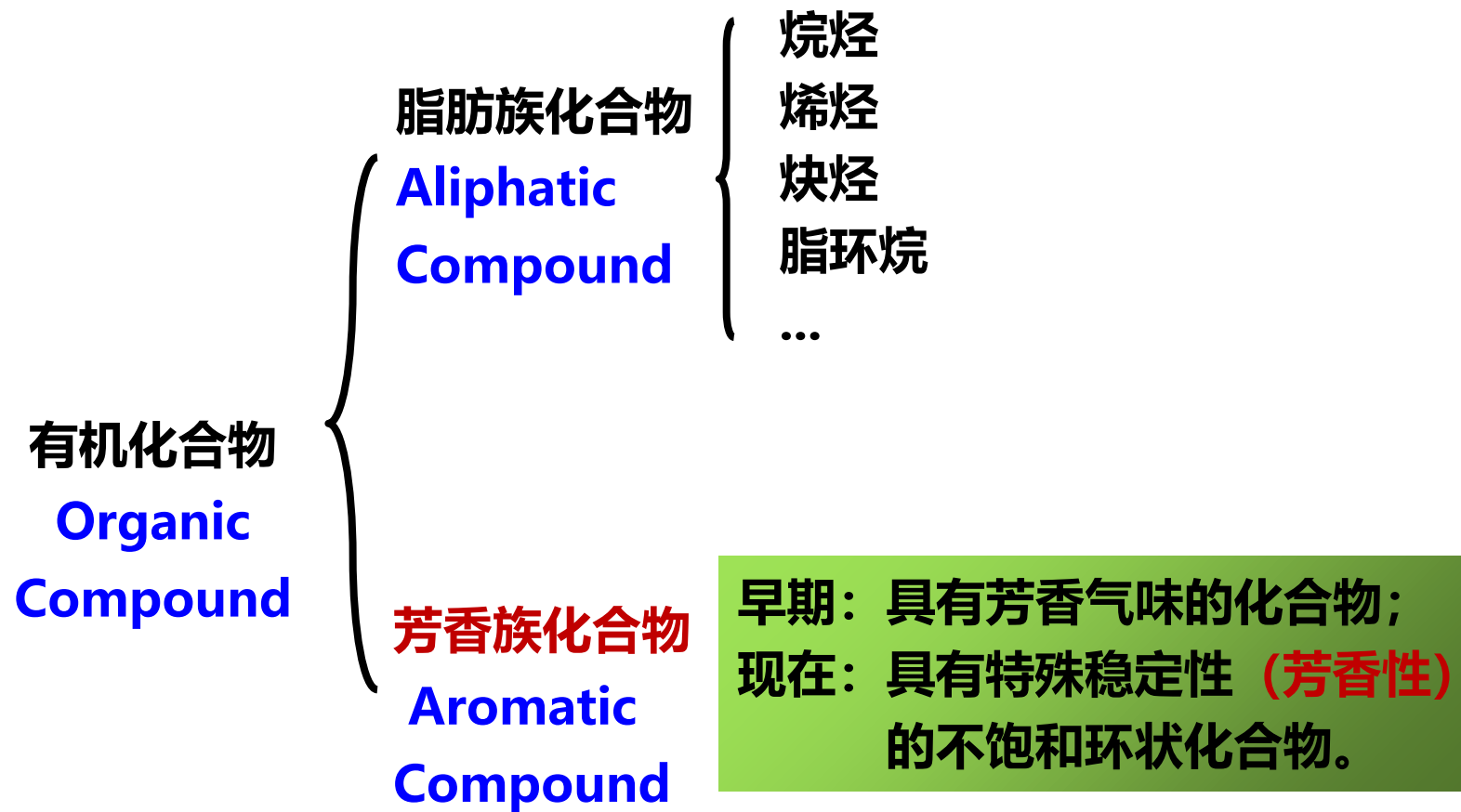


第七章

芳香烃

Aromatic Hydrocarbon

回顾：有机化合物的分类



本章内容



苯的结构



芳香烃的分类和命名



芳香烃的物理性质



芳香烃的化学性质



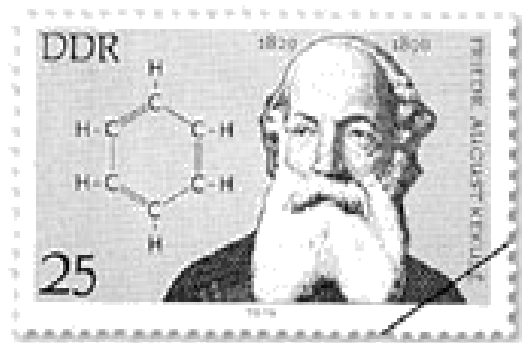
多环芳香烃和非苯芳香烃

第一节

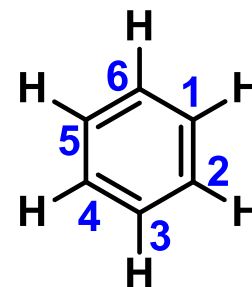
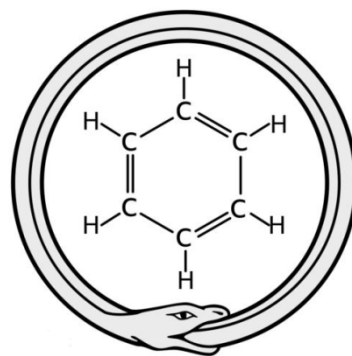
苯的结构

苯的凯库勒结构式

- 苯于1825年首次得到分离，分子式为 C_6H_6 ，为高度不饱和体系。
- 1865年德国化学家凯库勒创造性地提出**苯的环状结构式假说**：苯是含有交替单、双键的六元环状化合物，即1,3,5-环己三烯。
- **很多实验现象无法解释。**

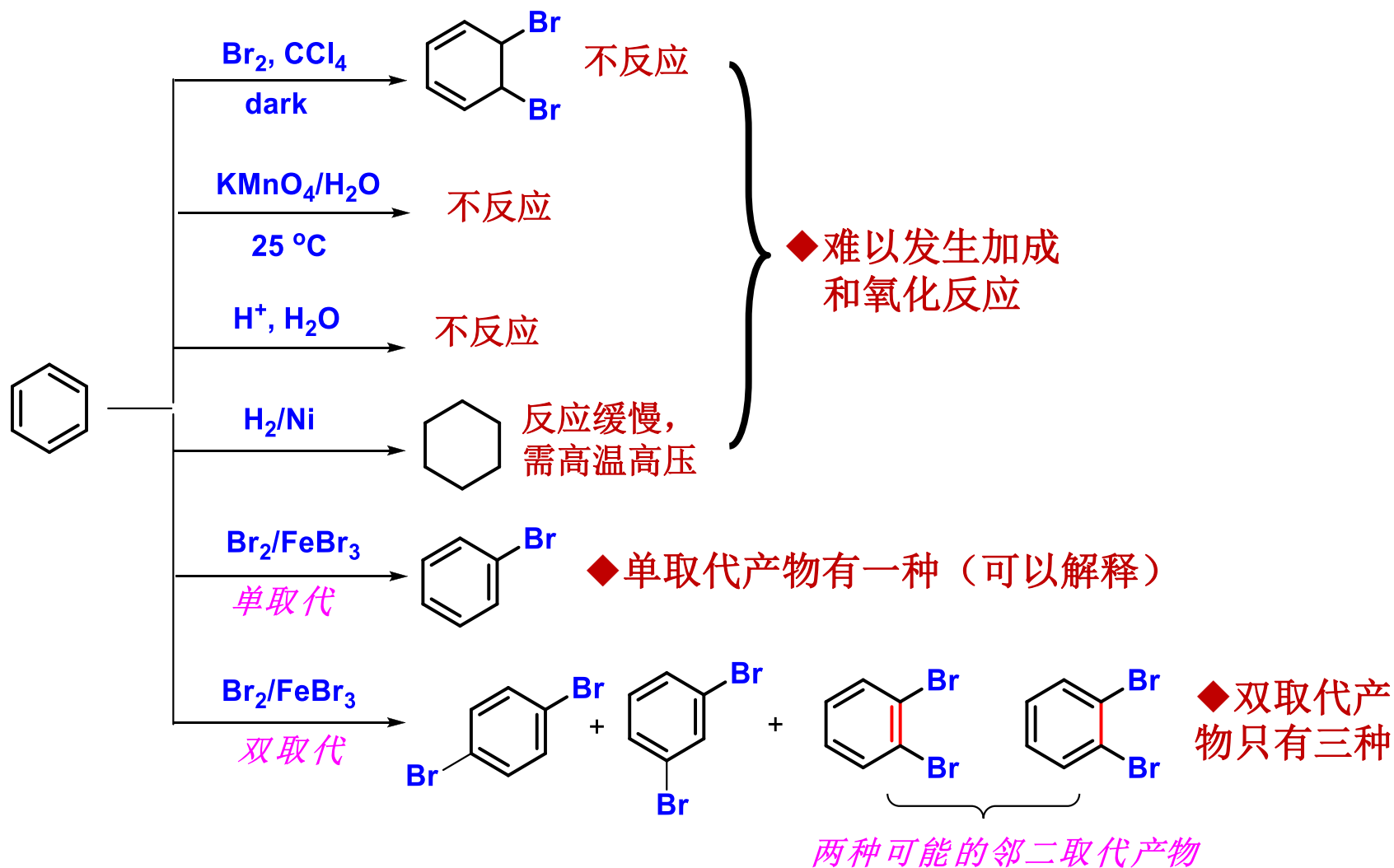


F.A.Kekulé (1829-1896)



凯库勒结构式

与实验现象的矛盾:

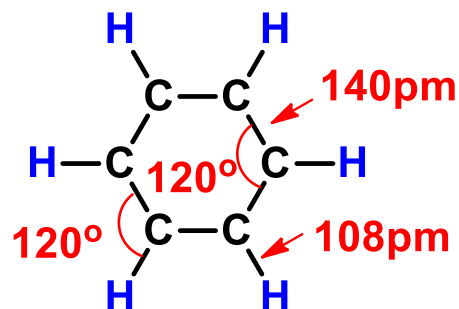
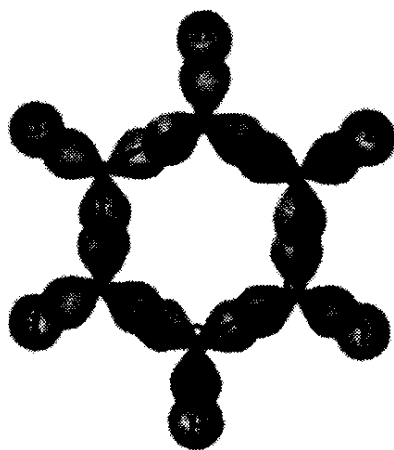


➤ 凯库勒结构式无法解释: 邻二取代产物只有1种。

苯结构的现代理论

现代物理法测定苯的结构表明：

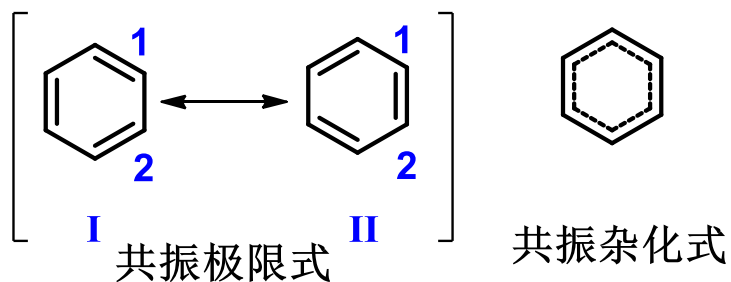
- 苯分子的6个碳原子和6个氢原子都在同一平面上，其中6个碳原子构成**平面正六边形**，**键角均为 120°** ；
- 碳碳键的**键长均为140 pm**，介于碳碳单键（154 pm）和碳碳双键（134 pm）的键长之间。



共振论对苯的结构解释

共振论认为：

- 苯的真实结构是两个共振极限式（凯库勒结构式 I 和 II）的共振杂化体；
- 由于共振的结果，苯分子中的6个碳碳键完全等同，既不是单键也不是双键，而是介于两者之间。
- 能够解释一些现象，例如苯比烯烃稳定，以及苯的邻二取代物只有一种。

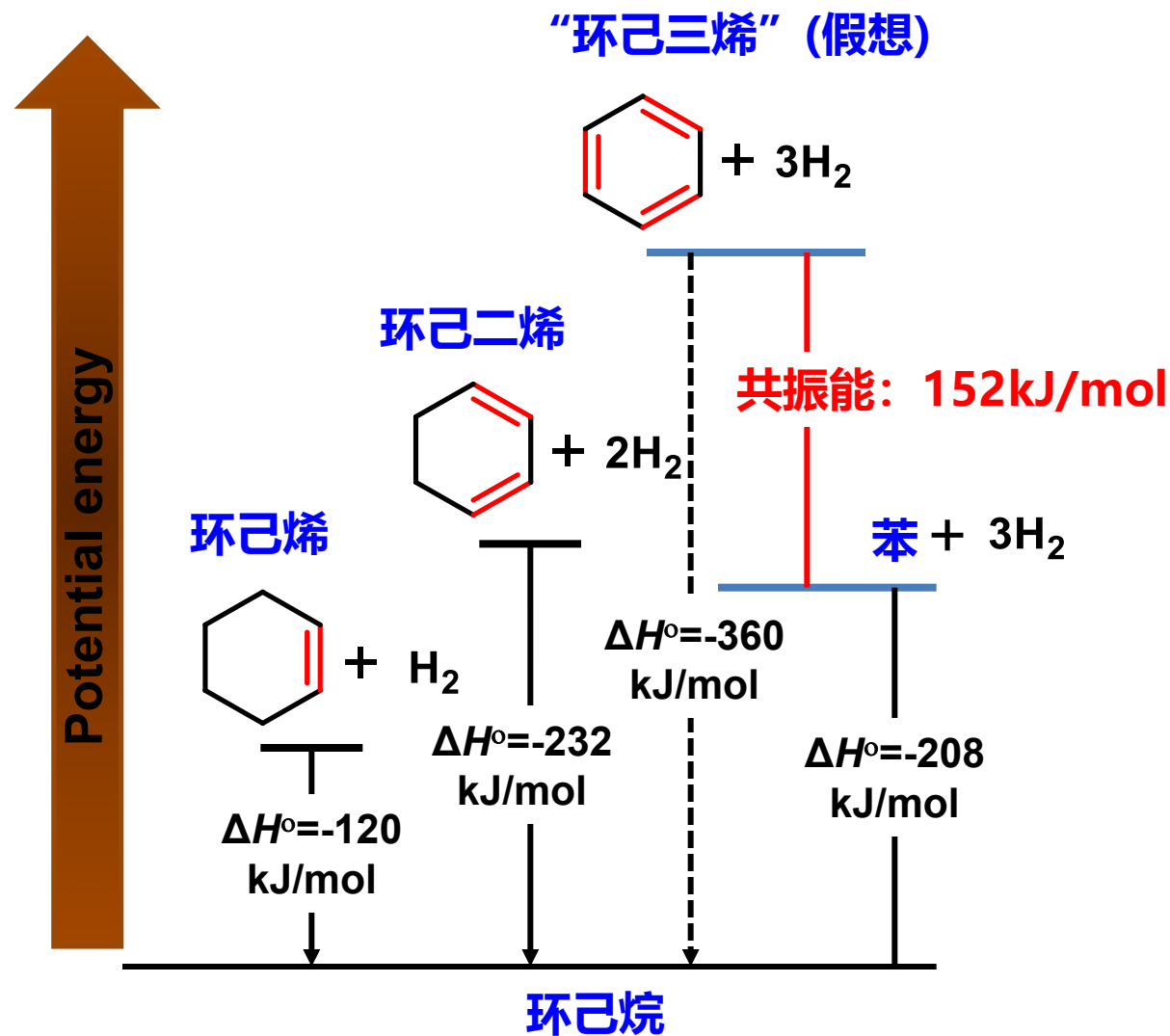


苯的共振结构



苯的结构式书写

苯的共振能计算

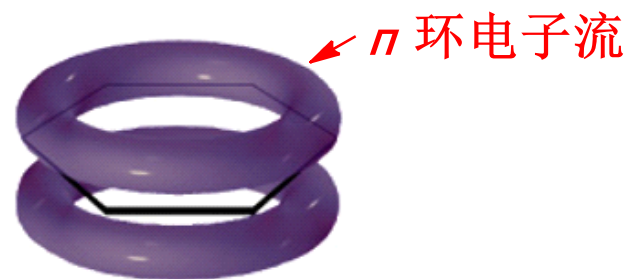
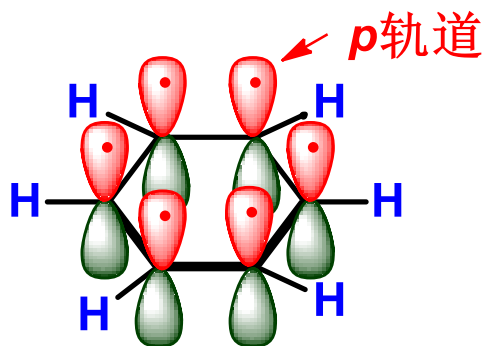
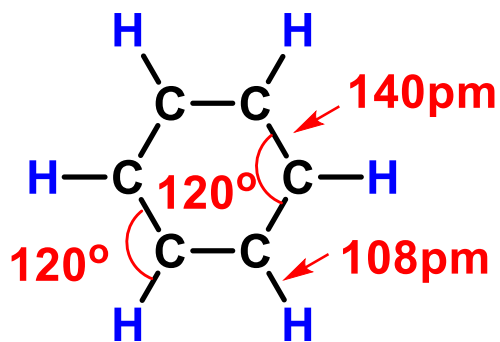


- 从苯的氢化热与假想的环己三烯氢化热差值可以得出苯具有特别大的共振稳定能 (152kJ/mol)。

现代价键理论的解释

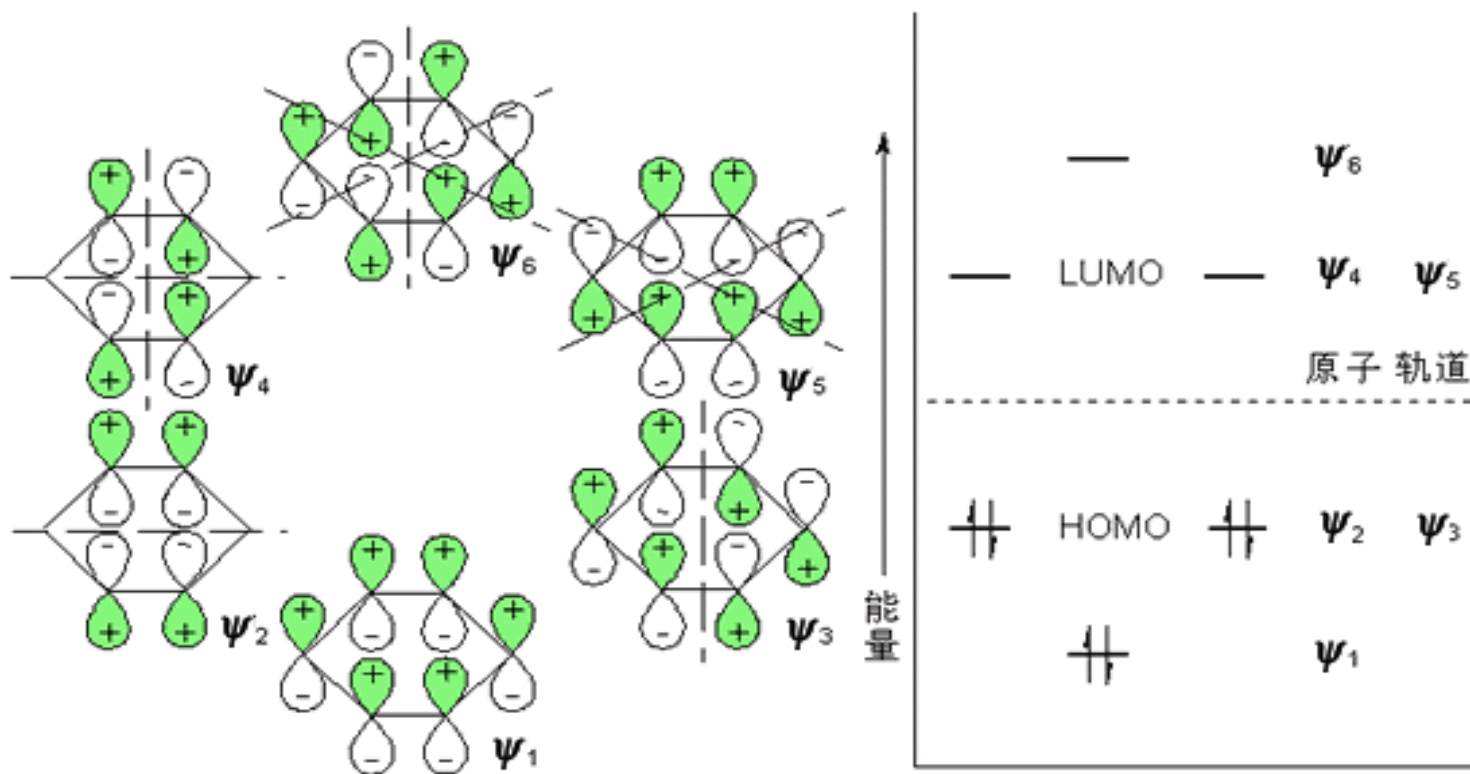
杂化轨道理论认为：

- 所有的碳都是 sp^2 杂化 (环共平面)；
- 每个碳上未杂化的 p 轨道能与相邻的两个 p 轨道重叠，在环平面上下方形成环状的离域 π 电子。 π 电子高度离域和完全平均化，从而使能量降低，苯分子得到稳定；
- 苯环中的碳碳键长相等，没有单双键之分。



分子轨道理论的解释

- 苯分子形成 σ 键后，苯分子中的6个 p 轨道将组合成6个 π 分子轨道，可分别用 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5$ 和 ψ_6 表示；
- 苯的6个 π 电子占据能量较低的三个成键分子轨道，3个反键分子轨道为空。



苯的 π 分子轨道和能级

第二节

芳烃的分类和命名

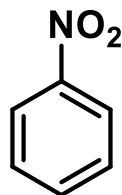
芳烃的分类

类 型		定 义	实 例	
单环芳烃		含一个苯环的芳烃		甲苯
多环芳烃	稠环芳烃	多个苯环共用两个以上碳原子		萘
	联苯	多个苯环以单键相连		联苯
	多苯代脂肪烃	苯环之间相隔一个以上碳原子		二苯甲烷
非苯芳烃		含有结构及性质与苯环相似的芳烃		蒽

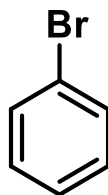
芳烃的命名

1. 单取代苯的命名:

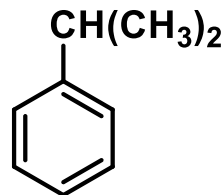
□ 取代基为 $-\text{NO}_2$ 、卤素、简单烷基等时，以苯为母体，读作某(基)苯。



硝基苯

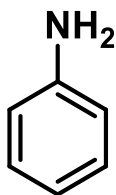


溴苯

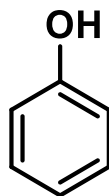


异丙基苯

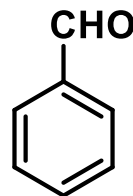
□ 取代基为 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 和 $-\text{COOH}$ 等优先序较高的官能团时，以苯为取代基。



苯胺



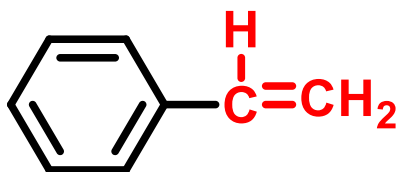
苯酚



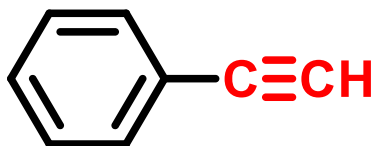
苯甲醛

□ 取代基为复杂烃基和不饱和基团、或为多苯代脂烃时，以苯为取代基。

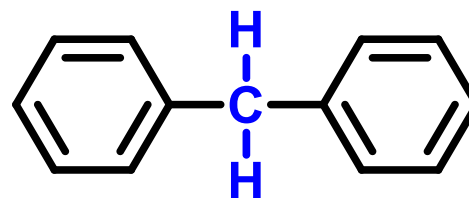
示例：



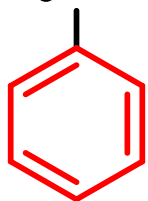
苯乙烯



苯乙炔

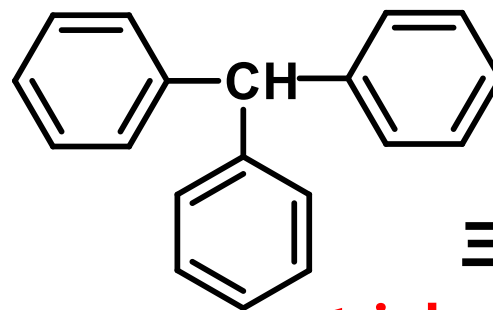


二苯甲烷



2-苯基戊烷

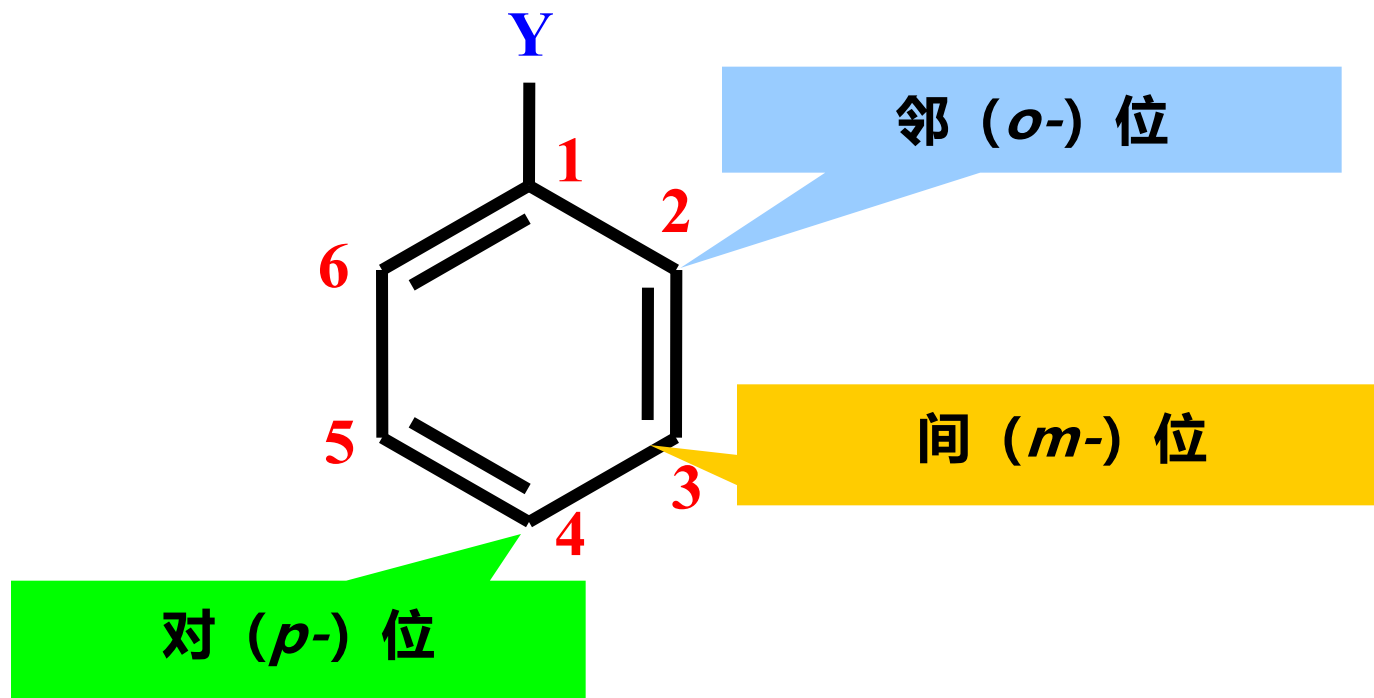
2-phenylpentane



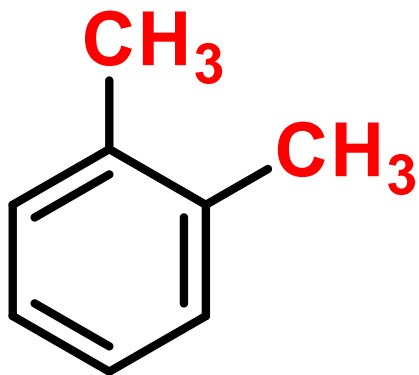
三苯甲烷

triphenylmethane

2. 多取代苯的命名：对苯环编号，使取代基位号尽可能小。
也可以用邻 (ortho, 简写 *o*-)、间 (meta, 简写 *m*-)、对 (para, 简写 *p*-) 表示其相互位置。

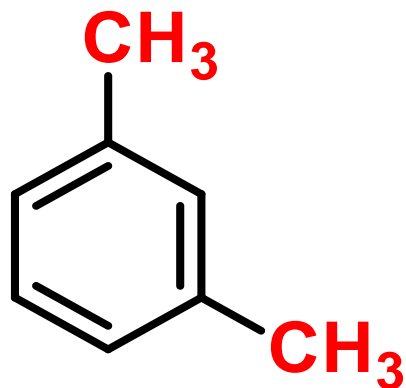


示例：

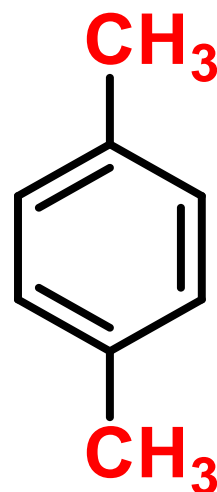


邻二甲苯
o-二甲苯
1,2-二甲苯

1,2-dimethylbenzene



间二甲苯
m-二甲苯
1,3-二甲苯

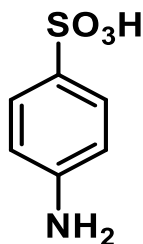


对二甲苯
p-二甲苯
1,4-二甲苯

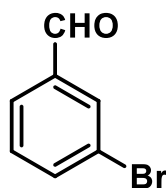
□ 当苯环上有多个取代基时, 按**顺序规则**, 排在后面的为**母体**, 排在前面的为取代基。

顺序规则

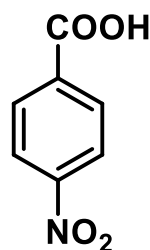
- NO₂, - X, - R, - OR, - NH₂, - OH,
- COR (酰基), - CHO, - CN, - CONH₂ (酰胺),
- COX (酰卤), - COOR, - COOH



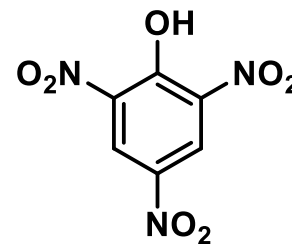
对氨基苯磺酸



间溴苯甲醛



对硝基苯甲酸

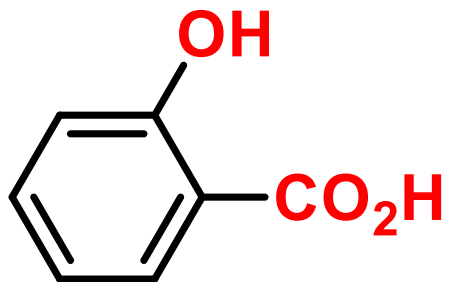


2,4,6-三硝基苯酚

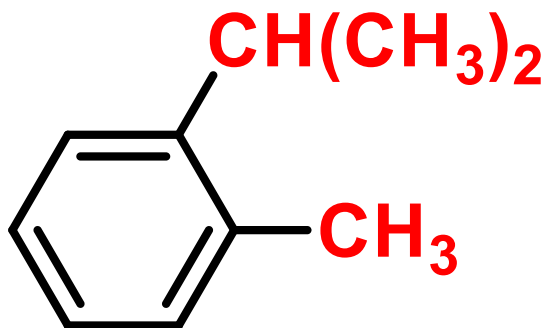
示例:



对氯苯酚, 4-氯苯酚
p-氯苯酚, *p*-chlorophenol



邻羟基苯甲酸
2-羟基苯甲酸
o-羟基苯甲酸
o-hydroxybenzoic acid



2-异丙基甲苯
2-isopropyltoluene

第三节

物理性质

芳烃的物理性质

□ 苯及其同系物大多为液体，有特殊香味，有毒性，使用时要注意防护。

□ 苯及其同系物的密度比开链烃、环烷烃和环烯烃大

□ 苯及同系物都是非极性或极性很小的化合物，故不溶于水，是良好的有机溶剂

芳烃的物理性质

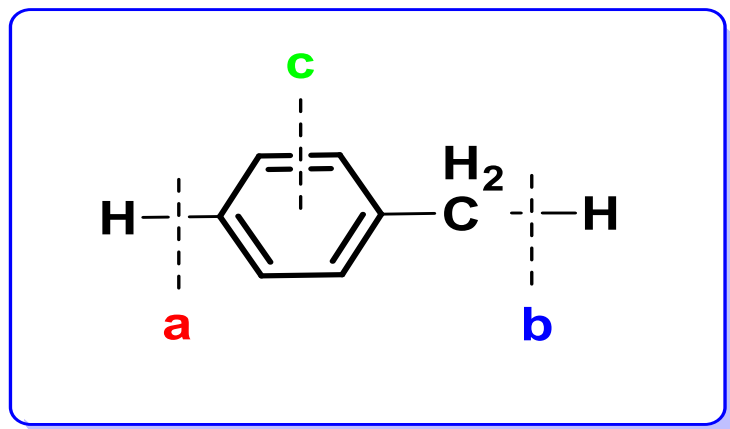
单环芳烃的物理常数

名称	熔点/°C	沸点/°C	相对密度(d_4^{20})
苯	5.5	80.1	0.879
甲苯	-95	110.6	0.867
邻二甲苯	-25.2	144.4	0.880
间二甲苯	-47.9	139.1	0.864
对二甲苯	13.2	138.4	0.861
乙苯	-95	136.1	0.867
正丙苯	-99.6	159.3	0.862
异丙苯	-96	152.4	0.862
连三甲苯	-25.5	176.1	0.894
偏三甲苯	-43.9	169.2	0.876
均三甲苯	-44.7	164.6	0.865

第四节

化学性质

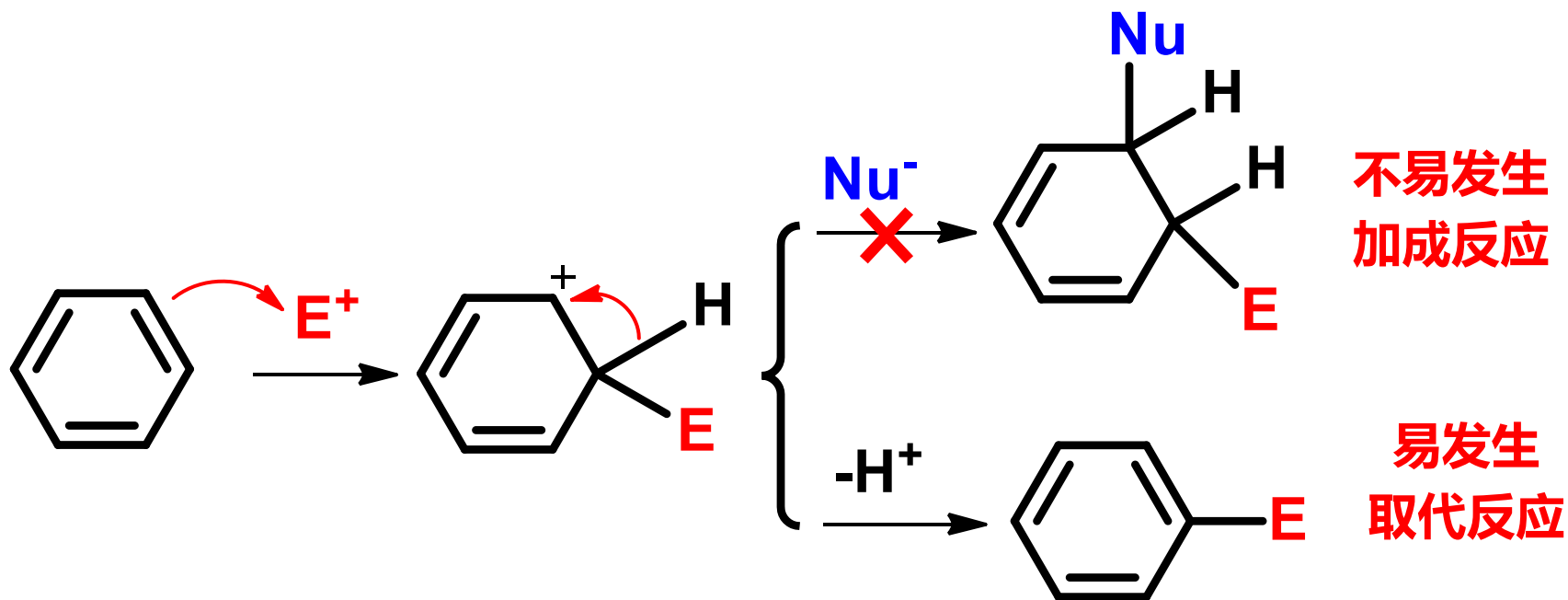
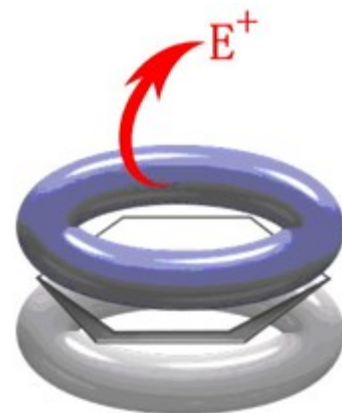
芳烃的主要反应类型



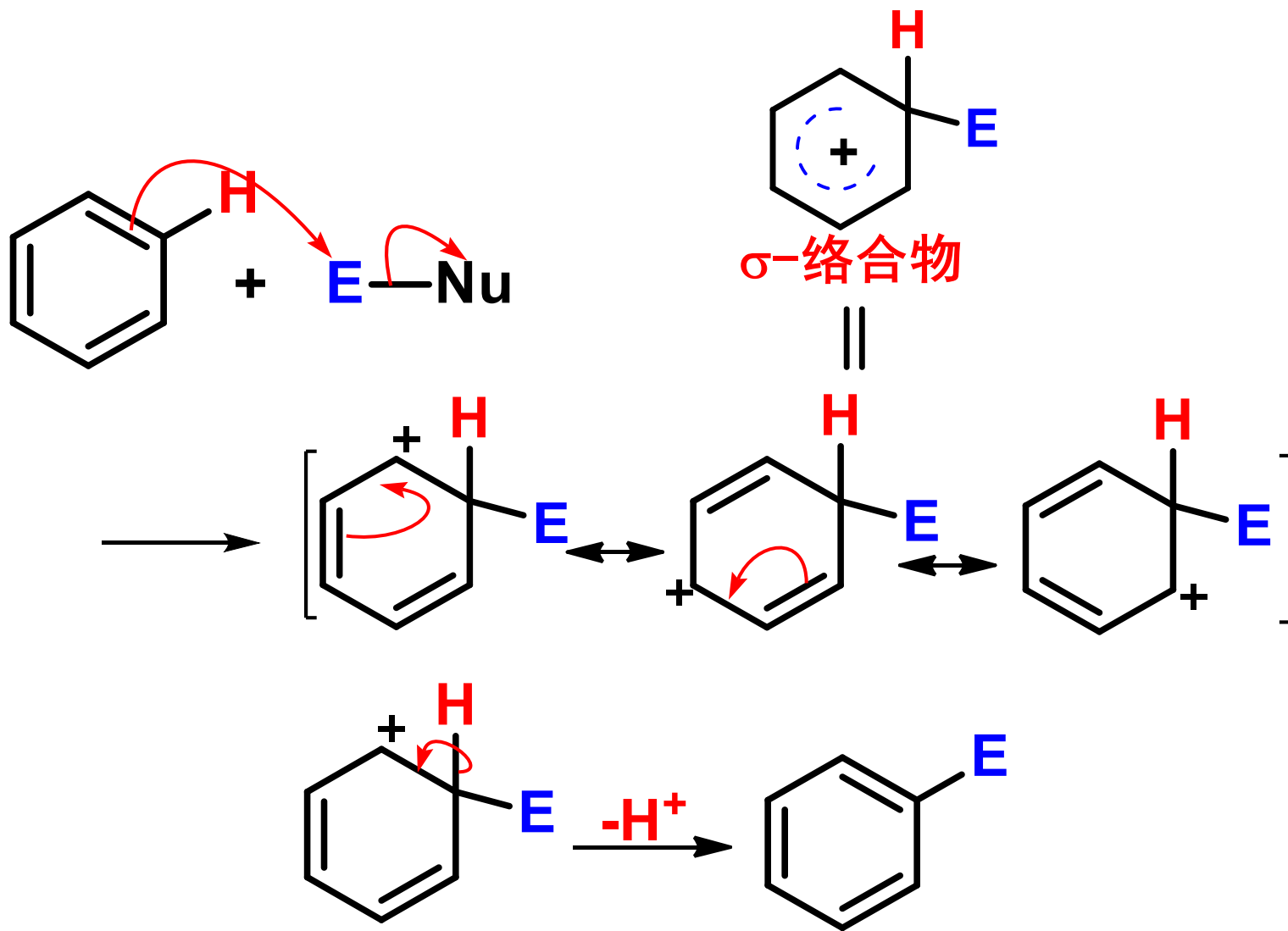
- a. 苯环的C-H键断裂：——**亲电取代反应**
- b. 苯烃侧链的C-H键断裂：——**自由基取代反应**
——**氧化反应**
- c. 苯环的C=C键断裂：——**催化加氢反应**

一、苯的亲电取代反应

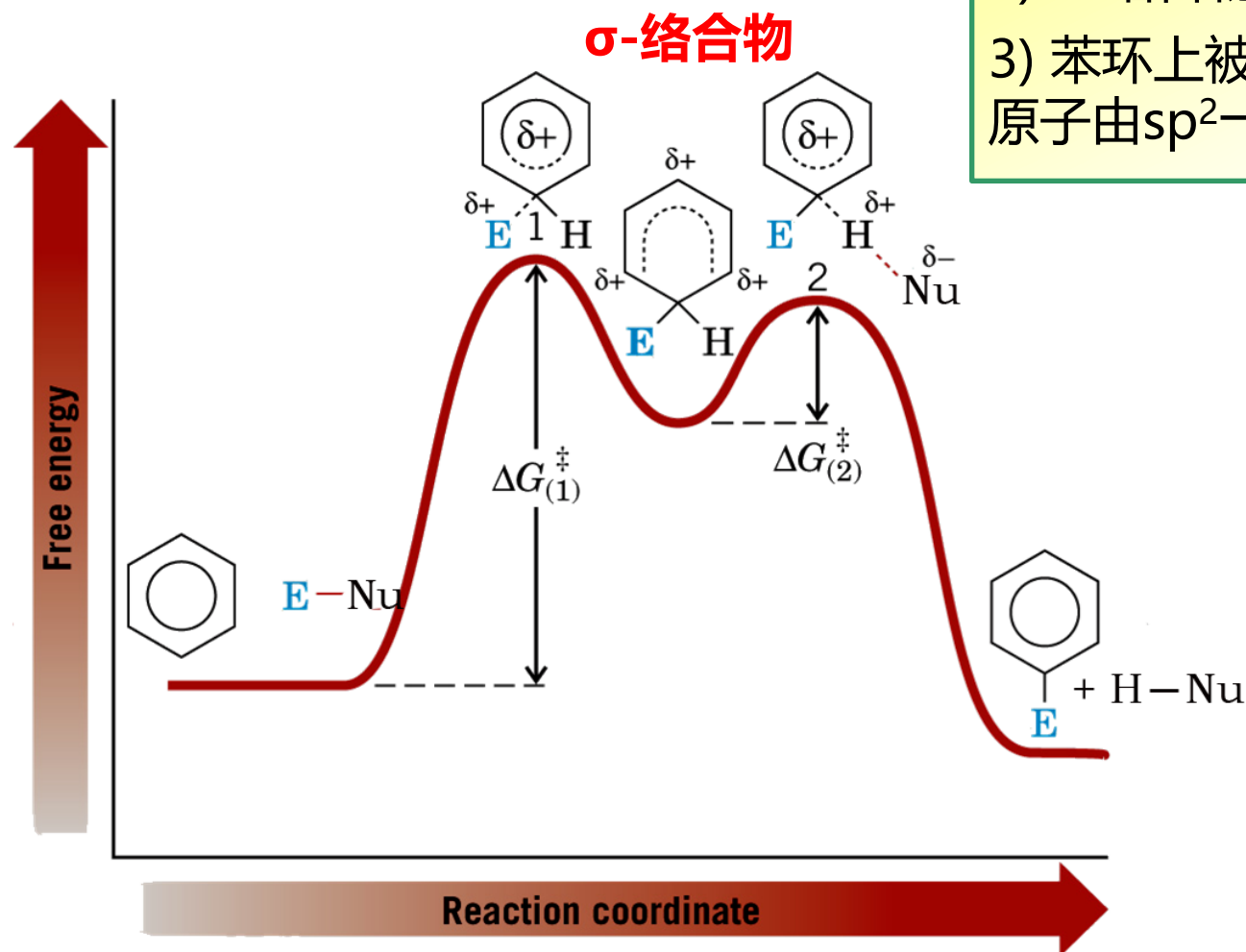
- 苯富有 π 电子，易受亲电试剂进攻，但不发生烯烃的加成反应。在适当的催化剂存在下，能与亲电试剂 E^+ 发生取代反应。

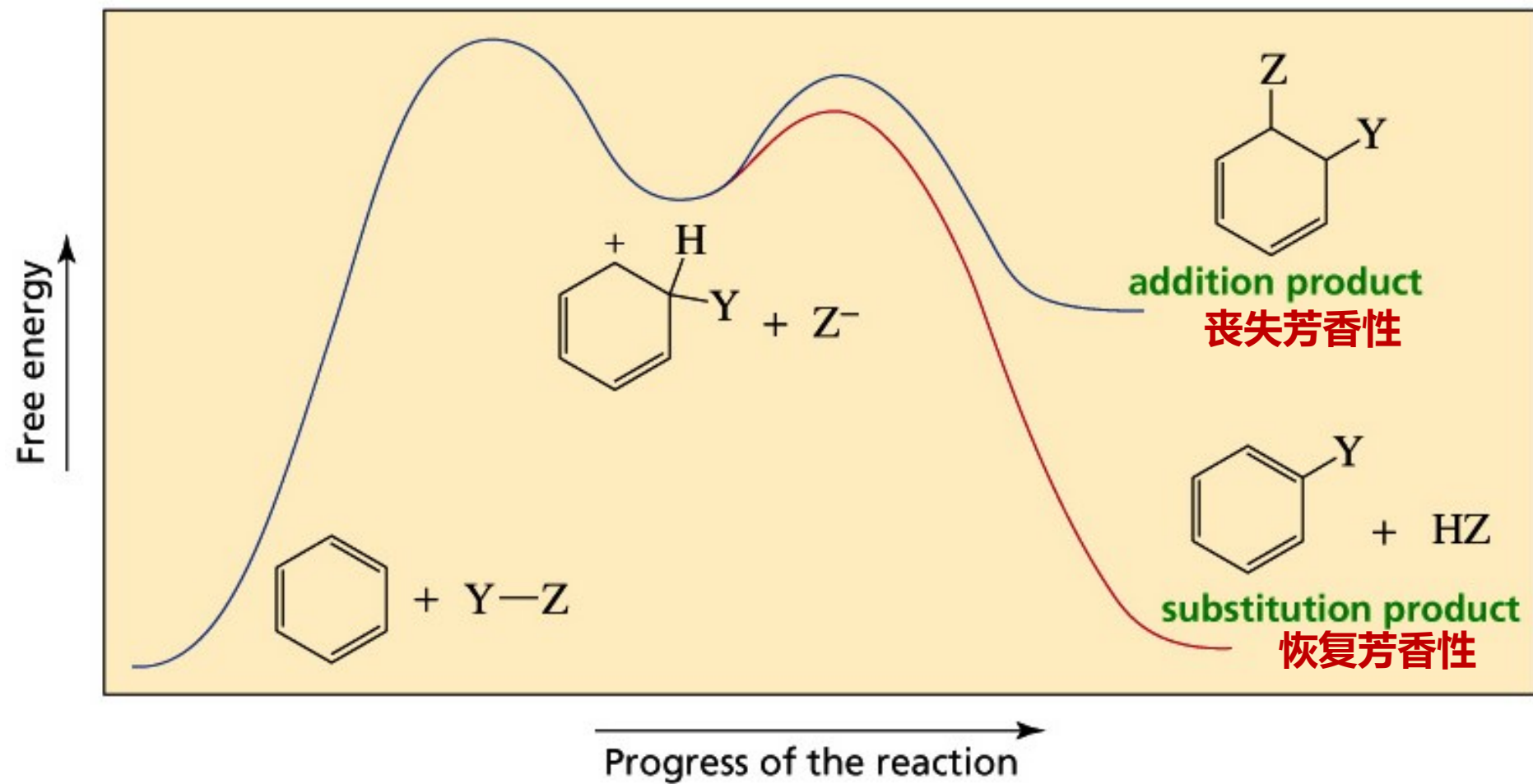


亲电取代反应机理

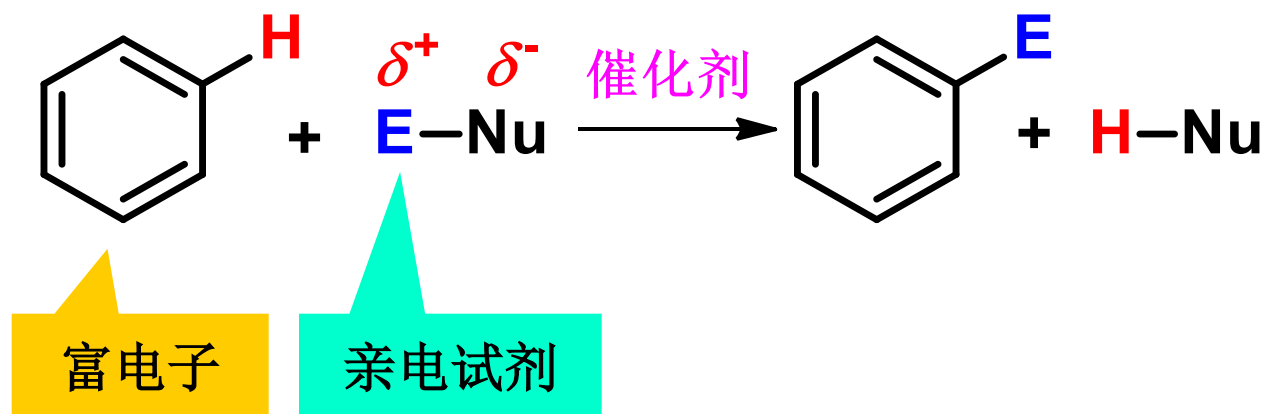


- 1) σ -络合物是一个活泼的中间体，它的形成需要克服很高的势能；
- 2) σ -络合物的形成是决速步骤；
- 3) 苯环上被取代的氢所在碳原子由 $sp^2 \rightarrow sp^3 \rightarrow sp^2$ 的过程。



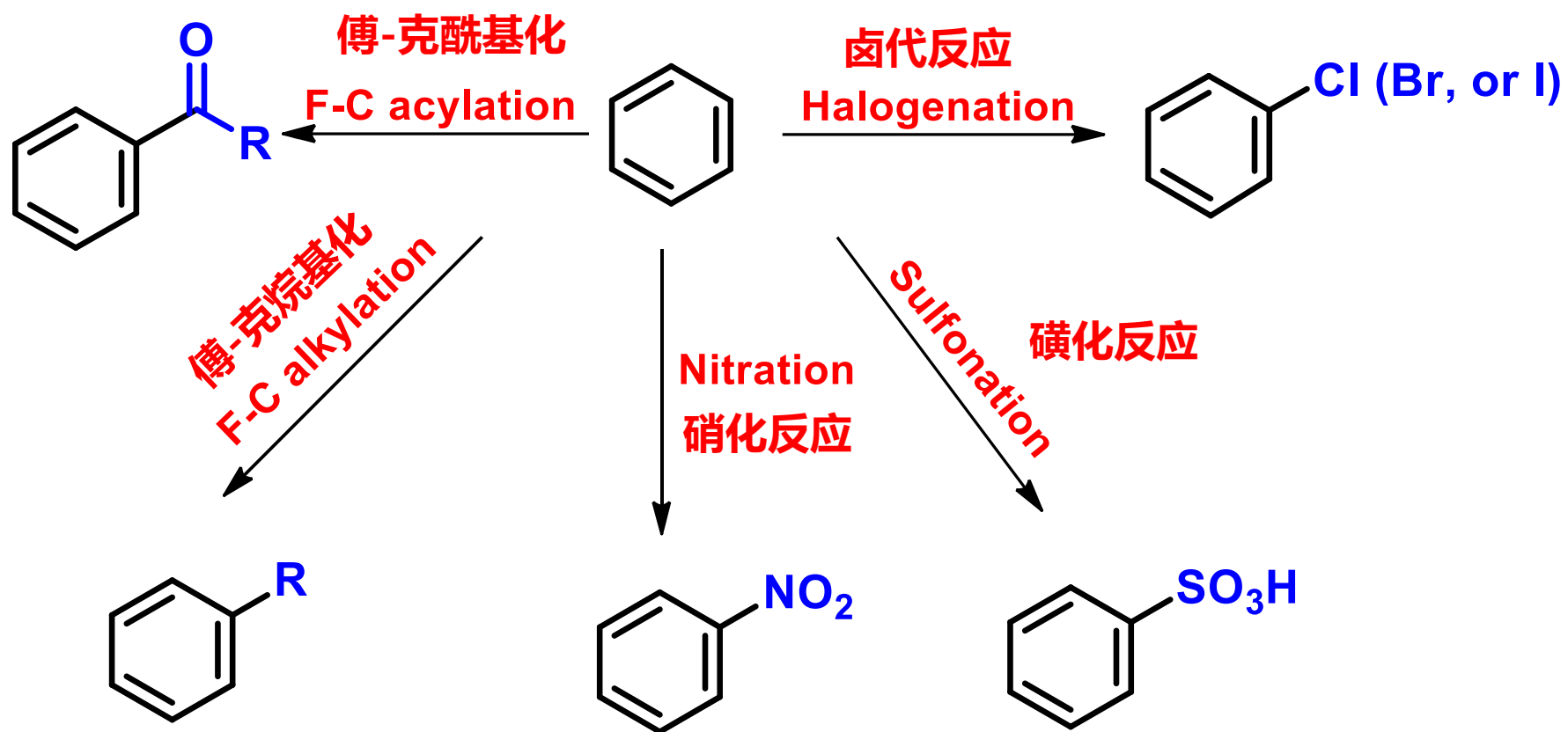


苯的亲电取代反应



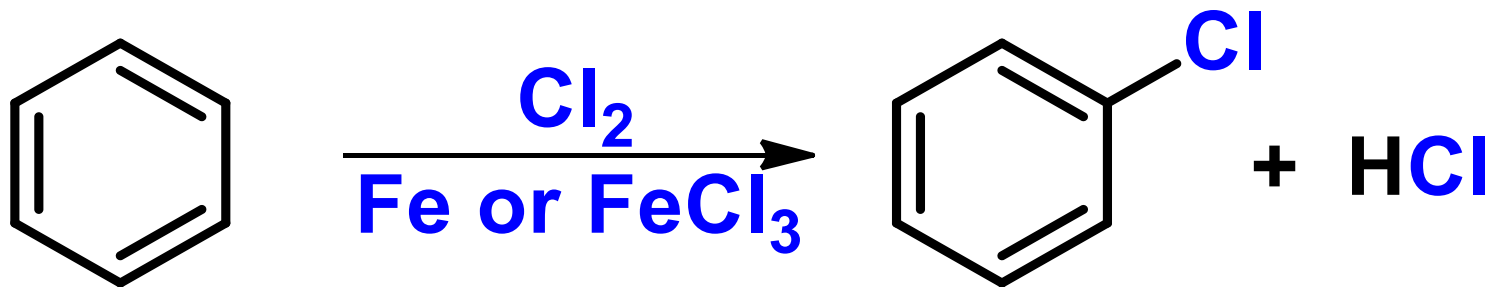
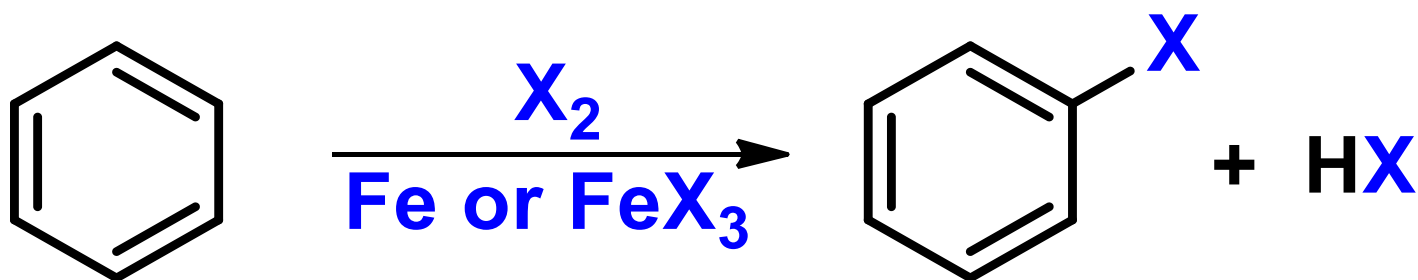
- 能离解出带正电荷或部分正电荷离子的试剂都可以做为亲电试剂 (Electrophile) , 这种反应称亲电取代反应 (Electrophilic Substitution Reaction) 。

苯的常见亲电取代反应



苯的常见亲电取代反应

1. 卤代反应 (Halogenation)



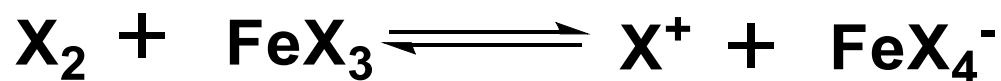
- 卤素的活性次序是：

氟 > 氯 > 溴 > 碘

- 常用的是氯代和溴代反应。

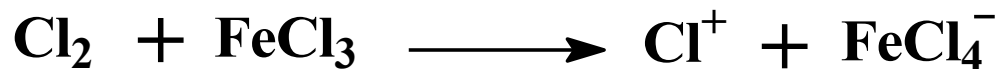
催化剂：

- FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 , CuCl_2 , SbCl_5 等路易斯酸。
也常用铁粉就地与卤素反应生成卤化铁来催化反应。
- 路易斯酸的作用，通过路易斯酸碱反应，使亲电活性不足的卤素转变为活性更强的亲电试剂。

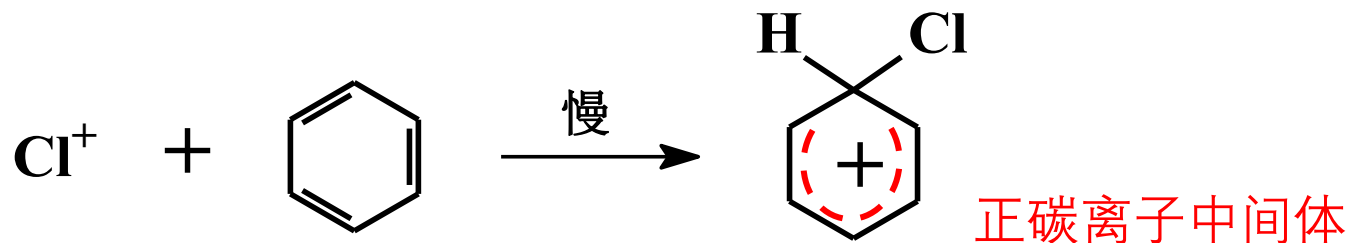


以氯代为例，亲电取代反应机制

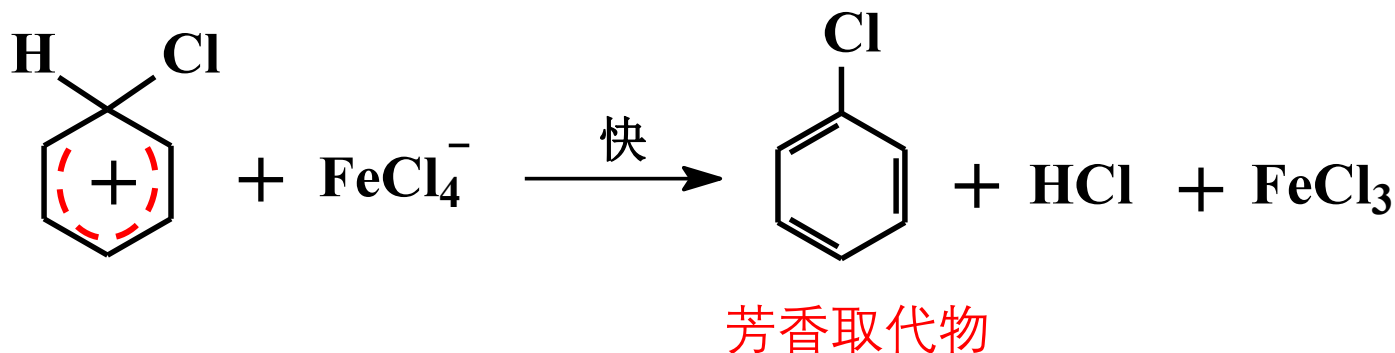
(1) 产生亲电试剂 Cl^+



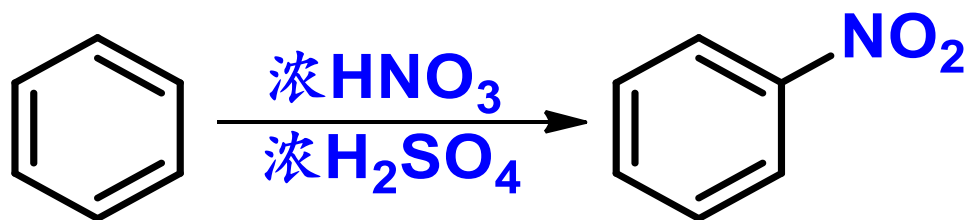
(2) 形成非芳香正碳离子中间体



(3) 生成芳香取代物



2. 硝化反应 (Nitration)



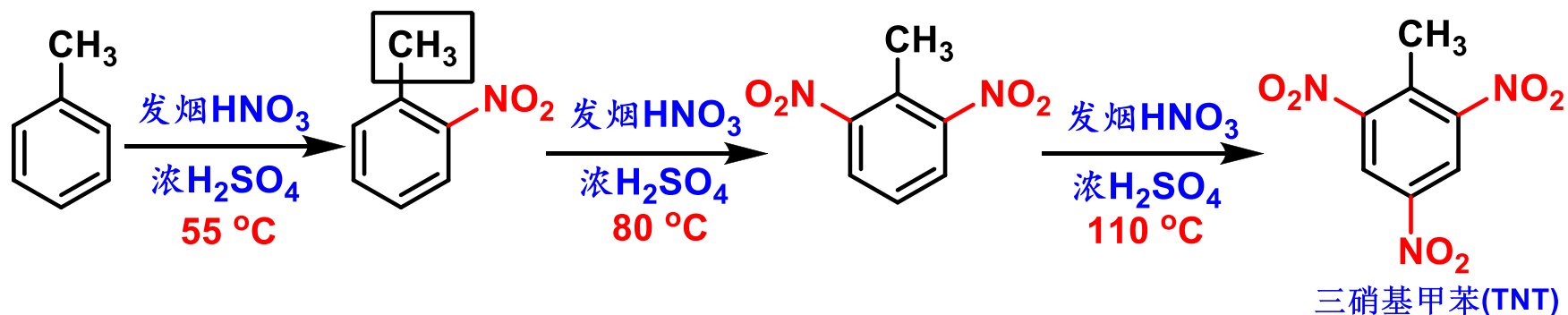
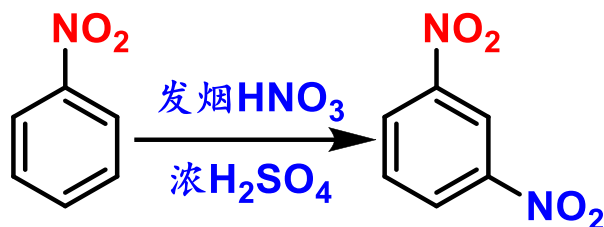
- HNO₃ + H₂SO₄ 常称为混酸



硝基正离子



- 硝基苯不易继续硝化，继续硝化须更剧烈条件，第二个硝基主要进入**间位**；苯的烃基衍生物比苯易硝化，主产物为**邻、对位**取代产物。

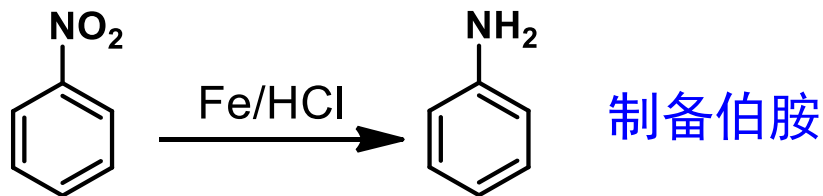
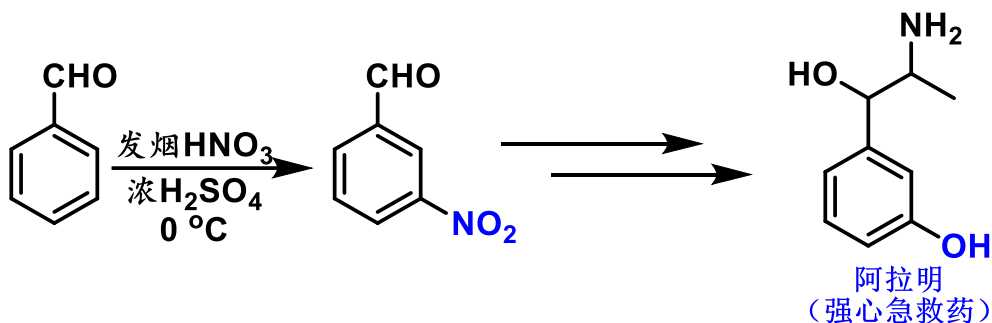


硝化反应的用途

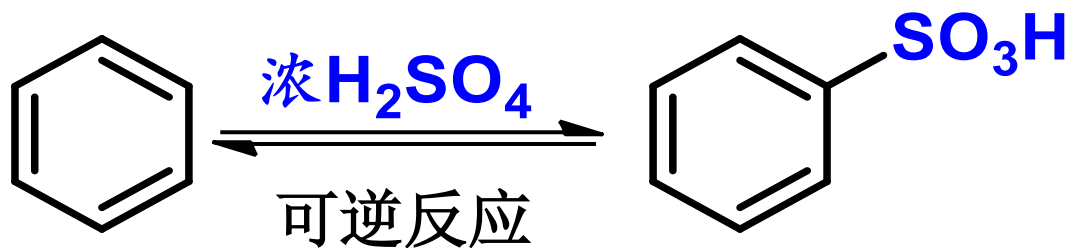
- 工业上，硝化反应是一类的基本反应。硝基化合物三硝基苯、三硝基甲苯 (TNT) 和三硝基苯酚 (苦味酸) 等被用作炸药。硝化反应也被作为关键步骤合成强心急救药**阿拉明** (Aramine, 间羟胺)。
- 实验室，硝基化合物在酸性溶液中用Fe、Zn等金属可还原为伯胺，提供了在芳环上引入氨基的途径。



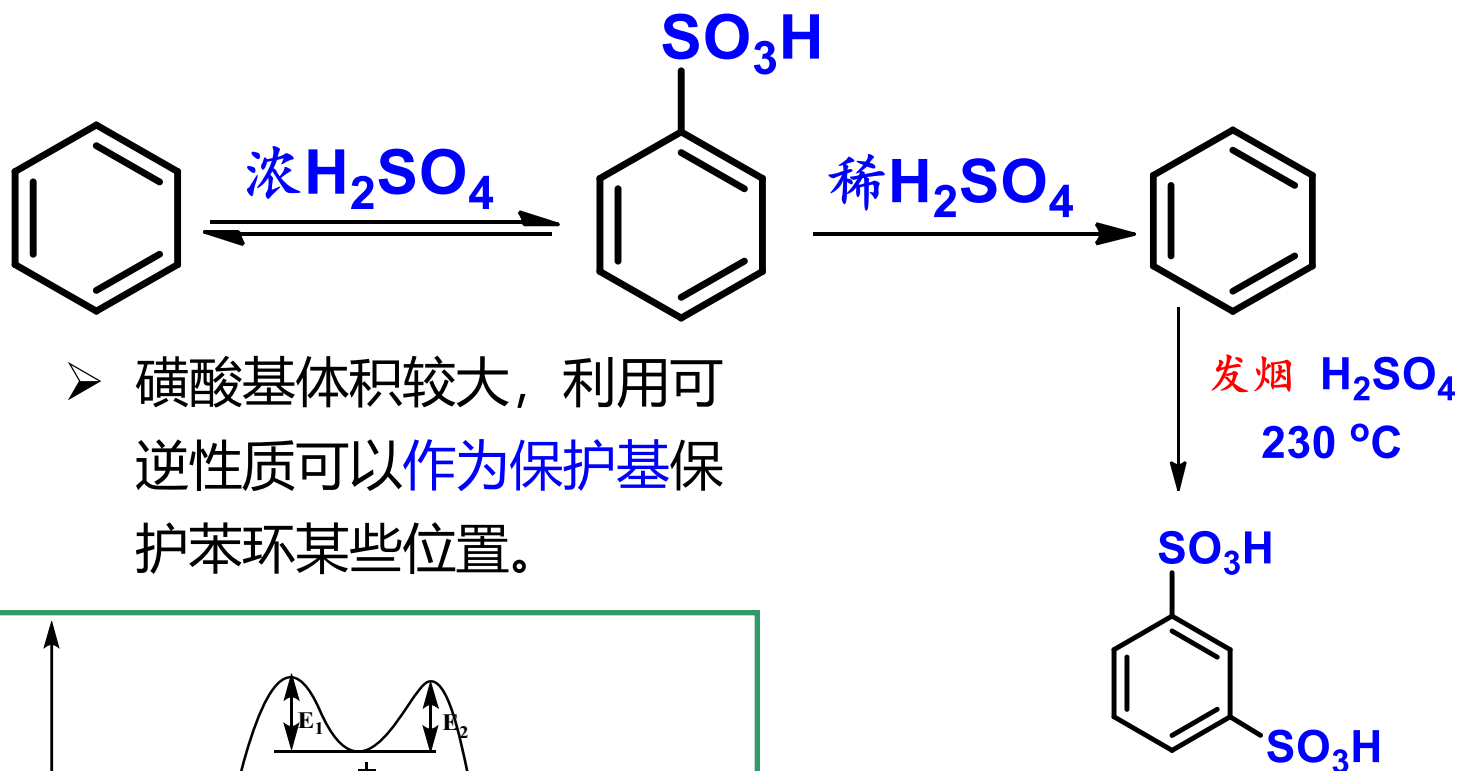
Alfred Nobel
(1833-1896)



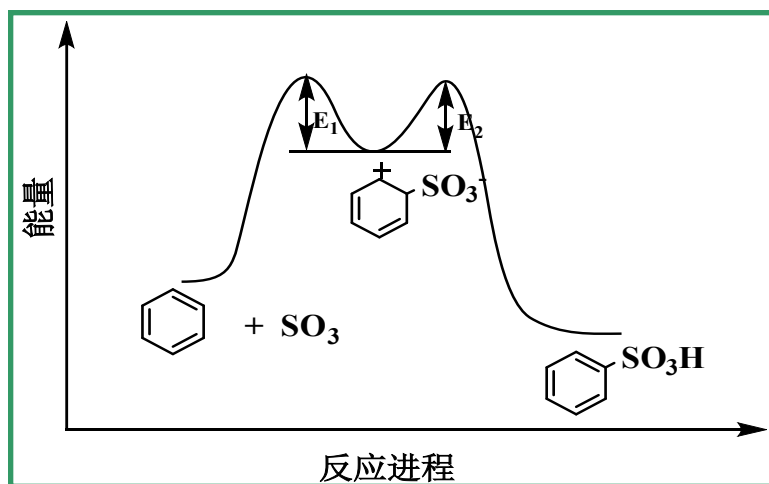
3. 磺化反应 (Sulfonation)



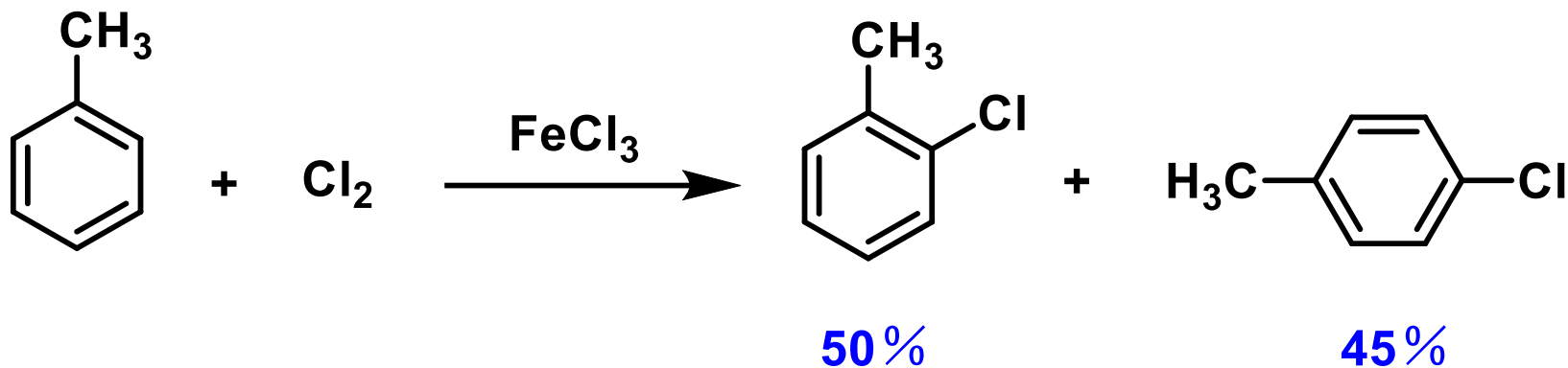
三氧化硫的硫原子上带一定正电荷，是很好的亲电试剂



- 磺酸基体积较大，利用可逆性质可以**作为保护基**保护苯环某些位置。



- 磺化反应之所以可逆，是因为反应生成的 σ -络合物脱去质子和脱去 SO_3 两步的活化能相当。



【思考】

如何用甲苯合成邻氯甲苯？

【提示】 利用 SO_3H 作为保护基

4. 付瑞德尔-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 反应

- 付-克 (F-C) 反应。包括：付-克烷基化和付-克酰基化反应。

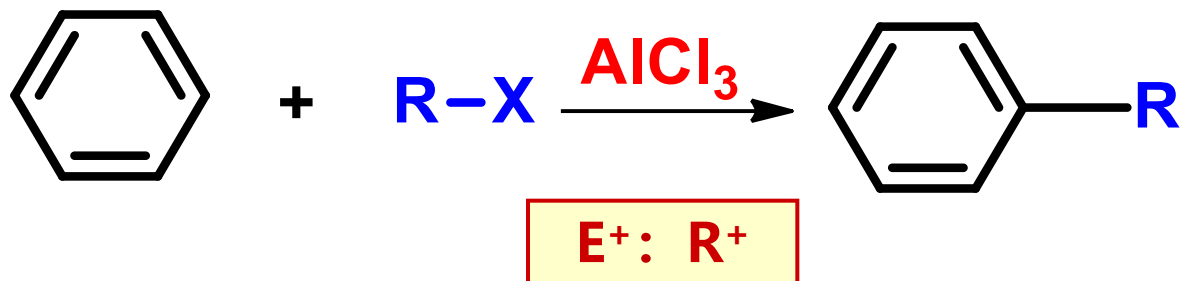


Charles Friedel
(1832–1899)
法国化学家

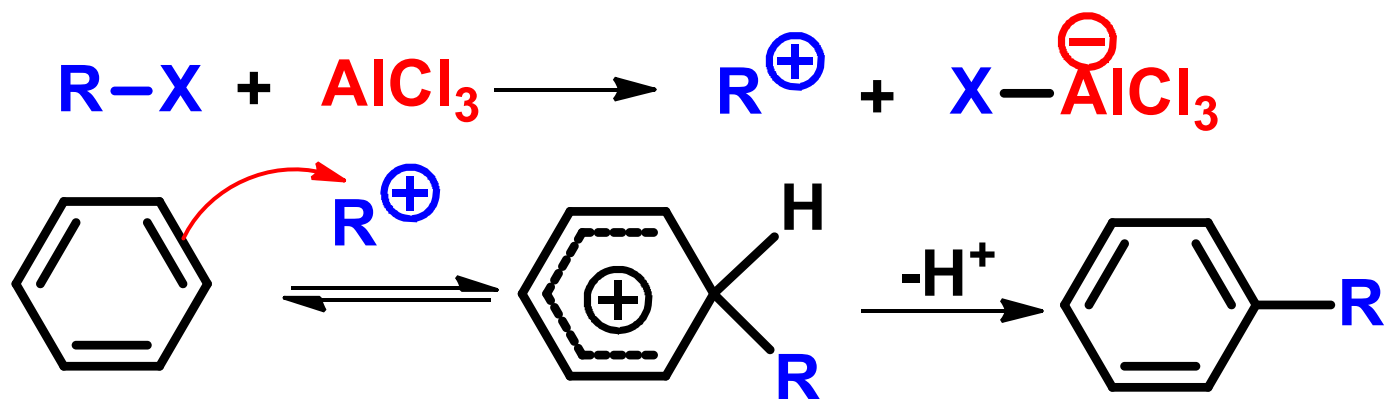


James Mason Crafts
(1839–1917)
美国化学家

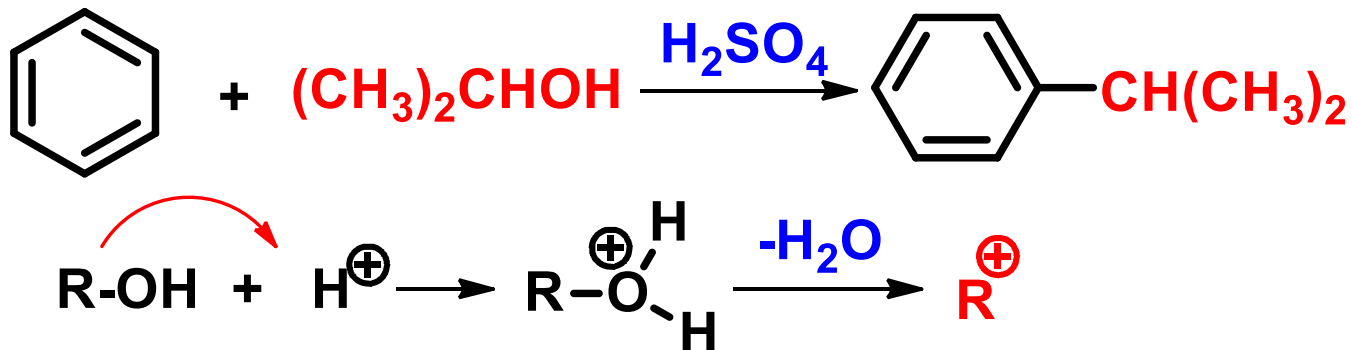
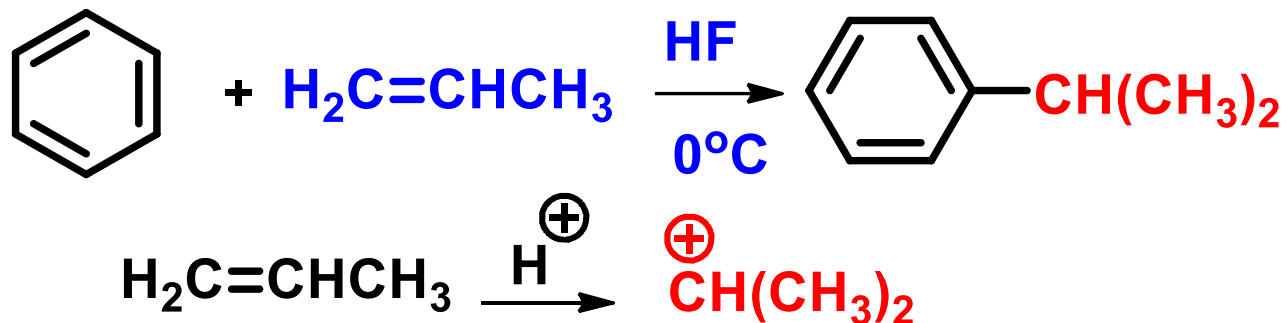
① Friedel-Crafts烷基化反应



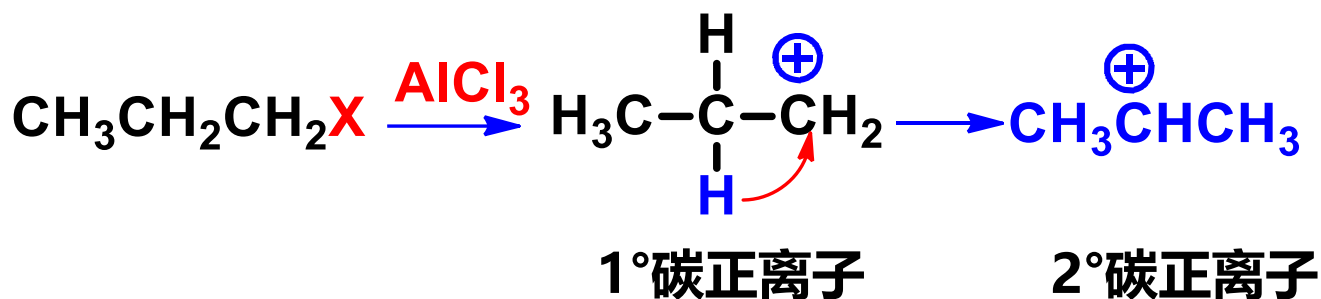
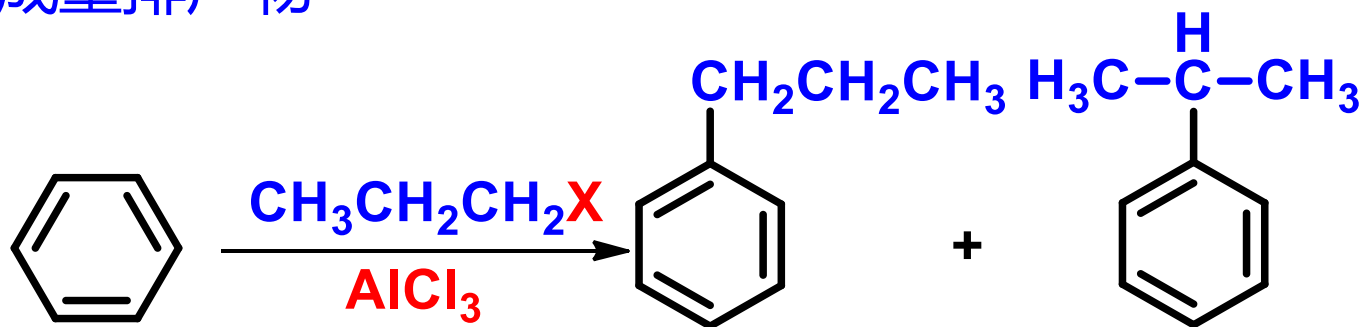
- 其它催化剂: FeCl_3 , SnCl_4 , BF_3 等



- 醇和烯烃也可用做烷基化试剂

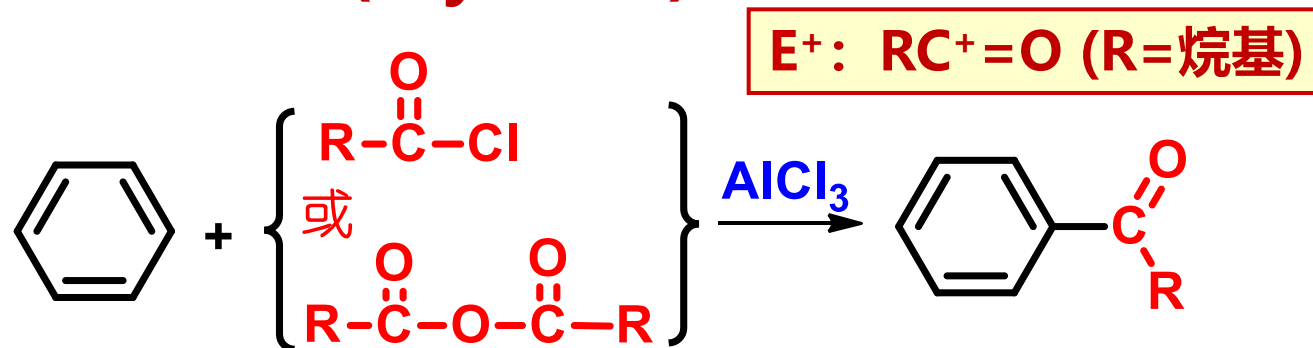


注意1： 烷基碳正离子具有重排特点，所以F-C烷基化反应易生成重排产物



注意2： 苯环上连有烷基后，可以继续进行F-C烷基化反应，结果得到多烷基取代产物。

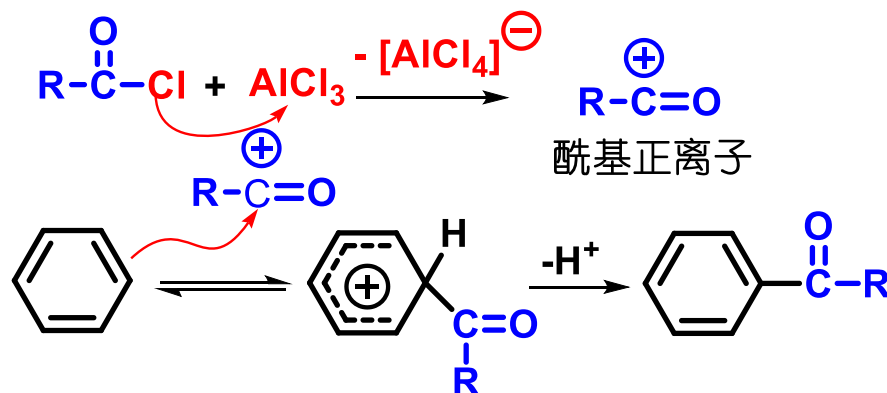
(2) 付-克酰基化 (acylation)

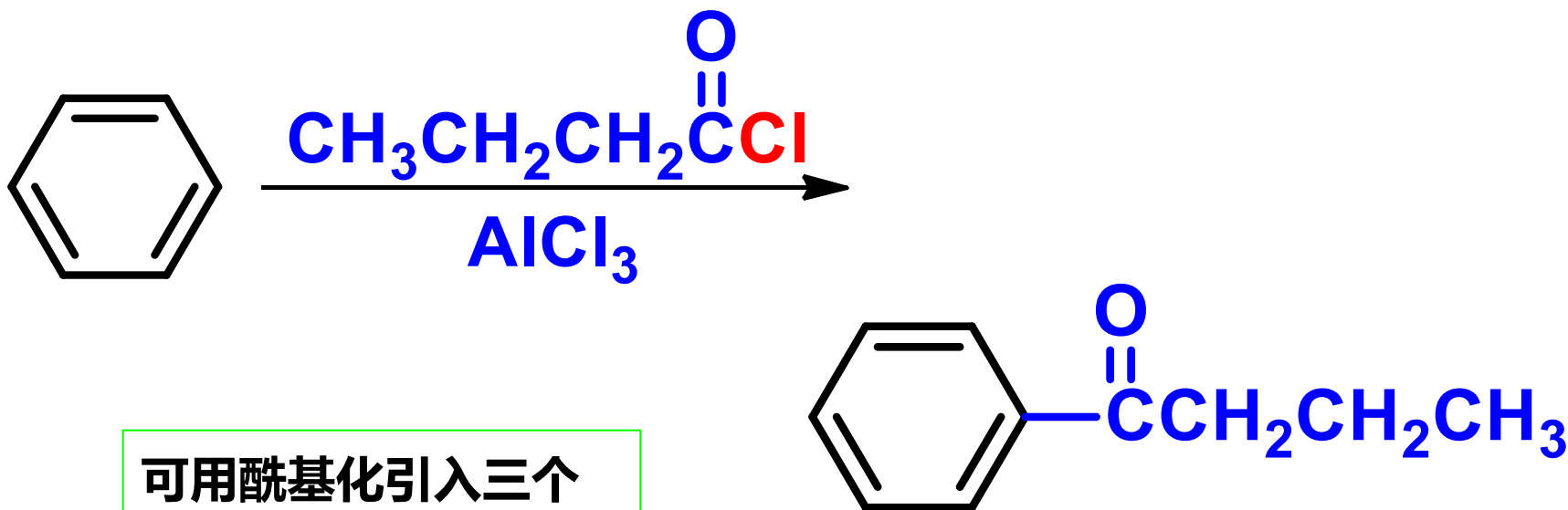


酰基化试剂：酰卤、酸酐或羧酸等

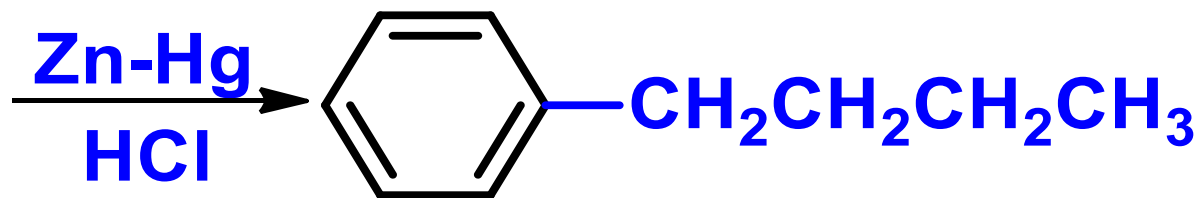
催化剂： $AlCl_3$ 、 BF_3 等路易斯酸

- F-C酰基化反应特点：**无重排，无多取代



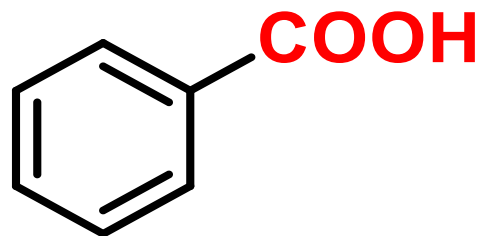
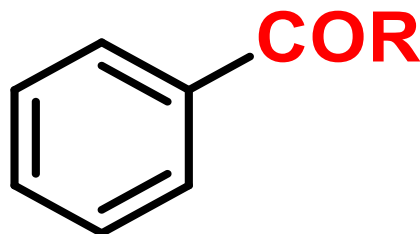
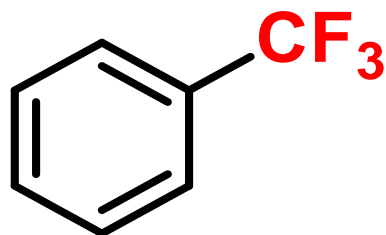
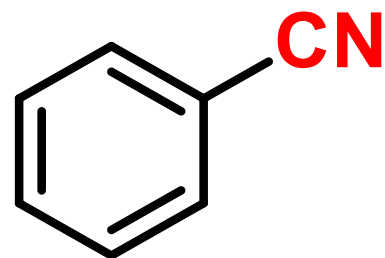
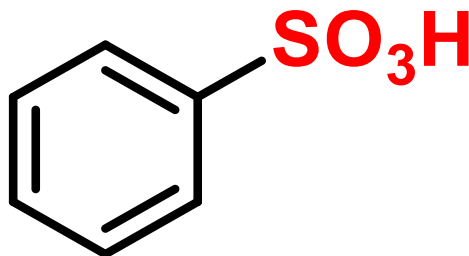
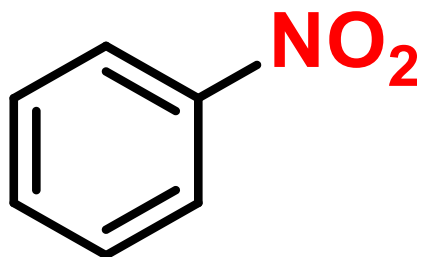


可用酰基化引入三个
碳以上的侧链

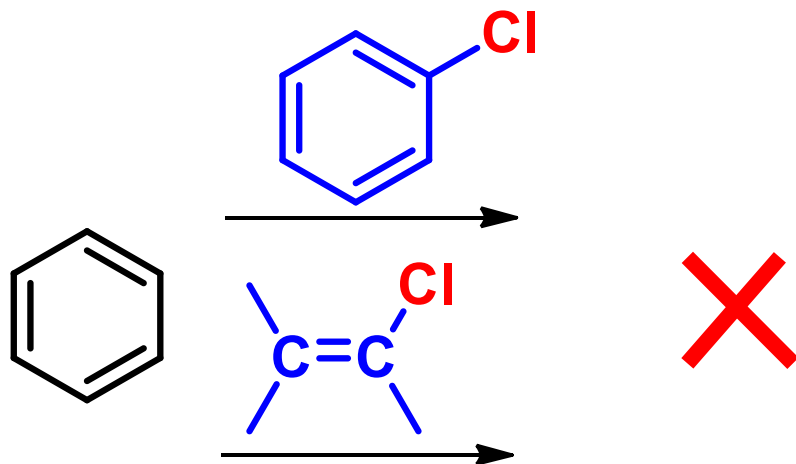


付-克反应的局限性

① 当苯环上连有第二类定位基（**间位定位基**）时，付 - 克反应不能发生。



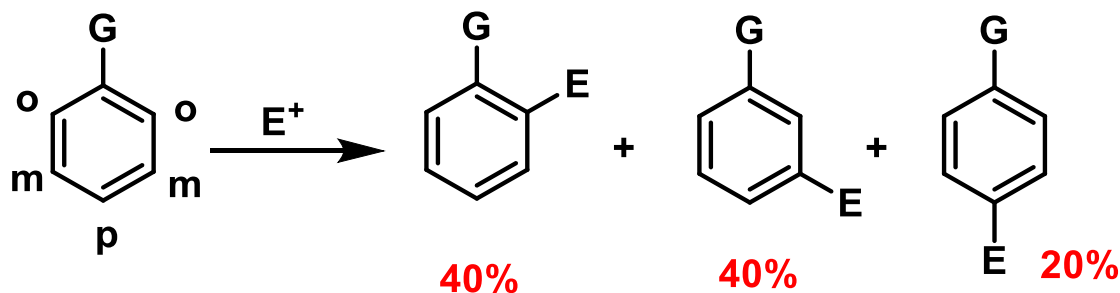
② 所用的卤代烃中，卤代烯烃和卤代芳烃不能用于该反应。



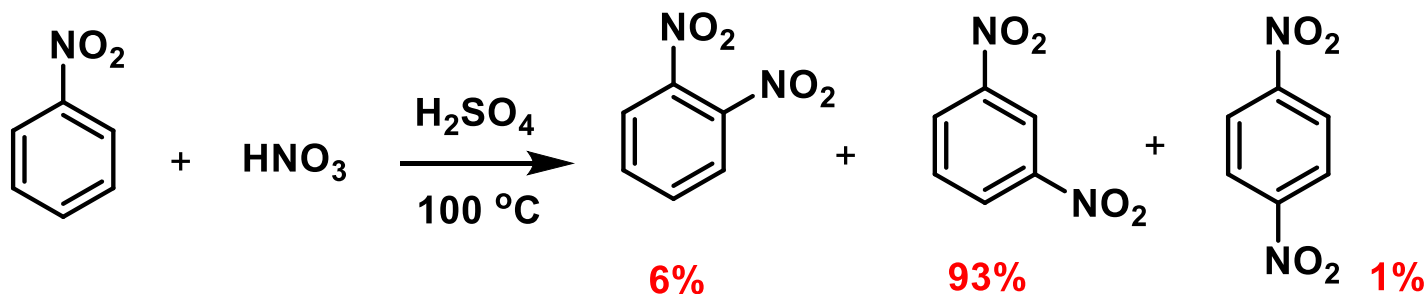
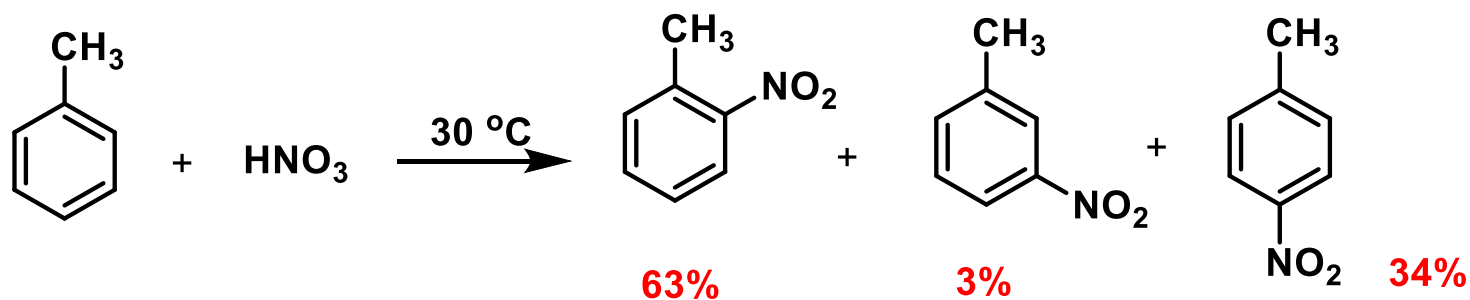
③ 烷基化时会有重排现象，不能得到 3 个碳以上的侧链，同时容易得到多烷基化的产物。通过酰基化的方法可以制备单烷基取代和直链侧链的芳烃。

二、苯亲电取代反应的活性和定位规律

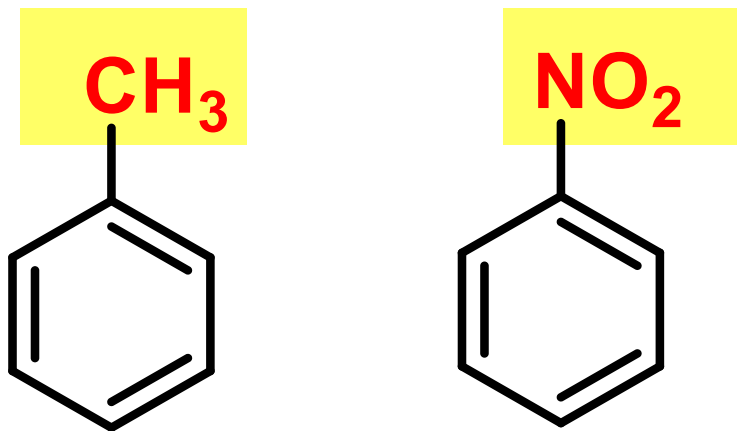
理论结果: $o : m : p = 2 : 2 : 1$



实际结果:



单取代苯的定位规律

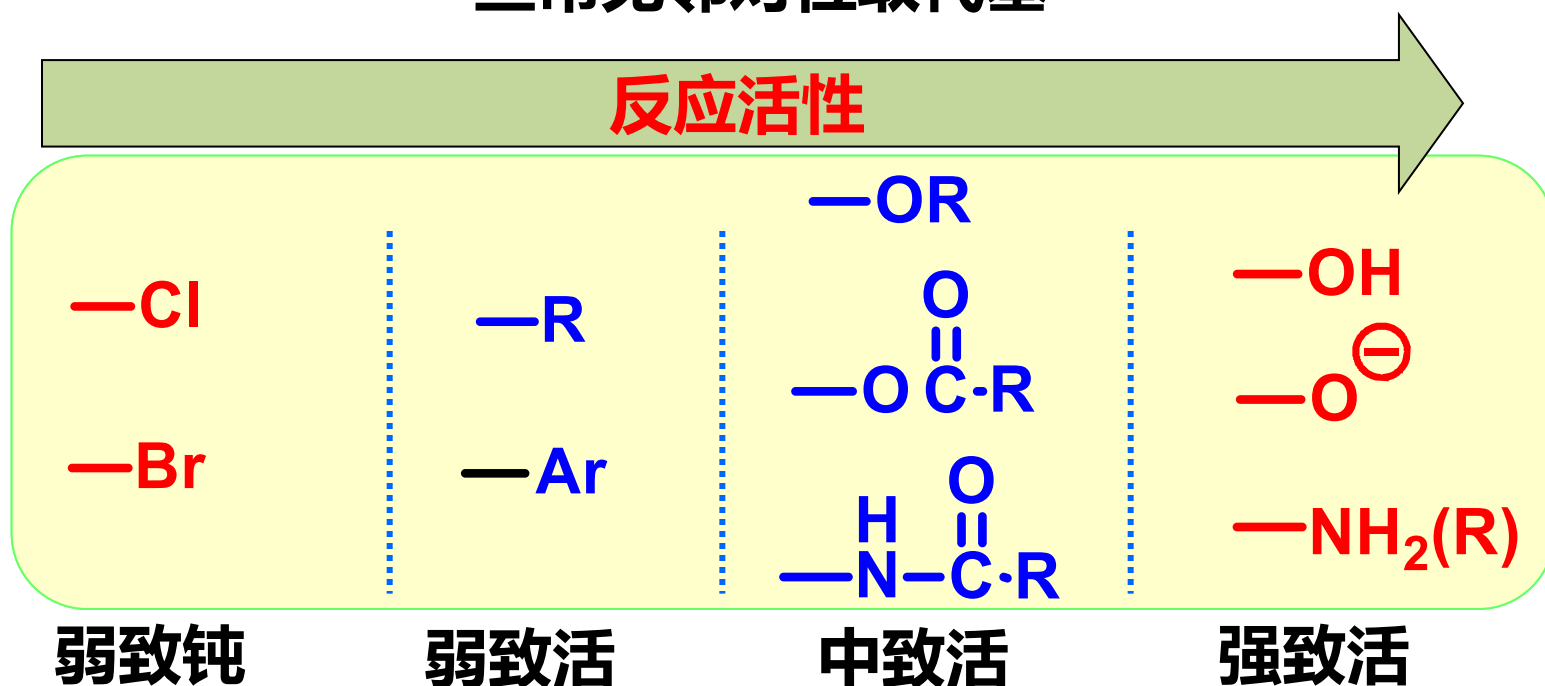


- 苯环上的基团对苯环亲电取代反应的活性和反应位置都会产生影响，称**定位基**。
- 根据定位基对苯环反应的影响分为：**第一类定位基**（邻、对位定位基）和**第二类定位基**（间位定位基）。

第一类定位基

- 邻对位定位基（第一类定位基）结构特点：除烷基和芳基外，与苯环直接相连的原子有未共用电子对。

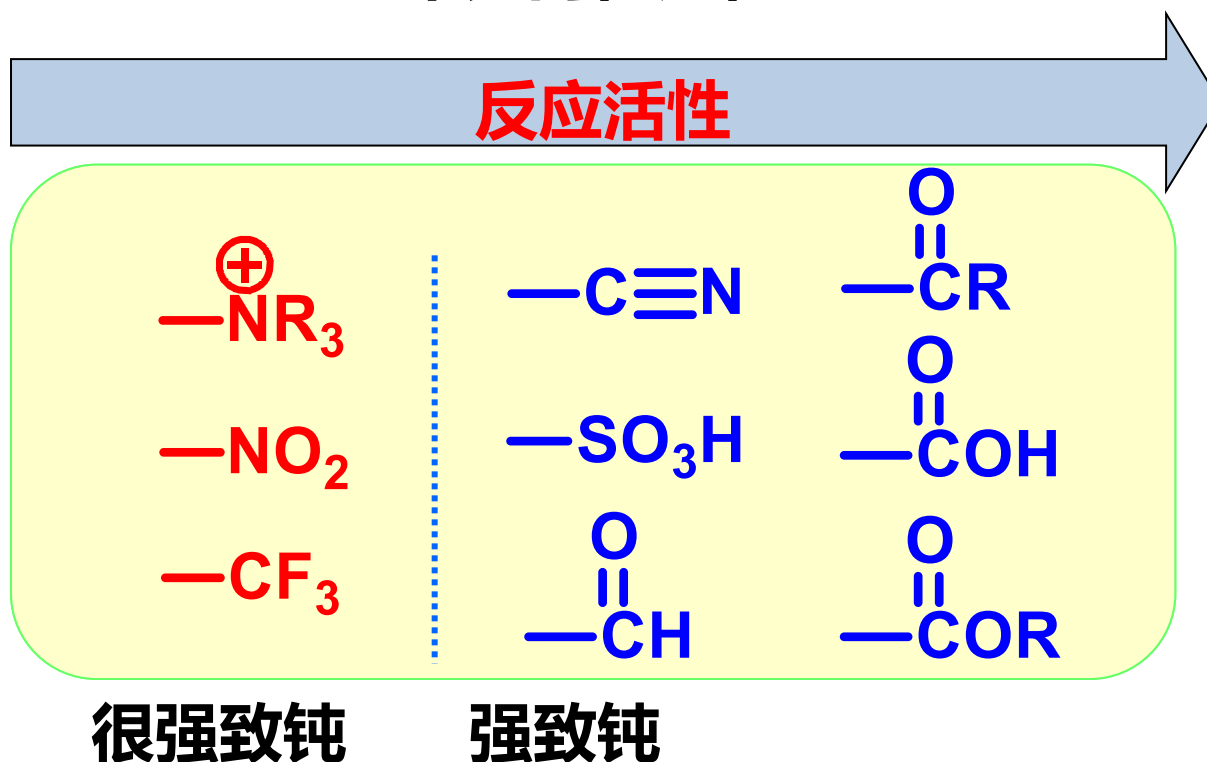
一些常见邻对位取代基



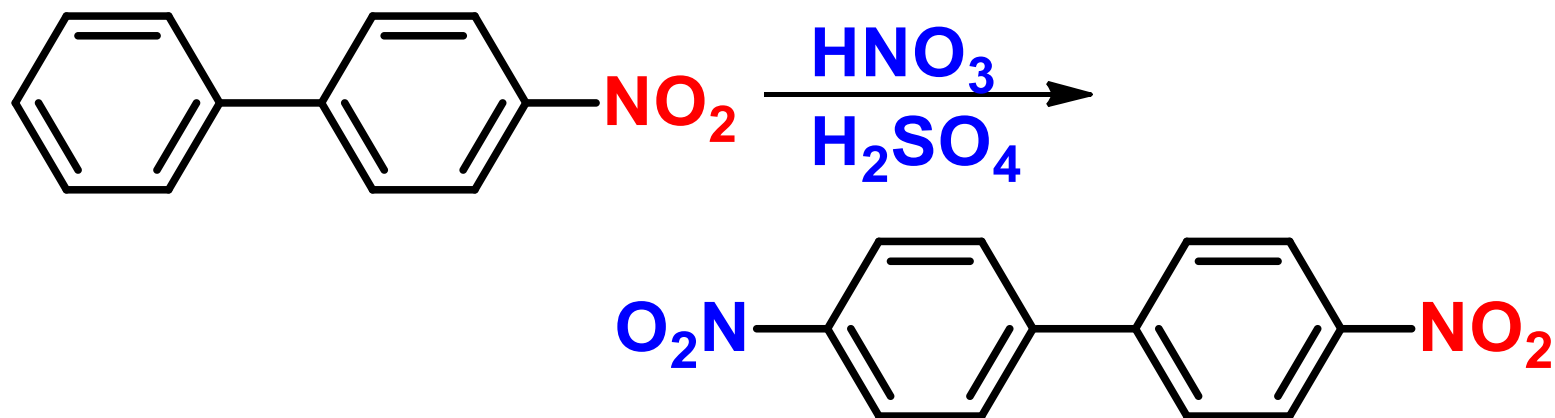
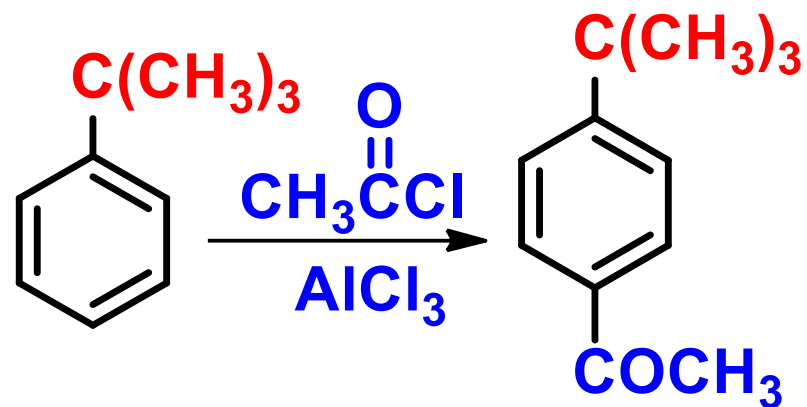
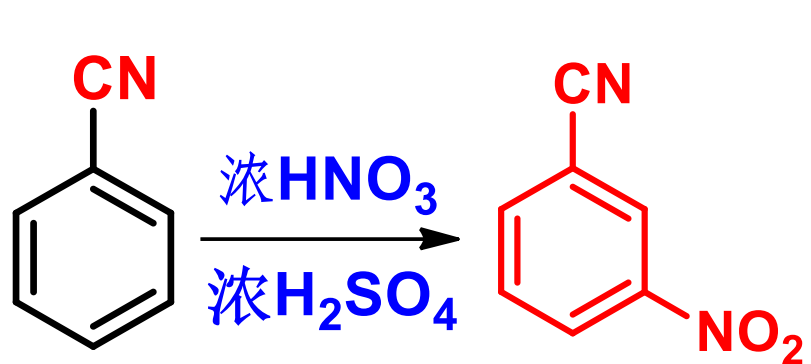
第二类定位基

- **间位定位基（第二类定位基）**：钝化苯环,使苯环的亲电取代反应难以进行；新取代基主要进入其**间位**。

一些常见间位定位基



示例:



如何解释定位效应和规律？

从实验事实提的问题：

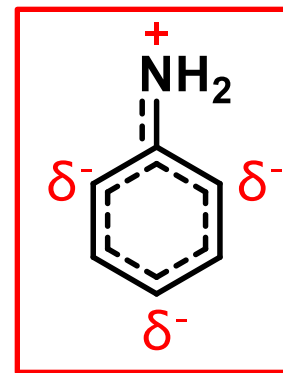
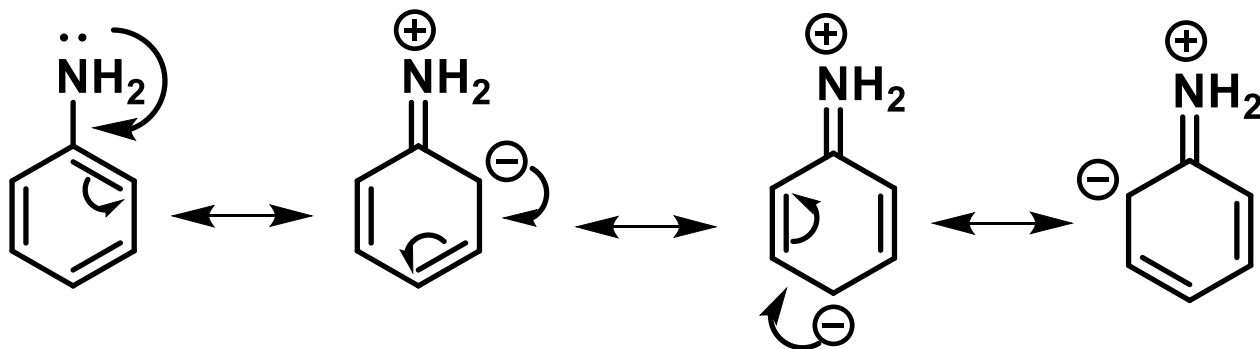
- 为什么致活基都是邻对位定位基？
- 为什么大多数致钝基都是间位定位基？
- 为什么卤素既是弱的致钝基，又是邻对位定位基？

从以下两个方面进行分析讨论：

- 电子效应对苯环上电子云密度分布的影响。
- 反应中活泼中间体的结构与稳定性。

定位规律的解释—电子效应

(1) 以氨基为例：取代基对苯环上电子云密度的影响

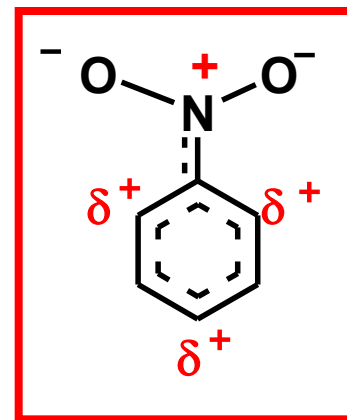
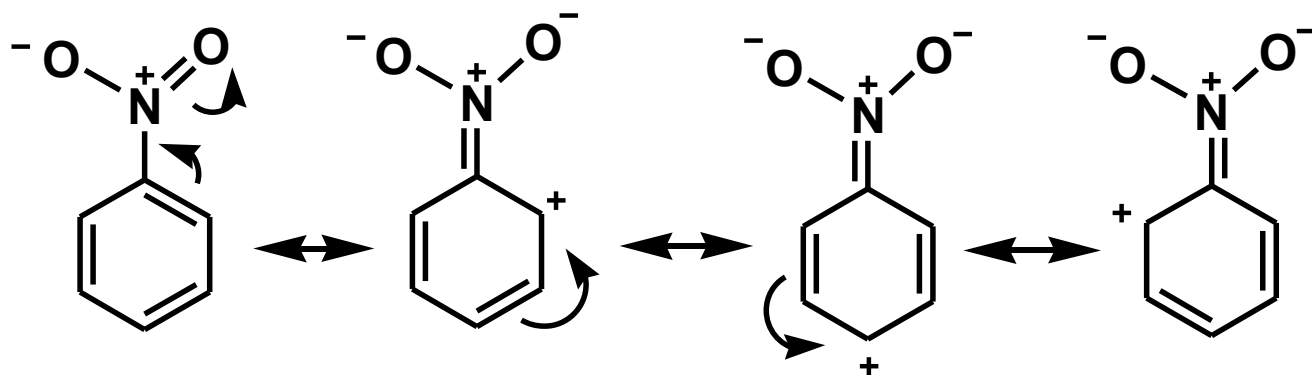


--- $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 等基团具有给电子共轭和吸电子诱导作用，总结果为给电子共轭作用，苯环上电子云密度增加，亲电反应速率增大。

--- 邻对位电子云密度增加得更多，邻对位定位。

定位规律的解释—电子效应

(2) 以硝基为例：取代基对苯环上电子云密度的影响

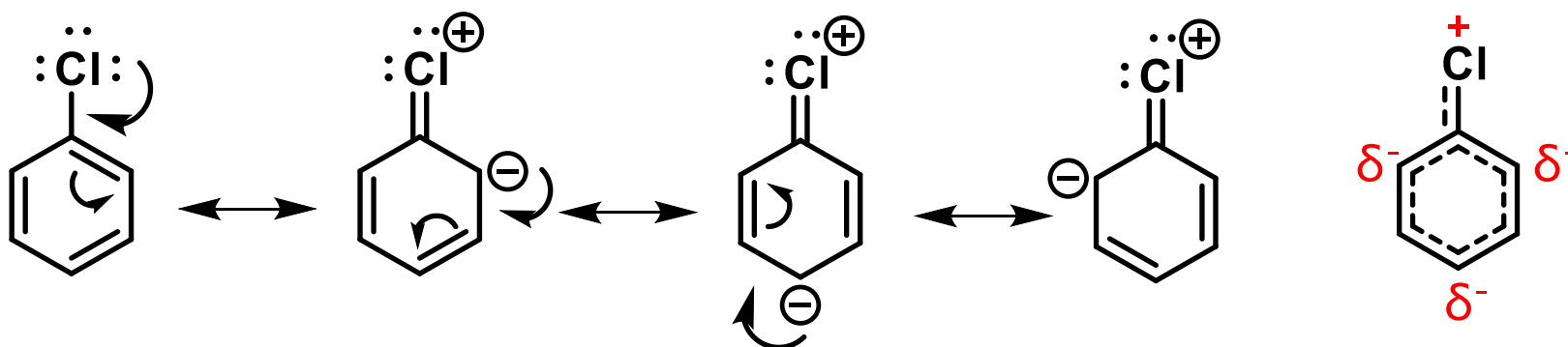


--- $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CONHR}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 等基团具有吸电子共轭和吸电子诱导作用，苯环上电子云密度降低，亲电反应速率降低。

--- 吸电子共轭作用使邻对位电子云密度降低得更多，间位定位。

定位规律的解释—电子效应

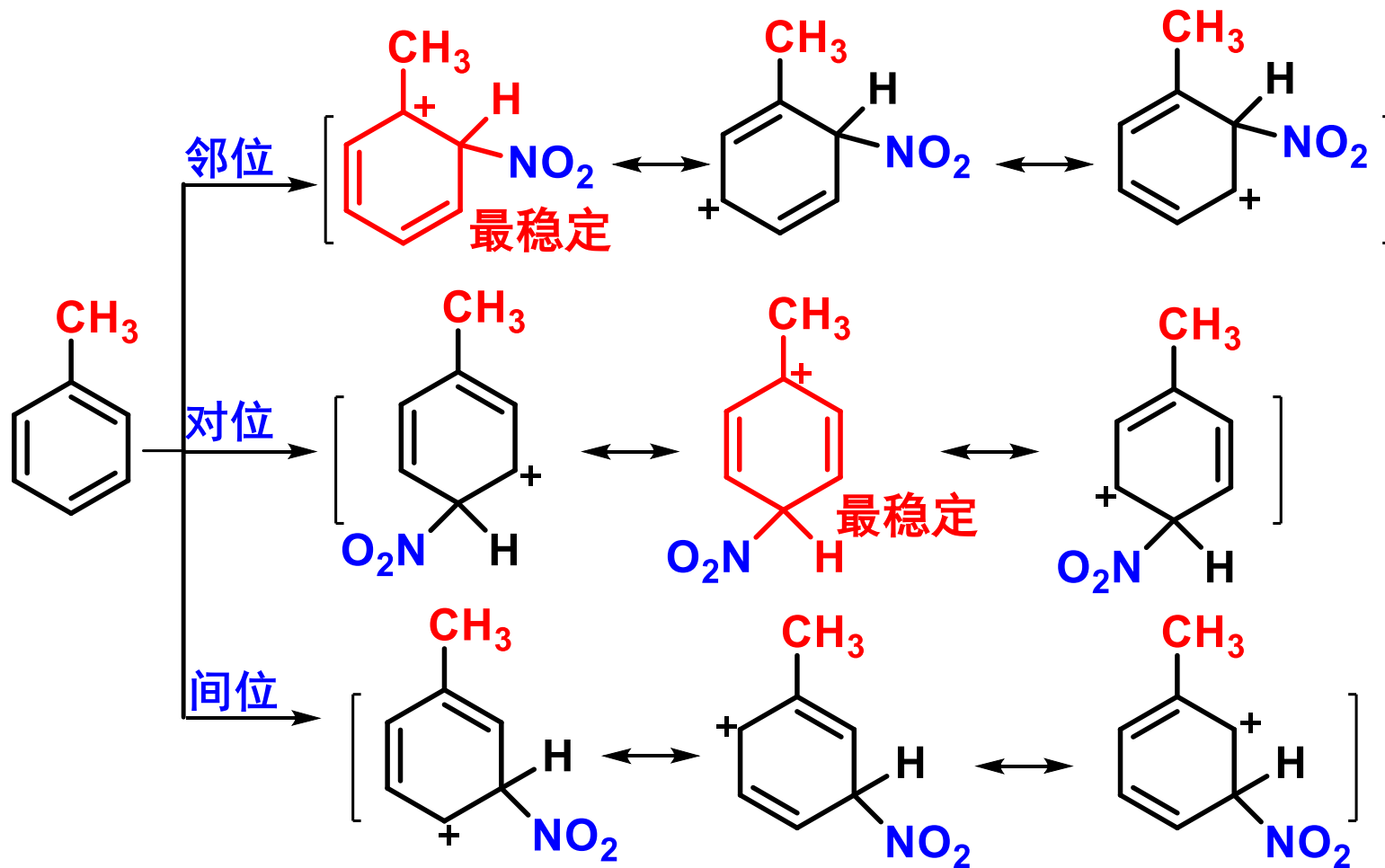
(3) 以氯取代为例：取代基对苯环上电子云密度的影响



- X原子具有吸电子诱导和给电子共轭作用，总结果为吸电子作用，苯环上电子云密度降低，亲电反应速率降低。
- 邻对位电子云密度降低得较少，邻对位定位。

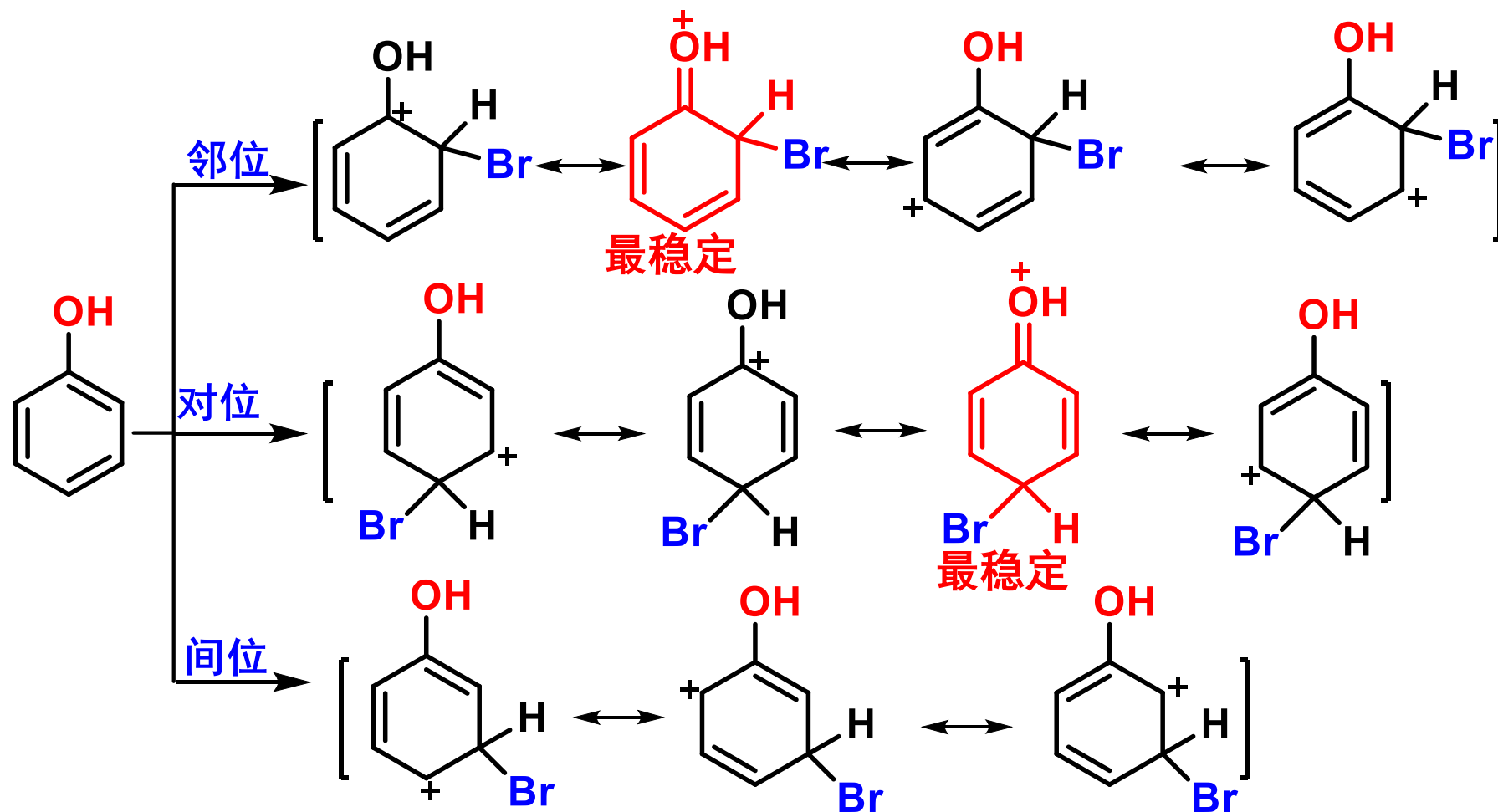
定位规律的解释—反应活性中间体

(1) 以甲苯为例：-CH₃作为邻、对位定位基



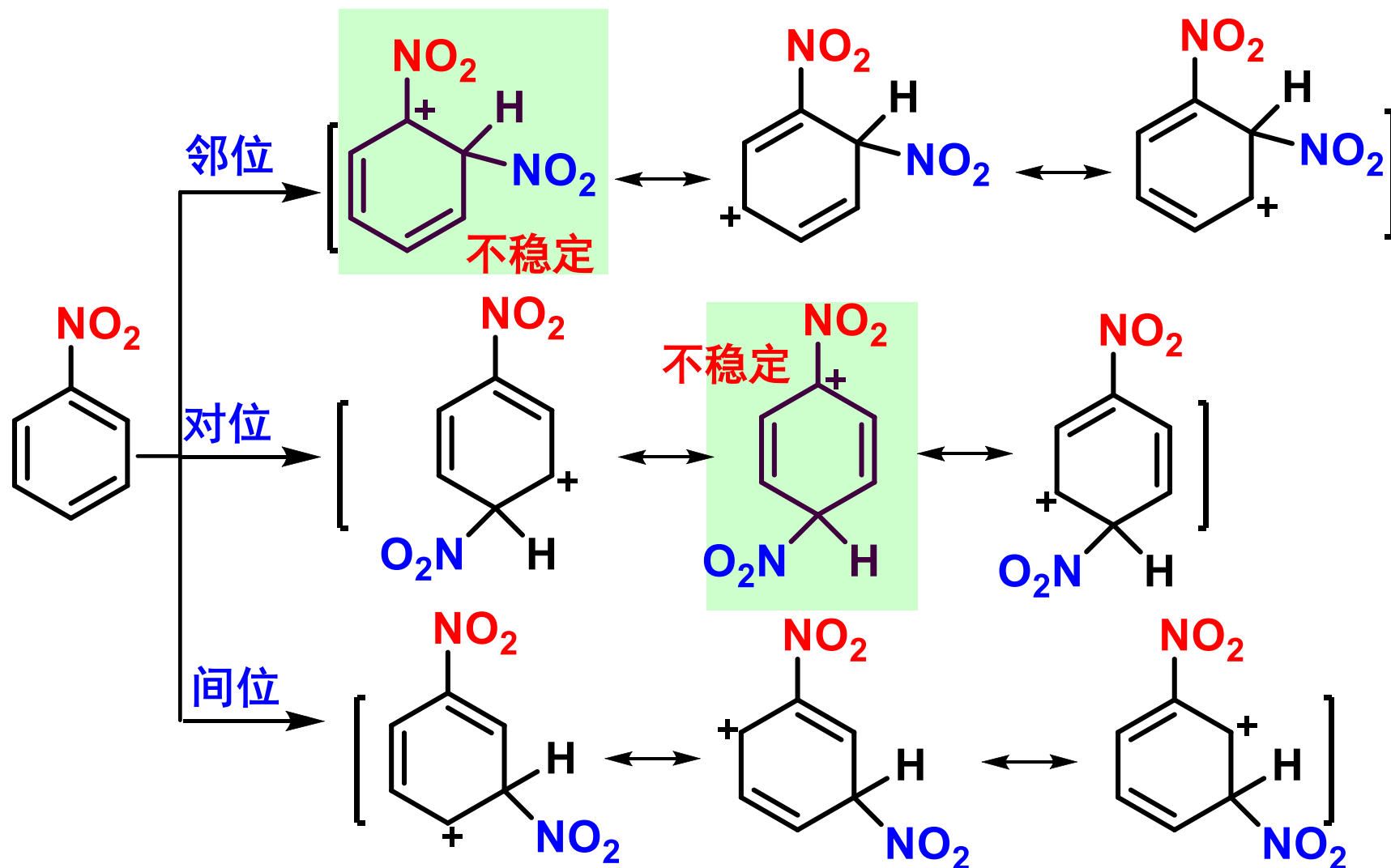
定位规律的解释—反应活性中间体

(2) 以苯酚为例：-OH作为邻、对位定位基



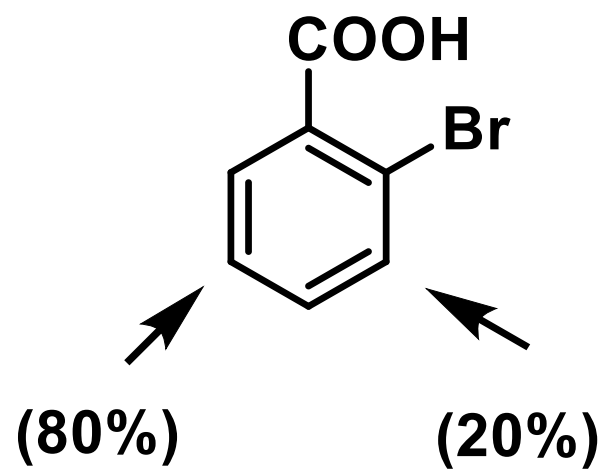
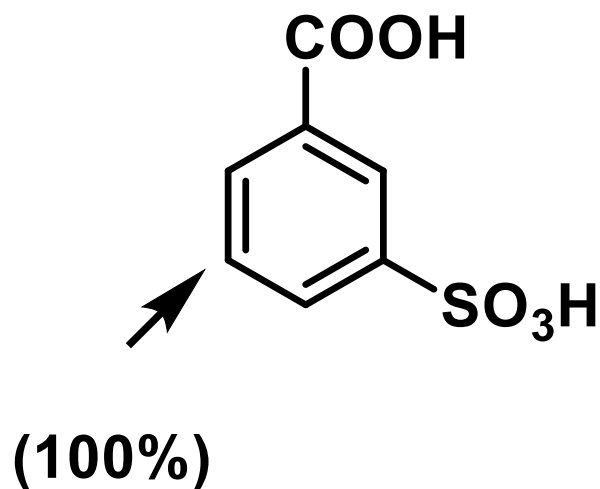
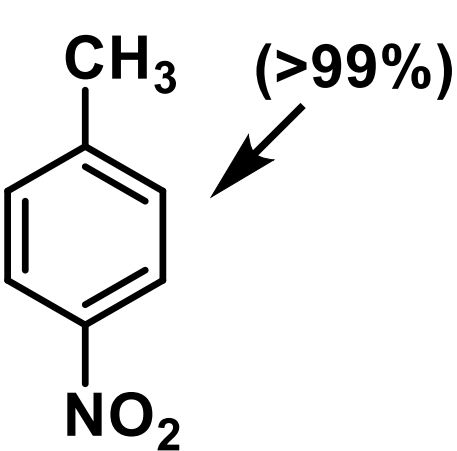
定位规律的解释—反应活性中间体

(3) 以硝基为例：-NO₂作为间位定位基



二取代苯的定位规律

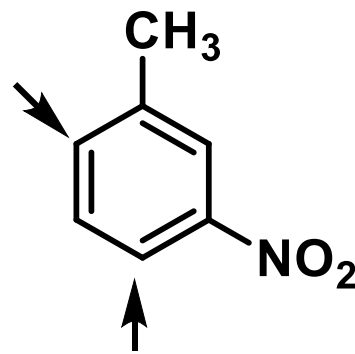
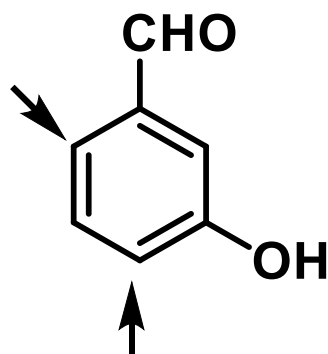
(1) 原有取代基**定位效应一致**，第三个取代基进入它们共同确定的位置



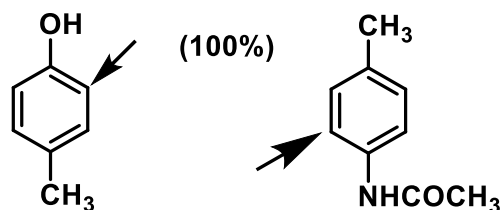
二取代苯的定位规律

(2) 两个取代基**定位效应相矛盾**，由基团致活能力顺序判断第三个基团取代的位置。

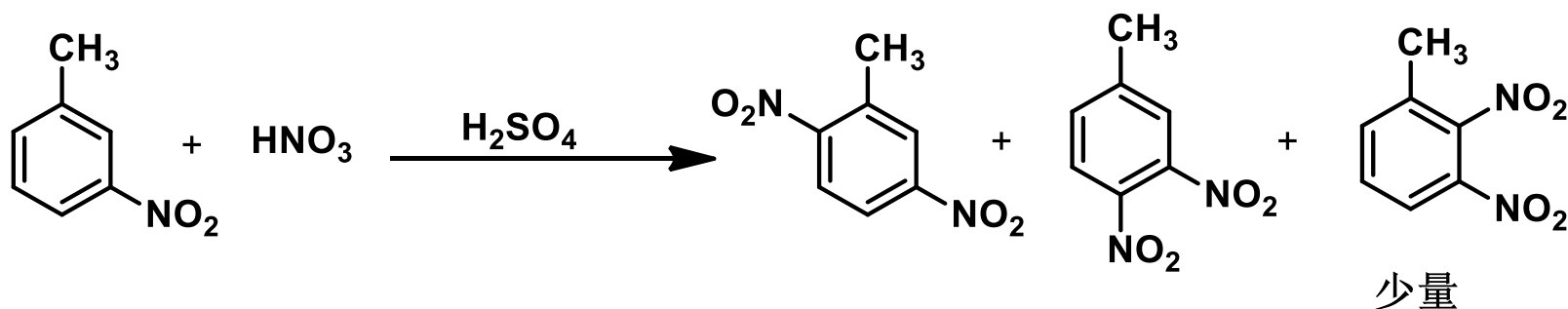
i) 两个基团不同类，定位效应受**邻对位定位基控制**。



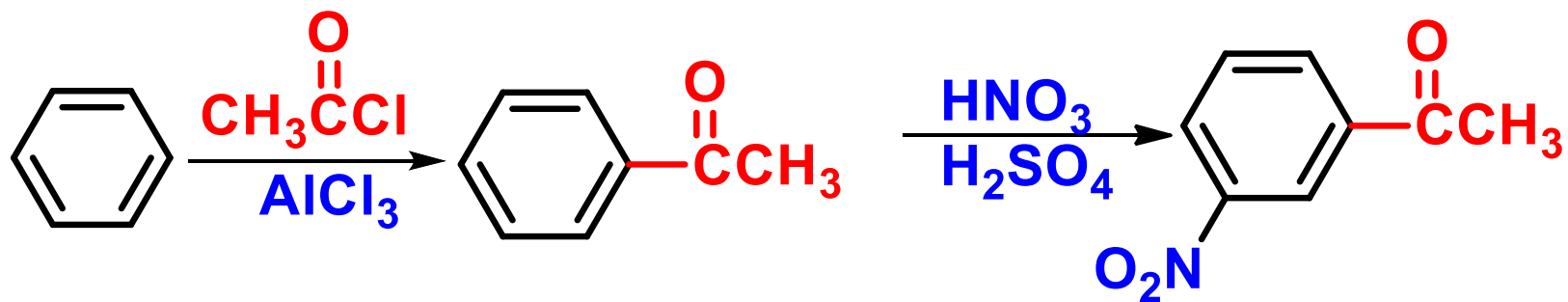
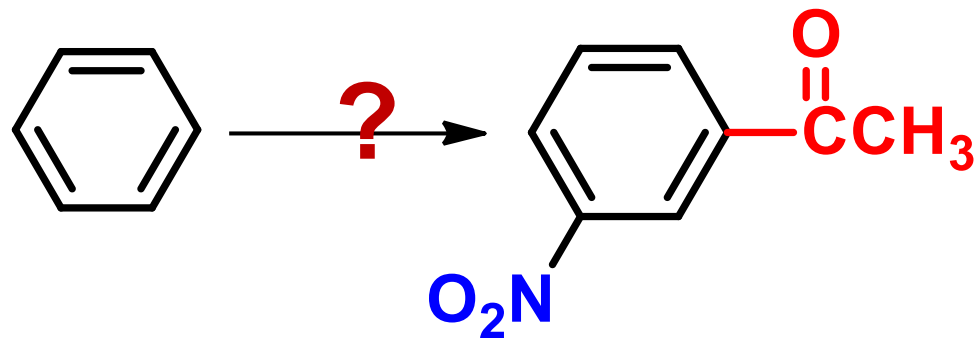
ii) 两个取代基为同一类，定位效应受**致活能力较强的基团控制**。



iii) 第三个取代基的进入位置，受**空间效应的影响**。



定位规律的应用-1

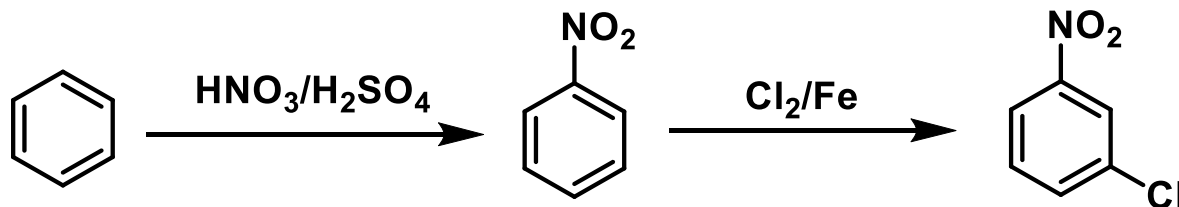


定位规律的应用-2

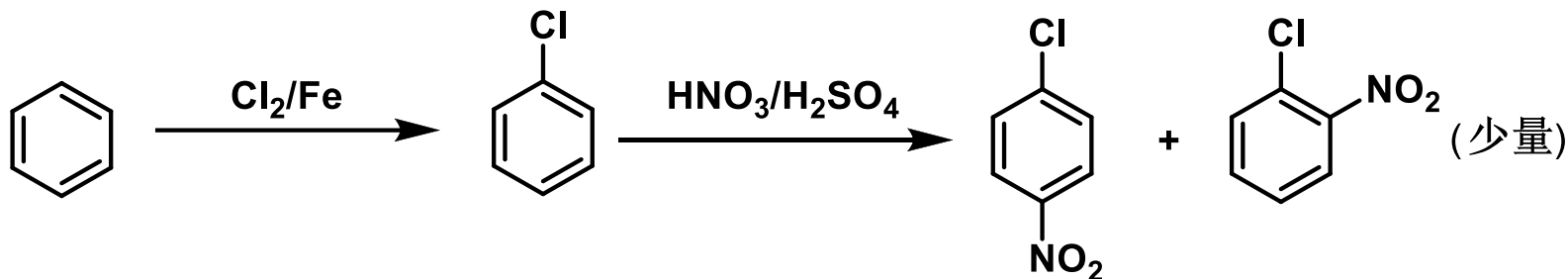
如何以苯为原料合成三种氯代硝基苯？

【思考】

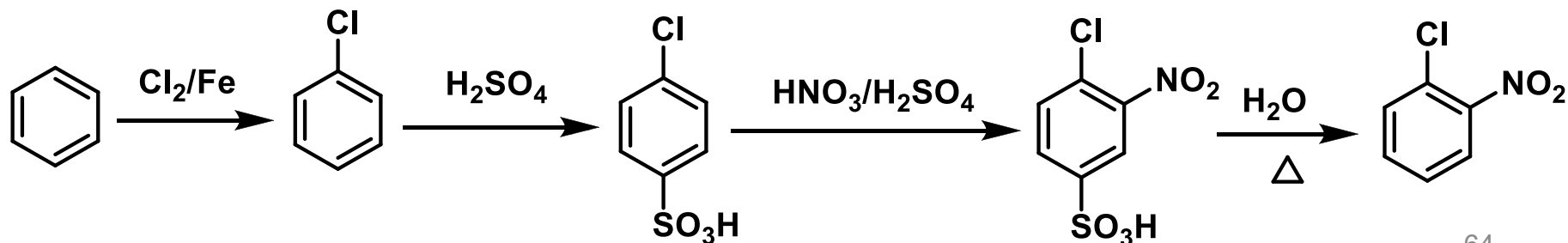
A. 间氯硝基苯的合成:



B. 对氯硝基苯的合成:

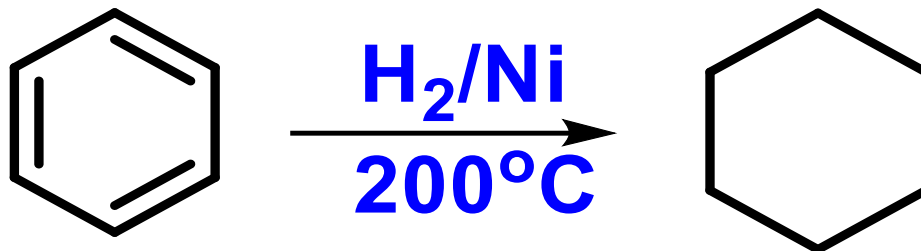


C. 邻氯硝基苯的合成:

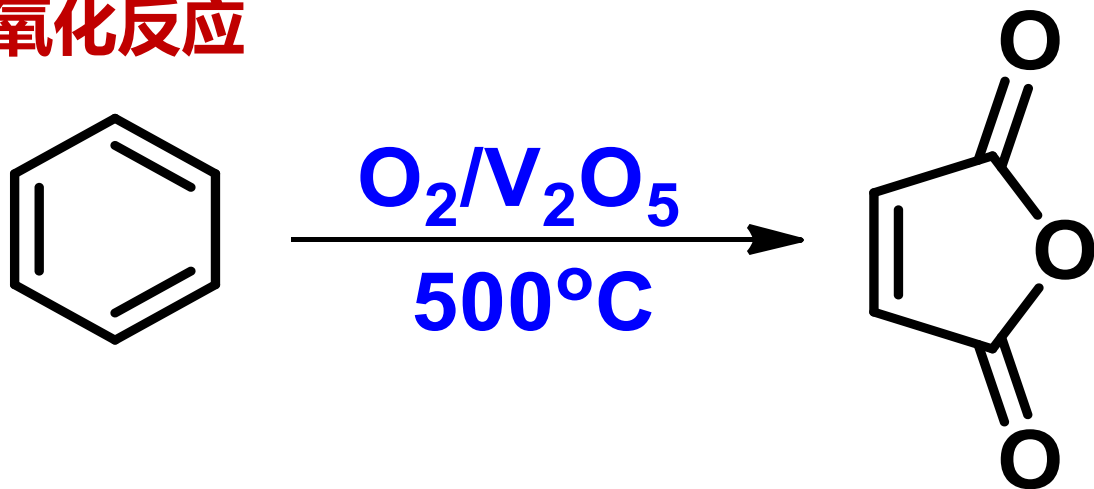


三、苯的加成和氧化反应

(1) 加成反应



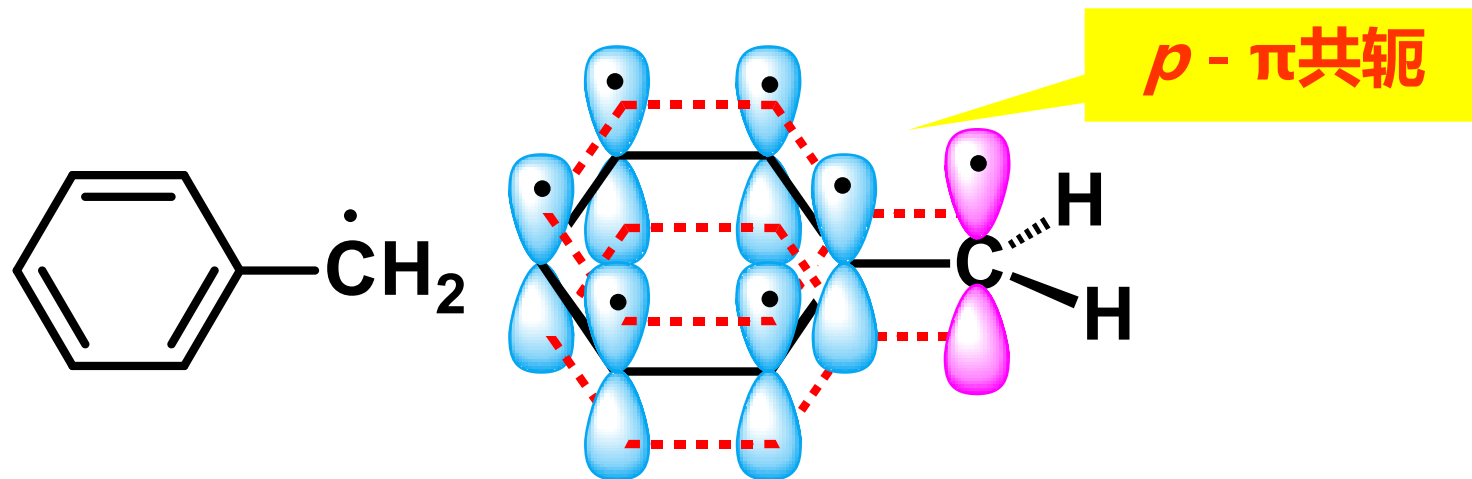
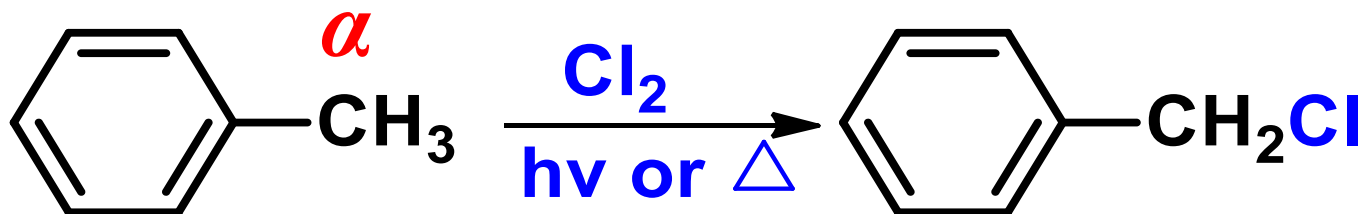
(2) 氧化反应



顺丁烯二酸酐

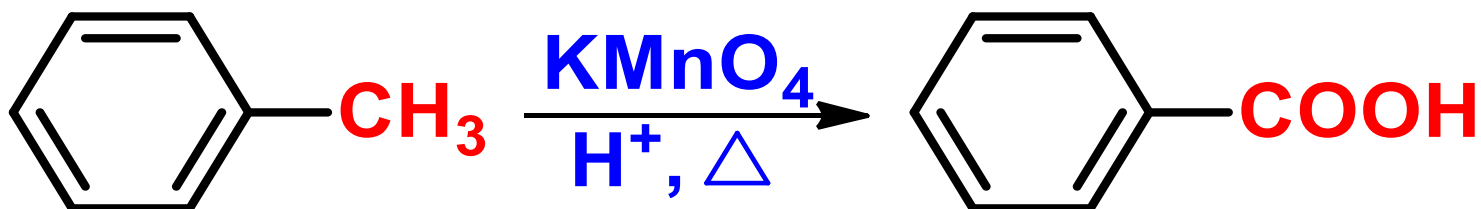
四、烷基苯侧链的反应

(1) α -位的卤代反应



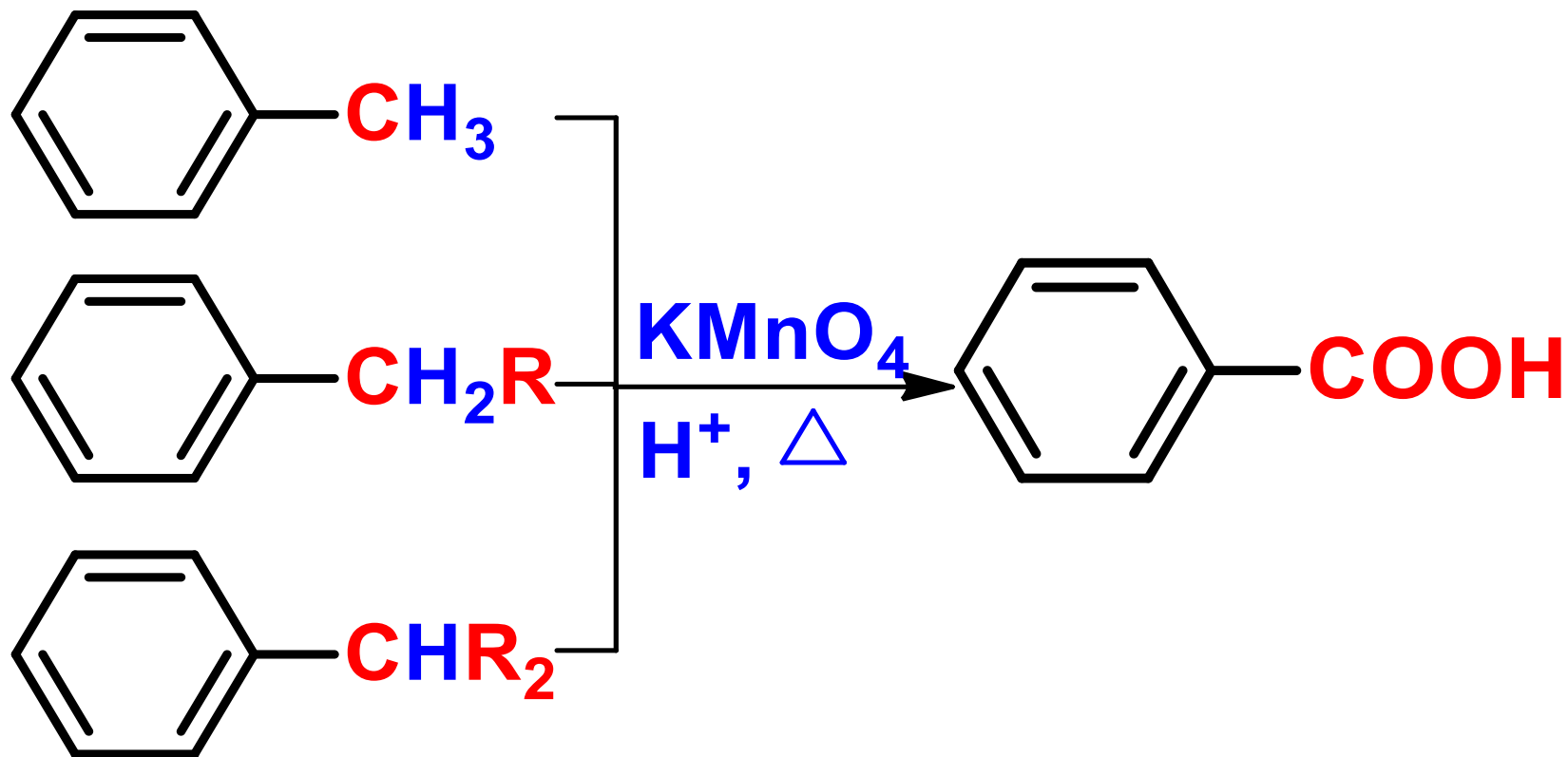
苄基自由基，烯丙基自由基 $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

(2) 侧链的氧化反应

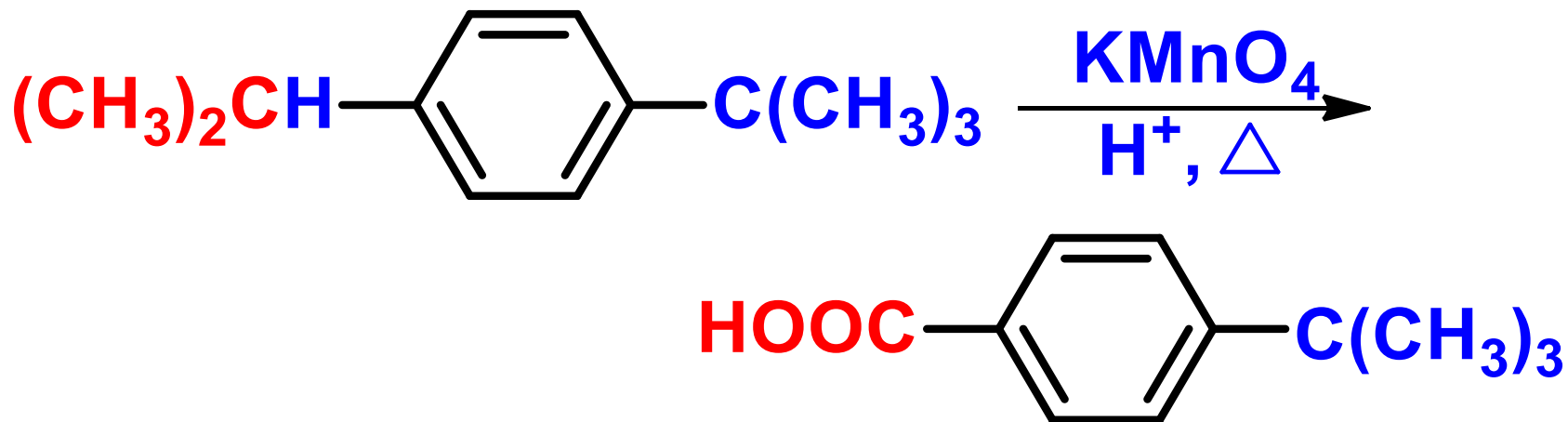
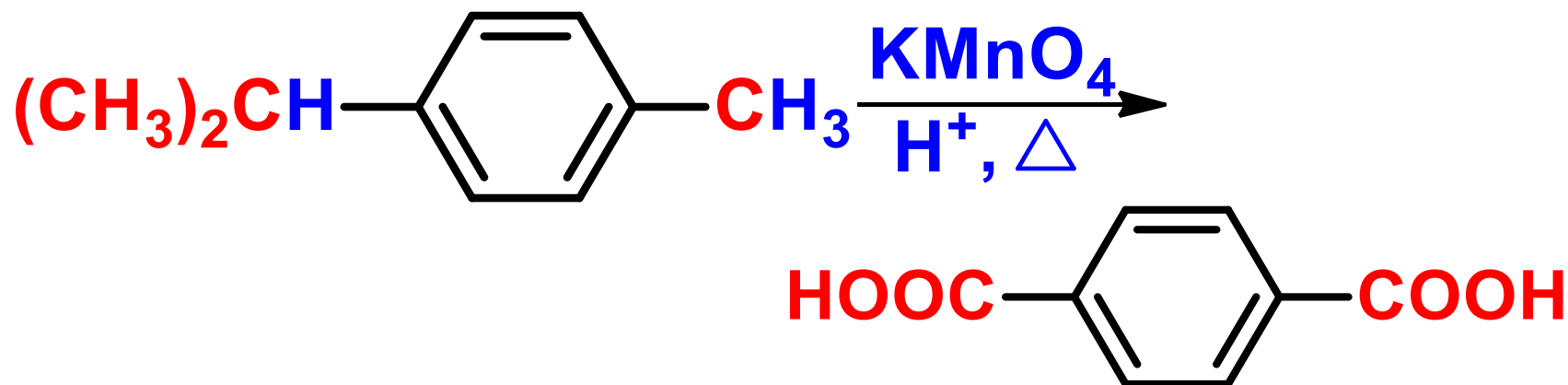


- 常用氧化剂: KMnO_4 , H^+ , heat 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
或 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$

A. 只要 α -位有 H 原子，无论侧链多长，都被氧化为苯甲酸。



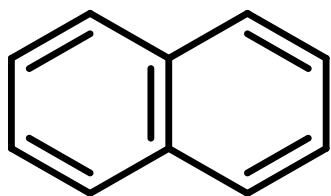
B. 只要 α -位有 H 原子，无论有多少侧链，都被氧化为羧基。



第五节

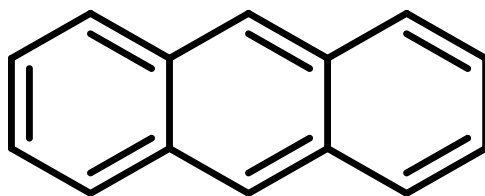
多苯芳烃和非苯芳烃

稠环芳烃 (Fused Ring Aromatic Hydrocarbons)



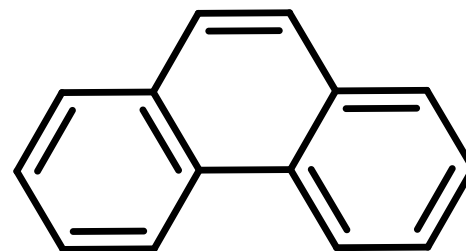
萘

naphthalene



蒽

anthracene

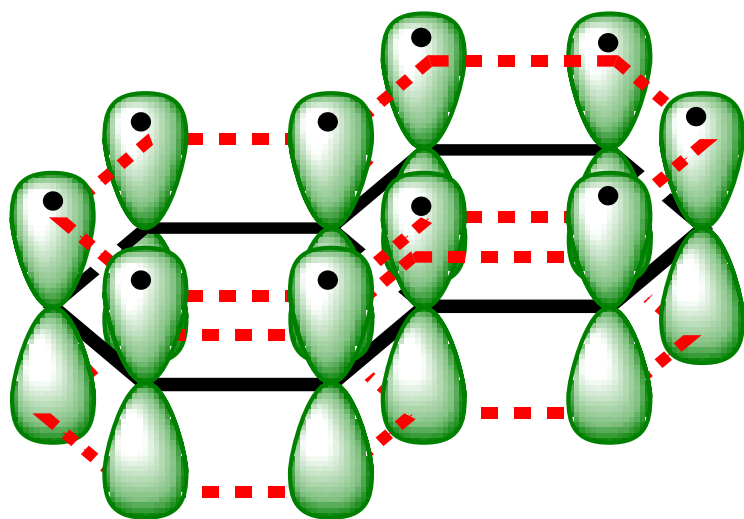


菲

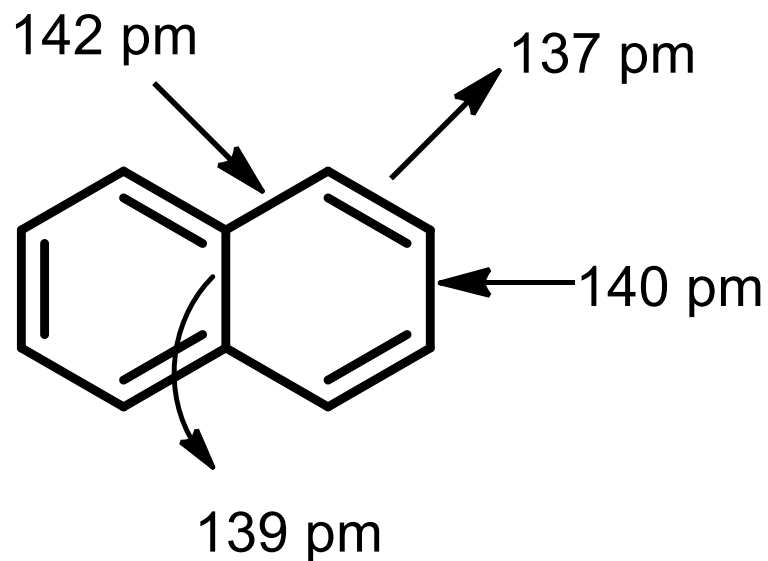
phenanthrene

一、萘 (naphthalene)

(一) 结构

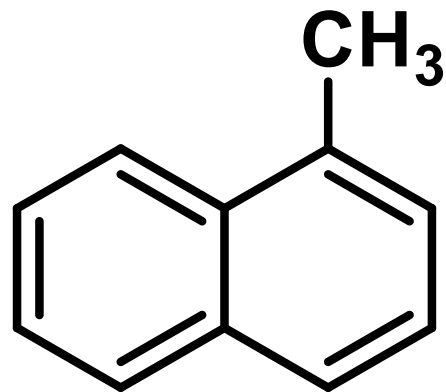
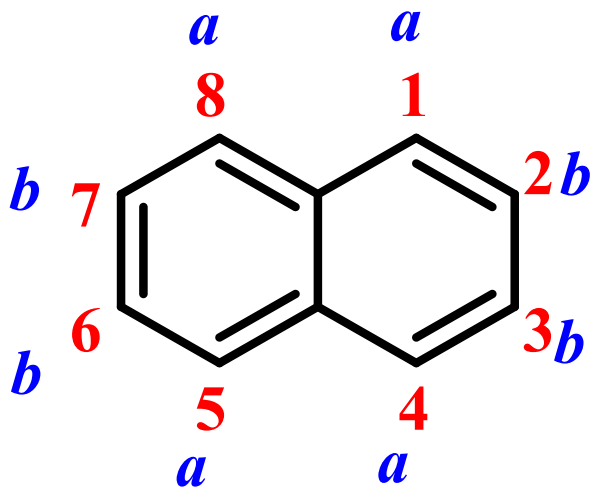


sp^2 杂化，平面结构

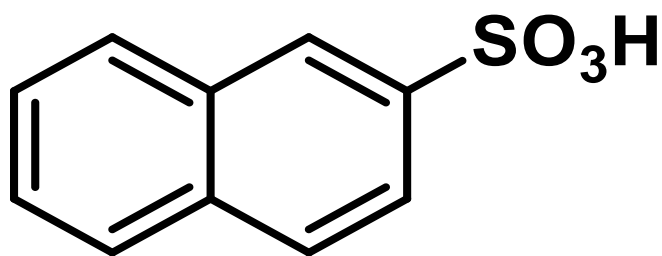


键长不平均，电子云不平均分布，芳香性比苯弱

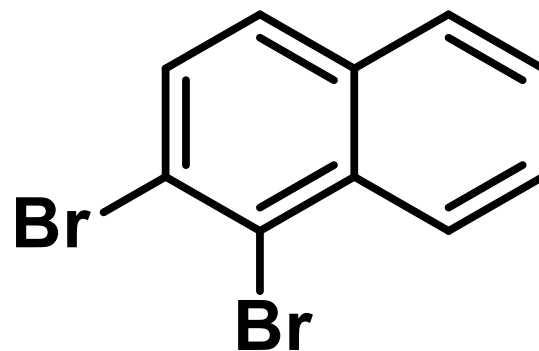
(二) 萘的命名



α -甲基萘、1-甲基萘



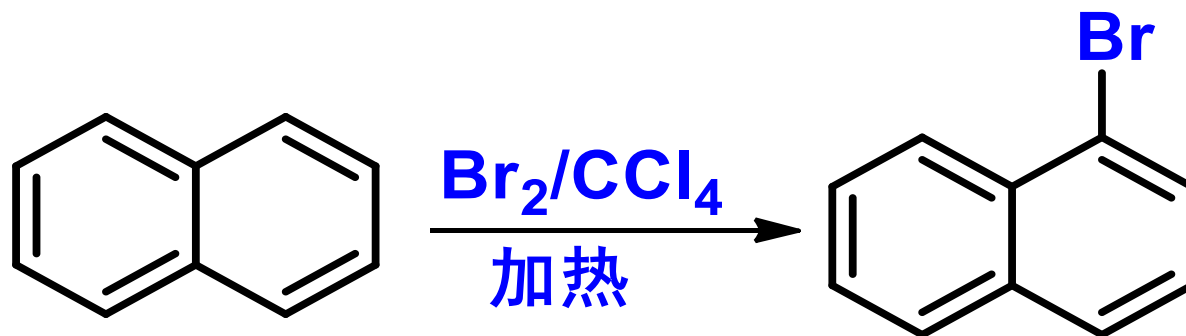
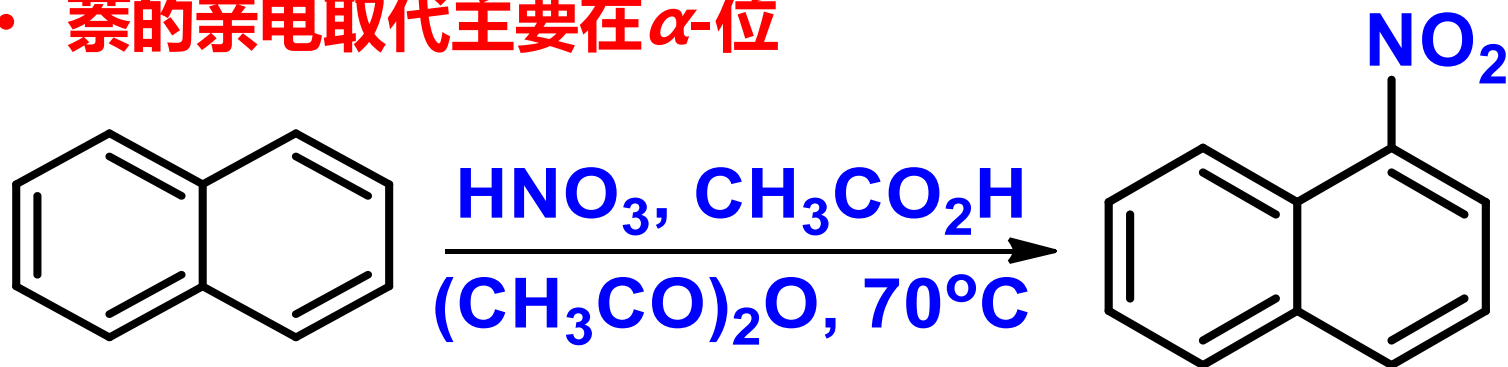
β -萘磺酸
2-萘磺酸



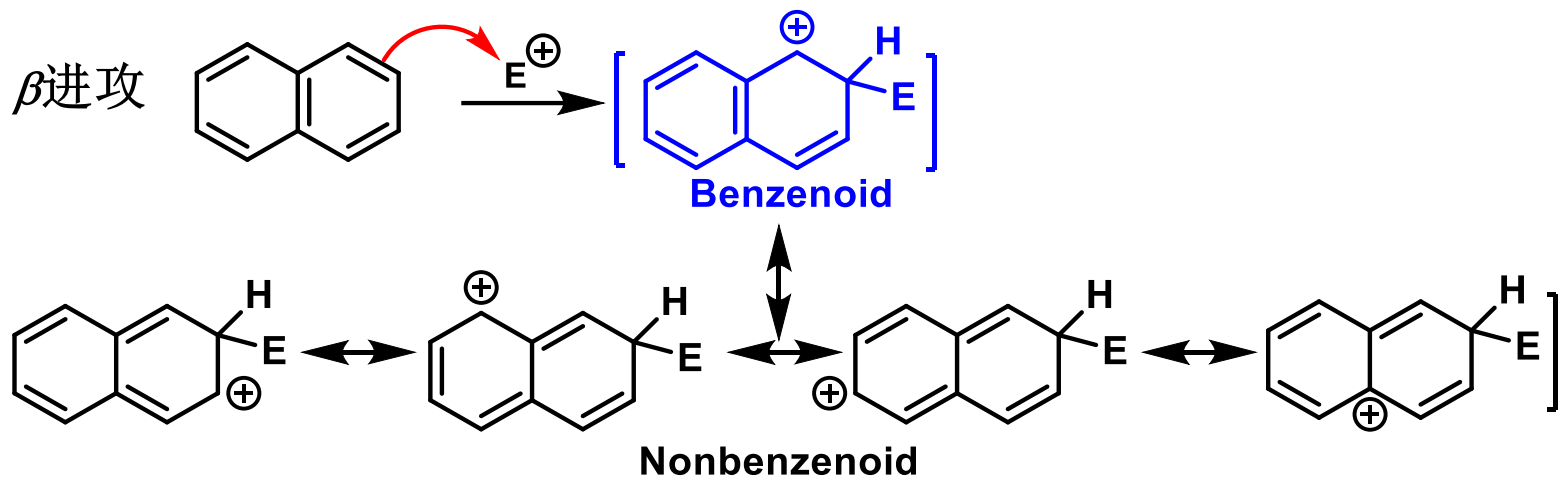
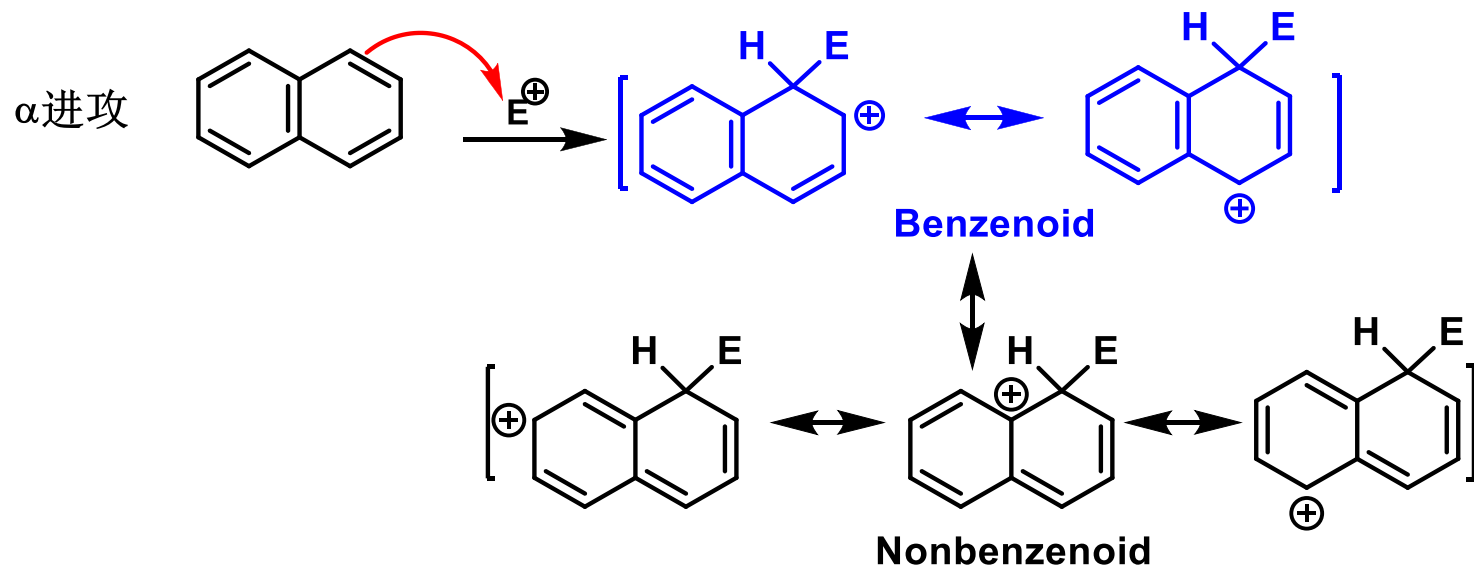
1,2-二溴萘

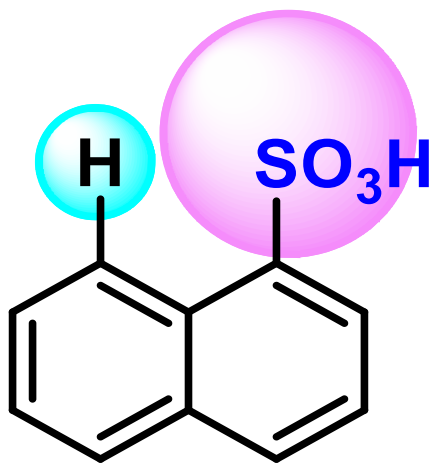
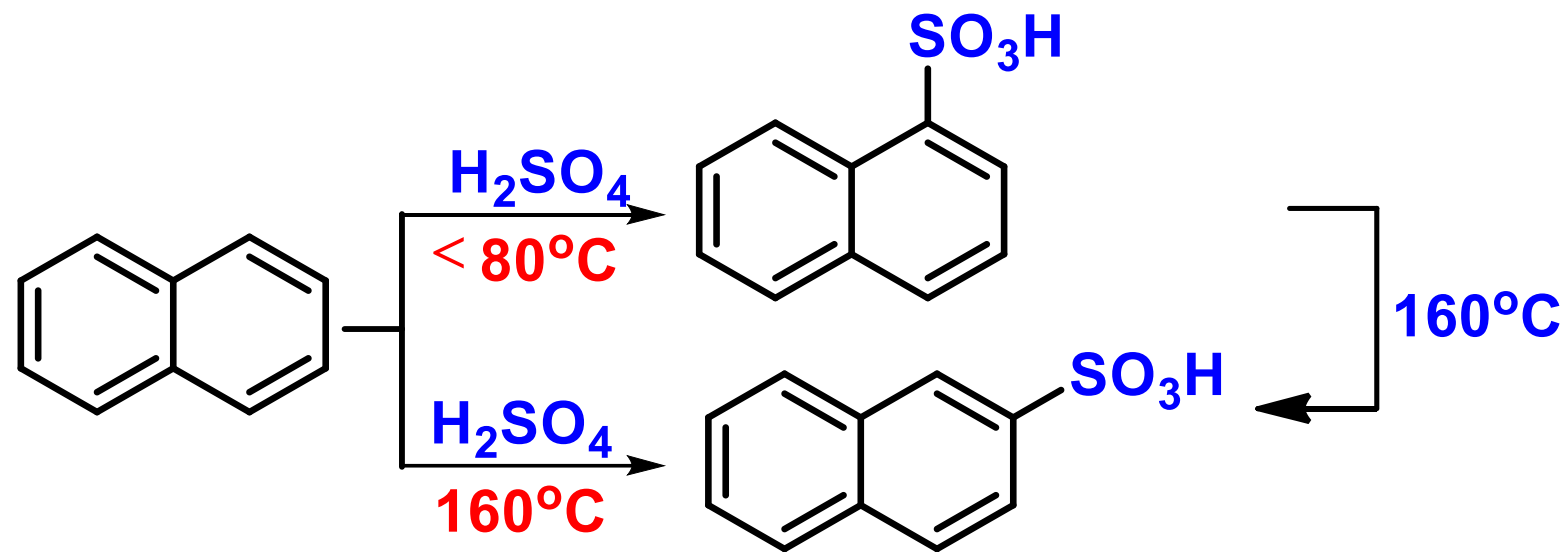
(三) 萘的反应

- 萘的亲电取代主要在 α -位

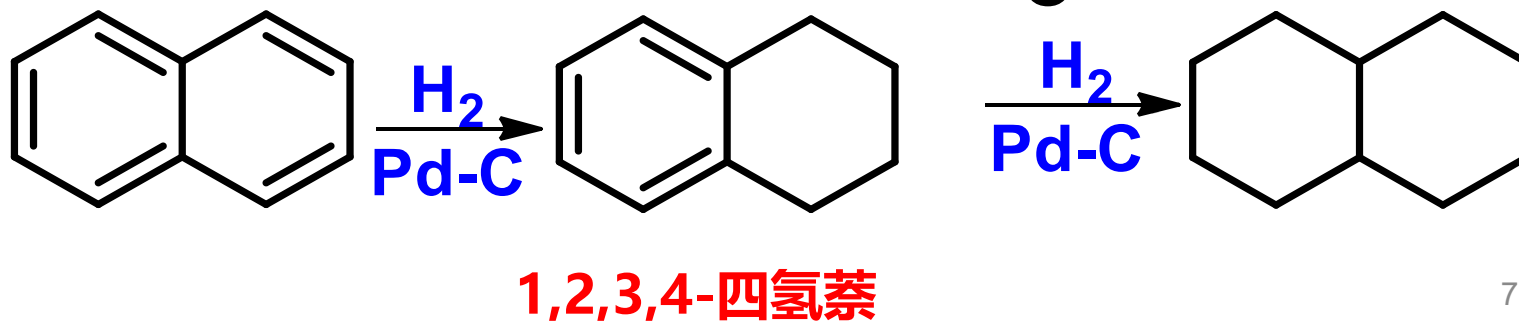
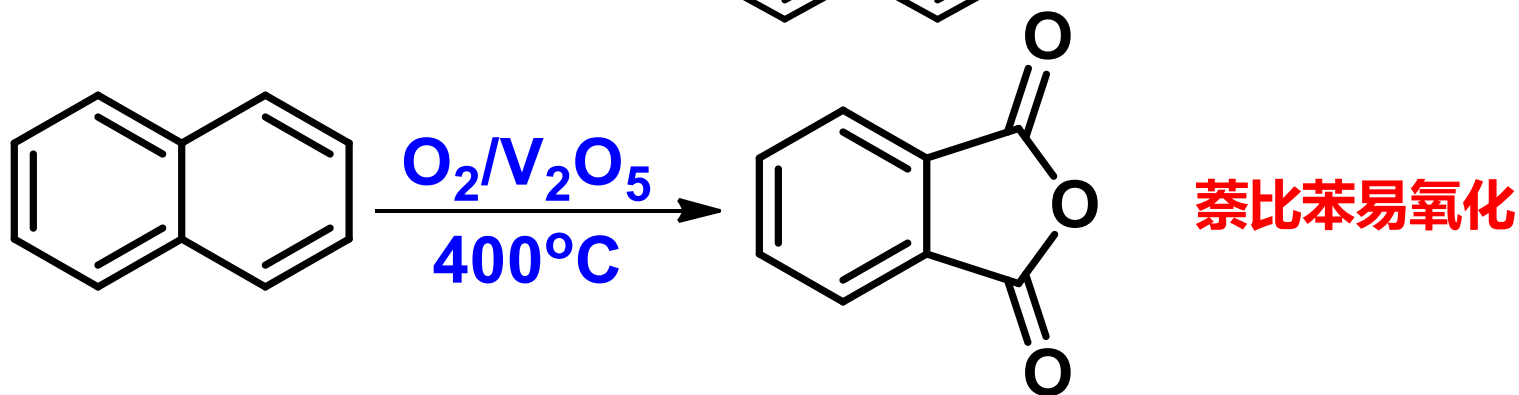
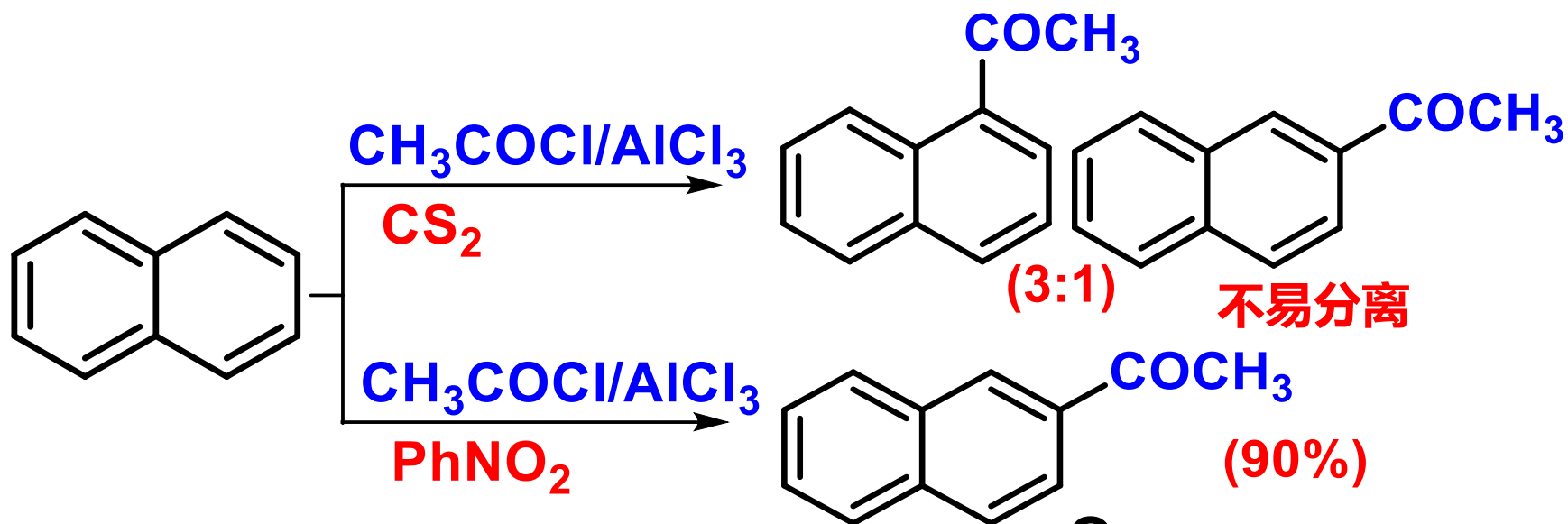


■ 分析解释：萘的亲电取代主要在 α -位

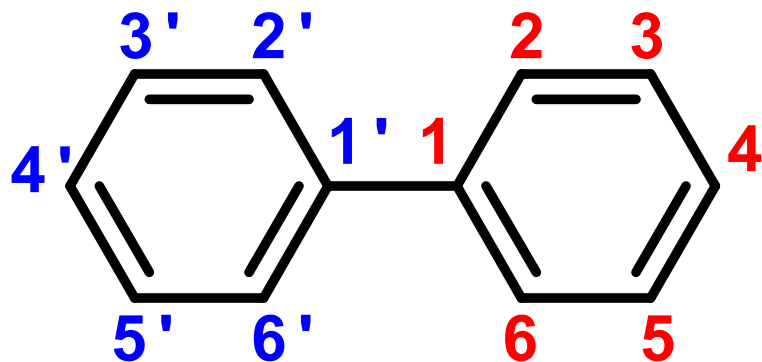




- α -位产物形成速度快，动力学控制；
 β -位产物稳定，热力学控制。



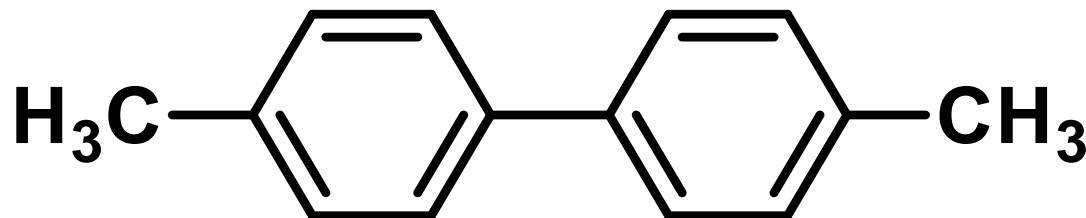
二、联苯 (biphenyl)



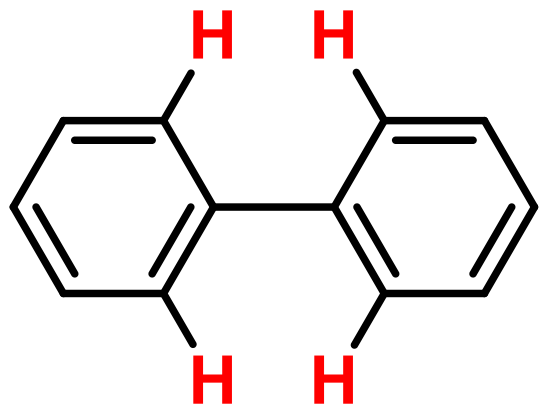
联苯
biphenyl



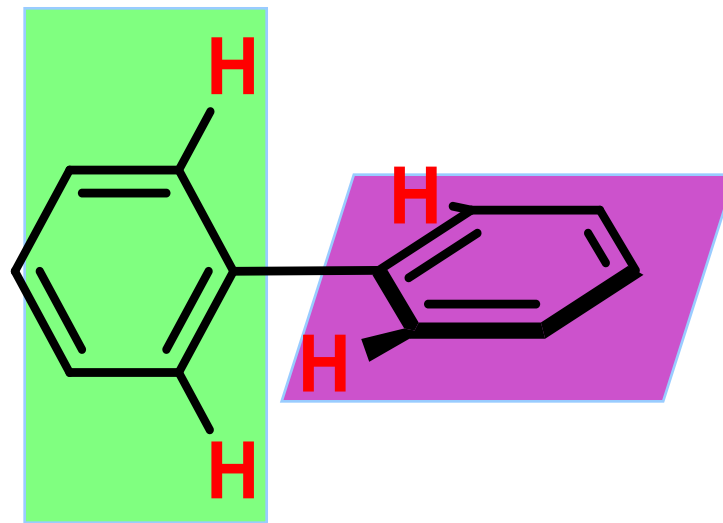
联三苯



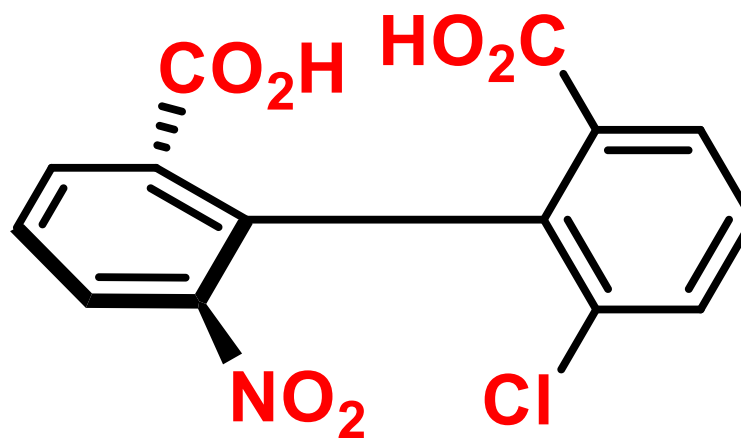
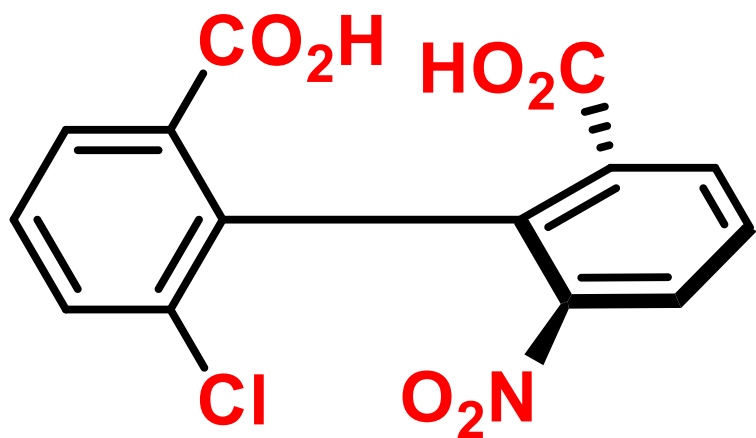
4,4'-二甲基联苯



晶格中共平面



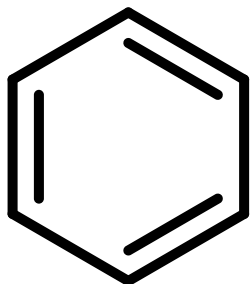
在溶液和气相中的优势构象，约呈45°



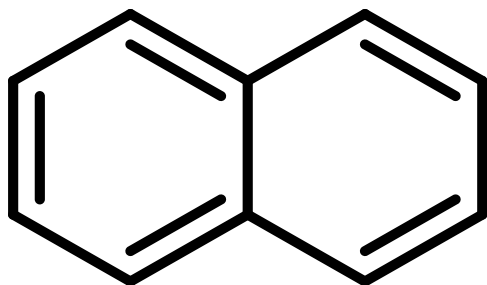
三、非苯芳烃

1. 休克尔 (Hückel) 规则：化合物具有芳香性的必要条件

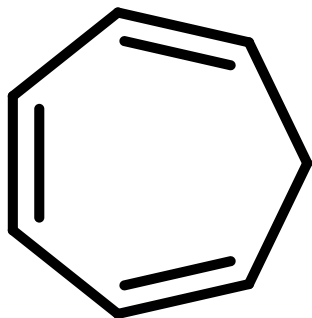
- ① 分子必须是环状的和平面的；
 - ② 构成环的原子必须都是 sp^2 杂化原子，它们能形成一个离域的 π 电子体系；
 - ③ π 电子总数必须等于 $4n+2$ ，其中 n 为自然整数（注意 n 不是指环碳原子数）。
- Hückel 规则也被称为 $4n+2$ 规则



苯, 6e, $n=1$, 有芳香性

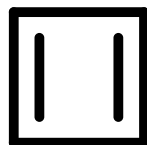


萘, 10e, $n=2$, 有芳香性

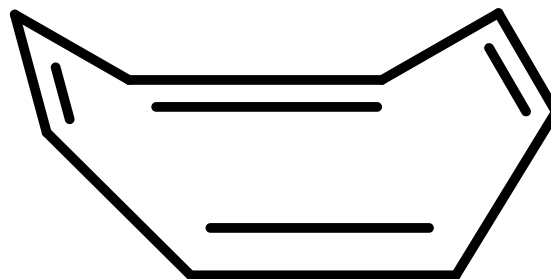
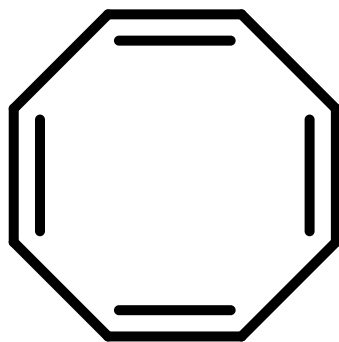


sp^3 杂化碳

6e, $n=1$, 但没有芳香性

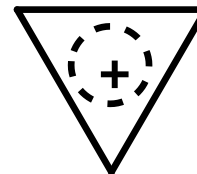
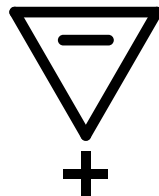


环丁二烯, 4e, 无芳香性

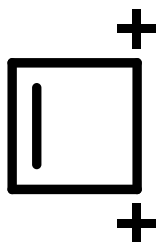
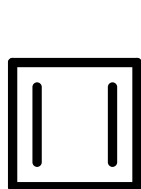


环辛四烯, 8e, 无芳香性, 非平面结构

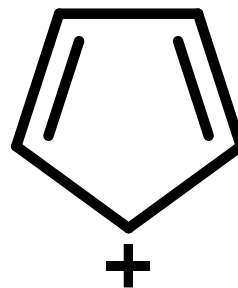
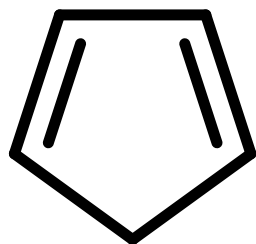
2. 环状正负离子的芳香性



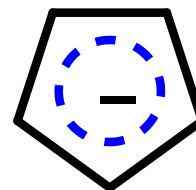
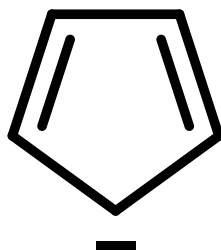
环丙烯正离子具芳香性



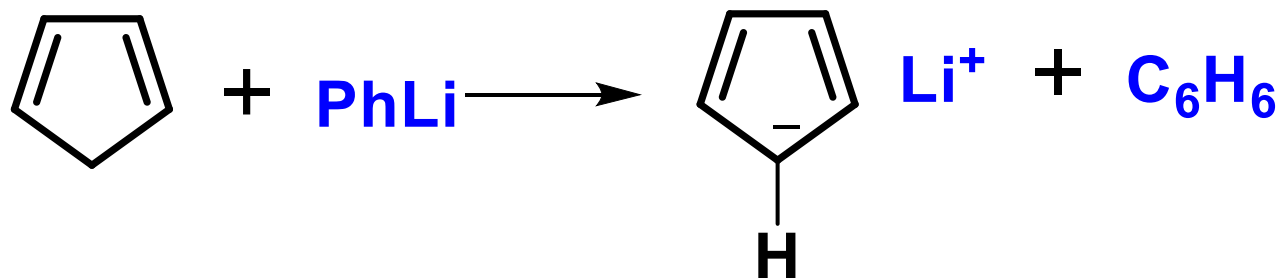
环丁二烯双正离子和双负离子具芳香性



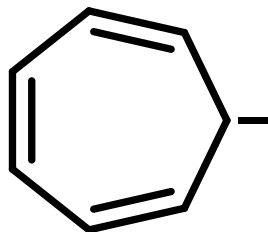
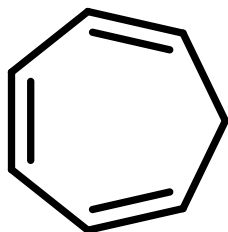
环戊二烯正离子无芳香性



环戊二烯负离子具芳香性

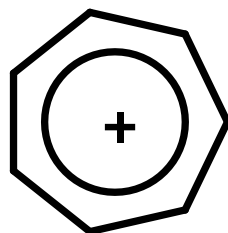
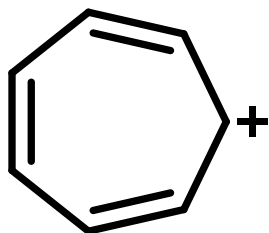


($pK_a = 15$) , 一般的烯丙位 H : $pK_a = 35$



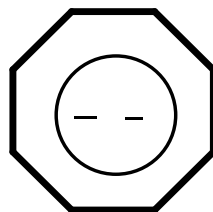
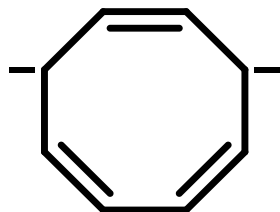
环庚三烯负离子无芳香性

π 电子数为8



环庚三烯正离子具芳香性

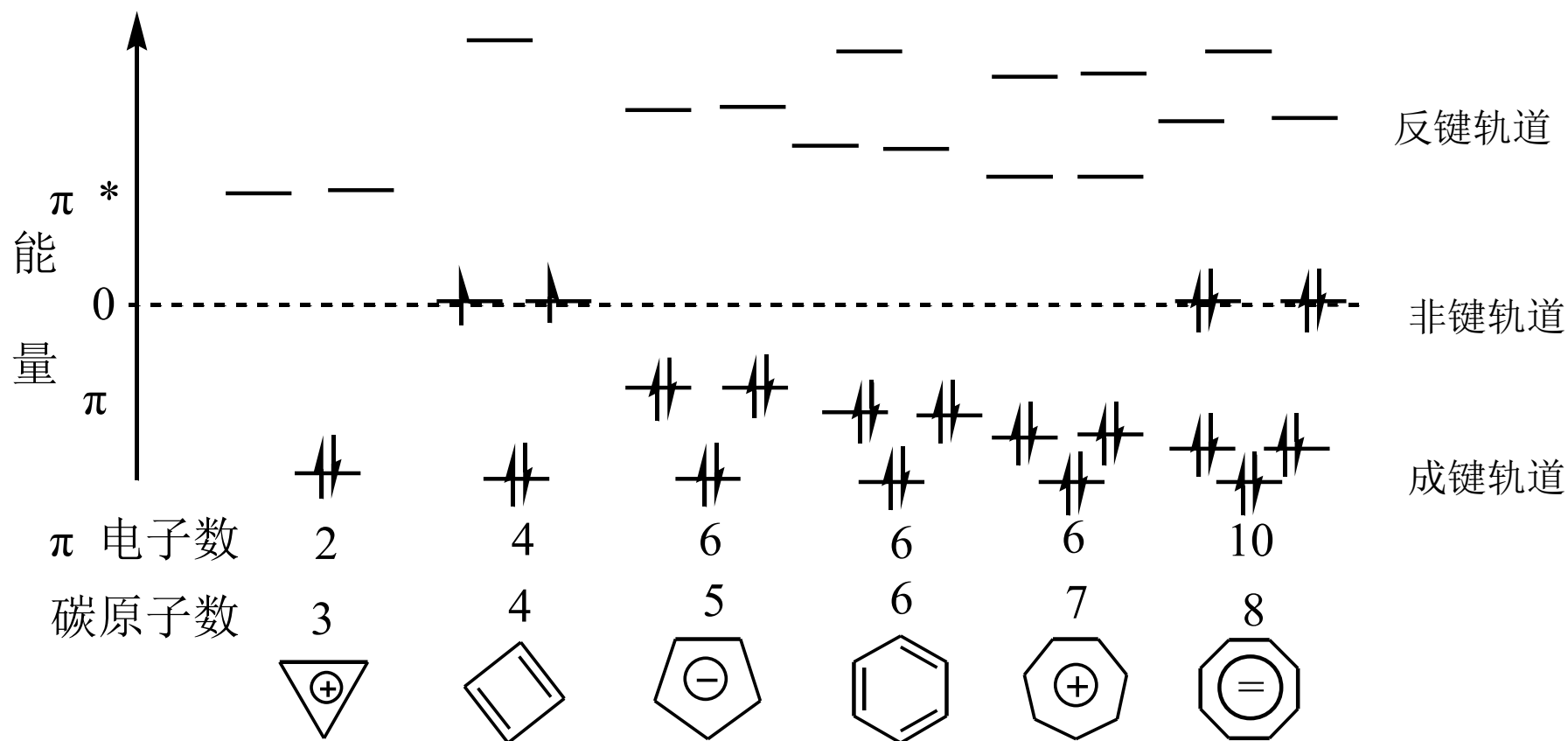
π 电子数为6



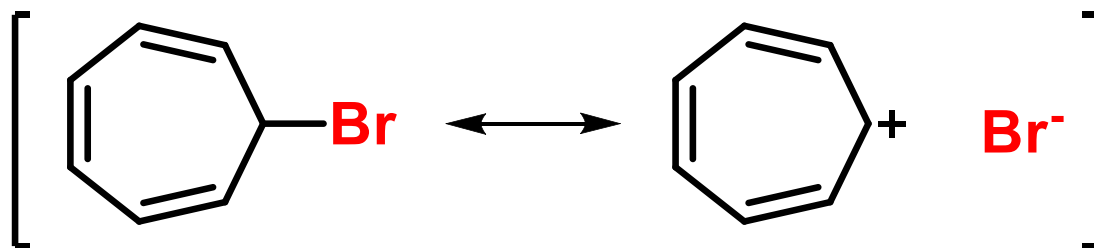
环辛四烯二价负离子具有芳香性

π 电子数为10

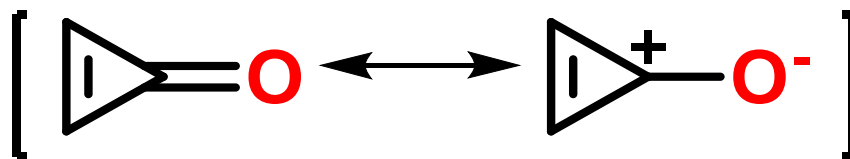
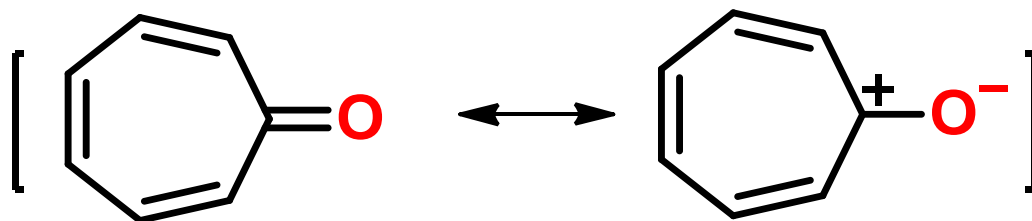
环多烯烃及其离子的分子轨道能级



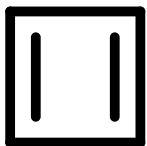
成键轨道和非键轨道具有全充满或者全空结构的环多烯
 烃或环多烯离子具有芳香性。



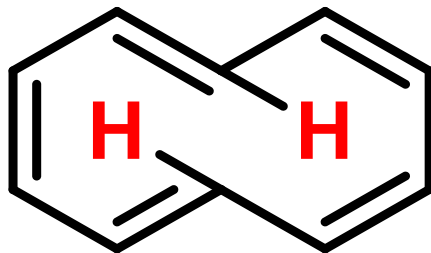
- 溴代环庚三烯为离子型化合物
- mp: 205°C, 溶于水, 不溶于乙醚



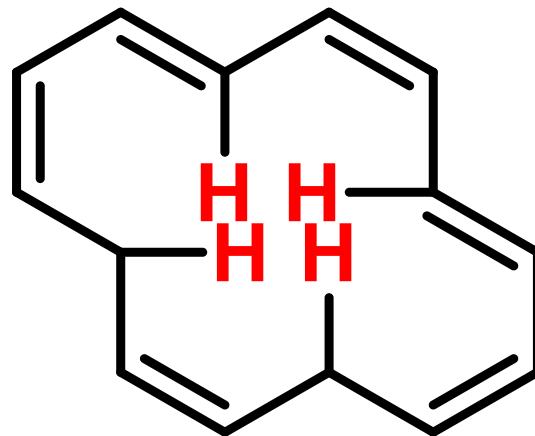
3. 轮烯 (annulene) 的芳香性



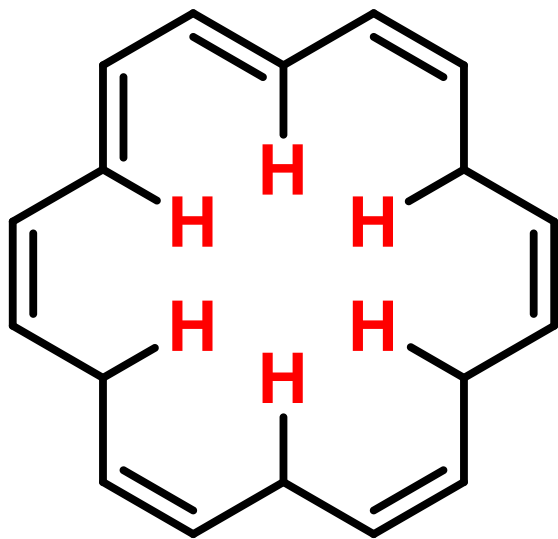
[4]-轮烯 (无)



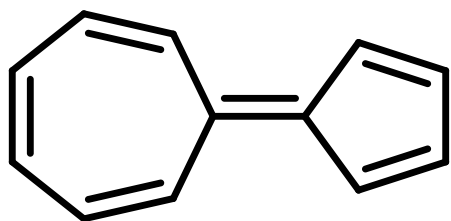
[10]-轮烯 (无)



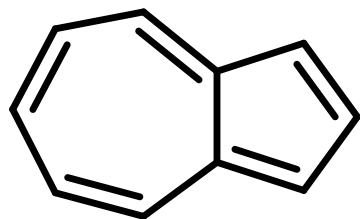
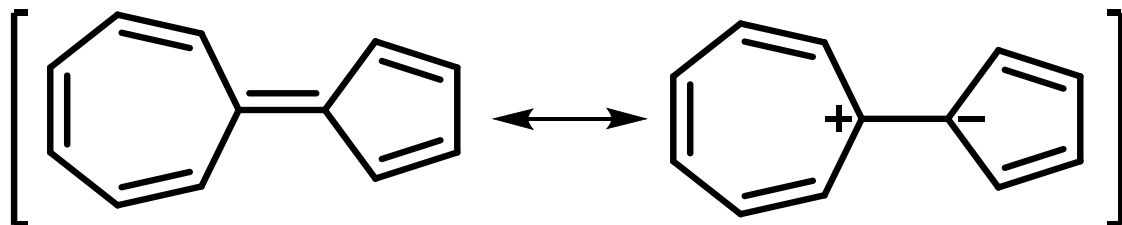
[14]-轮烯 (有)



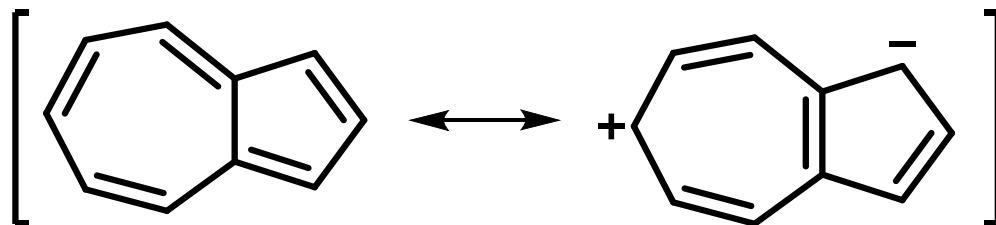
[18]-轮烯 (有芳香性)



富瓦烯

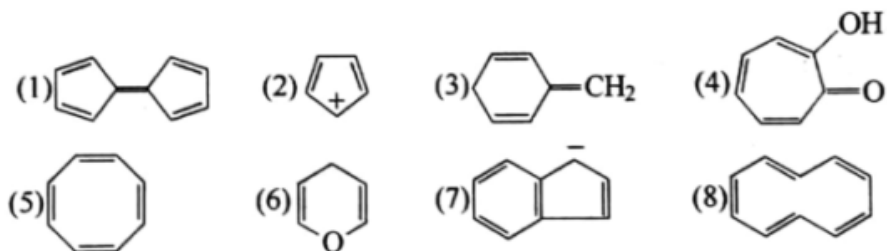


- 萵 (Azulene) , 可以发生亲电取代反应。



习题12

下列哪些化合物是芳香性的？（药大，2004）

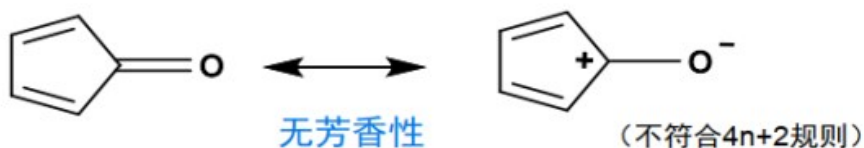
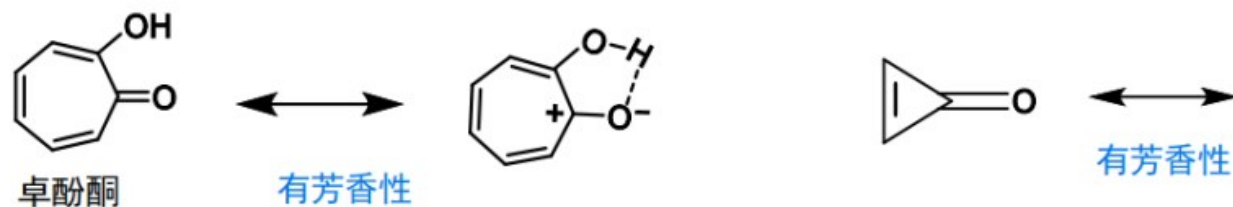


解析：本题考查点为休克尔规则。有芳香性的化合物，须满足：① π 电子数符合休克尔规则；②是环形的共轭体系；③共轭体系中的原子共平面。三个条件缺一不可。

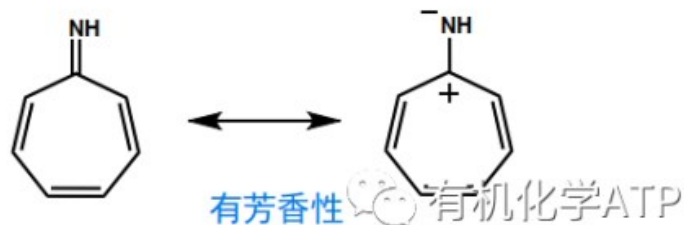
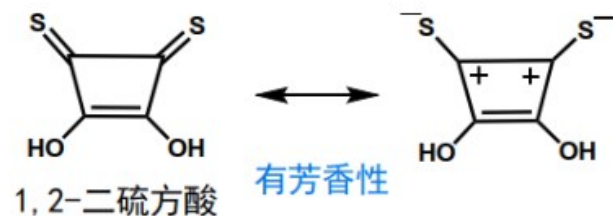
化合物	π 电子数为 $4n+2$ 个	环形共轭体系	共平面	芳香性
(1)	×		✓	×
(2)	×			×
(3)	✓	×		×
(4)	✓	✓	✓	✓
(5)	×			×
(6)	✓	×		×
(7)	✓	✓	✓	✓
(8)	✓	✓	×	×

4、酮类化合物的芳香性

- I、酮类化合物本身结构看似不符合Huckel规则，但其共振式可能符合。但共振式中一定要让负电荷位于电负性大的原子上，不然形成芳香性的离域能将不足以抵消共振时电荷转移需要的能量。



- II、N、S等其他杂原子也有同样的共振。



第七章 小结

1. 苯环结构：平面、大 π 键结构，键长、电子云密度均一化。

2. 化学性质：

- 苯及其同系物可在催化条件下进行苯环的亲电取代反应，当苯环上已有取代基时，再次发生亲电取代反应的速度及主要产物由第一个取代基决定
- 苯不易被氧化，若 α -碳上有H的烃基苯可被氧化为苯甲酸。

3. 萘的键长、电子云密度不均一，亲电取代反应主要发生在 α -位。

4. 休克尔规则：

由 p 轨道共轭形成的平面环状系统，若 π 电子数目为 $4n+2$ ，则具有相当的电子稳定性，即Hückel芳香性。具有Hückel芳香性的分子易取代、难加成、难氧化。

本章作业

- 练习题 7.4, 7.6, 7.10, 7.11
- P172-173 习题2-8
- 要求: