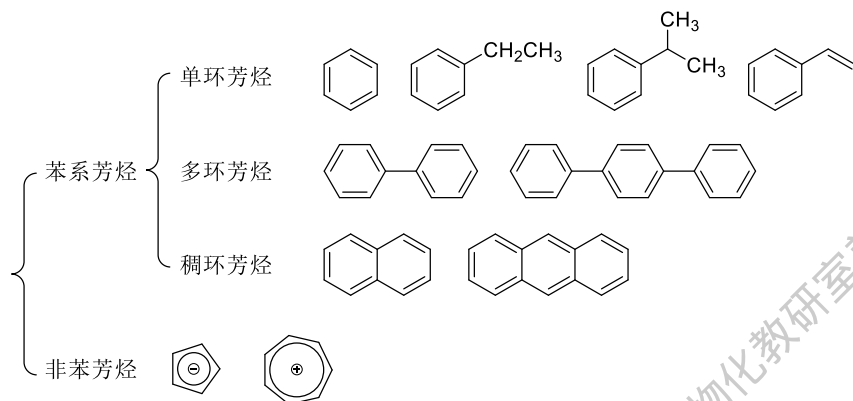


第四章 芳香烃 (5 学时)	有机化学 A	姜 兵	动物医学、生物制药、食品科学与工程		
授课章节	第四章 芳香烃				
授课学时	5	讲授方法	重难点讲授、归纳启发式	教学条件	多媒体教室、球棍模型
教学目标： 1. 了解：单环芳烃的物理性质；萘、蒽、菲及其他稠环芳烃的结构特点； 2. 理解：定位规律的理论解释及休克尔规则； 3. 掌握： (1) 芳香烃化合物的命名； (2) 苯分子的结构特点和重要化学性质； (3) 苯环上亲电取代反应历程及定位规律。					
教学重点与难点： 1. 重点：单环芳烃的化学性质、苯环的亲电取代反应历程、定位规律及其应用。 2. 难点：定位规律的应用及休克尔规则。					
教学要点： 第一节 单环芳烃 <ul style="list-style-type: none"> ● 单环芳烃的命名 ● 苯的分子结构 ● 单环芳烃的物理性质 ● 单环芳烃的化学性质 ● 亲电取代反应的定位规律及其应用 第二节 稠环芳烃 <ul style="list-style-type: none"> ● 萘 ● 蒽、菲及其他稠环芳烃 第三节 非苯芳烃 <ul style="list-style-type: none"> ● 休克尔规则 ● 非苯芳烃 					
作业：第四章课后习题1、3、4、5、6					
教学小结： 学习了芳香烃的重要反应：亲电加成反应；两条重要规则：定位规则和休克尔规则；芳香烃的命名。理解苯环上亲电取代反应历程并能应用定位规则进行多官能团取代苯的合成。					

第四章 芳香烃

“芳香”二字的由来最初是指从天然的香树脂、香精油中提取而得、具有芳香气味的物质。芳香烃，一般是指含有苯环结构并具有特殊化学性质的碳氢化合物。但某些碳环烃（如环戊二烯负离子）不含苯环，却具有类似苯的性质。因此现代芳香烃的概念是指苯及其化学性质类似于苯的环状化合物。芳香性（难以氧化、加成，易于发生亲电取代，还具有一些特殊的光谱特征）是芳香化合物具有的特征性质。

芳烃按其结构可分类如下：

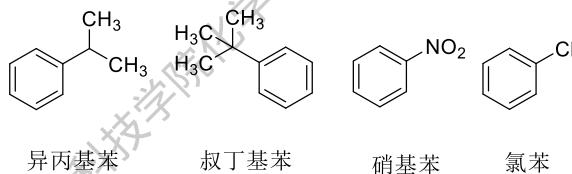


第一节 单环芳烃

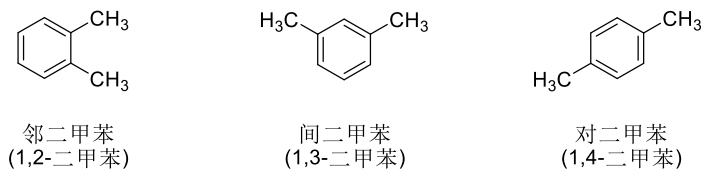
一、单环芳烃的命名

苯是典型的单环芳烃。苯环上的氢原子被烃基取代形成苯的衍生物。

1、以苯环为母体，烷基作为取代基，叫做某基苯。

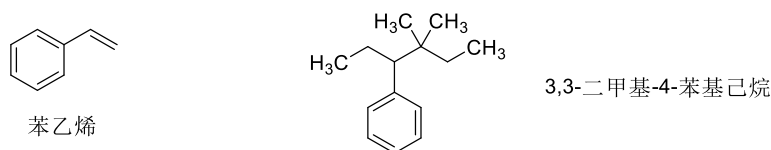


2、苯环上有多个取代基时，注明取代基位置。例如：



3、当基团 R 复杂或不饱和 (-CH=CH₂) 基团取代芳香烃时，将芳香环作为取代基命名。

例如：



4、芳香环上连有非烃基官能团时，则以最优先的官能团作为母体，其它基团作为取代基。

常见官能团优先次序为：-SO₃H、-COOH、-COOR（酯）、-COX（酰卤）、-CONH₂（酰胺）、-CHO、-CN、-OH、-NH₂、-OR、-R（烷基）、-NO₂、-X。

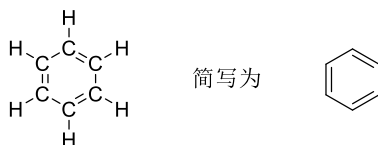


芳香分子去掉一个氢原子所剩下的基团称为芳基, 用 Ar -表示。重要的芳基有:



二、苯的分子结构

1、苯的凯库勒式



1865 年凯库勒从苯的分子式 C_6H_6 出发, 根据苯的一元取代物只有一种 (说明六个氢原子是等同的事实), 提出了苯的环状构造式。苯是一个对称的六碳环, 双键和单键是交替排列的, 这种结构称为苯的凯库勒式。

缺点: ① 不能证明在一般情况下苯不易与 Cl_2 或 Br_2 加成, 也不被 KMnO_4 所氧化。

②不能证明苯的邻位二元取代物无异构体。



2、苯分子结构的价键观点

近代物理方法测定苯的结构中 6 个碳组成一个平面正六边形, 6 个氢与 6 个碳都在同一个平面上 (共平面性), 所有键角都是 120° , 所有 C-C 键键长为 0.139 nm, 所有 C-H 键键长 0.110 nm。

杂化轨道理论认为, 苯环的 6 个碳原子都是采用 sp^2 杂化 (键角都是 120°), 相邻碳原子间以 sp^2 杂化轨道互相重叠, 形成 6 个均等的碳碳 σ 键, 每个碳原子又各用一个 sp^2 杂化轨道与氢原子的 1s 轨道重叠, 形成碳氢 σ 键。每个碳原子的未参与杂化的 p 轨道都垂直于碳环的平面。相邻的两个 p 轨道彼此从侧面重叠, 形成环状的大 π 键, π 电子云均匀地分布在苯环上下 (C-C 键长为 0.139 nm)。

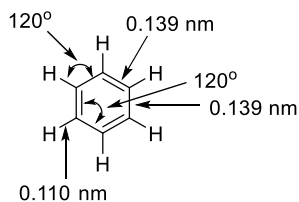


图 4-1 苯分子的 σ 键

正六边形结构
所有的原子共平面
C-C 键长均为 0.139 nm
C-H 键长均为 0.110 nm
所有键角都为 120°

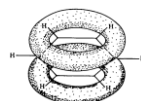
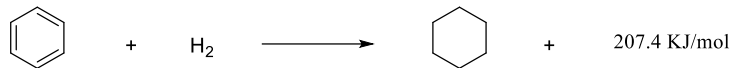
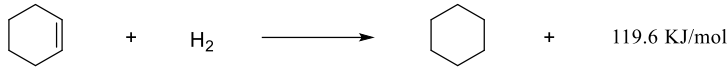


图 4-2 苯的大 π 键分子轨道示意图

6 个 C-C σ 键和环状大 π 键构成闭合的共轭体系, 使体系能量降低, 键长平均化。



苯的分子结构可以表示为:



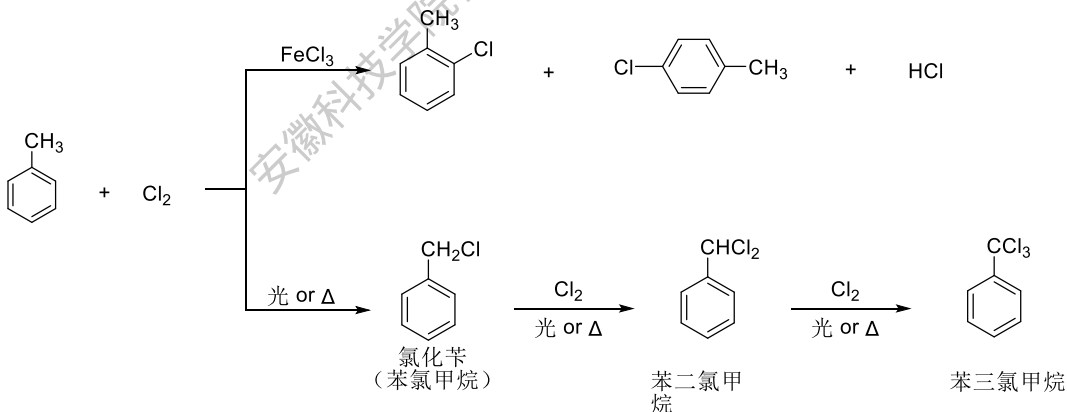
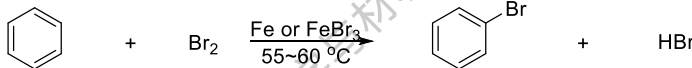
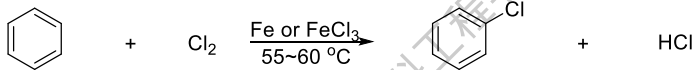
三、单环芳烃的物理性质

- 1、多为无色液体，不溶于水，易溶于有机溶剂，如乙醚、 CCl_4 、石油醚等非极性溶剂；
- 2、比水轻；
- 3、沸点随相对分子量增高而升高；
- 4、对位异构体的熔点一般比邻位和间位异构体的高（可能是由于对位异构体分子对称，晶格能较大之故）；
- 5、具有一定的毒性，吸入过量苯蒸气，急性中毒引起神经性头昏，并可发生再生障碍性贫血，急性白血病，慢性中毒造成肝损伤。

四、单环芳烃的化学性质

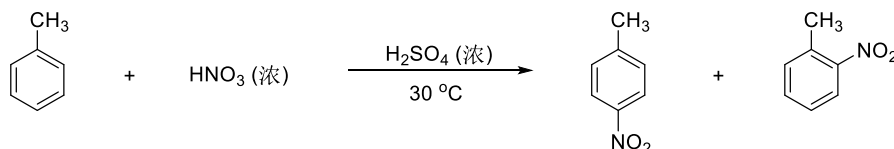
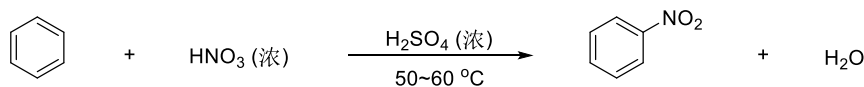
1、亲电取代反应

(1) 卤代反应



(2) 硝化反应

苯与混酸（浓硝酸和浓硫酸的混合物）共热，苯环上的氢原子被硝基取代，生成硝基苯。



离域能为 $119.6 \times 3 - 207.4 = 151.4 \text{ KJ/mol}$ 。共轭效应的离域能很大，体系很稳定。

用圆圈表示闭合大 π 键。

物理常数见表 P73 4-1。

苯环容易发生取代反应，在特定条件下也能发生加成反应。苯环侧链（烷基）的反应与脂肪烃类似，并可发生氧化反应。

在合适的反应条件下，苯环上的氢原子被卤素（一般指氯和溴）取代生成卤代苯。

在比较强烈的反应条件下，卤代苯可继续和卤素反应，主要生成邻位和对位取代物。

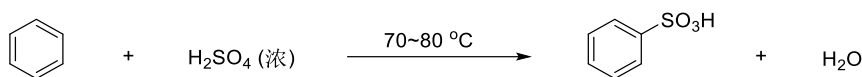
烷基苯与卤素作用也发生苯环的卤代，反应比苯容易进行，主要得到邻位和对位取代物。如果在光照的条件下，则会取代侧链上的氢原子，通常反应发生在 α -位。

硝基苯不容易继续硝化，在更高的条件下可引入第二个硝基，主要生成间二硝基苯。

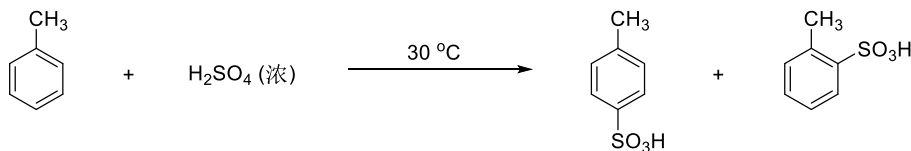
烷基苯比苯易硝化，在比较低的温度（ 30°C ）条件下与混酸作用，生成邻位和对位产物。

(3) 磺化反应

苯与浓硫酸或发烟硫酸反应，生成苯磺酸。

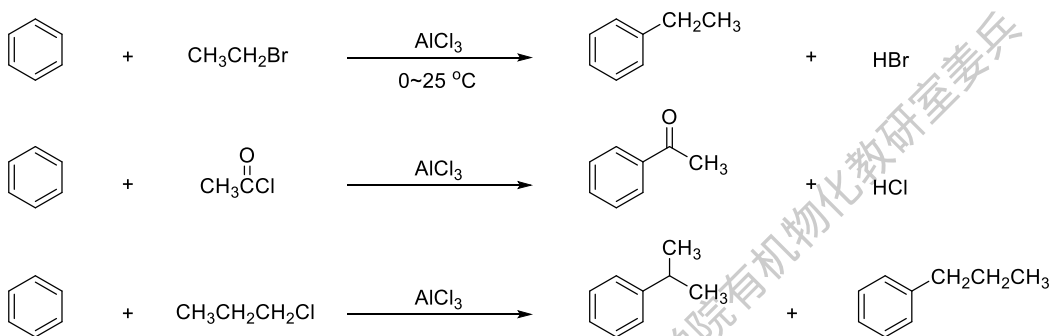


烷基苯比苯易磺化，室温下可发生反应，主要生成邻位和对位产物。



(4) 傅-克 (Friedel-Crafts) 反应

在无水三氯化铝等催化剂的作用下，苯及其衍生物与卤代烷或酰卤作用，苯环上的氢原子被烷基或酰基取代的反应，分别称为烷基化和酰基化反应，统称为傅-克反应。



常用的催化剂有无水 AlCl_3 、 FeCl_3 、 BF_3 、 ZnCl_2 等。常用的烷基化试剂有卤代烷、烯烃和醇。常用的酰基化试剂有酰卤和酸酐。

苯环上连有强吸电子基团 ($-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{CN}$ 等) 或含活泼氢的基团 (羟基、氨基等) 时，不发生傅-克反应。

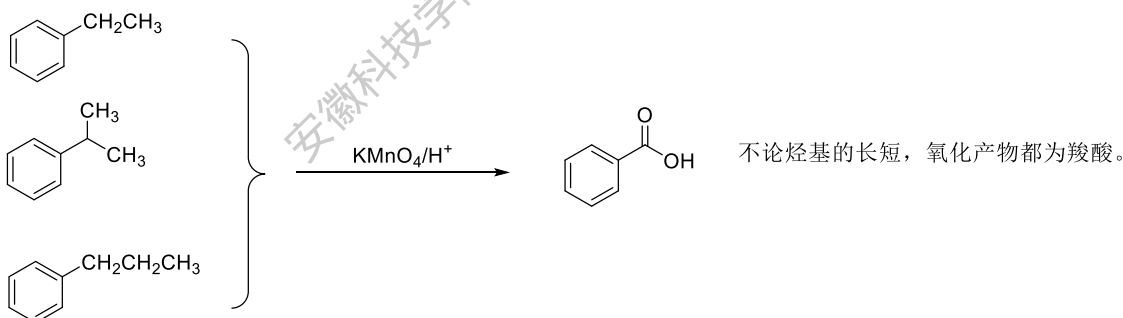
烷基化反应会继续反应生成多取代苯，对长链卤代烷会发生异构化。而酰基化反应不发生多取代，也不发生异构化。

例如：硝基苯就不能起傅-克反应，且可用硝基苯作溶剂来进行烷基化反应。因取代基是强吸电子基，降低了苯环上的电子云密度，使亲电取代不易发生。

一般条件下，不被氧化，但在特殊条件下能发生氧化而使苯环破裂。

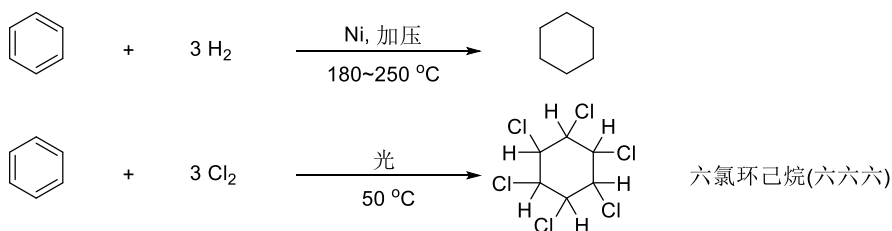
具有 α -氢的烷基苯侧链可以被高锰酸钾、重铬酸钾、硝酸等强氧化剂氧化，并且不论羟基碳链的长短，都被氧化成苯甲酸。

2、氧化反应



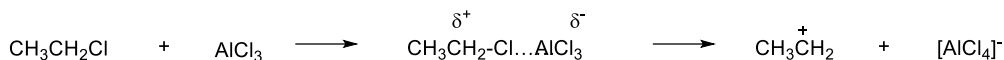
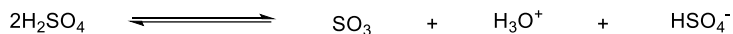
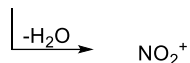
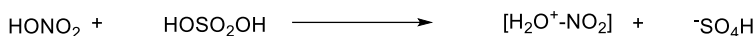
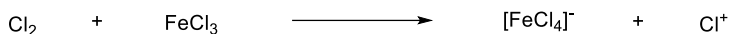
3、加成反应

苯环是一个闭合的共轭体系，比一般的不饱和烃要稳定得多，不能与亲电试剂加成，但在特定条件下也可以发生加成反应。

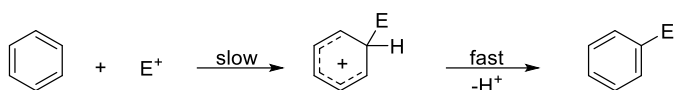


五、亲电取代反应机理

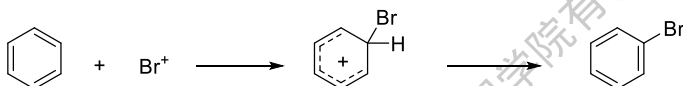
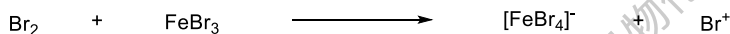
在亲电取代反应中，第一步，在催化剂作用下产生亲电试剂（路易斯酸） E^+ ：



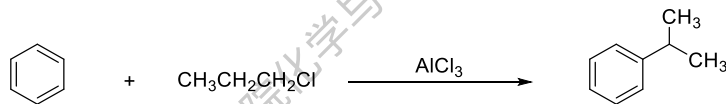
第二步，亲电试剂 E^+ 与离域的 π 电子相互作用。亲电试剂从苯环的 π 体系中获得两个电子，与苯环的一个碳原子形成 σ 键，生成 σ -配合物（或称正离子中间体）。



例如卤代反应的机理：



在烷基化反应中，亲电试剂是碳正离子，有时会发生碳正离子的重排，形成更稳定的碳正离子，因此生成的取代产物是以带支链的烷基苯为主。如：



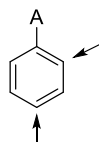
六、亲电取代反应的定位规律及其应用

1、定位基和定位效应

一元取代苯继续发生亲电取代反应生成二取代苯时，第二个取代基进入苯环的位置和难易程度受第一个取代基的影响，这种现象称为定位效应或定位作用。苯环上的第一个取代基称为定位基。

常见的定位基分为两类：

① 第一类定位基（邻、对位定位基）



A 的定位能力次序大致为(从强到弱)

$-\text{O}^-$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{R}$, $-\text{X}(\text{I}, \text{Br}, \text{Cl})$

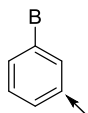
使新引入的取代基主要进入它的邻位和对位，且活化苯环（卤素除外，卤素使苯环略微钝化，取代反应比苯难进行）。

邻、对位定位基的特点：与苯环相连的原子上一般只有单键，或带负电荷，或带有未成键的电子对，这些原子或基团一般具有推电子作用。

苯环是一个平面结构， π 电子云均匀地分布在平面上，有利于缺电子即亲电试剂或路易斯酸从环的上方或下方进攻。所以，苯环的取代反应是亲电取代反应。亲电取代反应不仅是苯的特征反应，而且是大多数苯系或非苯芳香烃的特征反应。

在 σ -配合物中，有一个碳原子由 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化，不再有 p 轨道，脱离了共轭体系，苯环上只剩下四个 π 电子分布于五个碳原子的共轭体系，能量比较高，不稳定。它很容易从 sp^3 杂化碳原子上失去一个质子，从而恢复到原来的 sp^2 杂化状态。结果又形成了 6 个 π 电子的闭合共轭体系，恢复苯环结构，从而降低了能量，生成取代苯。

② 第二类定位基 (间位定位基)



B 的定位能力次序大致为(从强到弱)

$+$
-NR₃, -NO₂, -CF₃, -CCl₃, -CN, -SO₃H, -CHO, -COR, -COOH, -CONH₂

使新引入的取代基主要进入原基团间位, 且钝化苯环, 使取代反应比苯难进行。

间位定位基的特点: 与苯环相连的原子上或有正电荷, 或以单键、多重键、配价键与其它电负性更强的原子组成基团, 具有从苯环吸电子的能力。

2、定位规律的解释

苯环上取代基的定位效应, 可用电子效应解释, 也可从生成的 σ -配合物的稳定性来解释, 还有空间效应的影响。

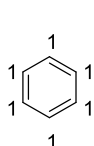
(1) 用电子效应解释

电子效应: 诱导效应 I 原子或基团电负性的不同, 使成键的电子云发生偏移

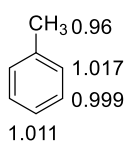
共轭效应 C 共轭体系中原子间的相互影响而引起的电子离域作用

① 邻、对位定位基

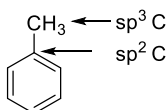
★ 甲基和烷基:



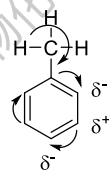
总值为6



总值大于6



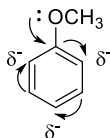
电负性 $sp^2 > sp^3$
电荷移向苯环
甲基具有 +I



具有 σ -n 效应
具有 +C 效应

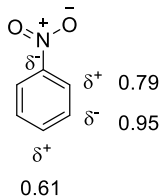
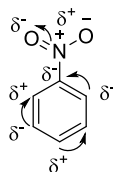
★ 具有孤电子对的取代基 (-OH、-NH₂、-OR 等):

以苯甲醚为例:



电负性 $O > C$ 具有 -I 效应
氧上的电子对与苯环形成 π -n 共轭 具有 +C 效应

② 间位基 (以硝基苯为例)



a 由于电负性 $O > N > C$, 因此硝基为吸电子基团, 具有 -I 效应, 使苯环钝化。

b 硝基的 π 键与苯环上的大 π 键形成 π - π 共轭, 因硝基的强吸电子作用, 使 π 电子向硝基转移, 形成吸电子的共轭效应 -C。

-I、-C 方向都指向苯环外的硝基 (电荷密度向硝基分布) 使苯环钝化, 因间位的电荷密度降低的相对少些, 故新引入基团进入间位。

(2) 用生成的 σ -配合物的稳定性解释

① 邻、对位定位基

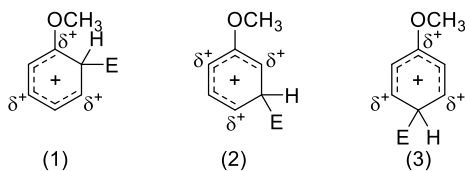
从苯甲醚亲电取代时可能生成的三种 σ -配合物看

超共轭效应
+C 使苯环上电子云密度增加, 邻位增加的更多。

故甲基使苯环活化, 亲电取代反应比苯易进行, 主要发生在邻、对位上。

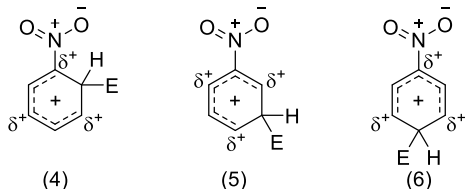
由于 +C > -I, 所以苯环上的电荷密度增大, 且邻、对位增加的更多些, 故为邻对位定位基。

中间体 (1) 和 (3) 中, 苯环上带正电荷的碳原子直接与 CH₃O⁻ 相连, CH₃O⁻ 具有给电子作用, 使 (1)、(3) 的正电荷分散而稳定、 σ -配合物能量低, 易生成, 故 CH₃O⁻ 为邻、对位定位基。



② 间位基

从硝基苯硝化时可能生成的三种 σ -配合物来看

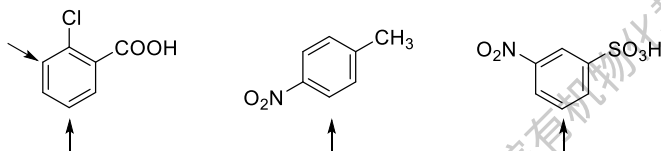


(4) 和 (6) 中，带正电荷的碳原子直接和硝基相连。硝基的吸电子作用，使得 (4) 和 (6) 中正电荷更集中，因此，(4) 和 (6) 不如 (5) 稳定，故主要发生间位取代。

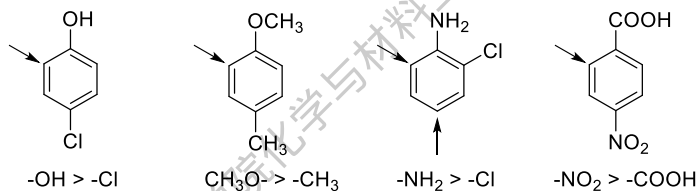
3、二取代苯的定位规律

苯环上已有两个取代基时，第三个取代基进入的位置同时受两个取代基的制约，有如下规律。

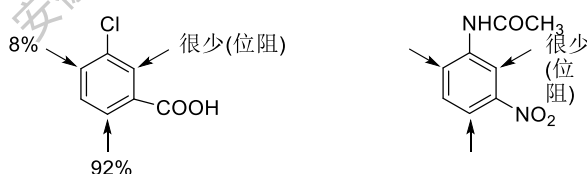
(1) 原有两个基团的定位效应一致。例如：



(2) 原有两个取代基同类，而定位效应不一致，则主要由强的定位基决定基团进入苯环的位置。例如：



(3) 原有两个取代基不同类，且定位效应不一致时，新导入基进入苯环的位置由邻对位定位基决定。例如：

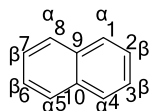


第二节 稠环芳烃

一、萘

1、萘的命名

萘分子命名时，从共用碳原子的邻位开始编号，共用碳原子不编号，也可用 α 、 β 表示。

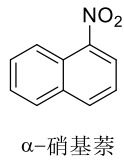


1、4、5、8位又称为 α 位

2、3、6、7位又称为 β 位

电荷密度 $\alpha > \beta$

两个或两个以上苯环共用两个相邻的碳原子而组成的多环体系称为稠环芳烃，典型的稠环芳烃有：萘、蒽、菲。

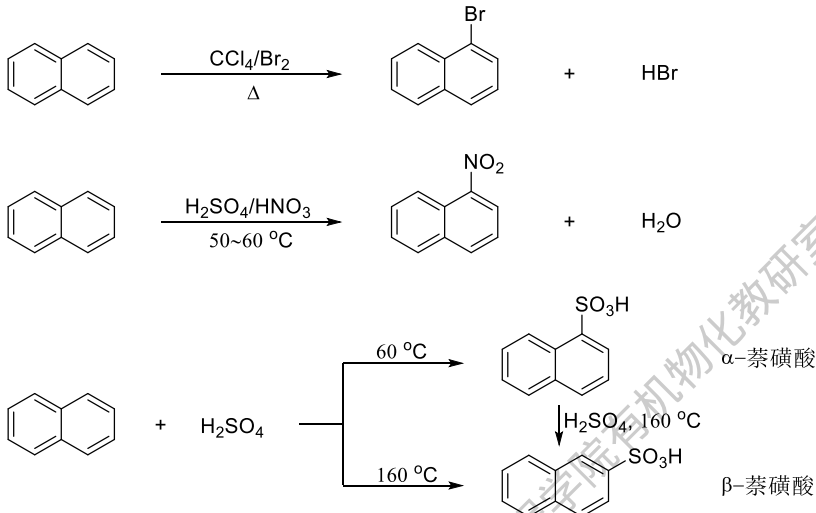


2、萘的性质

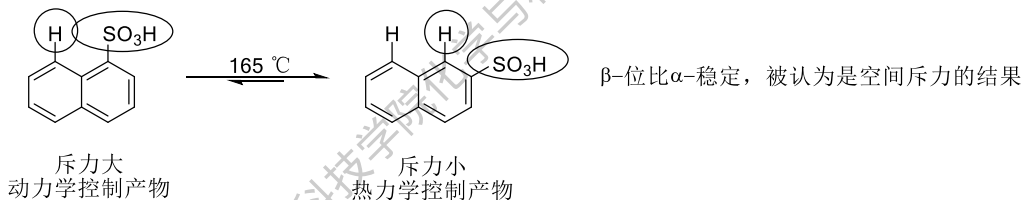
萘的化学性质比苯活泼，能发生与苯类似的反应。

(1) 亲电取代反应

主要生成 α -位取代，溴代反应不需要催化剂，硝化的速度比苯快 750 倍。磺化反应产物与反应温度有关。

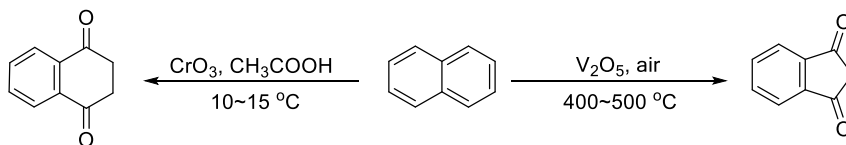


低温时多为 α -萘磺酸，较高温度时则主要是 β -萘磺酸。 α -萘磺酸在硫酸里加热到 165 °C 时，大多数转化为 β -异构体。 α 、 β -异构体转换的原因：



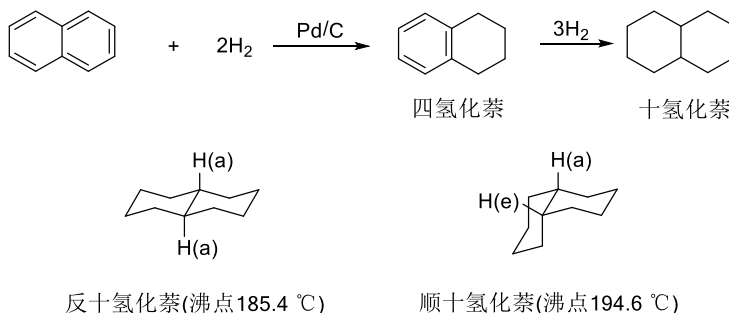
(2) 氧化反应

萘比苯易氧化，随反应条件不同生成不同的氧化产物。



(3) 加成反应

萘比苯易加成，在不同的条件下，可发生部分或全部加氢。



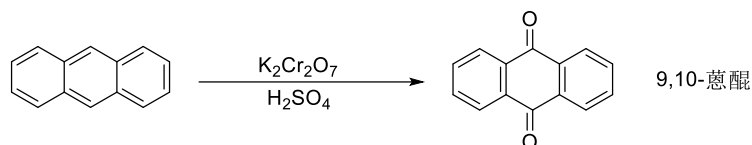
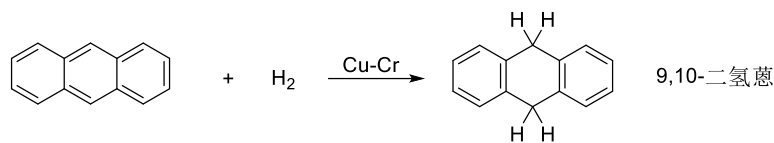
萘是白色结晶体，熔点 80.2 °C，沸点 218 °C，易升华，不溶于水而溶于有机溶剂。有特殊气味，是重要的有机合成原料。

四氢化萘和十氢化萘都是良好的高沸点溶剂。十氢化萘有两种构型异构体，相邻处在共用碳原子上的氢在环同侧的称为顺十氢化萘，在环异侧的称为反十氢化萘。

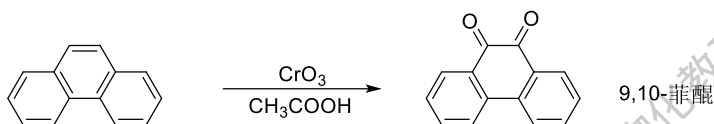
可将一个环看成另一个环上的两个取代基，反式的两个取代基均处于 e 键，顺式的两个取代基为一个处于 e 键和一个处于 a 键。所以，反式构象比顺式稳定。

二、蒽、菲

蒽、菲的芳香性比苯差，化学活性增强，容易发生取代、加成、氧化等反应。



蒽醌是浅黄色晶体，熔点 285 °C。蒽醌及其衍生物是许多蒽醌类染料的重要原料。是棉织物印花的导氧剂。



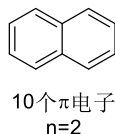
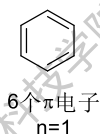
第三节 非苯芳香烃

一、休克尔规则

一个单环化合物如果具备以下三个条件，就具有芳香性：

① 成环原子共平面；② 环状闭合共轭体系；③ 环上 π 电子数为 $4n+2$ ($n=0, 1, 2, 3, \dots$)。

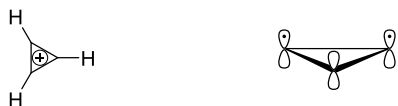
例如：



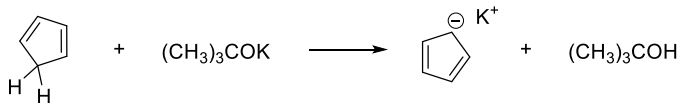
二、非苯芳香烃

符合休克尔规则，不含苯环的烃类化合物，称为非苯芳香烃。包括一些环多烯和芳香性离子。

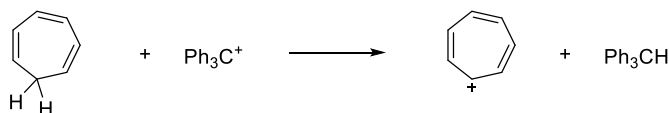
1、环丙烯正离子



2、环戊二烯负离子



3、环庚三烯正离子



蒽为片状结晶体，具有蓝色的荧光，熔点 216 °C，沸点 340 °C，不溶于水，难溶于乙醇和乙醚，能溶于苯等有机溶剂。

菲是无色有荧光的片状晶体，熔点 100 °C，沸点 340 °C，不溶于水而溶于有机溶剂，其溶液有蓝色荧光。

1931 年，休克尔 (E. Hückel) 利用分子轨道法计算了单环多烯的 π 电子能级，从而提出了判断芳香性体系的规则，称为休克尔规则。

平面环状共轭结构， π 电子数为 2，符合休克尔规则 ($n=0$)。

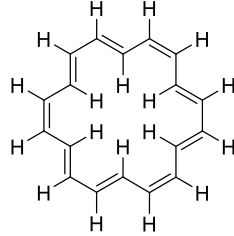
用叔丁醇钾处理环戊二烯，亚甲基上一个质子被取代生成钾盐。环戊二烯负离子具有平面环状共轭结构， π 电子数为 6，符合休克尔规则 ($n=1$)。

环庚三烯正离子有六个 π 电子，它们离域分布在七个碳原子上，符合休克尔规则，所以它具有芳香性。

三、轮烯

将含有十个碳原子以上且具有交替单双键的单环多烯烃通称为轮烯。轮烯的分子式为 $(CH)_n$, $n \geq 10$ 。

如：18-轮烯 π 电子数为 18，符合 $4n+2$ 规则，所以具有芳香性。经 X 射线衍射证明，环中碳碳键长几乎相等，整个分子基本上处于同一平面上，是一个典型的大环芳香化合物。



安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室姜兵