

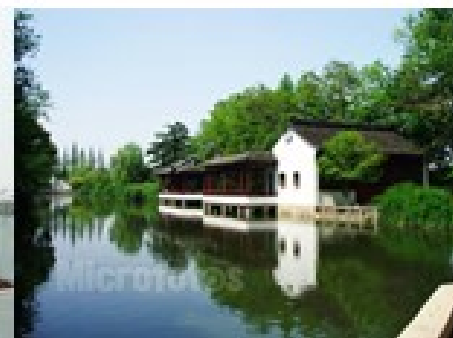


第六章 芳烃



孙宏枚

苏州大学 材料与化学化工学部





第六章 芳烃

- 6.1 分类、同分异构及命名
- 6.2 苯的结构
- 6.3 芳烃的性质
- 6.4 苯环亲电取代反应的定位规则
- 6.5 多环芳烃
- 6.6 芳香性

本章有三个微课录像：

- (1) 芳环亲电取代反应
- (2) 取代基定位规则
- (3) HÜCKEL规则

6. 芳烃

6.1 芳烃的分类、同分异构及命名

6.1.1 芳烃的分类

芳香烃 (aromatic hydrocarbons) :

简称芳烃，为**苯**及其衍生物的总称，是指分子结构中含有一个或者多个苯环的烃类化合物。芳烃也指具有芳香性的烃，具有**特殊的稳定性**，及**特殊的化学性质**。

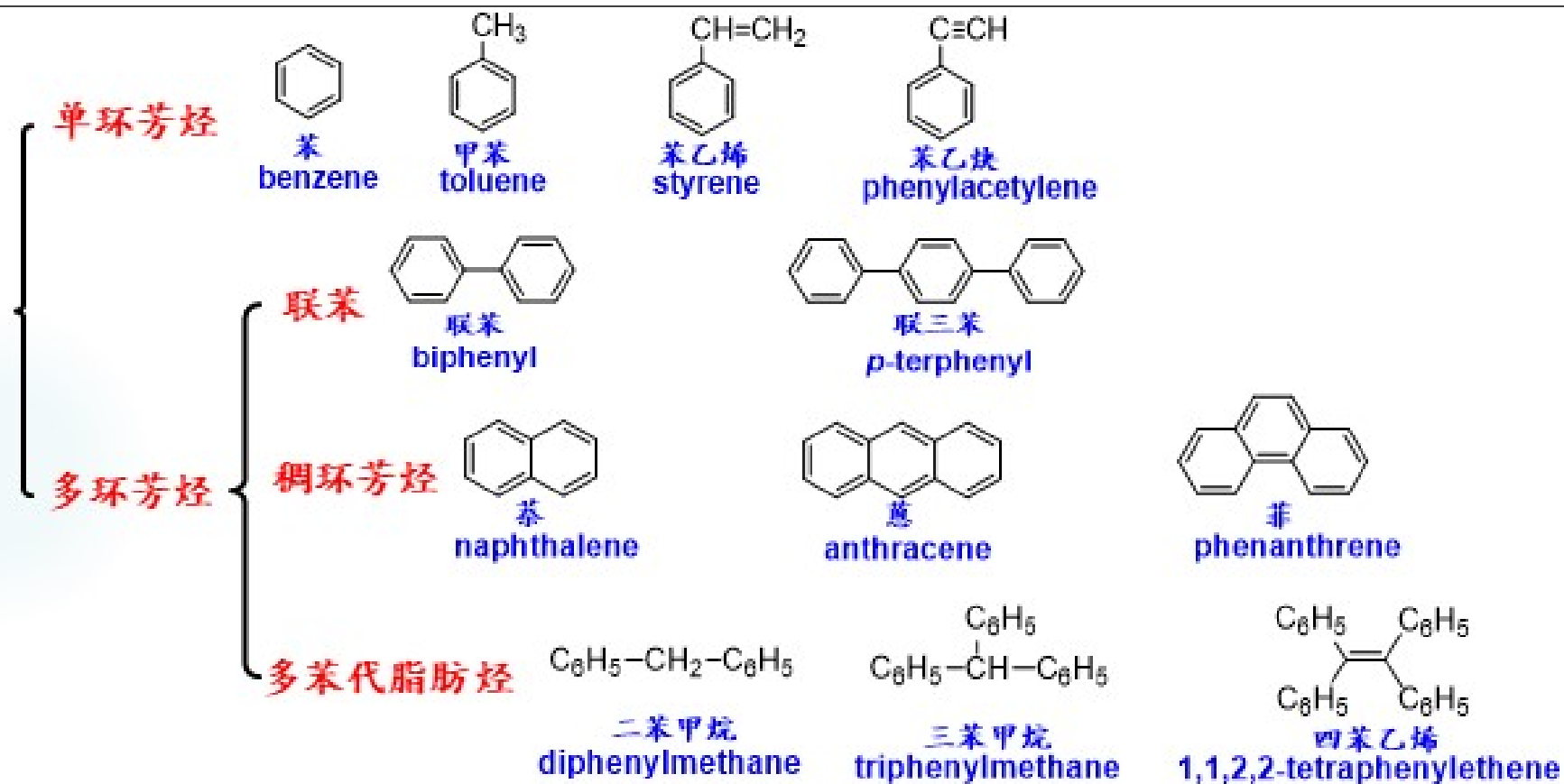
“苯” 的来源：

19世纪早期，伦敦等城市的照明用油来自熬炼的鲸鱼脂肪，因此人们热衷于确定鲸脂的组成。1825年英国化学家M. Faraday (1791-1867)将鲸脂加热得到一种无色液体，**实验式为CH**，此实验式对碳原子必须有4个价键与其它原子相连的理论提出了质疑。此化合物的特殊稳定性和对化学反应的惰性引起了人们极大的兴趣。这个化合物被命名为苯，最终**分子式确定为C₆H₆**。



6. 芳烃

6.1 芳烃的分类、同分异构及命名



6. 芳烃

6.1 芳烃的分类、同分异构及命名

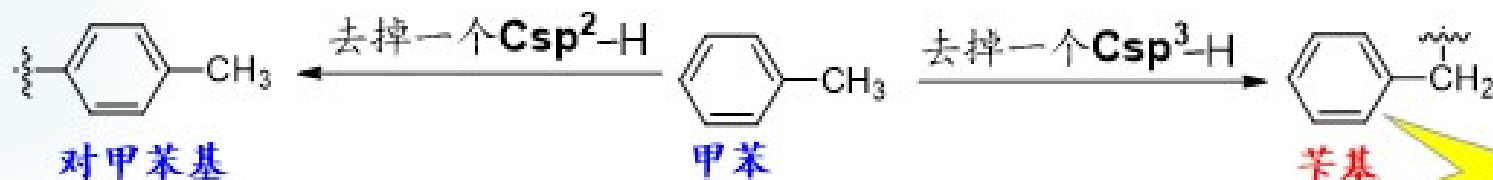
6.1.2 芳烃的同分异构及命名

苯基 (phenyl): 苯去掉一个氢原子剩下的基团, 简写为 **Ph-** 或 **Φ -**。



对甲苯基 (*p*-tolyl): 甲苯分子中苯环去掉一个对位氢原子剩下的基团。

苄基 (benzyl): 甲苯中去掉一个甲基上的氢剩下的基团, 简写为 **Bz-**。



p- π 共轭,
类似烯丙基

芳基 (aryl): 芳烃中去掉一个氢原子而形成的基团, 简写为 **Ar-**。

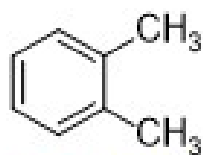
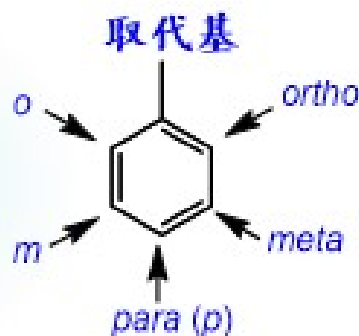
6. 芳烃

6.1 芳烃的分类、同分异构及命名

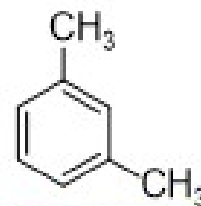
6.1.2.1 芳烃的同分异构

苯的二取代衍生物：三种同分异构体，常用**邻或o (ortho)**、**间或m (meta)**、**对或p (para)**来标明相对位置，也可以用**数字编号**表示。

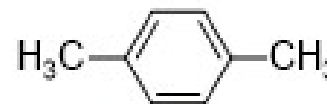
例如：



邻二甲苯
o-二甲苯
1,2-二甲苯
o-xylene



间二甲苯
m-二甲苯
1,3-二甲苯
m-xylene

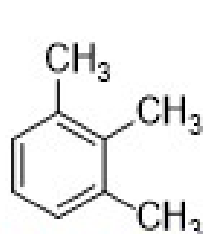


对二甲苯
p-二甲苯
1,4-二甲苯
p-xylene

6. 芳烃

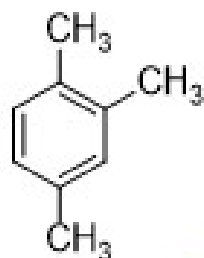
6.1 芳烃的分类、同分异构及命名

苯的三元取代衍生物：三种异构体，可用**数字**标记取代基位置，
也可用“**连**”、“**偏**”、“**均**”标明相对位置。



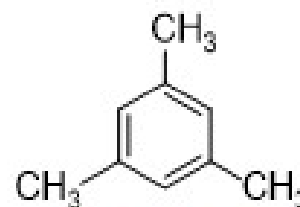
1,2,3-三甲苯
连三甲苯

1,2,3-trimethylbenzene



1,2,4-三甲苯
偏三甲苯

1,2,4-trimethylbenzene



1,3,5-三甲苯
均三甲苯

1,3,5-trimethylbenzene

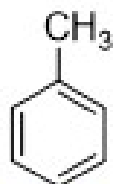
附注：编号表示的，如1,2,3-三甲苯，属于系统命名法（CCS命名法）；
邻、对、间、连、偏、均等表示的，如连三甲苯，一般属于俗名。

6. 芳烃

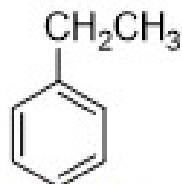
6.1 芳烃的分类、同分异构及命名

6.1.2.2 芳烃的命名

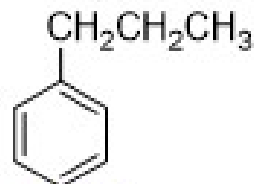
(1) 简单的一取代苯：“某烷基苯”，“基”字一般省略。往往还有俗名。



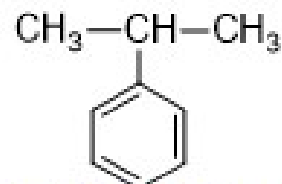
甲苯
toluene
(英文俗名)



乙苯
ethylbenzene



正丙苯
propylbenzene



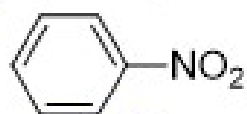
异丙苯 (俗名: 枯烯)
isopropylbenzene
cumene (英文俗名)

6. 芳烃

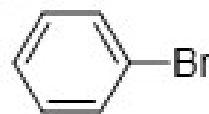
6.1 芳烃的分类、同分异构及命名

(2) 系统命名法

1) 某些取代基如烷基(-R)、卤素(-X)、硝基(-NO₂)、亚硝基(-NO)等通常只作为取代基，芳烃作为母体，称为某基(代)芳烃。

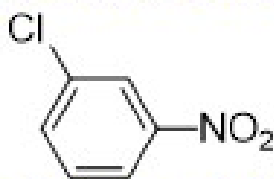


硝基苯

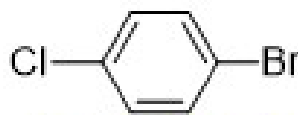


溴苯

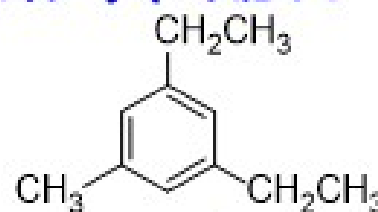
如有两个或多个不同取代基时，苯环上的编号应符合最低系列原则。若有两种相同编号，应按英文名称首字母顺序，让字母排在前面的基团位号尽可能小。



1-氯-3-硝基苯
1-chloro-3-nitrobenzene



1-溴-4-氯苯
1-bromo-4-chlorobenzene

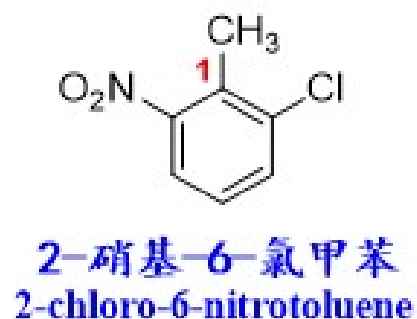
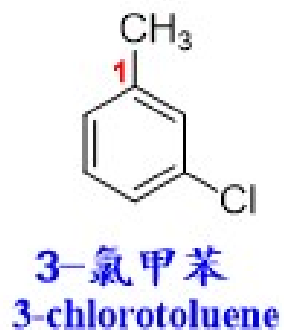
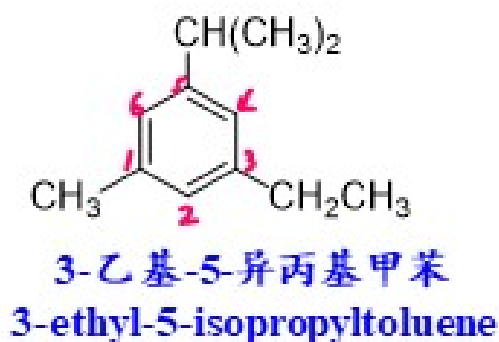


1,3-二乙基-5-甲苯
1,3-diethyl-5-methylbenzene

6. 芳烃

6.1 芳烃的分类、同分异构及命名

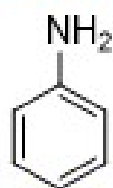
对保留俗名的芳烃，如甲苯、枯烯(异丙苯)等，也可作为母体来命名其衍生物，编号从甲苯或者异丙基开始。



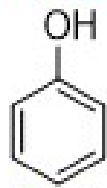
6. 芳烃

6.1 芳烃的分类、同分异构及命名

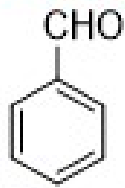
2) 当取代基为氨基($-\text{NH}_2$)、羟基($-\text{OH}$)、醛基($-\text{CHO}$)、羧基($-\text{COOH}$)、磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)等时, 则把它们作为母体, 而苯基作为取代基来命名, 分别称为: 苯胺、苯酚、苯甲醛、苯甲酸、苯磺酸。编号从这些取代基开始。



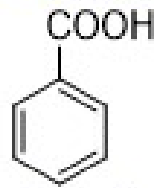
苯胺
aniline



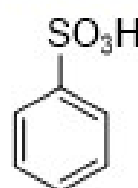
苯酚
phenol



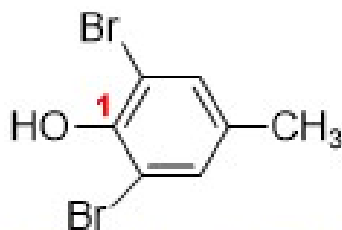
苯甲醛
benzaldehyde



苯甲酸
benzoic acid



苯磺酸
benzenesulfonic acid



2,5-二溴-4-甲基苯酚

6. 芳烃

6.1 芳烃的分类、同分异构及命名

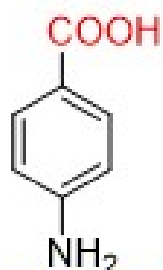
3) 当环上有多种取代基时，首先选择母体官能团，并将母体官能团的位次定为1位，其它取代基依次编号，并尽可能使取代基的位次为小，若有相同编号，让英文名称首字母较前的编号较小。

取代基结构	-CO ₂ H	-SO ₃ H	CO ₂ R	-COX	-CONH ₂
取代基（位次）	羧基（1）	磺酸基（2）	酯基（3）	酰基卤（4）	酰胺基（5）
母体名称	羧酸	磺酸	酯	酰卤	酰胺
取代基结构	-CHO（6）	-C=O（7）	-OH（8）	-NH ₂ （9）	-OR（10）
取代基名称	醛基	羰基	羟基	氨基	烃氧基
母体名称	醛	酮	醇	胺	醚

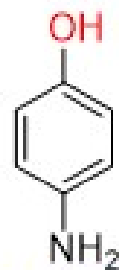
越偏左上角的取代基，位次越高，作为母体。表中羧基的位次是最高的。

6. 芳烃

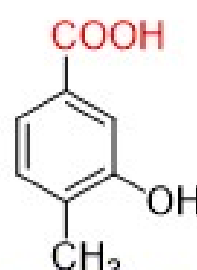
6.1 芳烃的分类、同分异构及命名



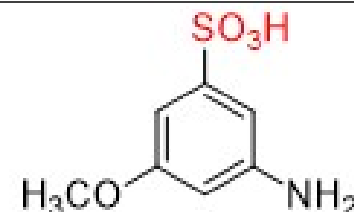
4-氨基苯甲酸
4-aminobenzoic acid



4-氨基苯酚
4-aminophenol

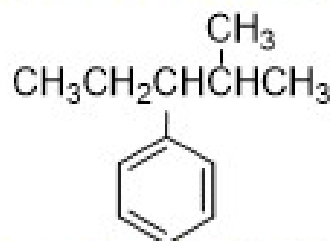


3-羟基-4-甲基苯甲酸
3-hydroxy-4-methylbenzoic acid

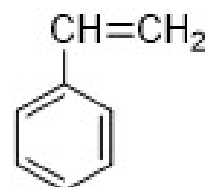


3-氨基-5-甲氧基苯磺酸
3-amino-5-methoxy
benzenesulfonic acid

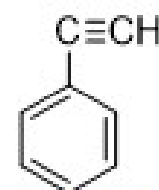
4) 若取代基复杂、或支链上有不饱和键时，可以把苯环作为取代基来命名。



2-甲基-3-苯基戊烷
2-methyl-3-phenylpentane



苯乙烯
styrene



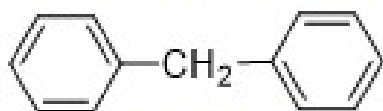
苯乙炔
phenylacetylene

6. 芳烃

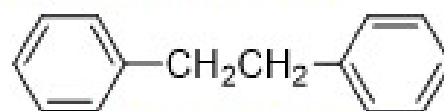
6.1 芳烃的分类、同分异构及命名

(3) 多环芳烃的命名

1) 多苯代脂烃的命名：苯基为取代基，链烃为母体。

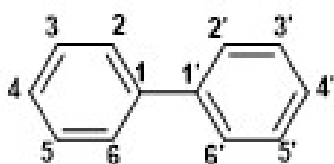


二苯甲烷
diphenylmethane

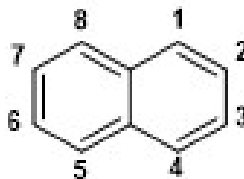


1,2-二苯乙烷
1,2-diphenylethane

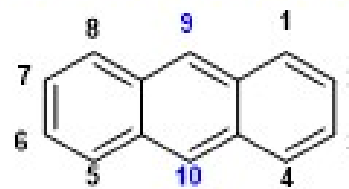
2) 联苯型、萘等稠环芳烃：参照单环芳烃的命名，但是编号方式各有特色（自学）。



联苯



萘



蒽

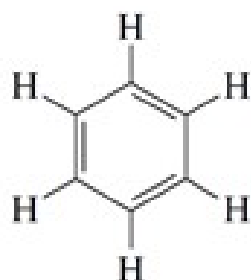
6. 芳烃

6.2 苯的结构

6.2.1 苯的凯库勒结构

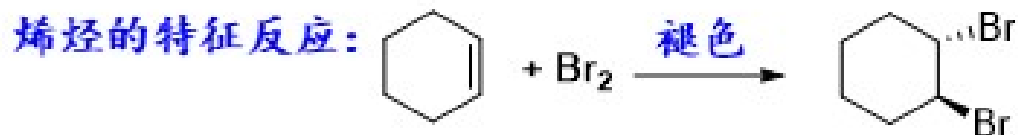
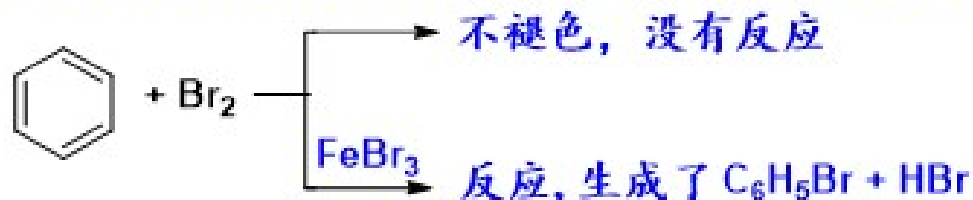


F.A.Kekulé
1829-1886



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：

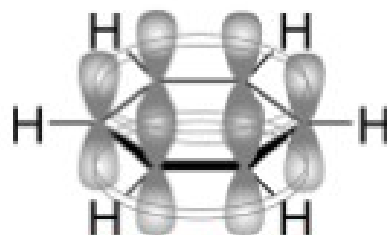
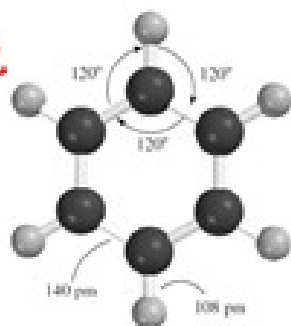


6. 芳烃

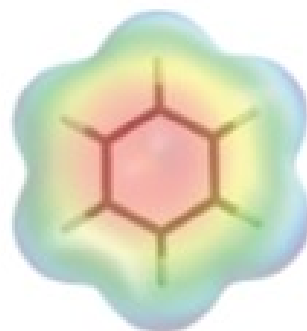
6.2 苯的结构

6.2.2 苯分子结构的价键观点

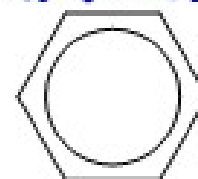
C: sp^2 杂化



离域大 π 键



苯分子结构:



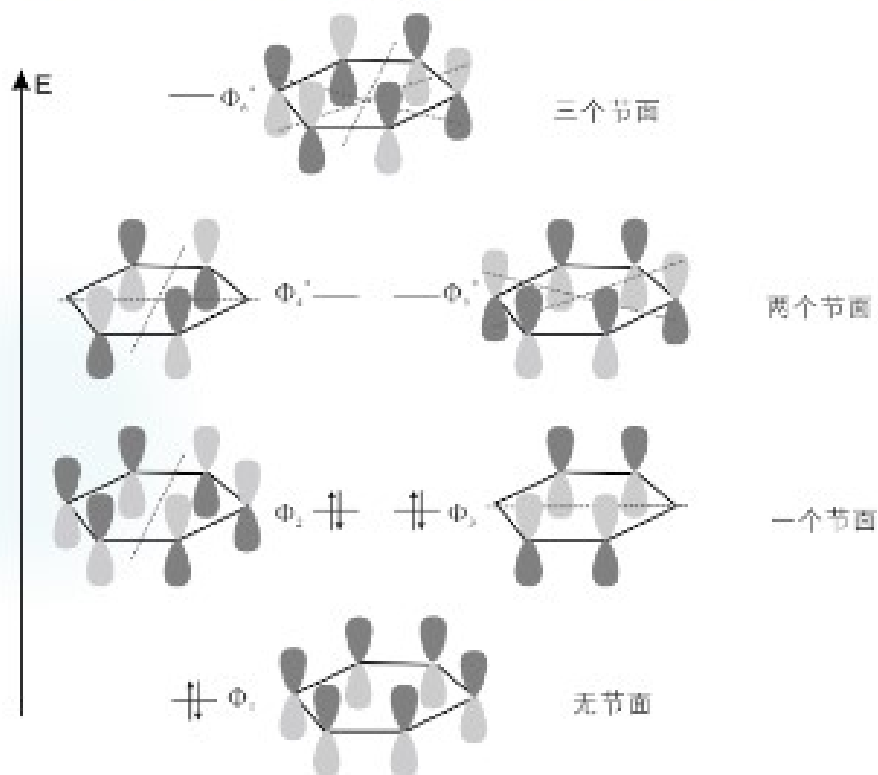
没有单双键,
完全均等化

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



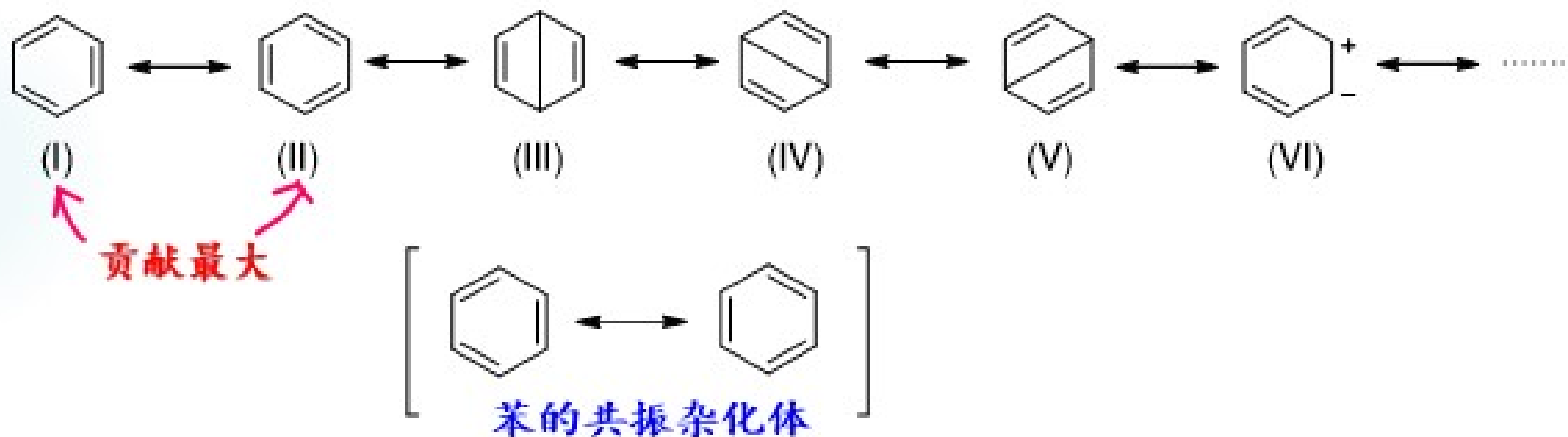
苯分子的六个 π 电子都在成键轨道上。相比与它们分别处在孤立的定域 π 轨道的能量之和（即三个共轭的 π 键），这六个离域的 π 电子总能量要低得多。因此苯的结构很稳定。由于这些 π 电子能够高度离域，形成**离域大 π 键**，不再局限于单个 π 键，使 π 电子云完全平均化。因此，**苯分子中所有碳碳键都完全相同，键长也完全相等，没有单双键之分。**

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。

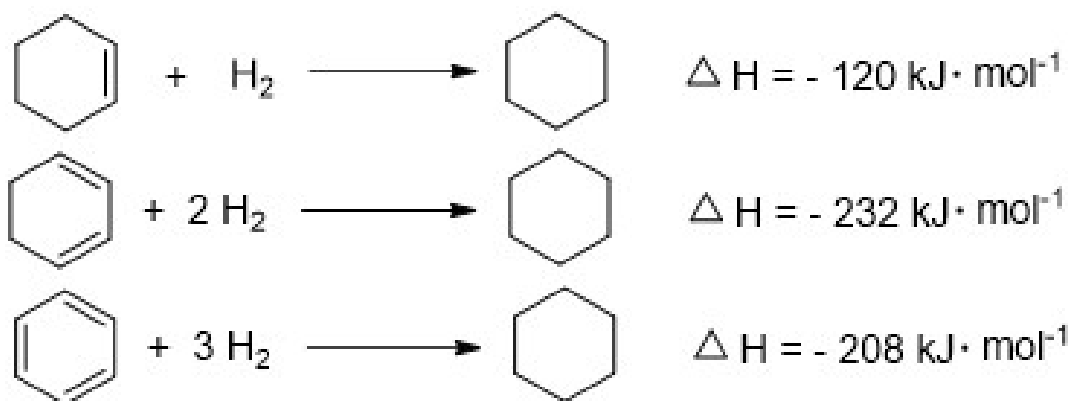


6. 芳烃

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

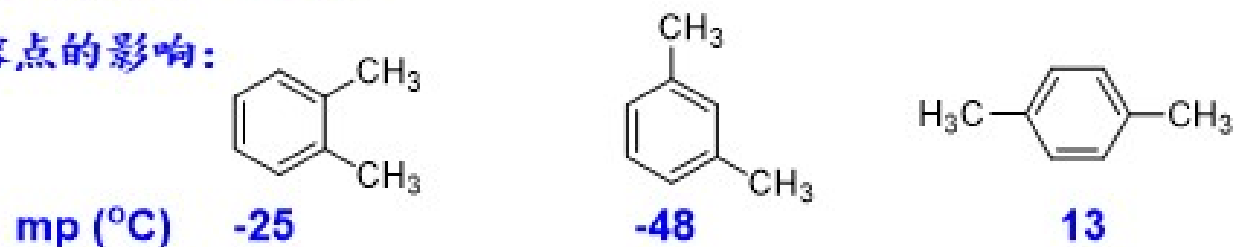
6.3 芳烃的性质

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

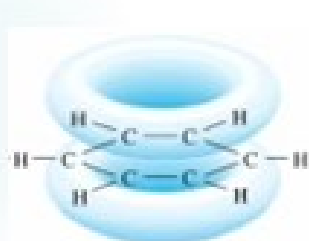
6.3.2 芳香亲电取代反应(electrophilic aromatic substitution)

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。

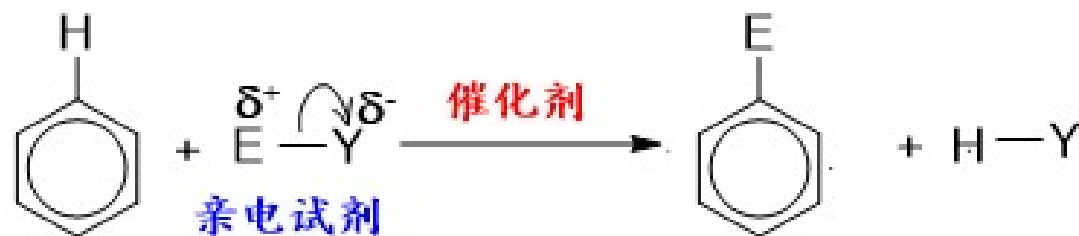
取代类型：芳环的**硝化(nitration)**、**卤化(halogenation)**、**磺化(sulfonation)**、**烷基化(alkylation)**和**酰基化(acylation)**等反应。^δ

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；

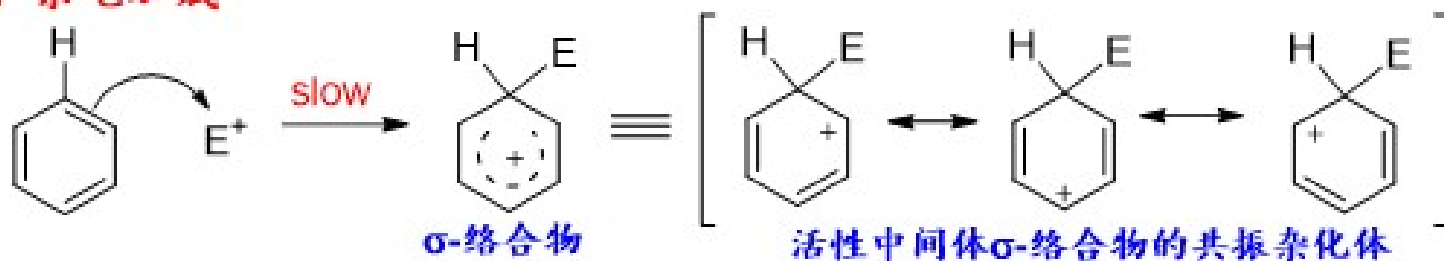
催化剂——一般是Lewis酸（用LA表示）或质子酸，是必需的。

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

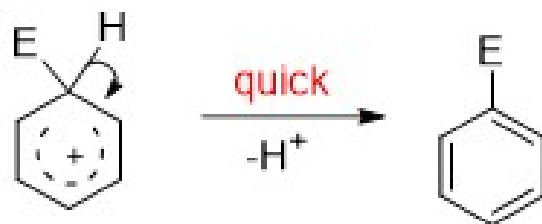
反应机理:

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



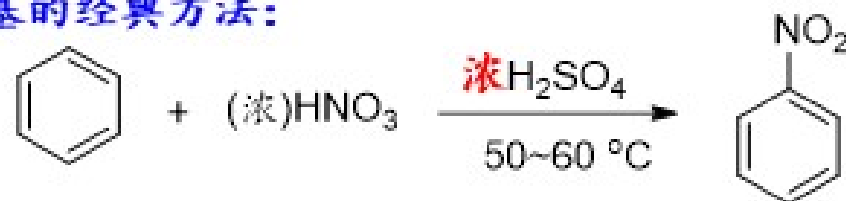
重返相对稳定的苯环结构，脱去质子的速率比第一步快得多，同时也是一个放热的过程。

6. 芳烃

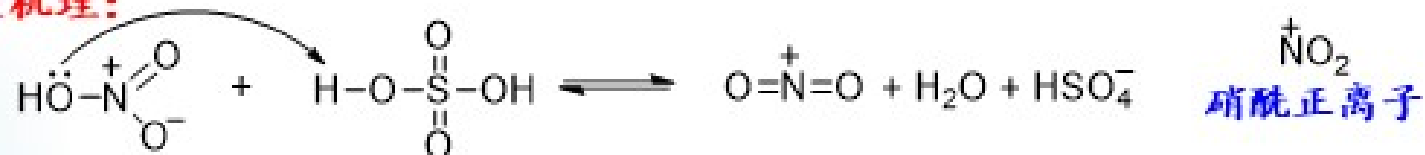
6.3 芳烃的性质

6.3.2.1 硝化反应

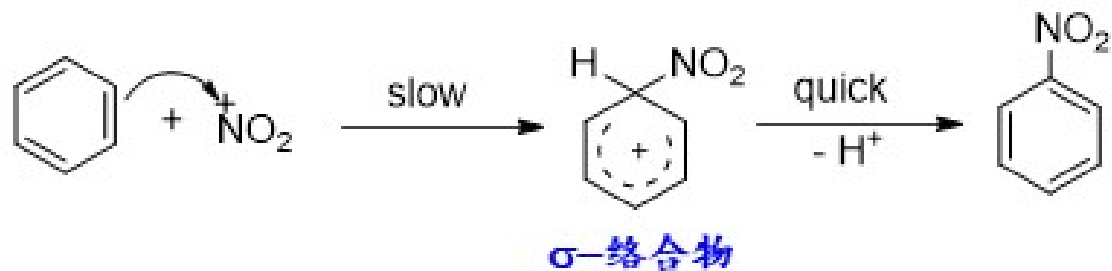
芳环上引入硝基的经典方法：



反应机理：



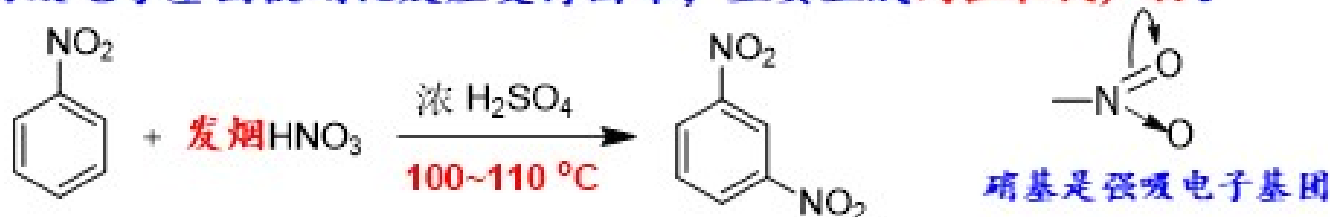
仅浓硝酸不足以发生硝化，需加入浓硫酸脱水、生成强亲电的硝酰正离子。



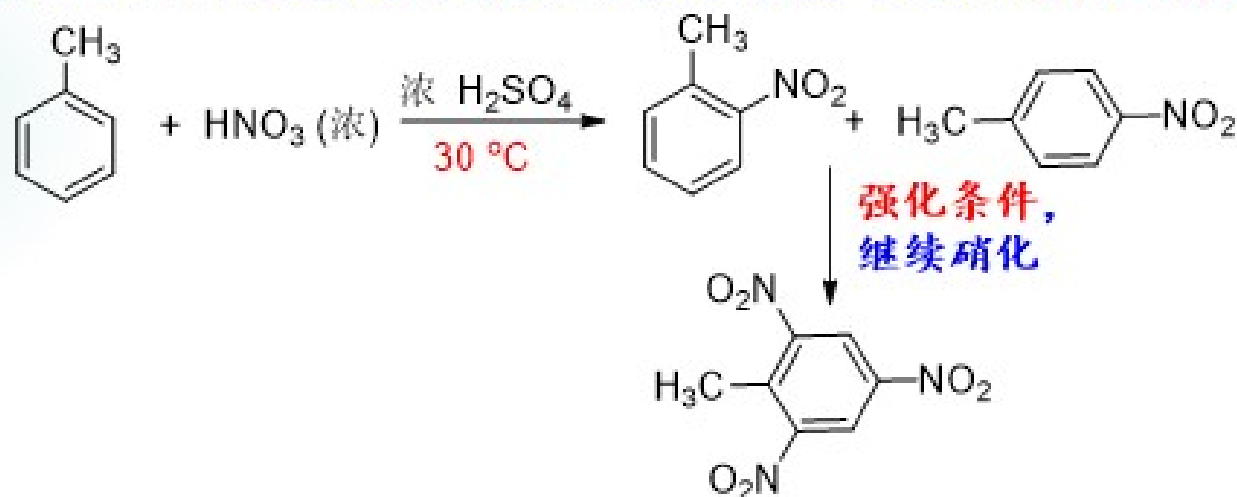
6. 芳烃

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

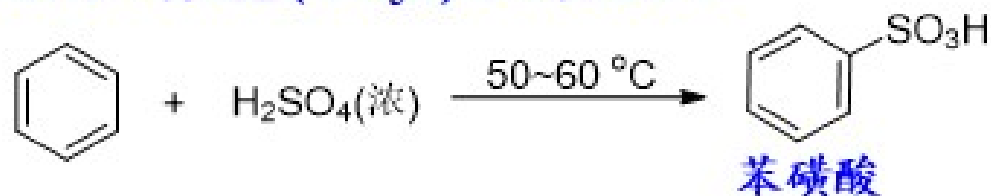
- ☐ A 苯
- ☐ B 硝基苯
- ☐ C 甲苯
- ☒ D 1, 3-二甲苯

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

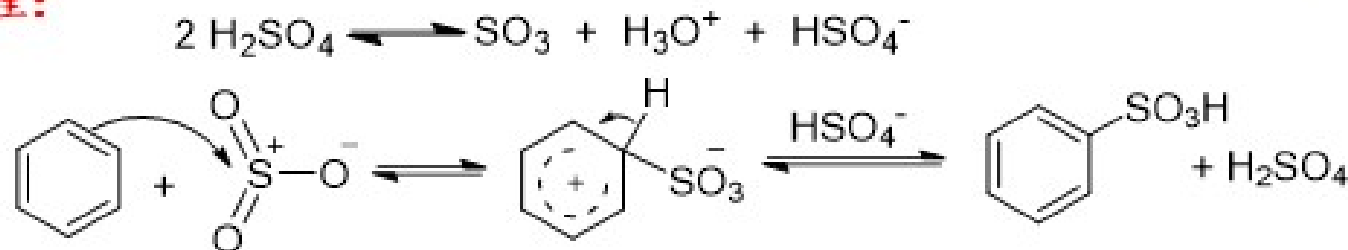
6.3.2.2 磺化反应

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:

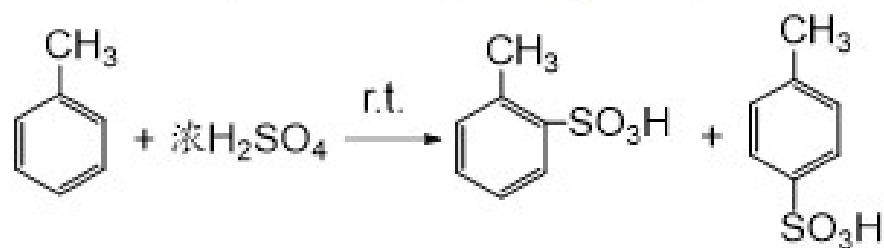


苯用发烟硫酸磺化，在室温下即可进行。如反应采用浓硫酸，两分子浓硫酸脱水，也能产生三氧化硫，但反应速度不如发烟硫酸快。

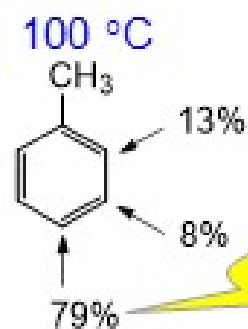
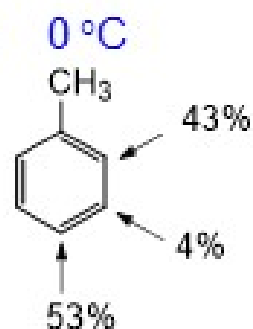
6. 芳烃

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。

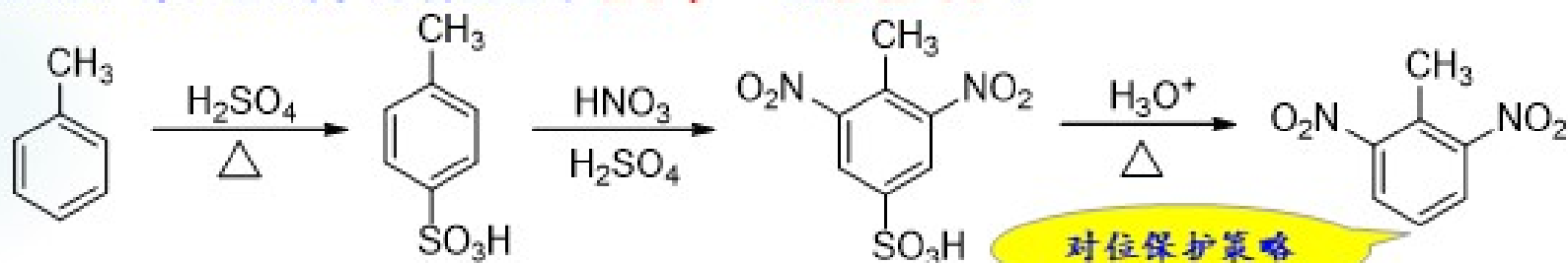
6. 芳烃

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

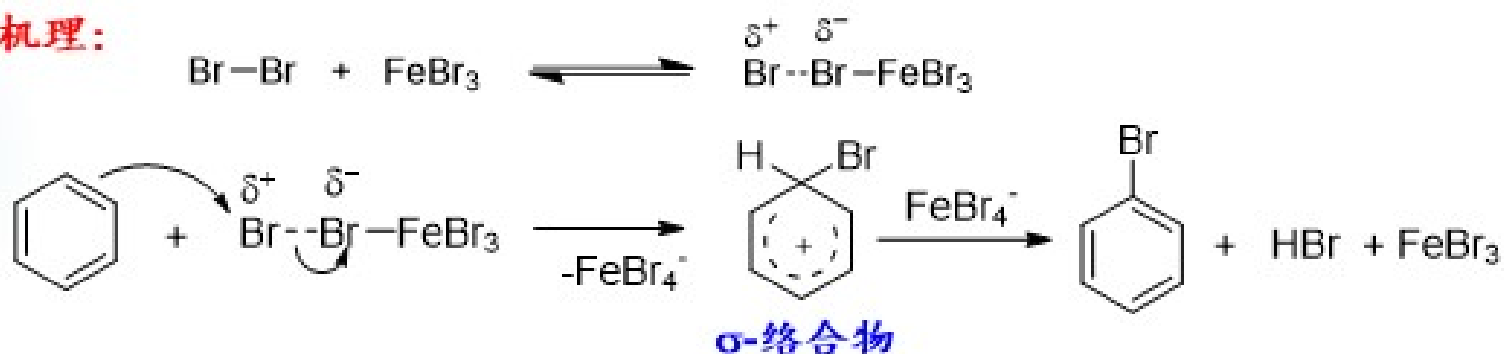
6.3 芳烃的性质

6.3.2.3 卤化反应

芳环上引入卤原子(X = Cl, Br)的经典方法:



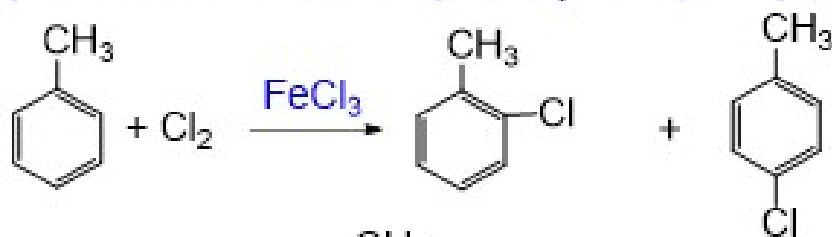
反应机理:



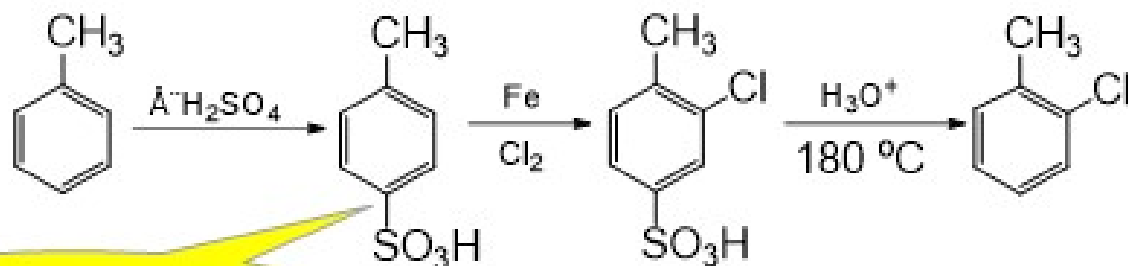
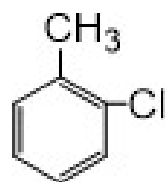
6. 芳烃

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：



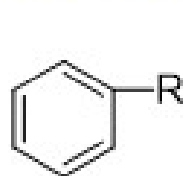
磺化对位保护策略

6. 芳烃

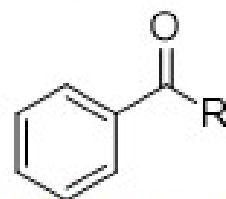
6.3 芳烃的性质

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)。



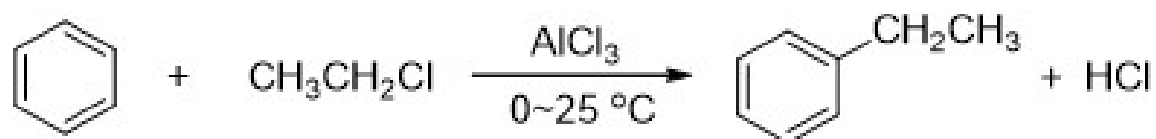
烷基化反应产物



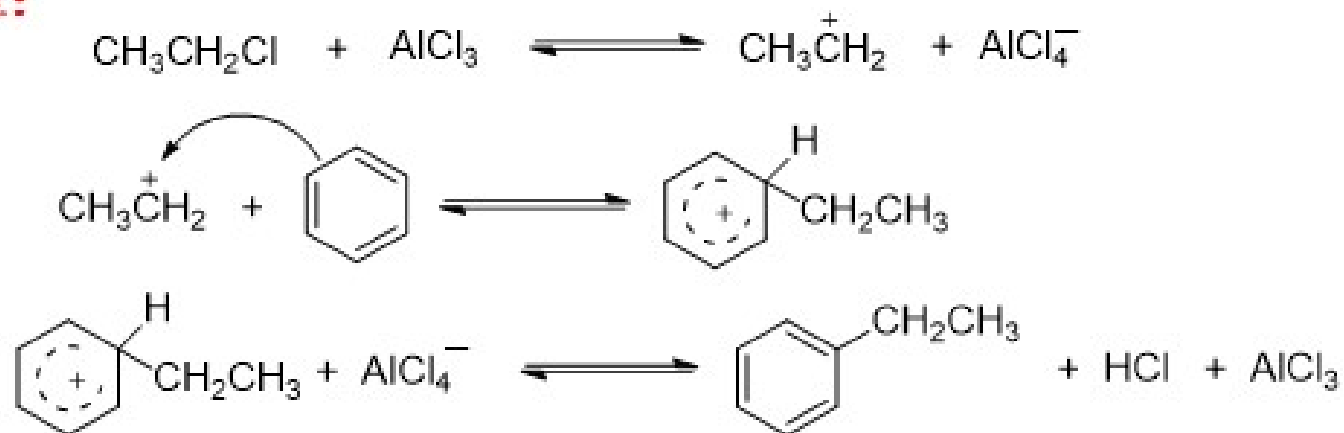
酰基化反应产物

6. 芳烃

6.3 芳烃的性质



反应机理:

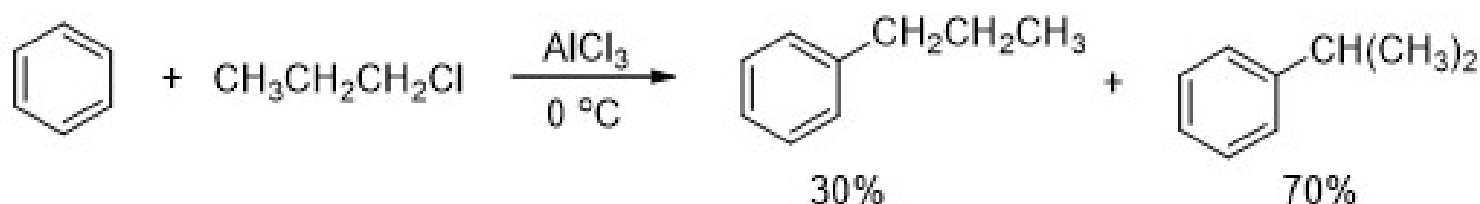


注意: AlCl_3 遇水、酸等活泼氢即分解, 所以反应需在干燥环境中进行, 而且反应物中不能有活泼氢存在。

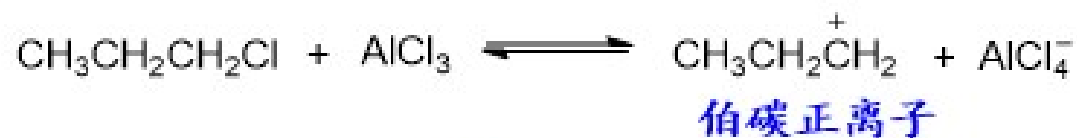
6. 芳烃

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。



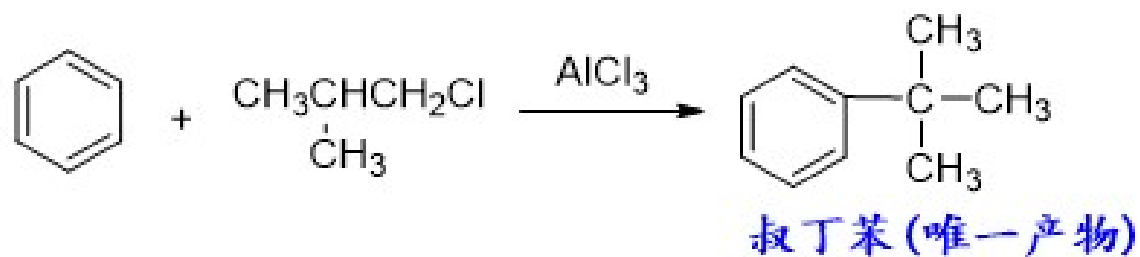
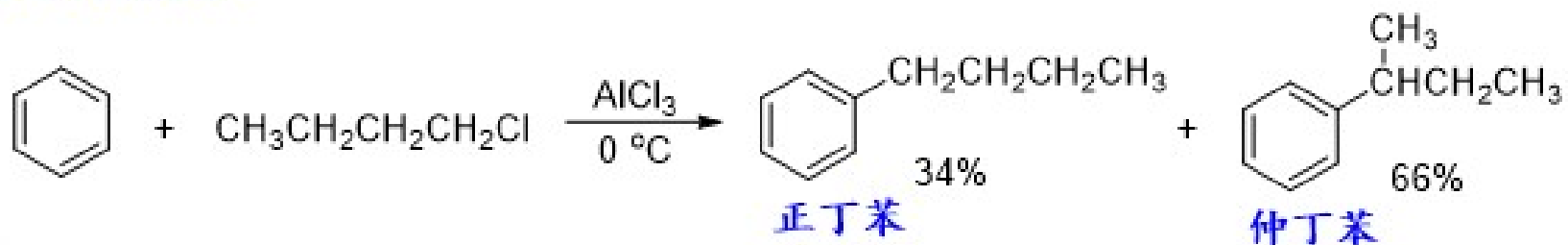
反应机理：



6. 芳烃

6.3 芳烃的性质

重排的例子：

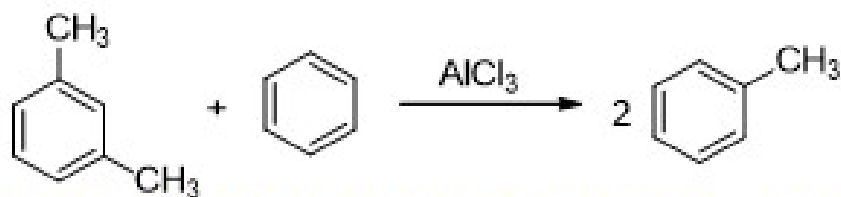


考虑到反应的竞争性，一般只考虑一次重排。

6. 芳烃

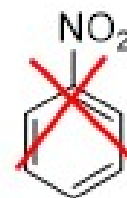
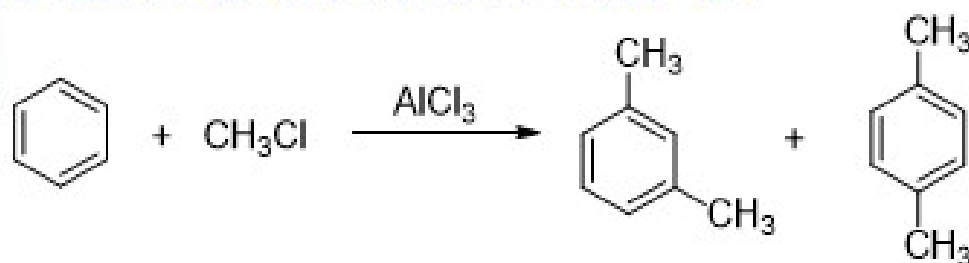
6.3 芳烃的性质

- 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。