

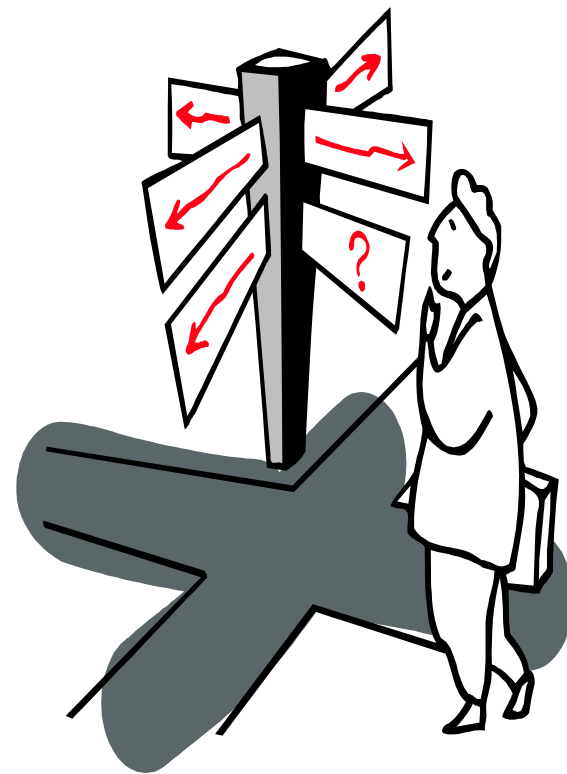


第五章 芳香烃

芳香族碳氢化合物简称芳香烃或芳烃。一般在分子中都有一个苯环的结构。它具有与烷、烯、炔不同的典型性质。

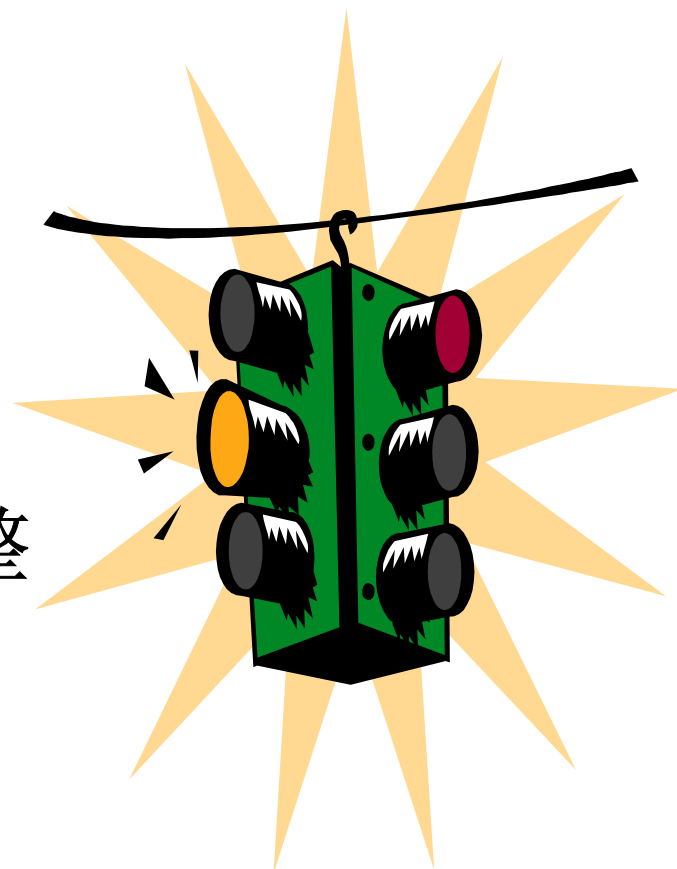
目录1

- 芳烃名称的由来及分类
- **5.1** 苯的结构
 - **5.1.1** 苯的凯库勒结构式
 - **5.1.2** 苯结构的现代理论



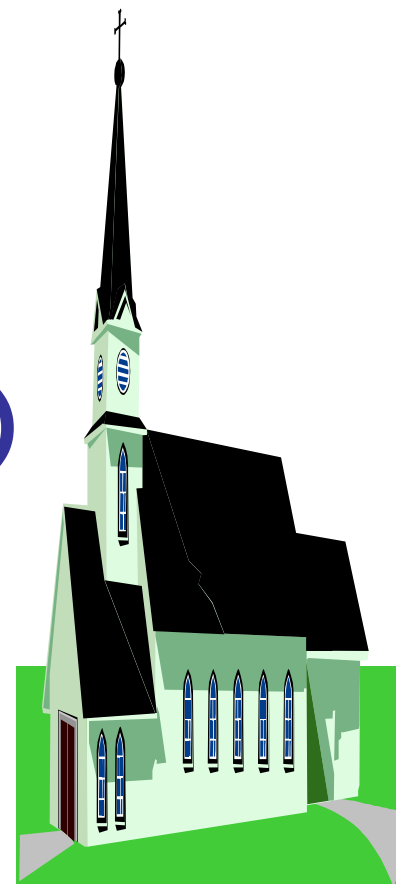
目录2

- **5.2** 单环芳烃的构造异构和命名
 - **5.2.1** 构造异构
 - **5.2.2** 芳烃及其衍生物的命名
- **5.3** 单环芳烃的来源和制法
 - **5.3.1** 煤干馏
 - **5.3.2** 石油的芳构化——铂重整
- **5.4** 单环芳烃的物理性质

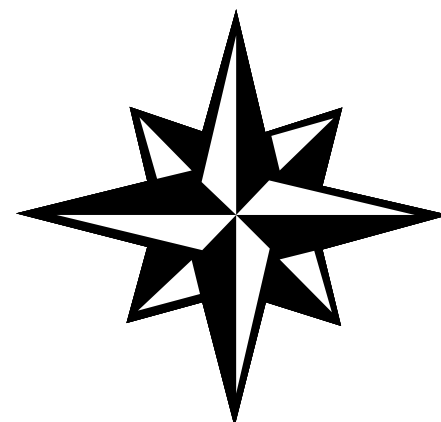


目录3

- **5.5** 单环芳烃的化学性质
 - **5.5.1** 取代反应 (*)
 - **5.5.2** 加成反应
 - **5.5.3** 氧化反应
- **5.6** 苯环上亲电取代反应的定位规律 (*)
 - **5.6.1** 定位规律
 - **5.6.2** 定位规律的解释
 - **5.6.3** 苯环上二元取代的定位规律
 - **5.6.4** 定位规律在有机合成中的应用



- **5.7** 稠环芳烃
 - **5.7.1** 萘的结构、命名和性质
 - **5.7.2** 蒽和菲
 - **5.7.3** 其它的稠环芳烃
- **5.8** 非苯芳烃及修克尔规则
- **5.9** **C60**
- 小结





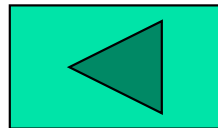
芳烃名称的由来及分类

- 芳香烃是指含有苯环的烃类有机物。“芳香”一词是历史习惯造成的，当时人们得到的含苯环的化合物大多是从天然植物中提取的具有香味的物质，
- 如从茴香中提取的茴香醚、从肉桂中提取的肉桂酸等有一种浓郁的香味，这一类有机物就以“芳香”一词来命名。
- 现代“芳香”则不再是指其味道，相反的苯、甲苯、萘等大多数的芳烃的气味十分难闻。
- “芳香”是指芳烃具有的不同于脂肪烃的独特性质——芳香性。



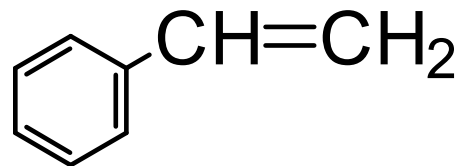
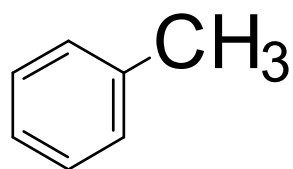
芳香性

- 我们介绍半天的芳香性，那么到底什么是芳香性呢？
- 从苯的分子式(C_6H_6)来看，它应与乙炔(C_2H_2)一样是高度不饱和的烃类化合物，应该有与乙炔类似的容易进行加成和氧化反应，较难发生取代反应，但实际正与此相反。
- 苯的性质非常稳定，不易加成和氧化反应，相对容易发生取代反应。
- 芳烃具有的这种难加成、难氧化、易取代的不同于脂肪烃的化学性质称为芳香性。
- 芳烃按分子内环的多少、结合方式可分为以下几类：



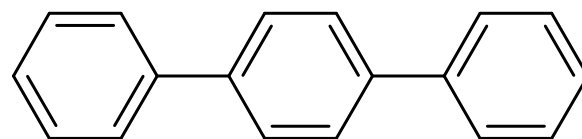
芳香烃

1. 单环芳烃

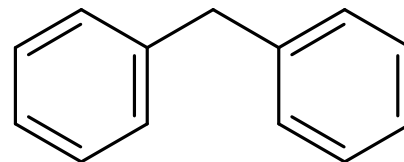


2. 多环芳烃

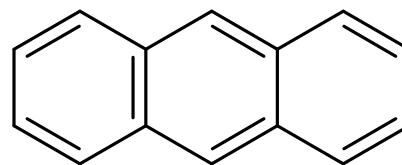
① 联苯



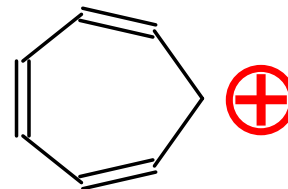
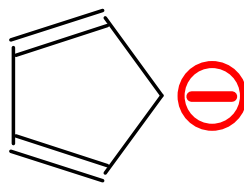
② 多苯代脂烃



③ 稠环芳烃

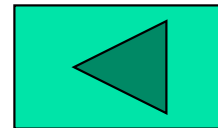


3. 非苯芳烃



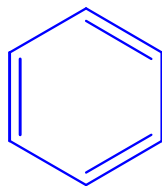
分子中不含苯环，但却具有难加成、难氧化、易取代的芳香性。

5.1 苯的结构

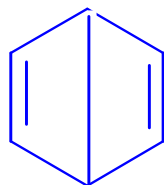


- 苯最初是由法拉第于**1825**年发现的，他发现在使用过的煤气桶底部总是残留着一些液体，并对这些液体进行了研究，从中提取出一种碳氢比较高的液体，测定了其**C:H=1:1**，法拉第把它叫**碳化氢**。
- 到**1833**年，人们才测出其分子式为**C₆H₆**，但其分子结构不太清楚，当时人们已经知道高度不饱和化合物多为炔烃。但却可确定该化合物结构肯定不是**CH₃-C≡C-C≡C-CH₃**及**CH≡C-C≡C-CH₂-CH₃**等与此类似的结构。因为苯不易发生与它们性质相似的加成和氧化反应，而与它们的性质区别很大。

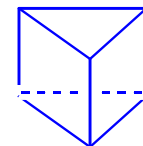
历史上苯的表达方式



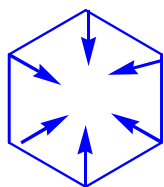
Kekulé式



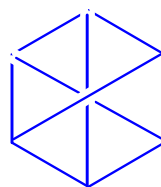
双环结构式
杜瓦苯



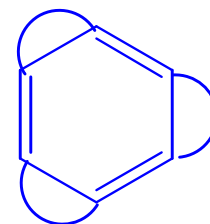
棱形结构式
棱晶烷



向心结构式



对位键
结构式

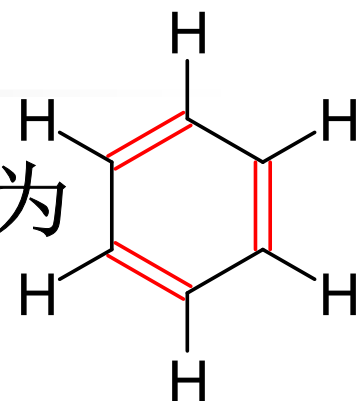
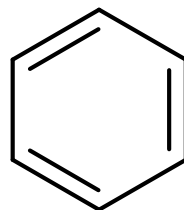


余价
结构式

5.1.1 苯的凯库勒结构式

- 1865年，德国的化学家**Kakule**提出苯结构为

但为保证碳的**4**价，而在环中加了三个双键，简记作

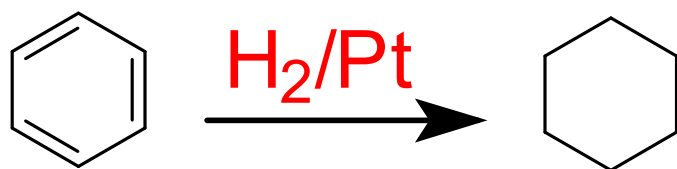


- 据凯库勒自己讲，他研究苯的结构很久，一直都没有进展，一天，工作了很长时间的他躺在壁炉前的椅子中休息，恍惚中看到跳动的火苗变成一个手拉手跳舞的人圈，使他顿悟出苯的结构。

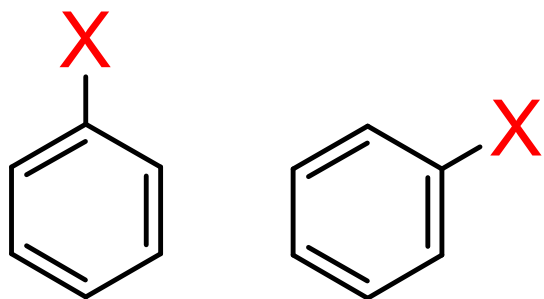


凯库勒结构的优越性

- 对于苯的结构也有其他的解释，但凯库勒结构有其优越性，可以解释许多反应。如该结构式可以解释：
- ① 苯为什么经催化加氢后得到环己烷？

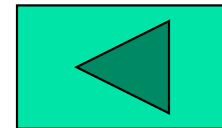


- ② 苯的一元取代产物为什么只有一种？

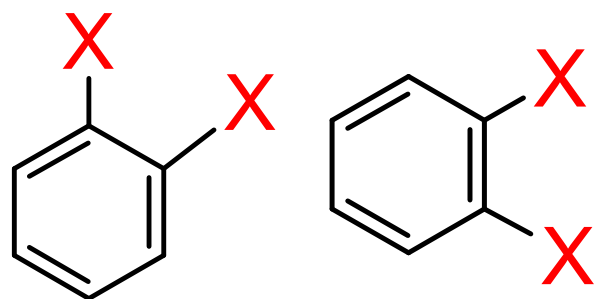


原因是苯的一元取代的这两种可能的产物结构其实是完全相同的结构。

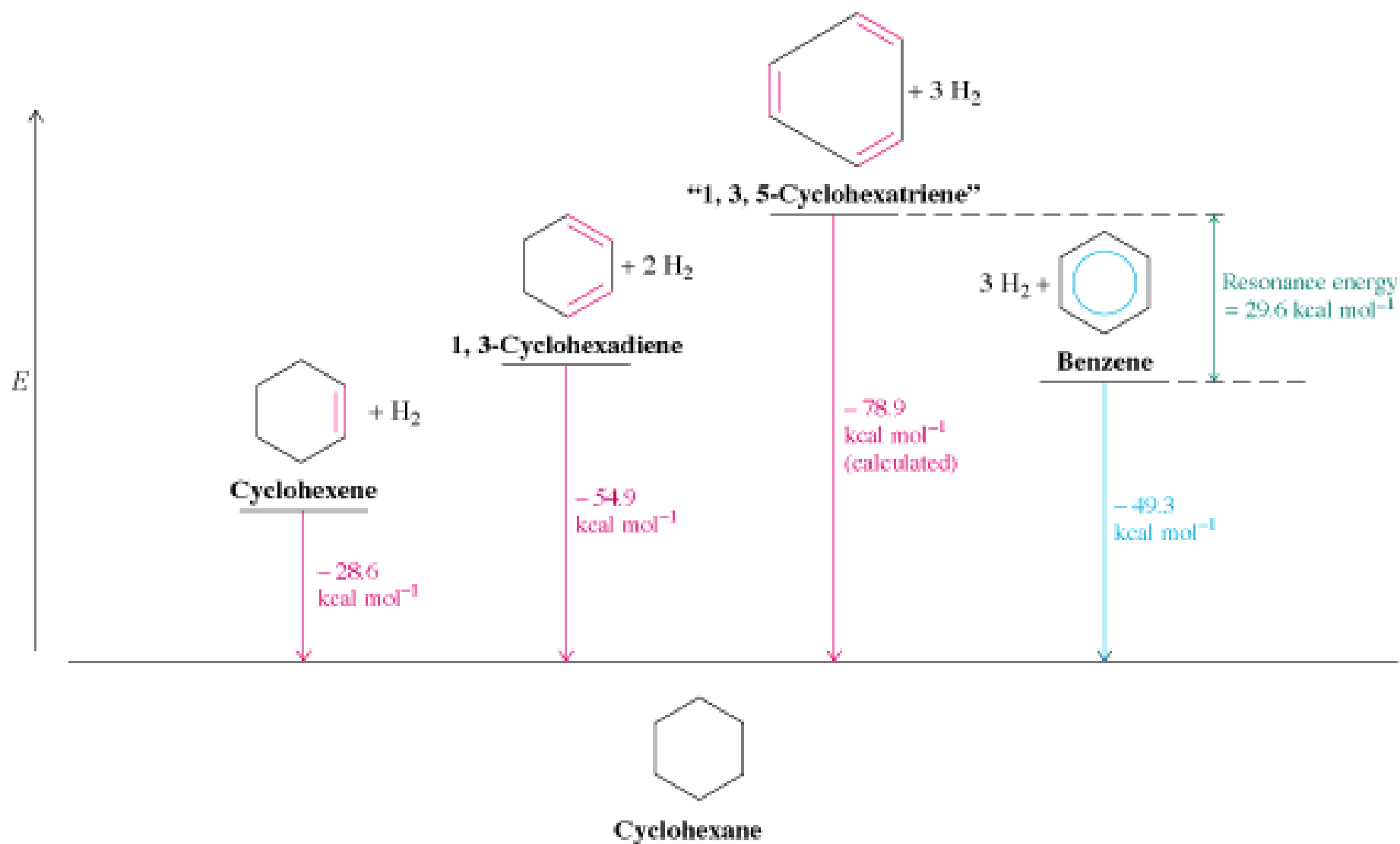
凯库勒结构的不足



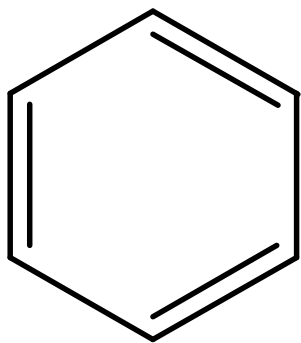
- ① 凯库勒结构式实际上是环己三烯。
- 则其中的“**C-C**”单键和“**C=C**”双键键长应不同，实测结果在苯中所有的“**C-C**”键长均为**0.140nm**、“**C-H**”键长也均为**0.110nm**，并很难进行加成或氧化反应，这与环己三烯的性质的差别较大。
- ② 按照凯库勒结构，苯的邻二卤代物应有以下两种结构，它们应有区别。



但实际上苯的邻二卤代物只有一种，也就是说此两种结构应相同。

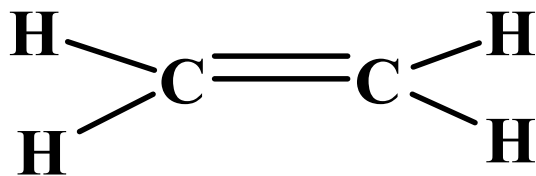


物理方法的测定结果:



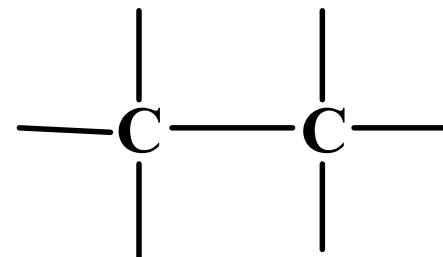
键长 C-H, 108.4
C-C, 139.7

键角 $\angle \text{HCC}$, 120°
 $\angle \text{CCC}$, 120°



C-H, 110
C-C, 134

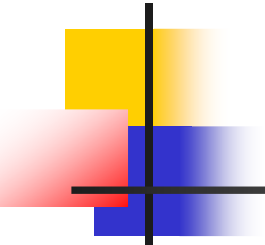
$\angle \text{HCH}$, 117.2°
 $\angle \text{HCC}$, 121.4°



C-H, 110
C-C, 154

$\angle \text{HCH}$, $109^\circ 28'$
 $\angle \text{CCH}$, $111-113^\circ$

问题之三



从以上的化学反应，物理测定，苯环的凯库勒式的解释不能说明苯环的真实结构，具有局限性（在此期间还有许多其它的结构假说）

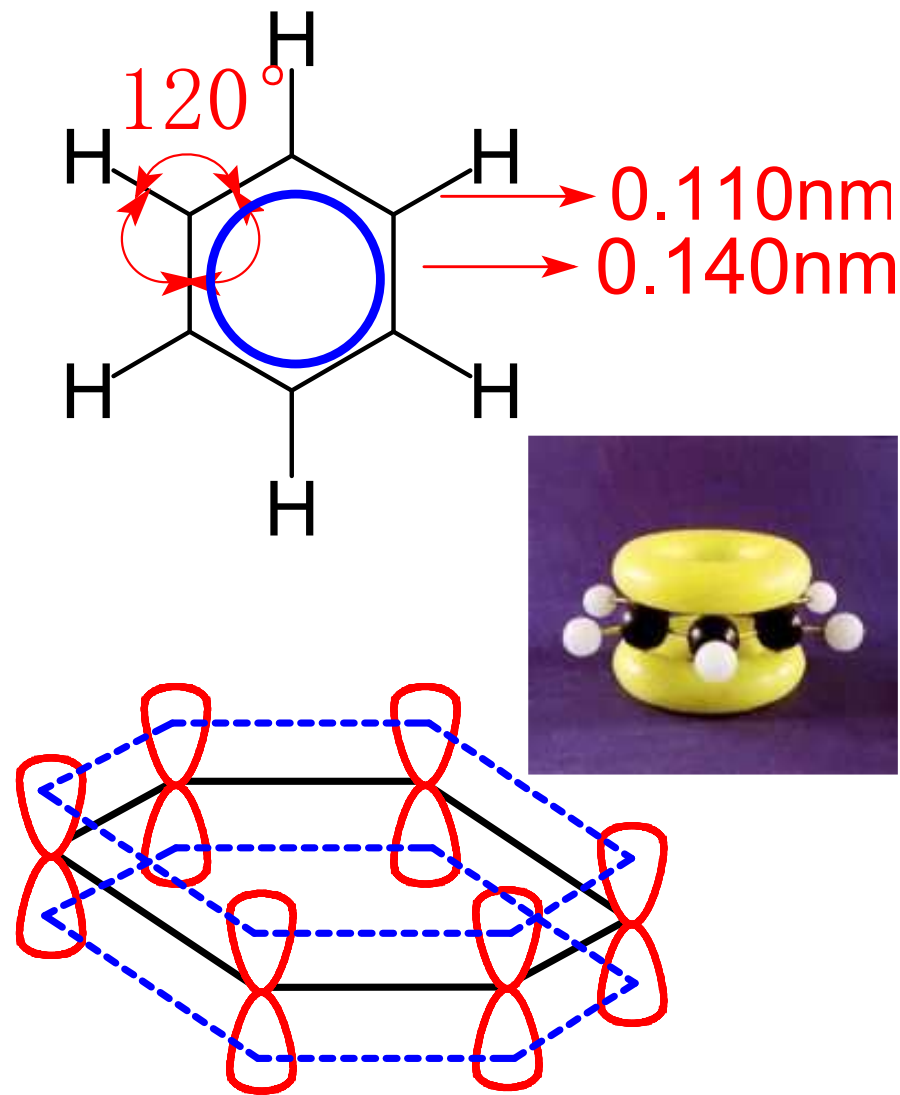
5.1.2 苯结构的现代理论

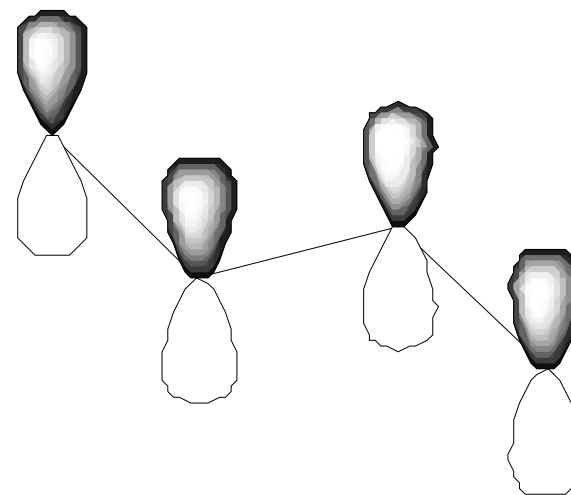
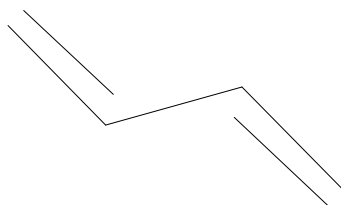
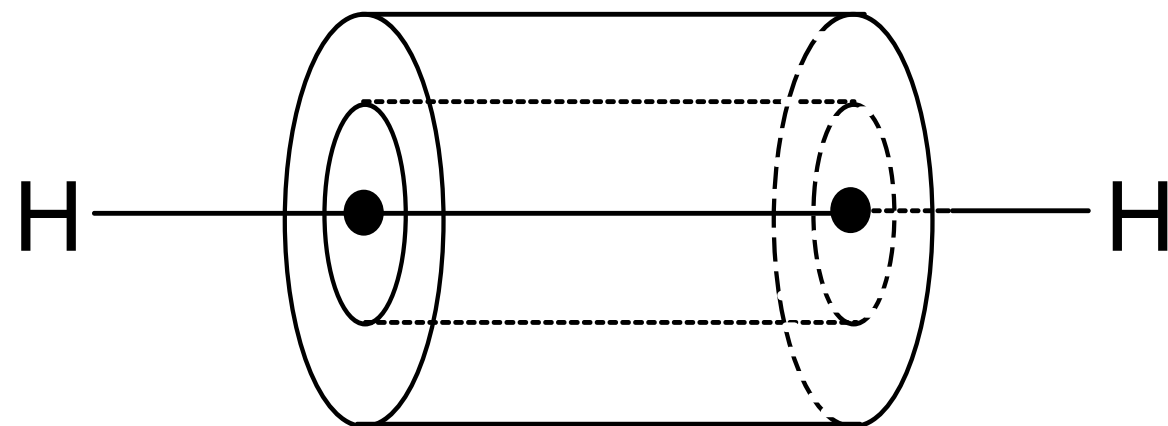
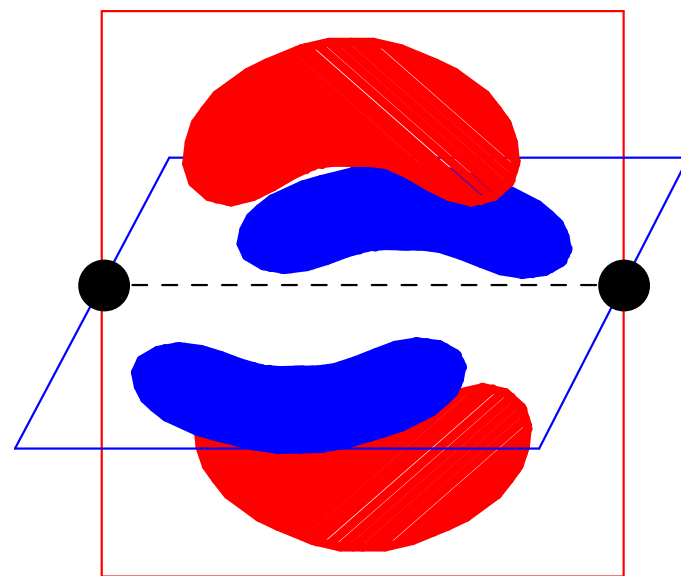
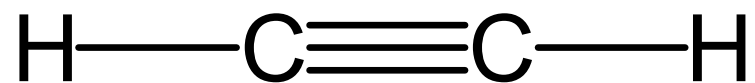
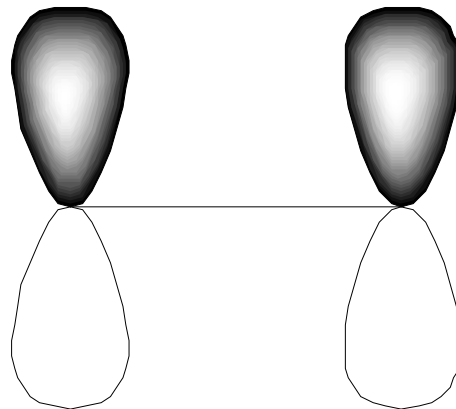
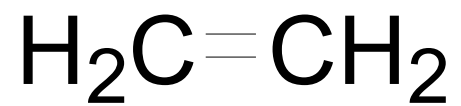
■ 价键理论

- 该理论认为苯中的6个碳原子和6个氢原子都在一个平面内，碳原子 sp^2 采用杂化方式，碳碳间形成闭合环，6个碳构成平面正六边形。
- 碳—碳键键长为0.140nm，比C-C单键键长0.154nm短，比C-C双键键长0.134nm长，各键角都是 120° 。
- 每个碳原子以 sp^2 杂化轨道与相邻碳原子的 sp^2 杂化轨道相互交盖，构成6个等同的碳碳 σ 键，同时每个碳原子以 sp^2 杂化轨道与氢的1s轨道重叠成6个等同的碳—氢 σ 键。

5.1.2 价键理论

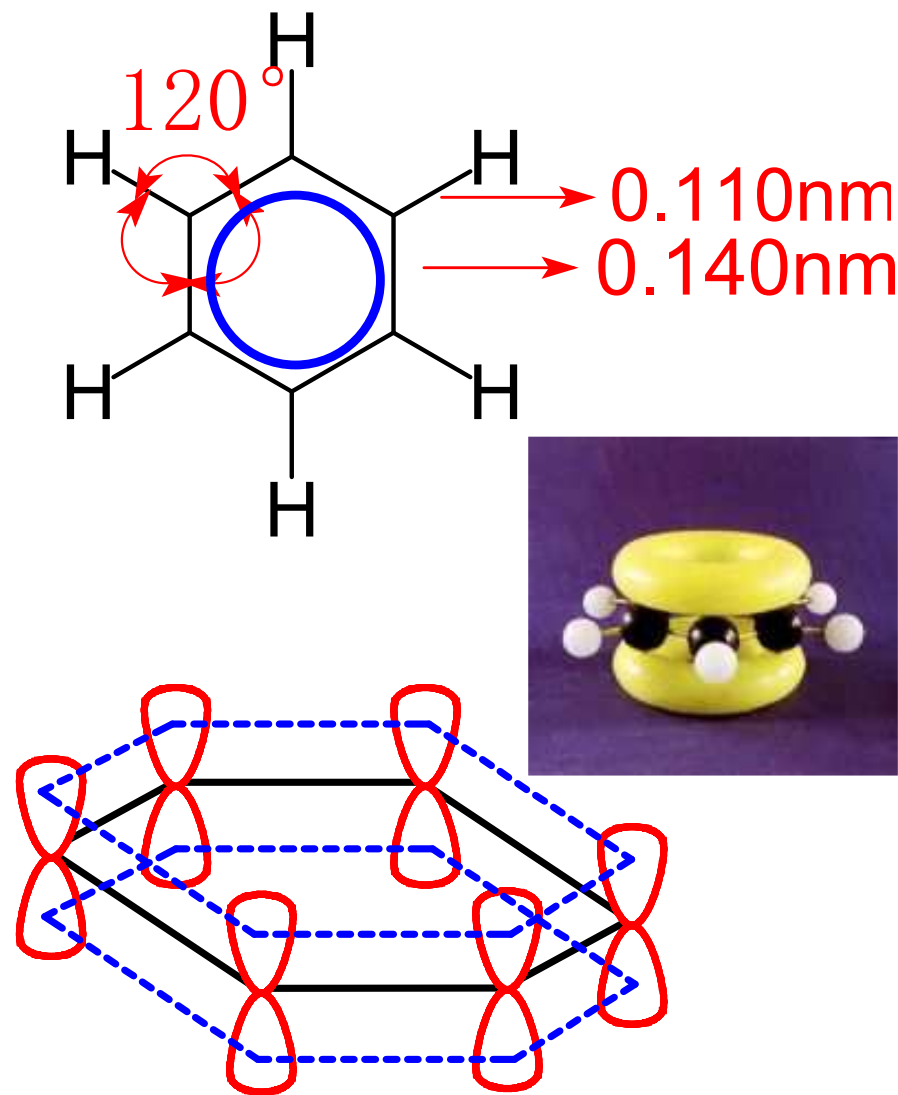
- 此时每个碳原子上剩有一个未参与杂化的**p**轨道，其**对称轴垂直碳环所在平面**，并彼此平行，于**两侧相互交盖重叠**，形成一个**闭合的 π 键**，这样处于该 **π 键中的 π 电子**能够高度离域，使 **π 电子云完全平均化**。分子整体能量降低，分子稳定。







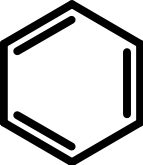
5.1.2 价键理论

- 此时每个碳原子上剩有一个未参与杂化的**p**轨道，其**对称轴垂直碳环所在平面**，并彼此平行，于**两侧相互交盖重叠**，形成一个**闭合的 π 键**，这样处于该 **π 键中的 π 电子**能够高度离域，使 **π 电子云完全平均化**。分子整体能量降低，分子稳定。



价键理论

- 由于苯形成了一个环状 π 键，使**6**个碳—碳键、**6**个碳—氢键都相同，其碳—碳键较烷烃中短，比烯烃中碳—碳双键长，导致其性质与烷烃、烯烃都有较大区别，苯的这种**难加成、难氧化、易取代的性质**，就被称为**芳香性**。

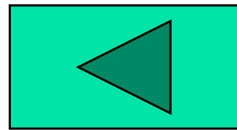
现在一般用  表示苯，以示苯中**6**个碳—碳键并无区别，但是在研究取代反应历程时， 不如经典式  方便，故两种表示方法都在使用。



5.2 单环芳烃的异构和命名

- **1.单环芳烃的异构**
- 芳烃含有苯环，而苯环的结构是不会改变的，所以单环芳烃的异构是指它上面所连烃基的种类、数目及烃基结构的不同。
- **2.芳烃的命名**
- 在此除学习苯的同系物的命名外，还要介绍芳烃衍生物的命名。即在苯环上连有—OH、—CHO、—COOH、—NH₂、—NO₂、—SO₃H等基团时的命名。

5.2.1 构造异构



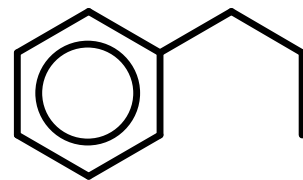
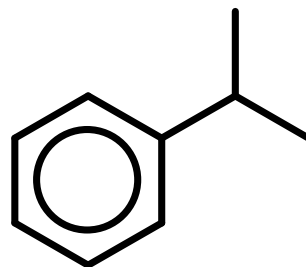
■ 5.2.1.1 苯的同系物

- 苯上氢原子被烷基取代，得到苯的同系物。苯的同系物通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ 。如：甲苯、二甲苯。

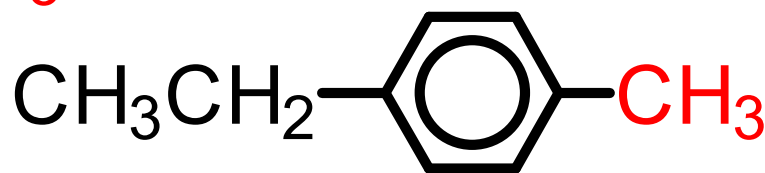
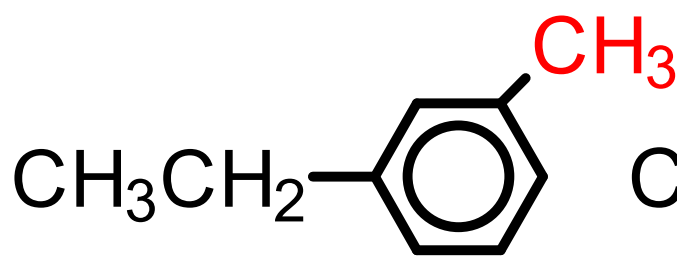
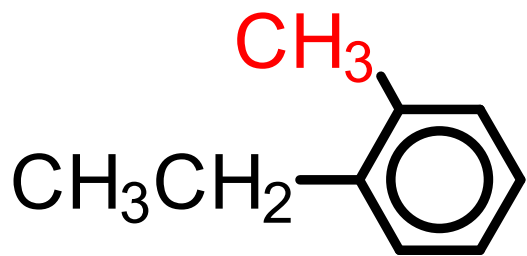
■ 5.2.1.2 构造异构 如 C_9H_{12}

① 碳链的构造异构

如：

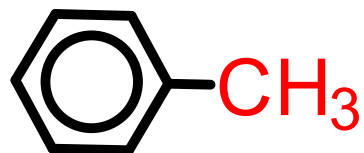


② 烷基相对位置不同引起的位置异构

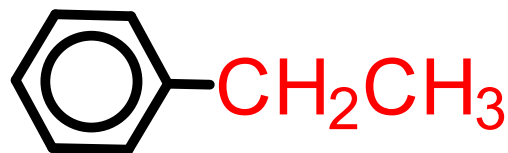


5.2.2 芳烃及其衍生物的命名

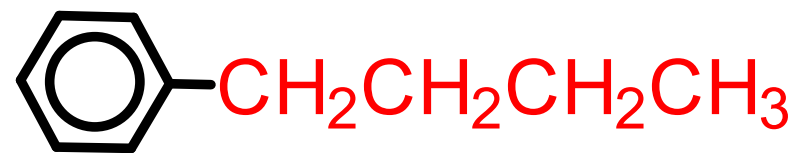
- **5.2.2.1** 当苯环上所连烃基较简单时，以苯环为母体来命名，叫做“**X苯**”。如：



甲苯



乙苯

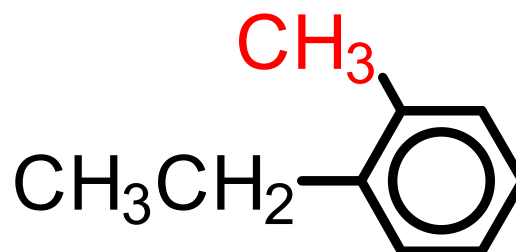


正丁苯

- **5.2.2.2** 苯环上连有**两个取代基**时，可以用邻、间、对表示取代基的相对位置。



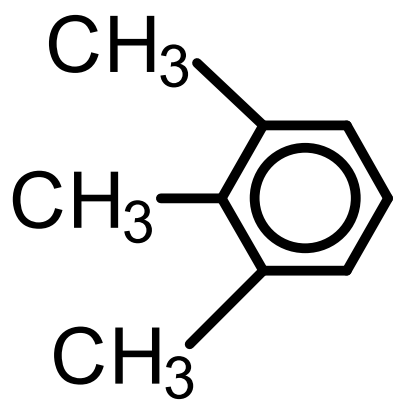
对二甲苯



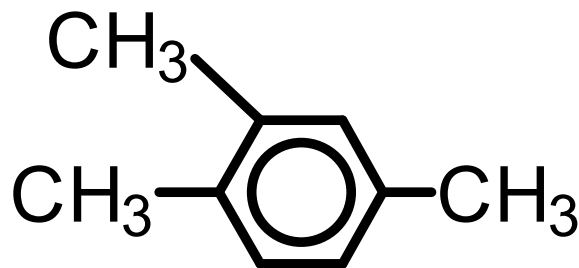
邻甲乙苯

苯同系物的命名

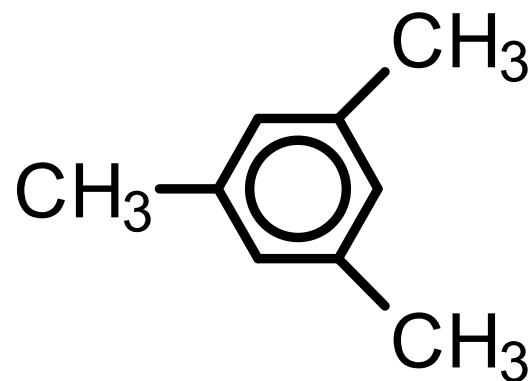
- **5.2.2.3** 苯环上连有三个相同基团时，用连、偏、均来表示相对位置。
- 要求必须是三个相同基团才能用连、偏、均来表示此三基团的相对位置。



连三甲苯



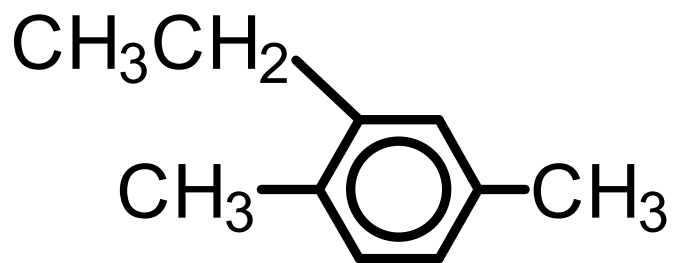
偏三甲苯



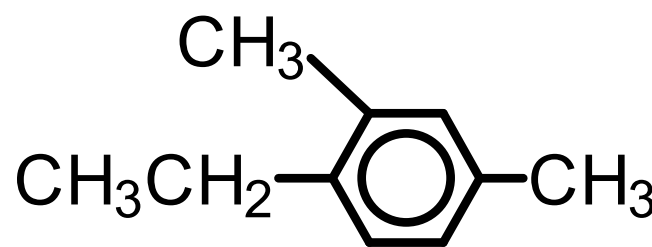
均三甲苯

命名

- 注意若三个基团不同则不能用这种方法表示。如：



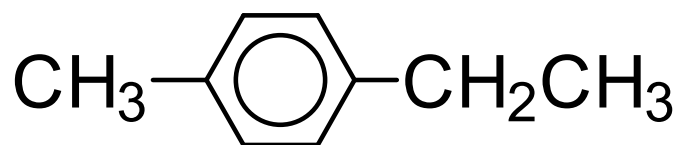
不能命名为：偏二
甲基乙基苯，因为
无法区别另一结构



- 有些同学认为二个甲基是处于对位，所以觉得可以命名为对二甲基乙基苯，以前也确实有一些同学这样来命名，但这也是错误的，原因是邻、间、对表示的方法只适用于有二个取代基时的情况的命名。

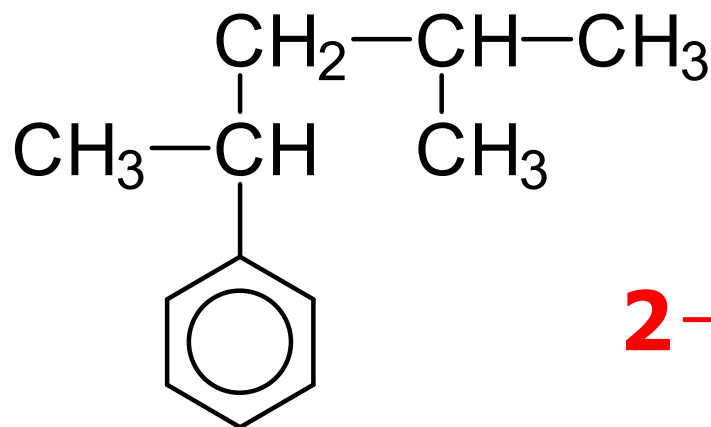
系统命名法

- **5.2.2.4** 苯环上连有多个烷基时，应使最小的基团有最小的编号。其余规则与脂环烃相似。如：



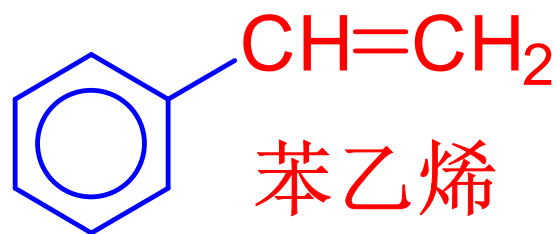
1—甲基—4—乙基苯

- **5.2.2.5** 如果苯环上连的是一个复杂的烷基，此时则把苯作为取代基，按烷烃的命名方法来命名。

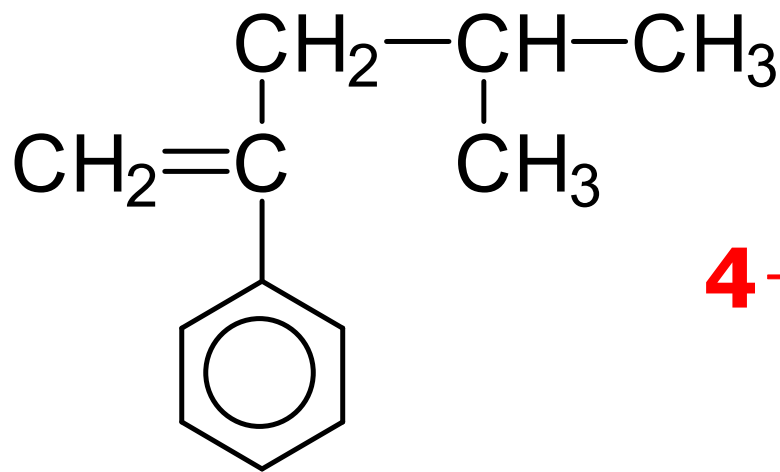


2—甲基—4—苯基戊烷

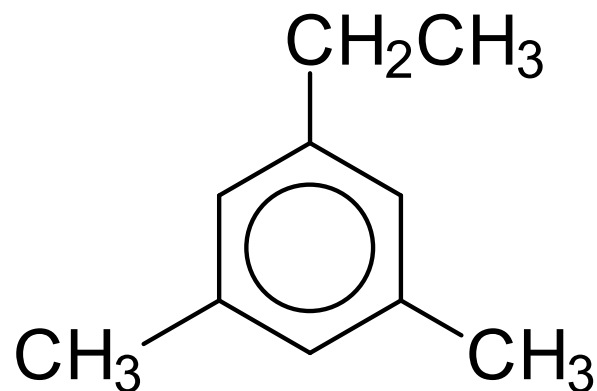
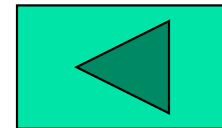
- **5.2.2.6** 若苯环上连有不饱和基团时，通常也是将苯基作为取代基处理。命名将遵守烯或炔烃的命名原则。



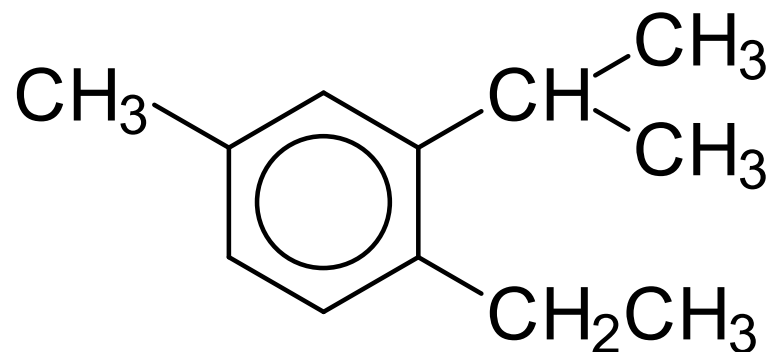
- 即使是最简单的乙烯基，在命名时也是作母体，而将苯基作为取代基。通常叫做**苯乙烯**而不是**乙烯基苯**。



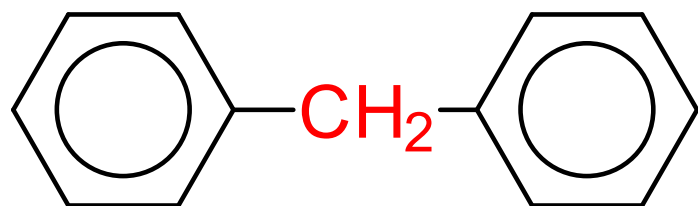
4—甲基—2—苯基—1—戊烯



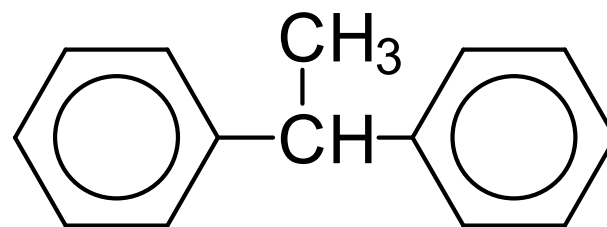
1,3-二甲基-5-乙基苯



1-甲基-4-乙基-3-异丙基苯



二苯基甲烷



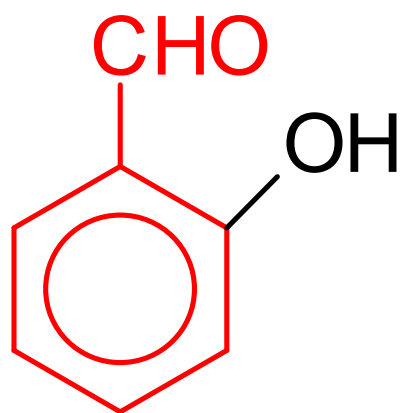
1,1-二苯基乙烷

5.2.2.7 芳烃衍生物的命名

- 当苯环上连有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{X}$ 等基团时我们又该如何命名这样的化合物呢？
- 首先仍然是选择一个母体。
- 一般我们按一定的次序选择一个最优先的基团，并将它与苯一起作为一个完整的母体。其它都作为取代基来看。
- 这一次序我们称为“**优先次序**”，它与在烯烃一章中介绍的“**次序规则**”完全没有任何关系。
- 一些常见基团的优先次序如下：

优先次序

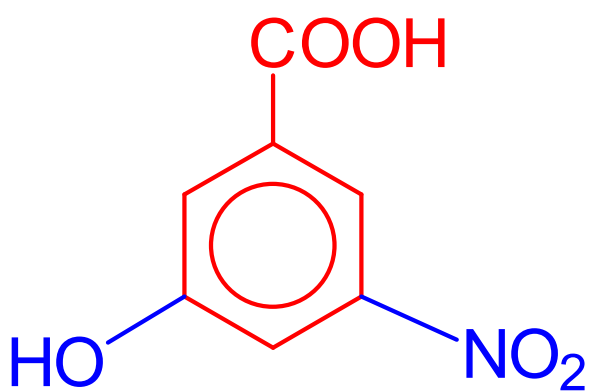
- “**优先次序**”是命名时规定的一个人为次序。
- $-\text{COOH} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{COOR} > -\text{CONH}_2 > -\text{CN} > -\text{CHO} > >\text{C}=\text{O} > -\text{OH} (\text{醇}) > -\text{OH} (\text{酚}) > -\text{NH}_2 > -\text{C}\equiv\text{C}- > >\text{C}=\text{C}< > -\text{OR} > -\text{R} > -\text{H} > -\text{X} > -\text{NO}_2$



- 此化合物含有醛基和酚羟基两个基团，因醛基比酚羟基优先，则以醛基及苯为母体称为**苯甲醛**，把羟基作为取代基来看。则命名应是：**2-羟基苯甲醛**

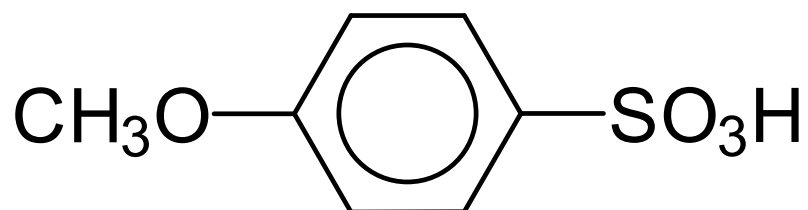
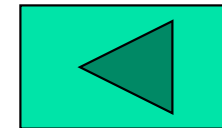
命名

- 命名原则：以最优先基团及苯为母体，其它基团都作为取代基。编号从最优先基团开始。取代基的大小及书写次序仍以烯烃中的“次序规则”为准。

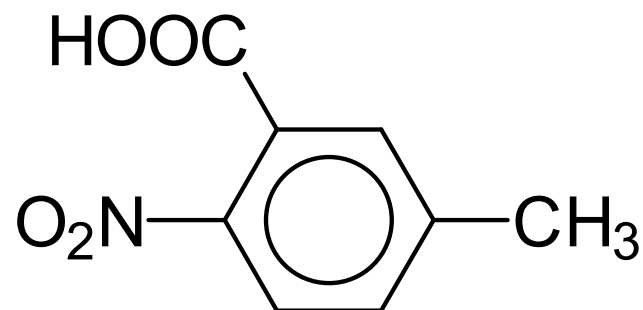


羧基最优先，与苯作母体时，叫苯甲酸。羟基和硝基在同位，应比较大小，此时及以后用的是烯烃中的“次序规则”，硝基较小，应有较小的编号。则命名应是**3**—硝基—**5**—羟基苯甲酸

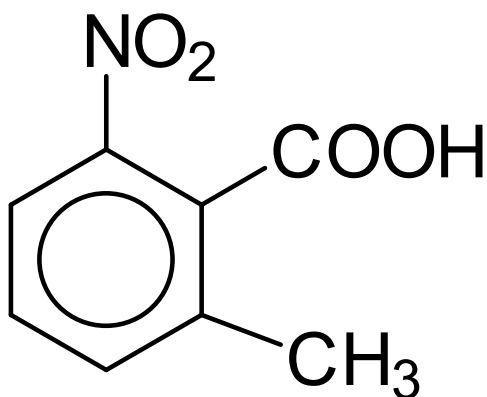
- 注意：“优先次序”只是在选择母体时才有用，在选好母体后，“优先次序”则不再有任何用处。



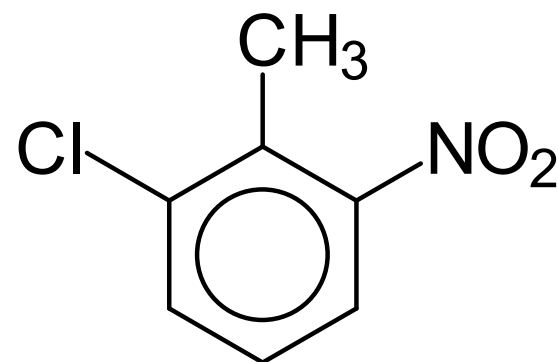
4-甲氧基苯磺酸



3-甲基-**6**-硝基苯甲酸



2-甲基-**6**-硝基苯甲酸



2-硝基-**6**-氯甲苯

5.3 单环芳烃的来源和制法

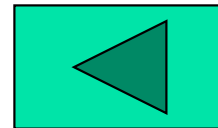
- 单环芳烃的来源主要是通过
 - ① 煤干馏得到的煤焦油中提取
 - ② 通过石油的芳构化得到
- 另外从石油裂解产品中也可分离出部分芳烃。
- 以石油原料裂解制乙烯、丙烯时，所得副产物中含有芳烃。将副产物分馏可得裂解轻油（裂化汽油）和裂解重油。
- 裂解轻油中所含芳烃以苯较多，裂解重油中含有烷基萘。

5.3.1 煤干馏

- 煤经干馏得到的黑色粘稠液体叫煤焦油，其中约含**1**万种以上有机物，已被鉴定的约有**480**种。按照沸点可将煤焦油分成若干馏分，通常采用萃取法、磺化法或分子筛吸附法从各馏分中分离出芳烃。

馏分名称	沸点范围/°C	所含主要烃类
轻油	<170	苯、甲苯、二甲苯等
酚油	170~210	异丙苯、均三甲苯等
萘油	210~230	萘、甲基萘、二甲基萘等
洗油	230~300	联苯、茚、芴等
蒽油	300~360	蒽、菲及其衍生物、茚等

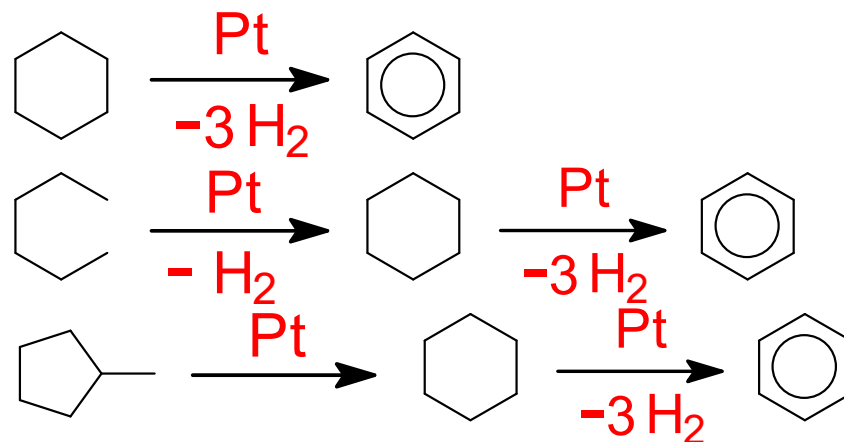
5.3.2 石油的芳构化—铂重整

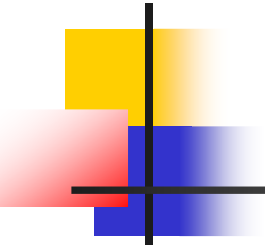


- 三烯、三苯（苯、甲苯、二甲苯）是重要的化工原料，需要量很大，从煤焦油中分离得到的芳烃远不能满足需要，从石油中直接提取（**1~4.5%**）的芳烃也很少。后来发展了从轻汽油（**C₄~C₈**）经催化剂——铂催化作用下，经过一系列复杂的化学反应而转变为芳烃，此过程工业上称“铂重整”。
- 在铂重整中发生的化学变化叫芳构化。

芳
构
化
反
应

- ① 环己烷催化脱氢
- ② 烷烃脱氢环化再脱氢
- ③ 环烷烃异构化再脱氢





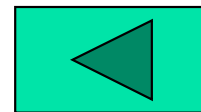
2 石油 $\xrightarrow{\text{分馏}}$ 60-150°C C₅-C₇组份 $\xrightarrow[\text{加压 重整}]{500^{\circ}\text{C.}}$ 芳香化合物
(20世纪40年代起)

重整：包括链烃裂解、异构化、关环、扩环、氢转移、
烯烃吸氢等过程。（铂重整，临氢重整）

芳构化：是指脂肪族六元环在铂、钯、镍等催化剂存在下
加热，脱氢生成芳香族化合物的过程。

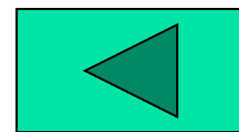
5.4 单环芳烃的物理性质

- **1.状态** 芳烃大多是有特殊气味的油状液体，苯及苯蒸气有毒，可影响人的呼吸道和造血器官。长期接触容易导致白血病，在苯的同系物中，二甲苯的毒性相对较小。
- **2.沸点** 比相应的烷、烯烃要高，随分子量增加而有规律地变化，每增加一个系差，则沸点增加**30°C**左右。苯的沸点为**80°C**。
- **3.密度** **$d < 1$** ，大约在**0.86~0.9**之间。但比分子量相近的烷烃、烯烃的相对密度大。



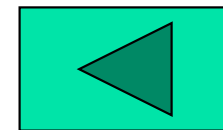
- **4.溶解度** 苯及同系物难溶于水，易溶于有机溶剂(二甘醇、环丁砜等特殊溶剂)，苯本身就是极好的有机溶剂。如：苯和乙酸异戊酯的混合液，俗称“香蕉水”，是油漆的良好溶剂。
- **5.危险性** 苯爆炸极限**1.5~8.0% (V)**，燃烧时火焰明亮，若空气不足，则有大量黑烟(**C:H**高，燃烧不完全，有碳生成)。苯蒸气密度大于空气，易聚于场面附近，难扩散，燃烧危险性大。
- 例如，在**1987**年，广州—西安的**272**次列车，一旅客违章携带一桶“香蕉水”，因密封不严泄露，不慎被引燃，烧死**34**人，伤**30**余人。

5.5 单环芳烃的化学性质



- 苯的化学性质稳定，是常用的有机溶剂，它不易发生加成反应和氧化反应，但相对容易发生取代反应。常见反应有以下反应：
- **5.5.1** 取代反应
- **5.5.2** 加成反应
- **5.5.3** 氧化反应
- 其取代反应机理与烷烃的自由基取代反应机理不同，属于亲电取代反应机理。

5.5.1 取代反应

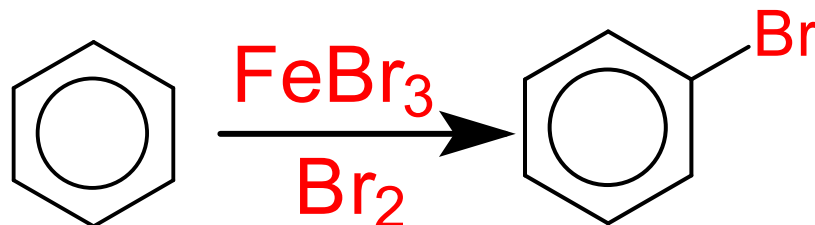
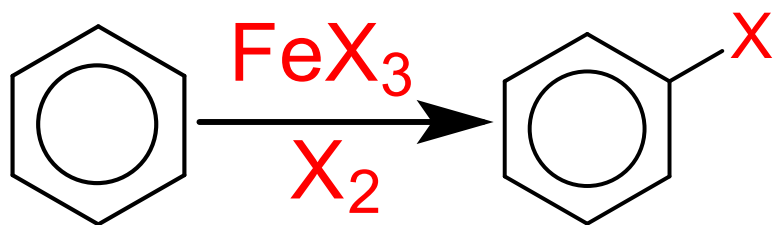


- 苯环上的氢可被亲电试剂取代，是典型的亲电取代反应。常用的亲电试剂有 $-X$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-RCOX$ 、 $-R$ 等，可发生以下几种反应。
- 5.5.1.1 卤代反应
- 5.5.1.2 硝化反应
- 5.5.1.3 磺化反应
- 5.5.1.4 傅瑞德尔 - 克拉夫茨 烷基化反应
- 5.5.1.5 傅瑞德尔 - 克拉夫茨 酰基化反应
- 5.5.1.6 亲电取代反应机理 (加成消除机理)

5.5.1.1

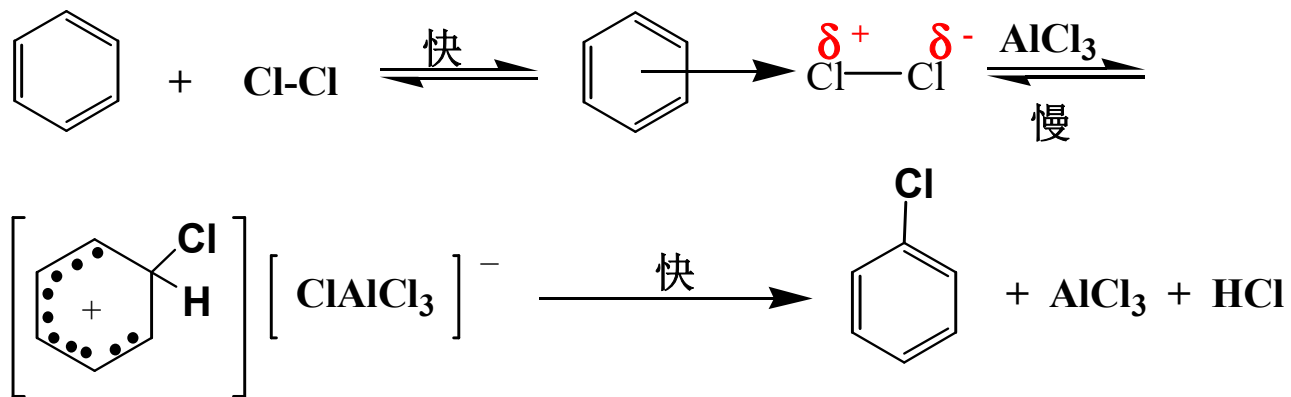
卤代反应

- 苯环上和卤代反应较困难，常用 **路易斯(Lewis)酸** 作催化剂，一般常用 FeX_3 。



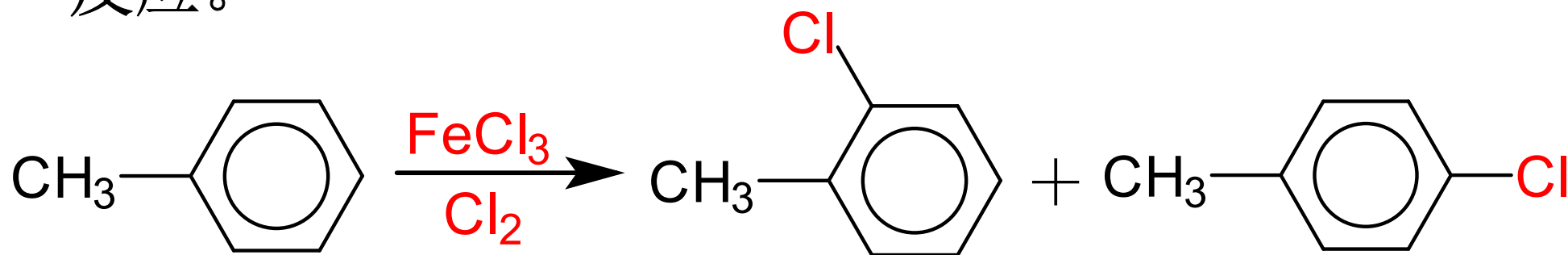
- 卤代活性： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。
- 常用的只是 Cl_2 和 Br_2 。因氟化反应猛烈无法控制，而碘代反应不仅反应速度慢，而且生成的碘化氢是一还原剂，更易发生碘苯分解的反应，因此 **氟化物** 和 **碘化物** 通常不用此法制备。

反应机理



卤代反应

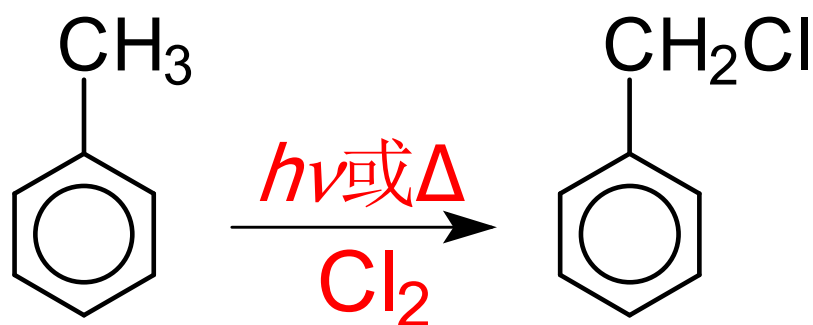
- 工业上为了保证产物的纯净，减少后处理费用，**氯代用 FeCl_3 、溴代则用 FeBr_3 作催化剂。**实际溴代则用 FeCl_3 作催化剂也是可以的，只是在产物中有**氯苯**杂质存在。
- 因是亲电反应，所以苯的同系物（甲苯）比苯更易反应。



- 甲苯氯代的产物主要以**邻位、对位**氯代为主。

苯环侧链上的卤代反应

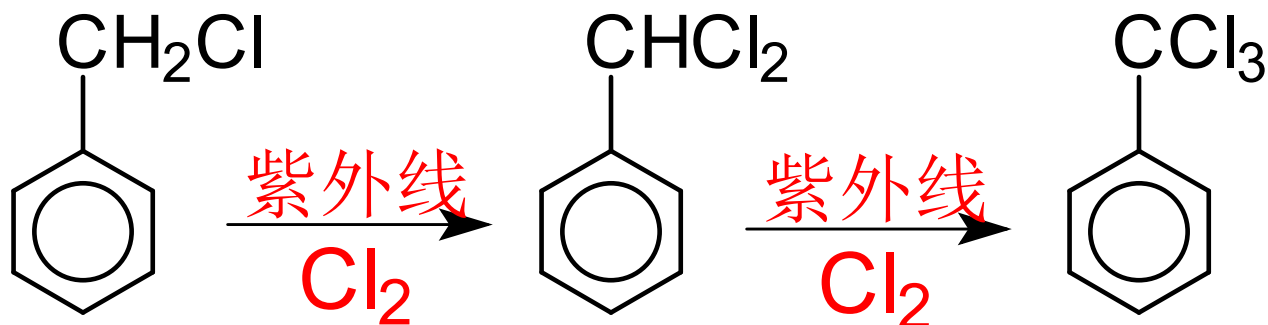
- 芳烃侧链上的卤代反应同烷烃的卤代反应相同，也属于自由基取代反应，反应需在光照或加热条件下进行。例如在没有路易斯酸催化剂存在的情况下，甲苯与氯气在加热条件下反应，可发生甲苯的侧链——甲基上的氢原子被取代的反应，生成苯一氯甲烷（也叫氯化苄、苄氯）。



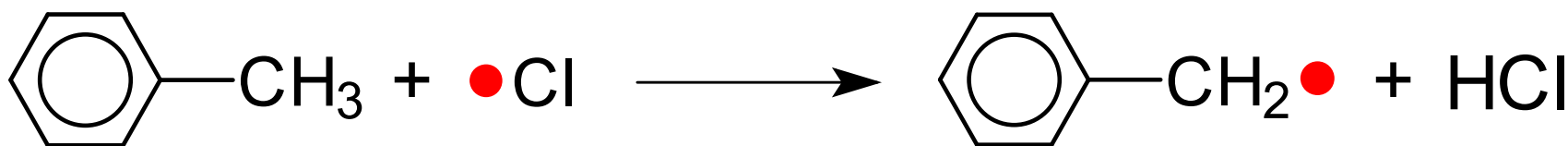
- 生成的苄氯在紫外线的照射下，还可继续反应。

苯环侧链上的卤代反应

- 苄氯继续卤代则生成苯二氯甲烷直至生成苯三氯甲烷。而这些产物是合成苯甲醇、苯甲醛和苯甲酸的中间体。

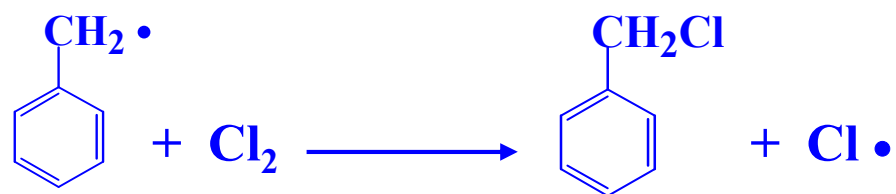
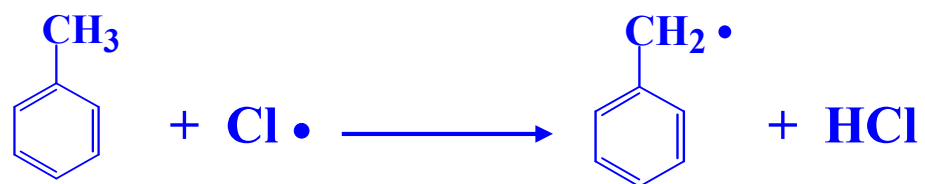
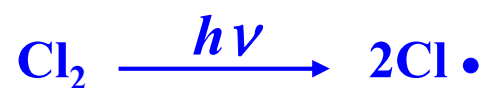


- 在上述自由基反应过程中，中间产生苄基自由基。

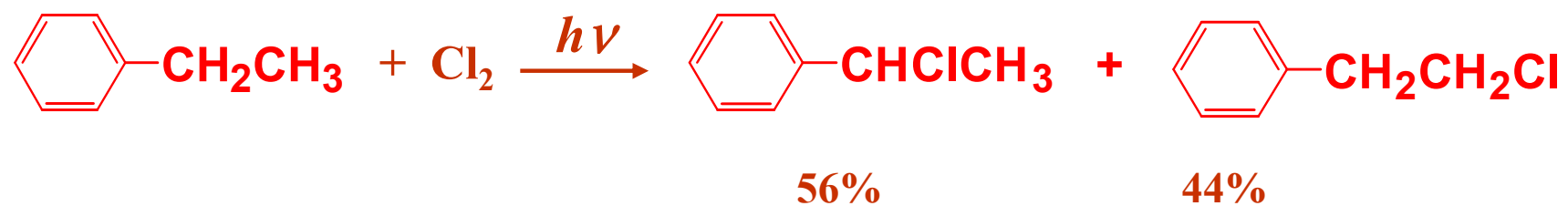


苯环侧链的卤化反应

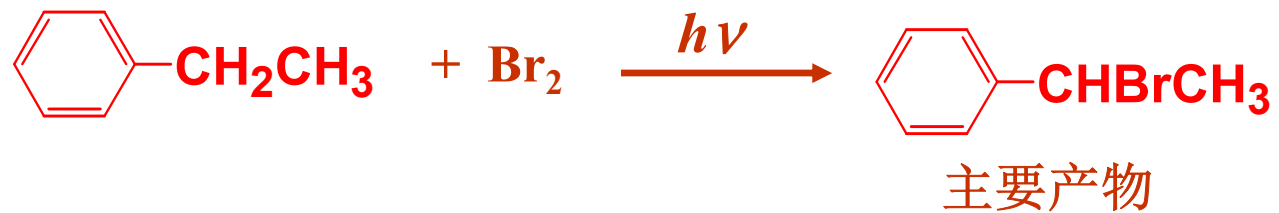
反应机理



实例一

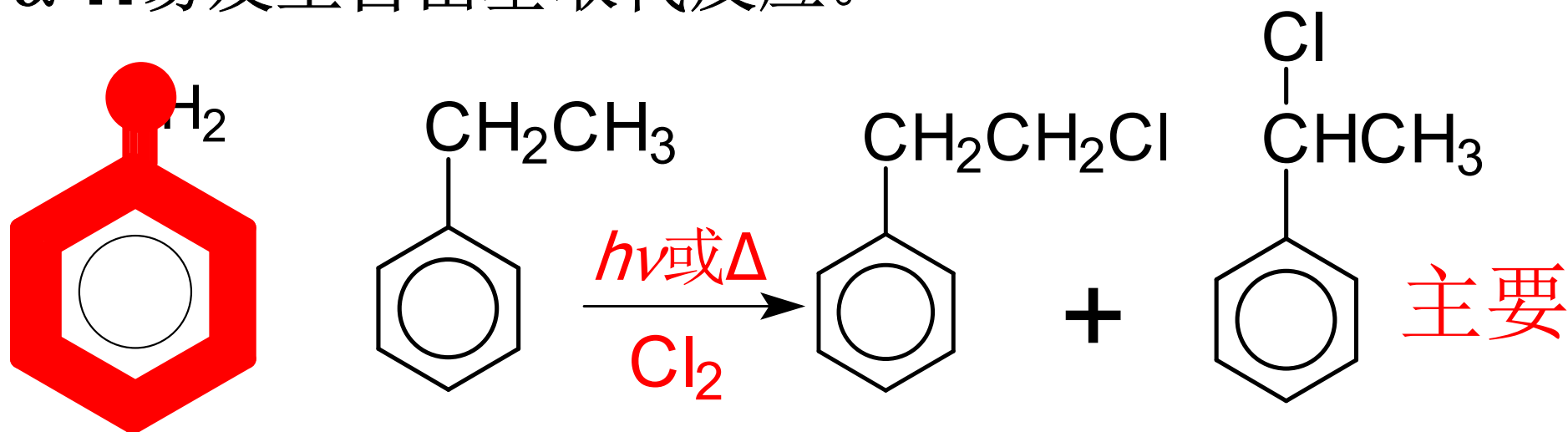


实例二



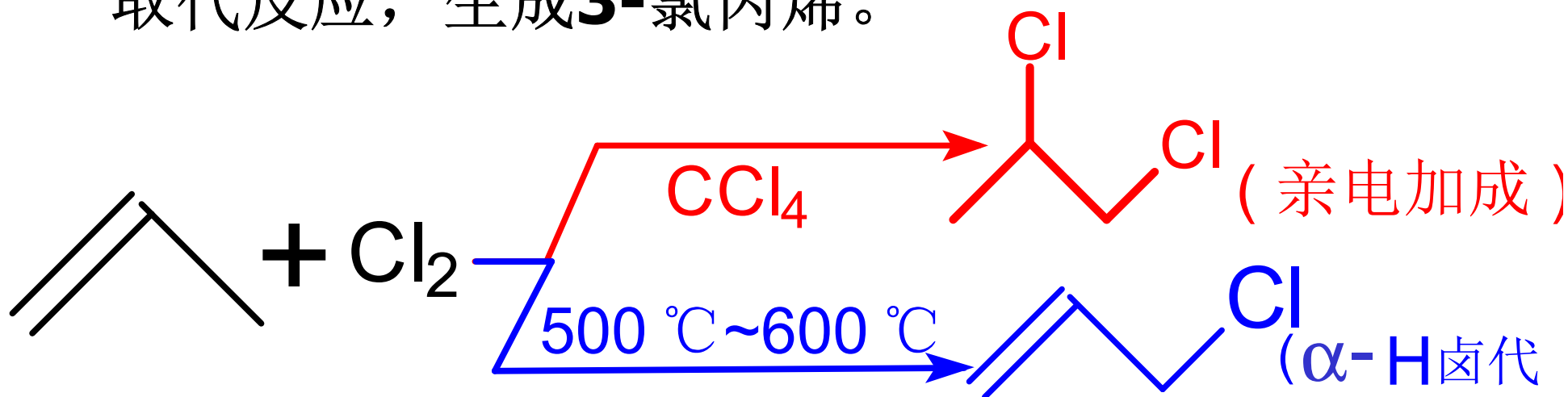
苄基自由基的电子效应

- 苄基自由基中的亚甲基碳原子的杂化方式为 sp^2 ，它与苯环处于同一平面上，其 p 轨道可以与苯环上的 π 键电子云从侧面互相交盖重叠，产生 $\text{p}-\pi$ 共轭效应，电子发生离域，使苄基自由基比较稳定，其稳定性与烯丙基自由基的稳定性相似。所以苯环侧链上的 $\alpha\text{-H}$ 易发生自由基取代反应。

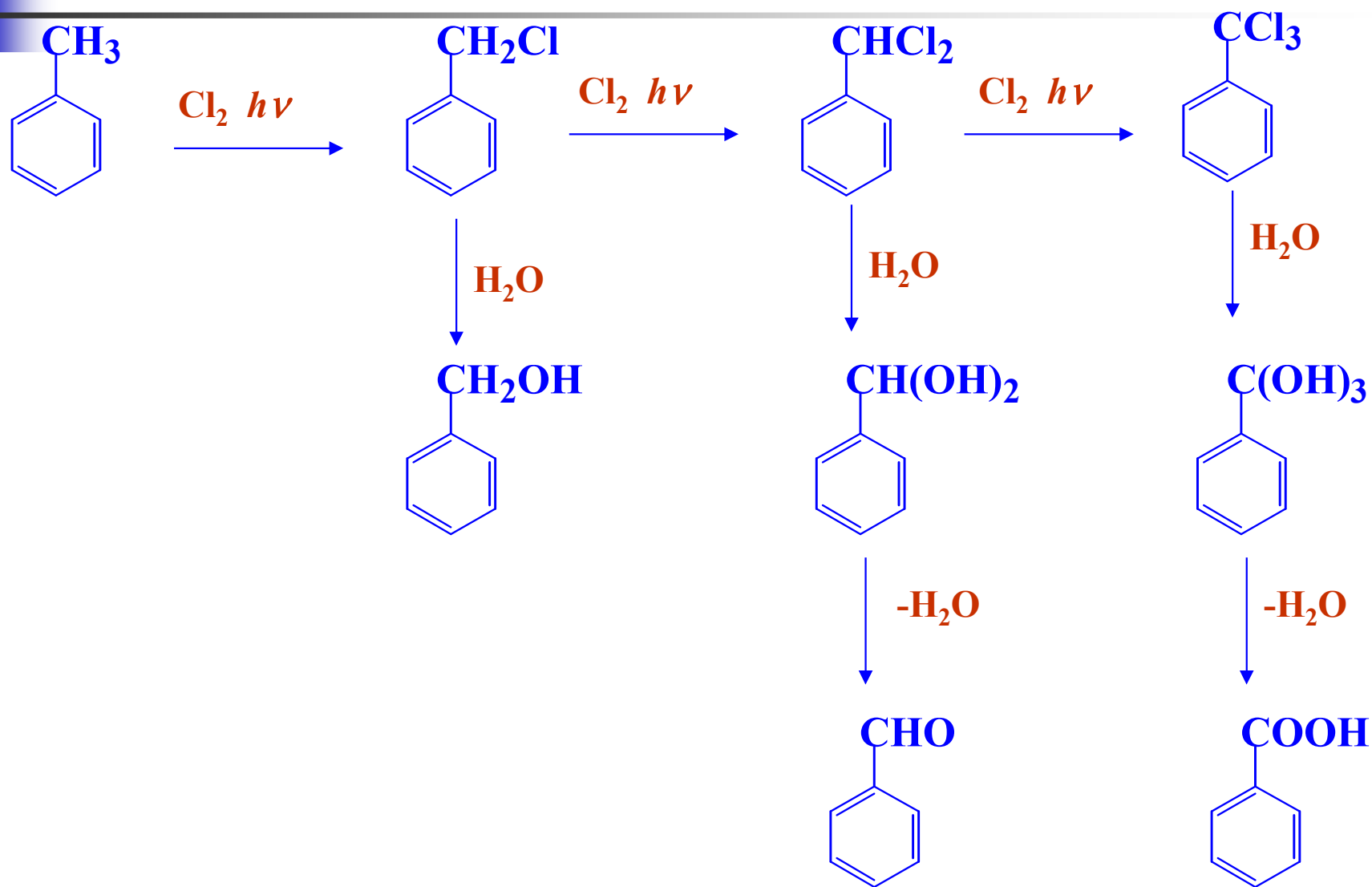


1. α -H的取代

- 氯与丙烯在高温或光照的条件下可以发生 α -H的取代反应，生成3-氯丙烯。



- 这个 α -H卤代反应与烷烃卤代反应机理相同，也是自由基取代反应机理。
- 一般在 $T < 25^\circ\text{C}$ ，以加成反应为主；
- $T > 350\text{ }^\circ\text{C}$ 或光照($h\nu$)以 α -H卤代为主。

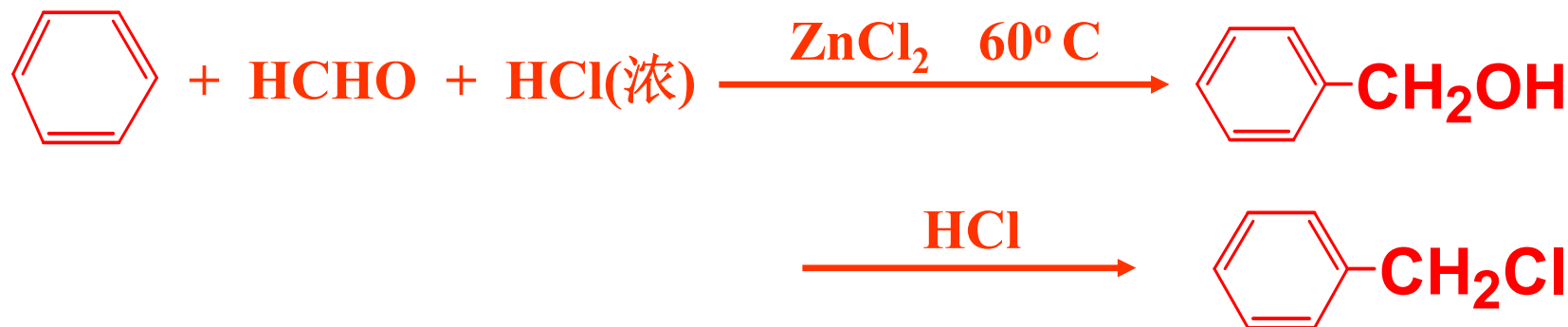


特殊的烷基化——氯甲基化

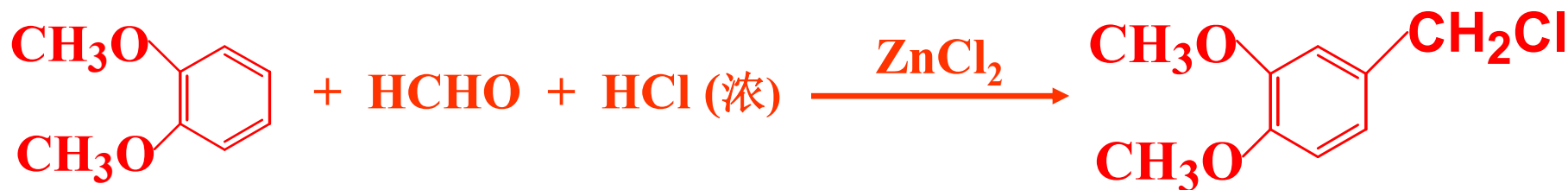
(1) 定义:

芳烃在HCHO、浓HCl和ZnCl₂（或H₂SO₄, CH₃COOH, AlCl₃, SnCl₄）作用下, 在芳环上导入-CH₂Cl基团的反应称为氯甲基化反应。

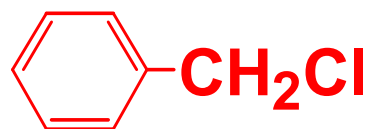
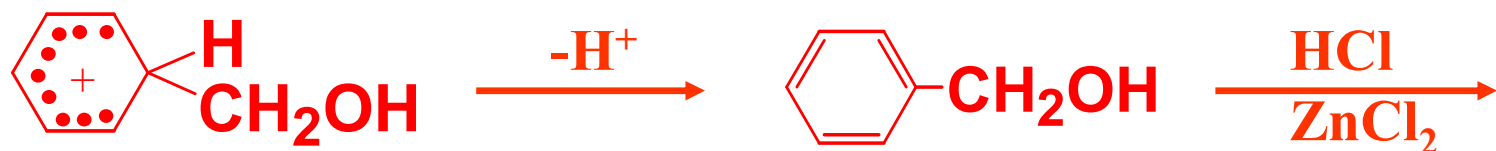
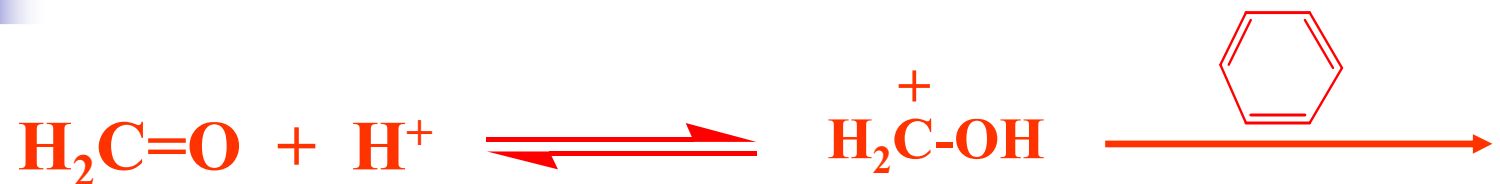
(2) 反应式:



取代苯也能发生氯甲基化反应。但酚和芳胺不能用此反应。



(3) 反应机理

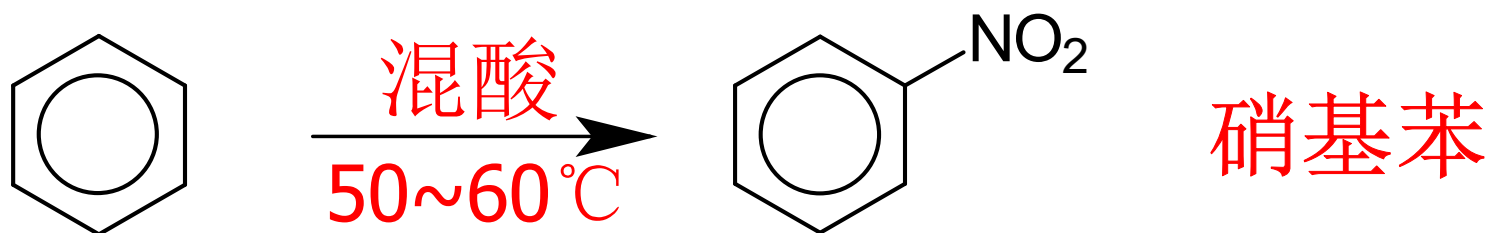


氯甲基化反应对于苯、烷基苯、烷氧基苯都是很成功的，但苯上连有强吸电子基时，产率极低。

5.5.1.2

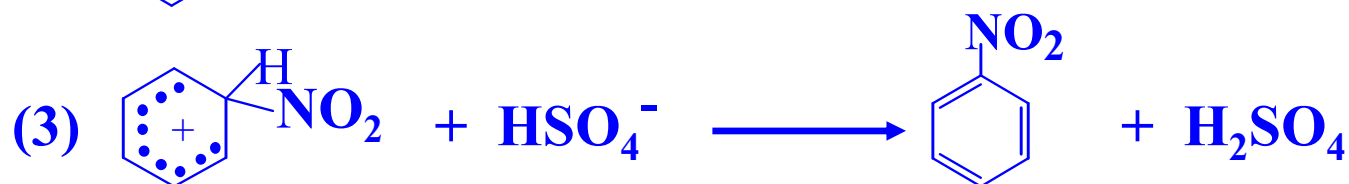
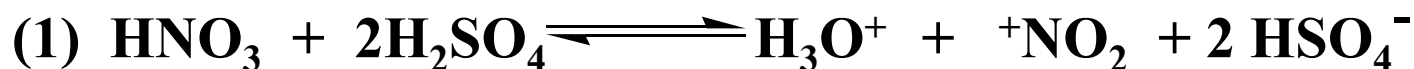
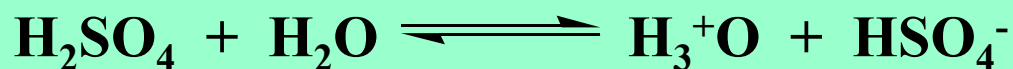
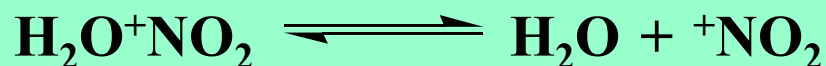
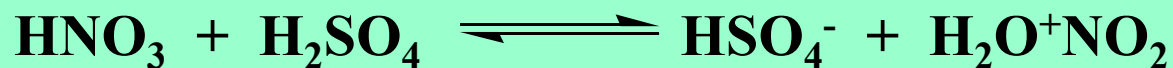
硝化反应

- 苯与混酸（浓硫酸与浓硝酸的混合物）于**50~60℃**下反应，则环上的一个氢原子被硝基（—**NO₂**）取代，生成硝基苯。这类反应被称为硝化反应。



- 在此反应中浓硫酸的作用有二：
- ① 使 **HNO₃** → **⁺NO₂** 硝酰正离子（亲电试剂）。
- ② 苯及硝基苯难溶于水，浓硫酸吸水。

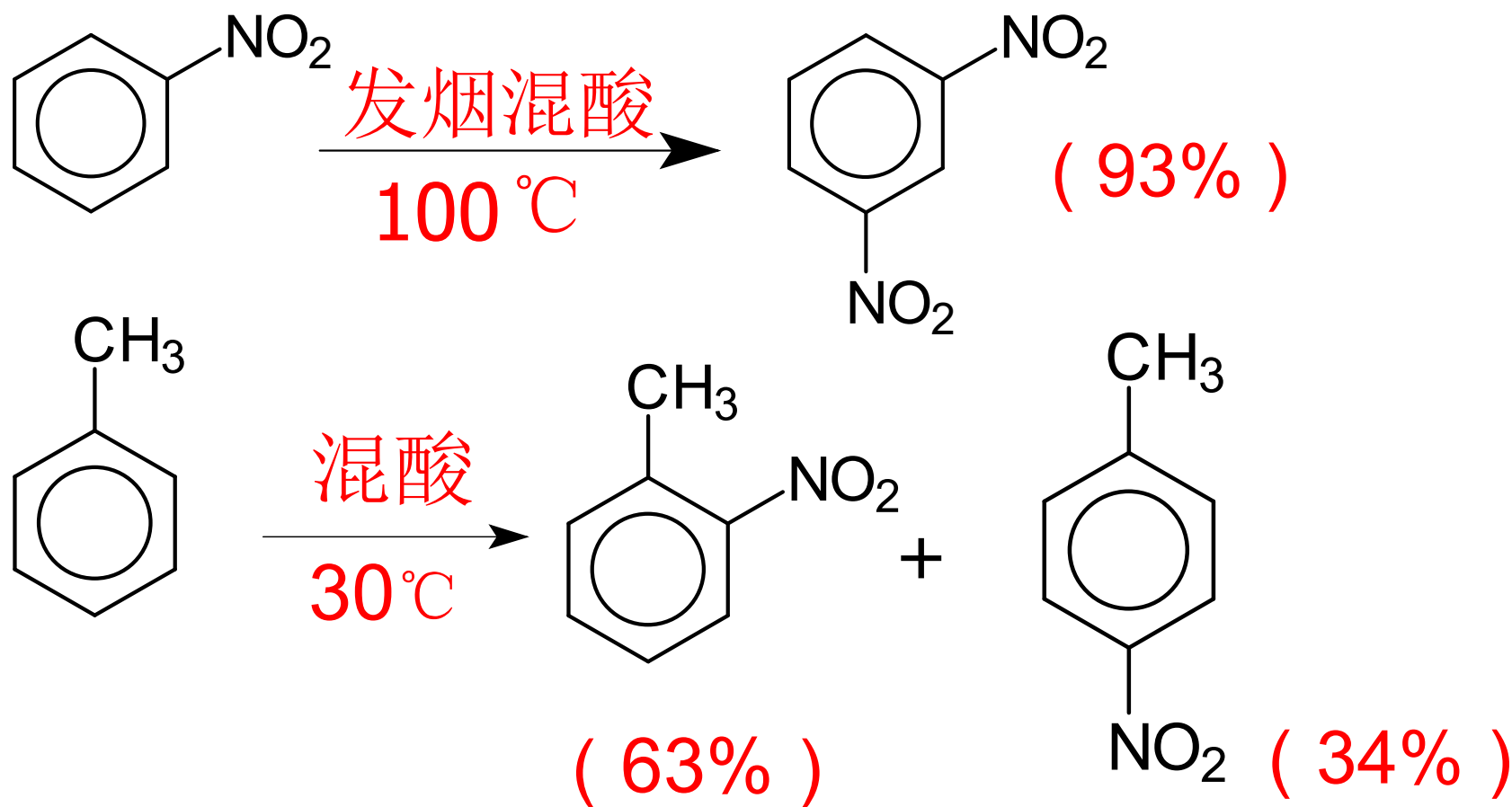
反应机理



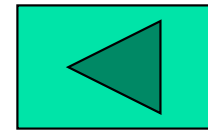
- 在此反应中浓硫酸的作用有二：
- ① 使 $\text{HNO}_3 \rightarrow ^+\text{NO}_2$ 硝酰正离子（亲电试剂）。
- ② 苯及硝基苯难溶于水，浓硫酸吸水。

硝化反应

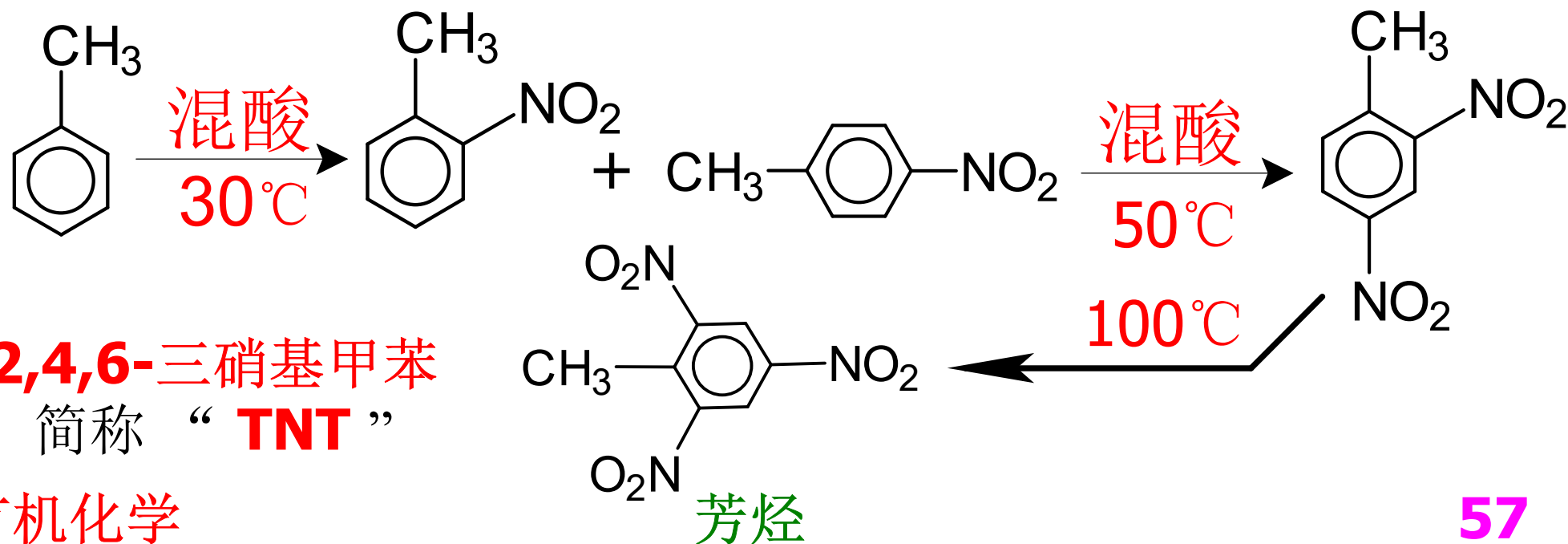
- 硝基苯若要进一步硝化，反应更困难，需要用发烟硝酸与浓硫酸混合及更高的反应温度。



TNT制备



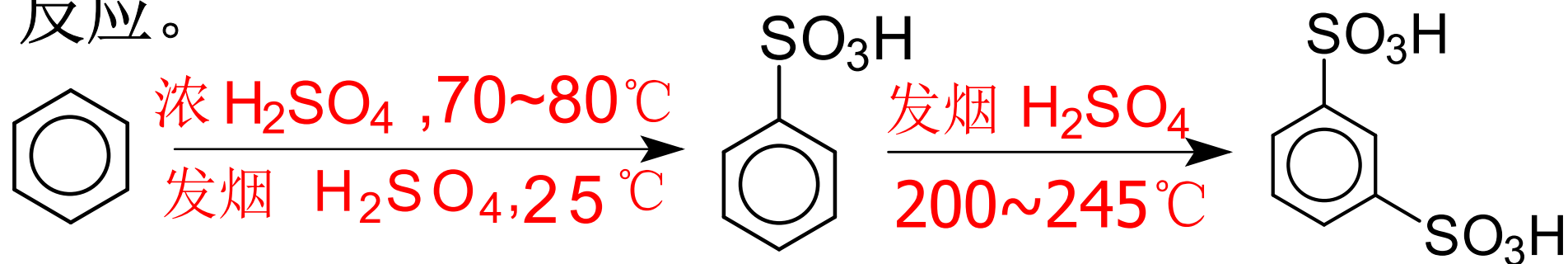
- 同卤代反应类似，甲苯进行硝化反应时比苯更容易。
- 第一、为什么硝基苯比苯反应更困难，需要用更严格的反应条件？而甲苯硝化却比苯要容易？
- 第二、为什么硝基苯再硝化时产物以间位取代为主，而甲苯硝化时却是以邻、对位为主。



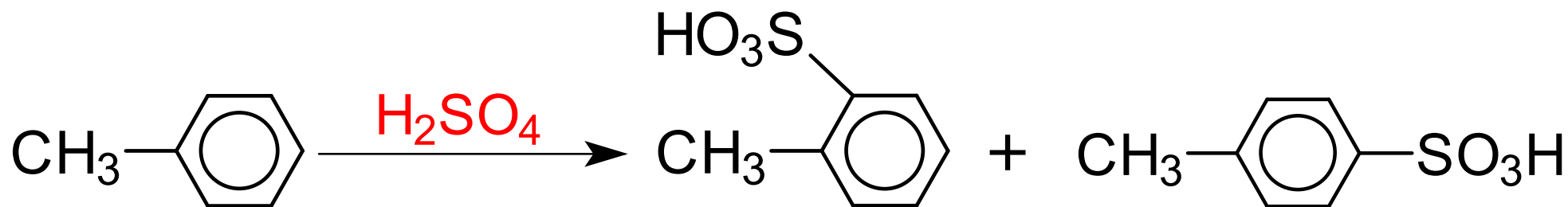
5.5.1.3

磺化反应

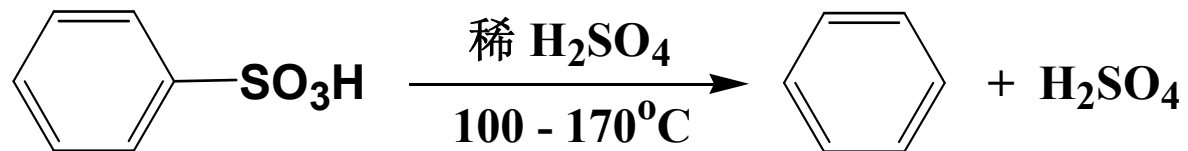
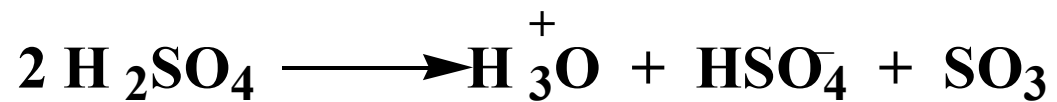
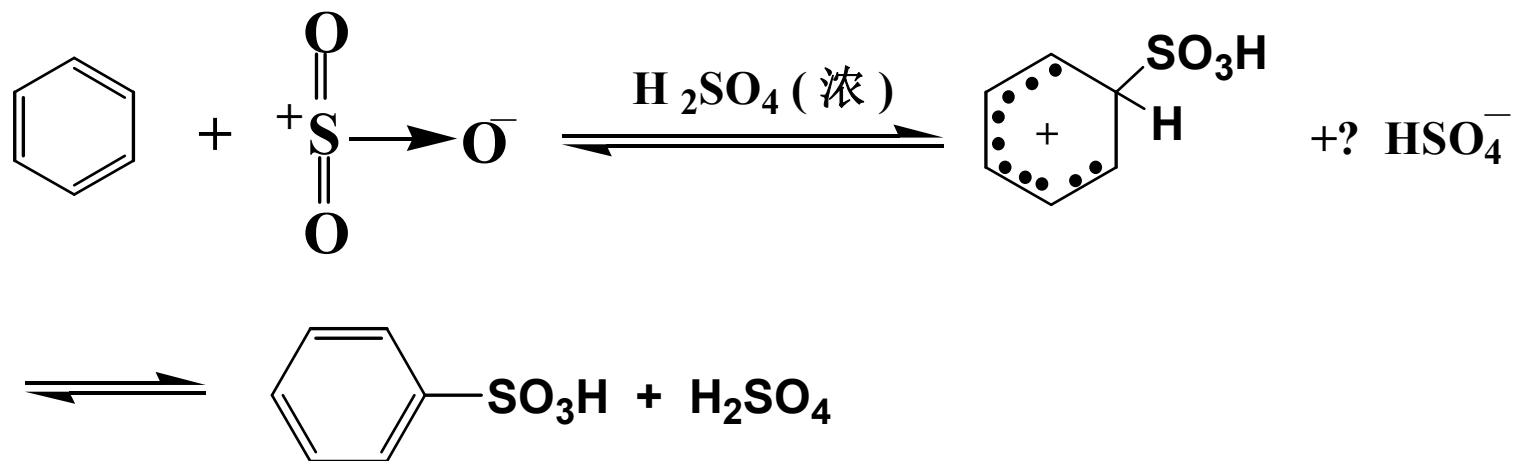
- 苯与浓硫酸或发烟硫酸作用，发生环上氢原子被磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）取代生成苯磺酸。若在较高温度下继续反应，则生成间苯二磺酸，这类反应称磺化反应。



- 烷基苯比苯易于磺化，主要生成邻、对位产物。

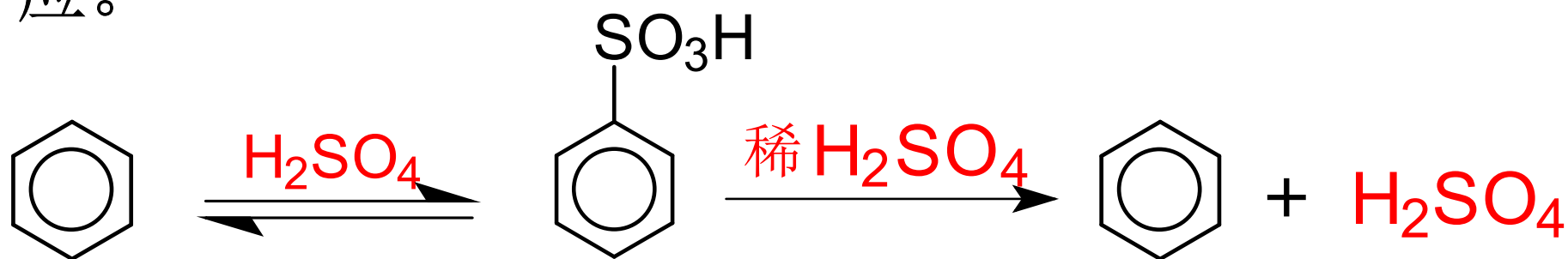


反应机理



磺化反应

- 从以上特点来看，磺化与卤代、硝化类似。但它们之间也有区别，那就是磺化反应是一个可逆反应。



- 由于磺化反应是可逆反应，烷基苯经磺化得到的邻、对位异构体比例，随温度的不同而异。例如甲苯在**0 °C**和**100 °C**时磺化所得邻、间、对位异构体的比例就不相同。

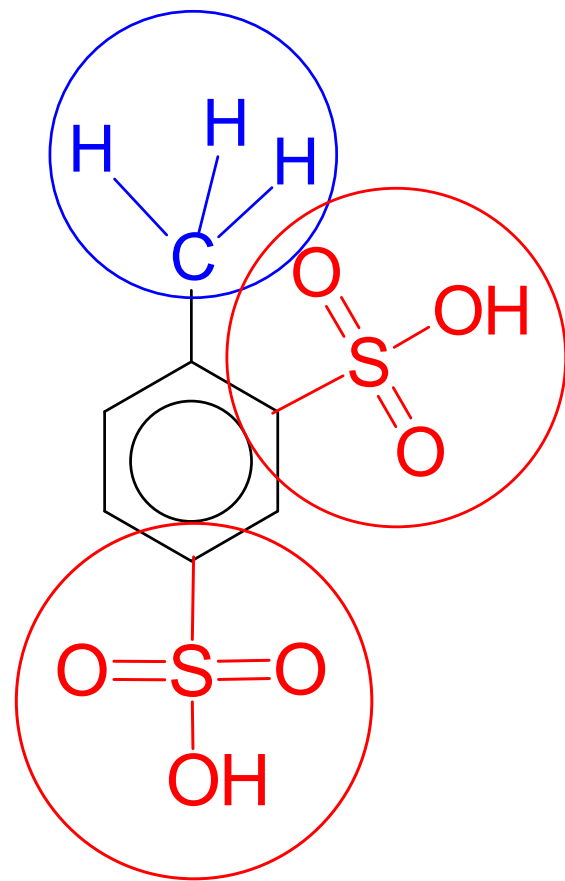
甲苯磺化异构体比例

磺化温度	邻位(%)	间位(%)	对位(%)
0 °C	43	4	53
100 °C	13	8	79

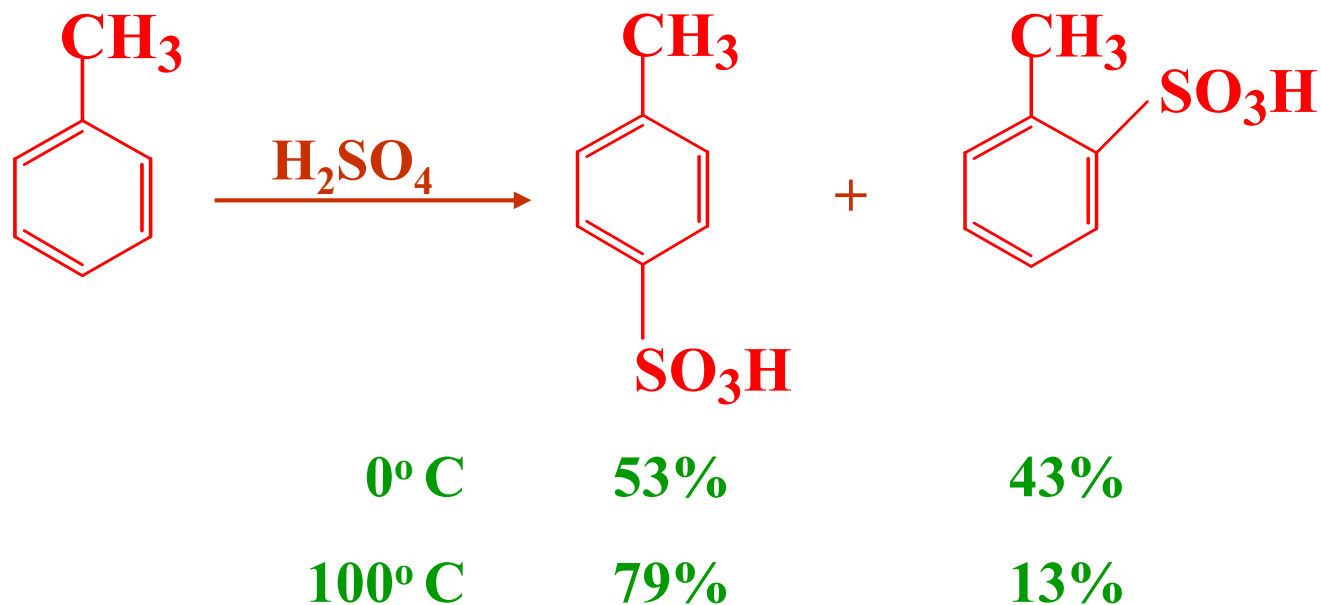
- 在较低温度时，生成的邻位和对位产物的量相差不多，而在高温下，对位产物明显比邻位产物多。
- 磺酸基是一个体积较大的基团，进入甲基邻位时受到的甲基的空间阻碍较大，需要的能量稍高，生成的产物由于空间效应的存在而不如对位产物稳定。所以高温时以对位产物为主。

产生空间位阻的原因

- **产生空间位阻的原因是：**空间的大小是一定的，体积较大的基团要进入有限的空间，就必然会受到原有基团的阻碍。**这样就产生了空间位阻。**磺酸基是一个体积较大的基团，它在甲基的邻位时，受到甲基的空间位阻较大，而在对位受到甲基的空间位阻较小，则对位产物较邻位产物稳定。而且磺化反应是可逆反应，上到邻位的磺酸基因不稳定，也会再掉下来。故在高温达到平衡，主要生成稳定的对位产物。

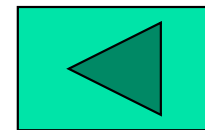


特点

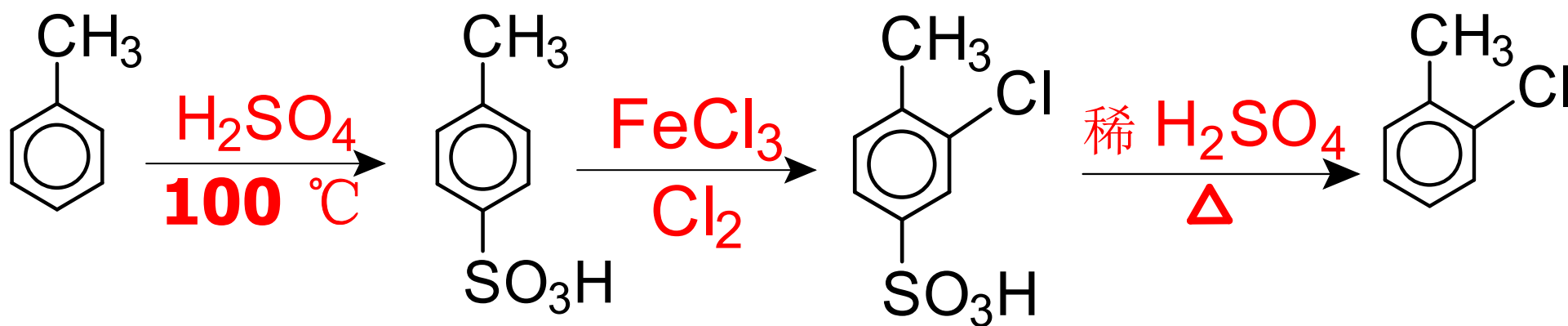


- (1) 反应是可逆的。
- (2) 反应极易发生。
- (3) 邻位取代-动力学产物，对位取代-热力学产物。
- (4) 磺酸是强有机酸，引入磺酸基可增加溶解度。

磺化反应的应用

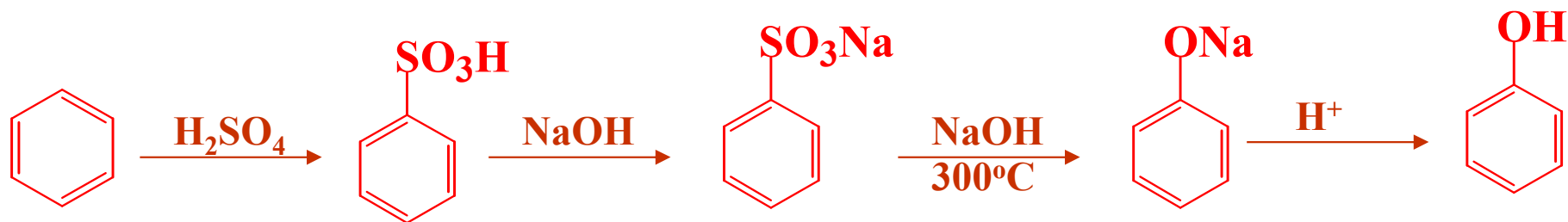


- 总的来说甲苯的磺化在对位进行较为有利，尽管**0°C**时，邻位产物>对位产物，但要注意：① 邻位有两个位置，而对位只有一个，所以对位活性：邻位活性=**43:53/2**，② 在通常条件下，温度常高于**0°C**，我们还可采用加热的方法使反应温度升高，从而增加对位产物的比例。
- 此反应常用于有机合成中一些特定取代产物的合成。如合成邻氯甲苯，若直接氯代，则产物必定混有较多对位产物，且不易分离。我们可采用先磺化，使磺酸基预先占住对位，再进行卤代时，氯只能进入甲基的邻位。

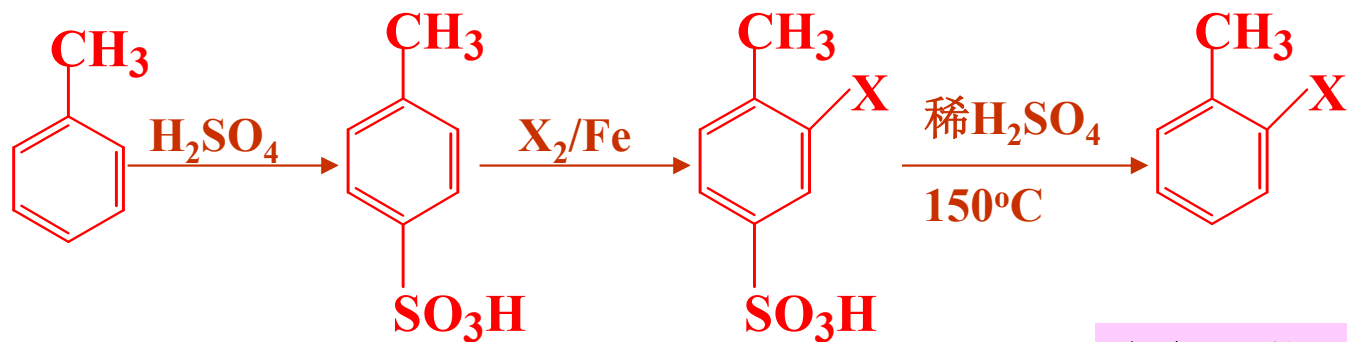


磺化反应的应用

*1 用于制备酚类化合物

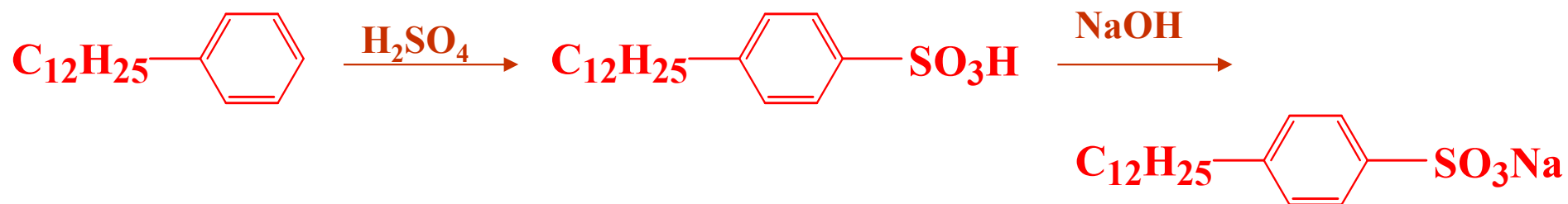


*2 在某些反应中帮助定位



邻氯甲苯 (bp 159°C)
对氯甲苯 (bp 162°C)
邻溴甲苯 (bp 181°C)
对溴甲苯 (bp 184°C)

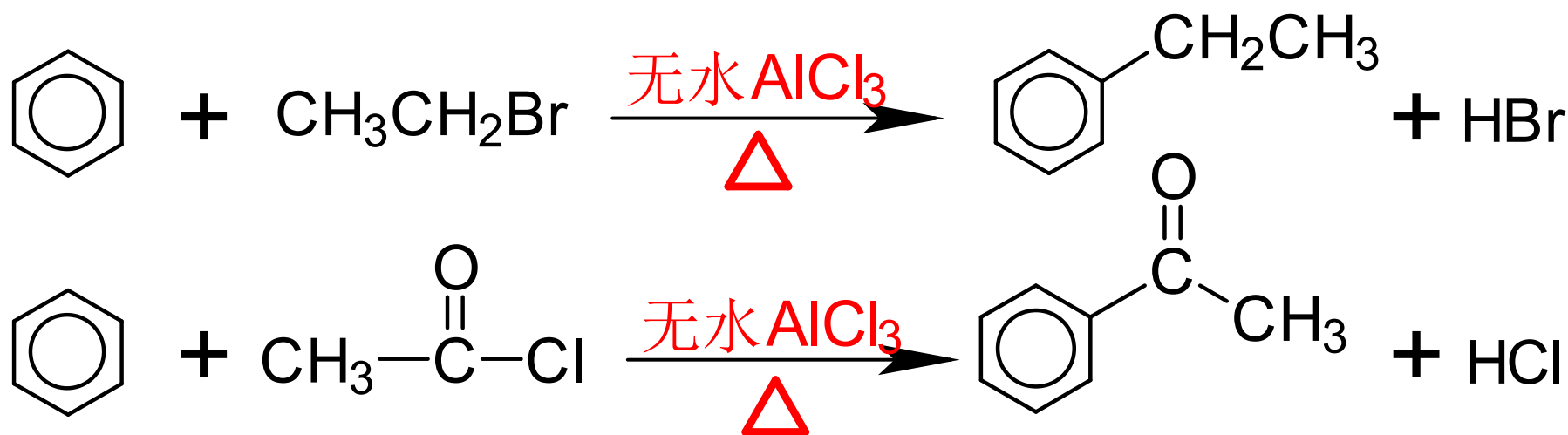
*3制备工业产品（如：苦味酸，合成洗涤剂）



合成洗涤剂

傅瑞德尔-克拉夫茨反应

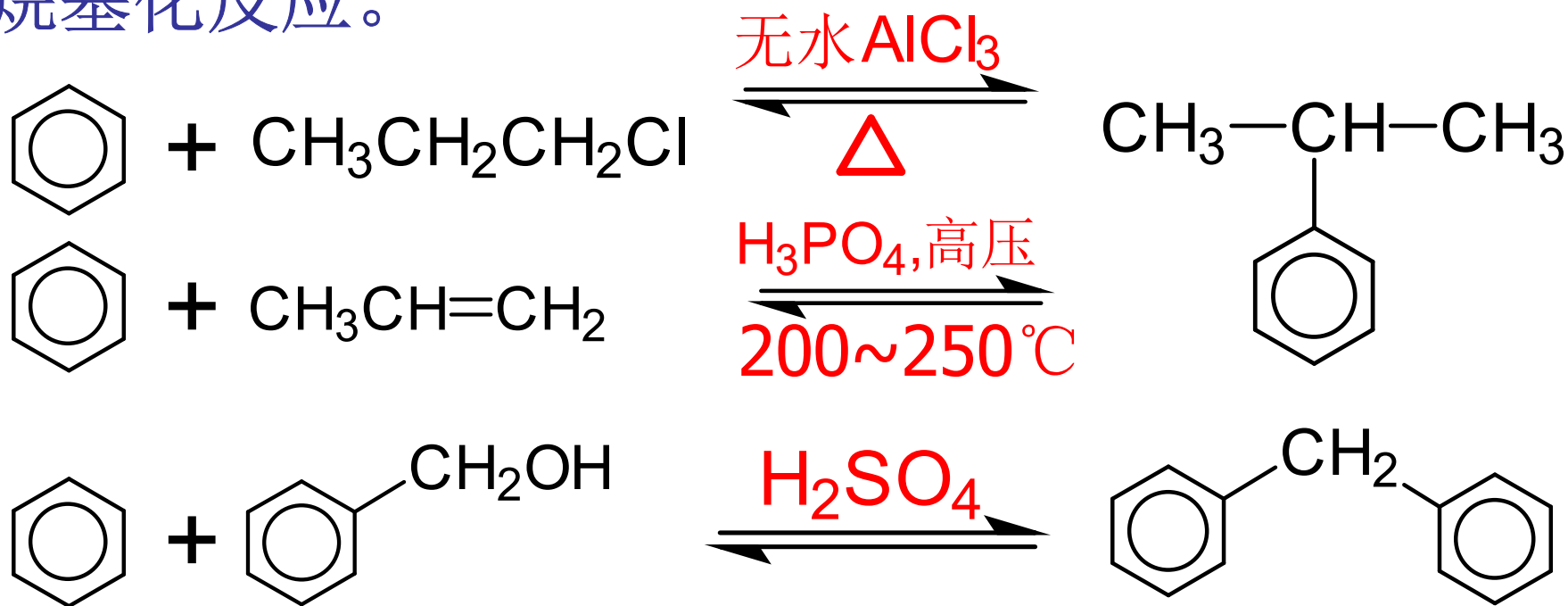
- **傅氏反应** 在无水三氯化铝催化下，芳烃环上的氢被烷基和酰基取代的反应，分别叫烷基化反应和酰基化反应，统称 ***Friedel-Crafts reaction***。
- 包括傅氏烷基化和傅氏酰基化两种反应，通常需要在无水 **AlCl_3** 、 **BF_3** 或 **H_2SO_4** 催化下进行。例如：



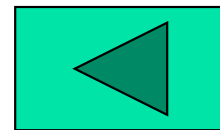
5.5.1.4

傅氏烷基化反应

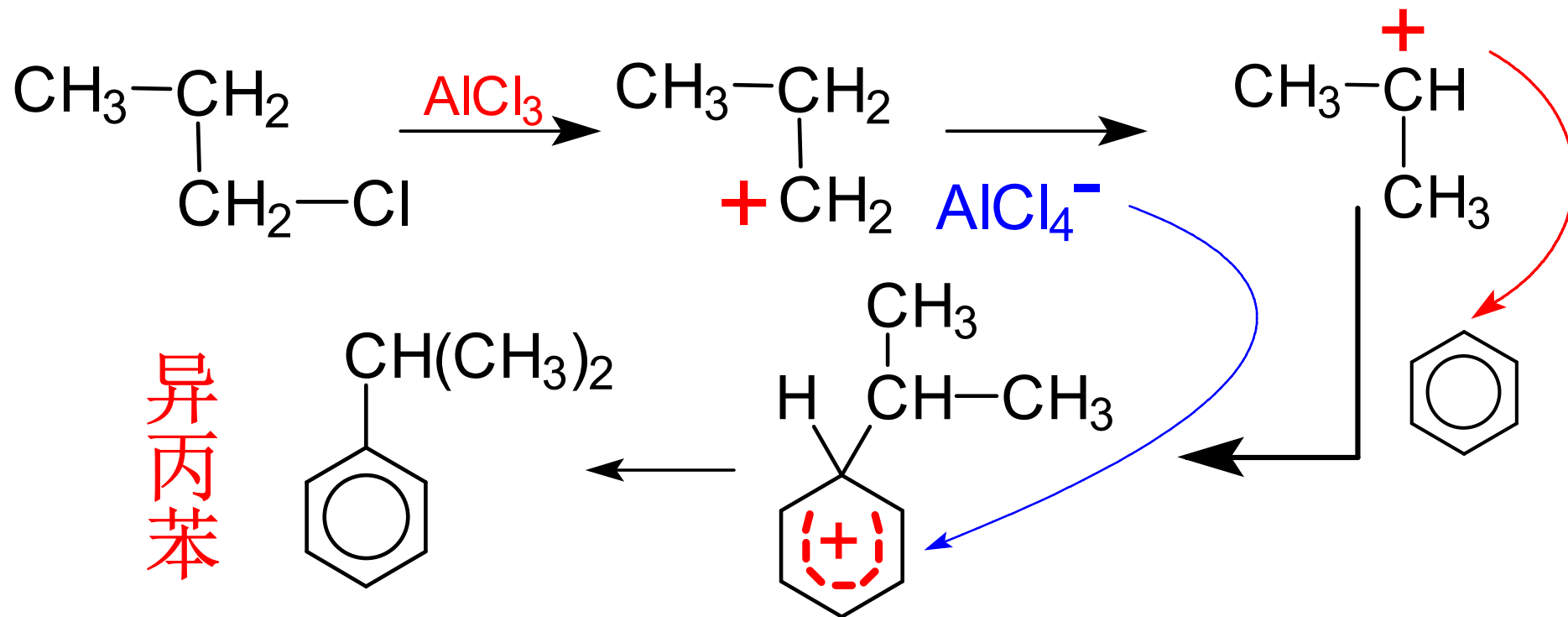
- 在路易斯酸（如无水 AlCl_3 、无水 ZnCl_2 等）或无机酸（如 H_2SO_4 、 HF 等）的催化下，苯与卤代烷、醇、烯烃等烷基化试剂反应，可在苯环上引入烷基，此类反应称为 **Friedel-Crafts 烷基化反应**。简称傅氏烷基化反应。



傅氏烷基化反应机理



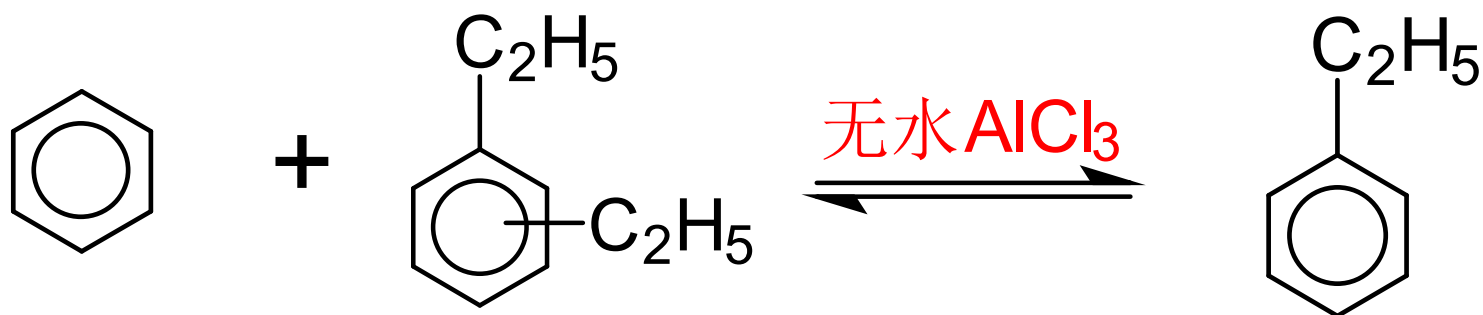
- 在苯的烷基化反应中，通常得到带支链的烷基苯，这是由于亲电试剂**烷基正离子重排**的结果。如：
1-氯丙烷首先与三氯化铝作用，生成烷基正离子，
烷基正离子总是要重排成更稳定的烷基正离子。



异丙苯

傅氏烷基化反应的特点

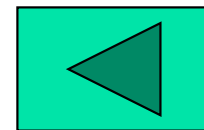
- 该反应是工业上生产**异丙苯**（工业上制**苯酚**和**丙酮**的原料）的重要的方法。
- 由于**傅氏烷基化反应是亲电反应**，所以在反应中生成的烷基苯比苯更容易进行烷基化反应，**反应一般发生多烷基化而生成多取代苯**。
- **烷基化是可逆反应**，所以多取代烷基苯与苯在**催化剂作用下了可生成单取代苯**。如：



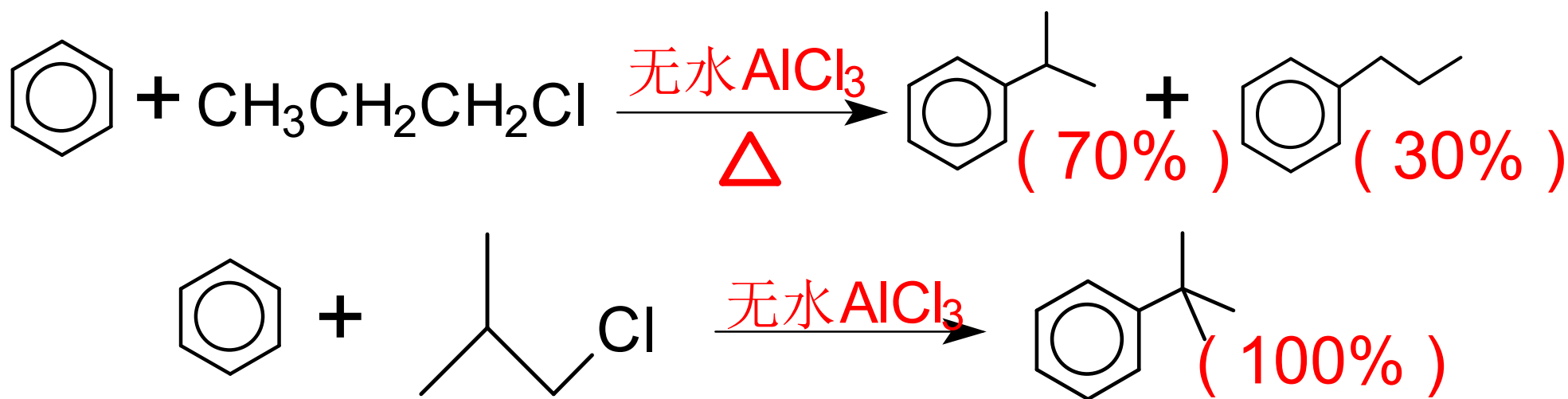
傅氏烷基化反应的特点

- 傅氏烷基化反应有以下几个特点：
 - ① 卤苯和卤代乙烯中的卤原子的反应活性很低，不能作为烷基化试剂。（原因p- π 共轭效应）
 - ② 苯环上连有强吸电子基（如—CHO、—COOH、—NO₂、—SO₃H等）时，苯环上不能发生烷基化反应（原因烷基化反应是亲电反应）。
- 由于硝基苯不会发生烷基化反应，而硝基苯对无水三氯化铝和芳烃有较大的溶解性。因此，硝基苯常用作傅氏烷基化反应的溶剂。另外，苯胺可以与催化剂AlCl₃反应，也不能用于烷基化反应中。

傅氏烷基化反应的特点



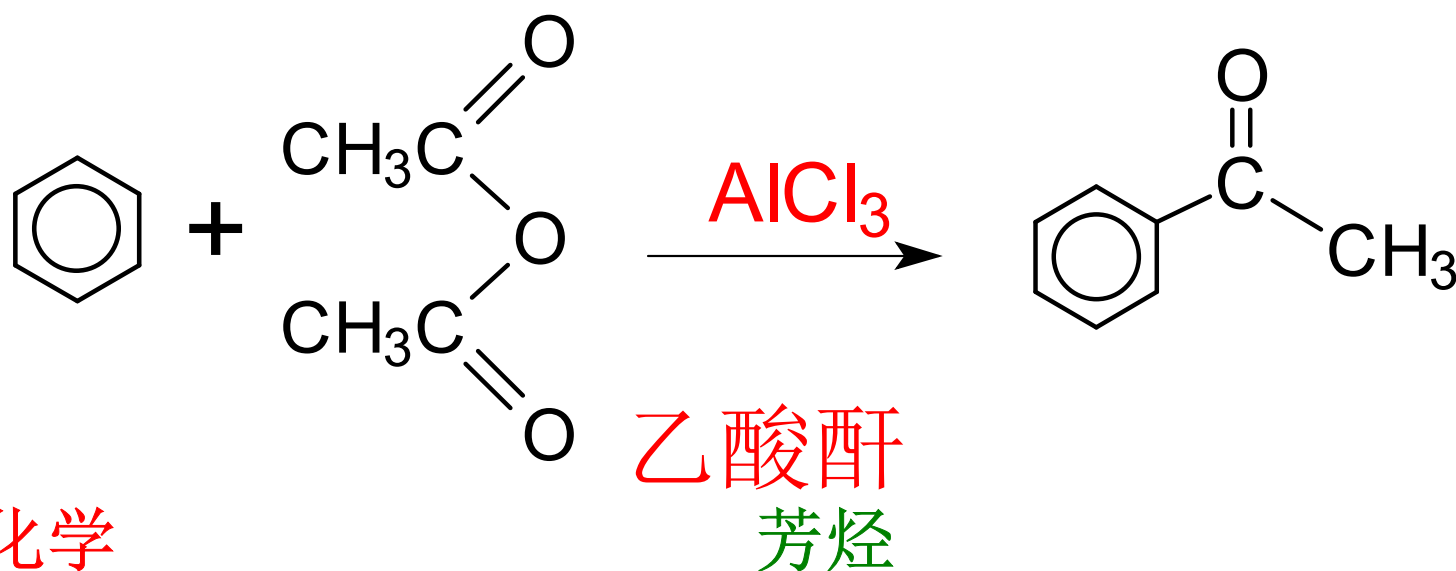
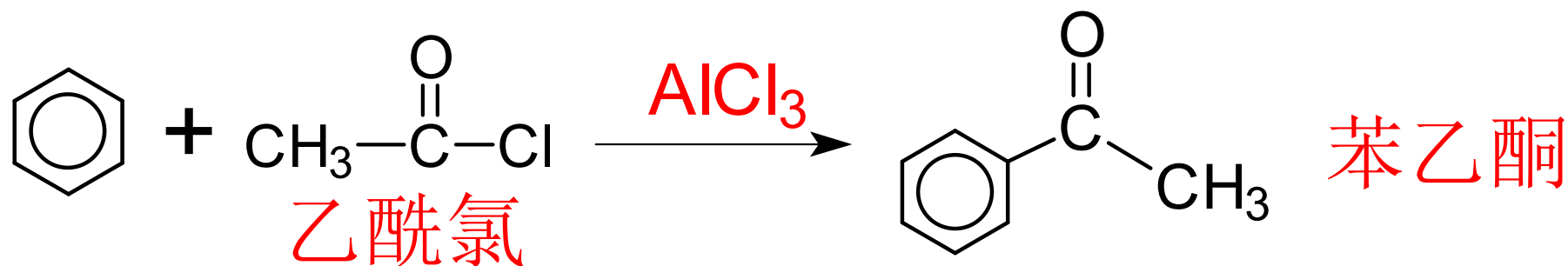
- ③ 在反应中当烷基中碳数大于**3**时，反应易发生重排，加到苯环上的烷基往往发生异构化。



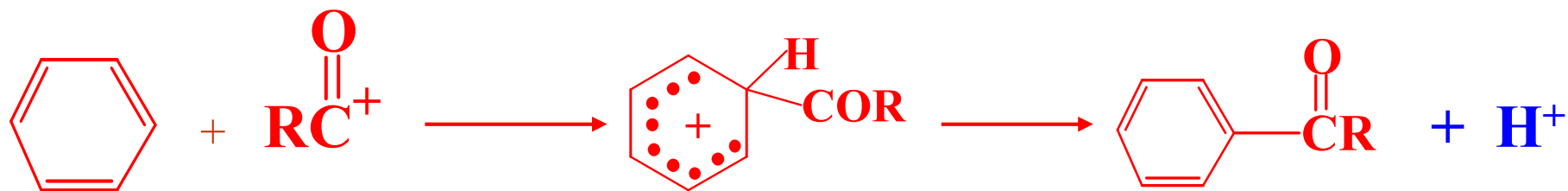
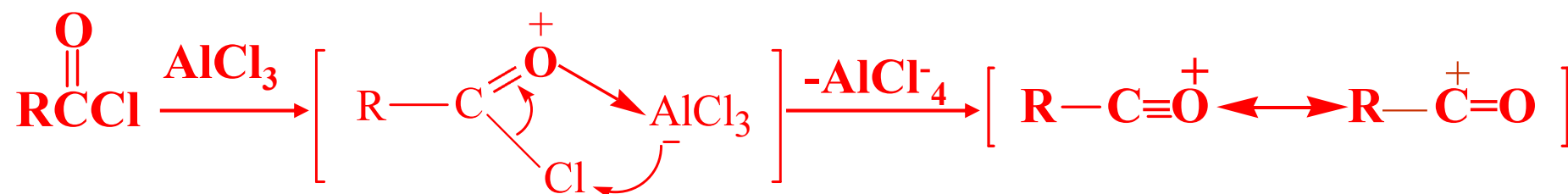
5.5.1.5

傅氏酰基化反应

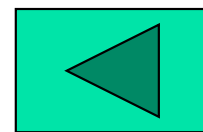
- 通过傅—克反应在苯环上引入酰基的过程，叫做傅氏酰基化反应。是合成芳酮的最常用的方法。
- 常用的酰化试剂有酰卤、酸酐。



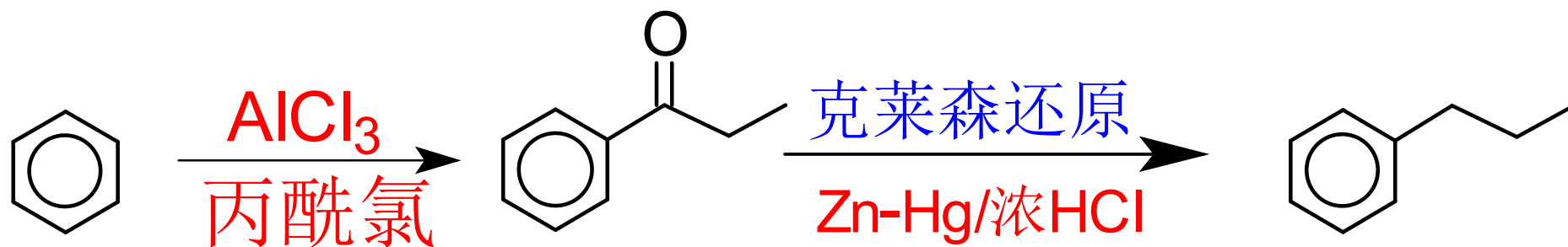
*3 反应机理



傅氏酰基化反应特点及应用



- ① 酰基化反应不是可逆反应。
- ② 由于引入的是强吸电子基（酰基），所以不会发生多酰基化反应。
- ③ 酰基化反应不会发生重排。
- 由于以上这些特点，酰基化反应是制备长链烷基苯的好方法之一。例：由苯制正丙苯。若直接烷基化，则产物中有**70%**是异丙苯，只有**30%**是正丙苯。



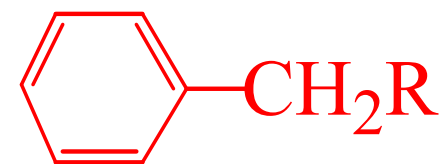
傅-克酰基化反应的应用



*1 制备芳香酮

$\text{NH}_2\text{-NH}_2$, KOH ,
 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\sim 200^\circ\text{C}$

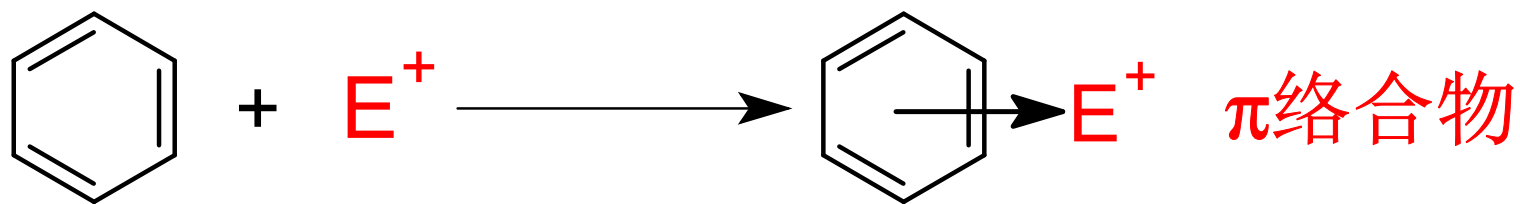
Or $\text{Zn-Hg} / \text{HCl}$



*2 制备直链烷烃

5.5.1.6 苯环上亲电取代反应机理

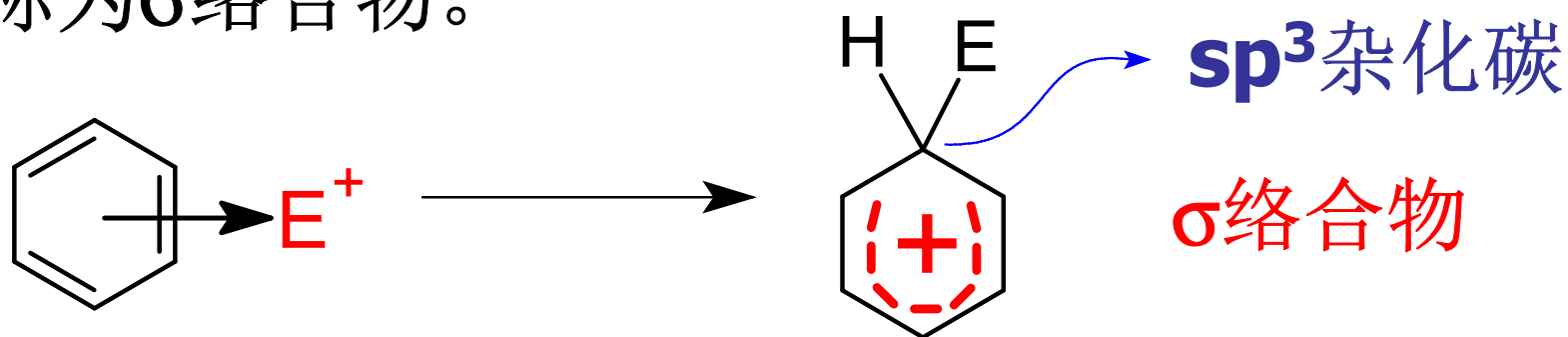
- 上面介绍的这些反应都是亲电取代反应，机理也都相同。从苯的结构可知，苯环碳原子所在平面的上下集中着负电荷（ π 键电子云），对碳原子有屏蔽作用，不利于亲核试剂进攻，相反的，却有利于亲电试剂的进攻。



- 实验结果表明，当苯与亲电试剂作用时，亲电试剂首先与离域的 π 键电子相互作用，生成 π 络合物，此时并没有生成新的键。

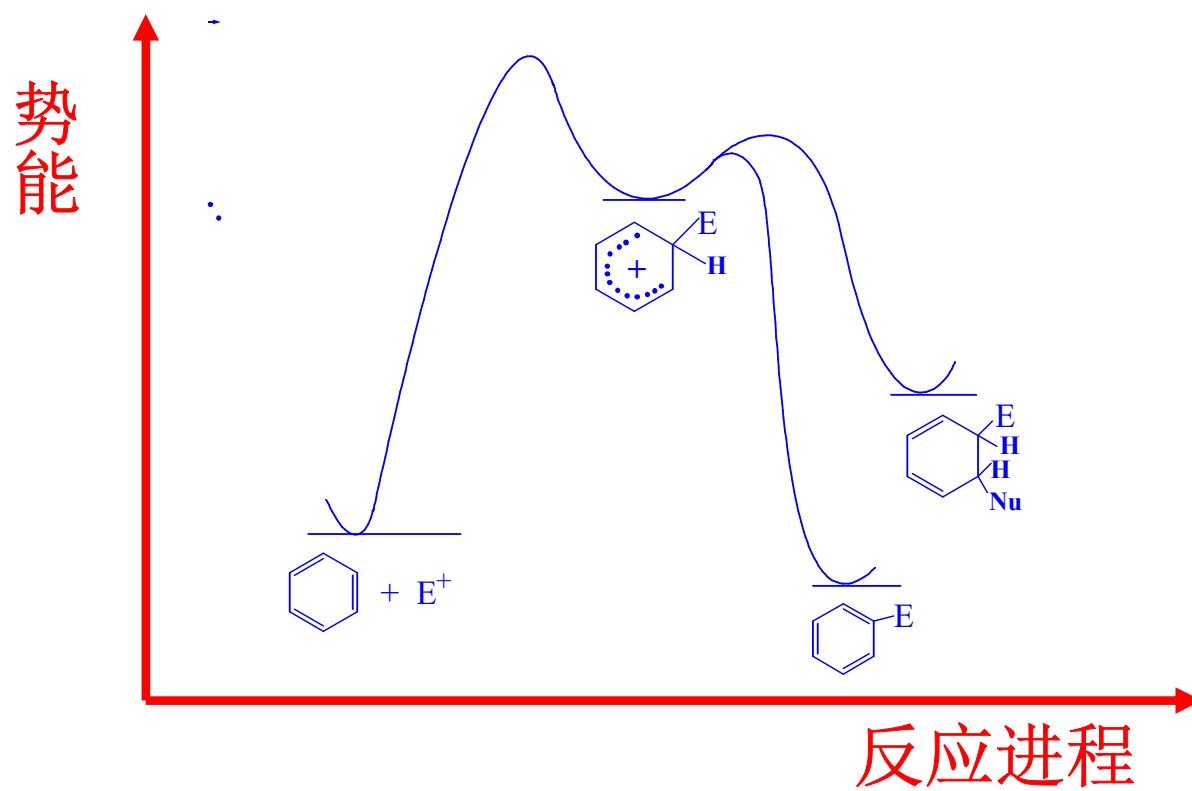
亲电取代反应机理

- 在生成络合物后，亲电试剂从苯环上 π 体系中获得**2**个电子，并与苯环的一个碳原子形成一个新的 σ 键，此时称为 σ 络合物。

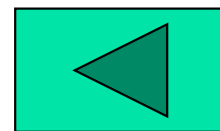


- σ 络合物中，与**亲电试剂E**相连的碳原子，由原来的 **sp^2 杂化**变成了 **sp^3 杂化**，它有**4**个键，不再有**p**轨道，则苯环中由**6**个碳原子形成的闭合的共轭体系被破坏，剩下的**4**个 π 电子，**只能离域到5个碳原子上**。

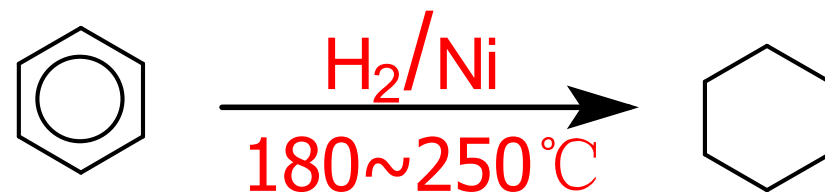
反应势能图（亲电加成和亲电取代的对比分析）



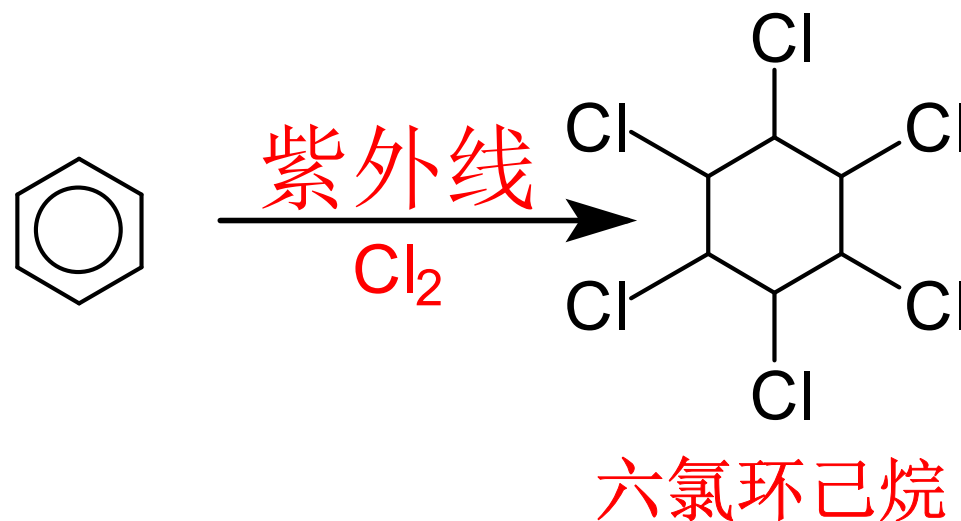
5.5.2 加成反应



- **1. 催化加氢** 在镍的催化下，于**180~250℃**，苯加氢并生成**高纯度的环己烷**。这是工业上制备环己烷（制尼龙的原料）的主要方法。

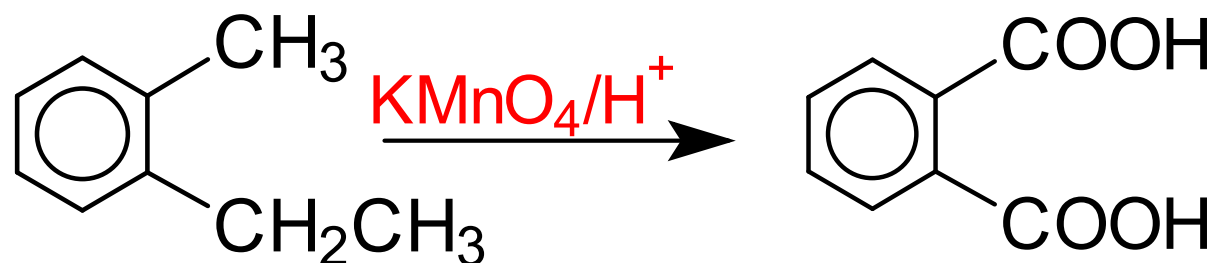
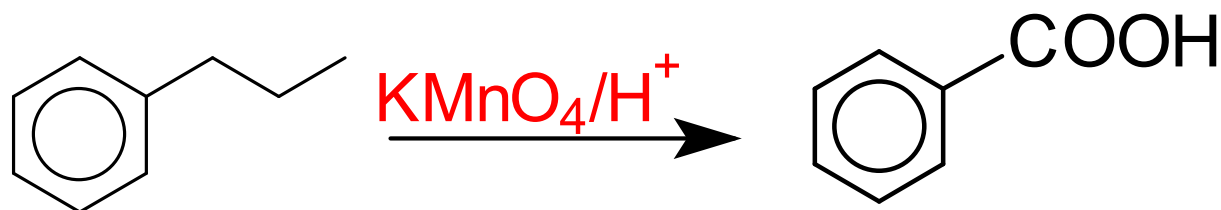
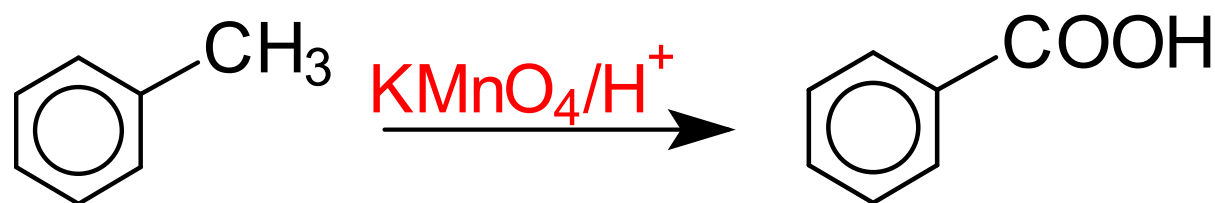


- **2. 加氯** 苯加氯比烯烃困难得多，需要紫外线照射，苯才可与氯发生加成并生成**六氯环己烷**，俗称**六六六**。因其毒性大、高残留，危害大，目前已很少使用。

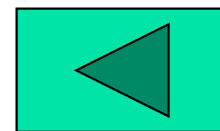


5.5.3 氧化反应

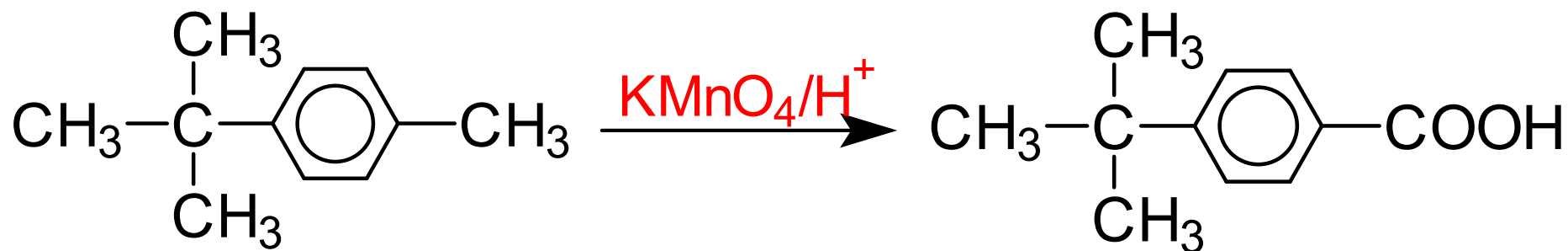
- 1. 侧链氧化 苯环不易被氧化，当其烷基侧链上有 α -H时（必须有 α -H且至少要有有一个），则该侧链可被高锰酸钾等强氧化剂氧化，不论烷基侧链有多长，氧化的结果都是苯甲酸。



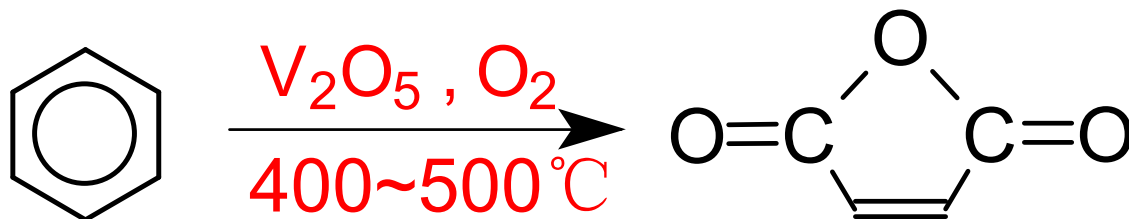
氧化反应



- 若侧链中无 $\alpha\text{-H}$ ，则不会被氧化，显示出侧链 $\alpha\text{-H}$ 有较高的反应活性。如：

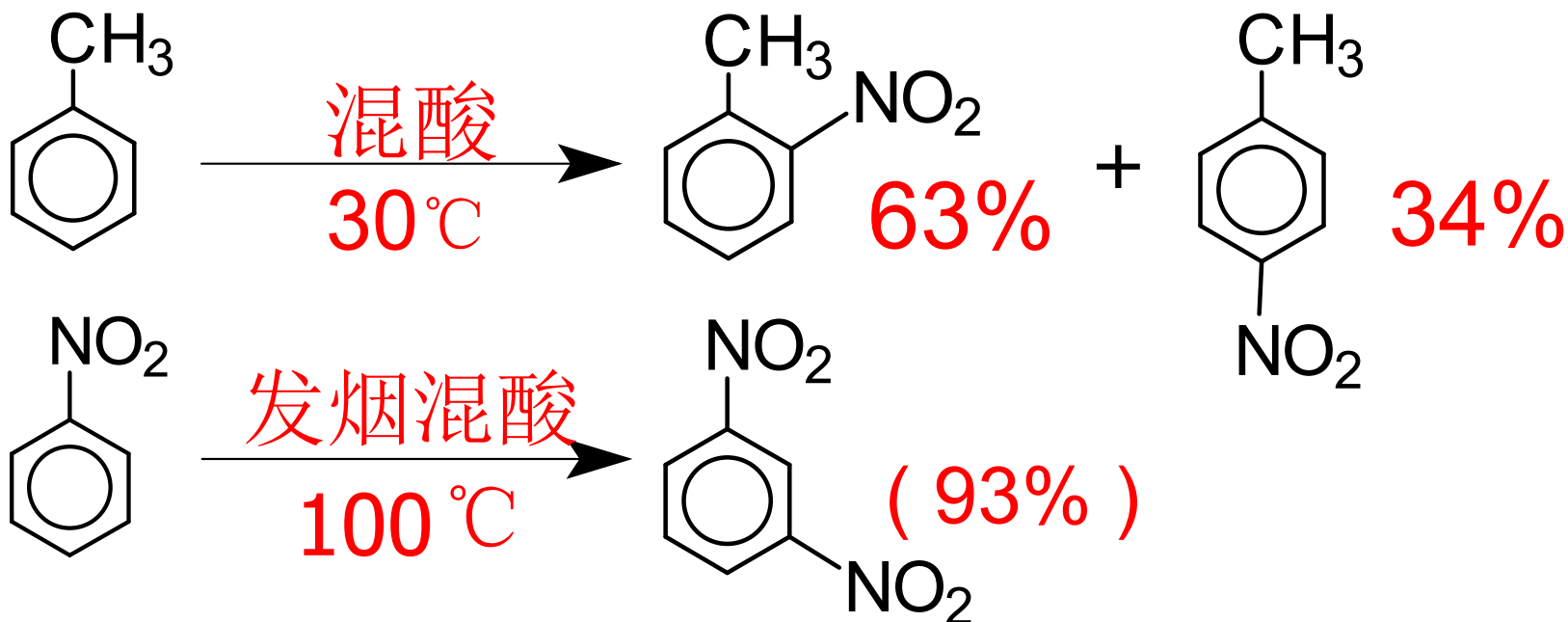


- 2. 破坏氧化** 在特殊催化剂 V_2O_5 的催化下，苯环可被空气中的氧氧化，苯环被破坏，生成**顺丁烯二酸酐**（工业制法）。



5.6 亲电取代反应的定位规律

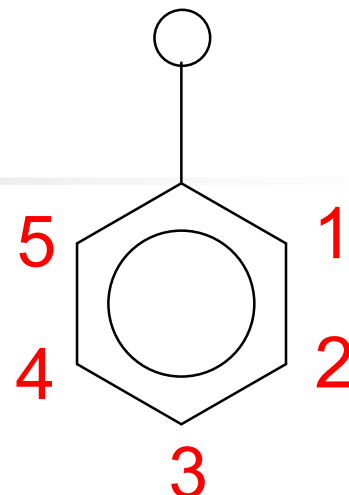
■ 例如：



- 为什么取代苯进行亲电取代反应时，取代基为何有时进入邻、对位，有时却进入间位？为什么有的反应容易进行（条件温和），而有些反应却需要苛刻的反应条件？

5.6.1 定位规律

定位基——苯环上原有的取代基



- 第一类定位基（邻对位定位基） 它使进入苯环的取代基主要进入原有基团的邻位和对位。且邻位产物+对位产物 $> 60\%$ ，邻对位有**3**个，间位有**2**，机会均等就以此为界。
- 第一类定位基的定位强弱和种类
- $-\text{O}^- > -\text{NR}_2 > -\text{NHR} > -\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{NHCOR} > -\text{OR} > -\text{OCOR} > -\text{SR} > -\text{CH}_3 > -\text{Ar} > -\text{X}$
- 特点：与苯环直接相连是饱和原子，并有供电性，可使苯环活化，增加苯环上的反应活性。

第二类定位基

- 第二类定位基（间位定位基）使取代基进入原有基团的间位，且间位产物 $> 40\%$ 。
- 第二类定位基的定位强弱和种类
- $-\text{NR}_3^+ > -\text{NO}_2 > -\text{CCl}_3 > -\text{CN} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{CHO} > -\text{COR} > -\text{COOH} > -\text{COOR} > -\text{CONH}_2$
- 特点：与苯环直接相连的原子多是不饱和的缺电子基团，具有强烈的吸电子性，使苯环钝化，反应活性降低。当苯环上连有这些基团时，下一个取代基则进入该基团的间位。

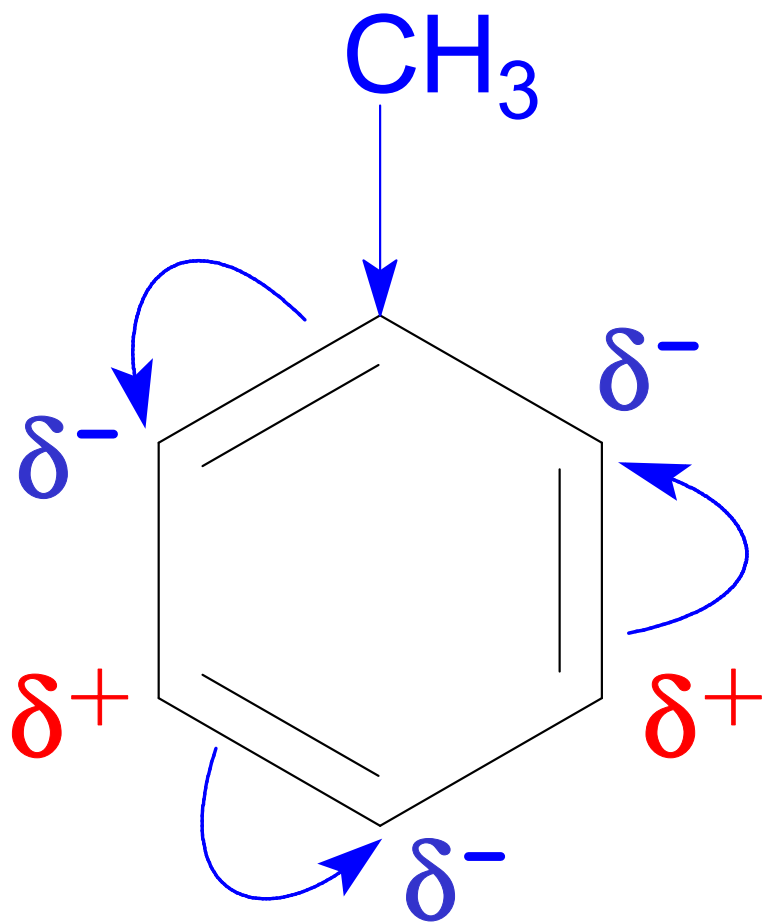


5.6.2 定位规律的解释

■ 1. 电子效应

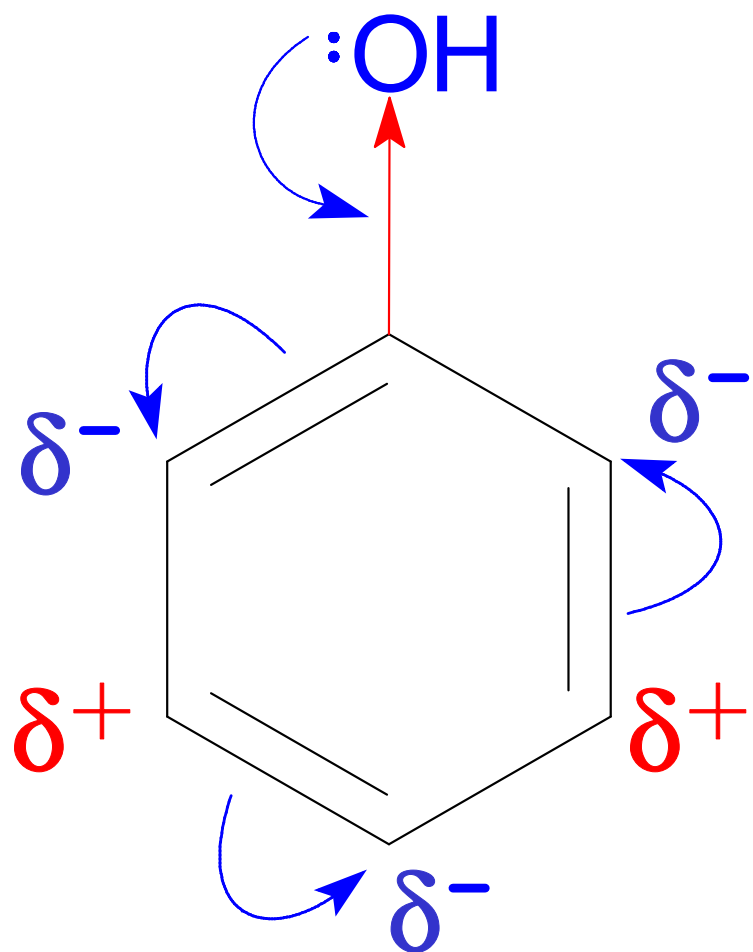
- 苯环是一个闭合的共轭体系，由于受到原有取代基的影响，共轭体系中的 π 键电子云就会产生不均匀分布（即发生了极化，产生交替极性），则苯环上的各位置的 π 电子云密度就有高有低，在电子云密度大的地方就容易发生亲电取代反应，相反地在电子云密度低的地方就不易发生亲电取代反应。
- 不同的定位基对苯环产生不同的效果，产生的效果的强弱也不相同，则下一个取代基进入的位置就不同。下面就介绍不同种类的定位基对苯环的影响。

邻对位定位基对苯环的影响



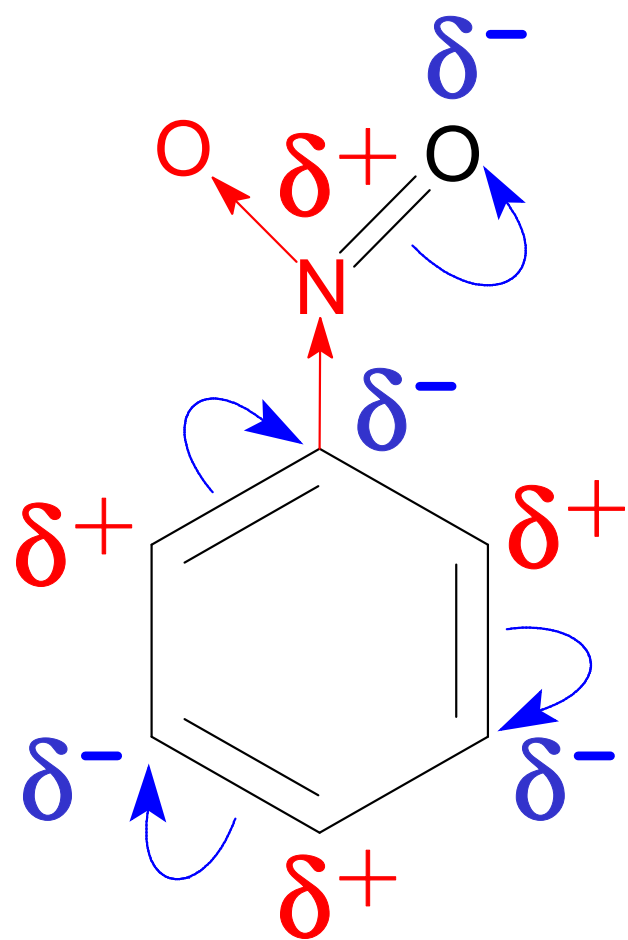
- $-\text{CH}_3$ 的 σ - π 超共轭效应，可使烯烃极化，同样也能使苯环极化，并使苯环上电子云密度增加（故甲苯比苯更易进行亲电反应），但相对间位来说，邻对位的电子云密度增加的更多，在这些位置相对带有负电荷。则苯环在进行亲电取代反应时下一个基团就进入该定位基的邻位或对位。

羟基对苯环的影响



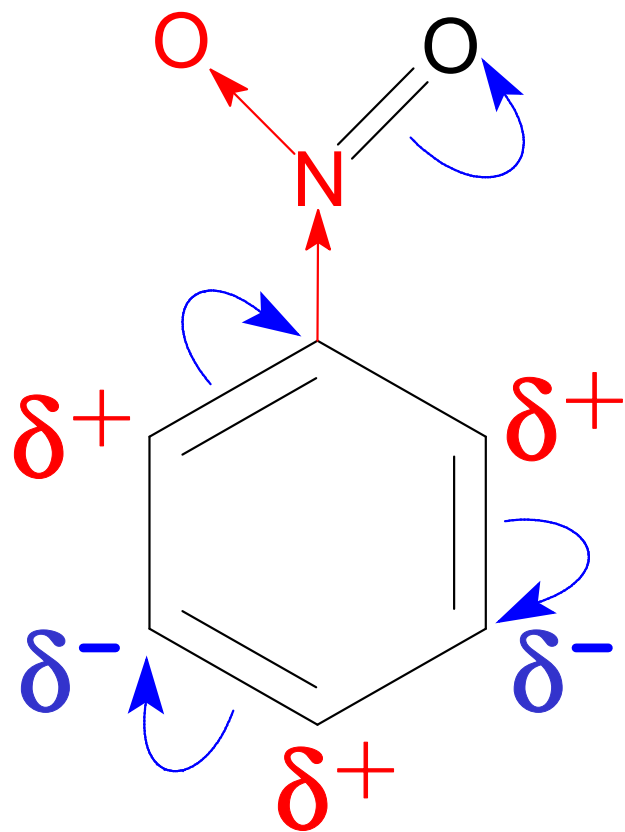
- 氧的电负性比碳大，其诱导效应使苯环上的电子云密度降低，钝化苯环，但氧上**2**个**p**电子，而苯环的每个碳上只有**1**个，所以氧上电子云密度比苯环上高则其**p- π** 共轭会使氧上的**p**电子部分分散到苯环上，而使苯环活化，其总效果是**p- π** 共轭的作用大于诱导效应。**-OH**使苯环活化，是一个较强的邻对位定位基。

间位定位基对苯环的影响



- 由于电负性 $O > N > C$ ，则N、O的诱导效应使苯环上的电子云密度降低。另外， $N=O$ 双键也由于氧的电负性大于氮而发生自然极化，而其与苯环形成的 $\pi-\pi$ 共轭，也使苯环上的电子云密度下降，二者的作用效果相同，都使苯环上的电子云密度降低，不利于亲电取代反应的进行，使苯环钝化，所以它使硝基苯比苯更难发生亲电取代反应。

间位定位基对苯环的影响

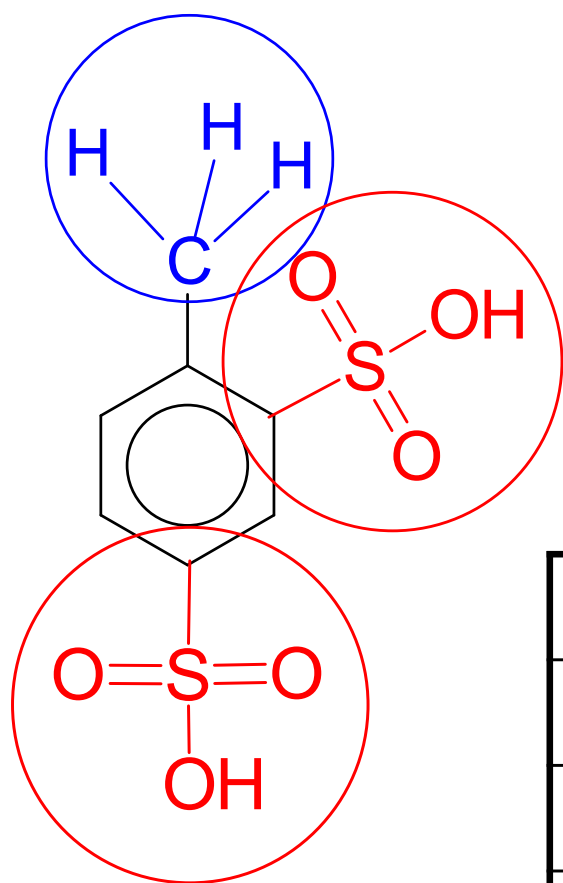


- 虽然硝基使苯环钝化，进行亲电取代反应时更困难，但对于该苯环自身来讲，硝基使其邻对位（相对于间位）电子云密度下降的更多。即相对于邻对位来讲间位带有负电荷，如果硝基苯能发生亲电取代反应，也更多地发生在硝基的间位。
- 硝基是一较强的间位定位基。

2.

空间位阻效应

- 由于定位基或取代基的体积较大，使下一个取代基进入其邻位时受到的空间阻力较大，这种效应我们就称为**空间位阻效应**，简称**空间效应**。



反应物	反应	邻位	对位
甲苯	硝化	56%	38%
甲苯	磺化	32%	62%
异丙苯	硝化	18%	81%

空间位阻效应

反应物	反应	邻位	对位
甲苯	硝化	56	38
甲苯	磺化	32	62
异丙苯	硝化	18	81

- 由于硝基体积较磺酸基小，故磺酸基进入甲基邻位时受到的空间位阻较大，相对甲苯硝化其邻位产物减少，对位产物增加。虽然硝化时，邻位产物较多，但邻位位置有**2**，对位仅有**1**个，去掉几率因素（邻位产物除**2**），为**28:38**，可见尽管体积小，仍以对位所受空间阻碍较小，进攻试剂更易进入对位。
- 异丙基是体积较大基团，其空间位阻对邻位影响大，体积较小试剂（如硝基）也更易进入其对位。
 - 体积较小基团有：**甲基、氨基、硝基、卤原子**等。
 - 体积较大基团有：**叔丁基、异丙基、磺酸基、酰胺基**等。

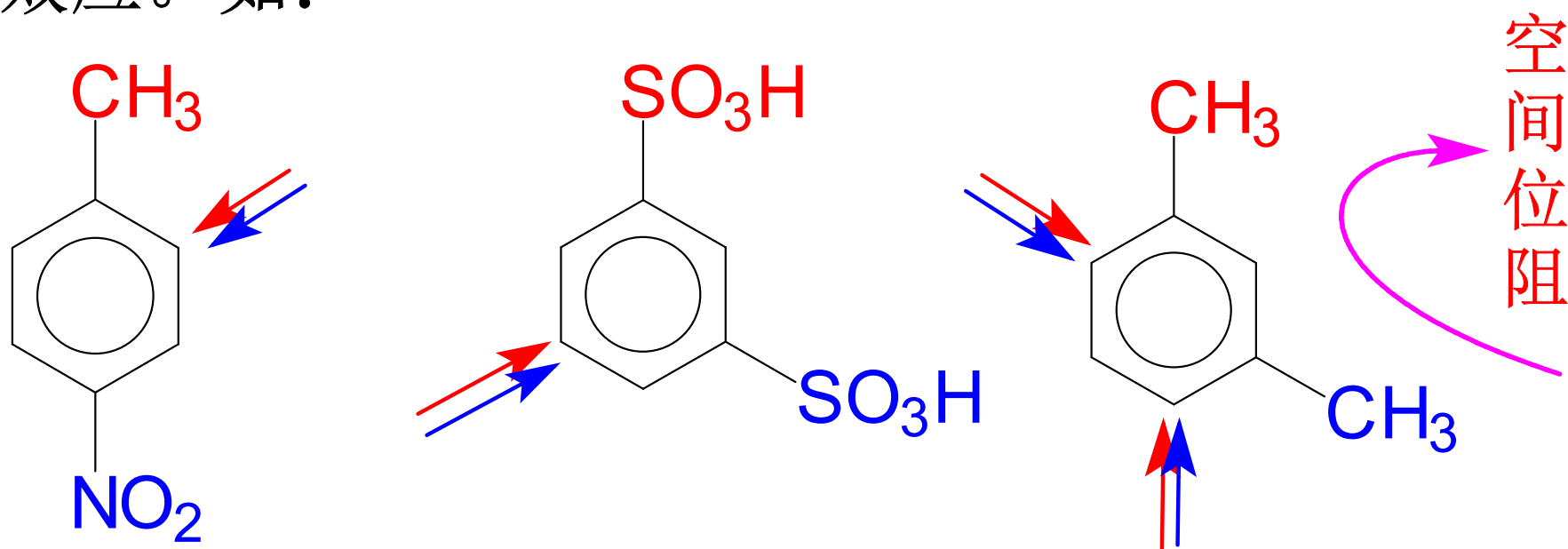


5.6.3 苯环上的二元定位规律

- 苯环上的二元定位是指，当苯环上已有两个定位基时，下一个取代基可能进入的位置。
- 按照苯环上所连两定位基的不同情况，分为以下几种情况予以讨论。
- 两定位基的定位效果一致，指向相同的位置。
- 两定位基的定位效果不一致，指向不同的位置。
 - ① 两定位基是同一类定位基。
 - ② 两定位基是不同类定位基。

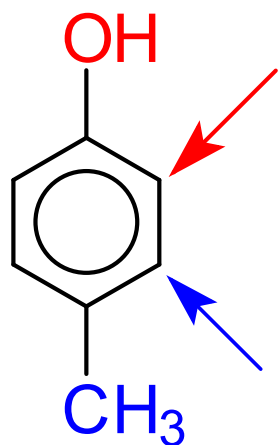
定位效果一致的情况

- 不论是哪一类的定位基（同为第一类定位基、第二类定位基或一个是第一类定位基一个是第二类定位基），它们的定位指向相同的位置，则下一个基团就进入它们共同指定的位置，但仍需考虑空间位阻效应。如：

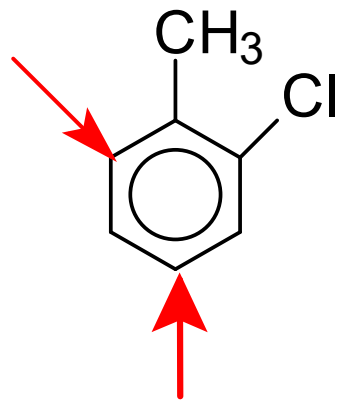


定位效果不一致的情况

- ① 两定位基是同一类定位基时，由定位效应强的定位基决定下一基团进入的位置。如：

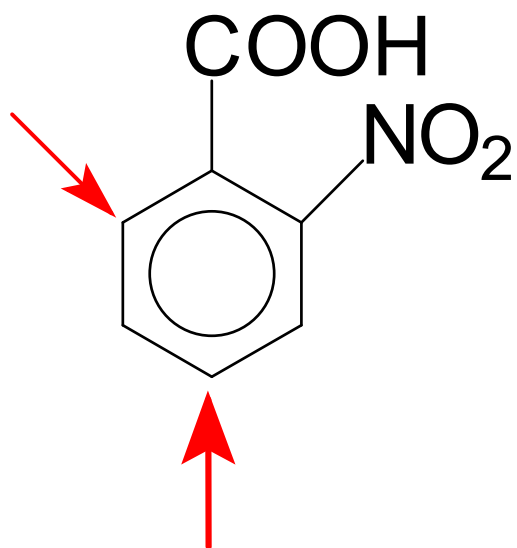


- 两者都是第一类定位基，都使苯环活化，但由于 $-\text{OH}$ 比 $-\text{CH}_3$ 更能活化苯环。即 $-\text{OH}$ 使其邻对位电子云密度增加得多， $-\text{CH}_3$ 使其邻对位电子云密度增加得少，故下一取代基较多进入 $-\text{OH}$ 所指定的位置。



都是第一类定位基，甲基比氯定位效果强，则下一取代基进入甲基指定的位置。

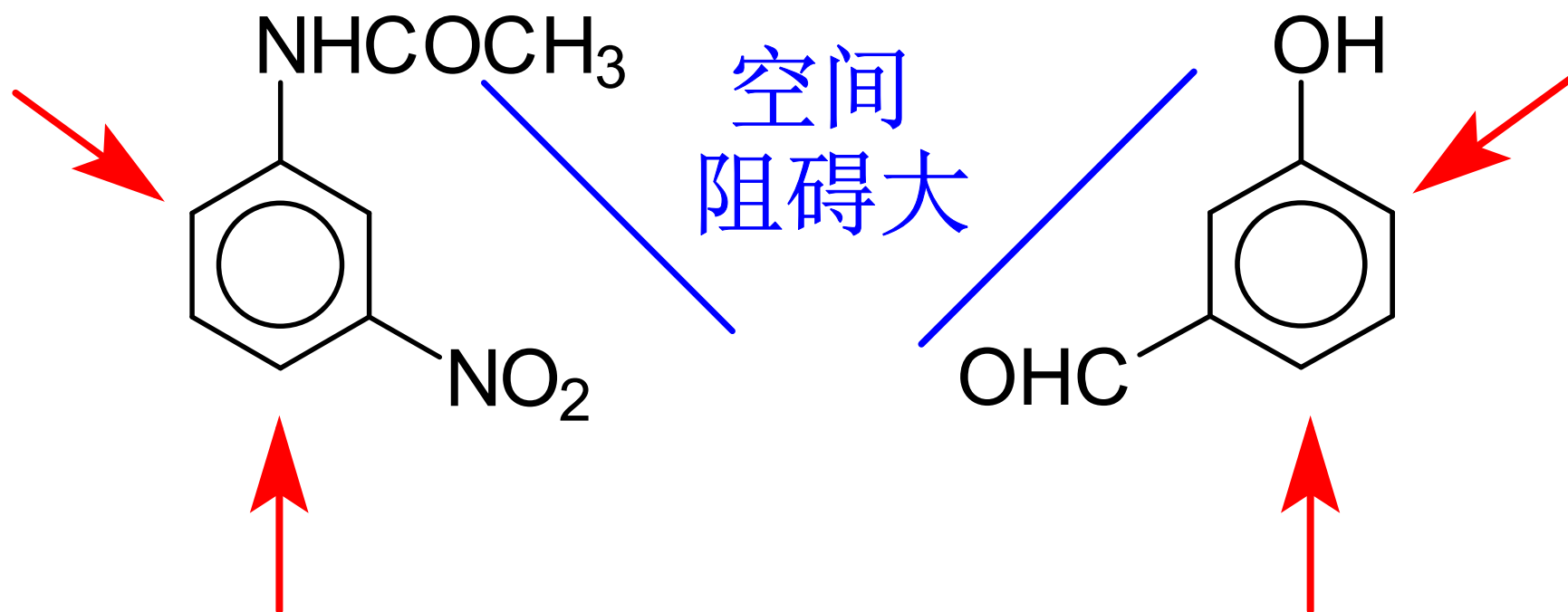
同为第二类定位基



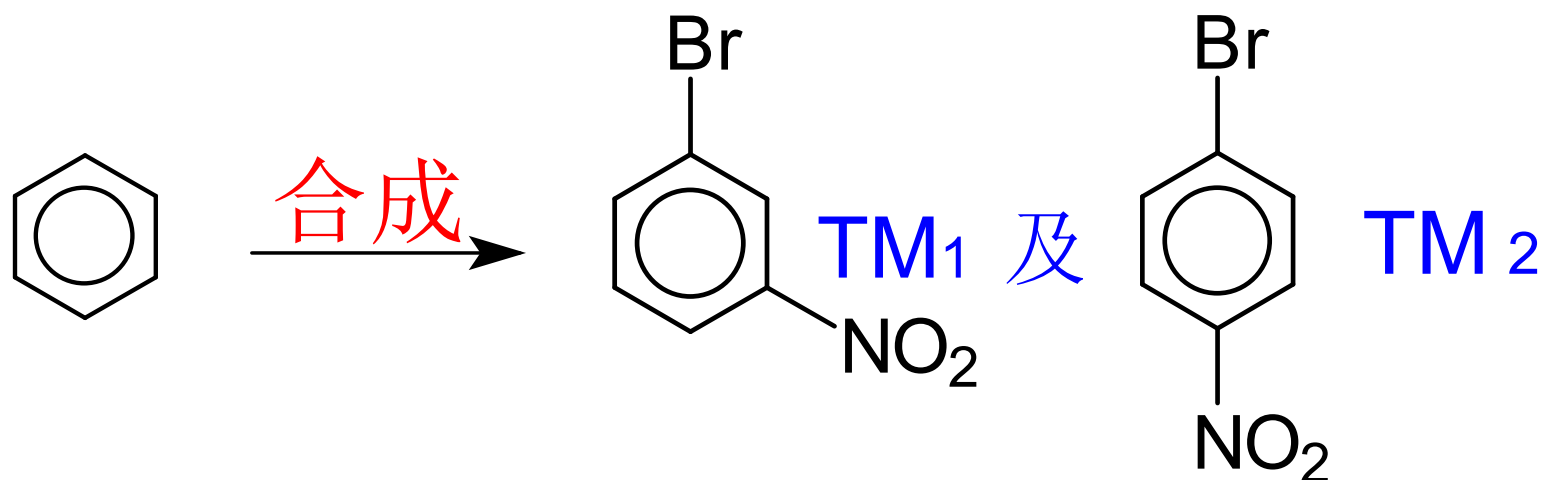
- 同为第二类定位基，也是进入由更强的第二类定位基指定的位置。
- 原因是定位效果更强的第二类定位基使其邻对位电子云降低的更多（此位置恰好是另一定位基的间位），则该位置相对其它位置有较多的正电荷。则下一取代基进入定位效果强的第二类定位基指定的间位。

不同类定位基

- 若两定位基是**不同类定位基**，则下一取代基进入由第一类定位基所指定的位置。

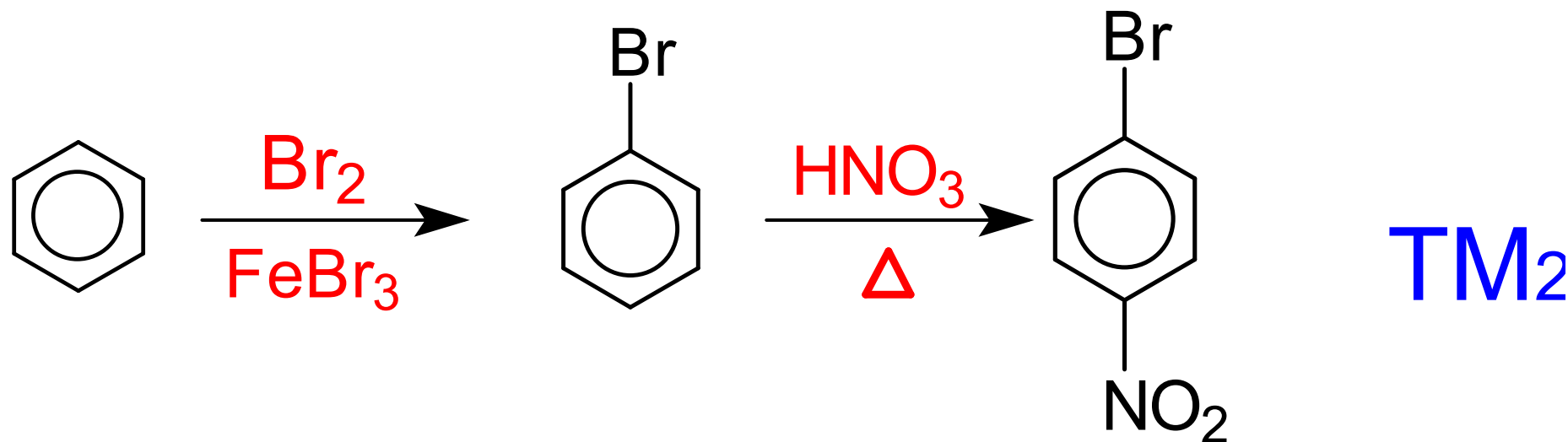
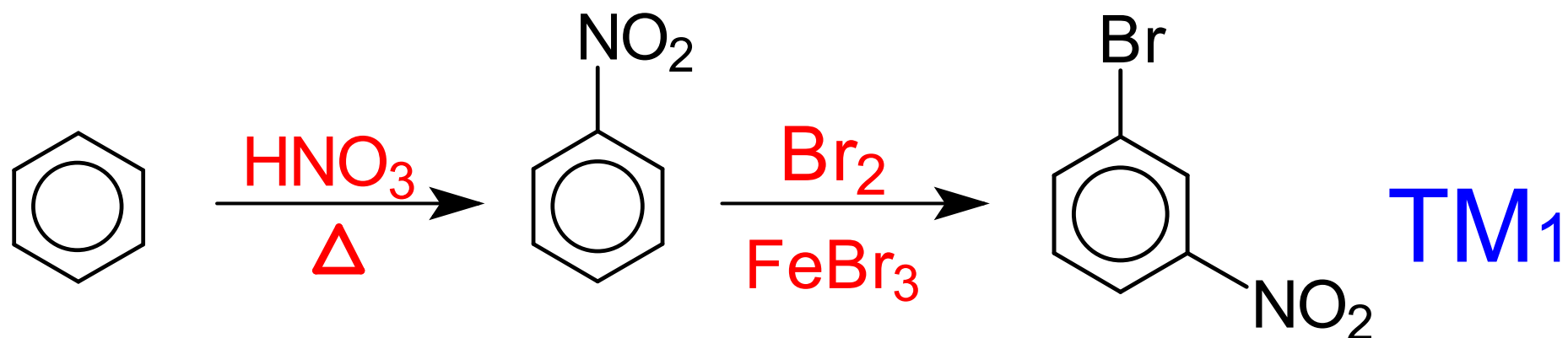


8.6.4 定位规律的应用

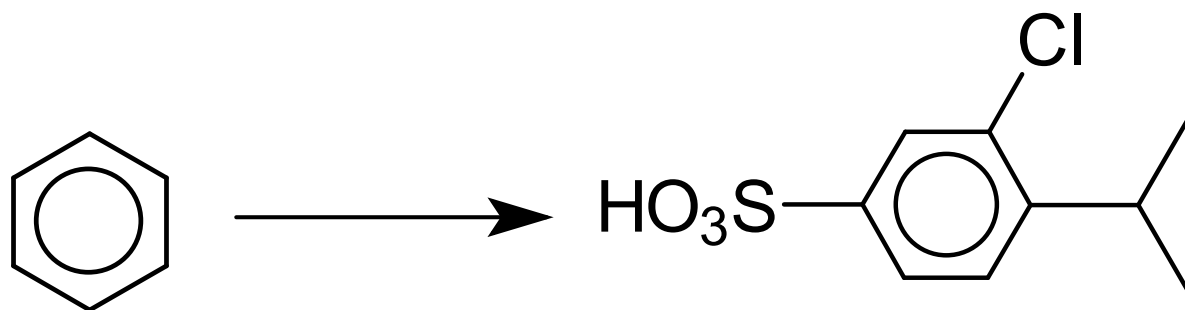


- 制备目标分子（TM1）时，由于Br是第一类定位基，它使-NO₂进入Br的邻对位，而不是间位，故不能采取先溴代再硝化的方法，而Br恰在-NO₂的间位，正是硝基指定的下一取代基进入的位置。所以应采用先硝化后溴代的反应路线。

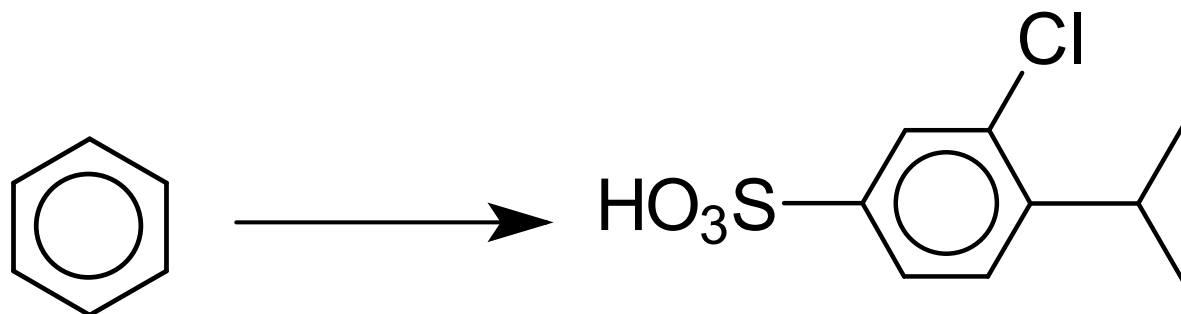
合成路线



合成 2

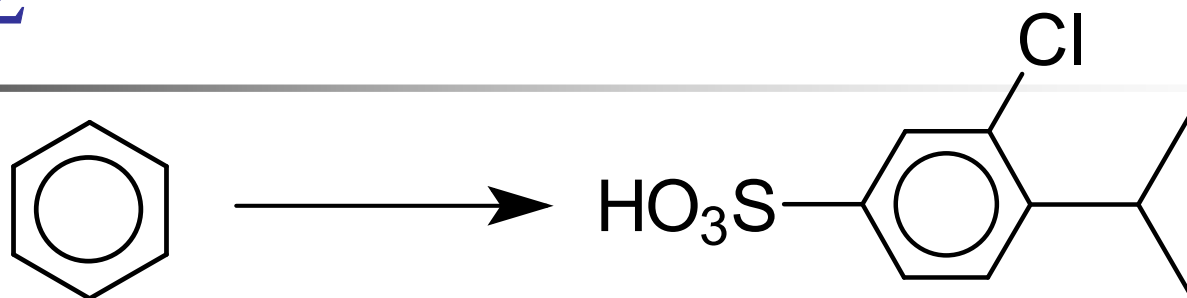


合成 2

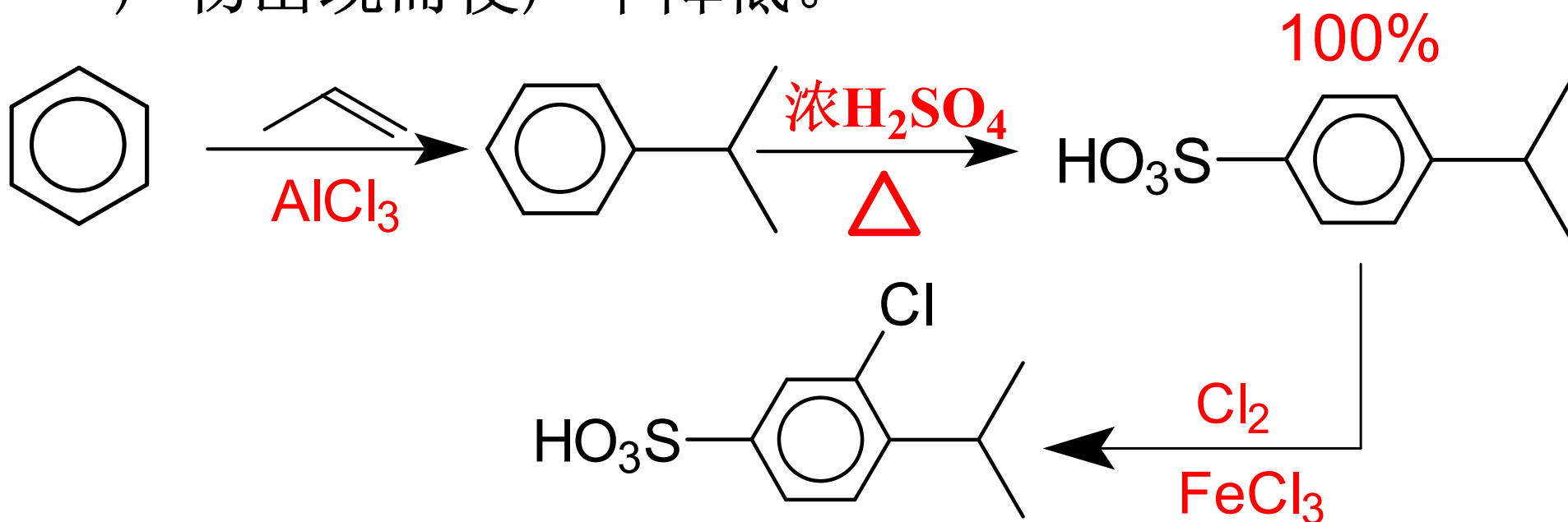


- 异丙基、磺酸基的体积都大，空间阻碍大，磺酸基**100%**都进入对位。若先氯代，必有对位氯代产物出现而使产率降低。

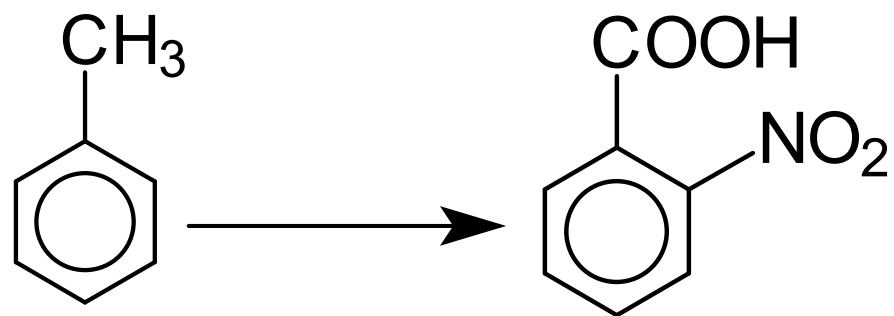
合成 2

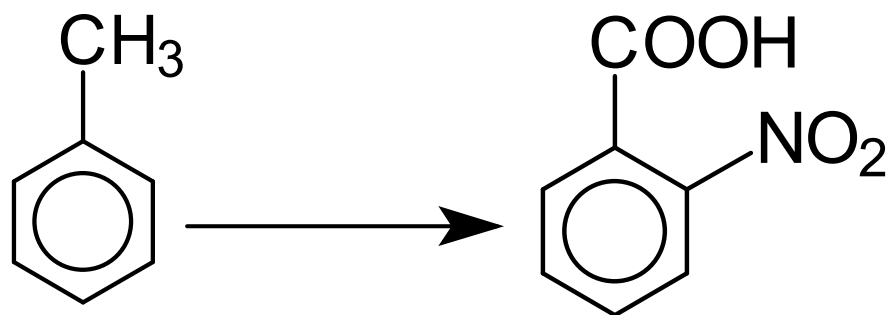
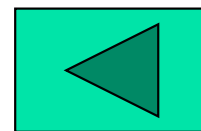


- 异丙基、磺酸基的体积都大，空间阻碍大，磺酸基**100%**都进入对位。若先氯代，必有对位氯代产物出现而使产率降低。



合成 3

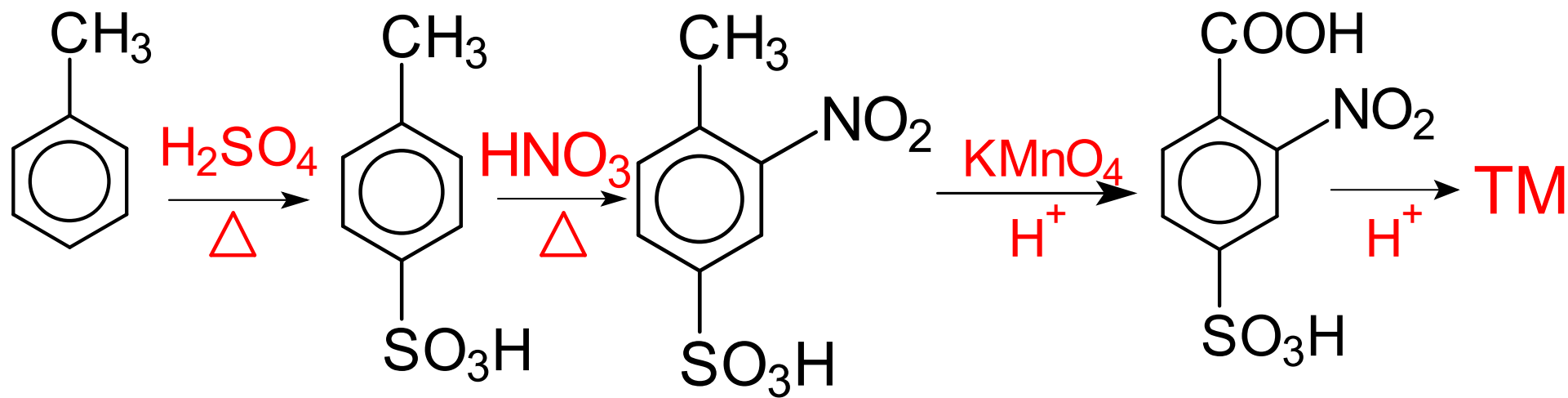
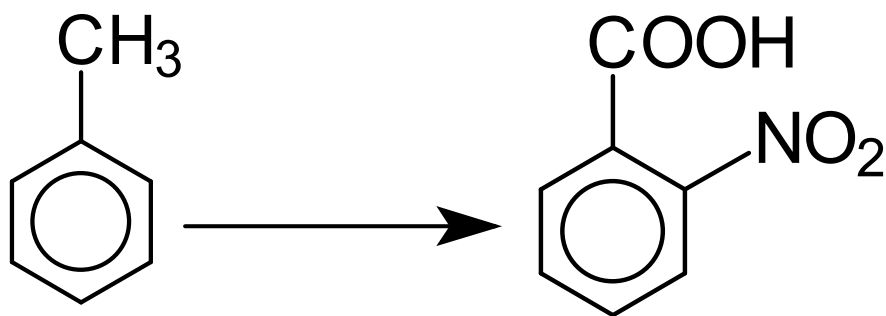
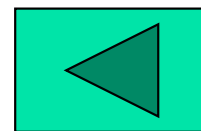




- 若先氧化，则因羧基是间位定位基，使硝基进入其间位，所以仍需先硝化。但先硝化，硝基进入甲基的邻位和对位，有对位异构体产生，产率下降。所以如能把对位先占住，则硝基只能进入邻位，产率大增，但是上去的基团需能去掉，以我们目前所学有一个恰好符合要求。

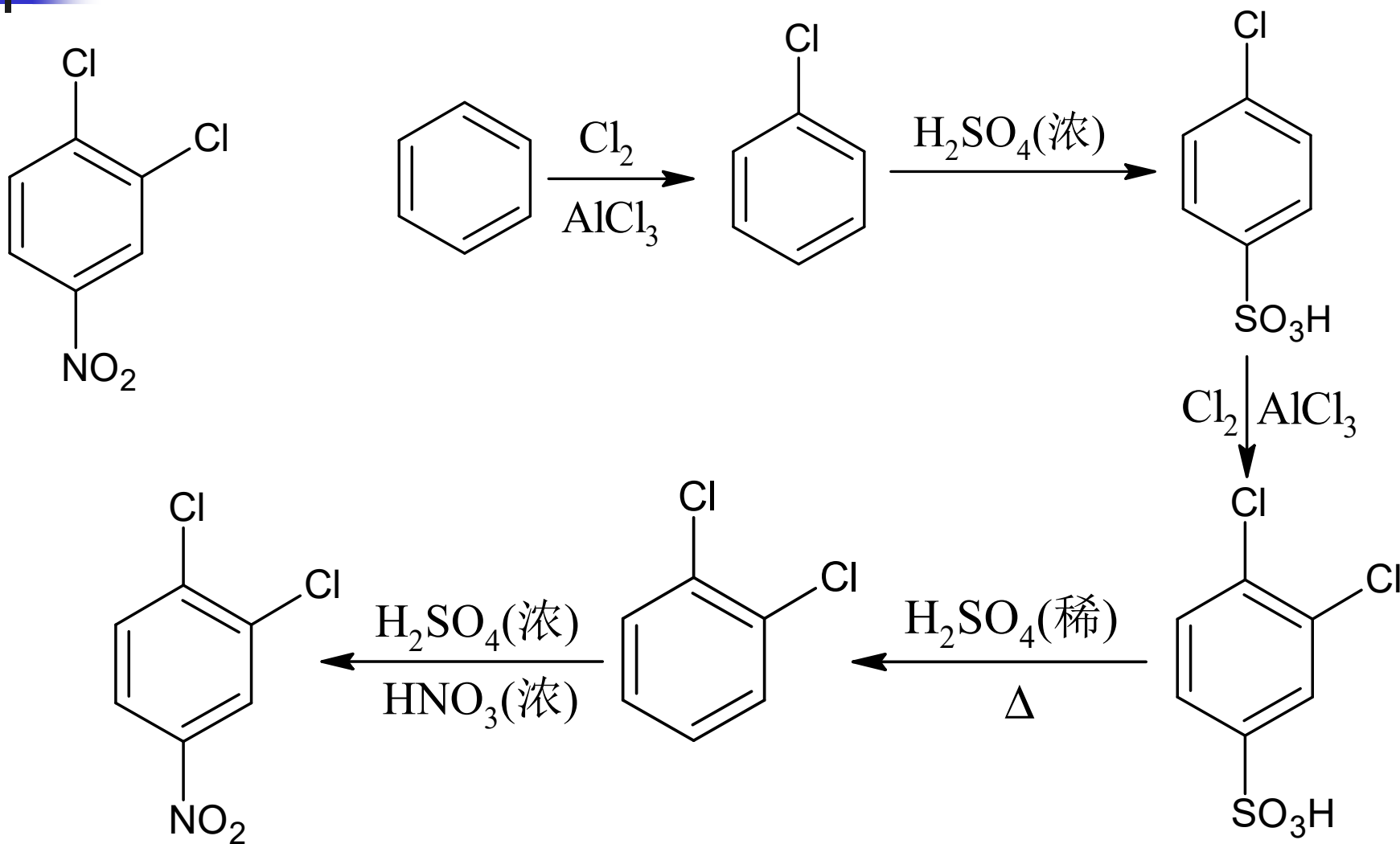
磺酸基

合成 3

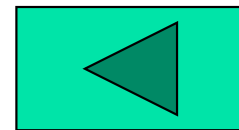


以苯为原料合成下列化合物

(2)

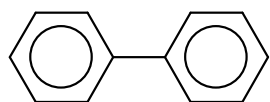


5.7 多环芳烃和非苯芳烃

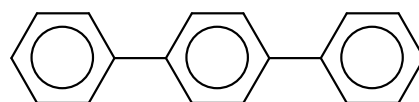


- 多环芳烃是指分子中含有两个或两个以上苯环的芳香族化合物。多环芳烃按其分子中苯环的连接方式又可分为以下三类：

① **联苯** 苯环间以单键直接相连。如

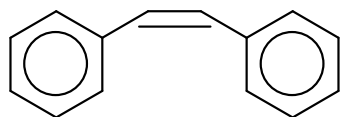


联苯



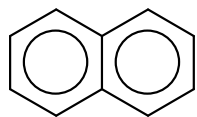
三联苯

② **多苯代脂烃** 苯环间由非芳香碳原子相连。如

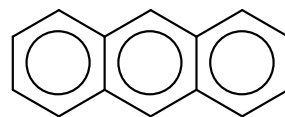


1,2-二苯基乙烯

③ **稠环芳烃** 两个或多个苯环以共用碳原子相连。如



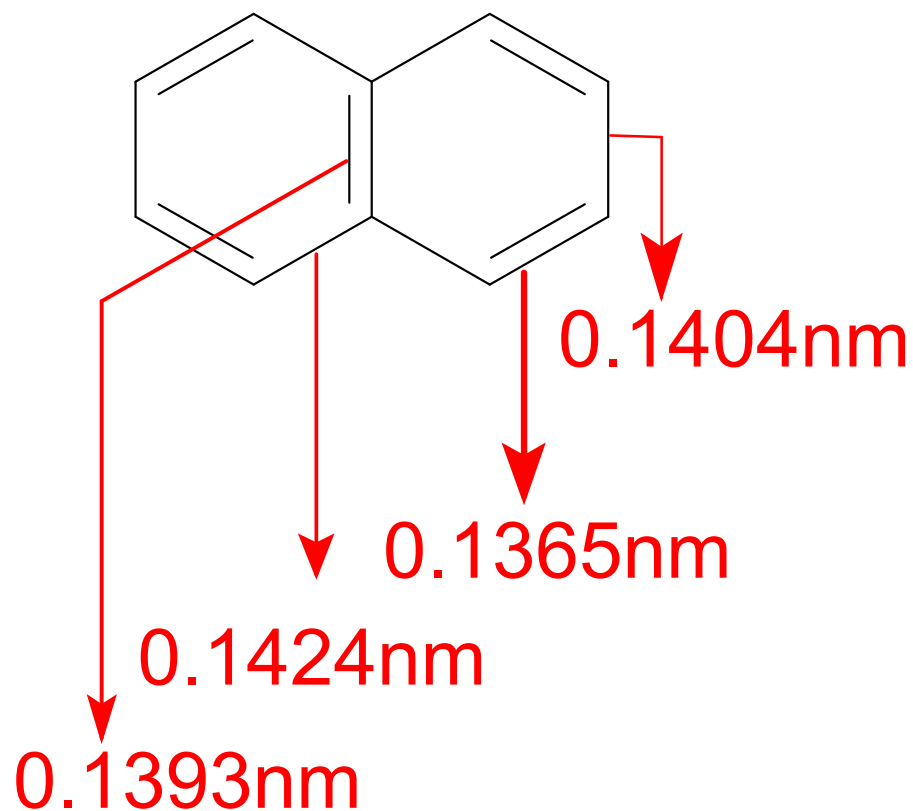
萘



蒽

5.7.1 萘的结构、命名和性质

1. 萘的结构



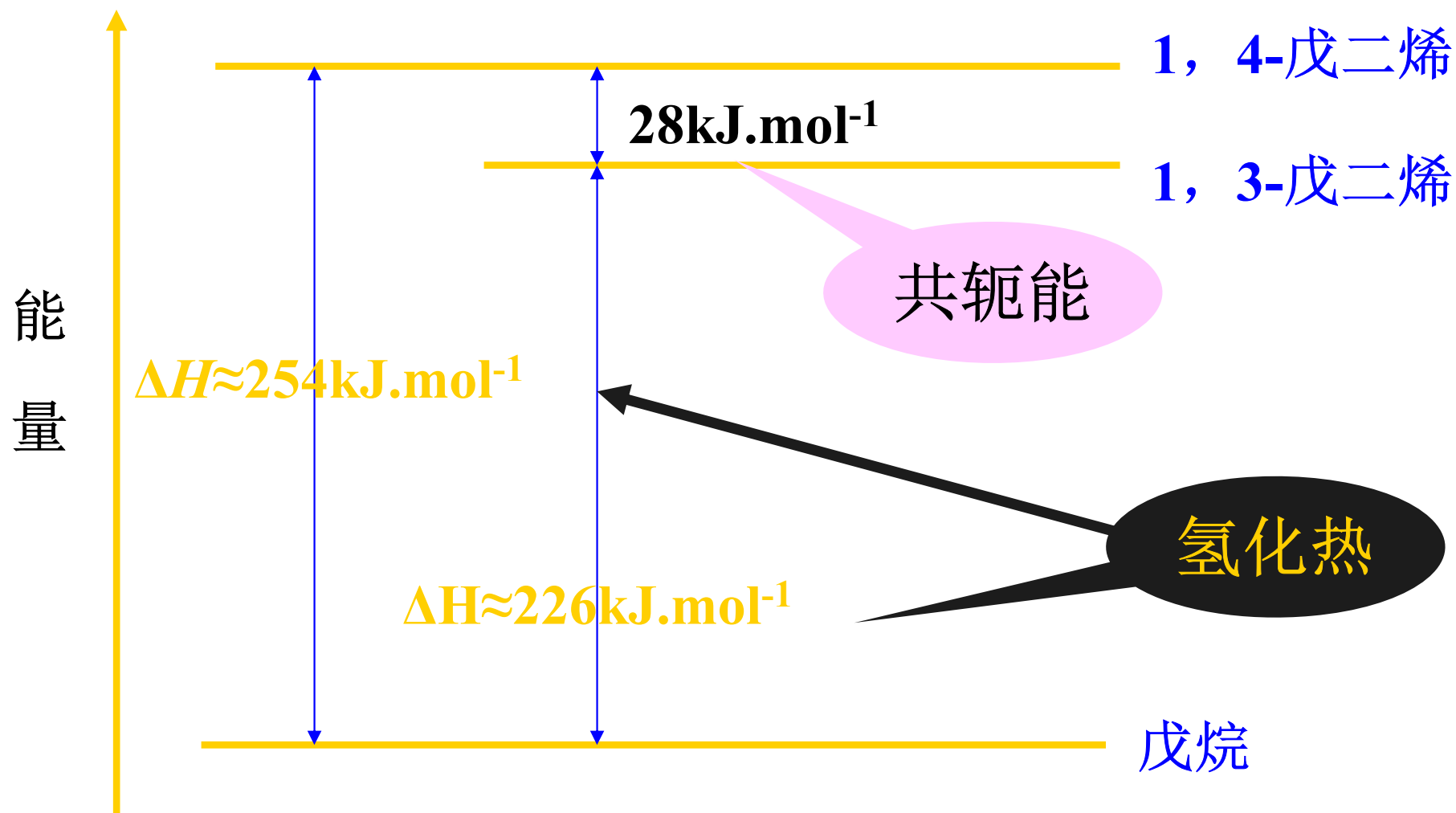
- 萘 C_{10}H_8 ，萘中的碳—碳键与苯不同，萘环中的碳—碳键长并不相等，并由此导致其性质也稍有不同。
- 苯中的**6**个碳原子完全相同，使其性质较稳定。
- 而萘中不等的键长，**导致其中的某些原子的性质活泼，易发生化学反应。**

萘与苯的结构比较

	苯(C ₆ H ₆)	萘(C ₁₀ H ₈)
分子结构	平面环状	平面环状
C的杂化	sp ²	sp ²
π键	6中心6电子大π键	10中心10电子大π键
π电子云密度	高度对称, 处处相同	α位 > β位
离域能	150.3kJ/mol	255kJ/mol (< 2 × 150.3kJ/mol)

亲电取代反应最易在萘的α位发生

共轭能



萘与苯的结构比较

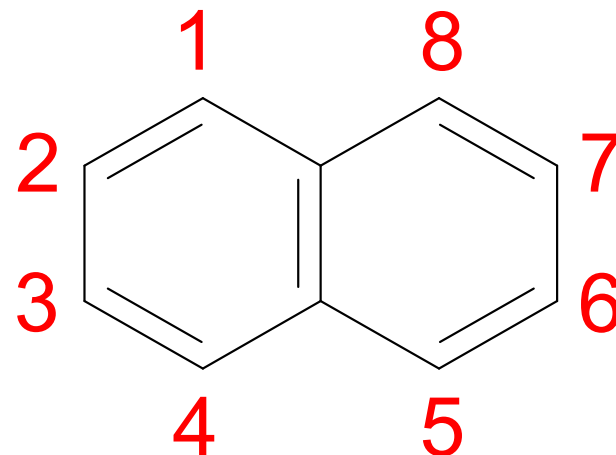
	苯(C ₆ H ₆)	萘(C ₁₀ H ₈)
分子结构	平面环状	平面环状
C的杂化	sp ²	sp ²
π键	6中心6电子大π键	10中心10电子大π键
π电子云密度	高度对称, 处处相同	α位 > β位
离域能	150.3kJ/mol	255kJ/mol (< 2 × 150.3kJ/mol)

亲电取代反应最易在萘的α位发生

2. 萘的命名

- 萘环的命名较为特殊，其编号次序相对固定。

其中**1,4,5,8**位称 α 位，**2,3,6,7**位称为 β 位，不论取代基位置如何，编号都要从一个 α 位开始，并经过该环编到另一个环。



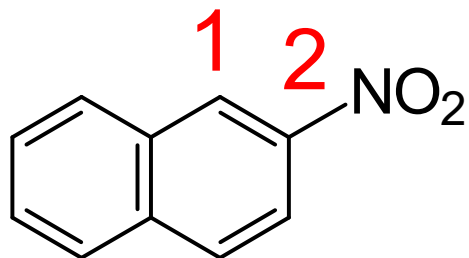
- 萘的衍生物的命名与苯的衍生物的命名相似，选择母体同样要用到“优先次序”。只是编号应遵守萘环的编号原则。

萘衍生物的命名

- 萘的衍生物的命名与苯的衍生物的命名相似，选择母体同样要用到“优先次序”。只是编号应遵守萘环的编号原则。
- “优先次序”是命名时规定的一个人为次序。
- $-\text{COOH} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{COOR} > -\text{CONH}_2 > -\text{CN} > -\text{CHO} > >\text{C}=\text{O} > -\text{OH} (\text{醇}) > -\text{OH} (\text{酚}) > -\text{NH}_2 > -\text{C}\equiv\text{C}- > >\text{C}=\text{C}< > -\text{OR} > -\text{R} > -\text{H} > -\text{X} > -\text{NO}_2$

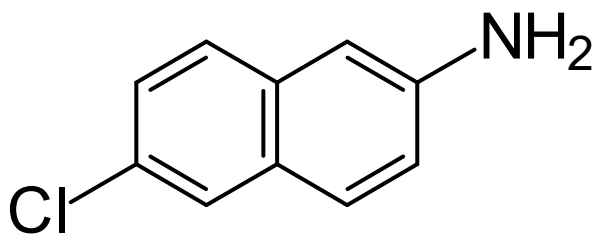
萘的命名

让我们来熟悉一下

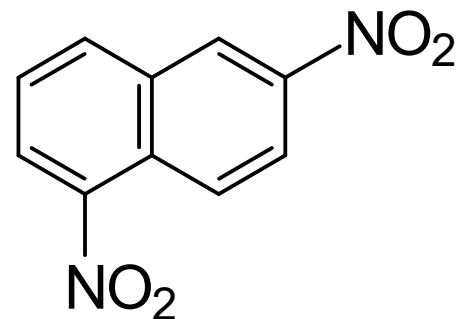


β -硝基萘

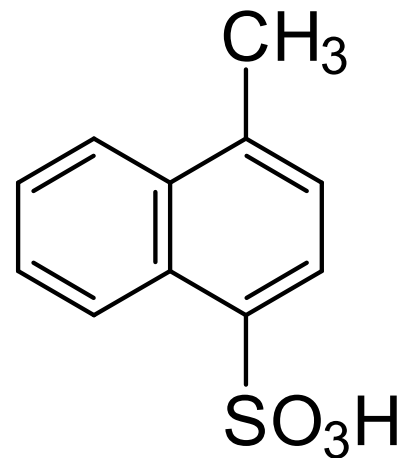
2-硝基萘



6-氯-2-萘胺



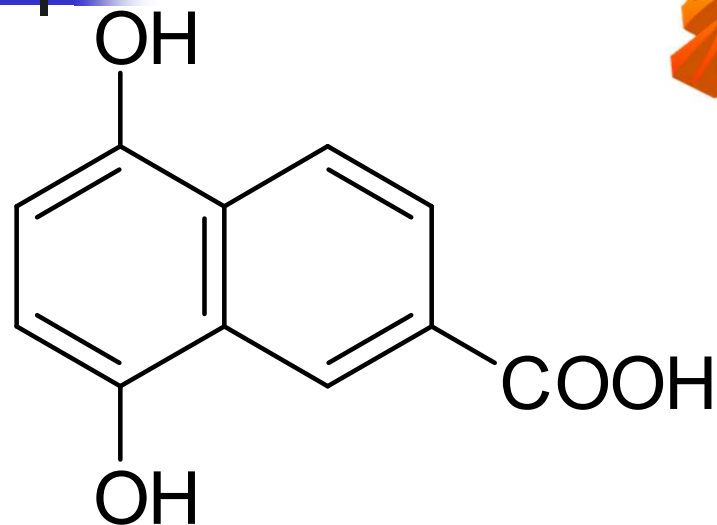
1,6-二硝基萘



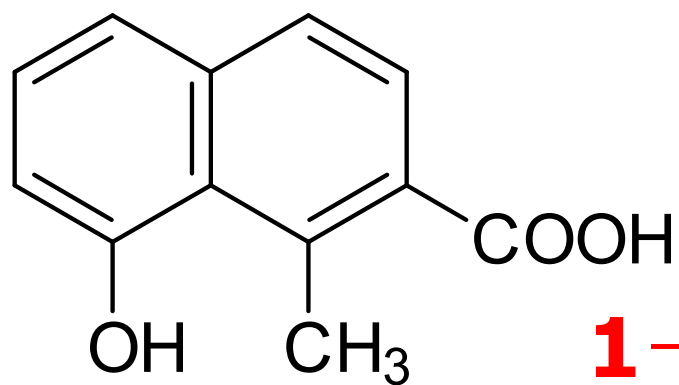
4-甲基萘磺酸

练习

练习一下吧!



5,8-二羟基-2-萘甲酸

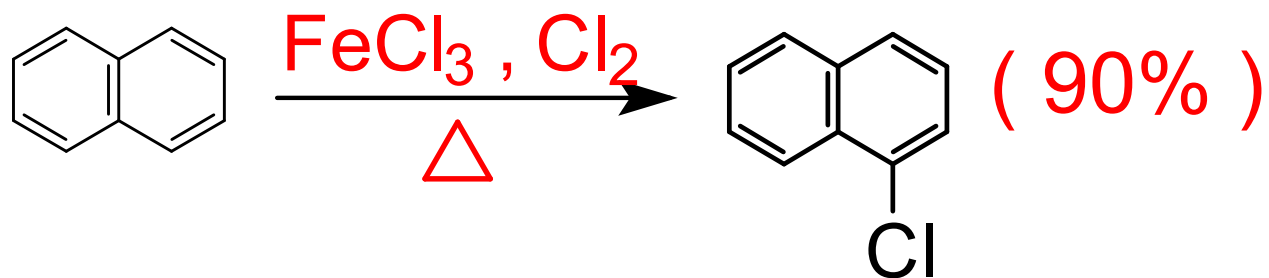


1-甲基-8-羟基-2-萘甲酸

3. 萘的性质

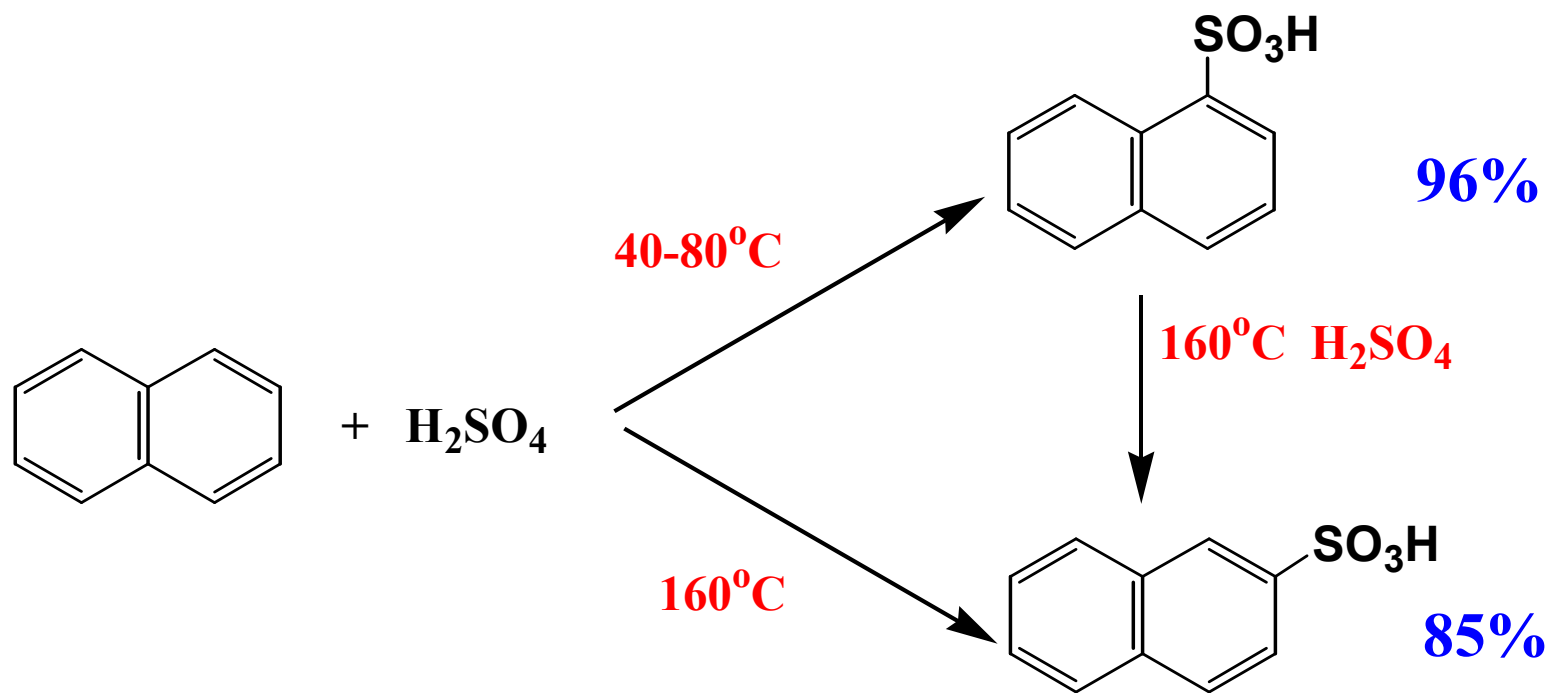
■ 1. 取代反应

(1) 萘环上无取代基时多以 α 一位取代为主。如卤代、硝化。



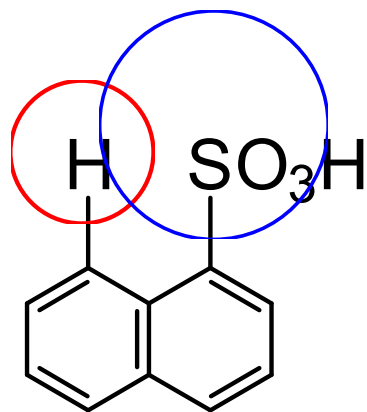
*3 萘的磺化

磺化（温度不同，产物不同，低温 $< 80^{\circ}\text{C}$ 时， α 位取代；高温 $> 160^{\circ}\text{C}$ ， β 位取代）。

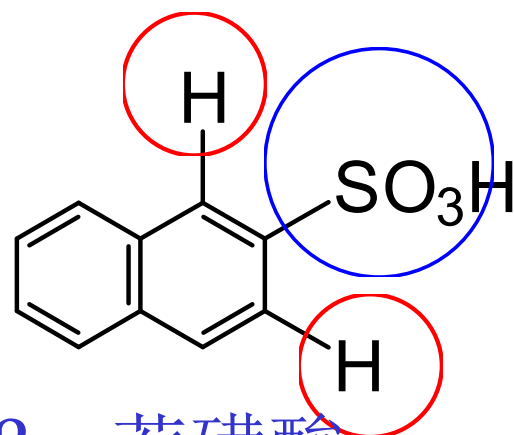


磺化时的空间作用

- 磺基的体积大， α 位的磺基与8位的H原子间有空间作用，使 α -萘磺酸的稳定性下降。



α -萘磺酸

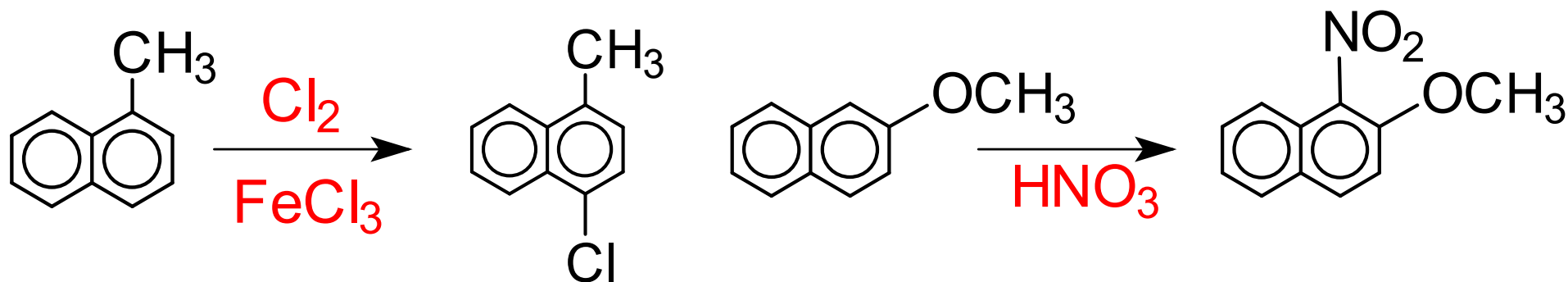


β -萘磺酸

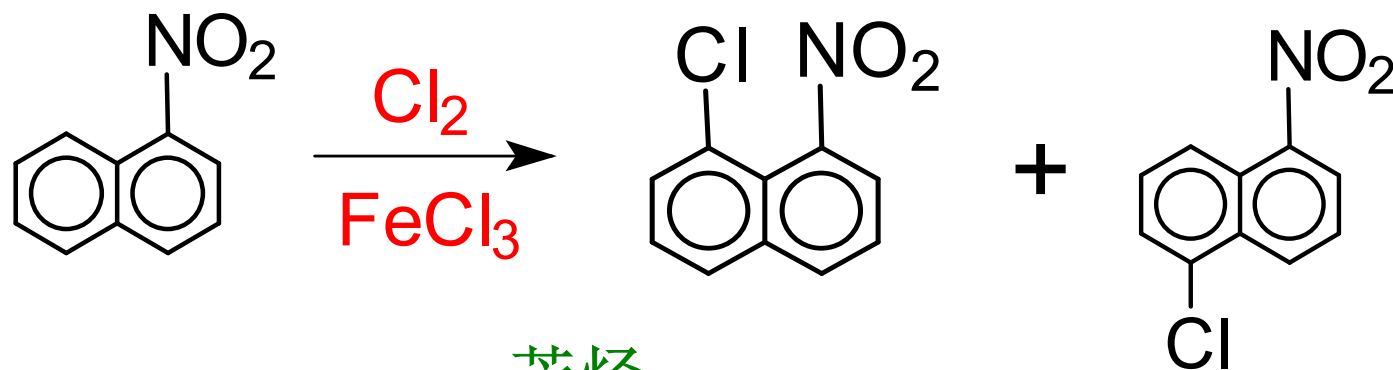
- β -萘磺酸中的磺酸基与邻位的H原子间的影响小，故 β -萘磺酸比较稳定。因磺化反应是可逆反应，在高温下，稳定性差的 α -萘磺酸的逆反应速度大，生成 β -萘磺酸的速率虽然较 α -萘磺酸小，但其稳定性较好，逆反应慢，这样随着磺化反应的进行， α -萘磺酸不断逆转， β -萘磺酸逐渐累积，最终得到以 β -萘磺酸为主的产物。

(2) 萘环上的一元定位

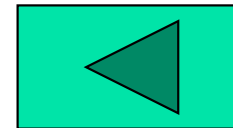
- ① 第一类定位基
- 活化此基团所在环，进行 α -取代。



- ② 第二类定位基
- 钝化此基团所在环，取代反应则发生在另外一个环的 α 位。

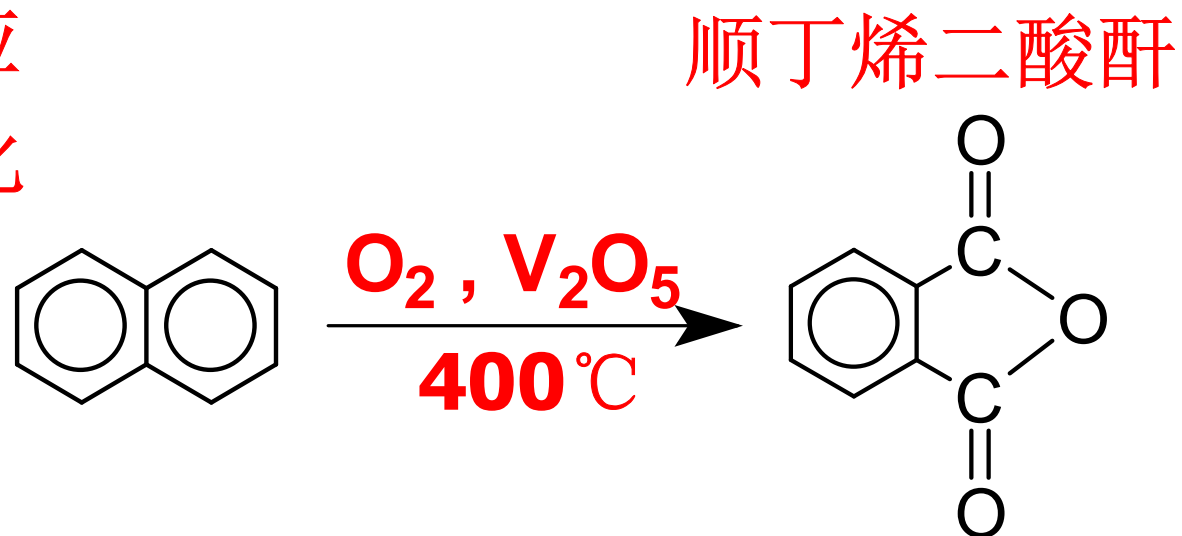


3. 萘的性质

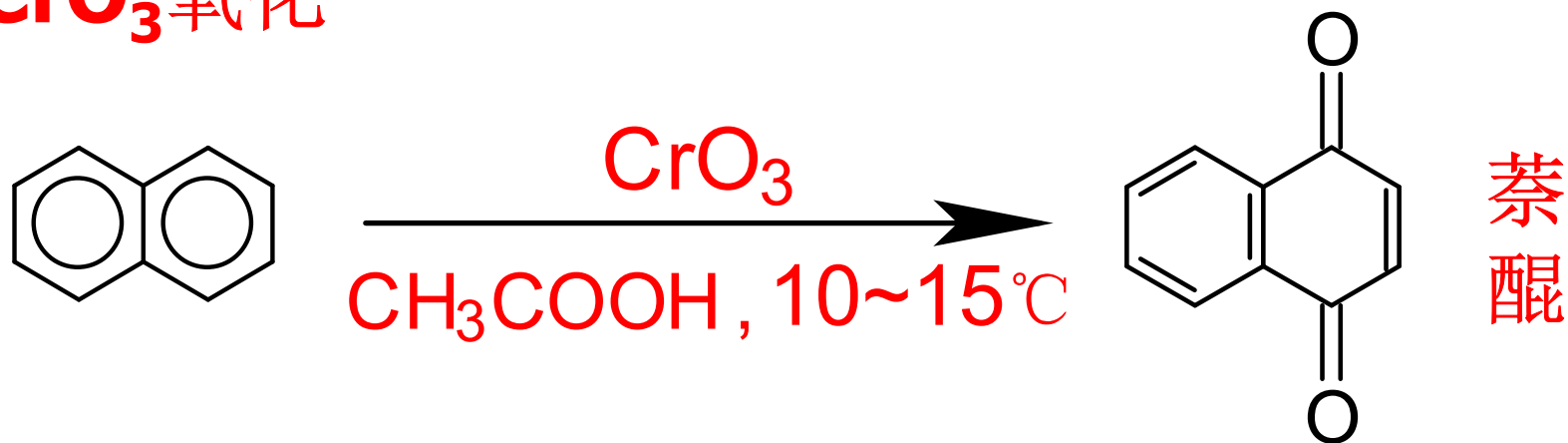


■ 2. 氧化反应

■ ① 空气氧化



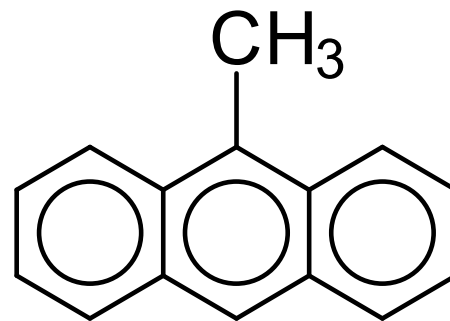
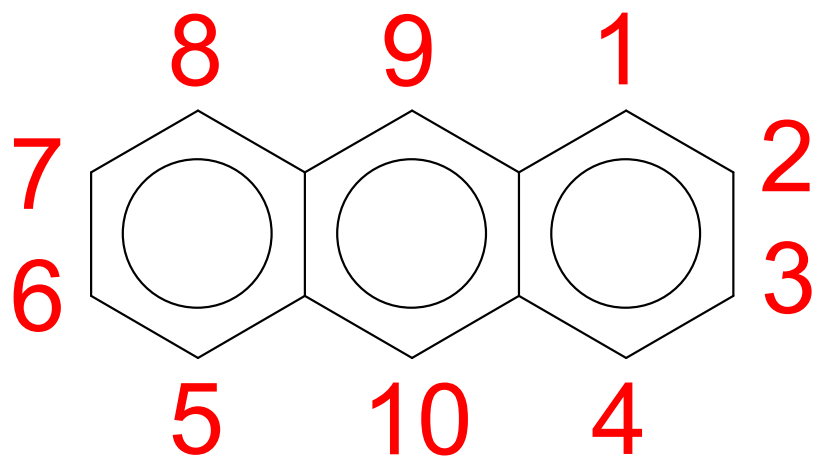
■ ② CrO_3 氧化



5.7.2 蒽和菲

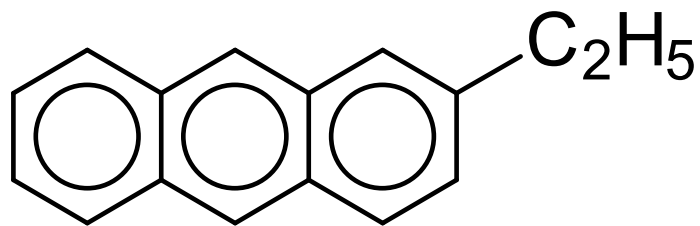
■ 1. 蒽的命名及化学性质

- 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ，命名与萘相似，蒽环也有固定的编号次序。



γ -甲基蒽

9-甲基蒽

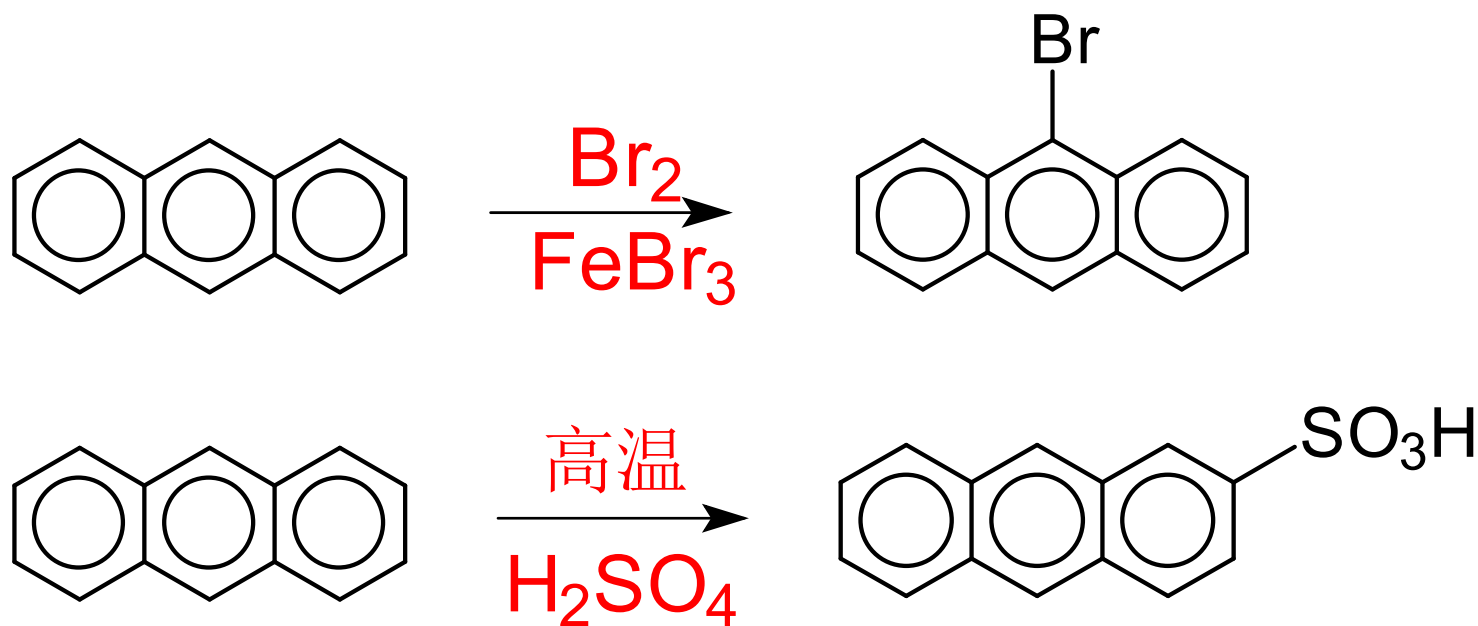


β -乙基蒽

2-乙基蒽

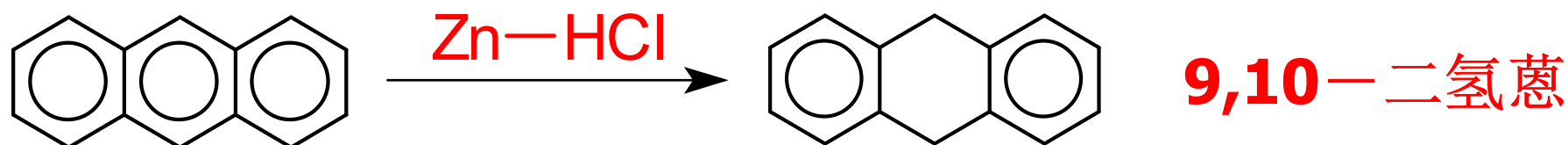
蒽的化学反应

- ① 取代反应 在路易斯酸的催化下，可发生取代反应，卤代、硝化多是以9位取代为主的混合物。但磺化同萘类似多发生在 α 位或 β 位，较低温度下为 α 位反应，较高温度下多为 β 位磺化。

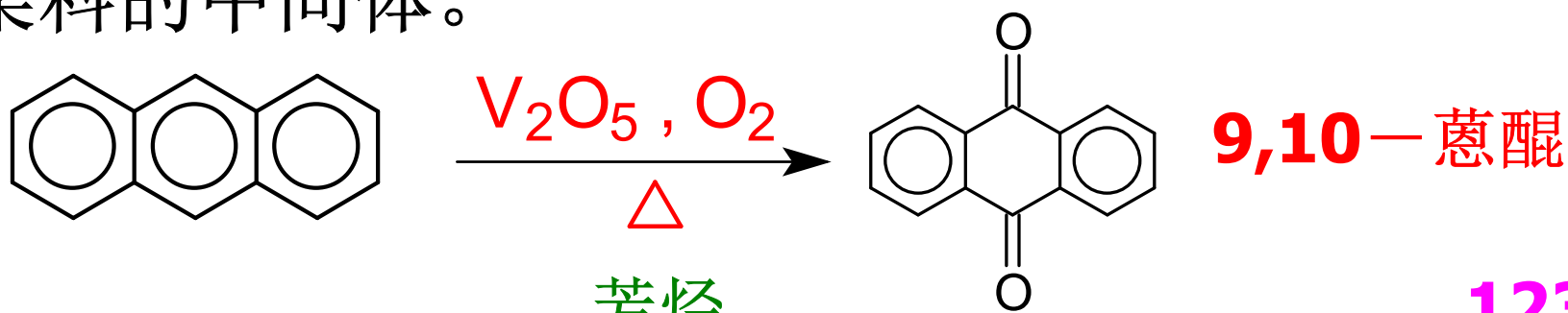


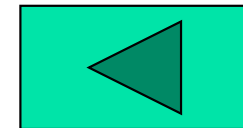
蒽的化学性质

- ② 加氢 氢化时多在**9、10**位，这样氢化后形成两个苯环，稳定性高。若在其他位置，则产物中留下一个萘环，相比之下，萘环不如苯环稳定，所以氢化亦多在**9、10**位加成。



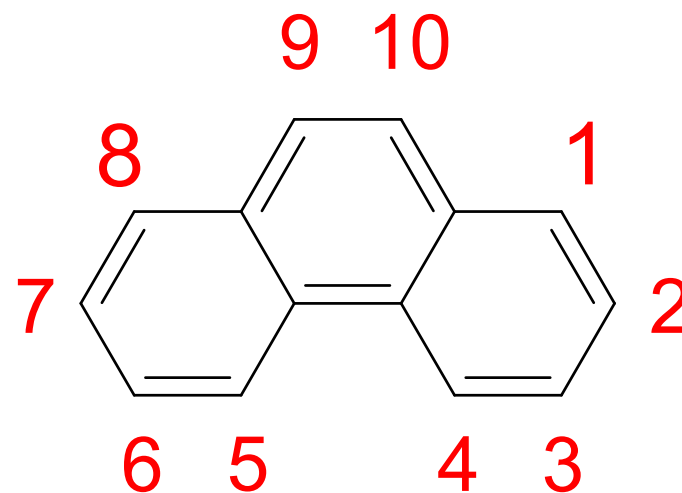
- ③ 氧化 蒽比苯易氧化，发生在γ位，生成**9,10-蒽醌**，是重要的化工原料，其衍生物是许多醌式染料的中间体。





■ 2. 菲

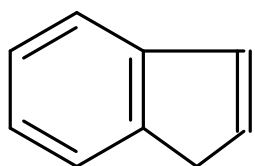
- 菲也是由三个苯环稠合成的稠环芳烃，其结构与蒽稍有区别，与蒽互为同分异构体。性质与蒽相似，加成、取代、氧化多发生在**9、10**位，菲环编号相对固定。



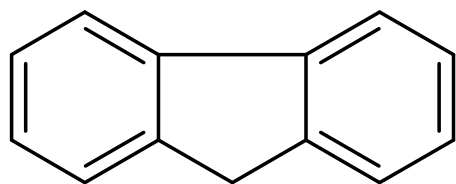
- 熔点**101°C**，沸点**340°C**，难溶于水，易溶于苯和乙醚，无重要用途。

5.7.3 其它的稠环芳烃

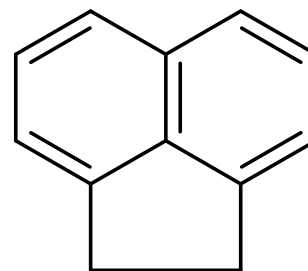
- **1.** 苯并脂环烃及稠苯并脂环烃
- 此类化合物多有其专用名称。



茚

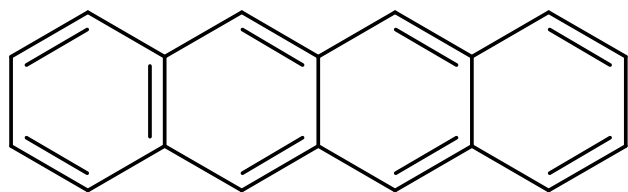


芴

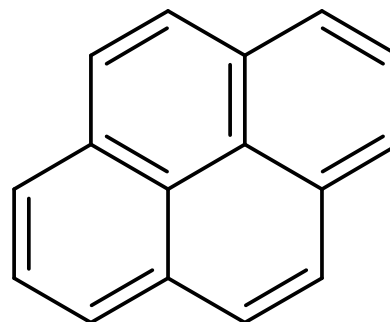


芘

- **2.** 高级稠环芳烃

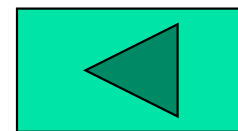


并四苯

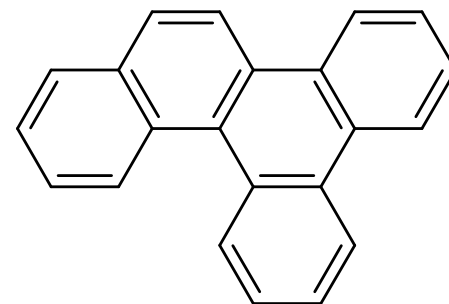
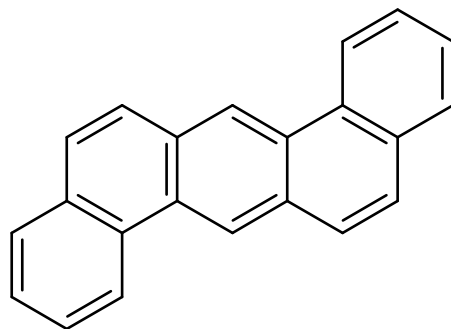
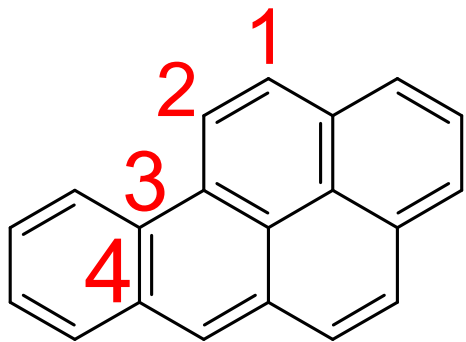


芟

3. 致癌芳烃



- 能致癌的芳烃多是蒽、菲、芘的衍生物。如：



3,4 - 苯并芘 1,2,5,6—二苯并蒽 1,2,3,4—二苯并菲

- 此三种高级稠环芳烃及其衍生物均是强烈的致癌物种，主要存在于煤焦油、沥青及高蛋白物质烧焦时产生。如烧焦的肉类及一些油炸食品等，这样的食品尽量要少吃。



8.8 非苯芳烃及修克尔规则

一、芳香性

芳香性：以苯为代表的芳香族化合物的特性，表现在由于形成**环状共轭体系**而产生的特殊的稳定性。

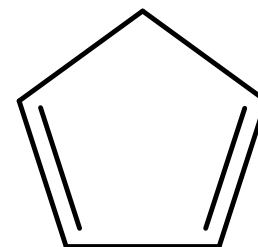
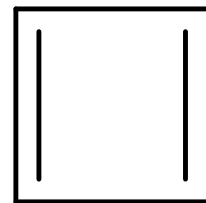
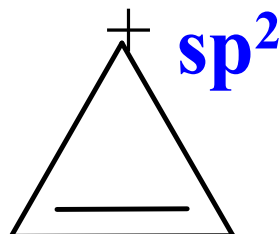
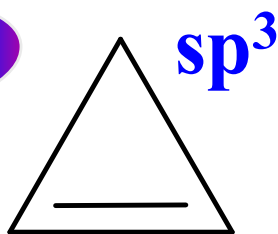
结构上：高度不饱和的。

化学性质上：①容易起取代反应；
②不容易起加成反应；
③环不容易被氧化而破裂。

二、休克尔规则

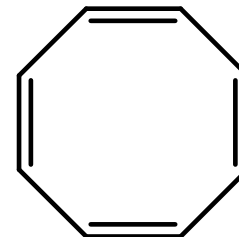
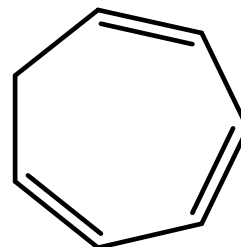
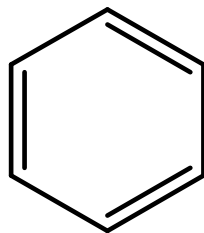
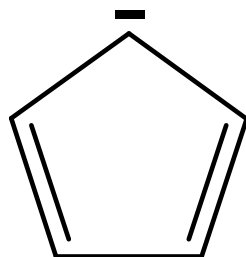
判断单环共轭多烯烃 C_mH_m 是否具有芳香性：

成环原子在同一个平面上，共轭体系为闭合的环状，环上 π 电子数为 $4n+2$ 。



非环状 π 体系 环状共轭体系

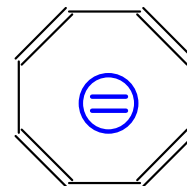
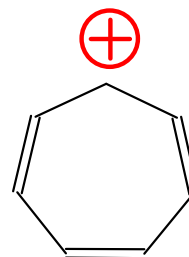
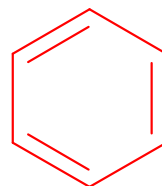
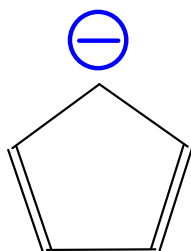
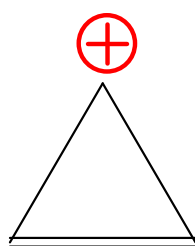
非环状共轭体系



环状共轭体系

非环状共轭体系 非平面分子

常见的非苯芳香体系



碳原子数

3

5

6

7

8

π 电子数

2

6

6

6

10

离域键

π_3^2

π_5^6

π_6^6

π_7^6

π_8^{10}

$(4n+2)n$ 值

0

1

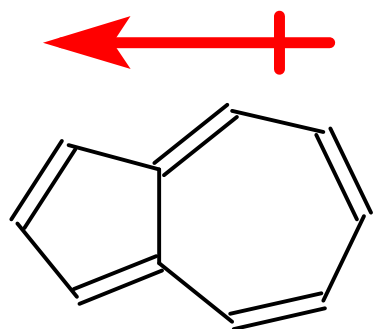
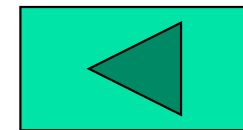
1

1

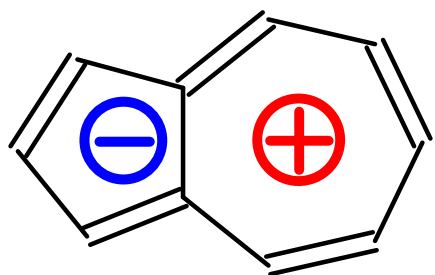
2

- 以上这些结构不具有苯的六员环结构，但却有与苯相似的芳香性。

5. 并联环系



- 该化合物由一个五员环和一个七员环稠合而成。其外围有**10**个电子，经测定，该化合物有偶极距（烃类，应无偶极距或偶极距很小），但其 $\mu=1.0\text{D}$ ，这说明分子中发生了电子偏移。



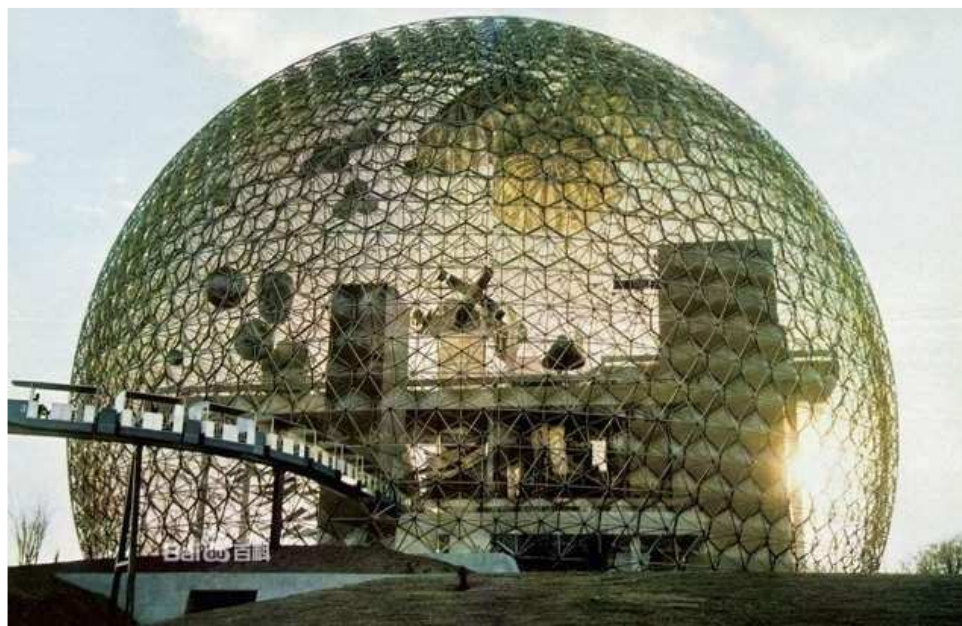
- 原因是，七员环中的一个电子转移到五员环中，则两个环都有**6**个电子，符合 **$4n+2$** 规则，则两部分都有芳香性，使体系能量降低，分子稳定。该化合物是一个芳香化合物，具有芳香性。



5.9 富勒烯

富勒烯（**Fullerene**）是由**60**个碳原子组成的 C_{60} 、**70**个碳原子组成的 C_{70} 和**50**个碳原子组成的 C_{50} 等一类化合物的总称。

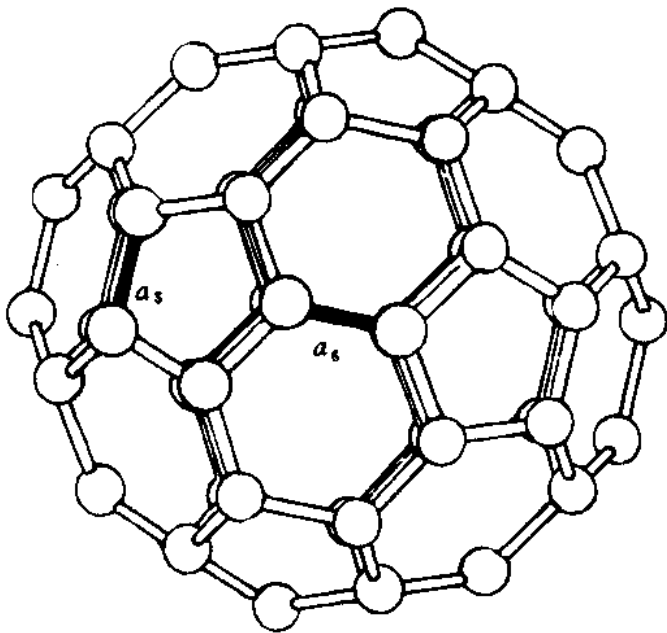
1985年美国科学家Curl、Smalley和英国科学家Kroto意外的发现了碳元素的第三种同素异构体——以 C_{60} 和 C_{70} 为代表的富勒烯。由于对富勒烯研究的杰出贡献而荣获**1996年**诺贝尔化学奖。



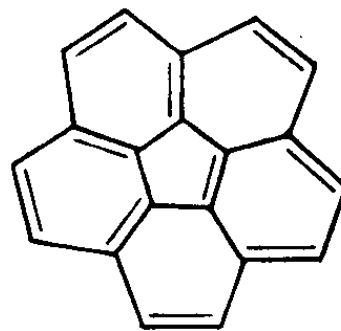
富勒设计的蒙特利尔世博会美国馆

C_{60} 的结构:

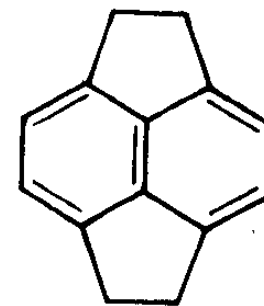
C_{60} 是由12个五边形和20个六边形组成的32面球体。直径约为0.8nm，60个顶点为60个碳原子占据。每个碳原子都以 SP^2 或接近 SP^2 杂化轨道与相邻碳原子形成 σ 键，从而构成笼状分子，每个碳原子剩下的 P 轨道或近似 P 轨道彼此构成离域的大 π 键，因此具有芳香性。其结构如下：



富勒烯— C_{60} (足球烯)



蔻 烯



蒽 拉 烯

C_{60} 分子的结构单元

C_{60} 的化学性质:

C_{60} 不易被氧化, 而较易还原

C_{60} 分子由全碳原子组成, 不能发生取代反应

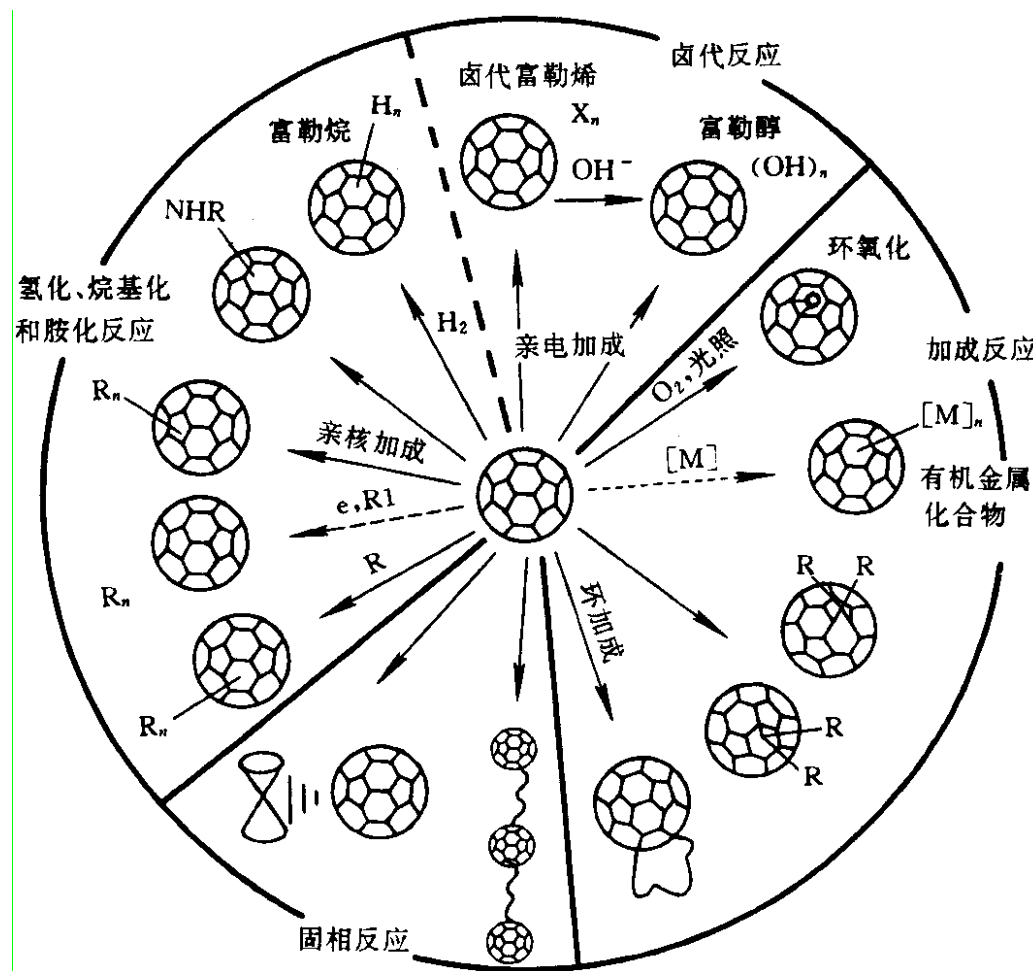
可以看成是具有张力且含有定域双键的缺电子多烯

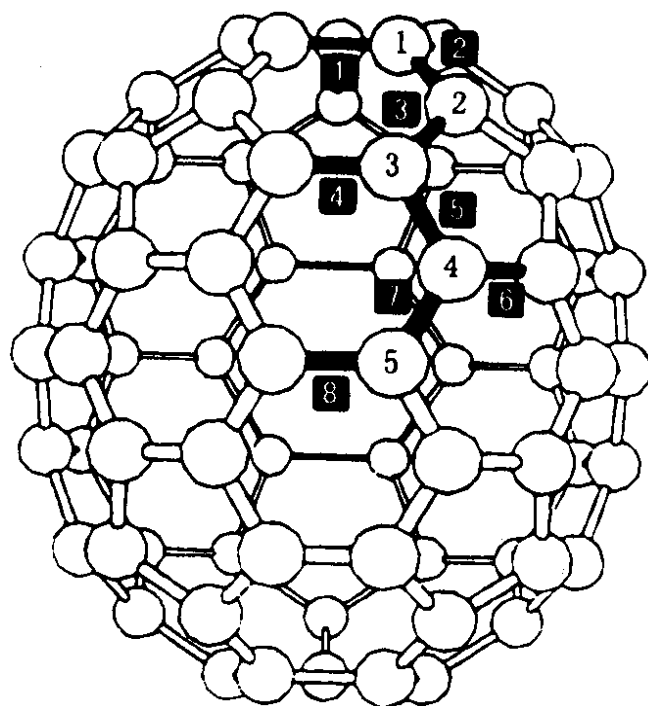
加成反应

氢化

形成络合物

包合物

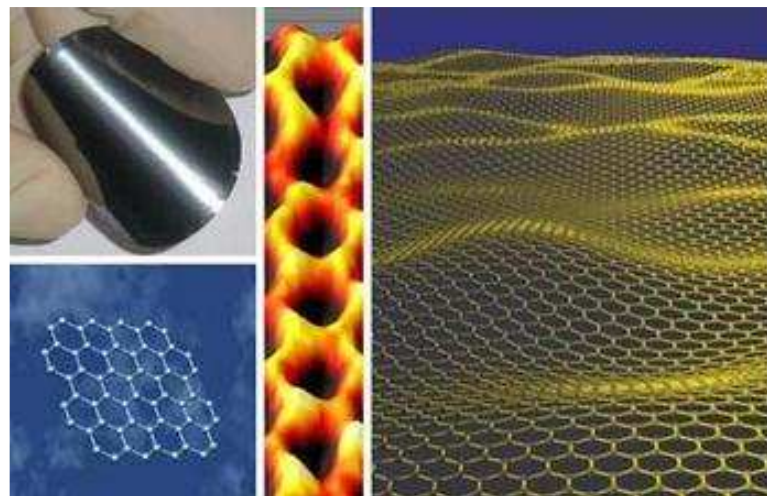




富勒烯—C₇₀(橄榄烯)

石墨烯

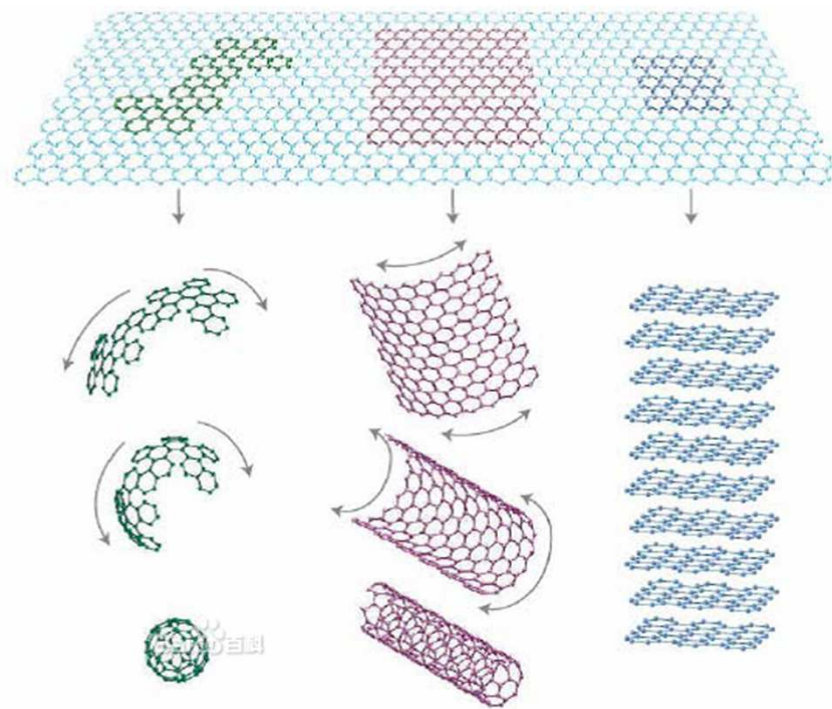
石墨烯不仅是已知材料中最薄的一种，还非常牢固坚硬；作为单质，它在室温下传递电子的速度比已知导体都快。



石墨烯（**Graphene**）是一种由碳原子构成的单层片状结构的新材料。石墨烯一直被认为是假设性的结构，无法单独稳定存在，直至**2004**年，英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫，成功地在实验中从石墨中分离出石墨烯，而证实它可以单独存在，两人也因“在二维石墨烯材料的开创性实验”为由，共同获得**2010**年诺贝尔物理学奖。

石墨烯的结构

石墨烯是由碳六元环组成的两维周期蜂窝状点阵结构, 它可以翘曲成零维的富勒烯(fullerene), 卷成一维(1D)的碳纳米管(carbon nano-tube, CNT)或者堆垛成三维(3D)的石墨(graphite), 因此石墨烯是构成其他石墨材料的基本单元。石墨烯的基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环, 是目前最理想的二维纳米材料。理想的石墨烯结构是平面六边形点阵, 可以看作是一层被剥离的石墨分子, 每个碳原子均为 sp^2 杂化, 并贡献剩余一个 p 轨道上的电子形成大 π 键, π 电子可以自由移动, 赋予石墨烯良好的导电性。二维石墨烯结构可以看是形成所有 sp^2 杂化碳质材料的基本组成单元。

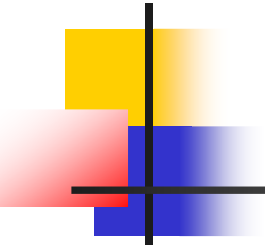




小结

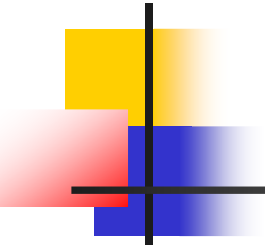
- 一、命名*****
 - 苯的同系物*****
 - 苯的衍生物*****
- 二、物理性质（燃烧性）
- 三、化学性质*****

小结



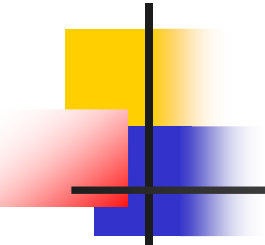
小结

- **1. 亲电取代反应*******
- ① 卤代
- ② 硝化
- ③ 磺化（可逆反应，可用于苯的分离、提纯及鉴别）
- ④ 傅氏烷基化
- ⑤ 傅氏酰基化



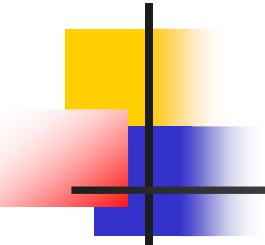
小结

- 2. 亲电取代反应机理
- 3. 加成反应（一般性了解）
- 4. 氧化反应*****
 - (KMnO_4 、 KCr_2O_7 ，苯环侧链的氧化)
- 5. α -H 卤代*****



小结

- 四、定位规律*****
- 1. 常见定位基及一元定位*****
- 2. 定位规律解释（电子、空间效应）
- 3. 二元取代的定位规律*****
- 4. 应用*****
- （能够利用定位规律判断反应走向及反应主产物）



小结

- 五、萘及其衍生物的命名*****
- 六、萘的化学性质（一元定位）*****
- 七、修克尔规则*****
 - 能利用修克尔规则判断化合物的芳香性