



Tsinghua University
Department of Chemistry

《有机化学》
Organic Chemistry

第四章 芳香烃 (Aromatic Hydrocarbons)

Part II. 稠环芳烃和非苯芳烃

本章内容

第四章 芳香烃 (Aromatic Hydrocarbons)

- 4.1 芳烃的分类和命名
- 4.2 苯的结构
- 4.3 单环芳烃的物理性质
- 4.4 单环芳烃的化学性质
- 4.5 亲电取代反应的定位规律
- 4.6 稠环芳烃
- 4.7 非苯芳烃

第二节内容

本章重点

- 苯和萘的结构、化学性质；
- 芳环中亲电取代反应的基本类型及反应机理；
- 芳环亲电取代反应的定位规律及应用；
- 非苯芳烃及休克尔(Hückel)规则

重点要求掌握芳烃的化学性质，尤其是亲电取代反应、定位规则及其在有机合成上的应用。

芳烃

单环芳烃

多环芳烃

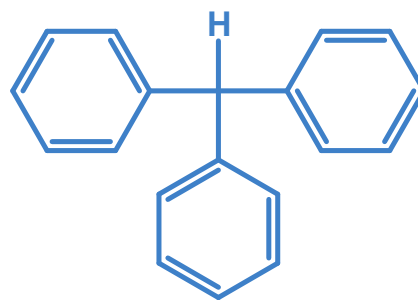
非苯芳烃



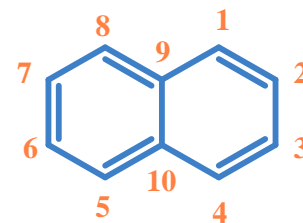
联苯



多苯代脂肪烃



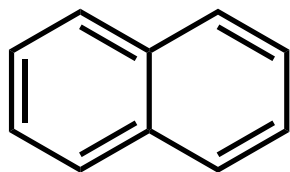
稠环芳烃



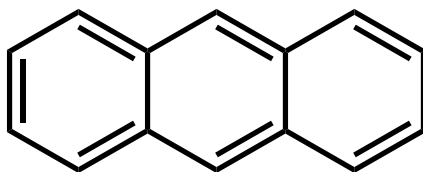
多环芳烃

4.6

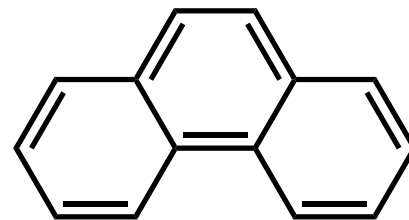
几个重要的稠环芳烃



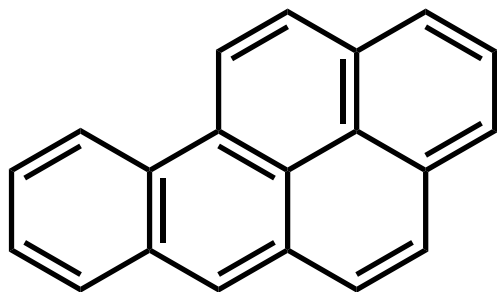
萘 (Naphthalene)



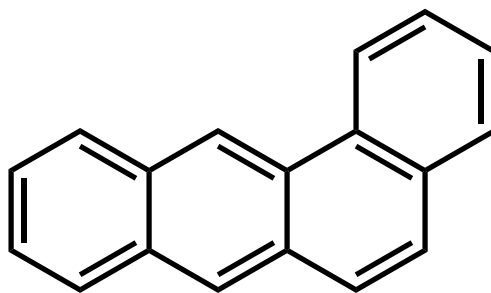
蒽 (Anthracene)



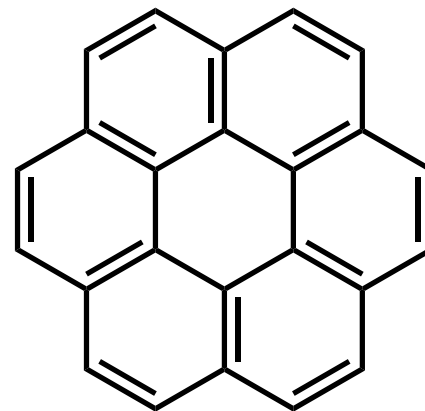
菲 (Phenanthrene)



1,2-苯并芘
(Benzo[a]pyrene)

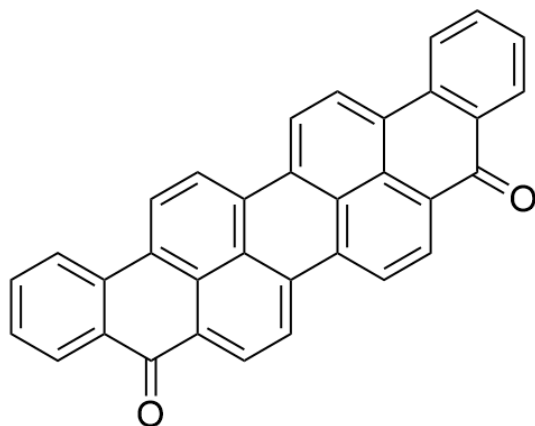


1,2-苯并蒽
(Benzo[a]anthracene)

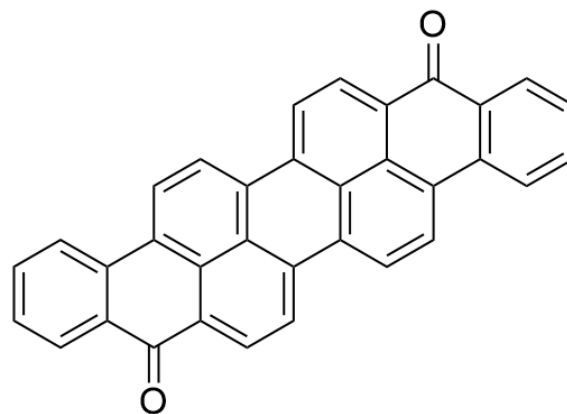


蔻 (Coronene)

稠环芳烃与有机半导体



Violanthrone 葱酮紫



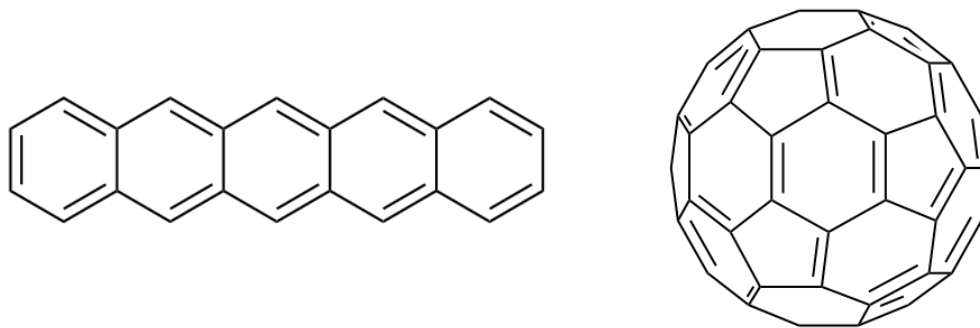
Iso-Violanthrone

人们对有机半导体的认识源于对有机色素性质的研究
稠环芳烃由于具有大共轭体系提供了大量的研究样本

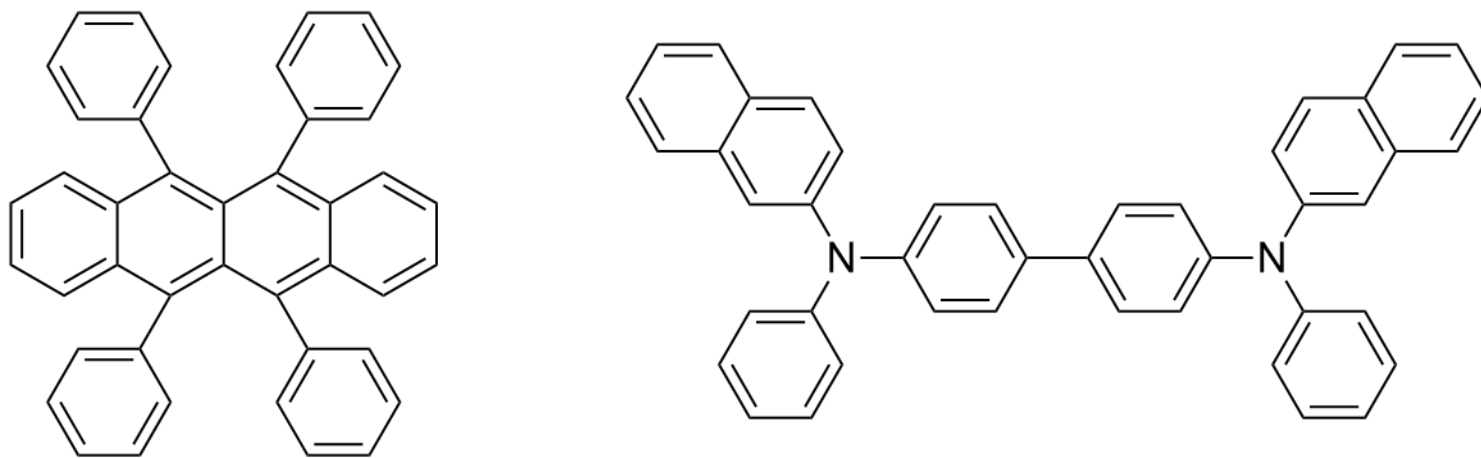
TABLE I. The values of ρ at 15°C, σ_0 , E , and $\Delta\epsilon$ of violanthrone, iso-violanthrone, and pyranthrone.

	Violanthrone	Iso-violanthrone	Pyranthrone
ρ_{15°	$2.3 \times 10^{10} \text{ ohm-cm}$	$5.7 \times 10^9 \text{ ohm-cm}$	$3.9 \times 10^{15} \text{ ohm-cm}$
E	0.39 ev	0.375 ev	0.53 ev
σ_0	$3.4 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$	$6.8 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$	$4.1 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$
$\Delta\epsilon$	0.78 ev	0.75 ev	1.06 ev

稠环芳烃与有机光电材料



用于有机薄膜场效应晶体管 (OTFT)

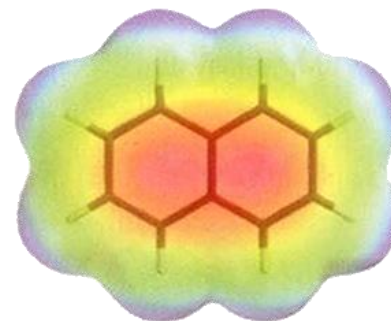
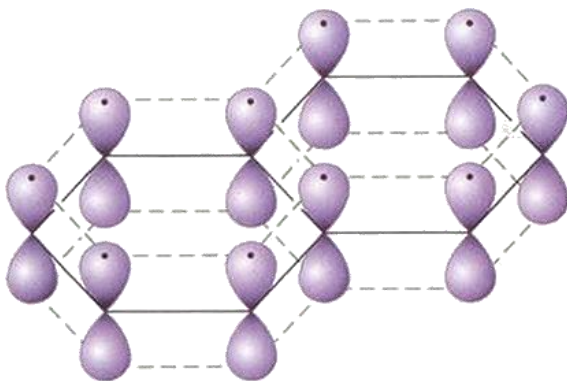
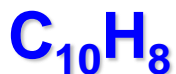
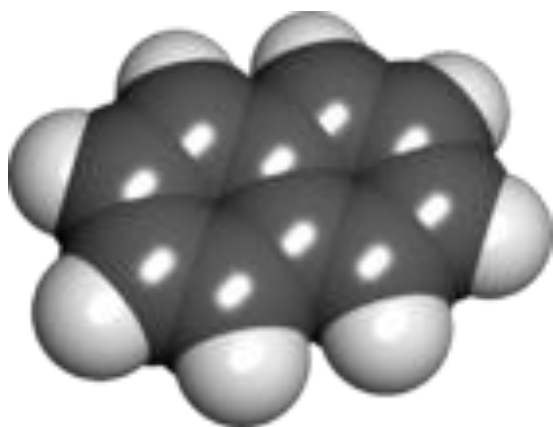


用于有机发光二极管 (OLED)

4.6.1

萘

萘是从煤焦油中提取到的一种稠环芳烃（约占煤焦油的6%）。纯净的萘是白色片状晶体，熔点 80.5°C ，沸点 218°C 。萘有相当大的蒸气压，在室温下可升华。不溶于水，易溶于乙醇、乙醚和苯等有机溶剂中。是重要的化工原料，也是常用的防蛀剂。

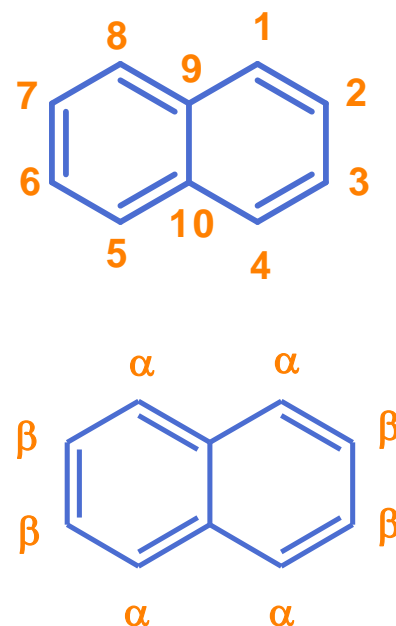
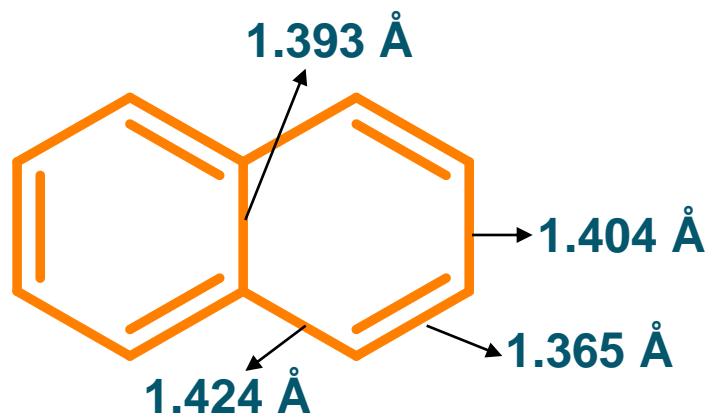


萘分子中的碳原子都是 sp^2 杂化轨道形成碳-碳和碳-氢 σ 键，各碳原子剩下的一个p轨道从侧面互相重叠形成一个闭合共轭体系。

4.6.1

萘

X-射线衍射分析表明萘与苯相似，也具有平面结构，其碳碳键长既不同于典型的单键和双键，也不同于苯分子中的碳碳键，既有平均化趋势，但又不完全相等。

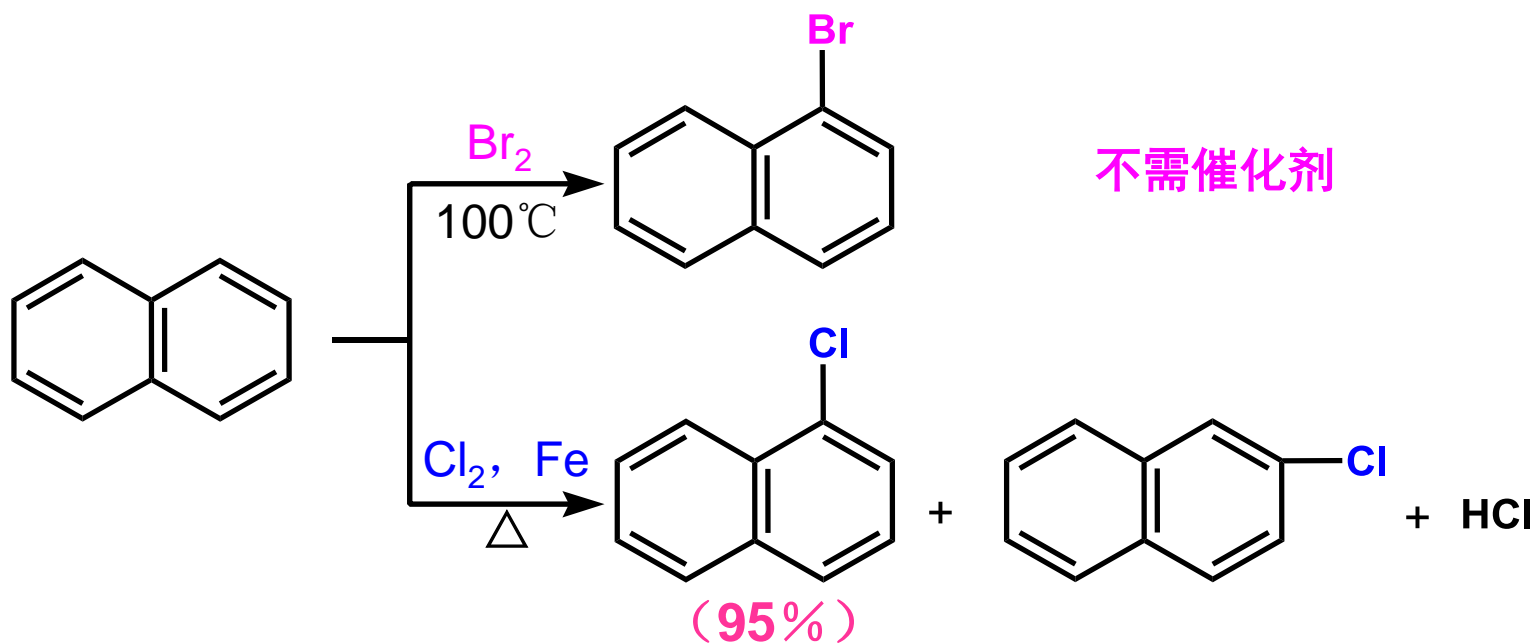


萘分子中碳原子的编号

4.6.1a

萘的亲电取代反应

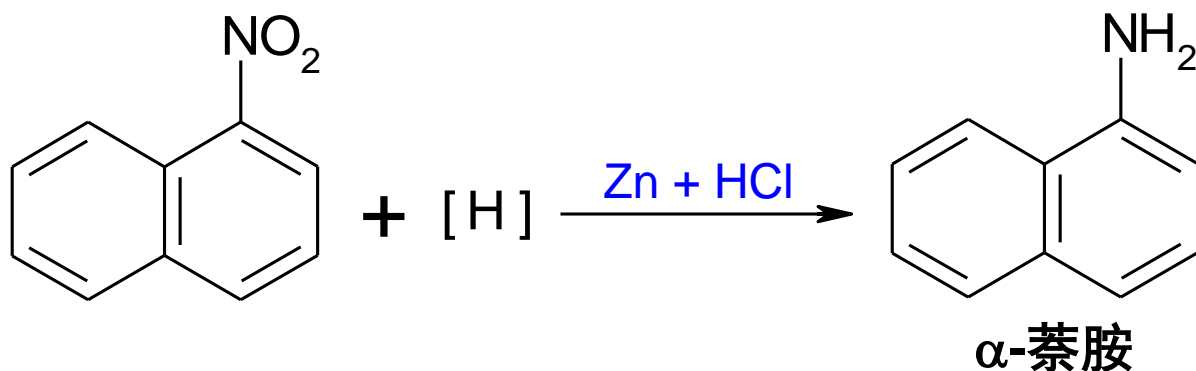
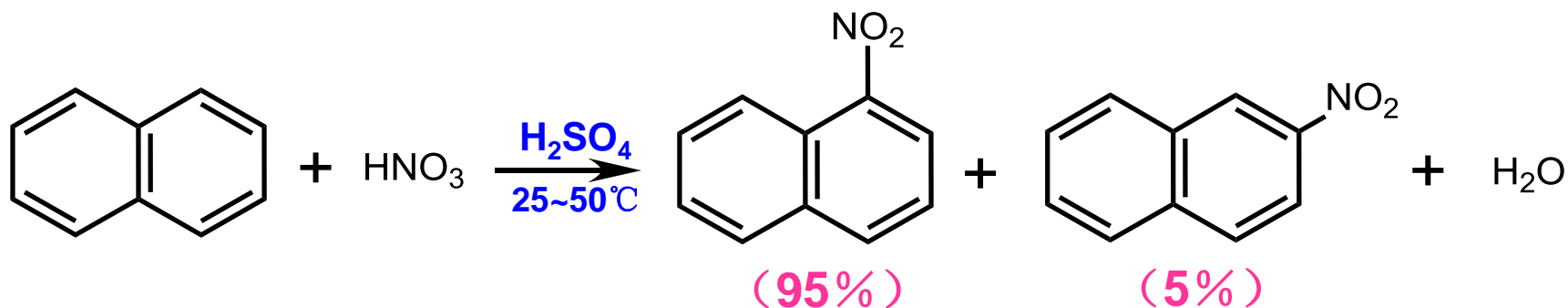
卤化反应：萘很容易卤化，在铁催化下，将氯气通入萘的溶液中，主要得到 α -氯萘；与溴作用便生成 α -溴萘。



4.6.1a

萘的亲电取代反应

硝化反应：萘很容易硝化，其 α 位的硝化比苯快750倍， β 位比苯快50倍。因此，萘与混酸在常温时就能发生反应，主要生成 α -硝基萘。



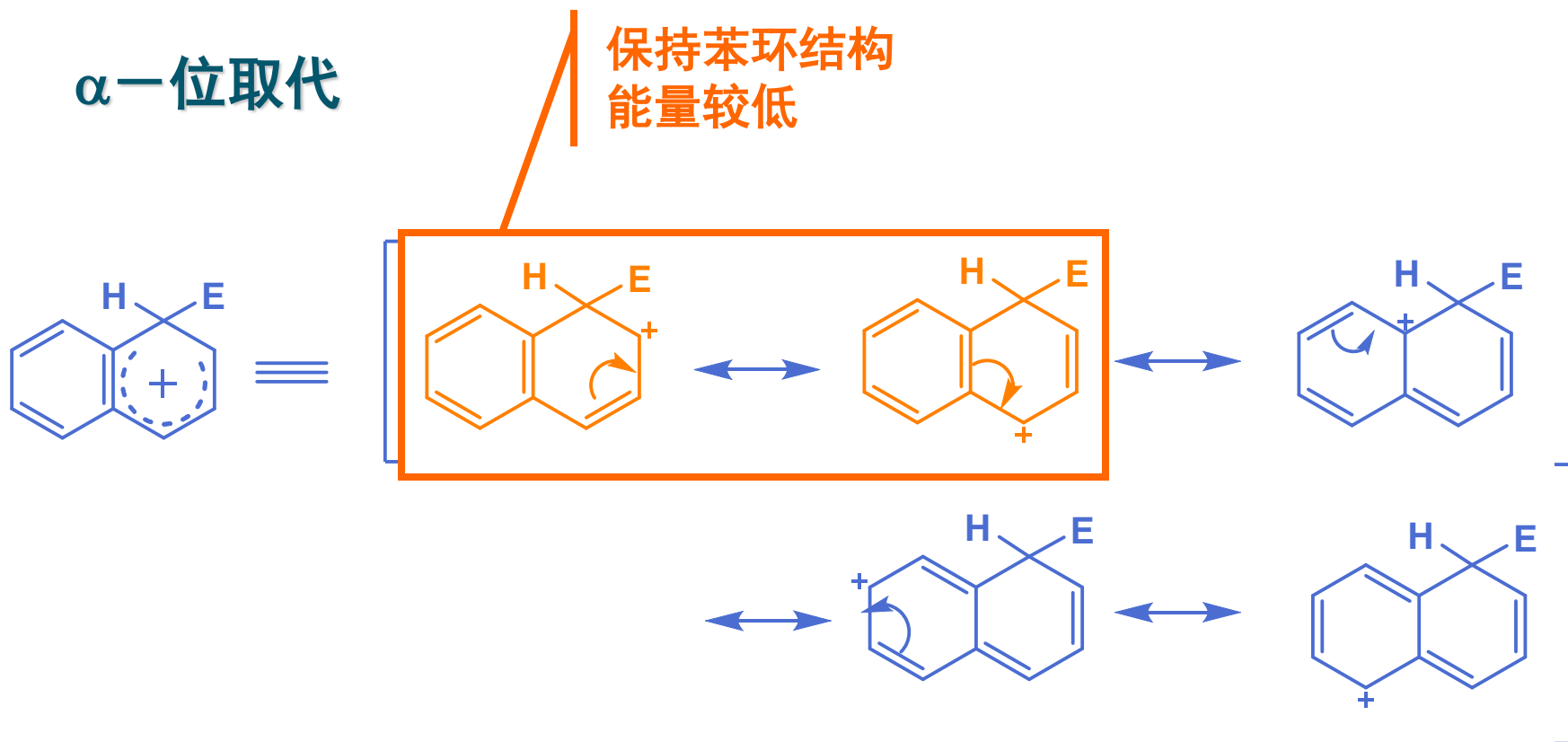
4.6.1a

萘的亲电取代反应

Why it happens in α -position?

α -一位取代

保持苯环结构
能量较低



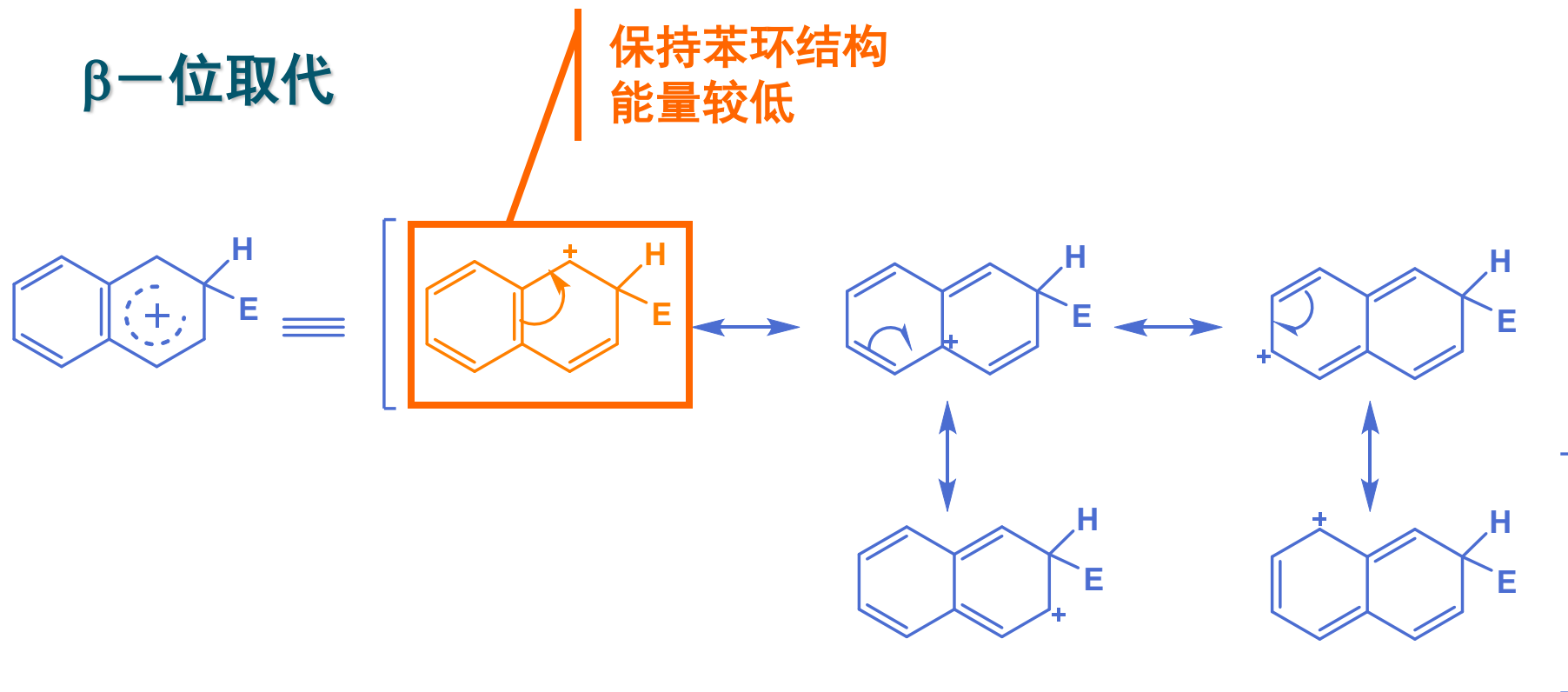
含有较多的稳定的极限式，杂化体更稳定。

4.6.1a

萘的亲电取代反应

Why it happens in α -position?

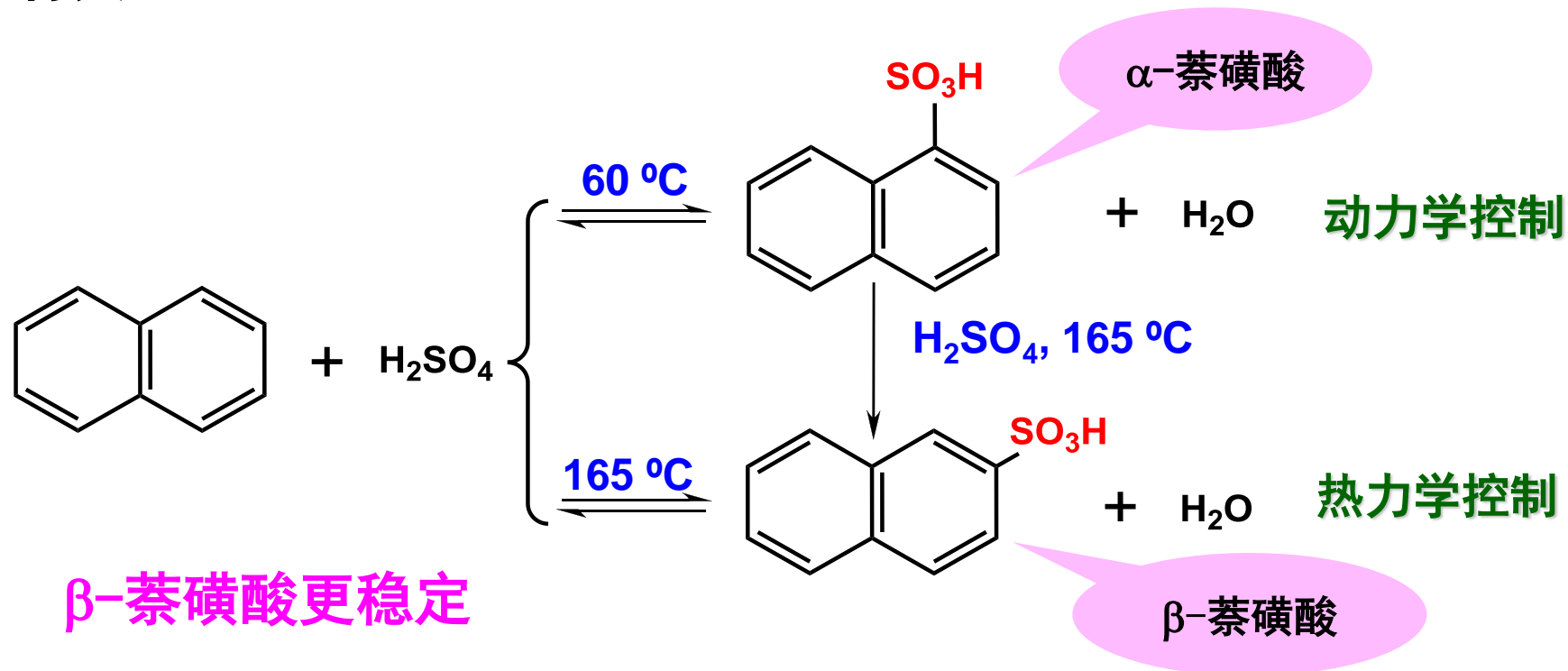
β -一位取代



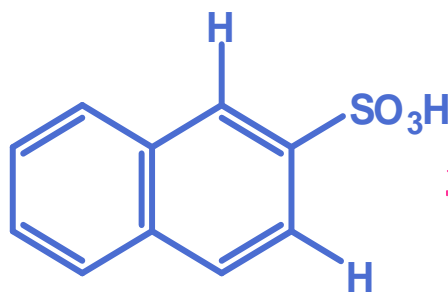
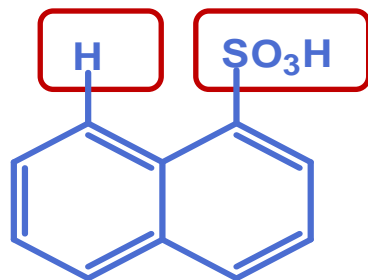
4.6.1a

萘的亲电取代反应

磺化反应：萘的磺化反应是可逆反应，所得的产物与反应温度有关。



β -萘磺酸更稳定

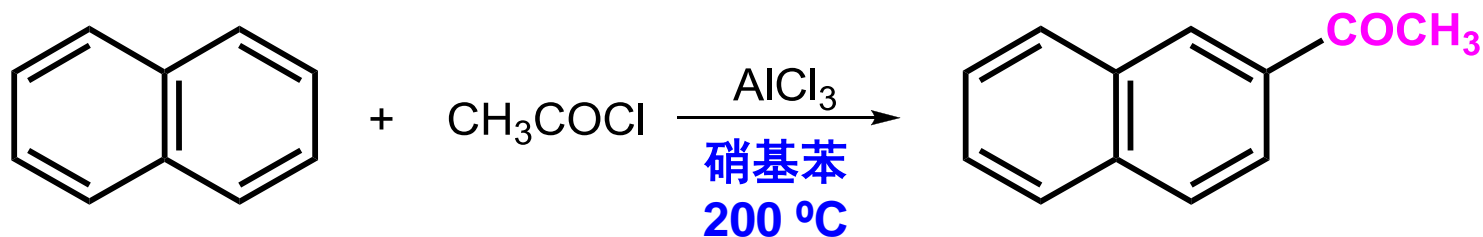
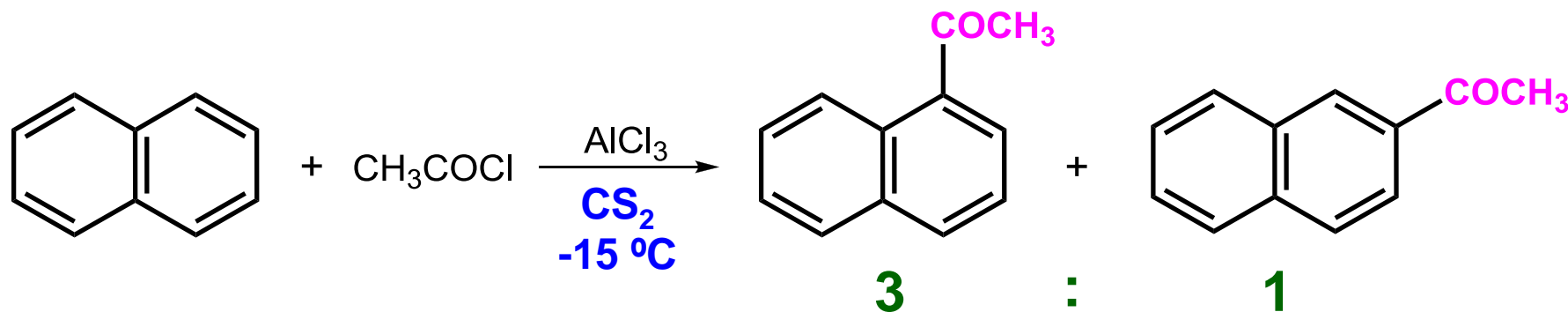


空间位阻效应

4.6.1a

萘的亲电取代反应

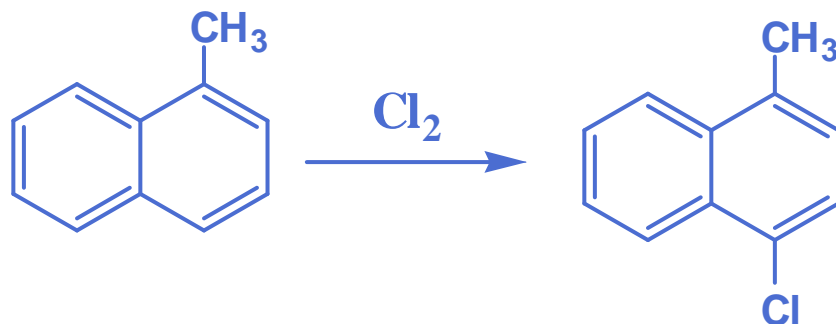
傅-克反应：萘在三氯化铁（或铁粉）和溴化钾的催化下，与氯乙酸反应生成 α -萘乙酸。



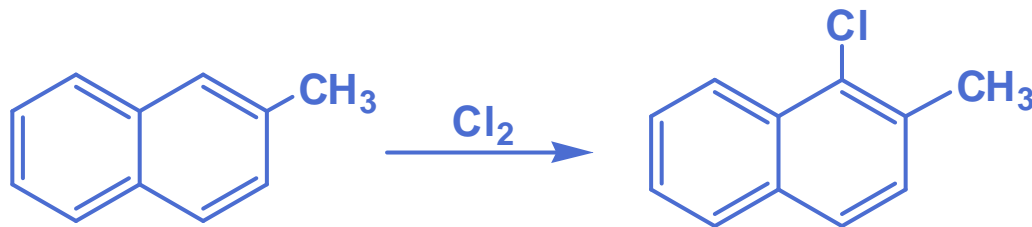
萘环的定位规律

1、已有取代基为活化基时：同环取代

已有取代基已于 α 位，则新进入基团进入同环的另一个 α 位。

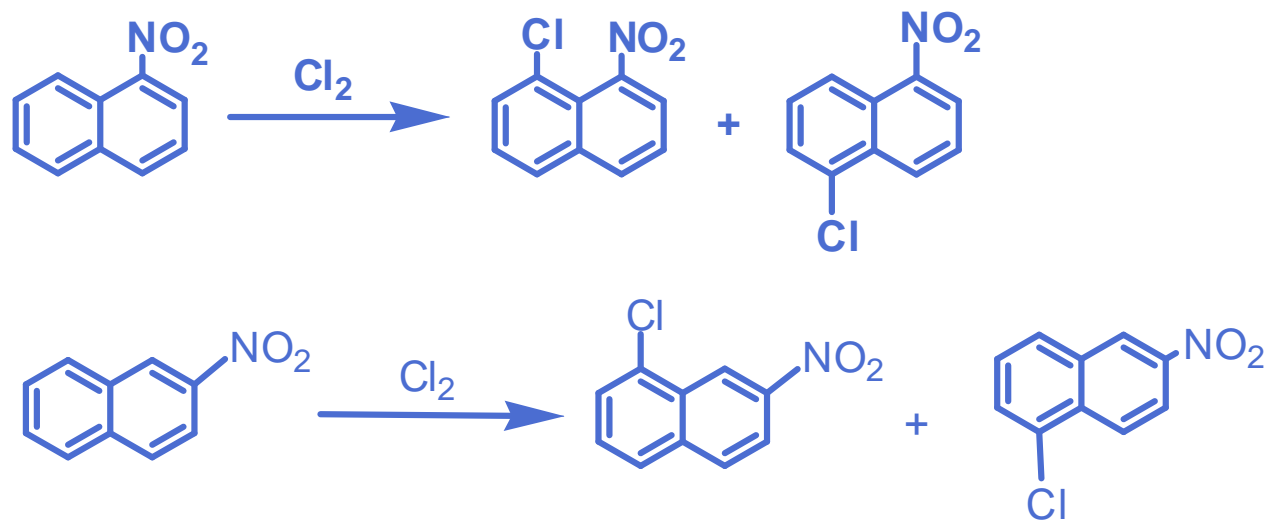


已有取代基已于 β 位，则新进入基团进入同环的与之相邻的 α 位。



萘环的定位规律

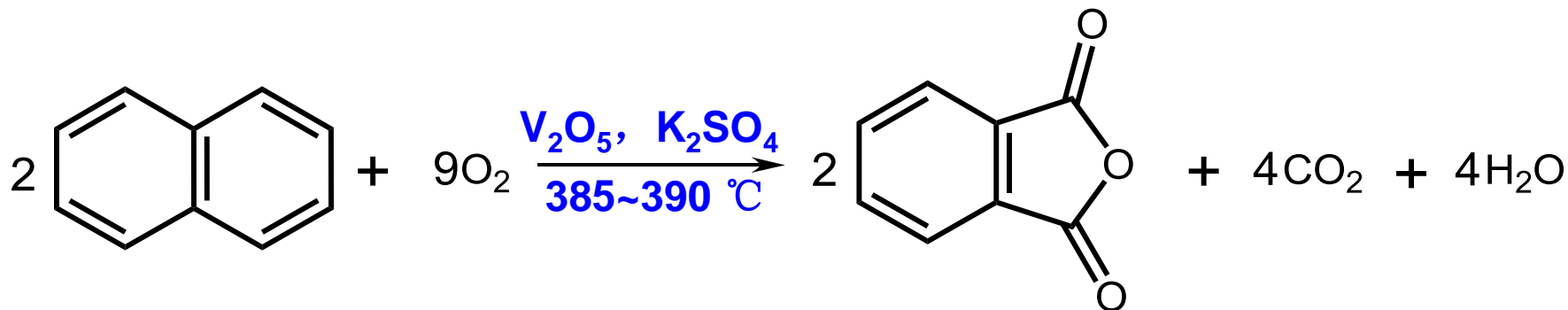
2、已有取代基为钝化基时：异环取代

新进入基团进入另一个环的 α 位

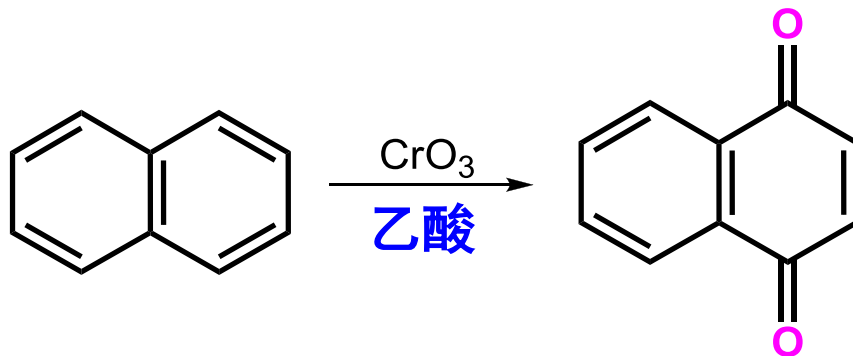
4.6.1b

萘的氧化反应

萘比苯容易氧化，用五氧化二钒和硫酸钾作催化剂，萘可被空气氧化成邻苯二甲酸酐（简称苯酐）。



邻苯二甲酸酐是重要的化工原料，用于合成树脂、增塑剂和染料等。

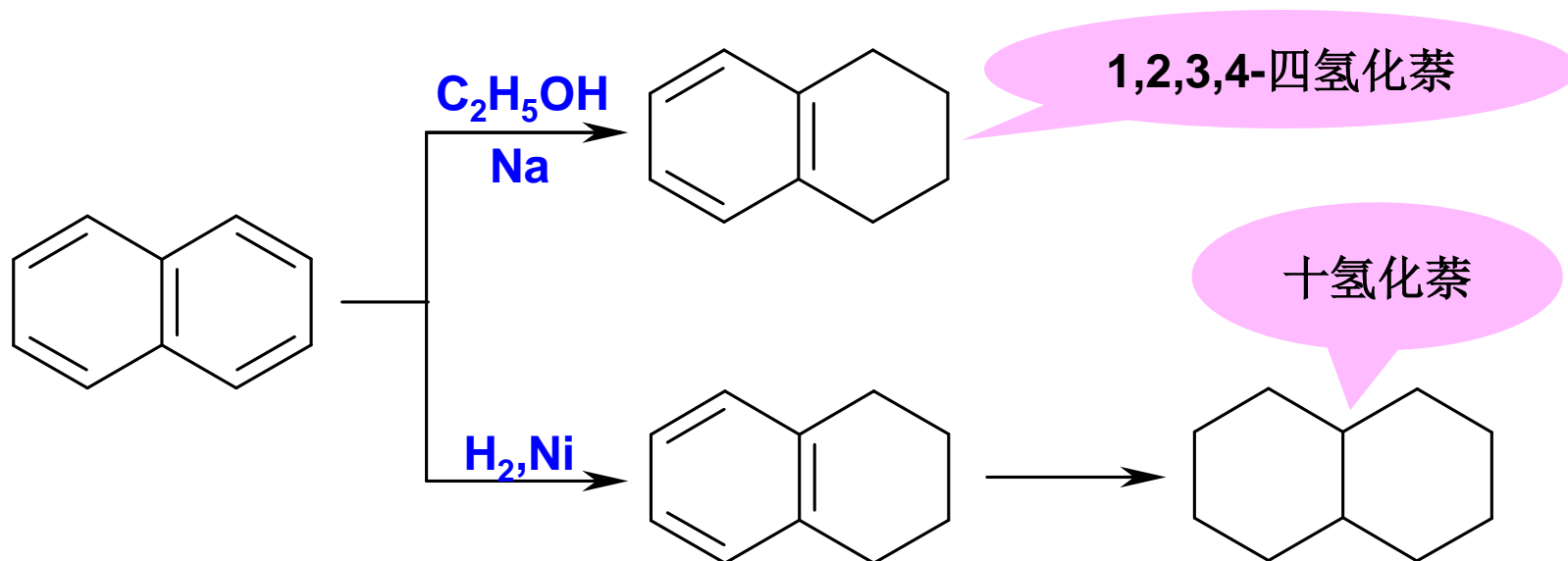


烷基萘的氧化也发生在环上，因此无法利用氧化侧链的方法制备萘甲酸。

4.6.1c

萘的加氢还原反应

萘的芳香性比苯差，它比苯容易发生加成反应。用金属钠与醇作用产生的新生态氢就可使萘部分还原成四氢化萘，而苯不能。用催化加氢的方法可使萘进一步还原成十氢化萘。

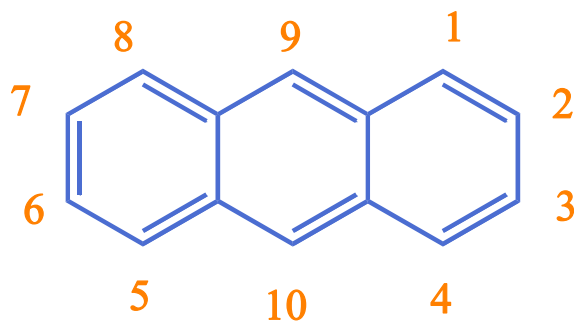


4.6.2

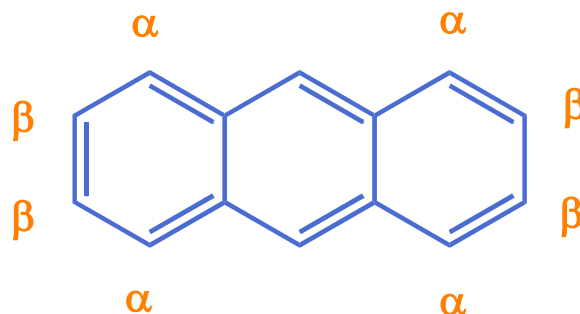
蒽和菲

分子式为 $C_{14}H_{10}$

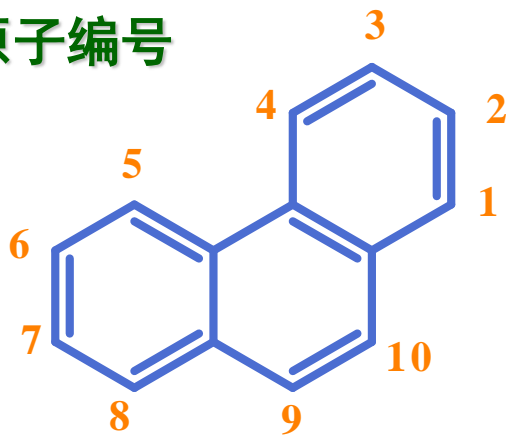
蒽(anthracene)
的碳原子编号



蒽为白色晶体，具有蓝色的荧光，熔点为 216°C ，沸点为 340°C 。不溶于水，难溶于乙醇和乙醚，能溶于苯。



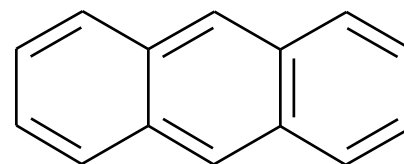
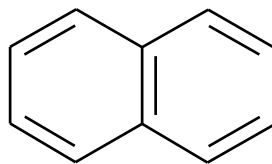
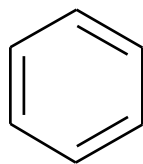
菲(phenanthrene)
的碳原子编号



与蒽为同分异构体。无色片状结晶，有蓝色荧光，熔点为 $99-101^{\circ}\text{C}$ ，沸点为 336°C 。易升华，具刺激性。微溶于乙醇，溶于乙醚、冰醋酸、四氯化碳、苯和二硫化碳。

4.6.2

蒽和菲



共振能/ KJ/mol^{-1}

152

255

351

每个环共振能
/ KJ/mol^{-1}

152

128

117

氧化



还原



化学反应性能

加成



活泼性



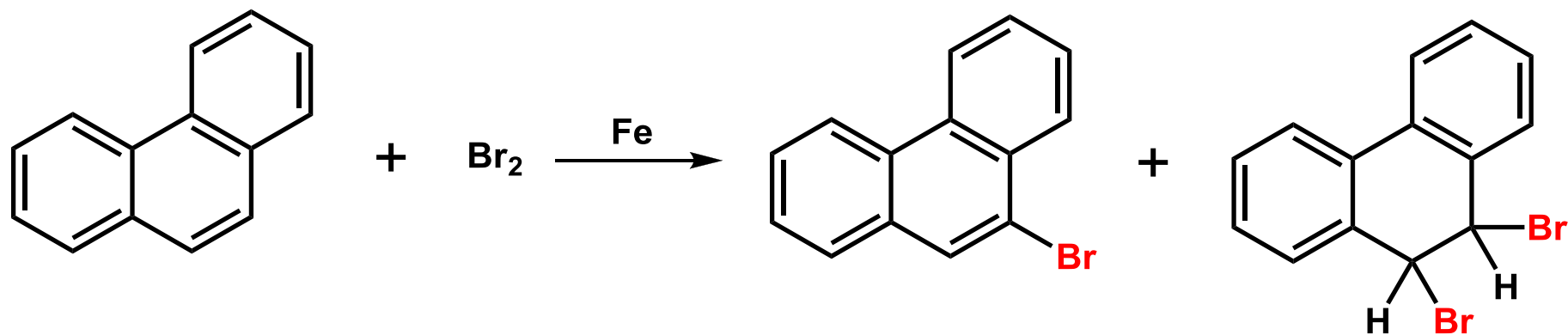
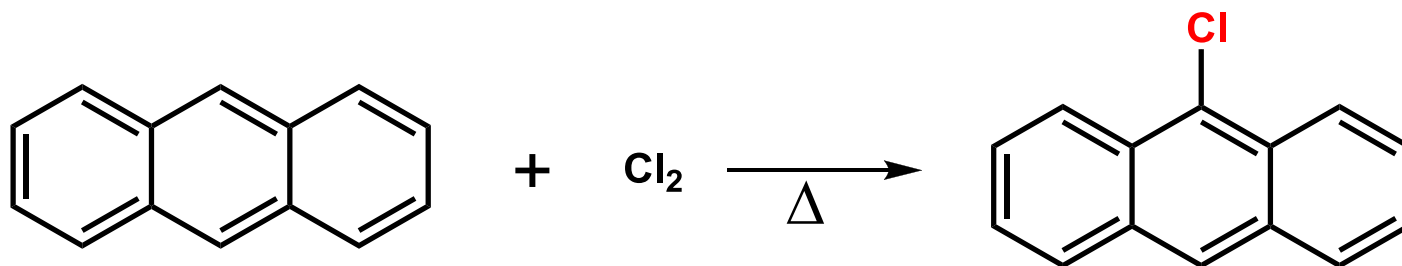
难(差)

易(好)

4.6.2

蒽和菲

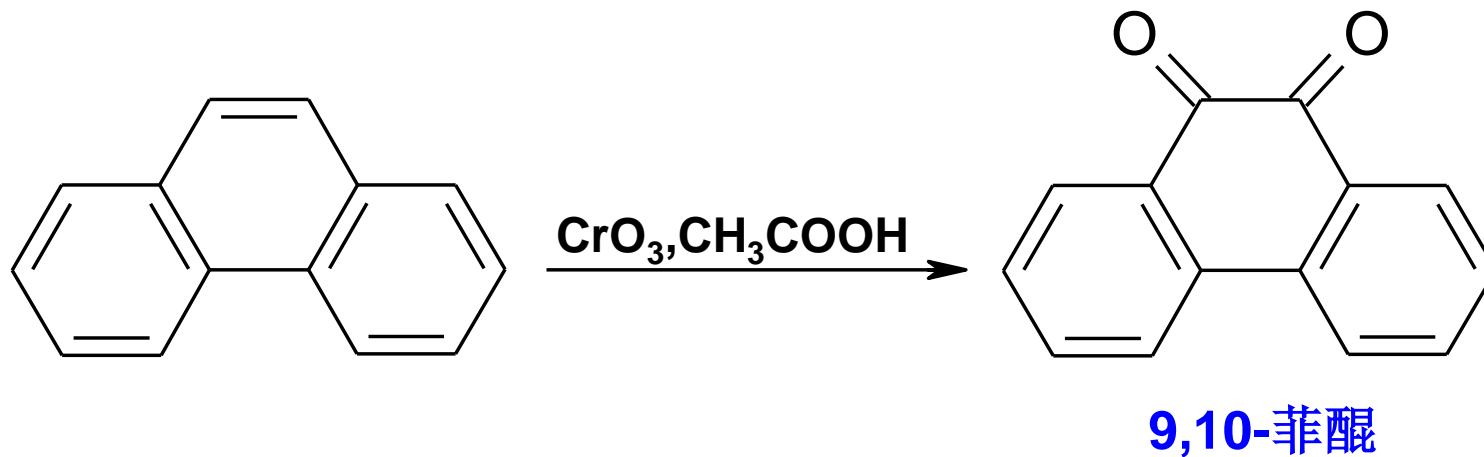
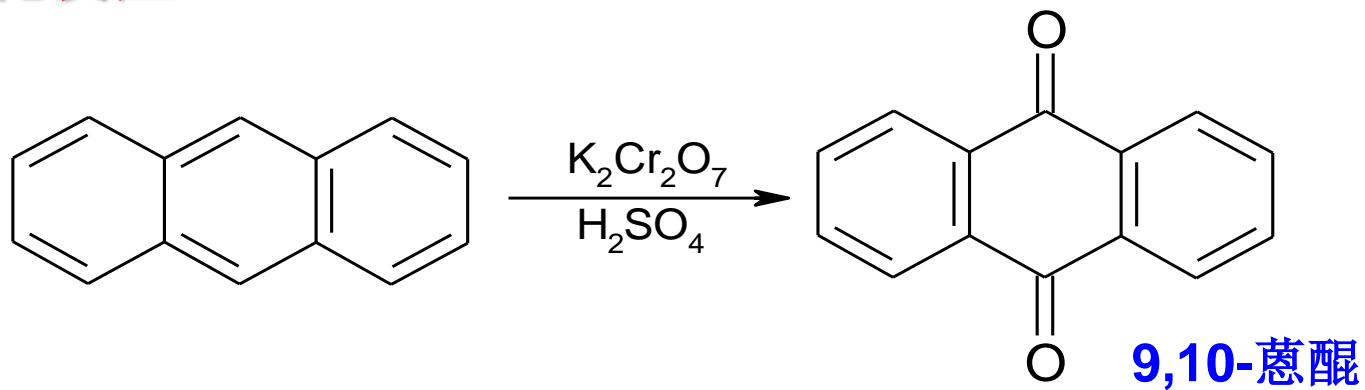
与卤素的反应



4.6.2

蒽和菲

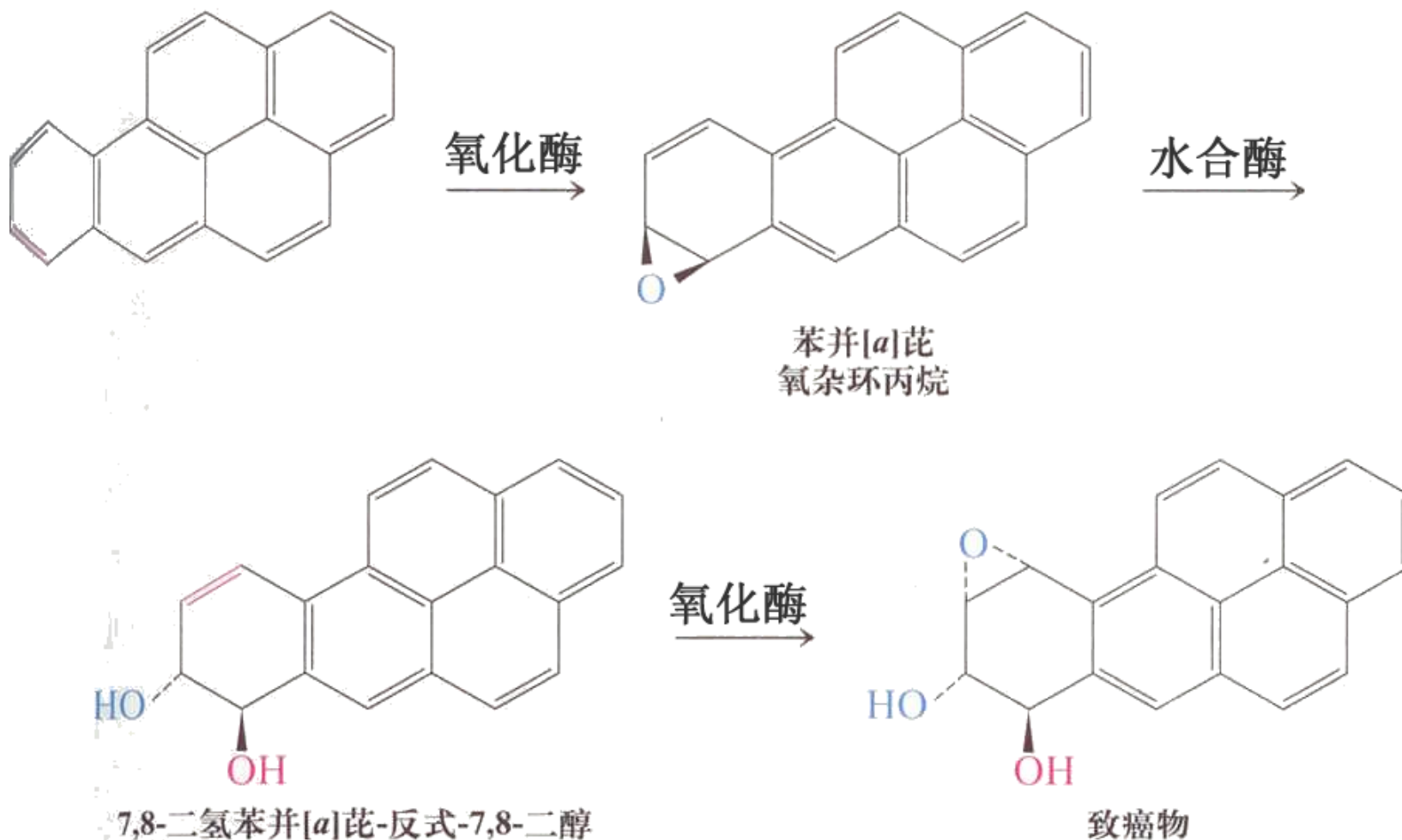
氧化反应



4.6.3

稠环芳烃与癌症

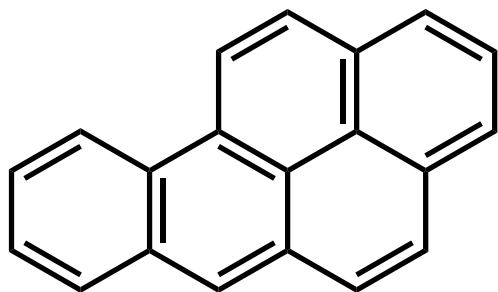
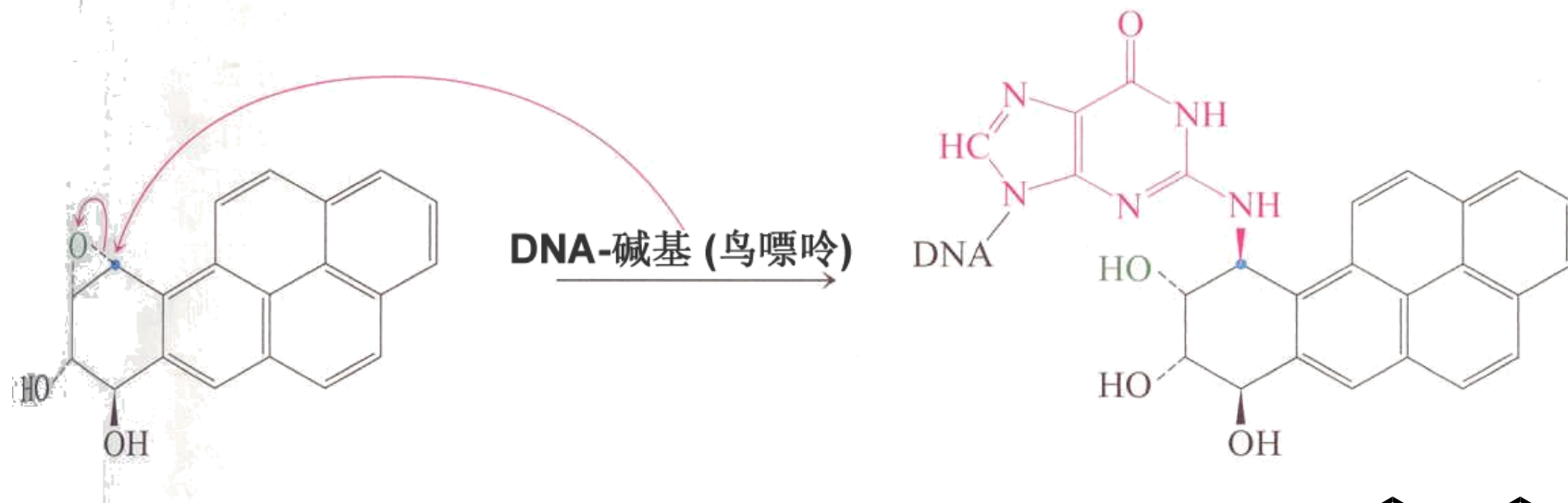
酶催化苯并[a]芘转化为最终致癌物



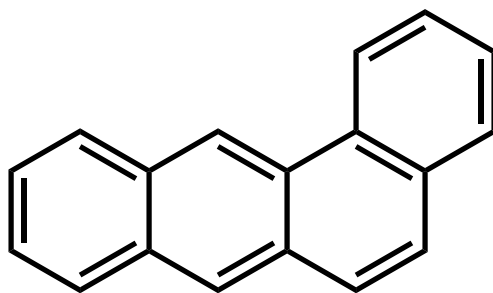
4.6.3

稠环芳烃与癌症

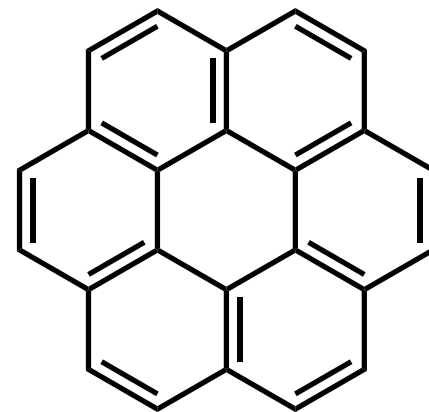
致癌过程



1,2-苯并芘
(Benzo[a]pyrene)



1,2-苯并蒽
(Benzo[a]anthracene)



蔻 (Coronene)

富勒烯 (Fullerene)

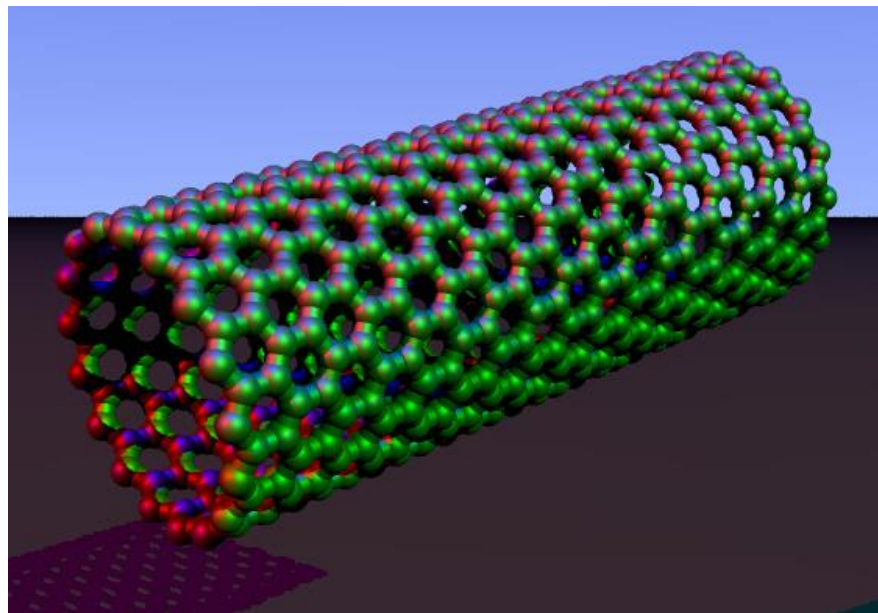
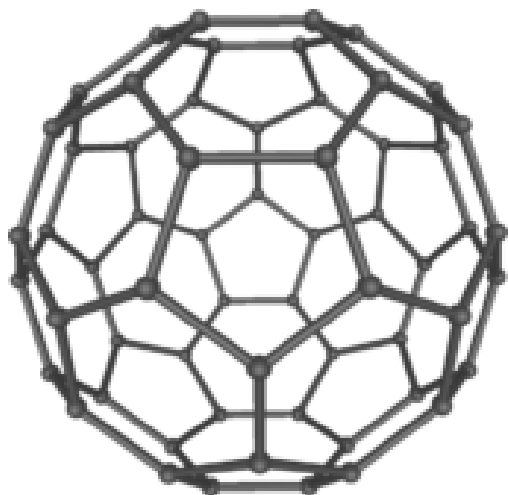


Spaceship Earth at Epcot, Walt Disney World, **a geodesic sphere**



Richard Buckminster “Bucky” Fuller
(July 12, 1895 – July 1, 1983)

富勒烯 (Fullerene)



Richard Smalley, Robert Curl, and Harold Kroto were awarded the 1996 Nobel Prize in Chemistry for their roles in the discovery of buckminsterfullerene and the related class of molecules, the [fullerenes](#).

以苯环为基本结构特征的芳香族化合物，一般都具有以下特殊的性质：

- 分子具有特殊的稳定性；
- 分子共平面；
- 键长平均化；
- 不同于不饱和化合物的特殊化学性质即难加成易取代。

这些性质统称为芳香性

具有芳香性，但又不含苯环的烃类化合物叫非苯芳烃。

Hückel(休克尔)规则($4n+2$ 规则)

如果一个环状化合物具有平面的离域体系，且其 π 电子数为 $4n+2$ ($n=0, 1, 2, 3, \dots$ 整数)，则其具有芳香性。

当环上的电子数为 $4n+2$ 时， π 电子正好填满成键轨道，即都具有闭壳层的电子构型。

□ 环状平面共轭多烯

□ π 电子闭合

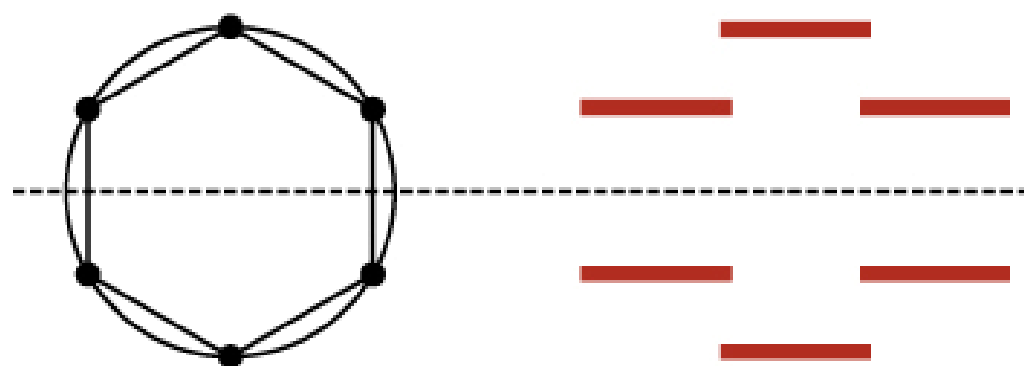
□ $4n + 2$



Erich Hückel

(August 9, 1896– February 16, 1980)

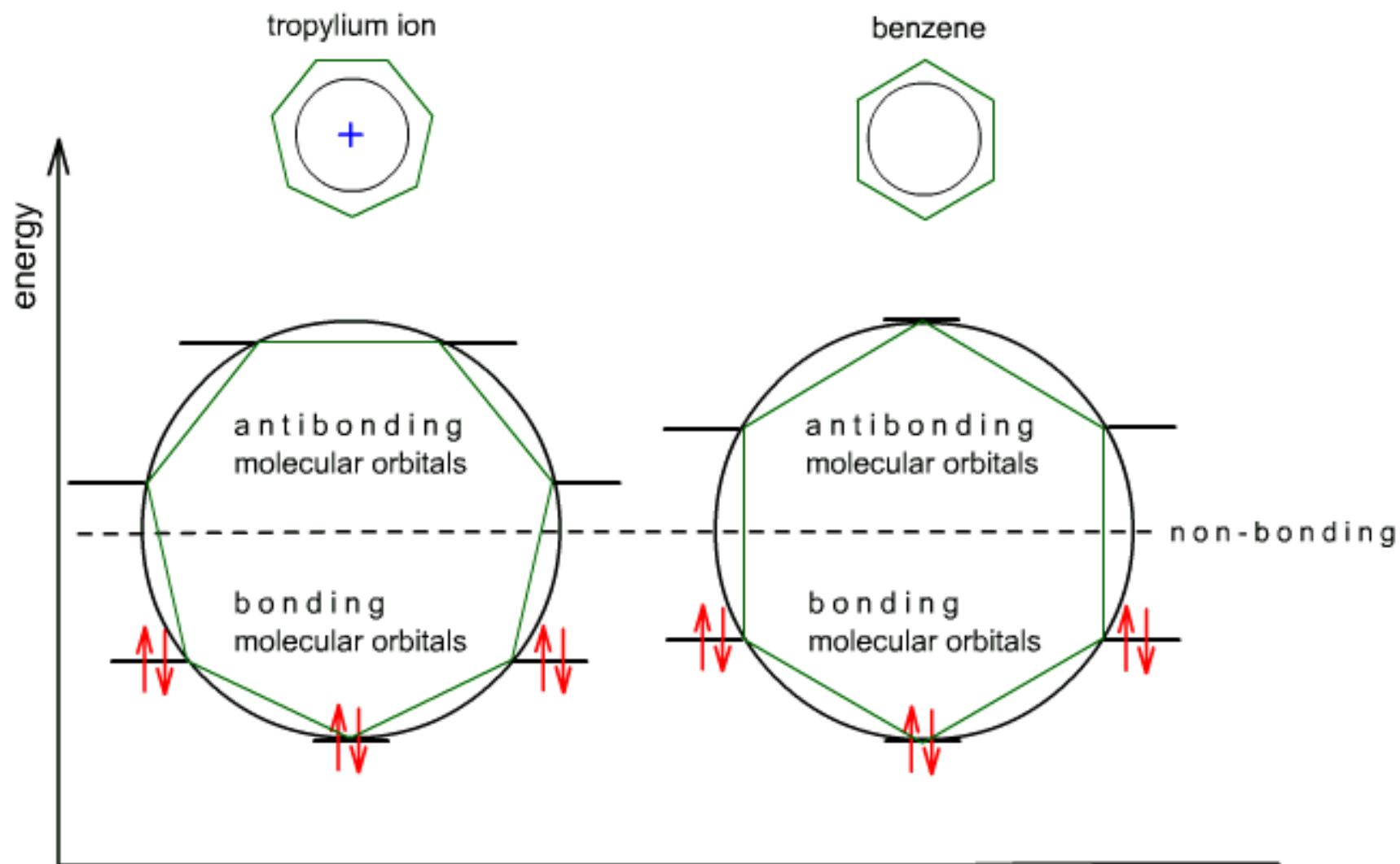
分子轨道的画法-Frost circle

Polygon in
circleEnergy levels
of MOs

Antibonding π orbitals
(Nonbonding π orbital)
Bonding π orbitals

Type of
 π orbital

分子轨道的画法-Frost circle



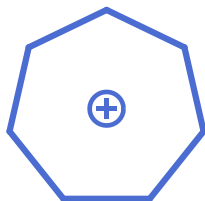
(1) 环丙烯正离子



(2) 环戊二烯负离子



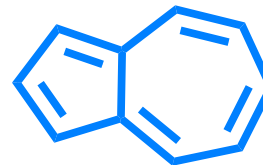
(3) 环庚三烯正离子



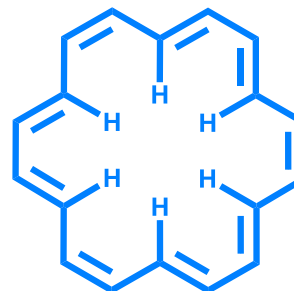
(4) 环辛四烯负离子



(5) 薁

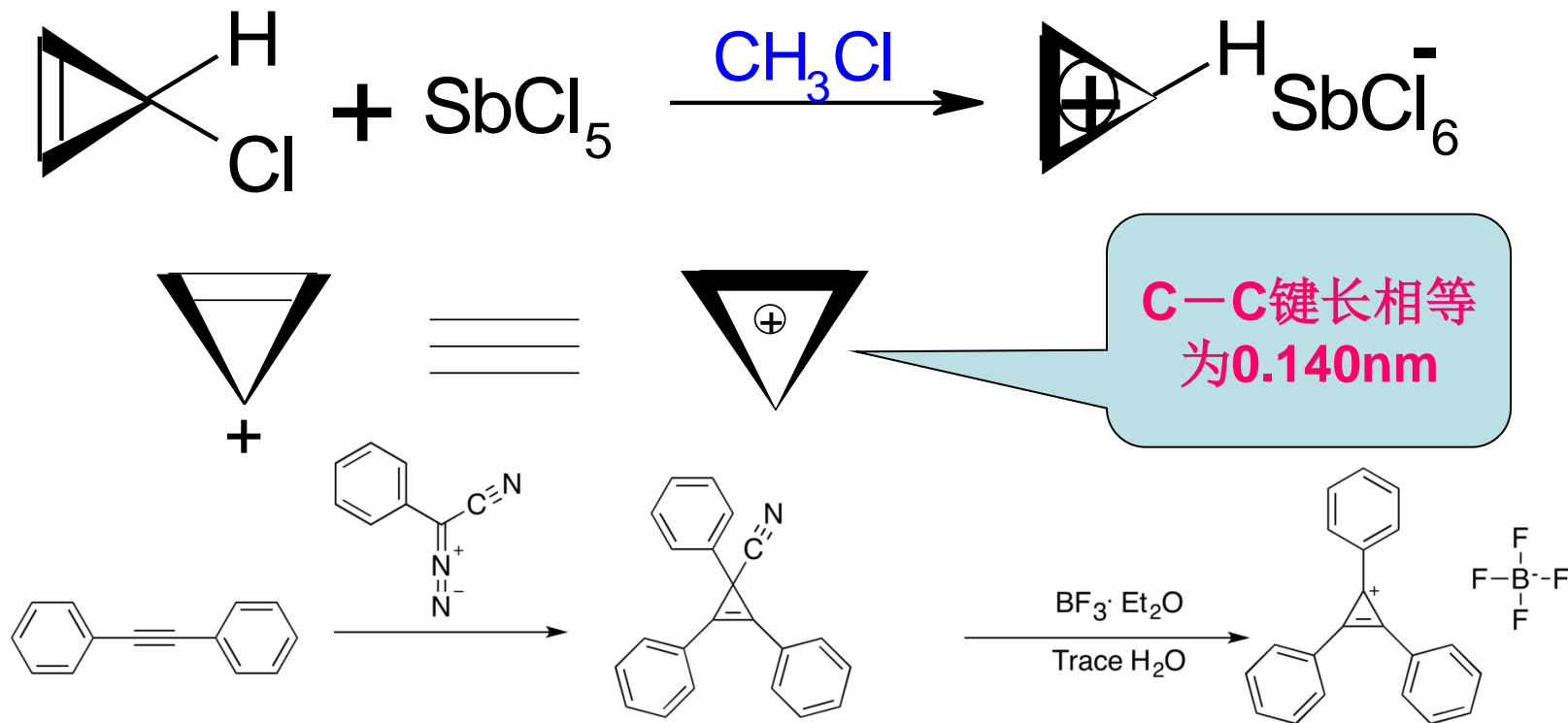


(6) 轮烯



1. 环丙烯正离子

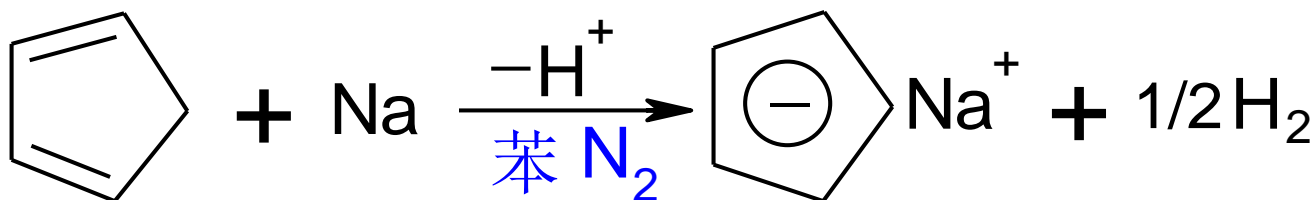
环丙烯失去一个氢原子和一个电子后，就得到含2个 π 电子的正离子。



Ronald Breslow (1957). "SYNTHESIS OF THE *s*-TRIPHENYLCYCLOPROPENYL CATION".
J. Am. Chem. Soc. **79** (19): 5318–5318.

2.环戊二烯负离子

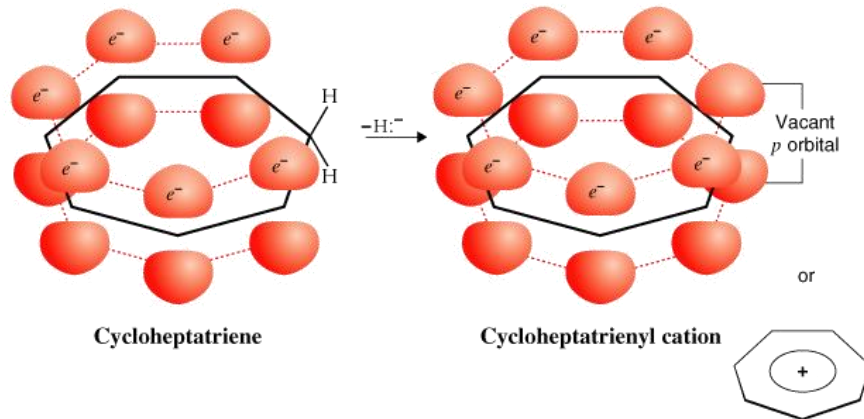
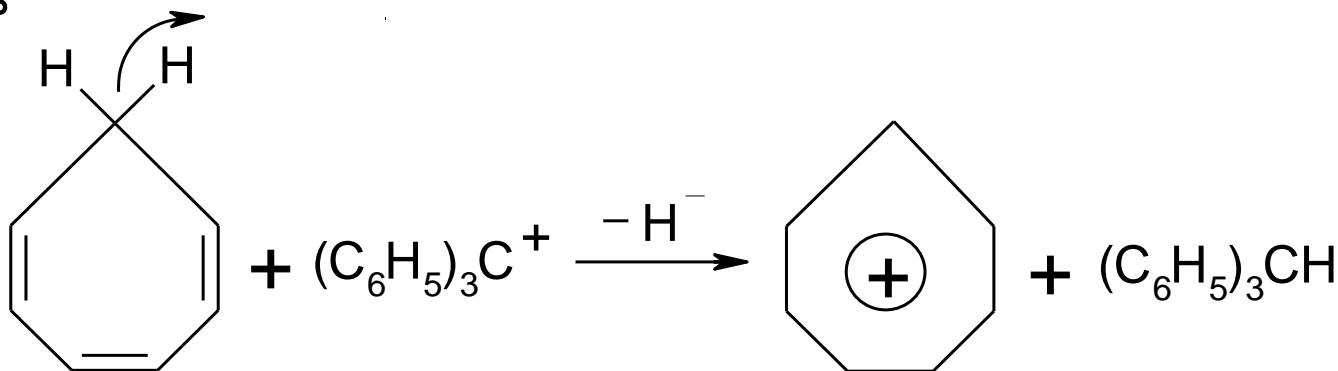
环戊二烯分子中的 π 电子数目为4，没有芳香性，但它的亚甲基上的氢受到邻位两个双键的影响而显得很活泼。它和金属钠、镁作用生成相应的环戊二烯金属化合物。



环戊二烯负离子的 π 电子数为6，符合 $4n+2$ 规则，五个碳原子共平面，具有芳香性。

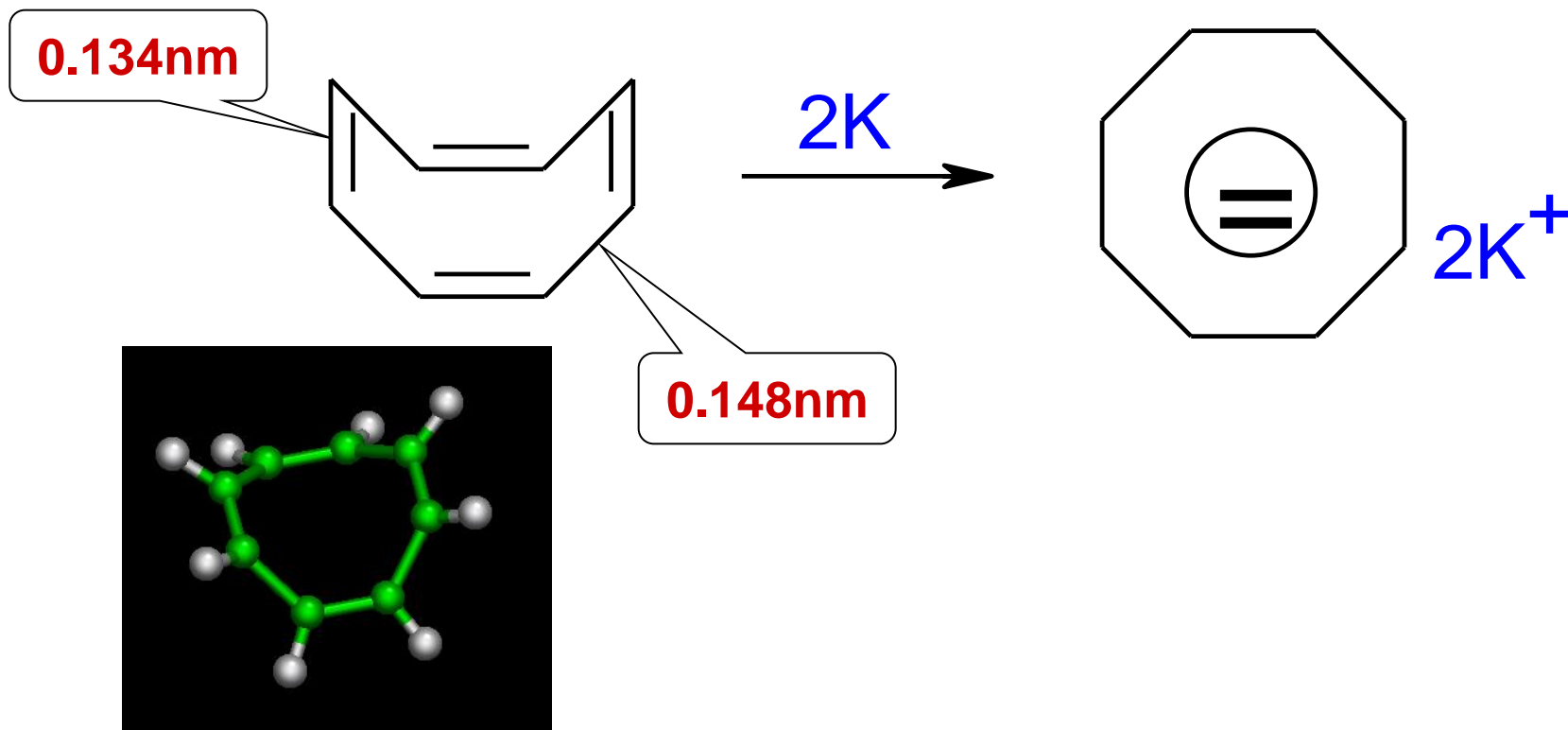
3. 环庚三烯正离子

环庚三烯有6个 π 电子，但它的7个碳原子并不在同一个平面上，所以没有芳香性。但它与三苯甲基正离子作用得到的环庚三烯正离子，因为此时6个 π 电子离域分布在7个碳原子上，因此环庚三烯正离子也具有芳香性。



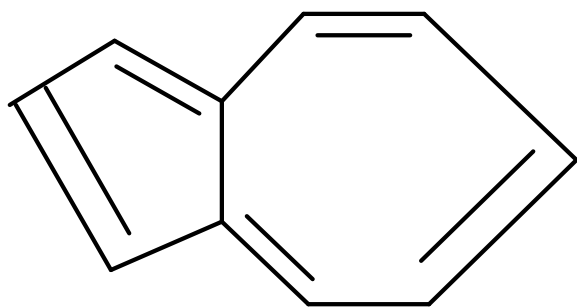
4.环辛四烯负离子

环辛四烯的 π 电子数目为8，没有芳香性。但是当它在四氢呋喃中与钾作用，环辛四烯变成两价负离子，有10个 π 电子，分子由原来的船型转变成为平面正八边形，符合休克尔规则，具有芳香性。

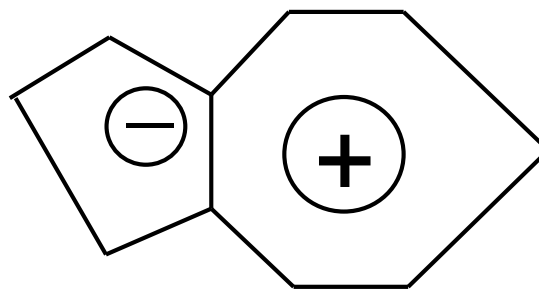


5. 薁

分子式为 $C_{10}H_8$ ，是萘的异构体。它是一个不含苯环，但具有芳香性的双环化合物的代表物，是典型的非苯芳烃。其结构式表示如下：

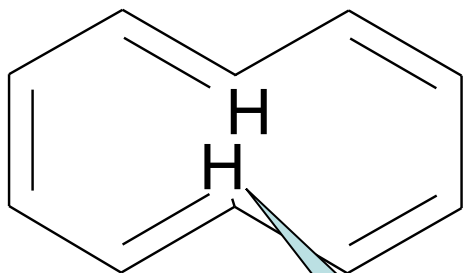


或



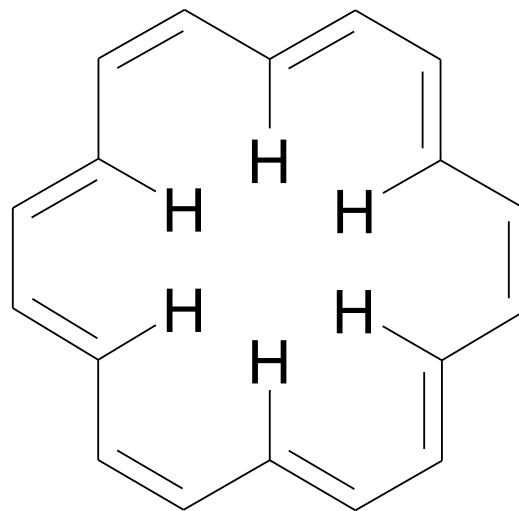
$$\mu = 1.0D$$

6. 轮烯



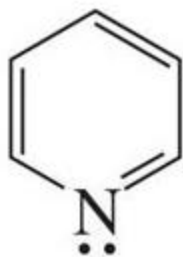
[10]轮烯
没有芳香性

两个环内氢
彼此干扰，
使环不共平
面，破坏了
共轭



[18]轮烯
有芳香性

7. 芳杂环



pyridine

吡啶



pyrrole

吡咯



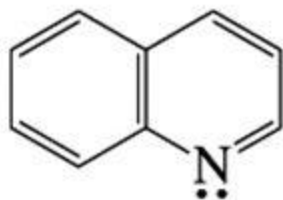
furan

呋喃



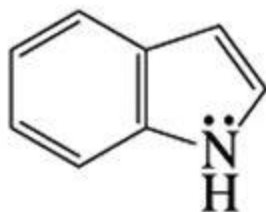
thiophene

噻吩



quinoline

喹啉



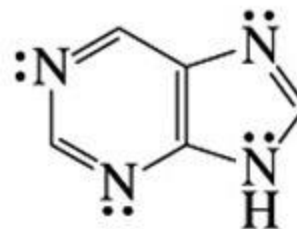
indole

吲哚



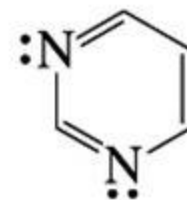
imidazole

咪唑



purine

嘌呤



pyrimidine

嘧啶

作业

**Page 102-104. 3, 4, 8, 9, 11, 12, 14, 16,
17, 18**