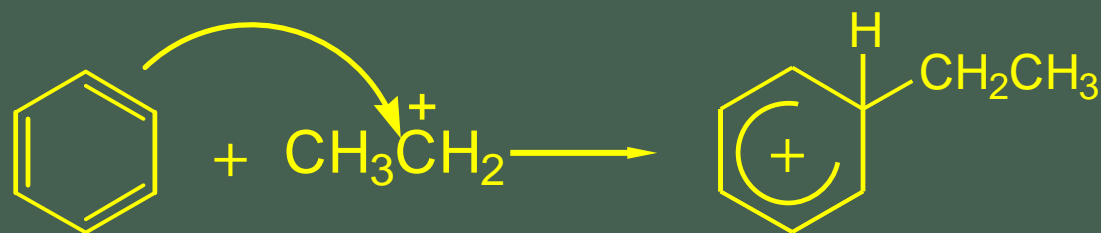
##### 烷基化反应

在无水 $\text{FeCl}_3$ 或 $\text{AlCl}_3$ 作用下，苯与卤代烷发生的反应。

例：

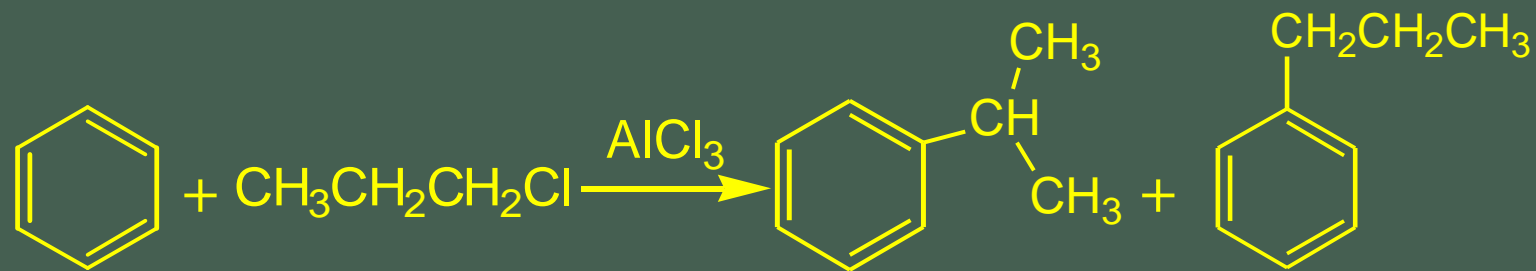


① 机理:



② 亲电试剂是碳正离子，所以反应可能伴随着碳正离子的重排。

例:



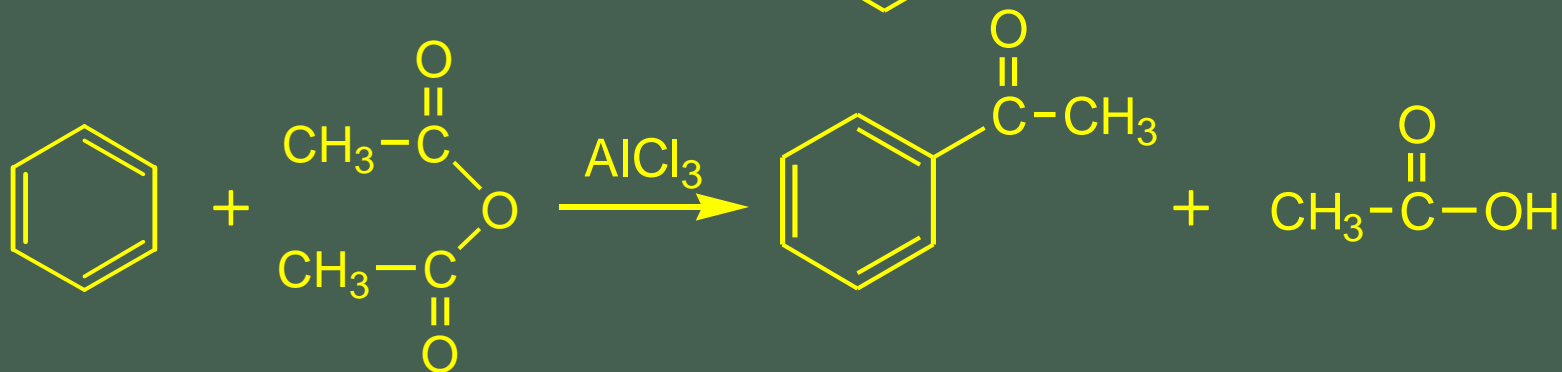
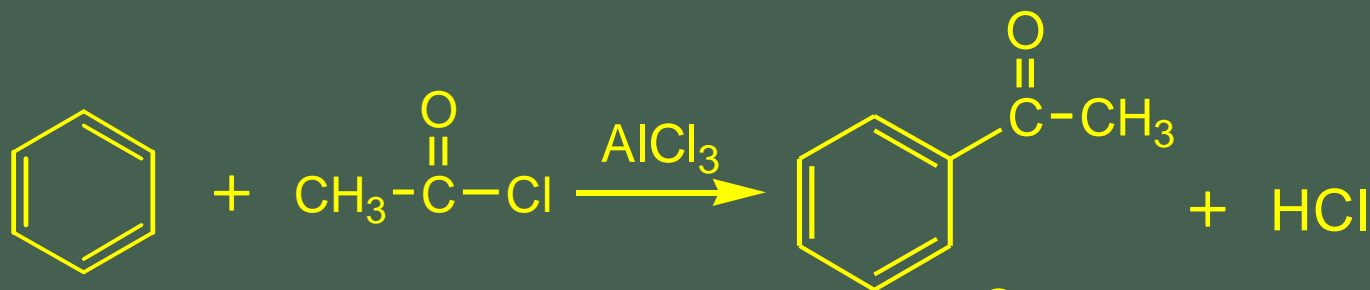
异丙苯

65-69%

正丙苯

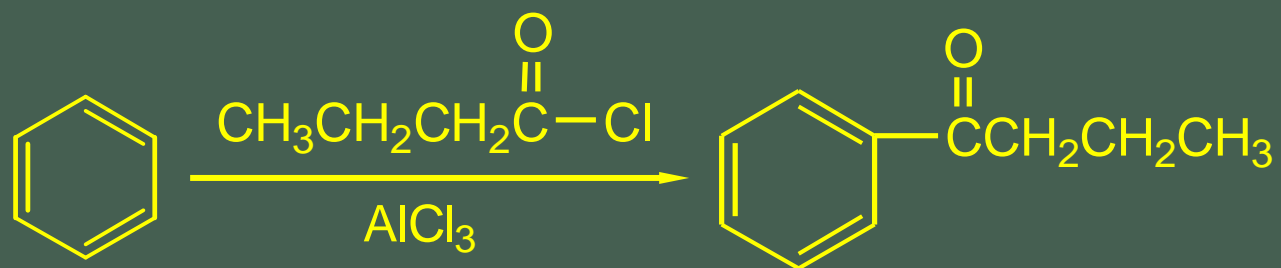
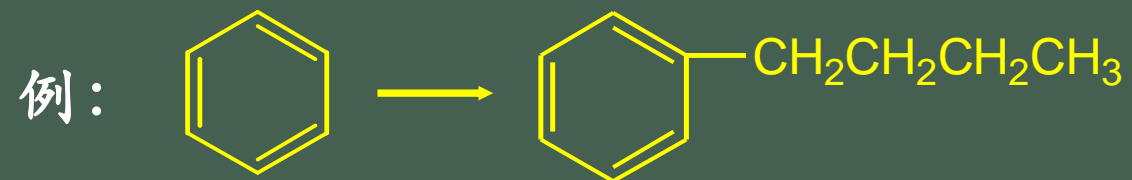
30-35%

酰基化反应



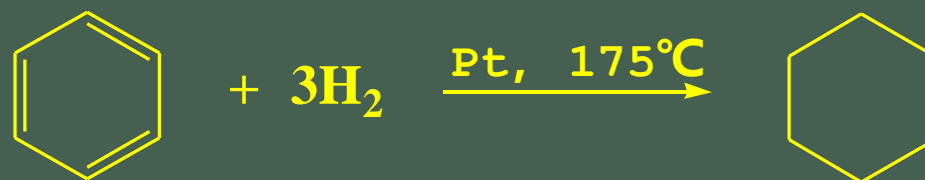
## 合成上应用

制备烷基苯和芳酮:

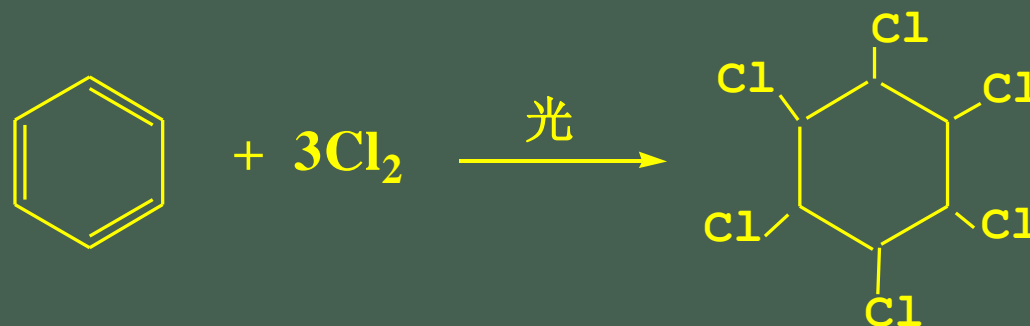


## 2. 加成反应

### (1) 加氢反应



### (2) 加氯反应



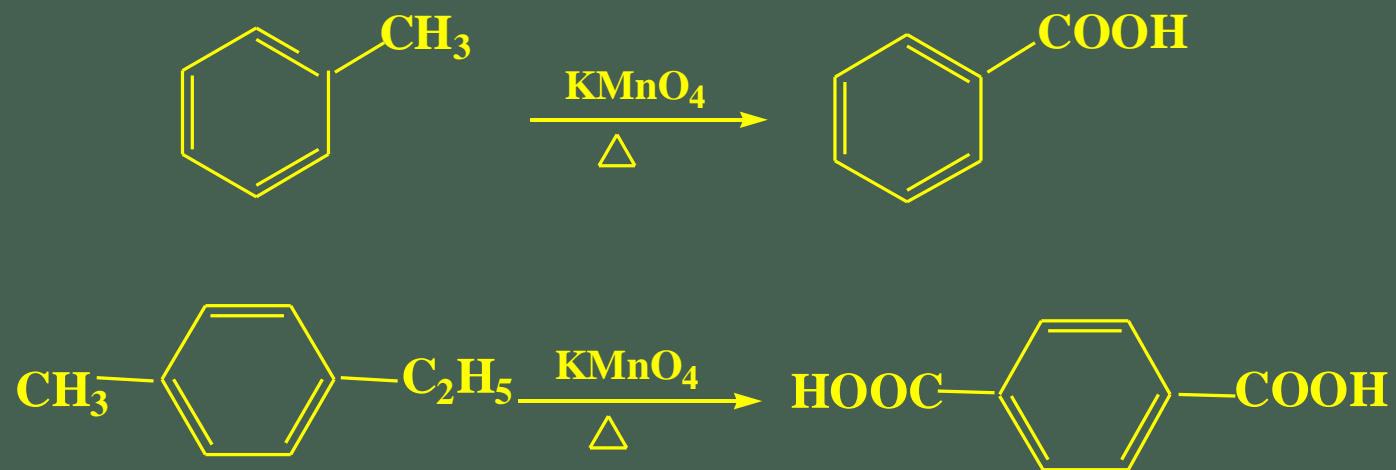
自由基反应

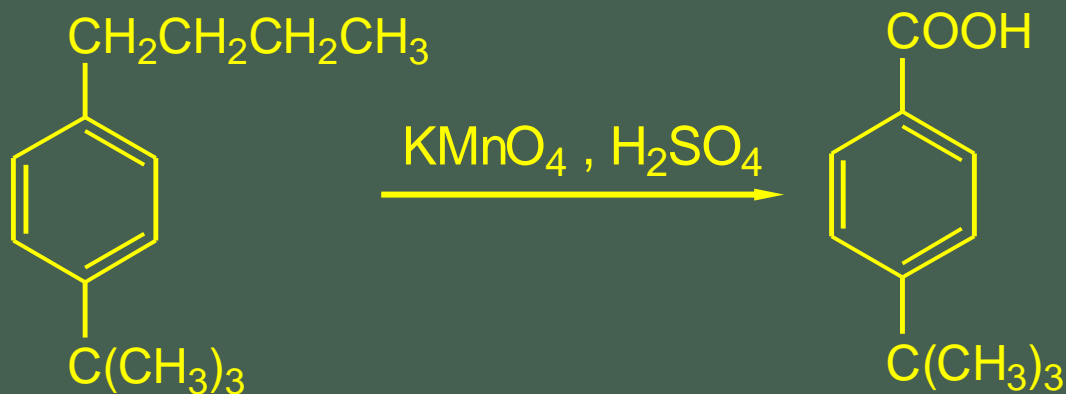
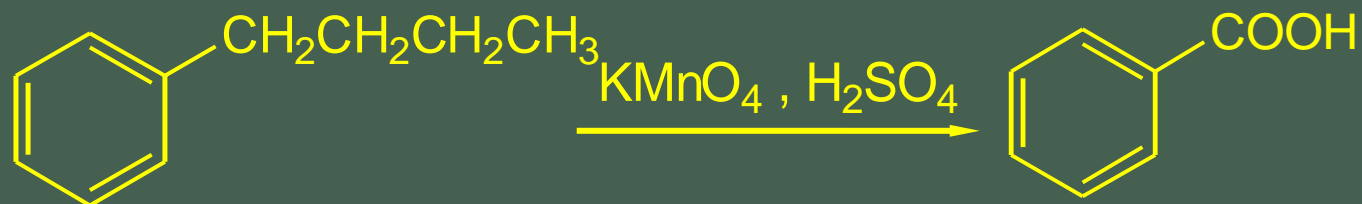
六氯化苯 (六六六)

### 3. 芳烃侧链的反应

#### (1) 氧化反应

苯环有特殊的稳定性，烷基苯在高锰酸钾、硝酸、铬酸等强氧化剂作用下，烷基氧化成羧基。



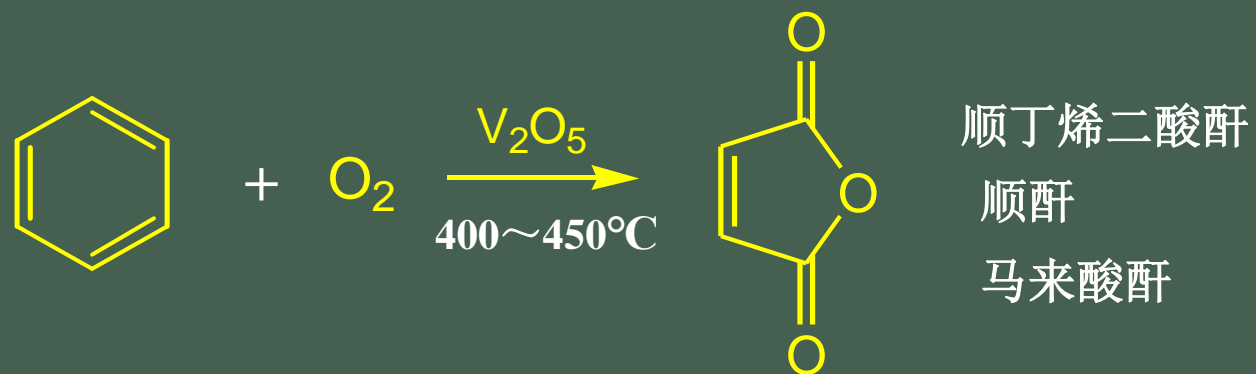


注意：不论侧链有多长，总是 $\alpha$ -H反应生成苯甲酸。

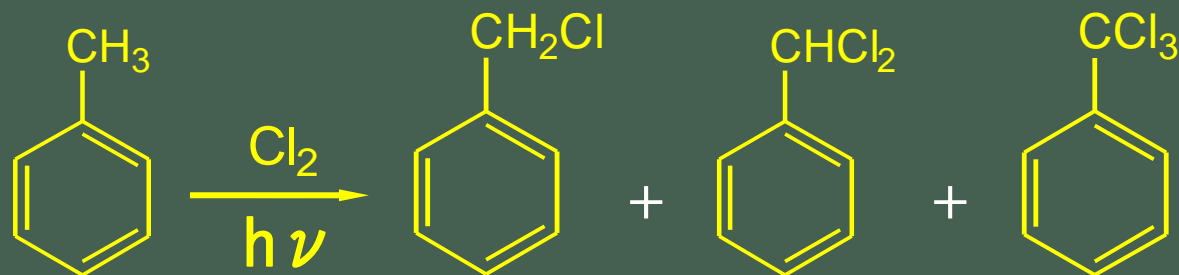
若无 $\alpha$ -H，一般不发生氧化，若用强烈的氧化剂，  
环被破坏。



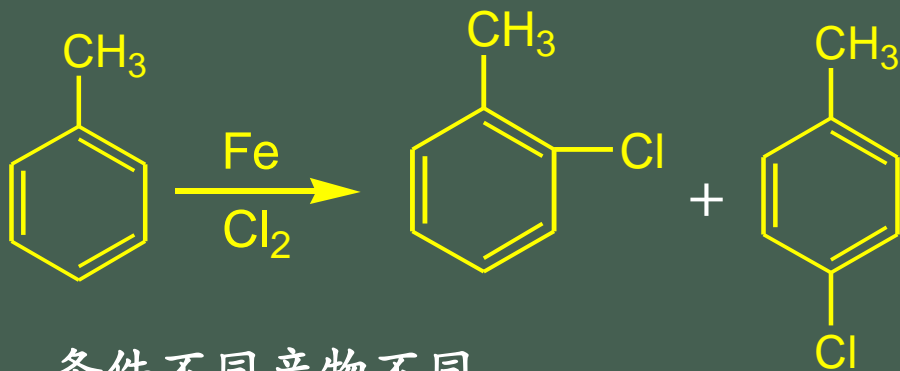
用特殊催化剂 $V_2O_5$ ，将苯氧化成顺丁烯二酸酐（简称顺酐），是工业上合成顺酐的方法。



## (2) 氯化反应 ( $\alpha$ -H卤代)

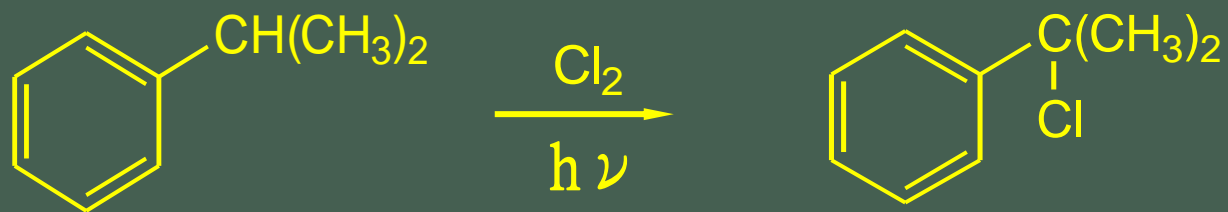


机理：自由基取代



机理：亲电取代

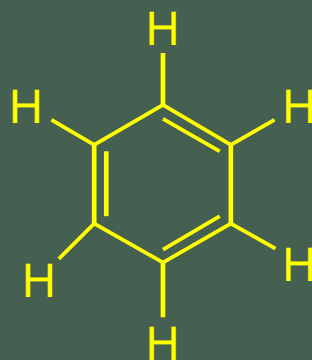
条件不同产物不同



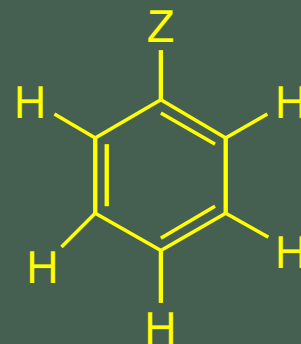
## 五. 苯环上取代反应的定位规律

### 1. 定位规律

定位效应:



6个氢等同



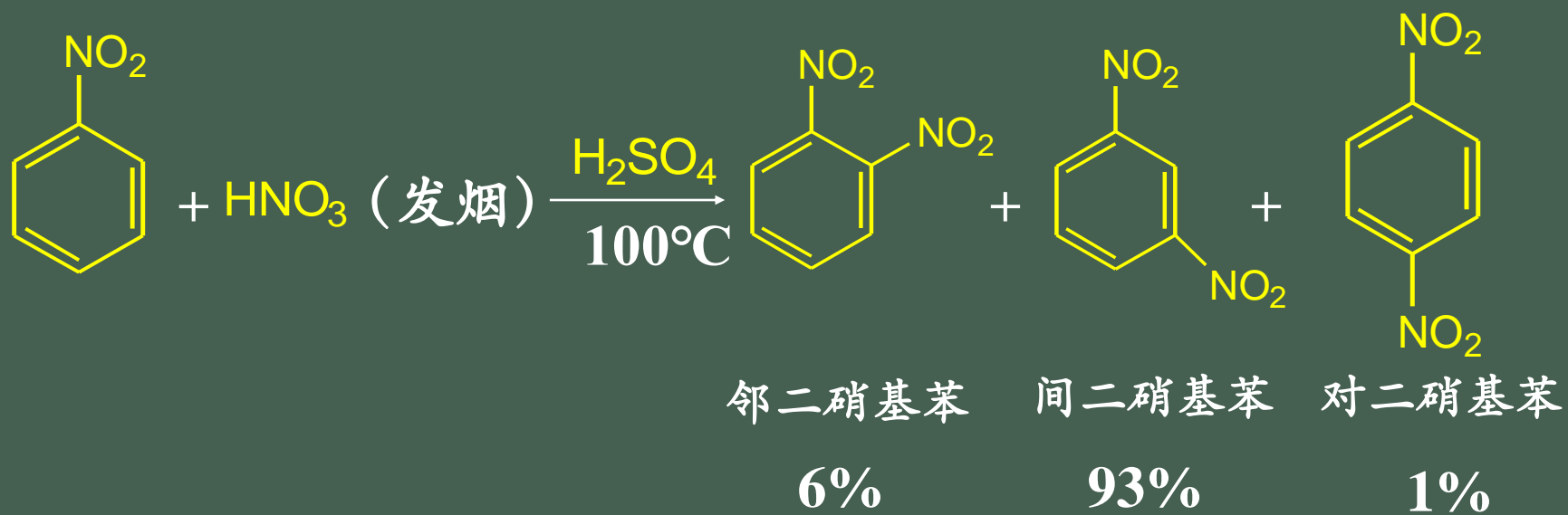
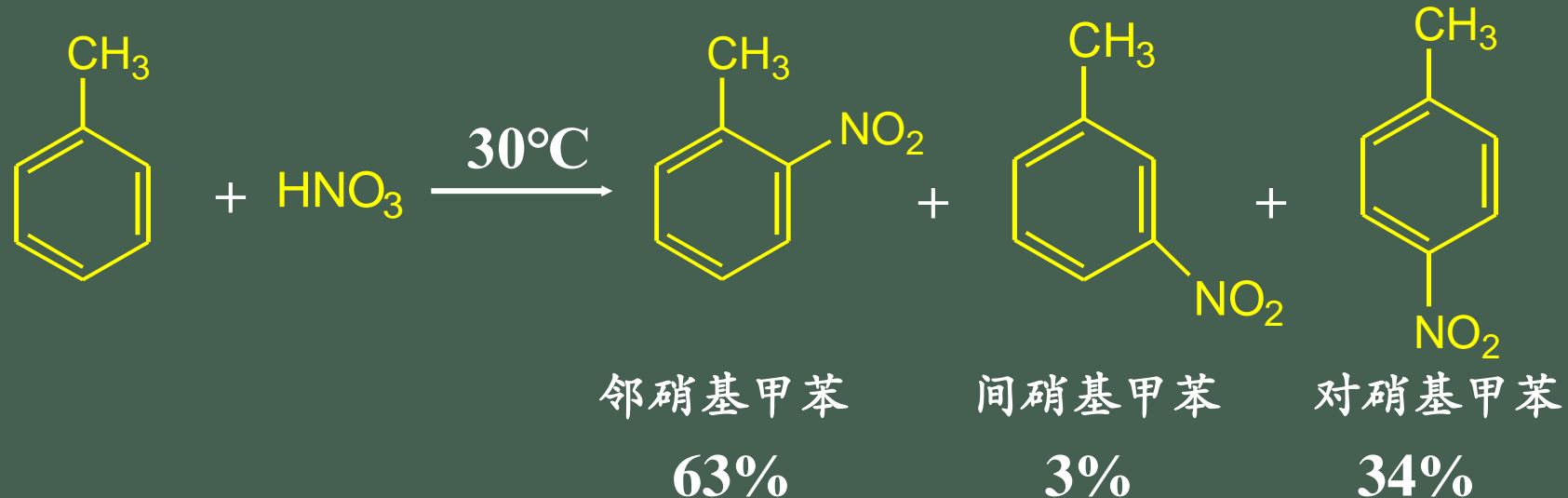
一取代产物只有一种

若发生亲电取代反应，而且5个位置的反应速度相同，

二取代产物比例应是邻：间：对 = 2：2：1

实际情况并非如此。

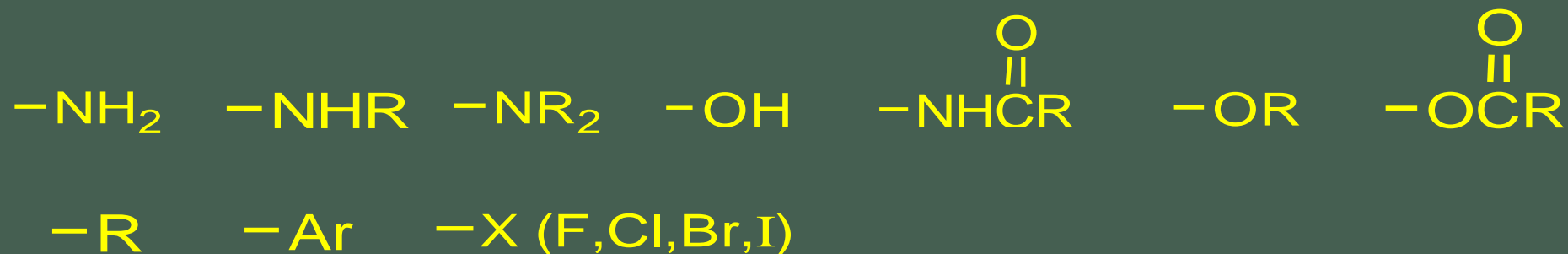
例:



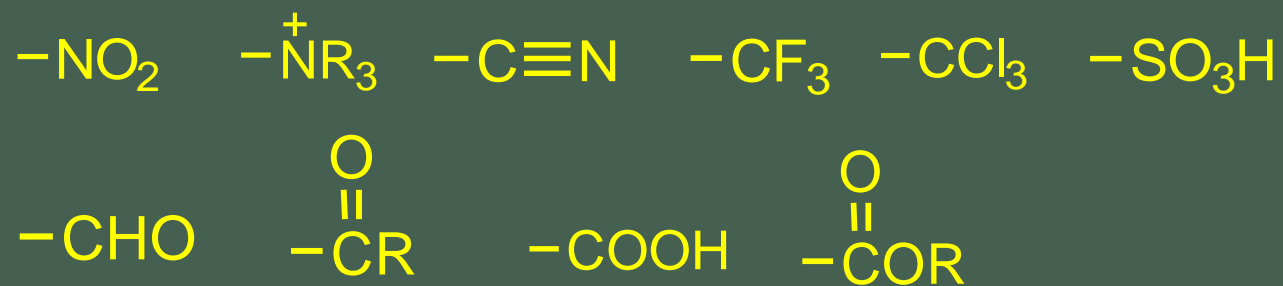
第二个取代基进入的位置与苯环上原有的取代基的性质有关，受苯环上原有取代基的控制，这种效应为**定位效应**。

**取代基大致分为两类：**

1). 第一类定位基：邻对位定位基，它们使第二个取代基进入它的邻对位。常见的有：



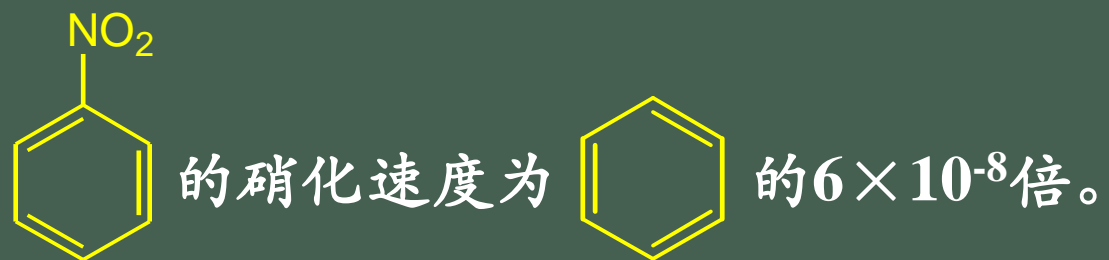
2). 第二类定位基：间位定位基，它们使第二个取代基进入它的间位。常见的有：



## 2. 活化与钝化作用

以苯的亲电取代反应为准，若一取代苯的亲电取代反应速度比苯的快，那么苯上连的取代基使苯活化；

若一取代苯的亲电取代反应速度比苯的慢，那么苯上连的取代基使苯环钝化。



根据实验，将常见取代基对苯环活化与钝化的能力排列如下：

### 邻对位定位基

强烈活化:  $-\text{NH}_2$   $-\text{NHR}$   $-\text{NR}_2$   $-\text{OH}$

中等活化:  $-\text{NH}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}$   $-\text{OR}$   $-\text{O}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}$

弱活化:  $-\text{R}$   $-\text{Ar}$

弱钝化:  $-\text{X}$  (F, Cl, Br, I)

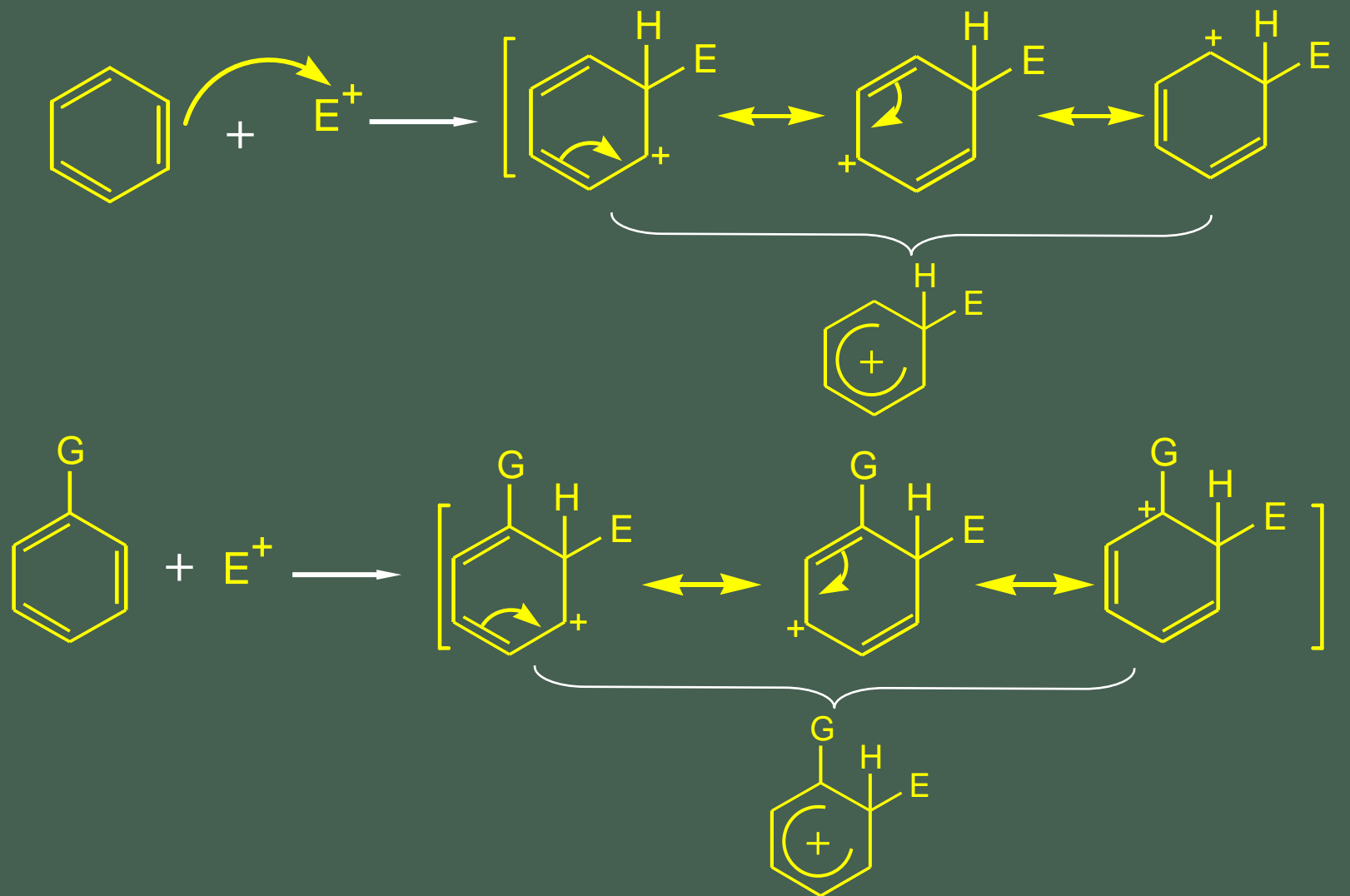
### 间位定位基

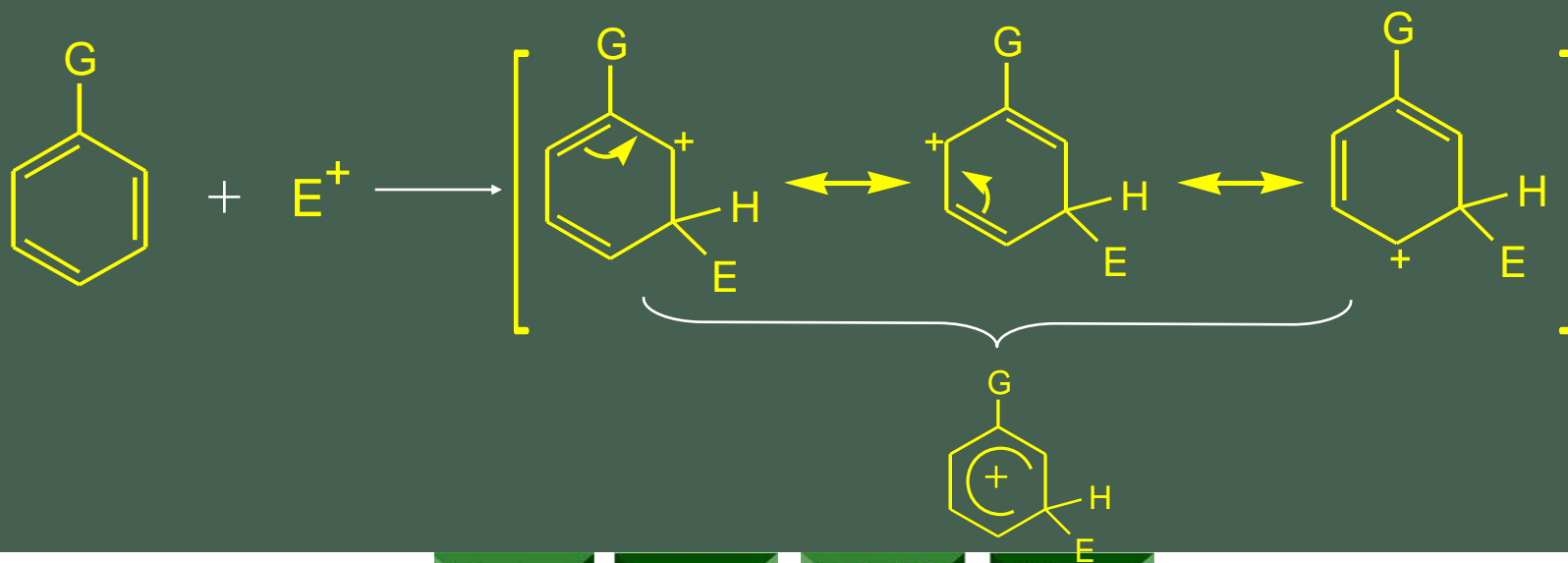
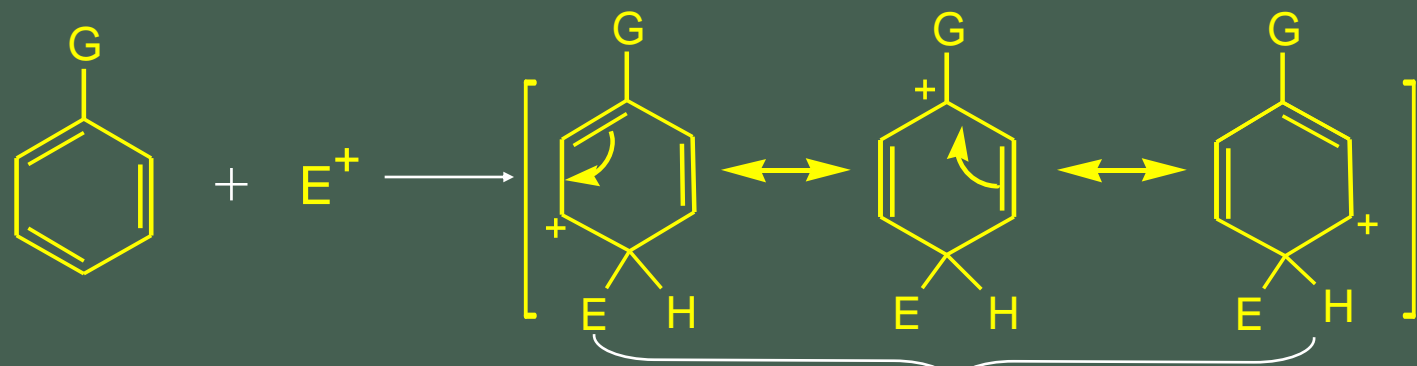
强钝化:  $-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$   $-\text{NO}_2$   $-\text{CF}_3$   $-\text{C}\equiv\text{N}$

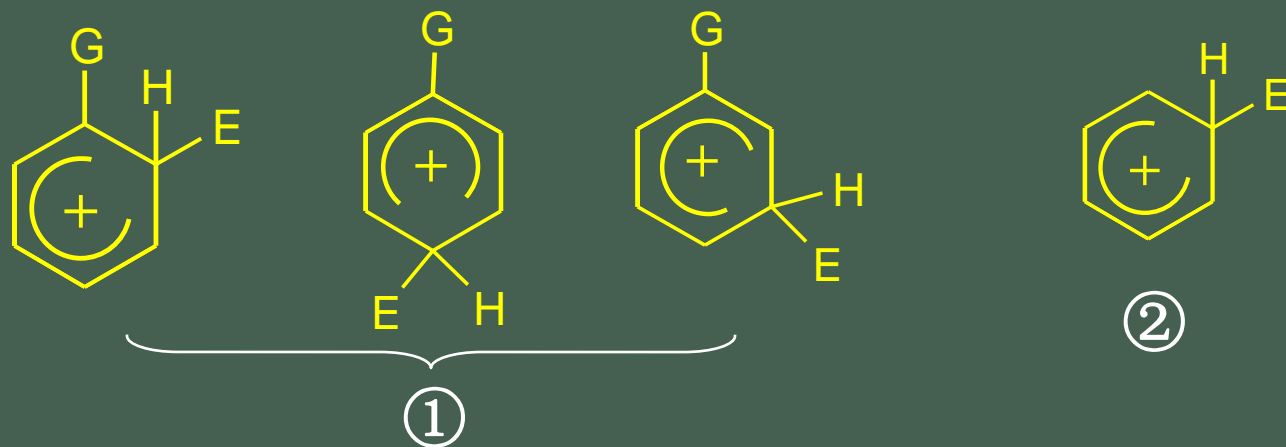
$-\text{SO}_3\text{H}$   $-\text{CHO}$   $-\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{R}$   $-\text{COOH}$



### 3. 定位规律与活化作用的解释 (略)



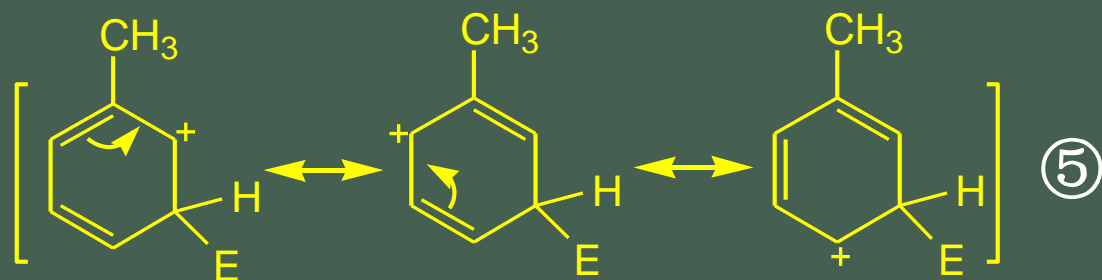
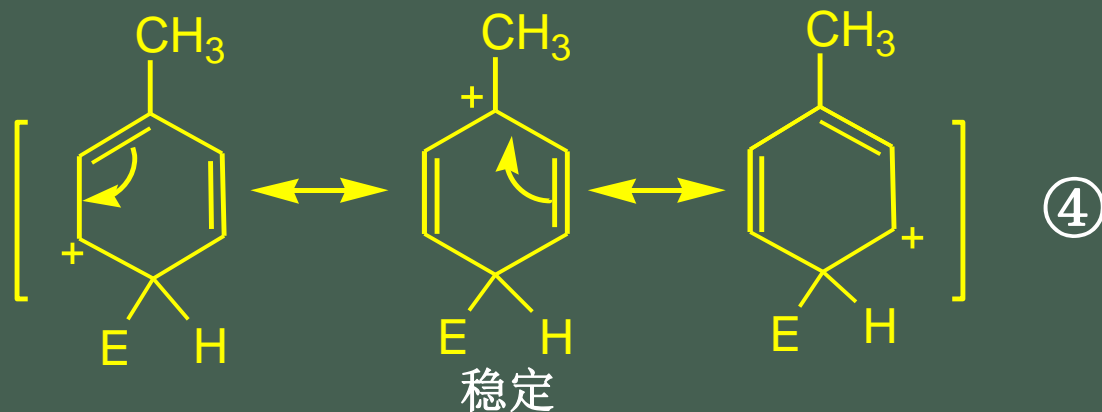
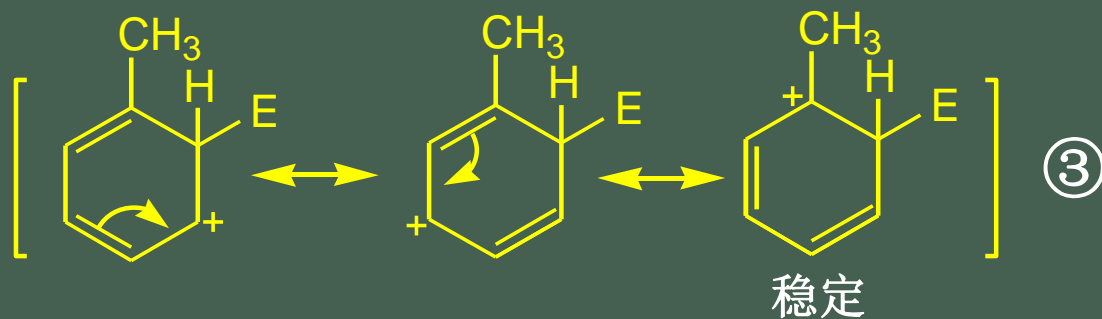




比较①中三者的稳定性，确定取代基G是邻对位定位基还是间位定位基。

比较②与①的稳定性，确定取代基G是活化基团还是钝化基团。若①中任何一个都比②稳定，则取代基G使苯环活化，若②比①中任何一个都稳定，则取代基G使苯环钝化。

以G为  $-\text{CH}_3$   $-\text{CF}_3$   $-\text{OH}$   $-\text{Cl}$  为例说明:

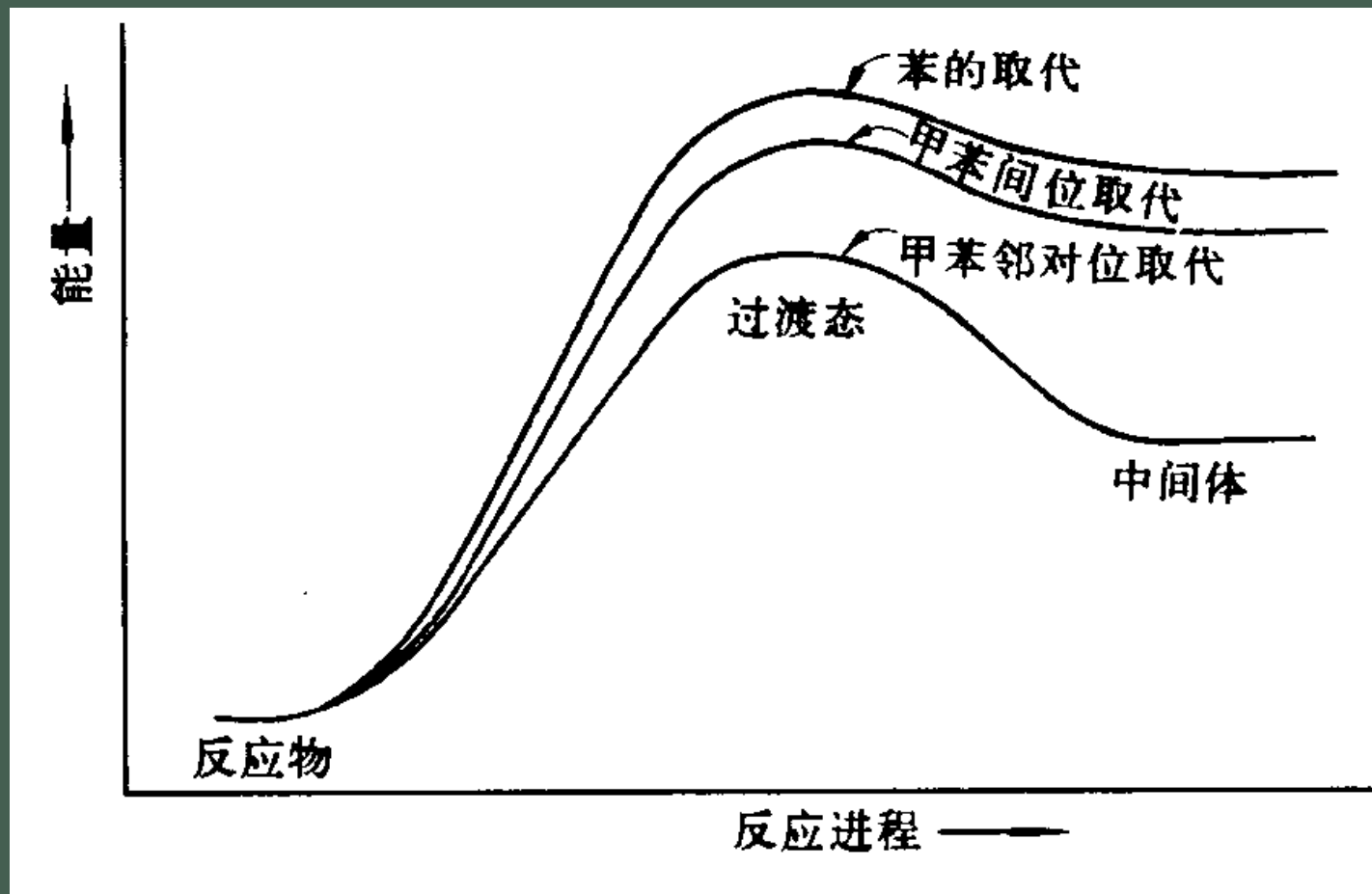


③和④比⑤稳定  
取代产物应以邻位和对位异构体为主。

甲基是邻对位定位基。

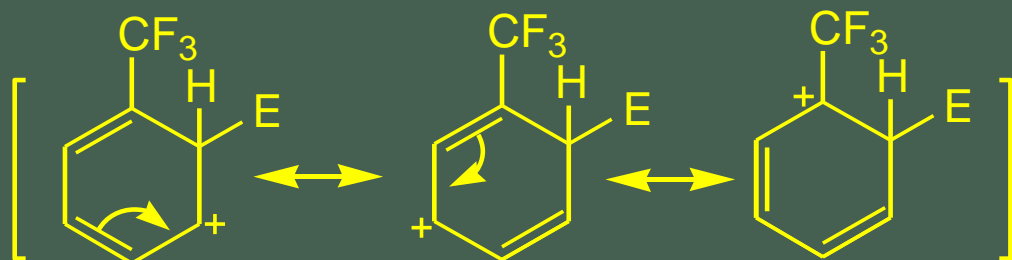


甲基使苯环活化



### 甲苯和苯亲电取代中的能量变化比较

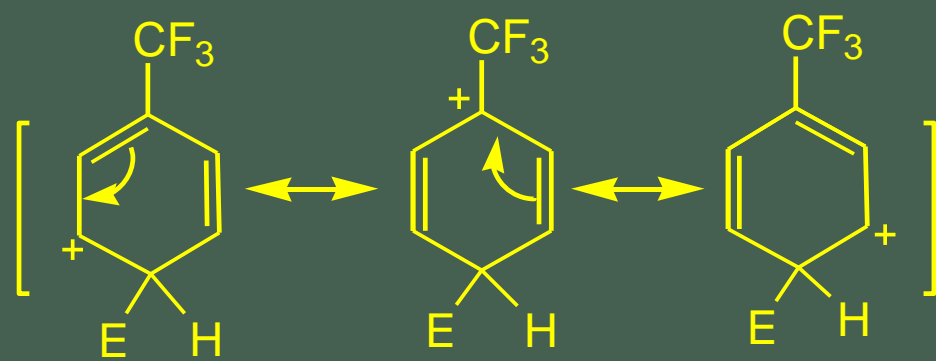
可见,甲苯的亲电取代都比苯容易,而甲苯的邻位和对位取代又比间位容易进行。



⑥

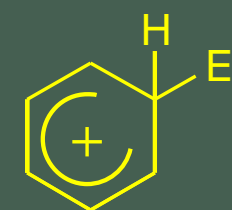
⑧比⑥和⑦稳定

取代产物应以间位异构体为主。

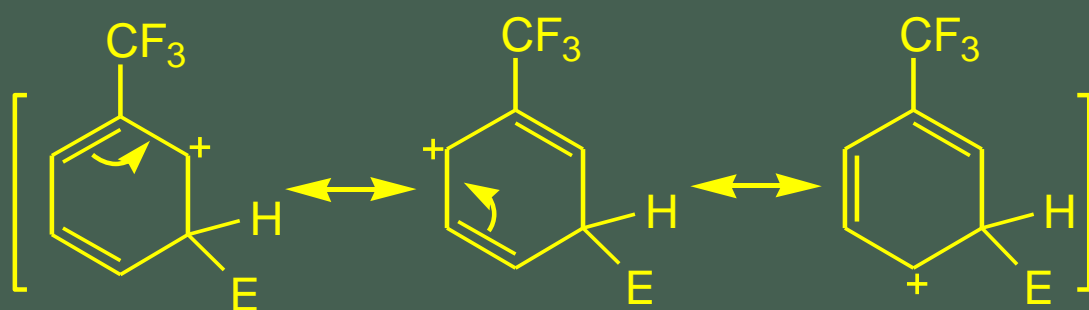


⑦

三氟甲基是间位定位基。



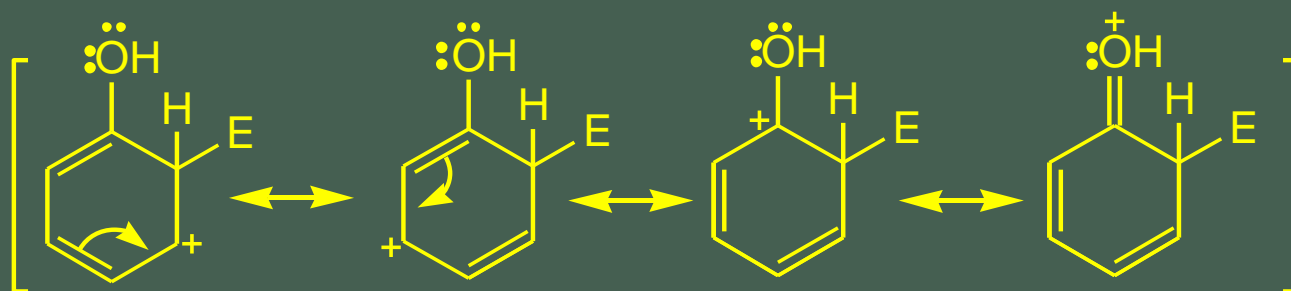
②



⑧

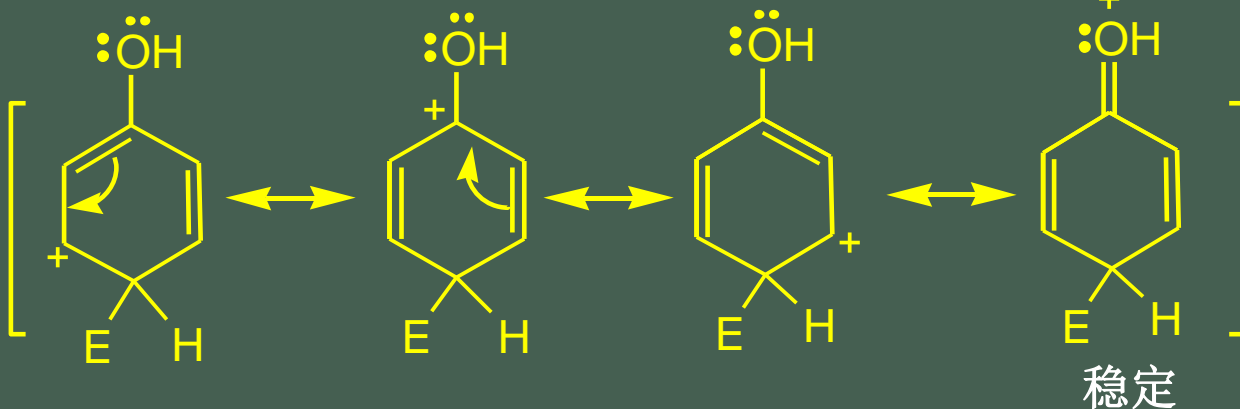
②比⑥⑦⑧都稳定

三氟甲基使苯环钝化

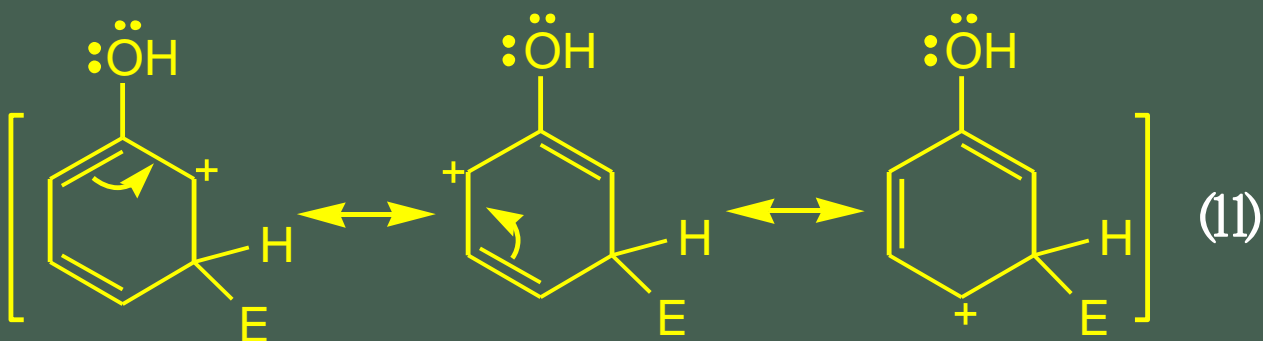


⑨⑩比(11)稳定

⑨ 取代产物应以  
邻位和对位异  
构体为主。

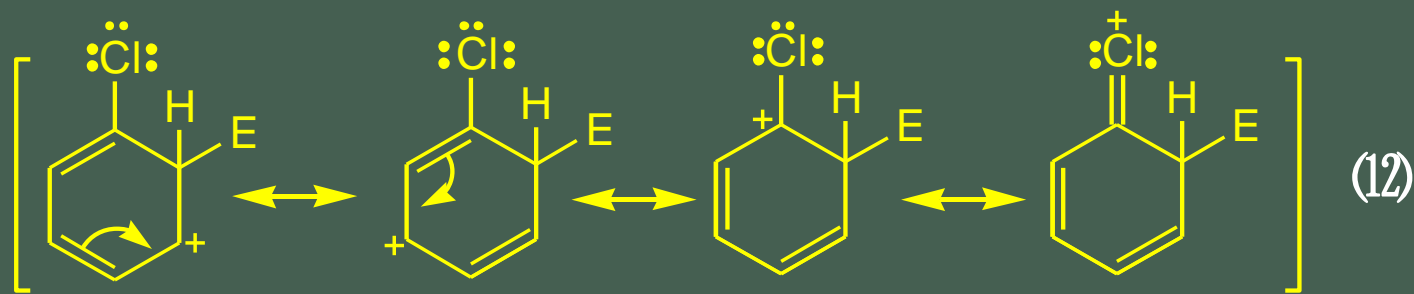


⑩ 羟基是邻对  
定位基。



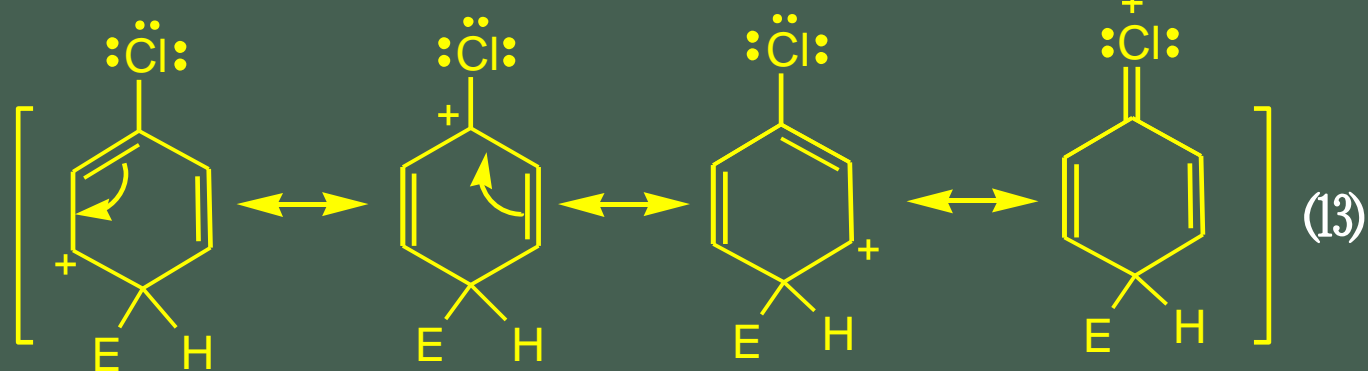
⑨⑩(11)都比②稳定

羟基使苯环活化



(12)(13) 比(14) 稳定

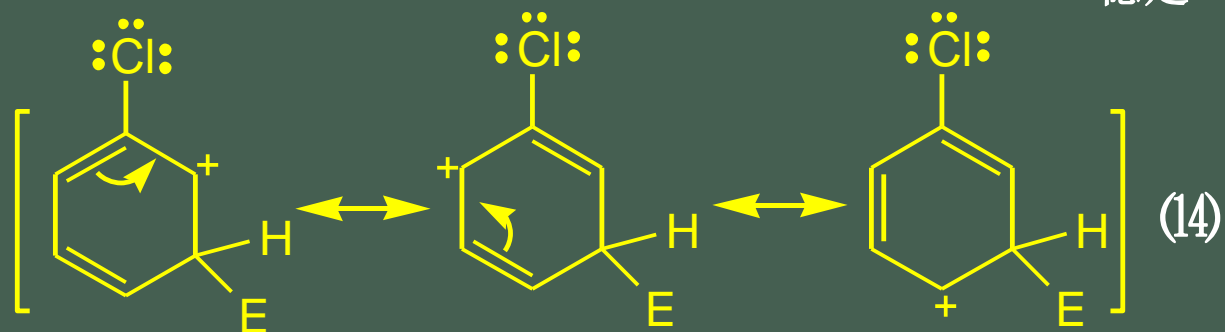
取代产物应以  
邻位和对位异  
构体为主。



稳定

稳定

氯是邻对位定  
位基。



② 比(12)(13)(14) 稳定

氯使苯环钝化



## 结论:

第一类邻对位定位基, 对苯环具有**推电子效应**, 使苯环电子云密度增加, 使苯环活化 (卤素除外)。

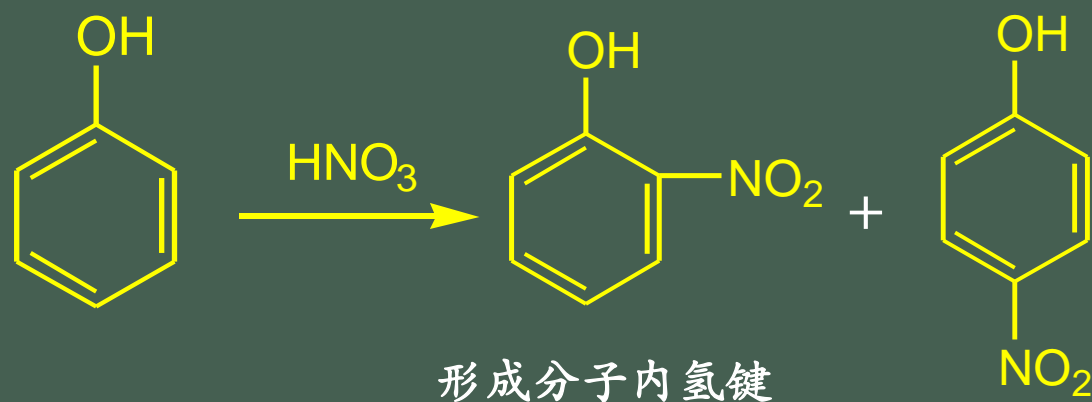
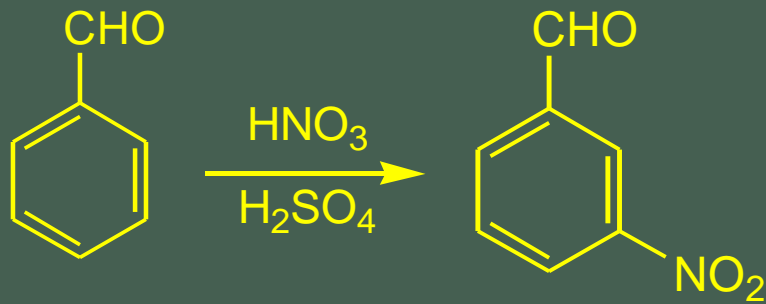
中间体碳正离子能量比较低, 稳定性好, 更容易形成。

卤素是钝化苯环的邻对位定位基。是由于两种相反的效应--**吸电子诱导效应** (强吸电子取代基, 诱导效应) 和**推电子共轭效应** (卤原子上未共用p电子对和苯环的大 $\pi$ 键共轭而向苯环离域) 的综合结果。

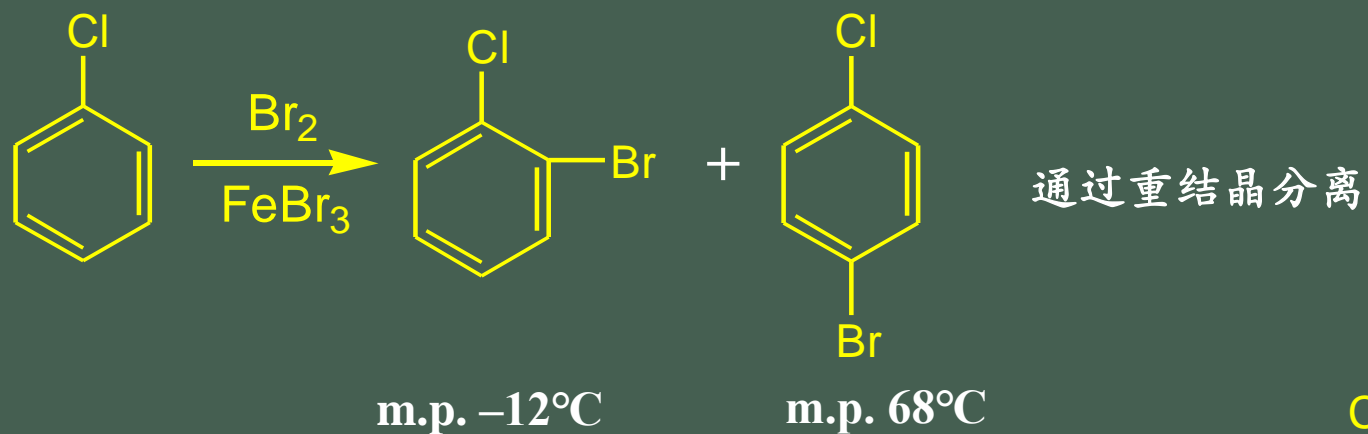
第二类间位定位基, 具有**吸电子效应**, 使苯环电子云密度下降, 使苯环钝化。

中间体碳正离子能量比较高, 稳定性低, 不容易生成, 是**钝化**的实质。

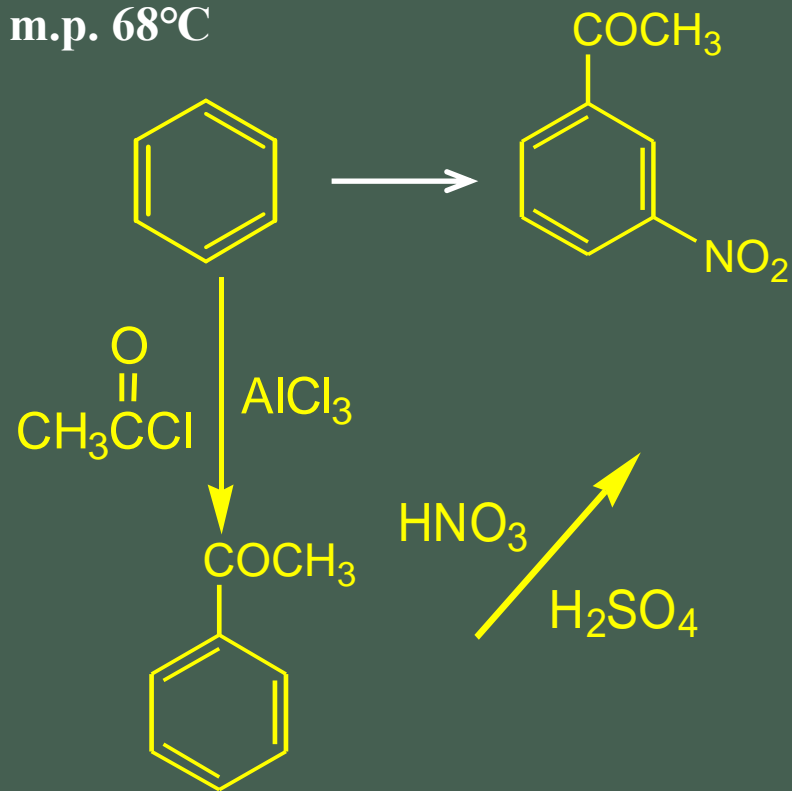
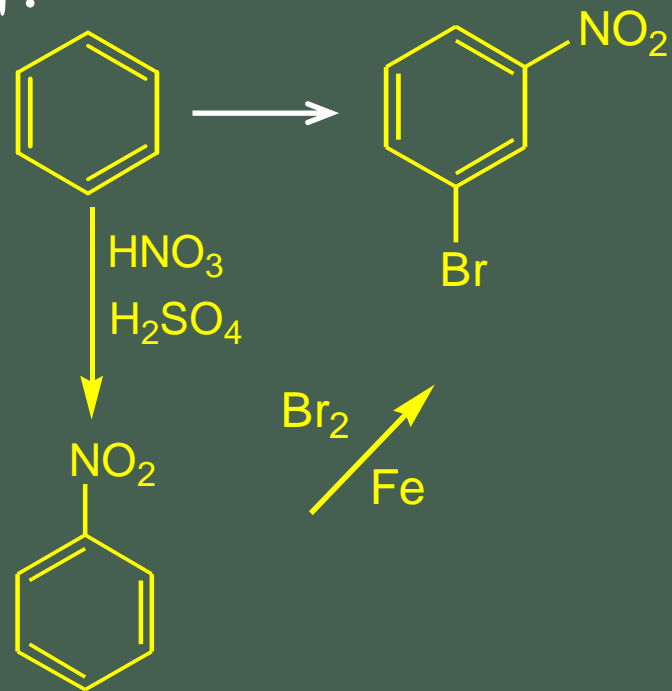
#### 4. 定位规律的应用



二者可通过水蒸汽  
蒸馏分开



合成设计:



## • 谁是苯环结构的发明者

在一本由洛希米特（近代物理学家）著，1861年出版的小册子中，前47页是368个化学结构，就在368个化学结构中，竟然有苯环结构图。而在大部分人眼里，苯环却是在4年后被凯库勒发现的。没有直接的证据表明凯库勒看过洛希米特的这本书，但凯库勒在1865年的一篇法文论文中曾提到过洛希米特的名字。这至少说明凯库勒曾看过洛希米特的一些著作。

所以说，苯环结构式的真实发现者是洛希米特。但洛希米特本人非常内向，所以，好不容易出本专著，也只是私下出版和复印。与之相反，凯库勒口才出众，历史学家才会把苯环结构的功劳记在凯库勒头上。

# 作业:

- 3. (1、3、5、7)
- 4.
- 6.
- 7.
- 8. (2、4)
- 9. (2、4、6)
- 13.