



第六章 芳烃



孙宏枚

苏州大学 材料与化学化工学部





期中考试通知

目前定于2023年11月2日（周四）晚上随堂进行，内容是第1——第6章，采用线下考试的模式，请大家做好准备。具体考试教室会在下周公布，请大家关注QQ群内的通知。

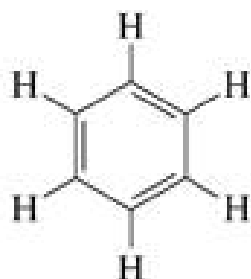
6. 芳烃

6.2 苯的结构

6.2.1 苯的凯库勒结构

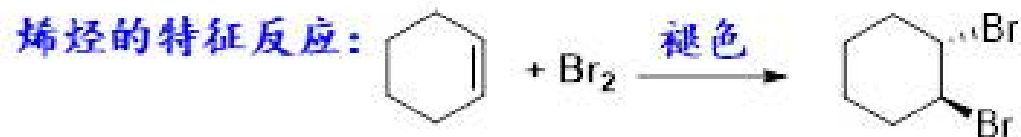
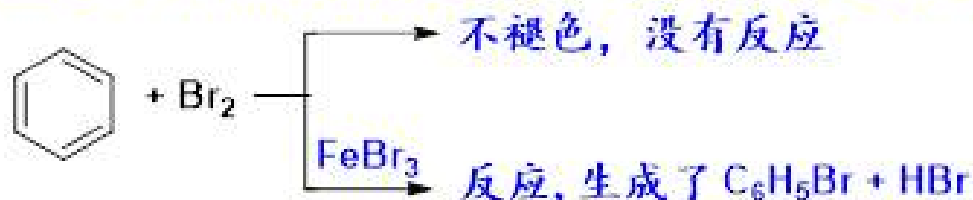


F.A.Kekulé
1829-1886



1865年，德国有机化学家弗里德里希·奥古斯特·凯库勒 (F.A.Kekulé) 教授在研究有机物的结构理论时，在“梦中”发现了苯的结构简式，打开了芳香族化学的大门。

但是，这个结构式不能解释一些实验现象，例如：

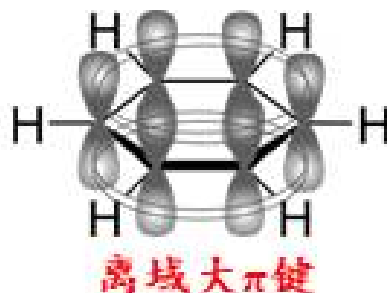
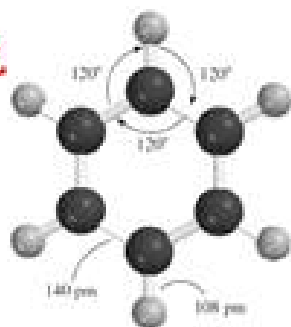


6. 芳烃

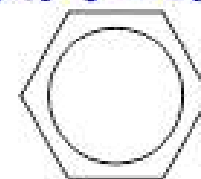
6.2 苯的结构

6.2.2 苯分子结构的价键观点

C: sp^2 杂化



苯分子结构:



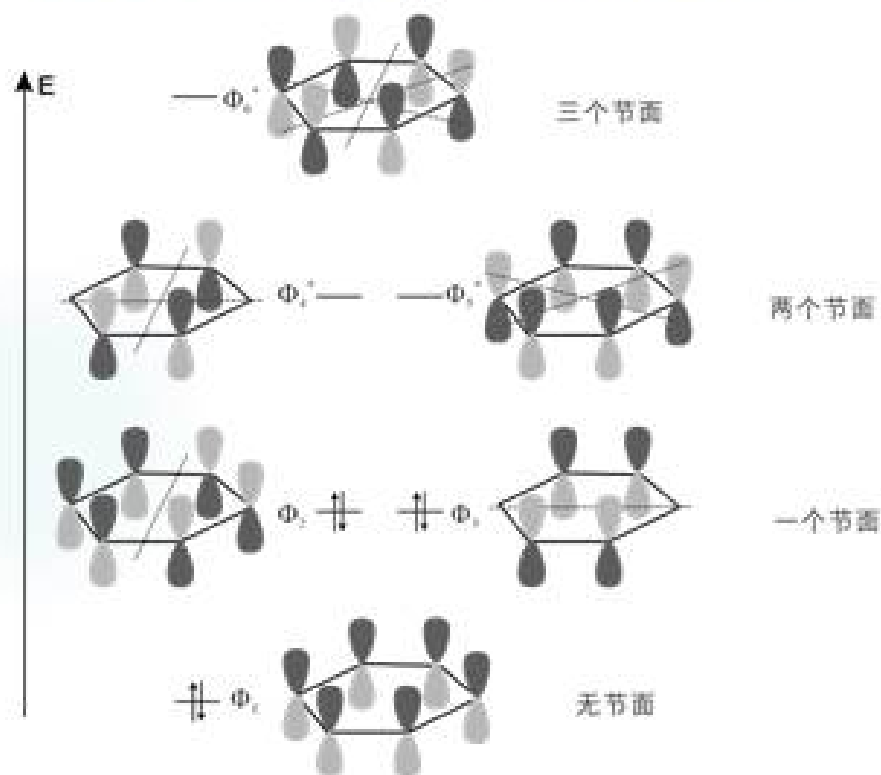
没有单双键,
完全均等化

苯分子是平面分子，十二个原子处于同一平面上，六个碳和六个氢是均等的，C-H键长为0.109 nm，C-C键长为0.139 nm，此数值介于单键、双键长之间，分子中所有键角均为 120° 。碳原子都采取 sp^2 杂化，每个碳原子还剩余一个p轨道垂直于分子平面，每个轨道上有一个电子。于是六个p轨道重叠形成离域大 π 键，现在认为这是苯环非常稳定的原因。

6. 芳烃

6.2 苯的结构

6.2.3 苯分子结构的分子轨道理论



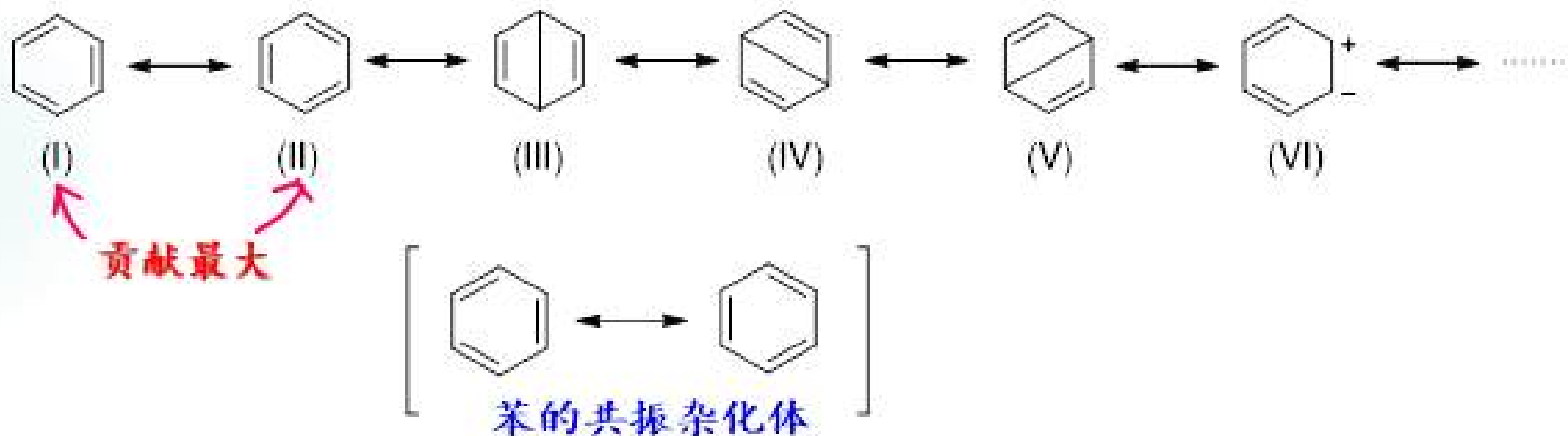
苯分子的六个 π 电子都在成键轨道上。相比与它们分别处在孤立的定域 π 轨道的能量之和（即三个共轭的 π 键），这六个离域的 π 电子总能量要低得多。因此苯的结构很稳定。由于这些 π 电子能够高度离域，形成离域大 π 键，不再局限于单个 π 键，使 π 电子云完全平均化。因此，苯分子中所有碳碳键都完全相同，键长也完全相等，没有单双键之分。

6. 芳烃

6.2 苯的结构

6.2.4 共振论对苯分子结构的解释

根据共振论的观点，苯分子存在下列几种共振式，其中(I)和(II)是能量很低、稳定性等同的两个极限结构，它们对共振杂化体的贡献最大，因此苯的结构作用是由它们共振得到的。由于它们的贡献，使得苯环六个碳碳键键长完全相等。

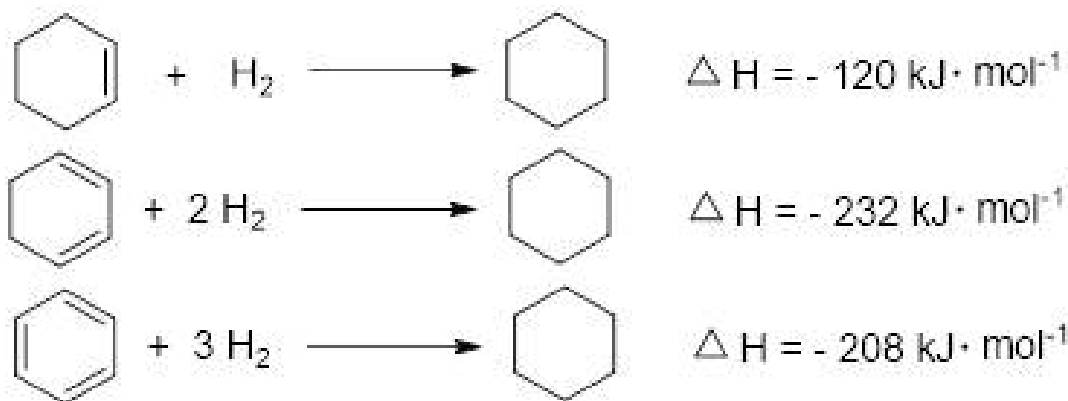


6. 芳烃

6.2 苯的结构

6.2.5 从氢化热看苯的稳定性

苯的共轭能 ($152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 要比1,3-环己二烯的共轭能 ($8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 大得多。共轭能越大，表示这个共轭体系越稳定，因此苯要比1,3-丁二烯稳定得多。



小结：苯具有特殊的稳定性，以及特殊的化学反应性。

6. 芳烃

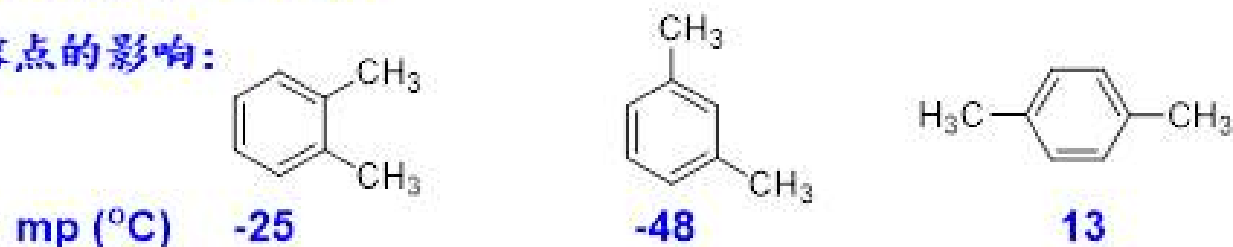
6.3 芳烃的性质

6.3.1 物理性质

一般为无色液体，不溶于水，溶于乙醚、石油醚等有机溶剂，液态芳烃本身也是一种良好的溶剂。

在苯的同系物中每增加一个 CH_2 ，沸点增加 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 。碳原子数相同的异构体，其沸点相差不大。化合物的熔点不仅与分子量有关，还与分子的结构（对称性）有关，分子对称性越好其熔点就越高。

分子对称性对熔点的影响：



苯及其同系物的蒸气有毒，苯的蒸气影响中枢神经，损坏造血器官，使用时要注意。

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

6.3.2 芳香亲电取代反应(electrophilic aromatic substitution)

芳香亲电取代反应：芳环上的氢原子被**亲电试剂(electrophile)**所取代的反应。

取代类型：芳环的**硝化(nitration)**、**卤化(halogenation)**、**磺化(sulfonation)**、**烷基化(alkylation)**和**酰基化(acylation)**等反应。^δ

以苯为例：

反应通式：



离域大π键导致苯环是富电子体系



E-Y——亲电试剂；

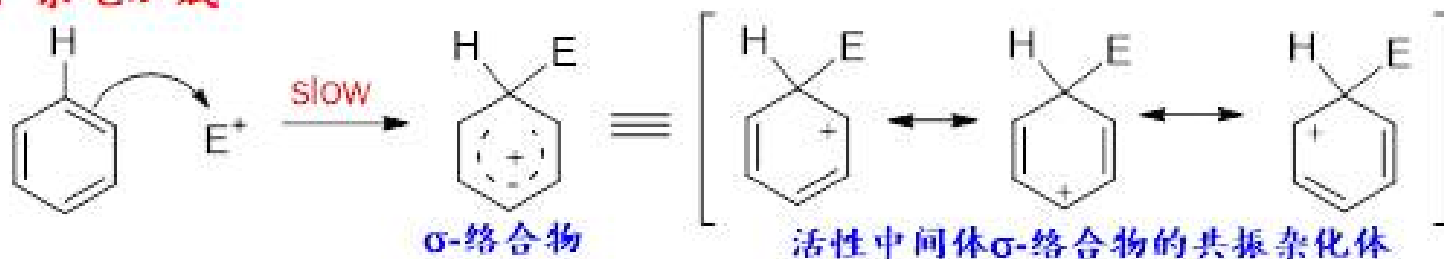
催化剂——一般是Lewis酸（用LA表示）或质子酸，是必需的。

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

反应机理:

第一步: 亲电加成



打破离域大 π 键，破坏了芳香性，因此是反应过程中最困难、最慢的一步。

第二步: 消除反应



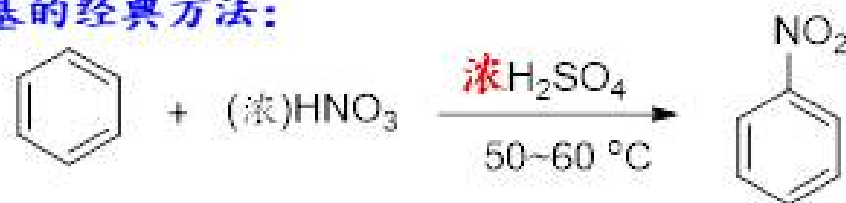
重返相对稳定的苯环结构，脱去质子的速率比第一步快得多，同时也是一个放热的过程。

6. 芳烃

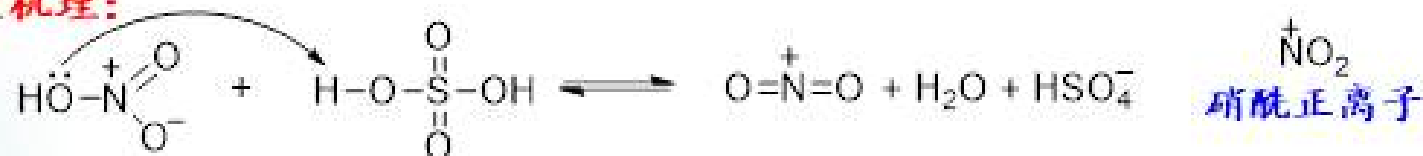
6.3 芳烃的性质

6.3.2.1 硝化反应

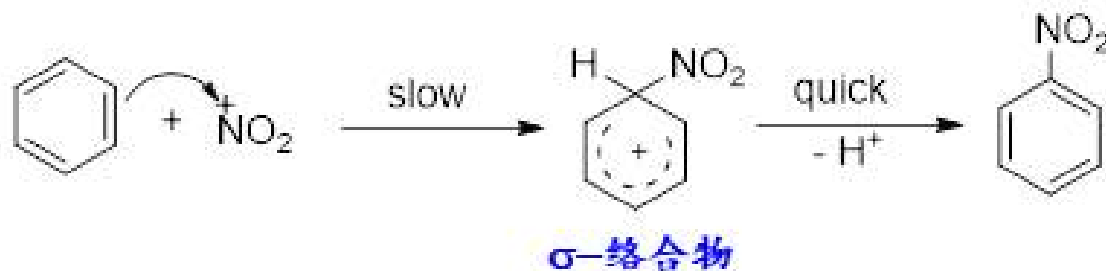
芳环上引入硝基的经典方法：



反应机理：



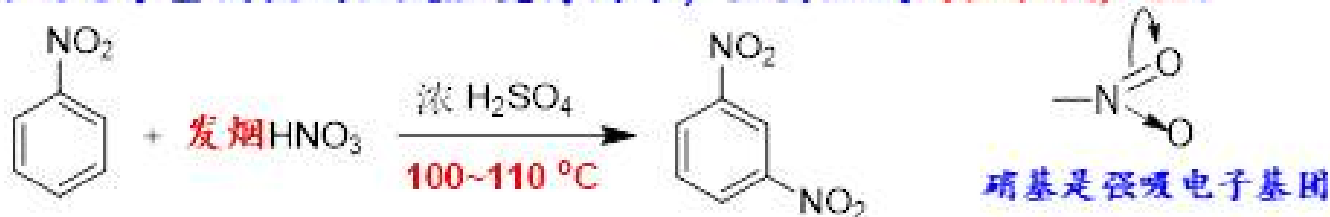
仅浓硝酸不足以发生硝化，需加入浓硫酸脱水、生成强亲电的硝酰正离子。



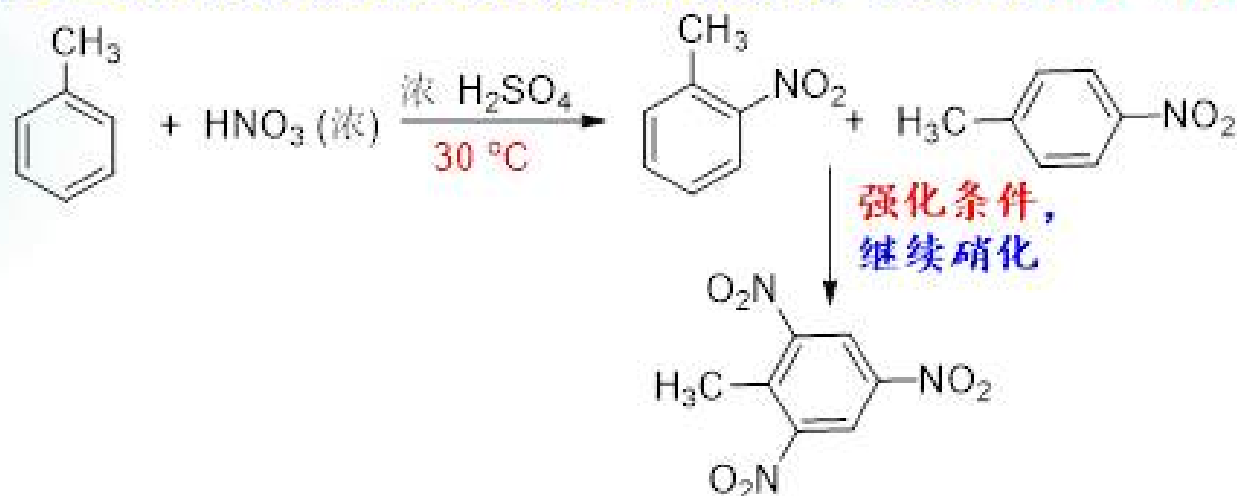
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

- 苯环上的吸电子基团使硝化反应变得困难，主要生成间位取代产物。



- 苯环上的给电子基团使硝化反应容易进行，主要生成邻、对位取代产物。



单选题 2分

下列化合物生成硝基苯时，反应活性最高的是

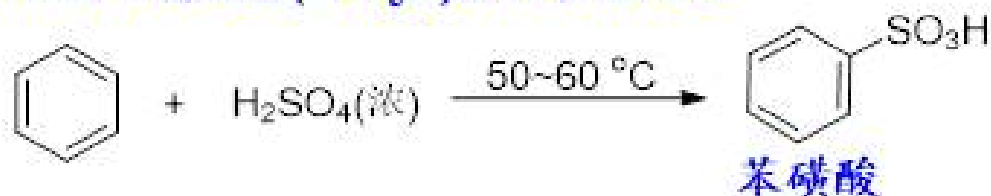
- ☐ A 苯
- ☐ B 硝基苯
- ☐ C 甲苯
- ☒ D 1, 3-二甲苯

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

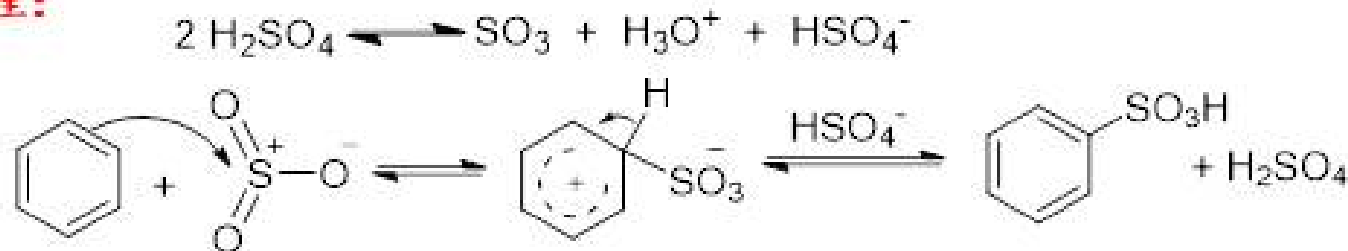
6.3.2.2 磺化反应

芳环上引入磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)的经典方法:



苯磺酸是有机强酸，也是重要的化工原料，用于染料、药物等合成。

反应机理:

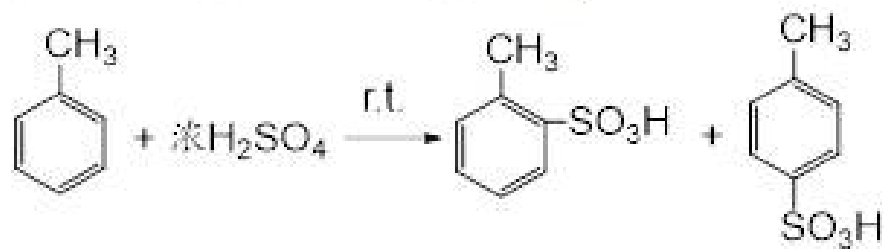


苯用发烟硫酸磺化，在室温下即可进行。如反应采用浓硫酸，两分子浓硫酸脱水，也能产生三氧化硫，但反应速度不如发烟硫酸快。

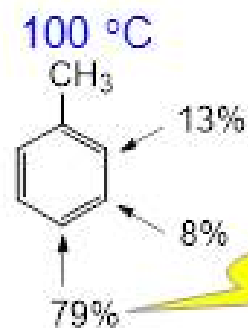
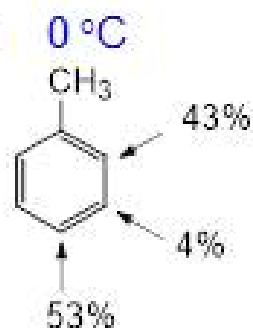
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

- 苯环上的给电子基团使磺化反应容易进行，主要生成邻、对位取代产物。



温度对磺化反应的影响很大：



动力学控制产物

热力学控制产物

- 苯环上的吸电子基团使磺化反应变得很困难，生成间位取代产物，合成意义不大。

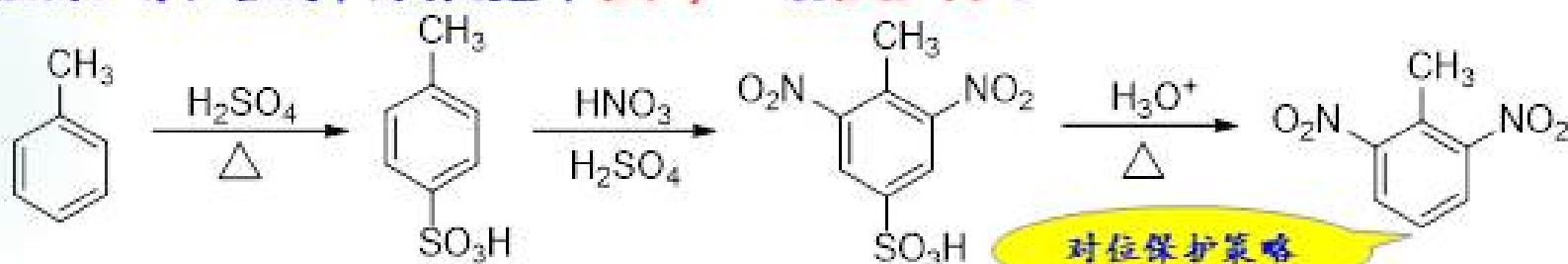
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

磺化反应是可逆反应



应用：有机合成中用磺酸基来占位，一般占据对位。



若甲苯直接硝化，容易生成邻位和对位硝化的产物，其中对位还是热力学控制产物。

6. 芳烃

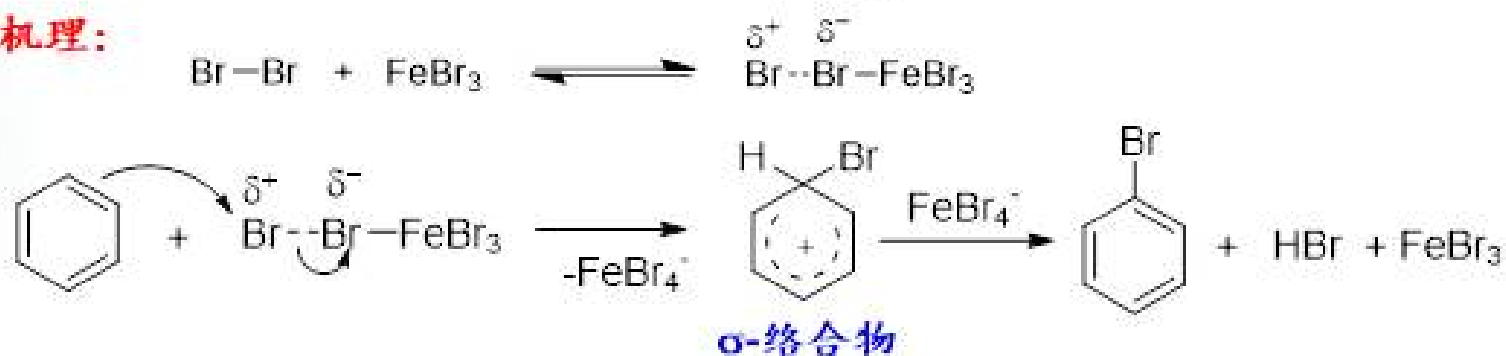
6.3 芳烃的性质

6.3.2.3 卤化反应

芳环上引入卤原子(X=Cl, Br)的经典方法:



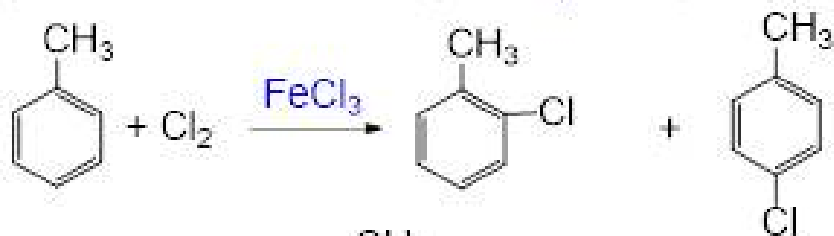
反应机理:



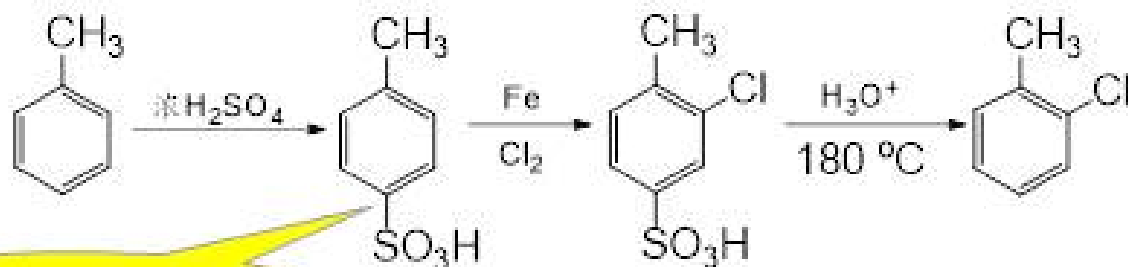
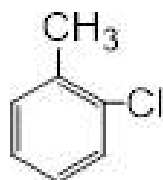
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

➤ 苯环上的给电子基团使卤化反应容易进行，主要生成邻、对位取代产物。



练习：以甲苯为起始物，合成：



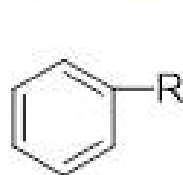
磺化对位保护策略

6. 芳烃

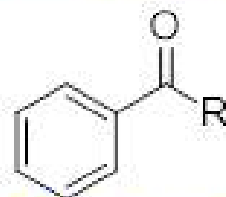
6.3 芳烃的性质

6.3.2.4 傅里德-克拉夫茨反应

1877年，法国化学家查尔斯·傅里德 (C. Friedel) 和美国化学家詹姆斯·克拉夫茨 (J. Crafts) 在一起研究金属铝对某些含氯有机化合物的作用时，注意到某些反应经过一段钝化作用之后才会发生，生成烷基取代的芳香族化合物，同时释放出氯化氢气体。进一步研究发现反应可以主要分为两类，即**烷基化反应**和**酰基化反应**。这些反应统称为傅里德-克拉夫茨反应，简称**傅-克反应** (Friedel-Crafts reaction)。



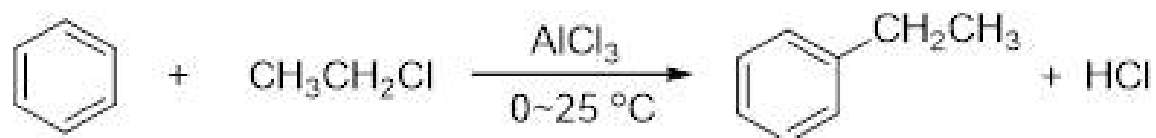
烷基化反应产物



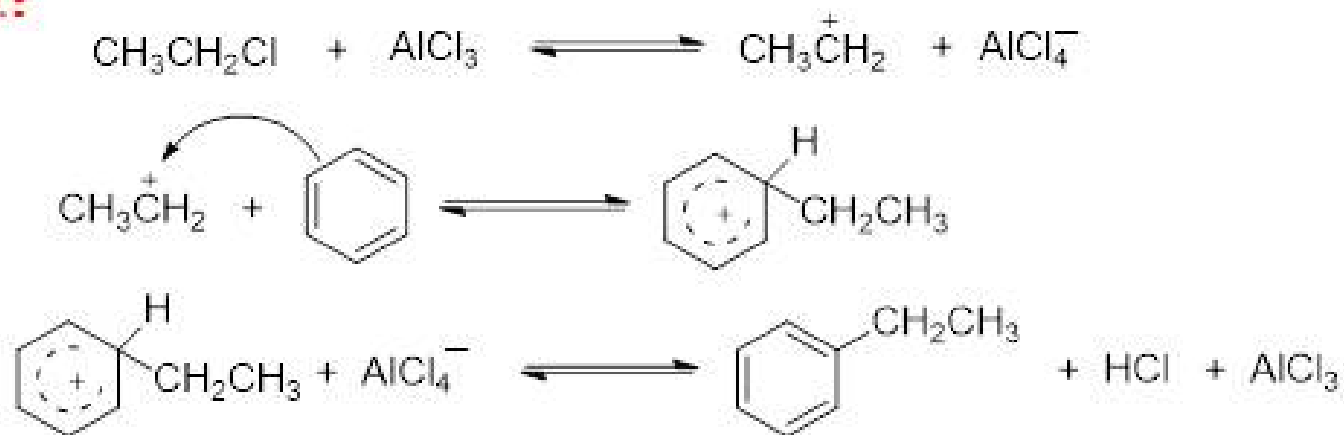
酰基化反应产物

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质



反应机理:

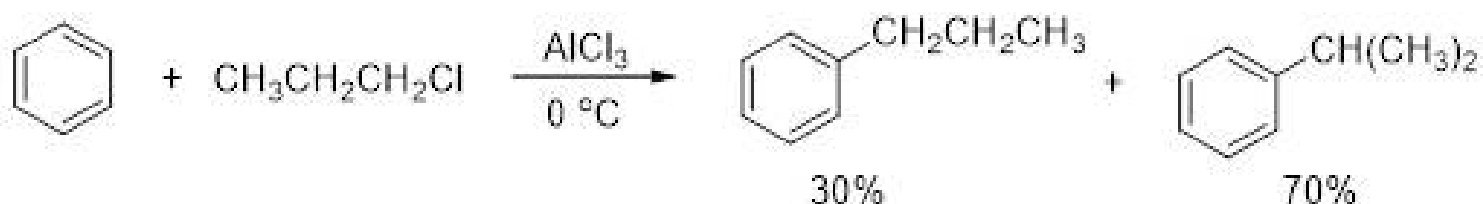


注意: AlCl_3 遇水、酸等活泼氢即分解, 所以反应需在干燥环境中进行, 而且反应物中不能有活泼氢存在。

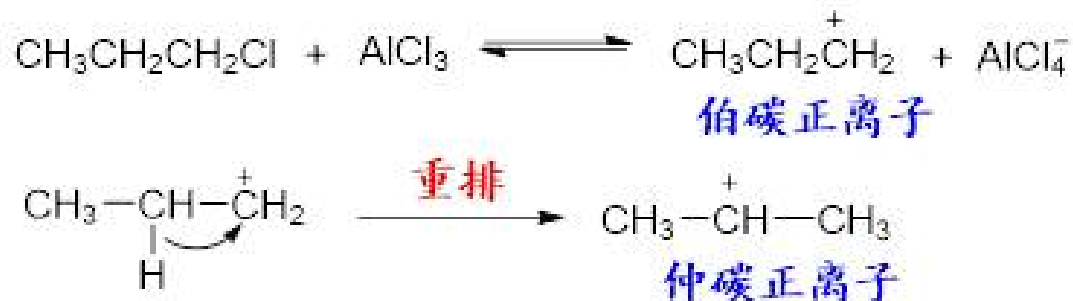
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

➤ 碳正离子是傅-克烷基化反应中的亲电试剂，因此烷基化反应中会发生碳正离子的重排，生成不同烷基取代的芳烃。



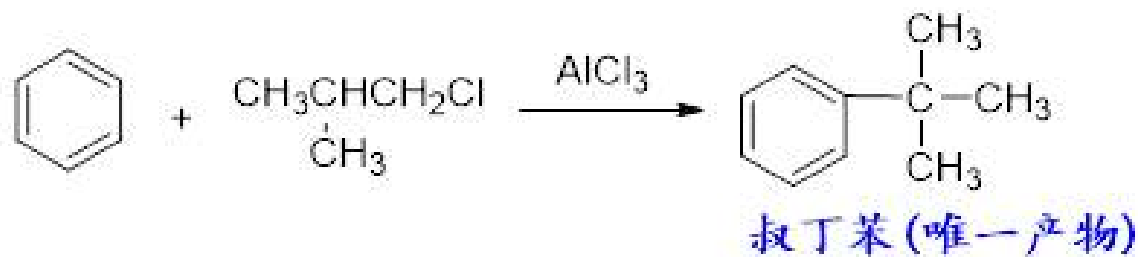
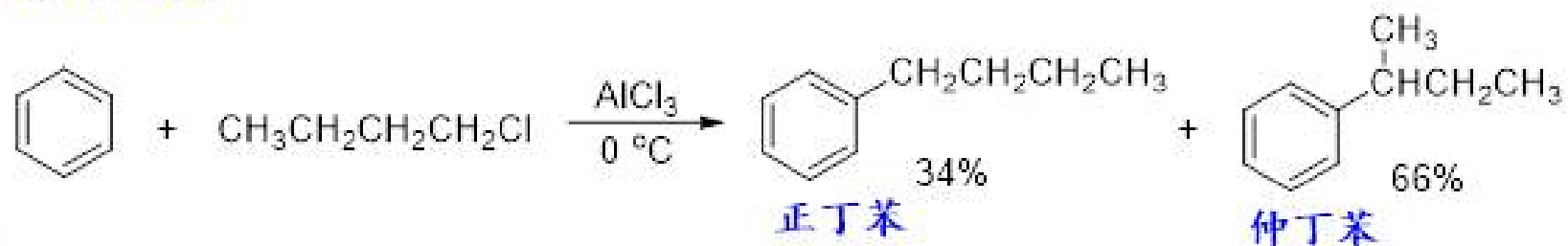
反应机理：



6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

重排的例子：

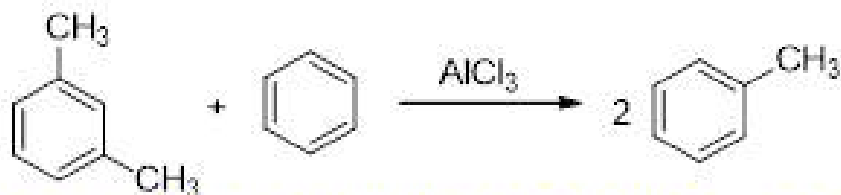


考虑到反应的竞争性，一般只考虑一次重排。

6. 芳烃

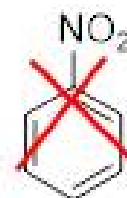
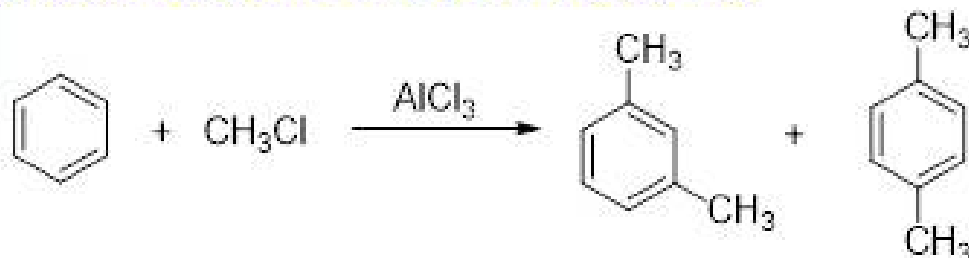
6.3 芳烃的性质

➤ 傅-克烷基化反应是**可逆反应**的，例如：



二取代烷基苯与催化剂 AlCl_3 在苯中回流反应，可得一取代苯

➤ 傅-克烷基化反应往往得到多取代的产物。



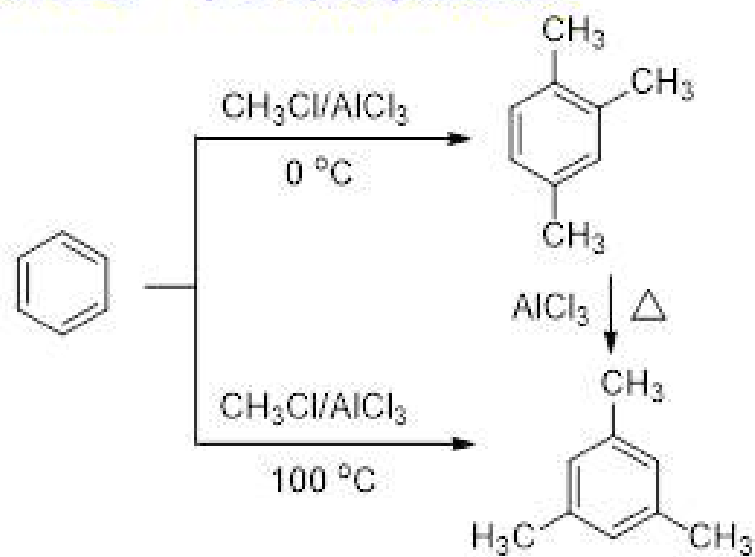
硝基苯不能发生烷基化反应！

苯环上引入一个烷基后，由于烷基的给电子效应使苯环上电子云密度增加，使亲电取代反应的活性增加，因此傅-克烷基化反应往往得到多取代的产物。

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

影响取代基的位置一个重要因素是温度：



空间位阻小，热力学控制产物

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

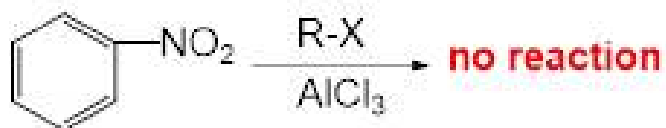
小结:

烷基化反应有三个主要特点:

- a. 烷基化反应很难停留在一元取代阶段, 通常生成多烷基产物。
- b. 烷基化反应可逆。
- c. 当使用三个或以上碳原子的直链卤代烷作烷基化试剂时, 会发生碳链异构化现象。

烷基化反应的局限性:

- a. 含强拉电子基团的芳烃, 不能发生烷基化反应。

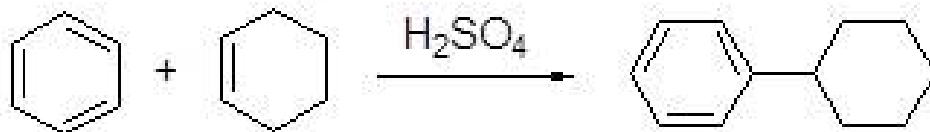
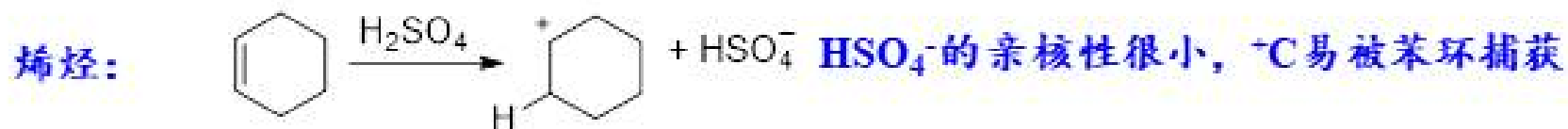


- b. 苯环上含有氨基或取代氨基也不能发生烷基。
- c. 因为容易发生多烷基化, 所以得到的往往是混合物。

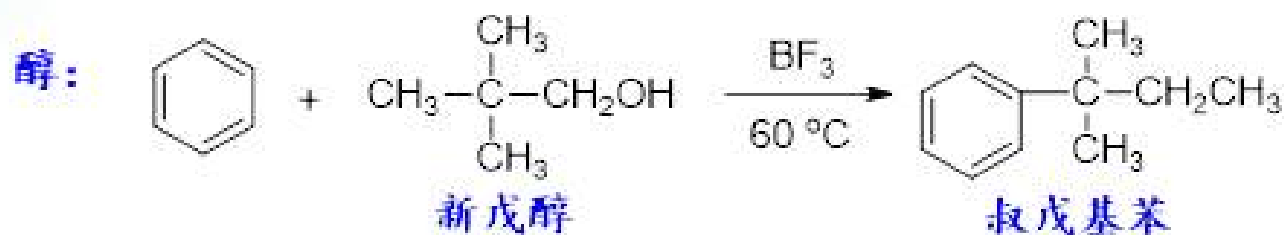
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

➤ 傅-克烷基化反应的变化——能产生碳正离子的其它物质也可以作为烷基化试剂。



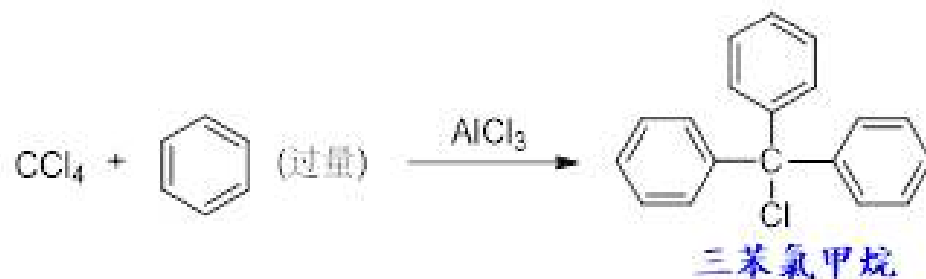
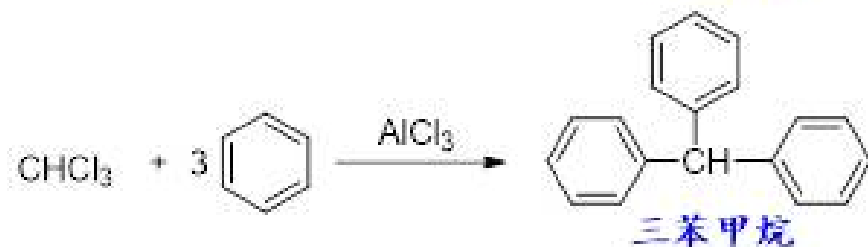
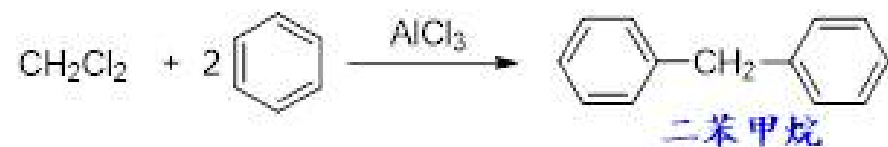
微量HCl的作用: 烯烃反应生成产生碳正离子。



6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

➤ 多卤代烷与过量的苯反应可制备多苯基烷烃

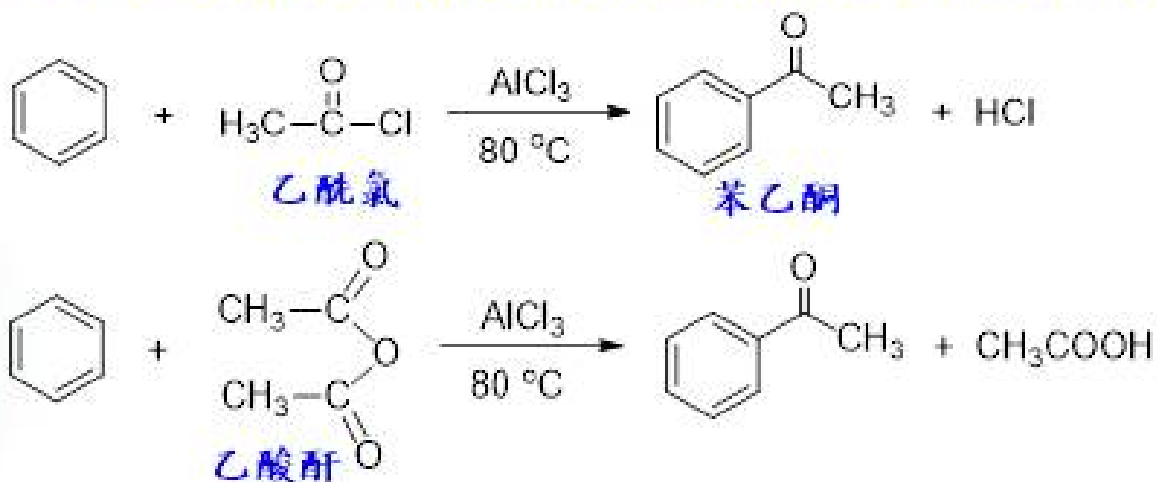


6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

(2) 傅-克酰基化反应

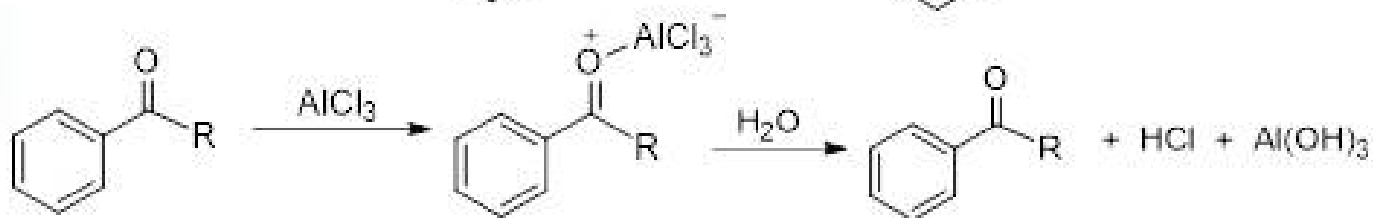
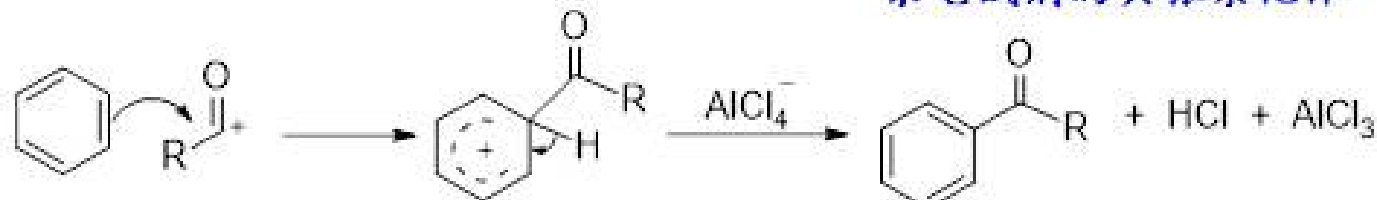
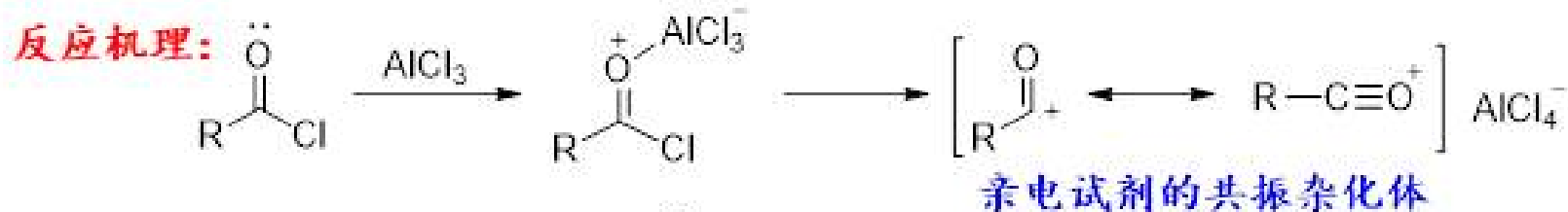
傅-克酰基化反应可向苯环引入酰基，是制备芳香酮的重要方法。例如：



苯乙酮是最简单的芳香酮，有类似山楂的香气。主要用作制药及其他有机合成的原料，也用于配制香料，用于制香皂和香烟，也可用做增塑剂，有催眠性。

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

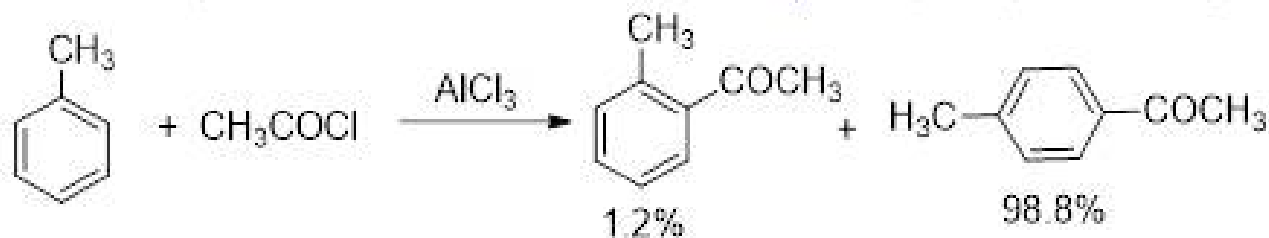


三氯化铝的用量要远远高于烷基化反应中的用量，要略高于酰氯的摩尔数，是酸酐用量的2.2~2.5倍。

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

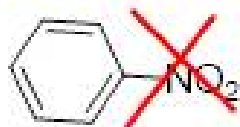
- 苯环上的给电子基团使酰基化反应容易进行，主要生成对位取代产物。



- 具有弱吸电子取代基的芳烃（如卤代芳烃）也主要生成对位产物



- 具有强吸电子取代基的芳烃，如硝基苯，则不发生酰基化反应。



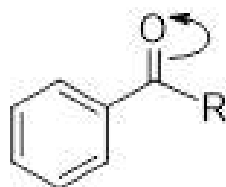
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

酰基化反应的主要特点：

a. 酰基化反应可以停留在一酰化阶段。

吸电子取代基一般都发生单取代、如磺化、硝化等



酰基是吸电子基团，减少了苯环的电子云密度，降低了苯环发生亲电取代反应的活性。

b. 酰基化反应是不可逆的。

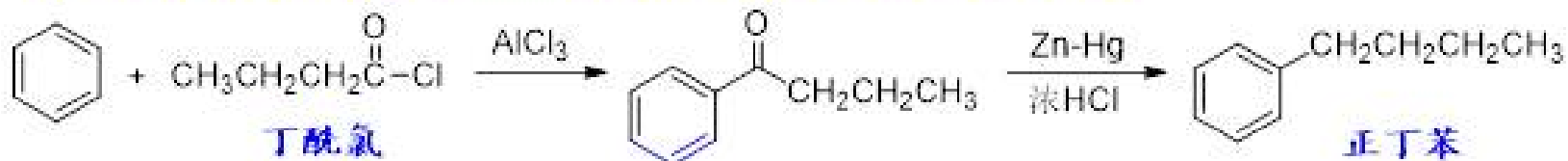
c. 酰基化反应过程中不会发生重排。

d. 酰基化反应中所用 AlCl_3 是大大过量的。

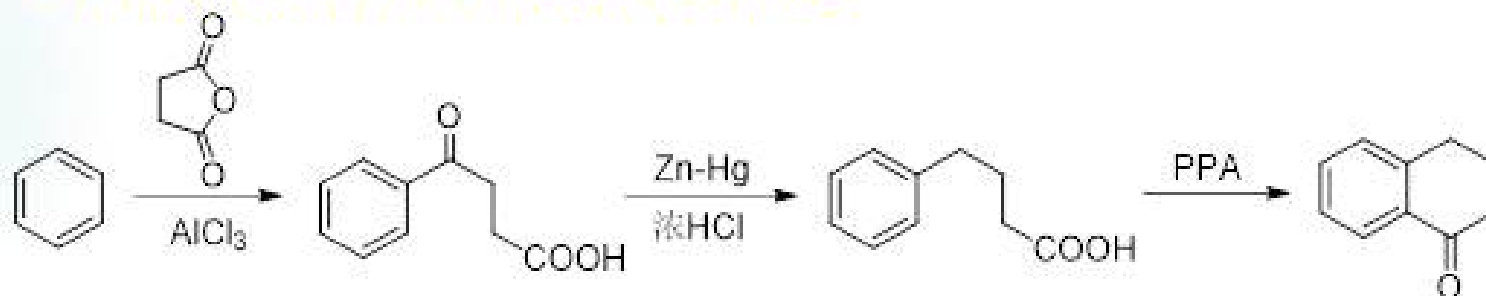
6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

酰基化反应的应用拓展——合成直链取代的烷基苯的方法



分子内的酰基化可用于合成环酮，例如：



羧酸可与直接用作酰化试剂，可用HF、多聚磷酸(简称PPA)等作催化剂。

多选题 4分

与Friedel-Crafts烷基化反应相比，酰基化反应的特点是：

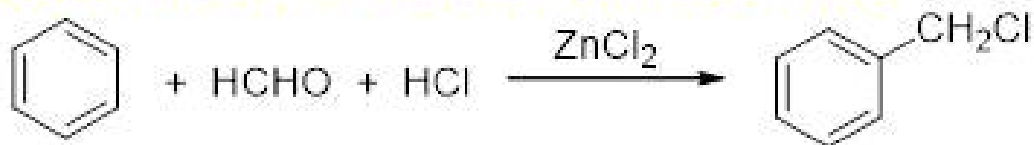
- ☐ A 具有可逆性
- ☒ B 容易发生单取代
- ☐ C 只需要催化剂量的 AlCl_3
- ☒ D 不会发生重排反应

6. 芳烃

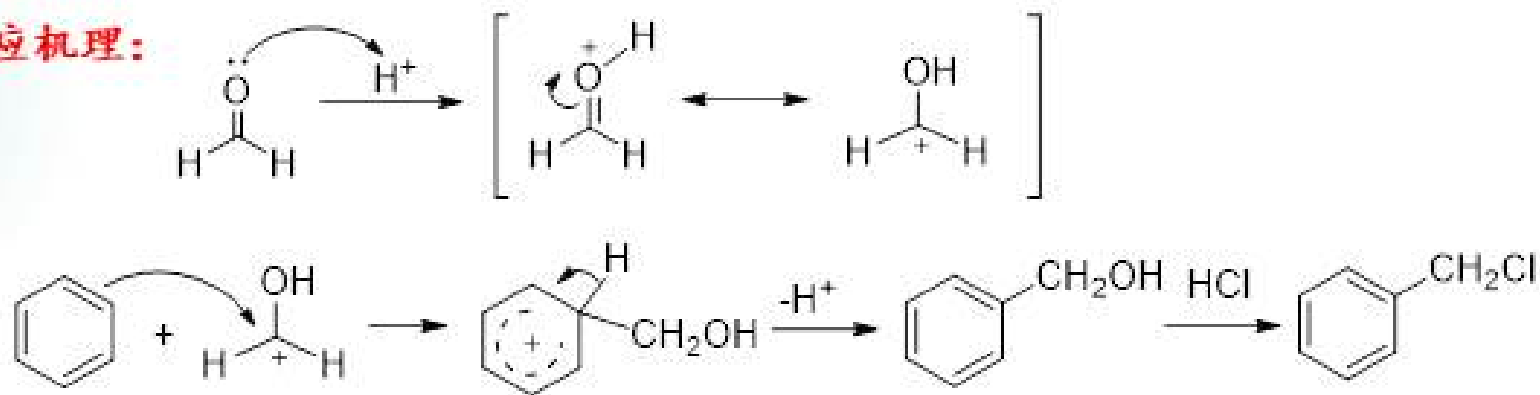
6.3 芳烃的性质

6.3.2.5 布兰克氯甲基化反应

苯与甲醛、氯化氢在无水氯化锌作用下反应生成氯甲基苯（或苄氯）的反应称为布兰克(G. Blanc)氯甲基化反应(chloromethylation)。



反应机理:

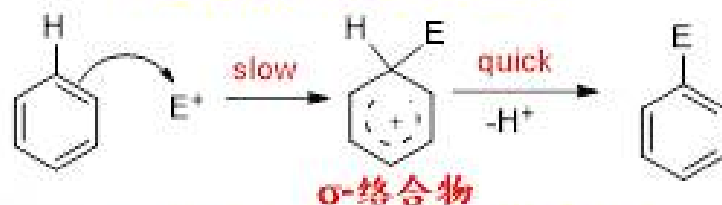


6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

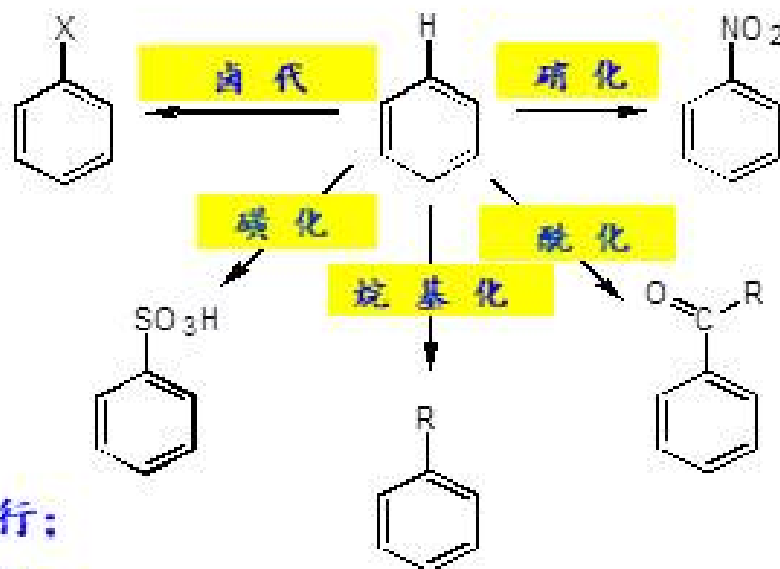
小结：芳烃的亲电取代反应

亲电加成-消去的机理：



消去驱动力：保留芳香性

- 苯环上的给电子基团使反应容易进行；
- 苯环上的拉电子基团使反应不易进行。



注意区别：

烯烃的亲电加成反应

