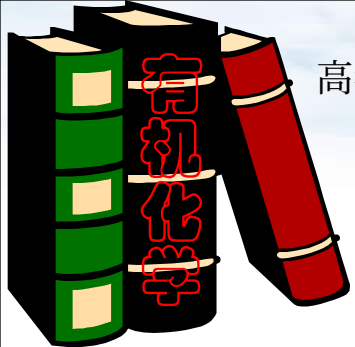




高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

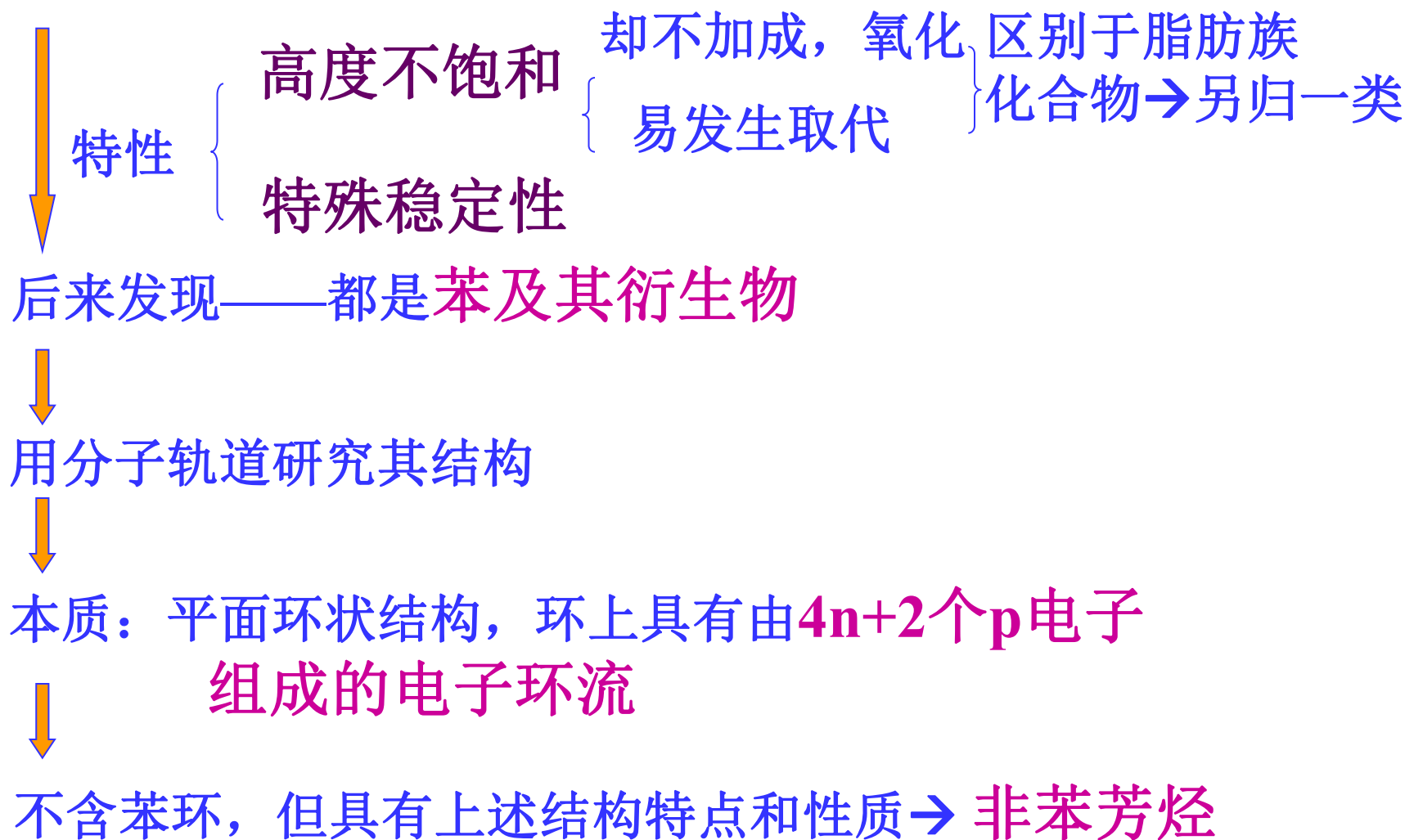
第七章

芳香化合物

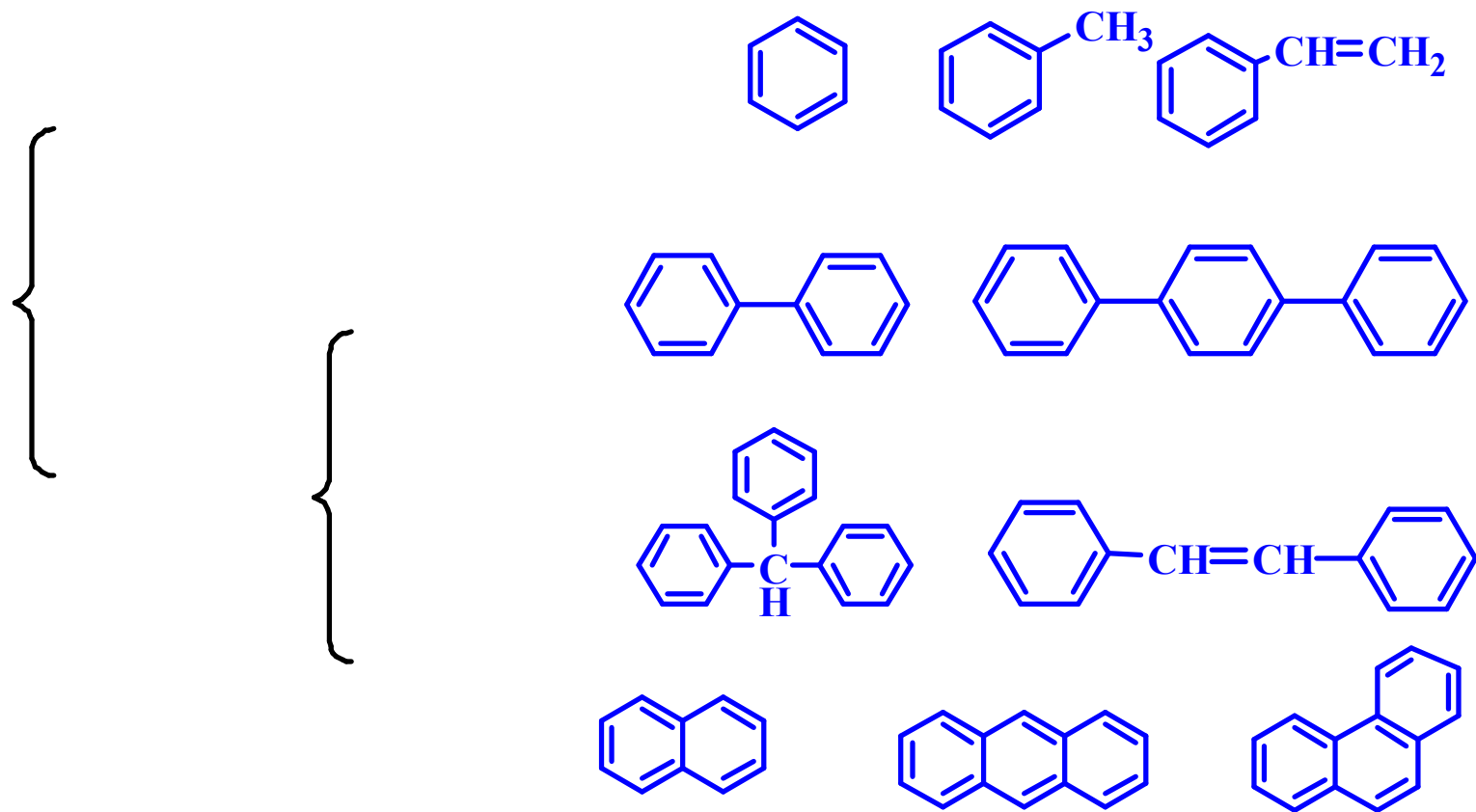
Aromatic compounds

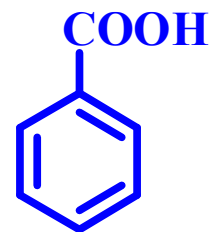
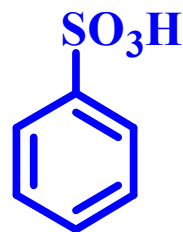
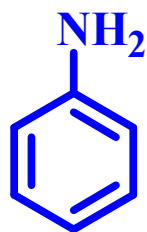
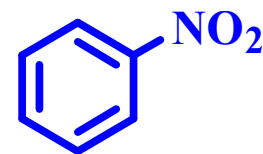
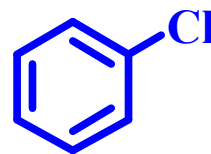
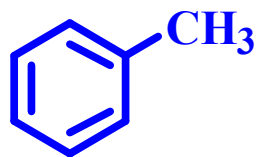
University of Science and Technology of China

原指：从精油、香树脂中获得的有香气的化合物。



§ 1. 芳香化合物的分类和命名

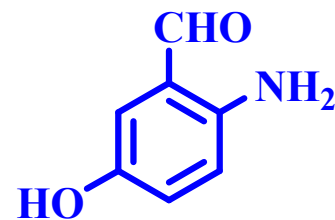
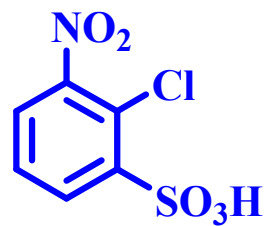
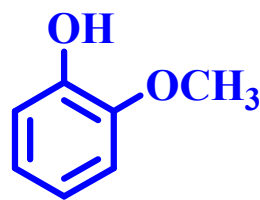
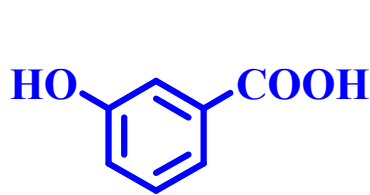




2. 苯环上有两个或多个取代基

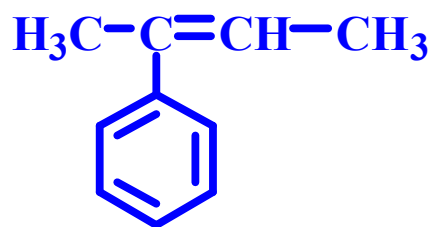
按下列顺序： $\text{COOH} > \text{SO}_3\text{H} > \text{COOR} > \text{COX} > \text{CO-O-OC}$
 $> \text{CONH}_2 > \text{CN} > \text{CHO} > \text{COR} > \text{OH} > \text{NH}_2 > \text{OR}$
 $> \text{R} > \text{X} > \text{NO}_2 > \text{NO}$

先出现的取代基与苯一起作为新的母体，其它取代基依次列出，尽量使取代基的位次之和最小：

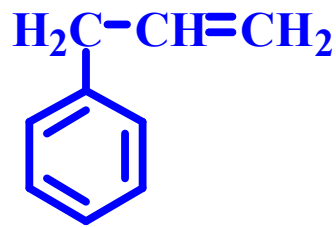


当取代基结构复杂时

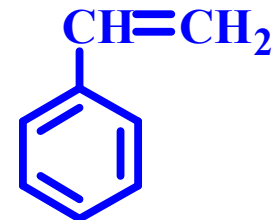
可将侧链作为母体，
苯环作为取代基来命名：



2-苯基-2-丁烯



3-苯基丙烯



苯乙烯

§ 2、苯的结构

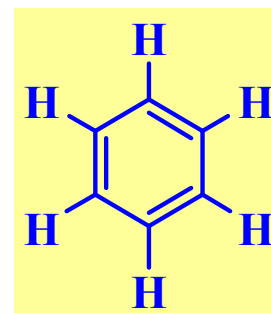
一、苯的Kèkulè结构

1834年 经元素分析、分子量测定 $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$

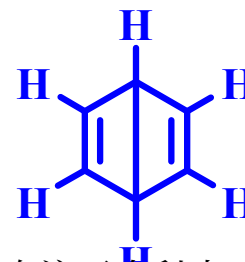
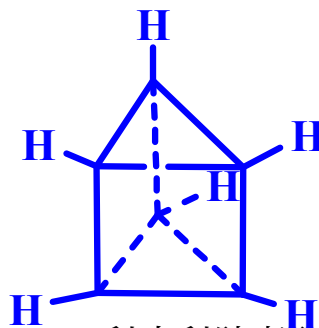


只得到一种取代苯——苯中的六个H原子完全等价

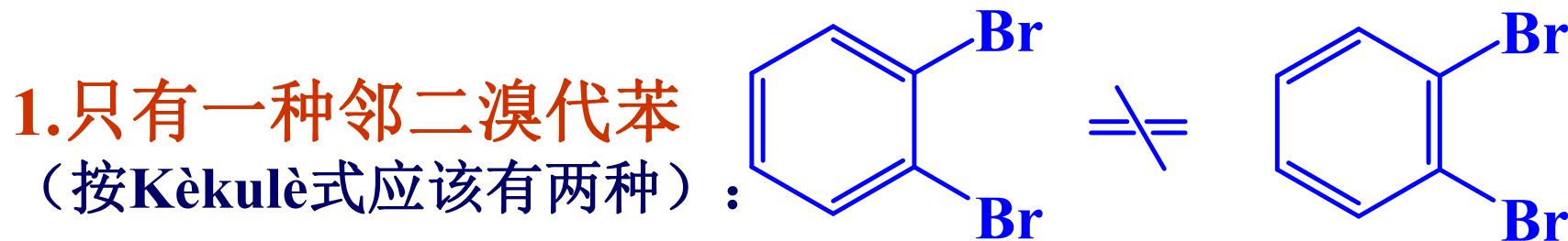
1865年 Kèkulè 提出苯的结构式应为：



同期还有许多结构提出：



Kèkulè式被广泛被接受，但仍面临下列难题：



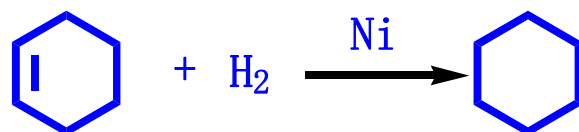
2. 高度不饱和的分子：{ 却不发生加成
而发生取代

3. 特殊的稳定性：{ 不与氧化剂反应；
在化学反应或降解中保持不变；
氢化热和燃烧热低

氢化热

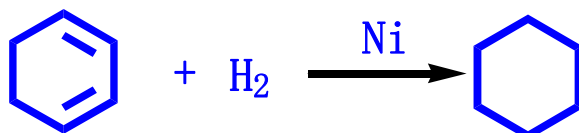
理论值

实测值



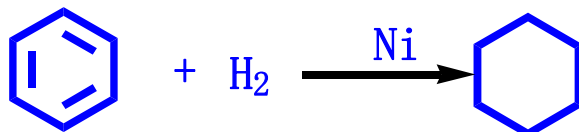
119.5 kJ/mol

119.5 kJ/mol



239.0 kJ/mol

231.6 kJ/mol



358.7 kJ/mol - 208.2 kJ/mol = 150.5 kJ/mol

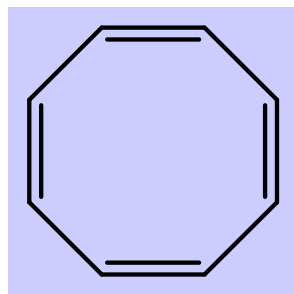
Kèkulè 用迅速互变异构解释 1.

但无法解释2和3 => 异常现象（芳香性）



归因于环状交替单双键结构

1911年 Willstatter 合成了



使Br₂褪色
KMnO₄褪色
易 + H₂

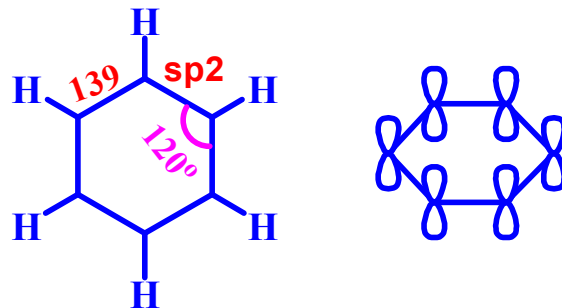
非芳香性

产生芳香性的真正原因



二、苯的结构现代理论：

分子轨道理论：



六个p原子轨道线性组合成分子轨道：

$$\Psi_6 = 0.408 (-\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\Psi_5 = 0.500 (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

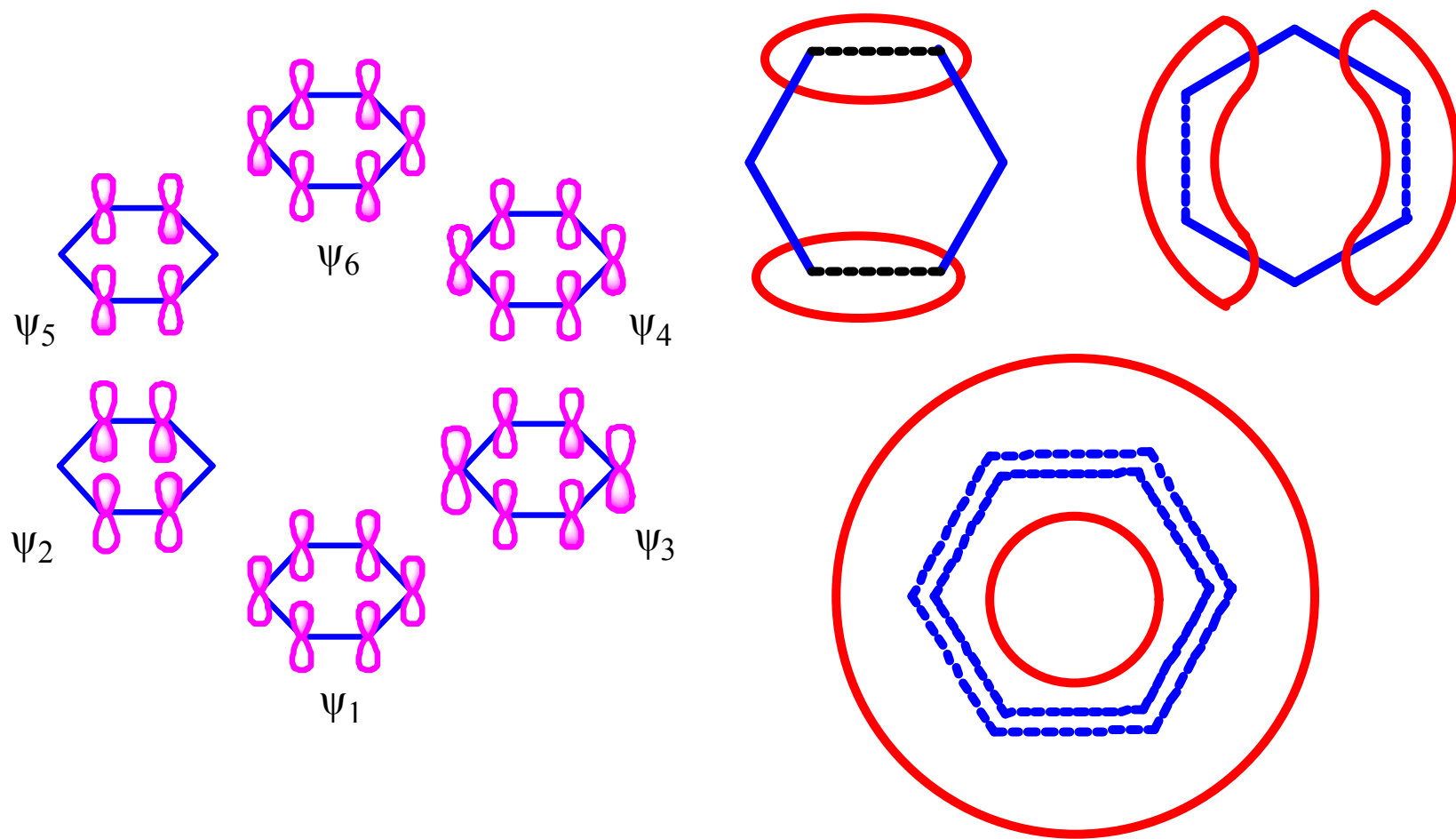
$$\Psi_4 = 0.289 (-2\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - 2\phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

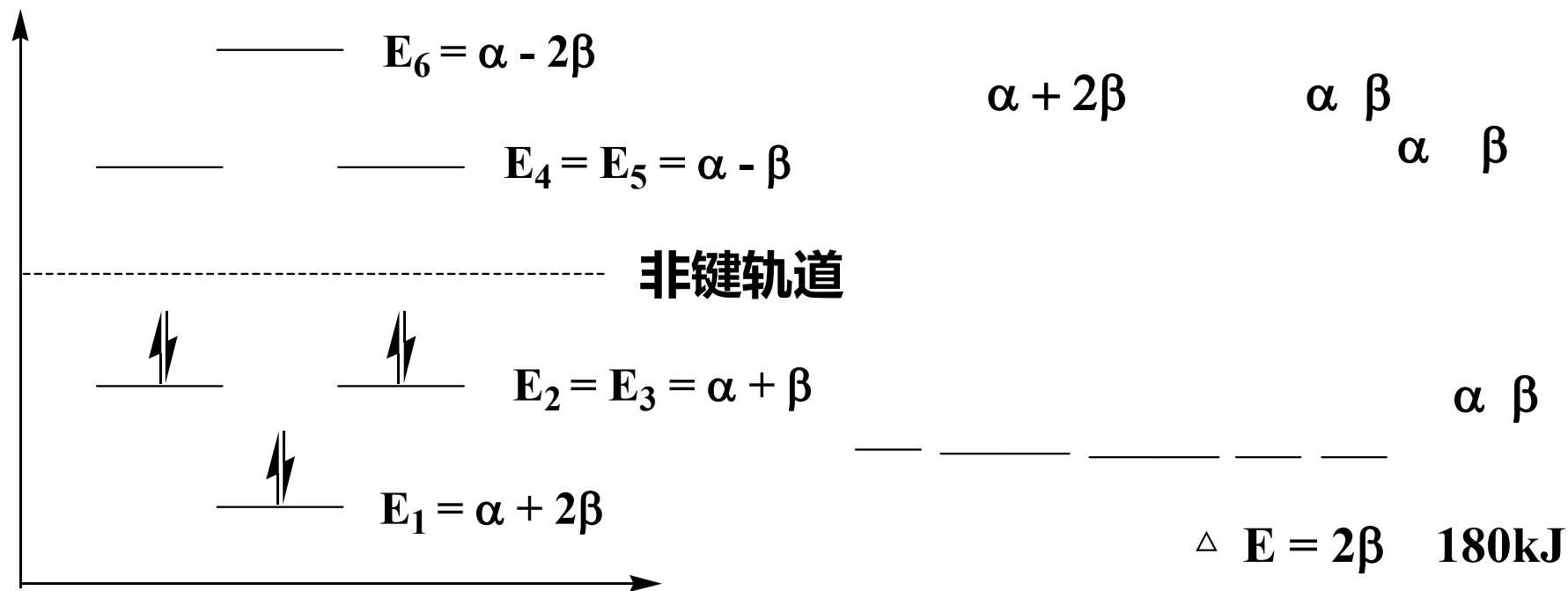
$$\Psi_3 = 0.289 (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\Psi_2 = 0.500 (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\Psi_1 = 0.408 (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研





三个成键轨道电子云叠加的总形象：

没有交替的单双键；
键完全平均化；
键长完全相等。

↓
平放于环平面
上下方的两个轮胎

X-衍射证明：苯是高度对称的，所有原子都在同一平面上，
键角都是 120° ，C-C键长都相等：

139.7pm

sp^2 C-C sp^2 sp^2 C=C sp^2
148pm 134pm

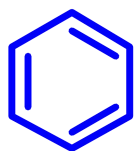
电子云完全平均化
没有单双键之分

=> 只有一种溴代苯
只有一种邻二溴代苯

具有特殊的稳定性
电子云可以在整个
苯环上离域

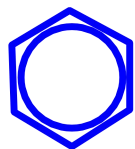
⇨ { 不发生加成（避免破坏闭合环状大 π 键）
发生取代—保留稳定环
不易氧化
低氢化能

三、苯的结构表示法：



仍被采用

历史的原因
现实的——



越来越多被采用。

但也有缺点

无法准确表示环上的p电子数，如
无法表示电子云的实际分布



（取代苯，稠环芳烃，
电子云实际上不是完全平均的）

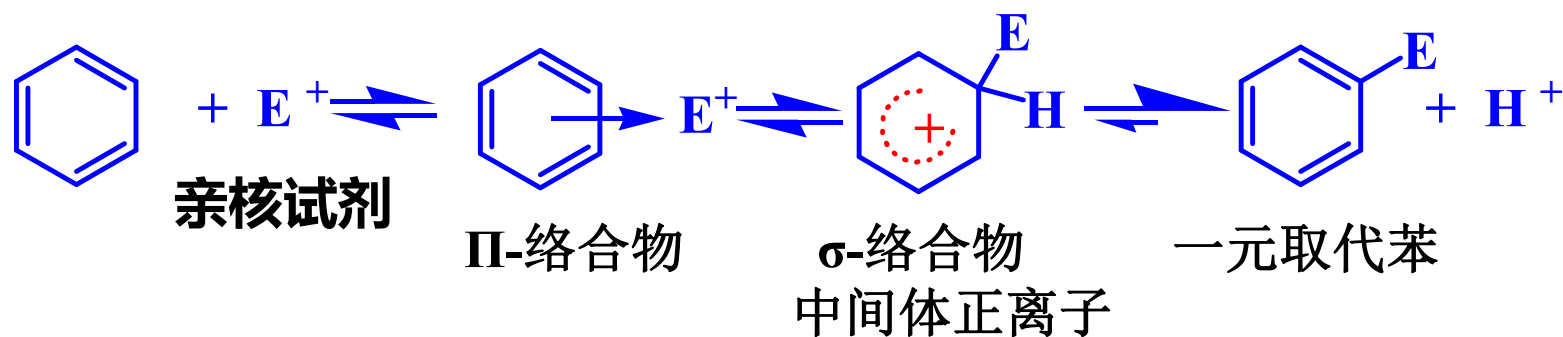
§ 3、苯的化学性质

结构特点——环状闭合 π 电子云

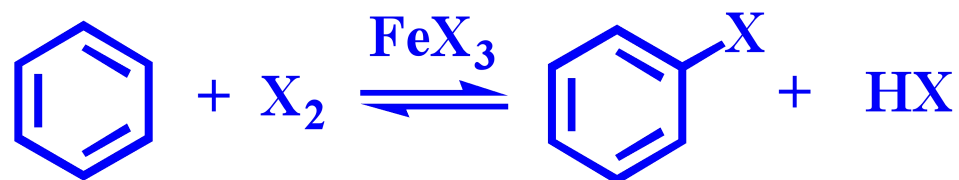
不易发生破坏稳定环的加成反应

作为电子来源
亲电取代

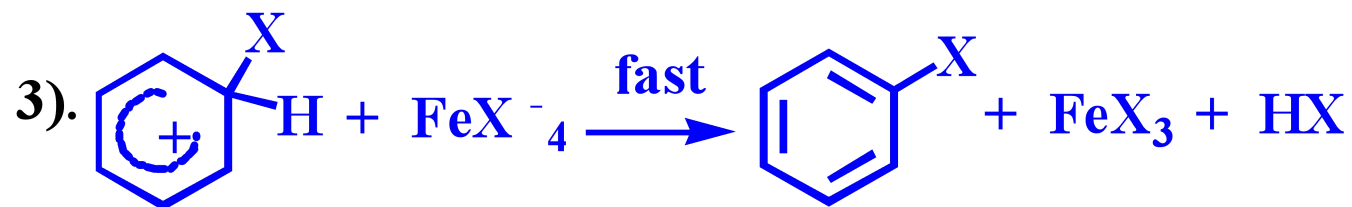
一、苯的亲电取代：



1. 苯的卤代

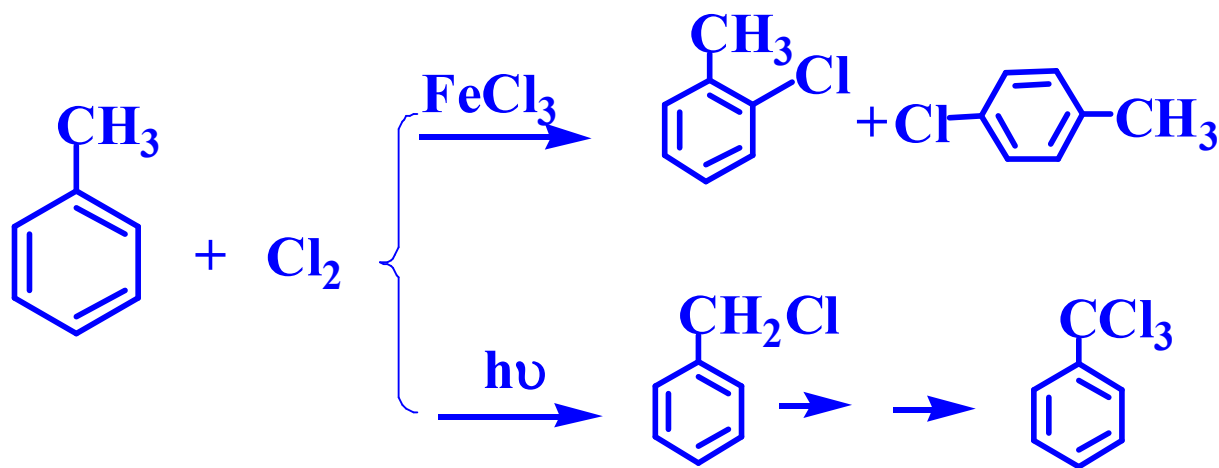
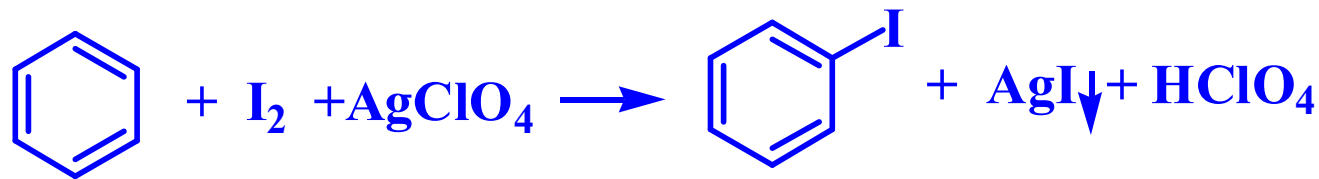


反应历程:



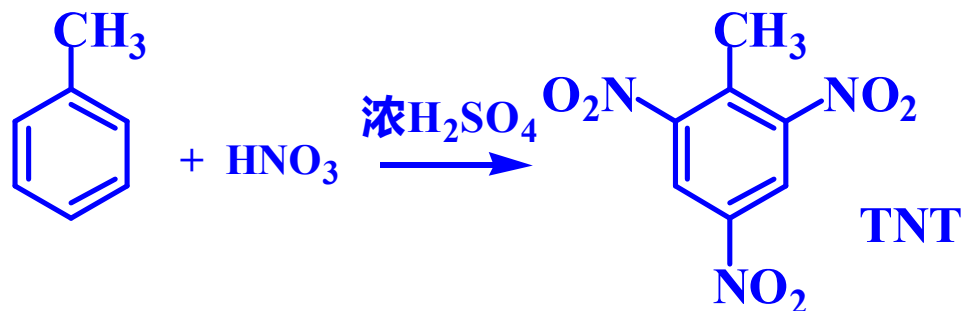
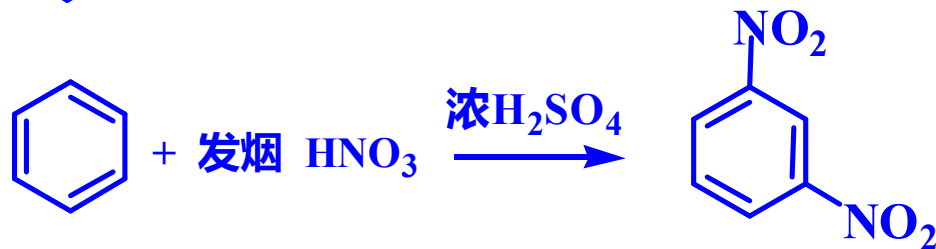
讨论：

主要是Cl代和Br代；因为F代太激烈，间接制备；I代的HI有强的还原性，逆反应为主，必须加氧化剂。

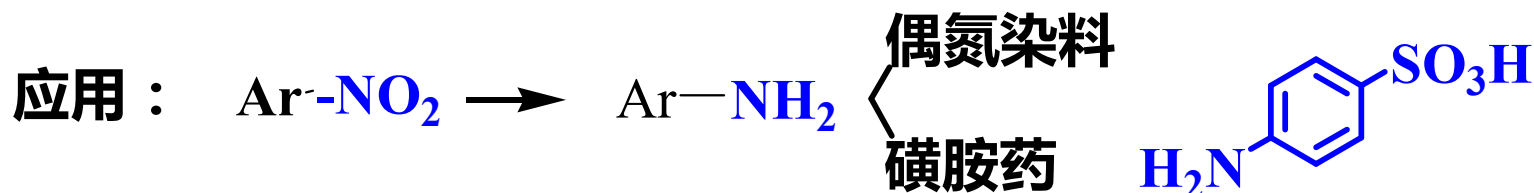


控制苯过量，不要太激烈，
避免二卤代

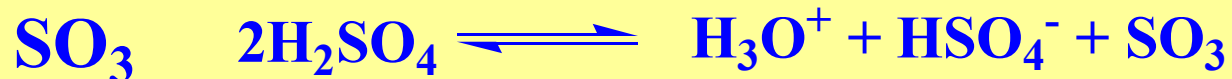
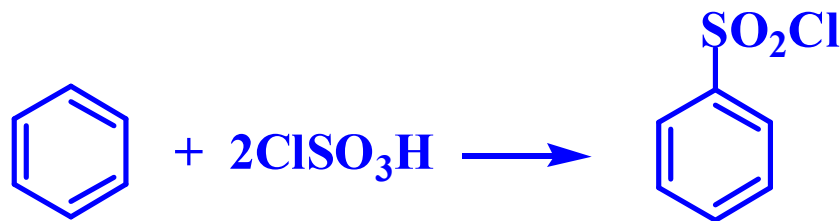
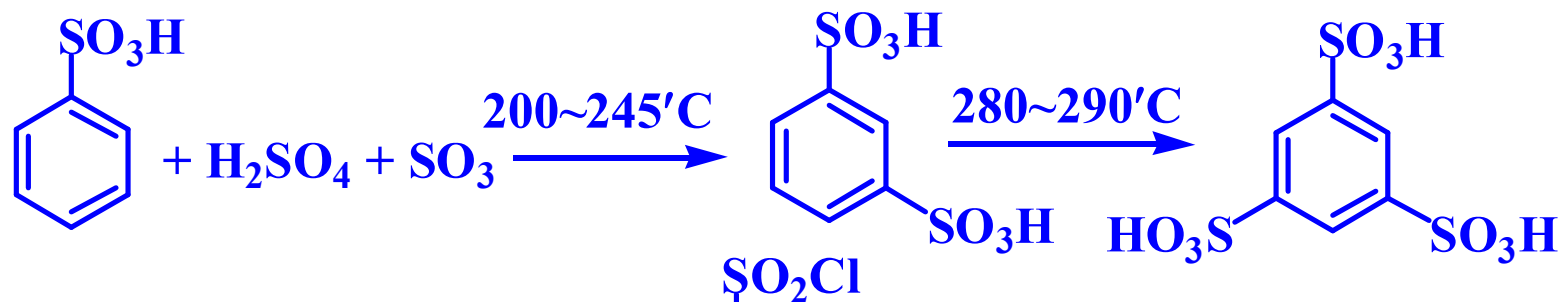
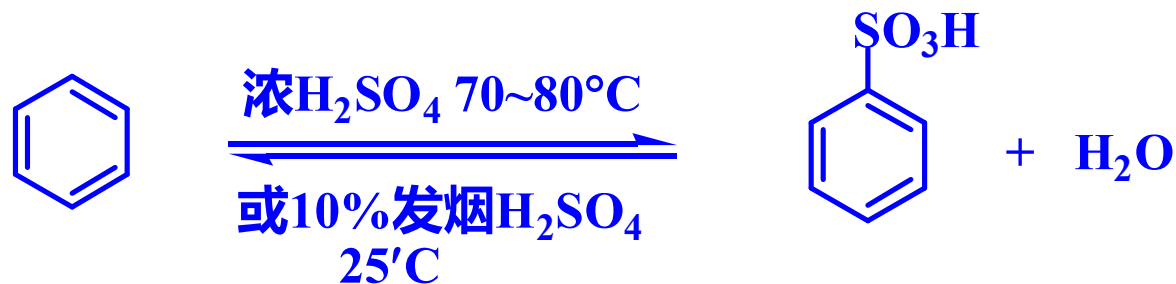
2.硝化



$\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$, $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$, $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NO}_2^+$ 等也可以作为硝化剂

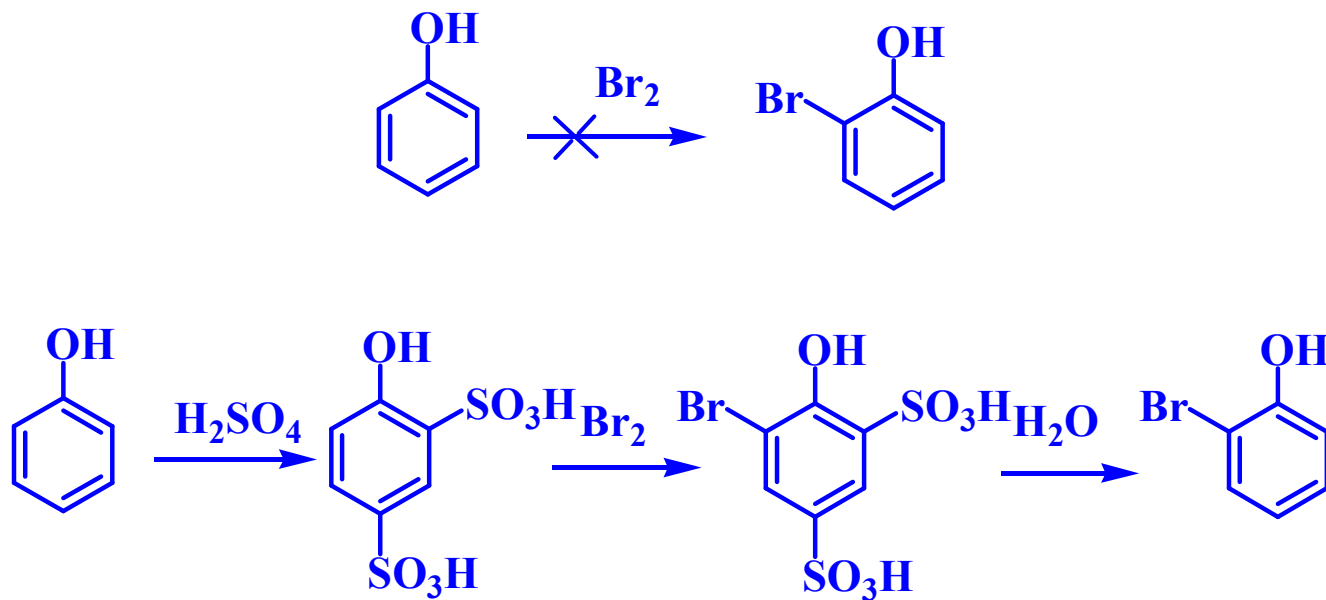


3.磺化

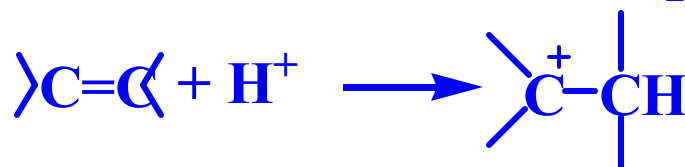
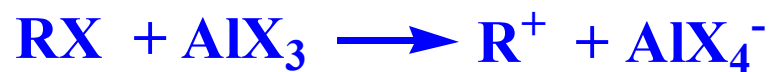
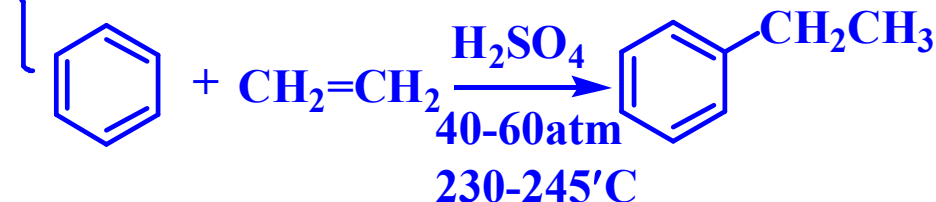
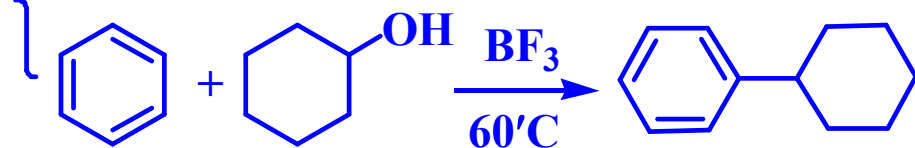
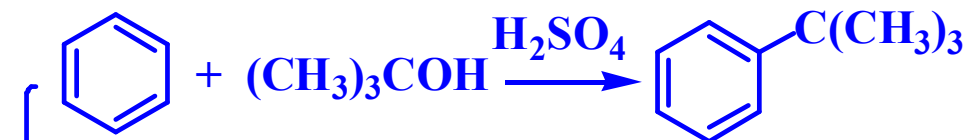


除水促进正反应（发烟 H_2SO_4 ）
从苯环上除去 SO_3H ($\text{H}_2\text{O}/\Delta$)

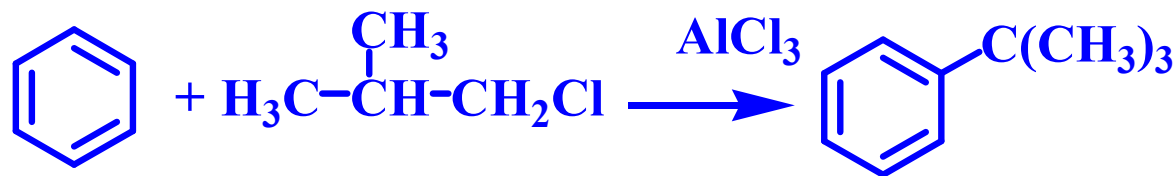
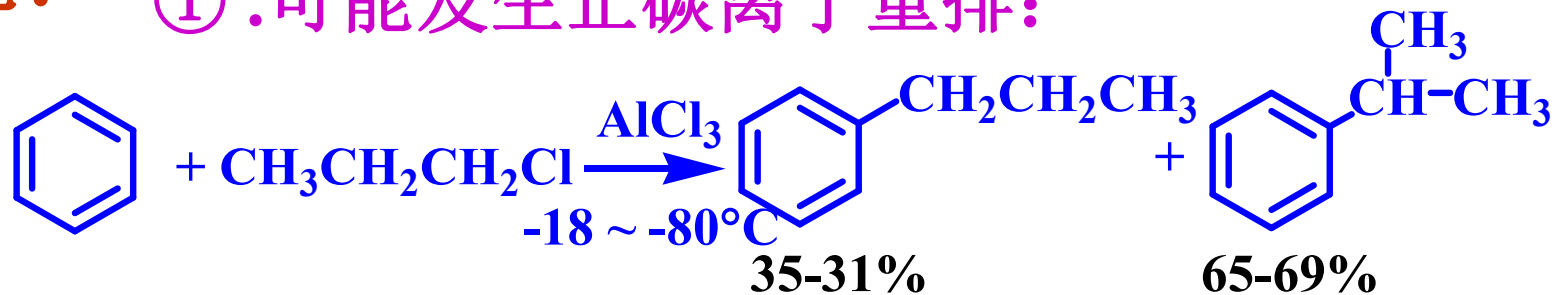
合成上的应用：



4. Friedel-Crafts反应



讨论：①.可能发生正碳离子重排：

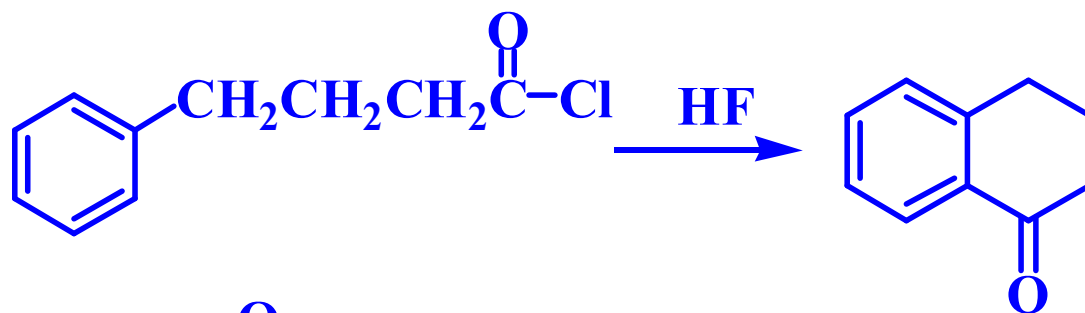
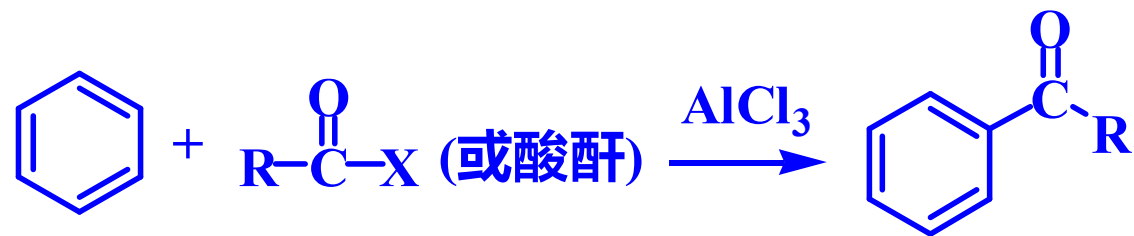


②.易发生二（或多）取代，R是致活基团

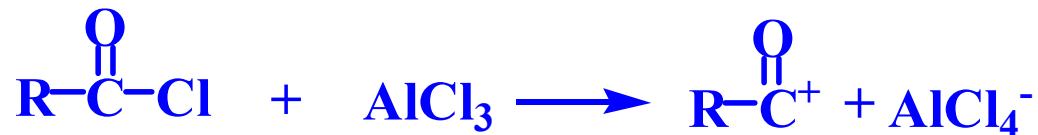


④ 限制：a. 环上有 CN、NO₂、-COR、
-NH₂、-NHR、NR₂ 等不能反应；
b. PhX, >C=C-X 等不能作为烷基化剂。

2) .酰基化反应



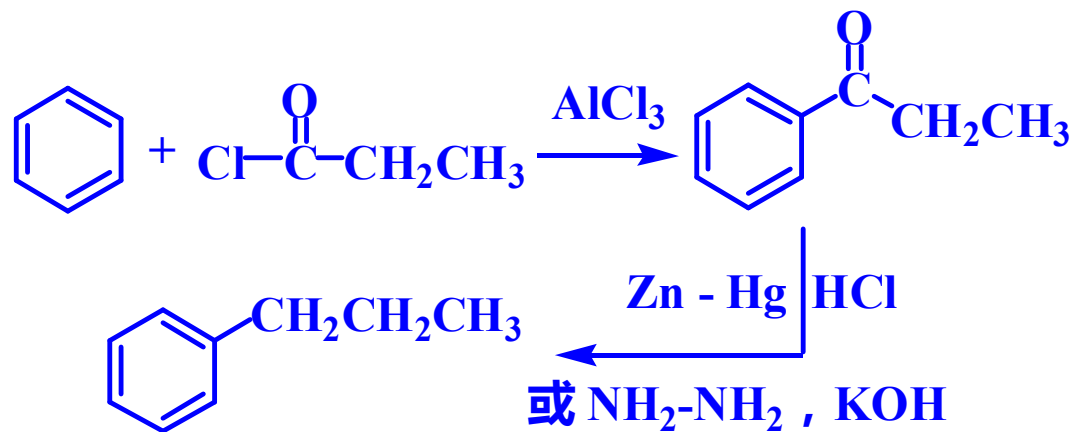
进攻质点 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}^+$)



讨论：

与烷基化相似：
有相同的催化剂；
相似的历程；
环上有强吸电子基也难反应。

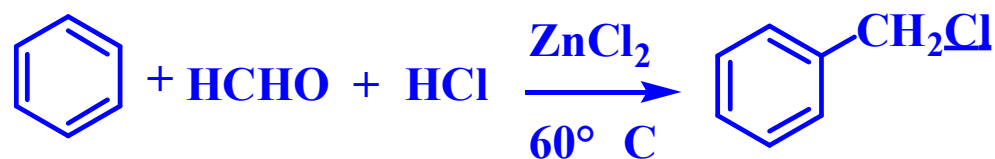
优点：①. 不重排，用于制长链烷基苯



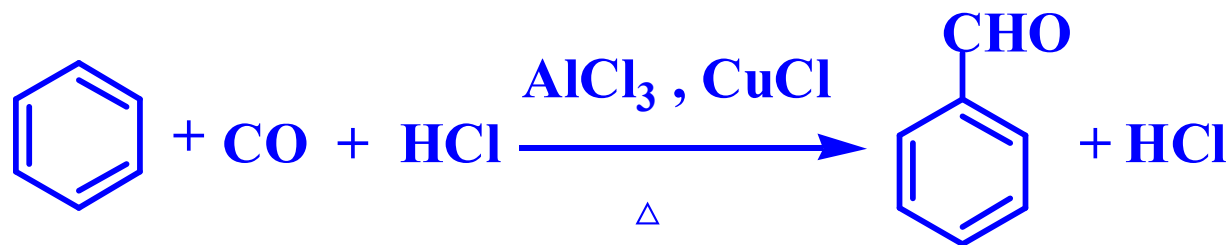
②. 不发生多取代， $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$ （致钝基团）

5. 其它亲电取代：

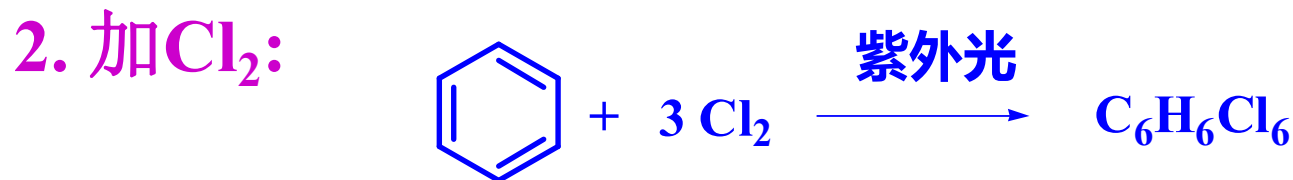
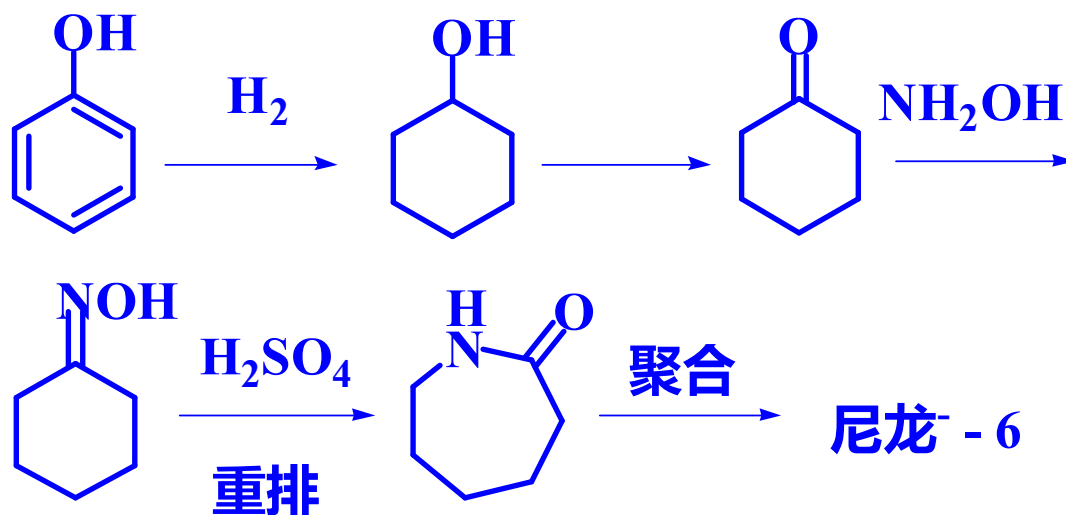
1) . 氯甲基化反应：



2) . 加特曼—科克反应 (Gattermam-Kock) :



二、苯的加成反应：



三、苯的氧化、还原反应

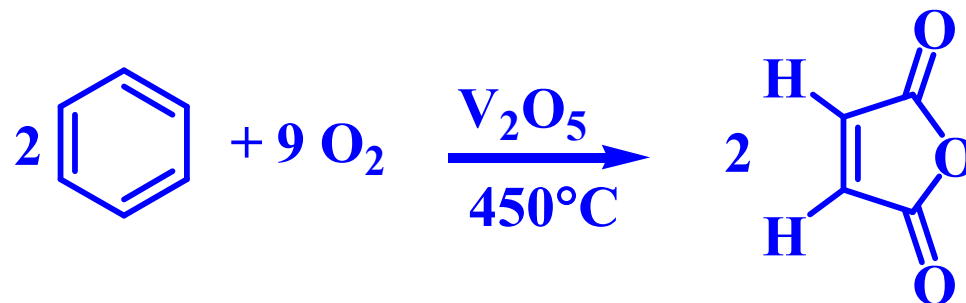
(一) 氧化:



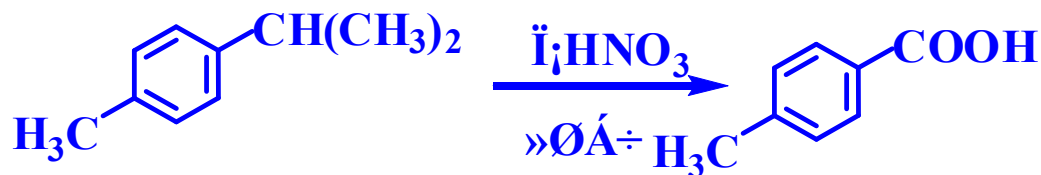
1. 侧链的氧化:

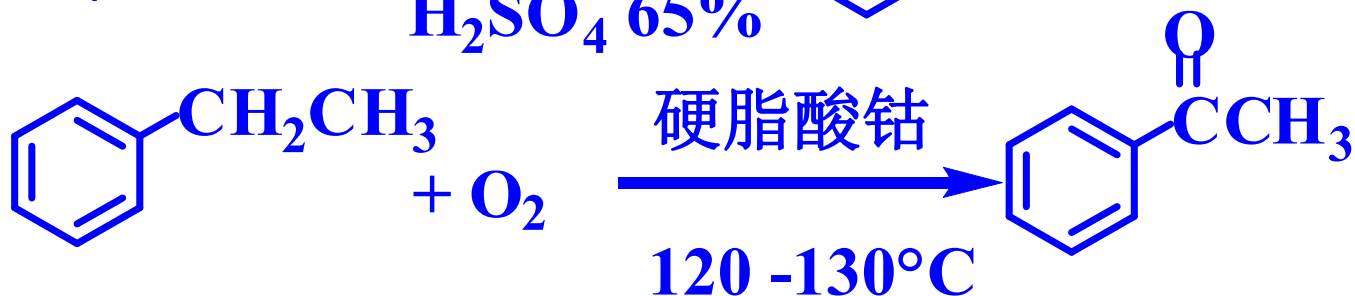
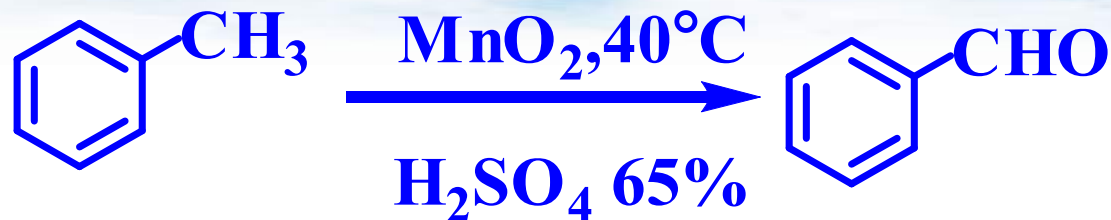


2. 环的氧化:

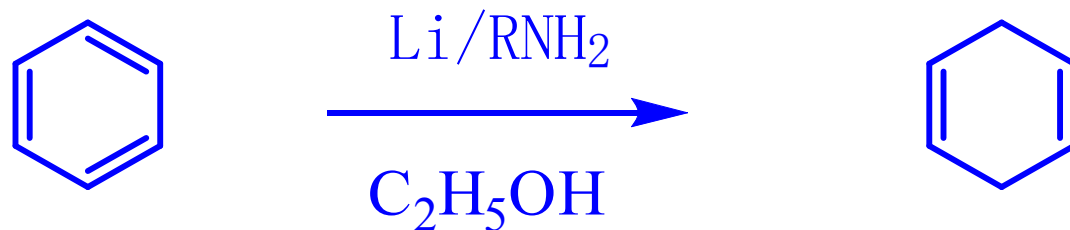


3. 控制氧化:

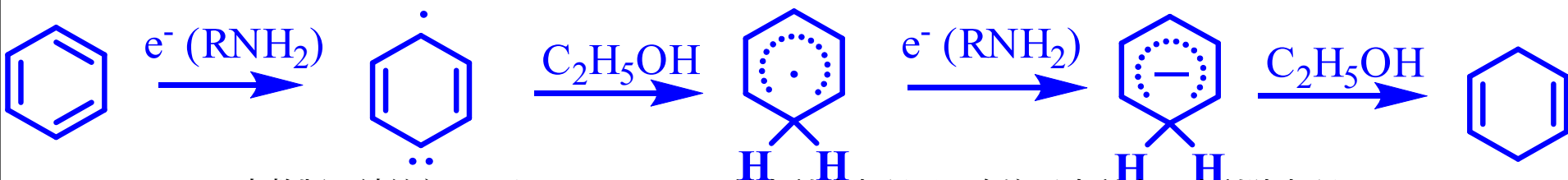


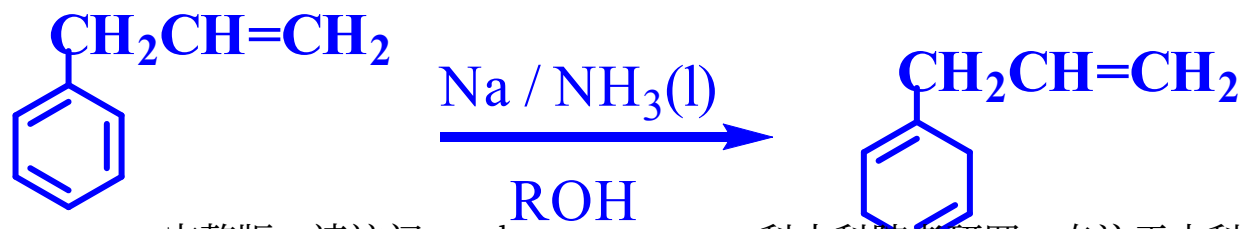
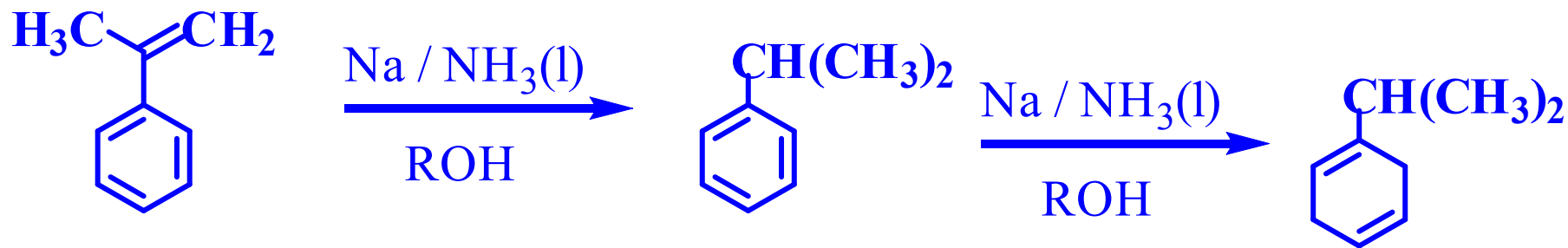
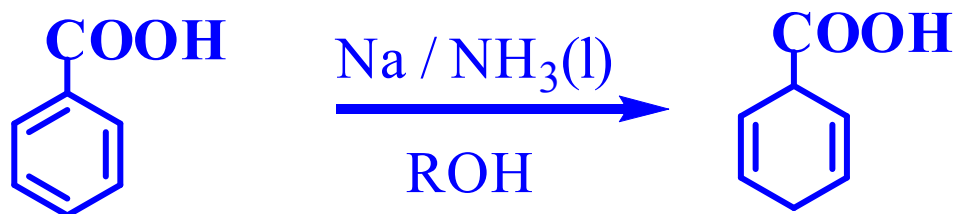
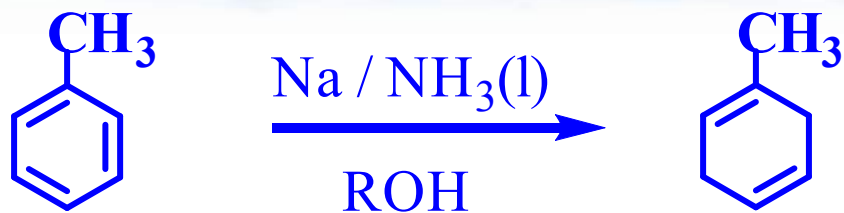


(二) 还原反应：
Birch 还原



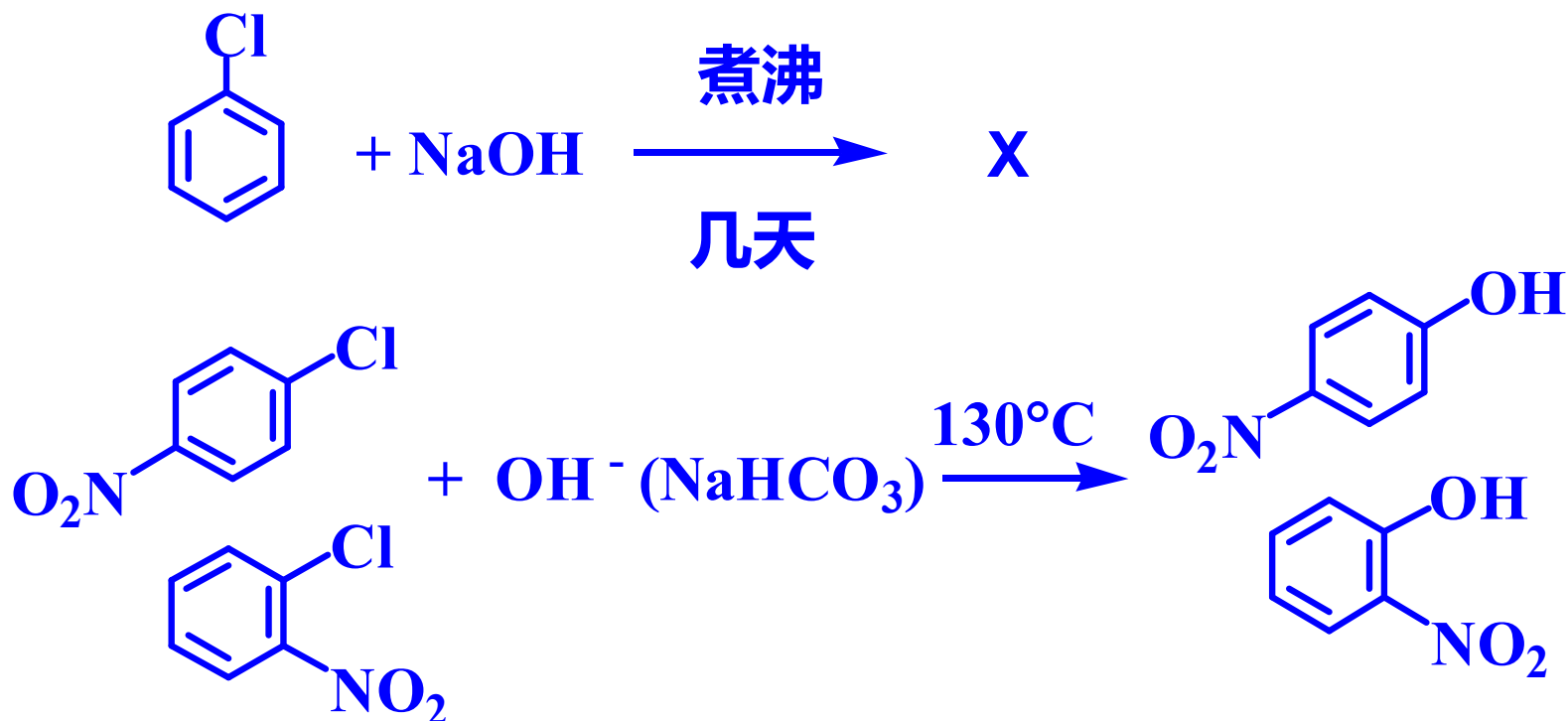
Birch 还原的机理



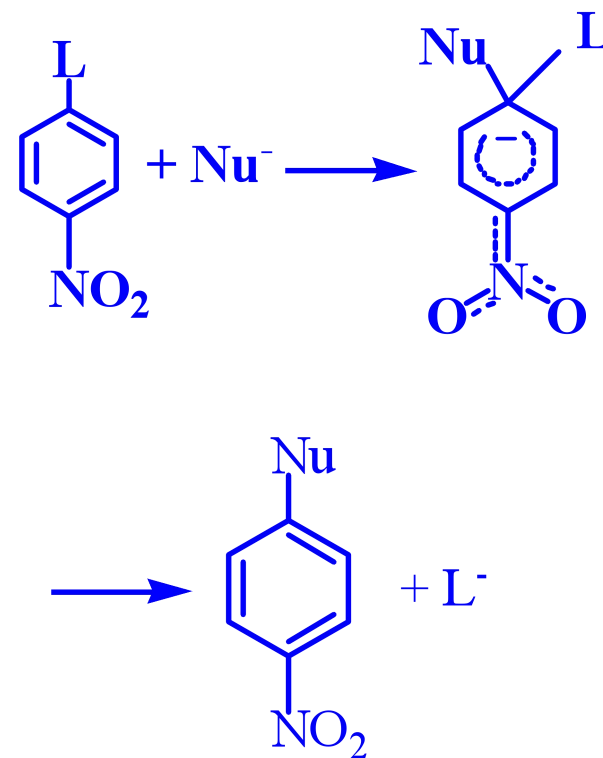
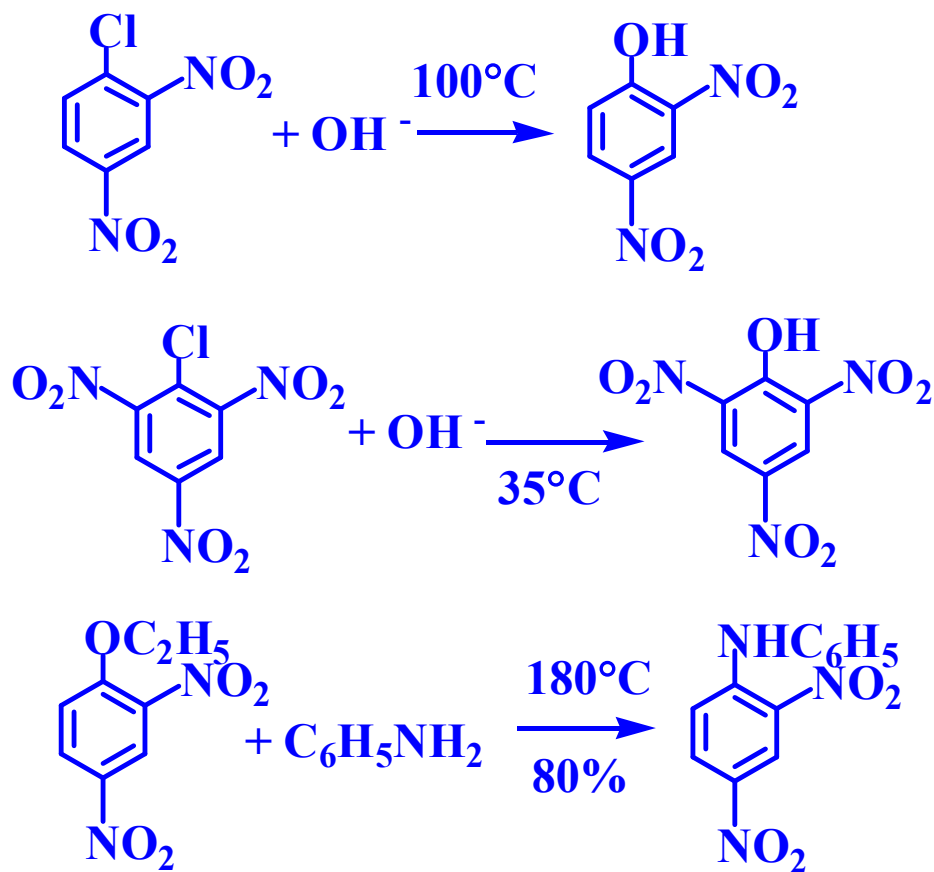


四、苯的亲核取代反应

1. 硝基氯苯的取代：

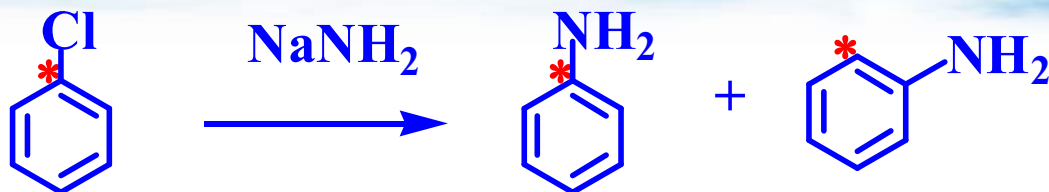


历程：加成——清除

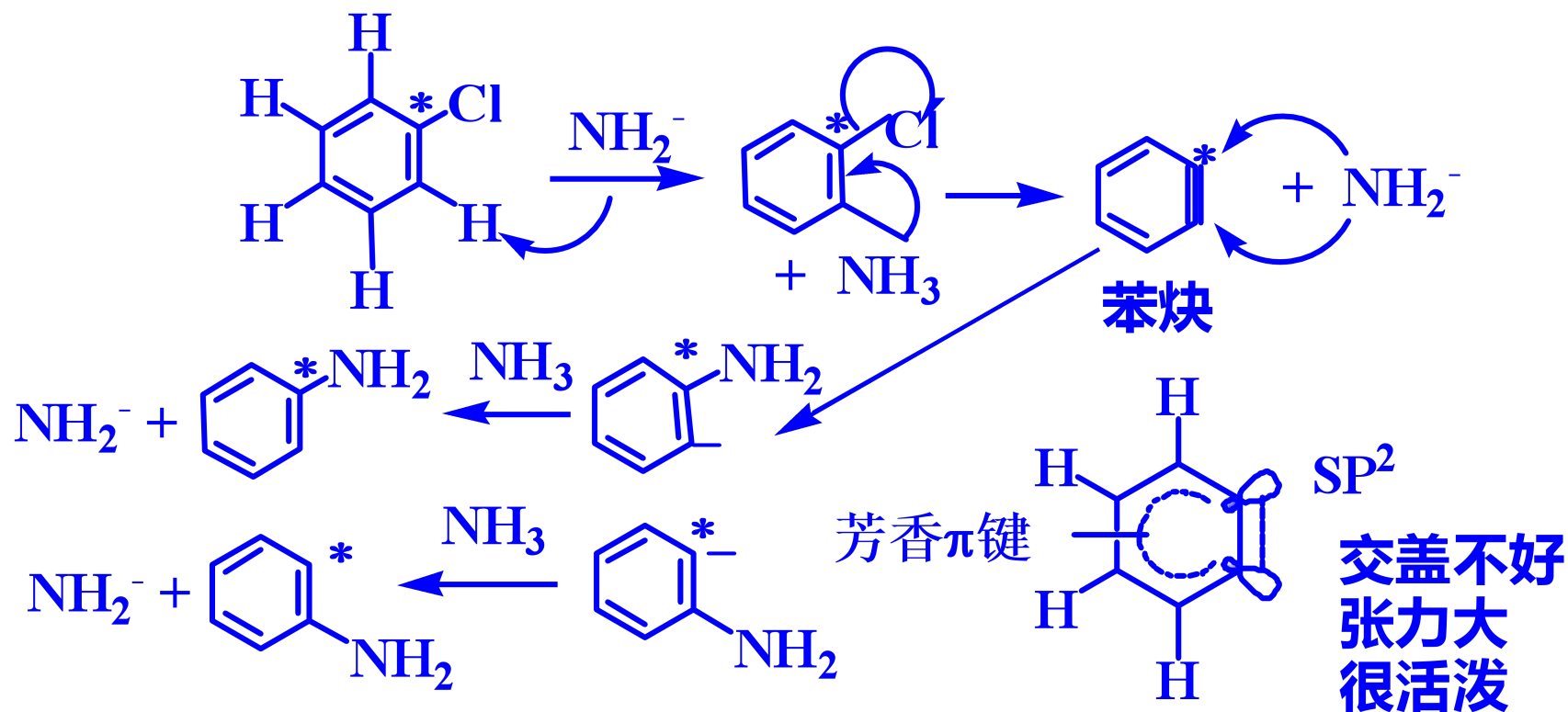


X-ray, NMR证实了一些较稳定中间体的存在

2. 氯苯的取代:

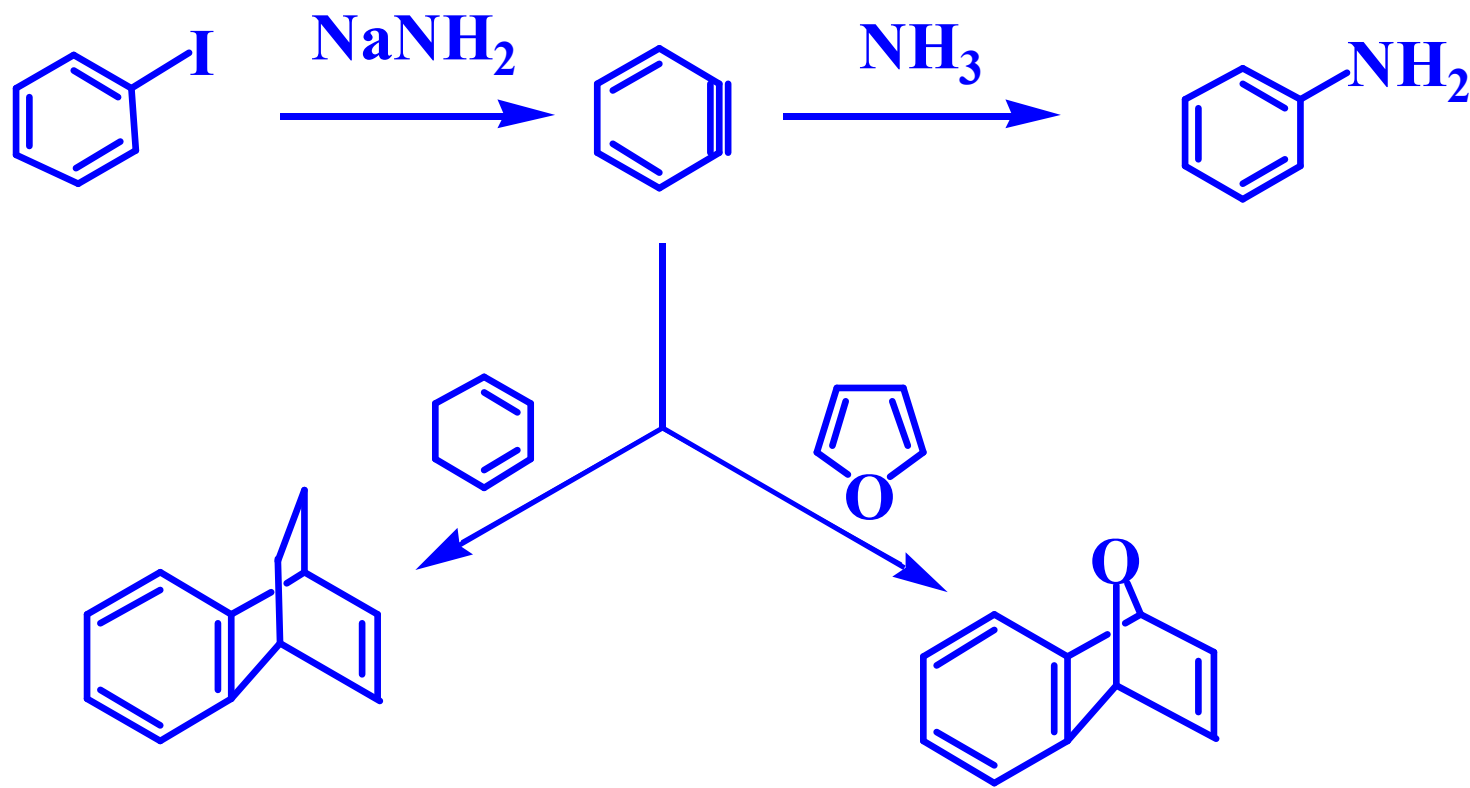


历程：消除—加成



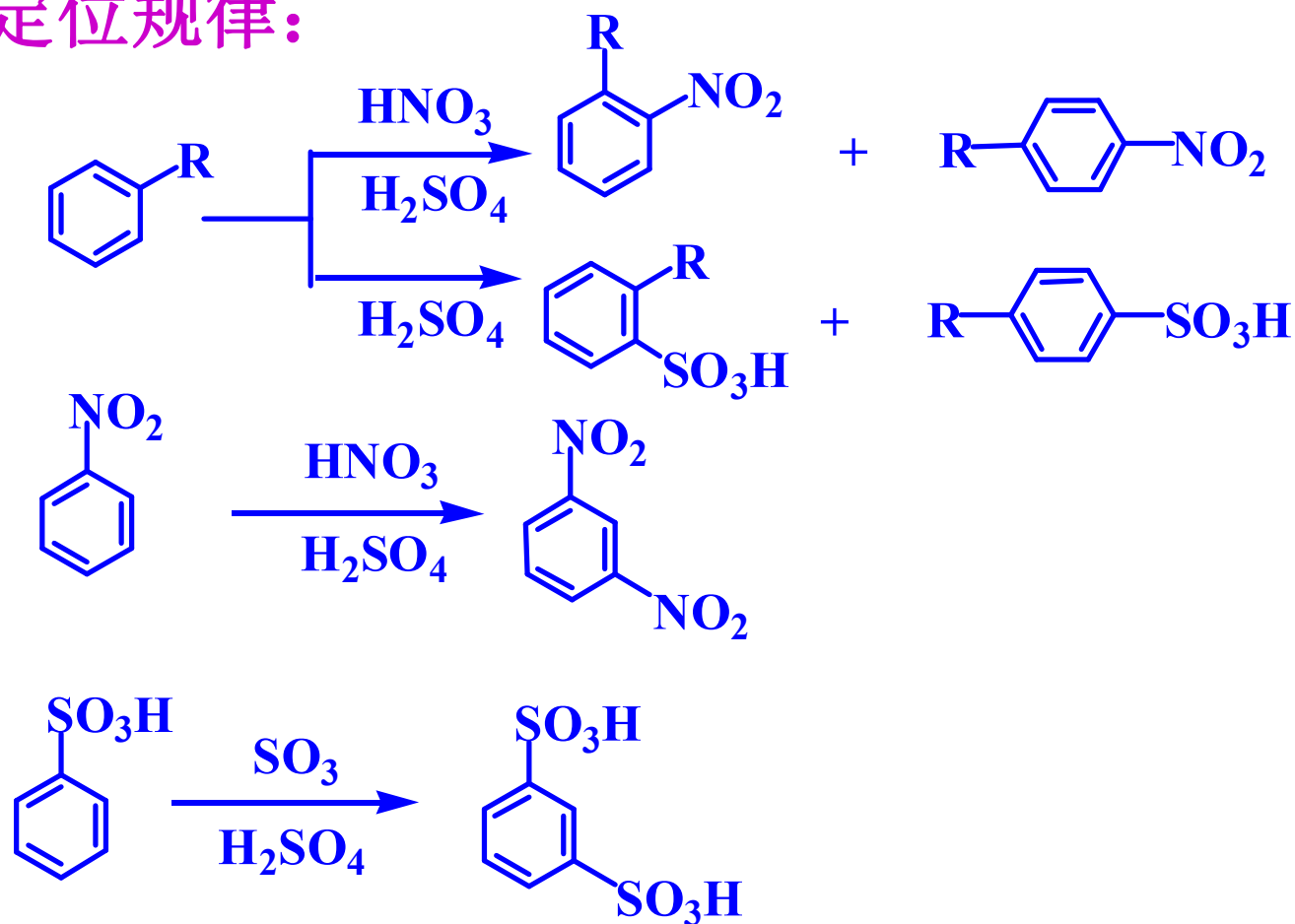
苯炔历程的证据：

- ① .低温可观察到它的光谱
- ② .加活性试剂可截获



§ 4、苯环上亲电取代反应的定位规律及其应用

一、定位规律：



R基团使苯环亲电取代变易，
第二取代基主要进入邻对位；

(o + p > 60%)

NO₂, SO₃H使苯环取代变难，
第二基团主要进入间位。

(m > 40%)

新导入取代基的位置
主要取决于原有取代基
的性质

常见基团

邻对位定位基—大多致活：

强：O⁻, NR₂, NHR, NH₂, OH, OR

中：RCONH-, RCOO-;

弱：CH₃(R), Ar, F, Cl, Br, I

致钝

间位定位基—大多致钝：

+ NR₃, NO₂, CF₃, CCl₃, CN

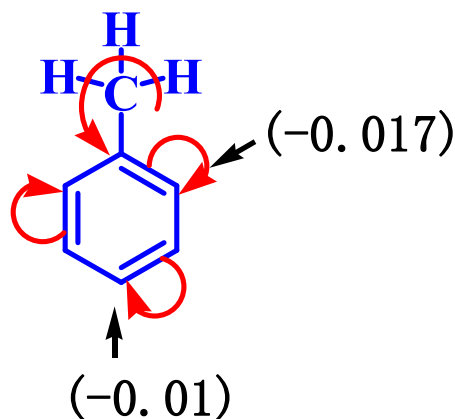
-SO₃H, -CHO, -COR, COOH

-CONH₂,

二、定位规律的理论解释：

1. 致活，邻对位定位基

1). R (以CH₃为例)



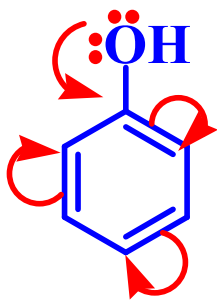
R诱导给电子（或称 σ - π 超共轭）



使苯环活化 $\Rightarrow$ 致活

邻对位电子云
密度增多较多 $\Rightarrow$ 邻对位定位

2). OH, OR, NH₂, NHR, NR₂—强致活邻对位定位基

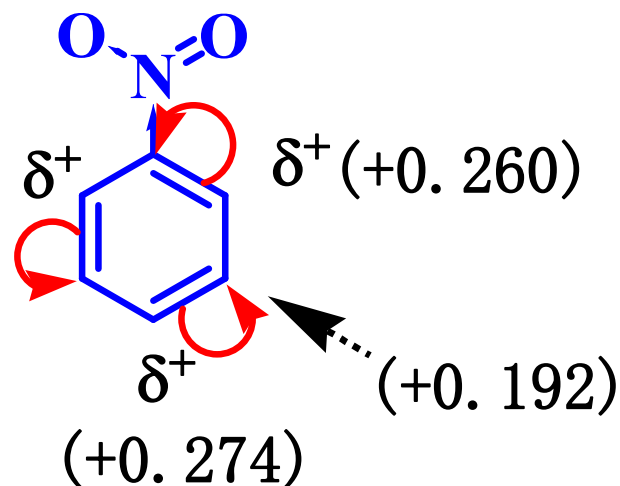


OH: 共轭给电子 $\gg$ 诱导吸电子—强致活

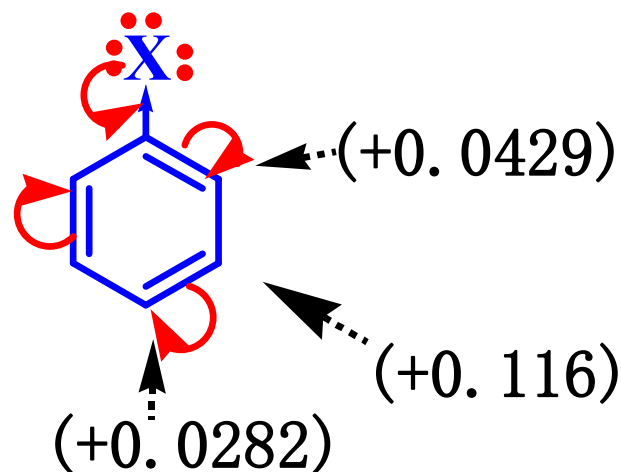
邻、对位电子云密度大—邻对位定位

2. 致钝，间位定位基：

NO_2 , CN , $-\text{COR}$, $-\text{COX}$ 等

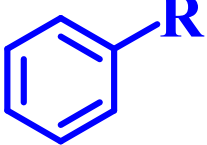


3. 致钝，但却是 邻、对位定位基 如： $-\text{X}$

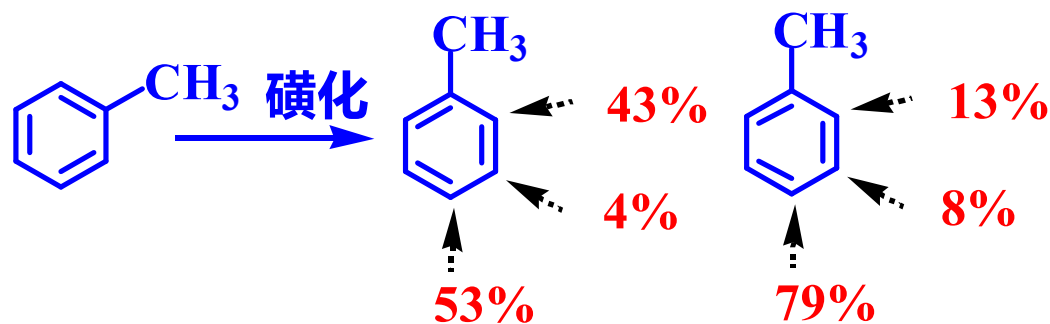


4. 定位效应的其他影响因素：

1). 空间因素（原有基团的体积）：

	$\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$	R	邻位%	对位%	间位%
		CH ₃	58.45	37.15	4.40
		C ₂ H ₅	45	48.5	6.5
		CH(CH ₃) ₂	30	62.3	7.7
		C(CH ₃) ₃	15.8	72.7	11.5

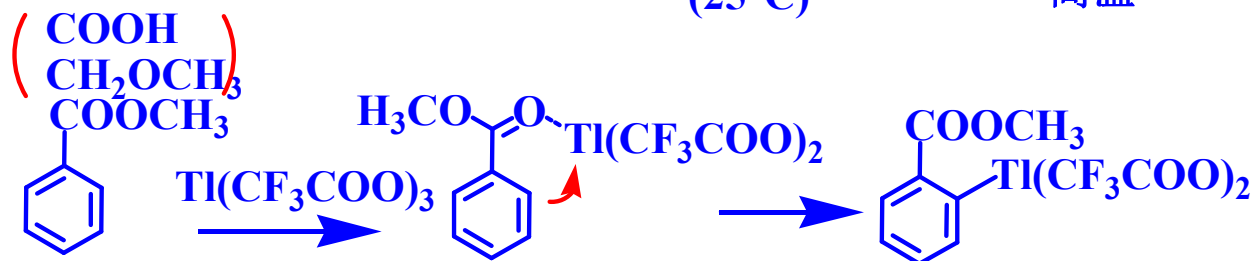
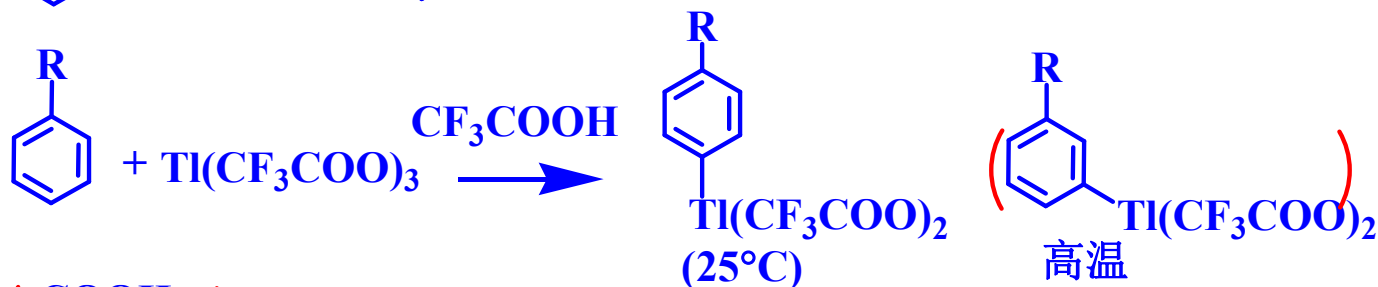
2). 温度的影响：



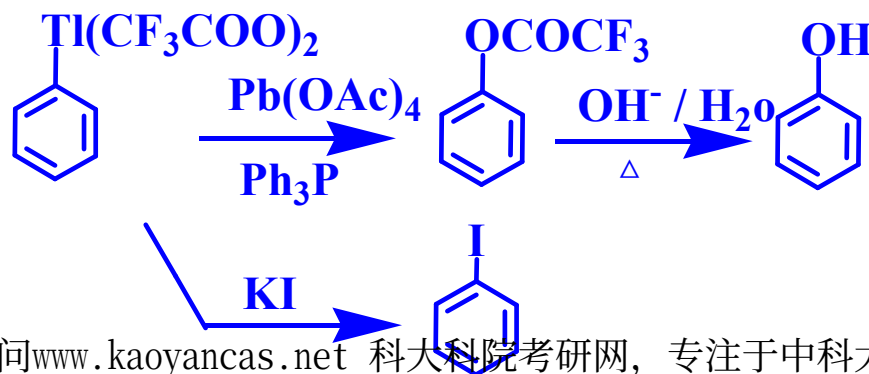
$t = 0^\circ\text{C}$

100°C

3). 新导入基团的影响:

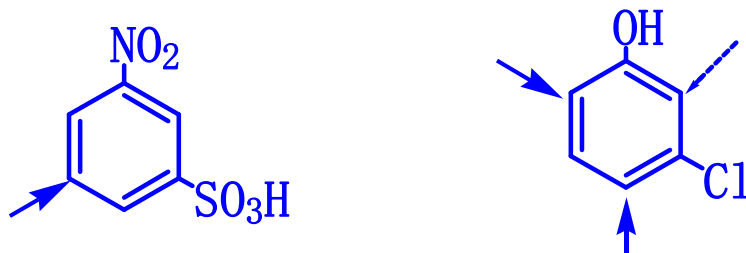


铊化物可转变成OH、I等:



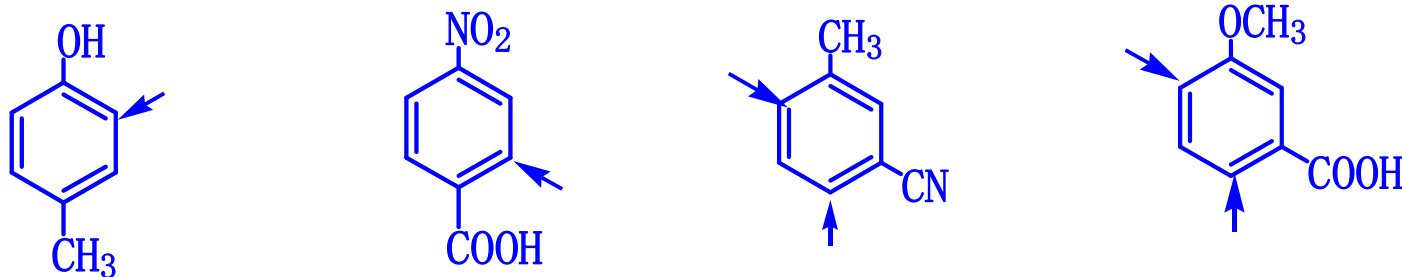
5、引入第三个取代基的定位规律

1)、原有两个取代基的定位作用一致



2)、原有两个取代基的定位作用不一致

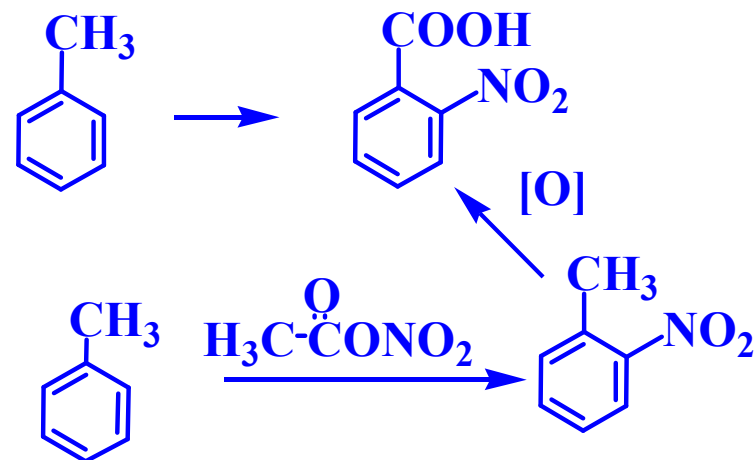
a)、同一类---由较强的定位基决定



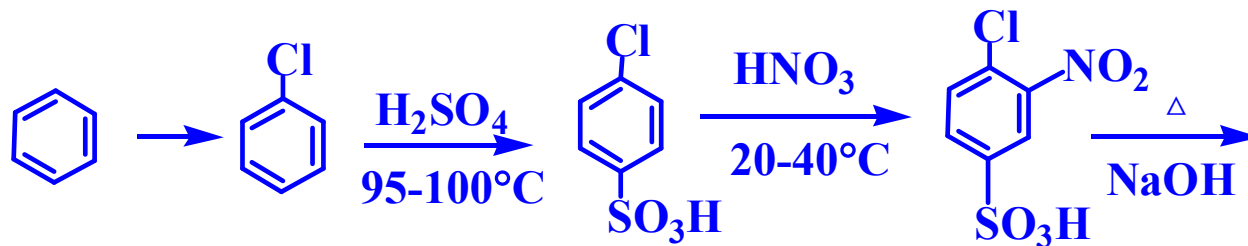
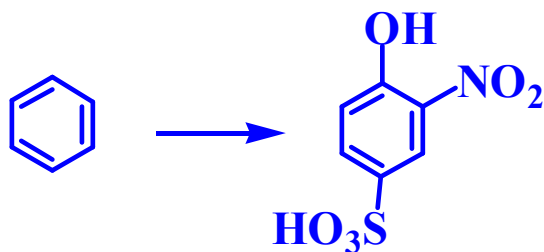
b)、不同一类---由邻对位定位基决定

二、定位规律的应用：推测反应产物： 合成多功能基芳香化合物

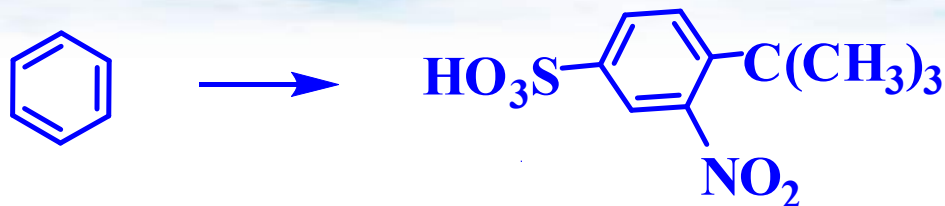
例1.



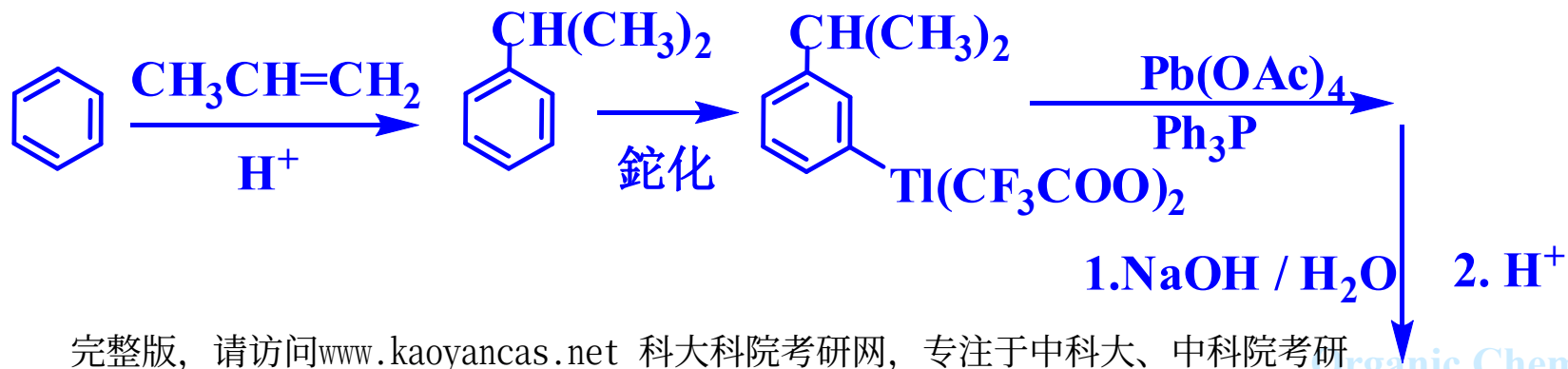
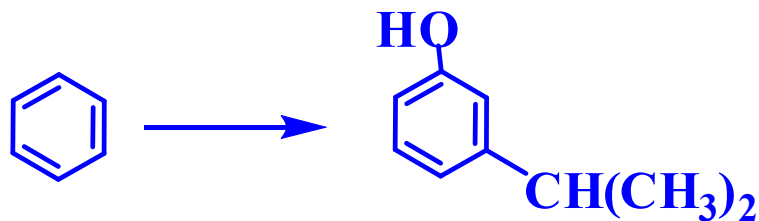
例2.



例3.



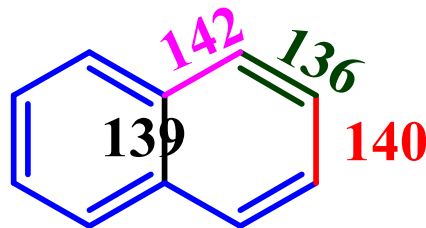
例4.



§ 5、稠环芳烃：两个或两个以上的苯环公用两个C原子稠合而成的化合物

一、萘

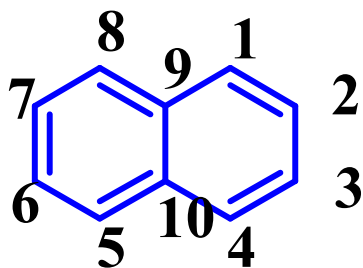
1. 结构特点：



平面环状共轭体系，离域能 $255\text{kJ/mol} < 2 \times 150.5\text{kJ/mol}$



芳香性比苯差，破坏一个环 $255 - 150.5 = 104.5\text{kJ/mol}$
较易加成，氧化；亲电取代也比苯易。

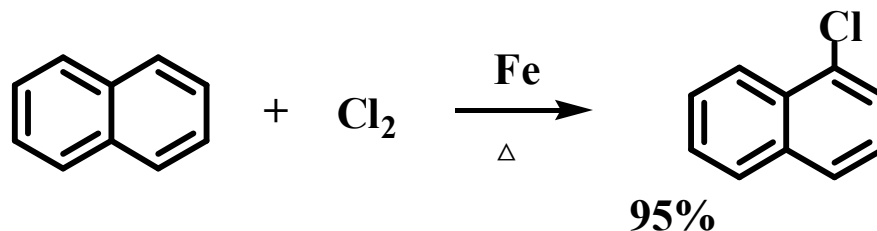


1, 4, 5, 8 (α)-位电子云密度最高, 亲电取代也最易
2, 3, 6, 7 (β)-位电子云密度次之, 亲电取代也次之
9, 10 -位成桥的C原子，一般不反应。

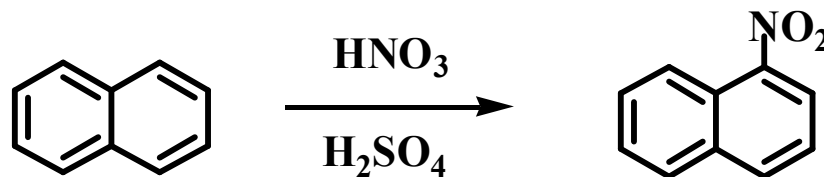
2、萘的化学性质：

1). 亲电取代：

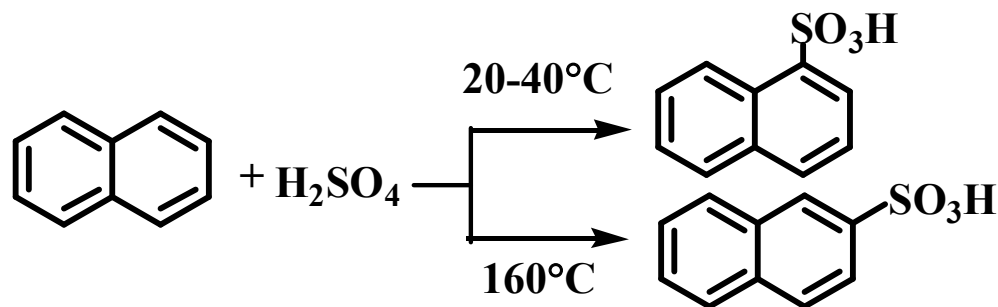
A. 卤代：



B. 硝化：



A. 磺化：



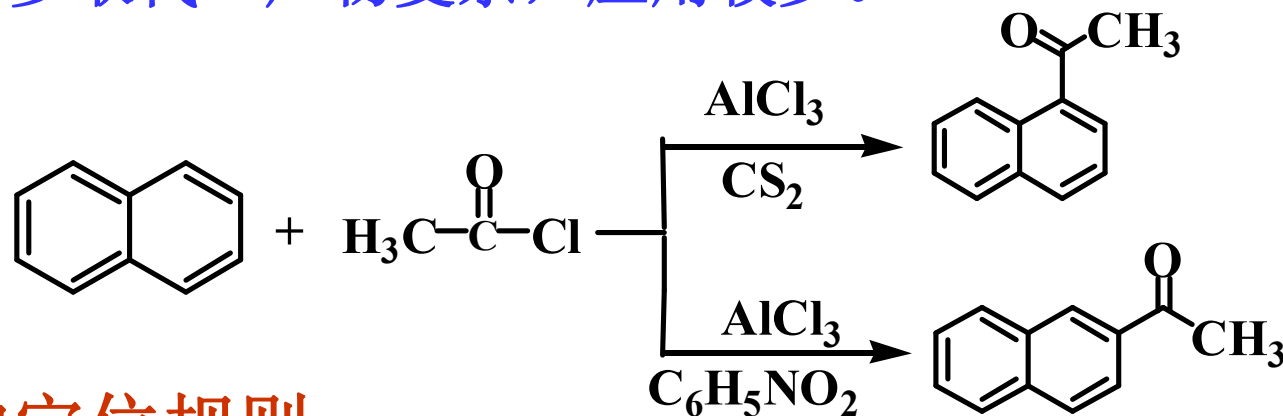
α -位：取代较快，但磺化可逆，温高则8-位H干扰大，逆反应大→脱磺酸基

β -位：取代慢，但生成的产物稳定

D. 付-克反应:

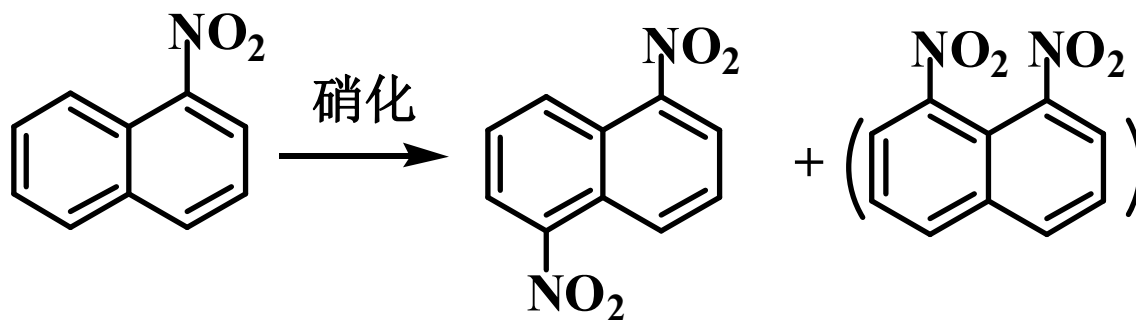
烷基化: 多取代—产物复杂, 应用较少。

酰基化:

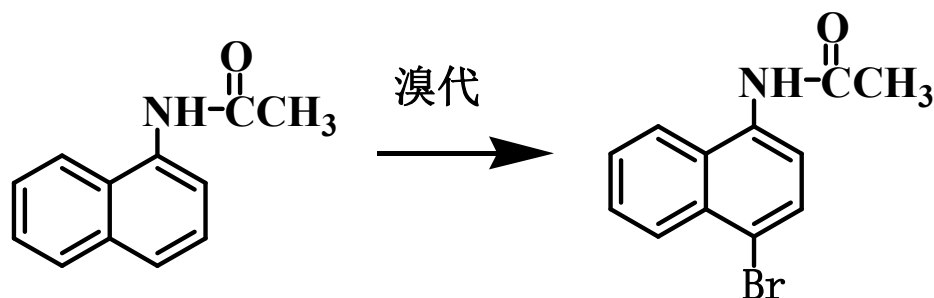


2). 二取代的定位规则:

A. 环上有致钝基, 第二取代基进入另一环 α -位。



B. 1-位上有活化基，萘二取代基进入4-位：

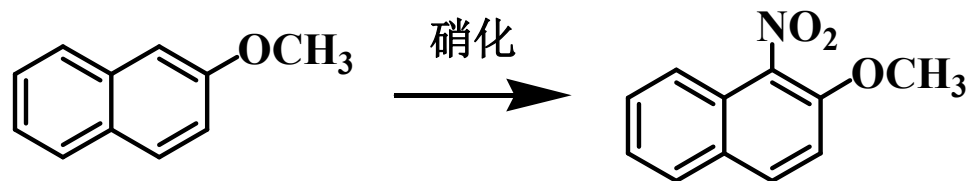


同环活化

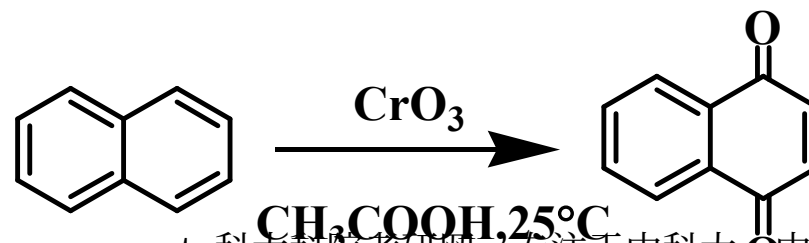
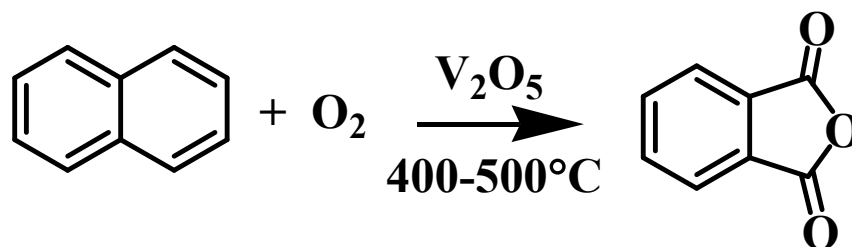


进入同环 α -位

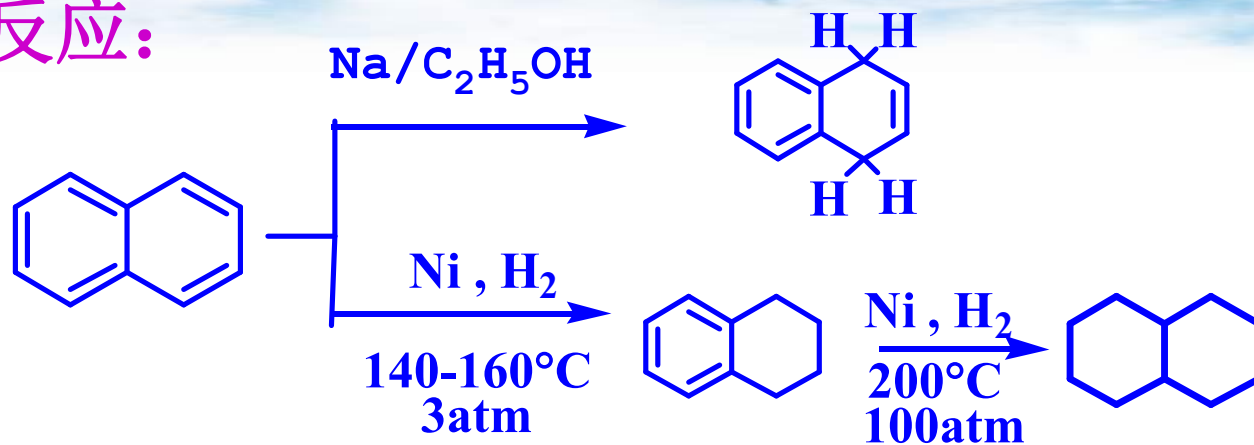
C. 2-位有活化基，萘二取代基进入1位：



3). 萘的氧化反应：

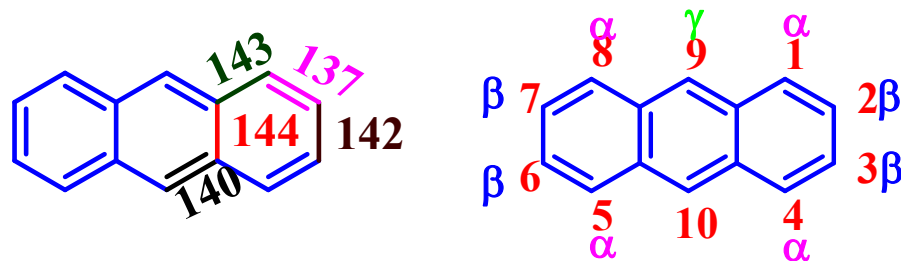


4). 加氢反应:



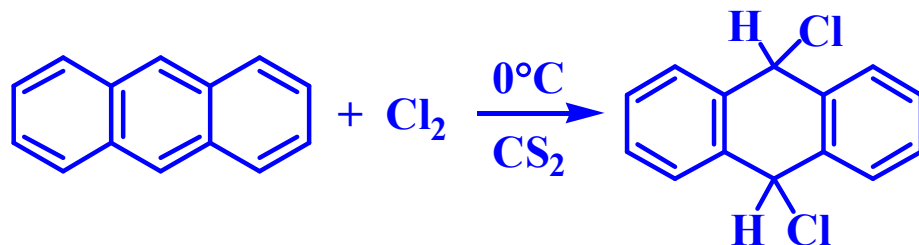
二、其它稠环芳烃.

1. 蒽

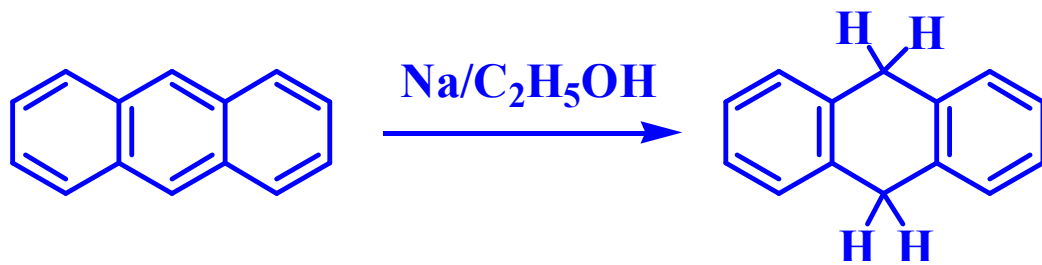
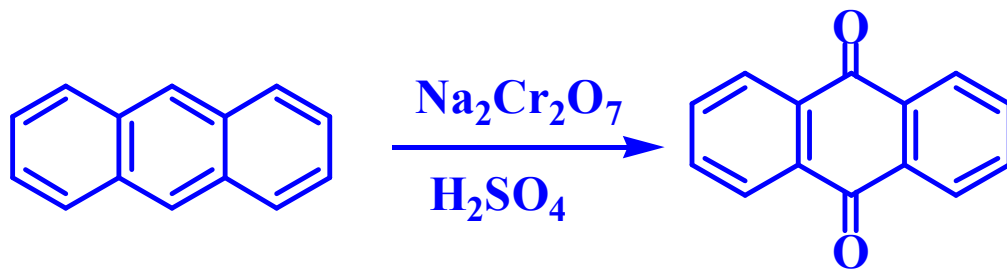


平面环状共轭体系, 芳香性比苯、萘差;
离域能 $349.0\text{kJ/mol} < 3 \times 150.5\text{kJ/mol}$;
9, 10-位反应活性最大; 易发生加成或氧化。

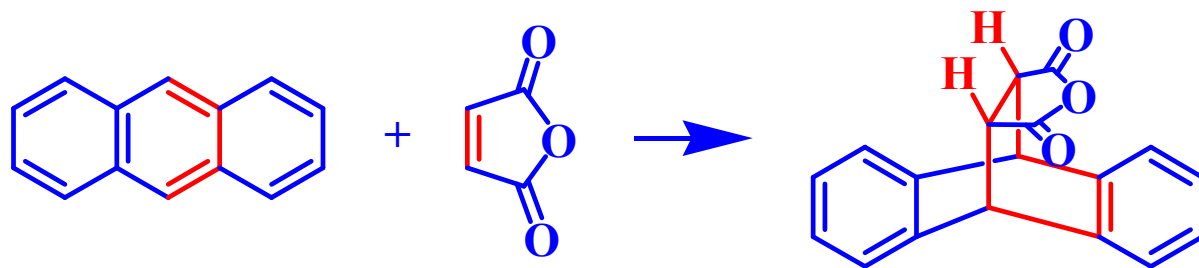
1). 加成反应:



2). 氧化-还原:



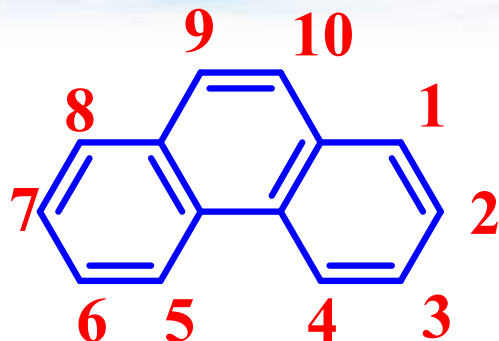
3). Diels- Alder 反应:



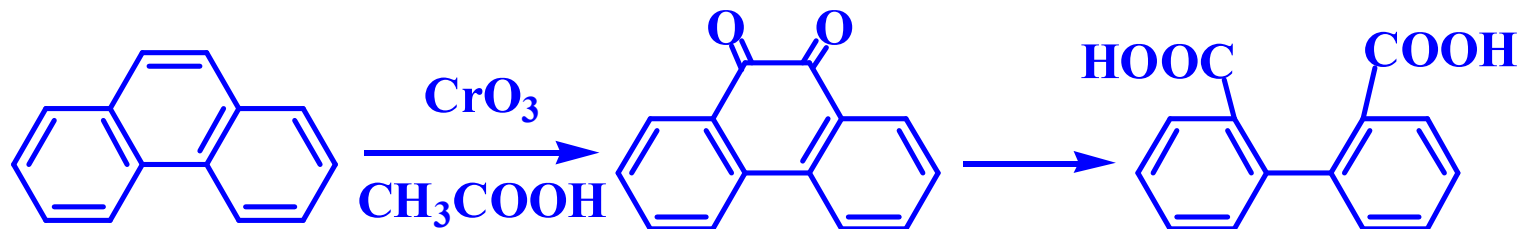
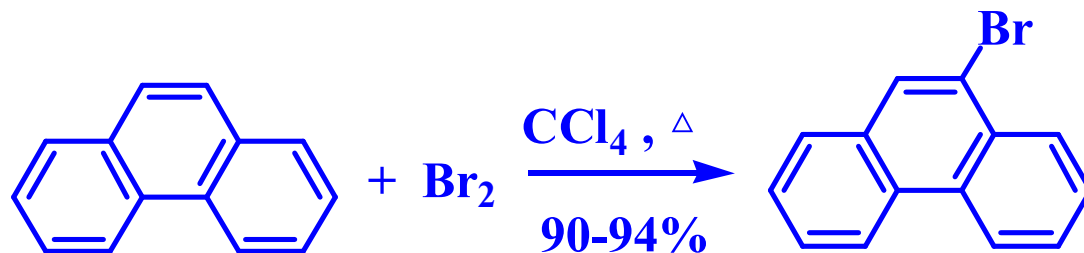
在9, 10位反应, 成为两个独立的苯环, 离域能只损失 $349.0 - 301.0 = 48 \text{ kJ/mol}$ 。而在 α -或 β -位反应, 则成为萘环, 离域能损失: $349.0 - 255.0 = 94 \text{ kJ/mol}$ 。
故, α , β -位反应性较差。

亲电取代的选择性差, 产物复杂—应用较少。

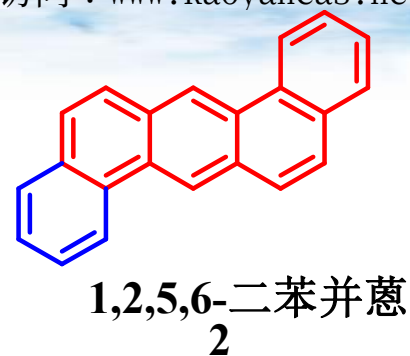
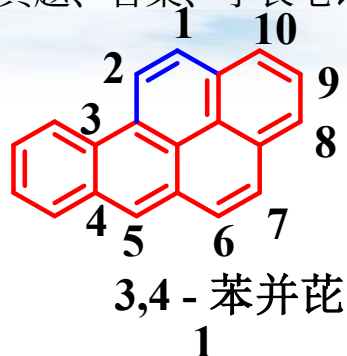
2. 菲



离域能381.6kJ/mol，芳香性比蒽好，
主要也是在9，10位发生氧化或加成。

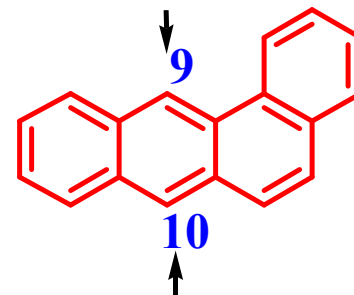
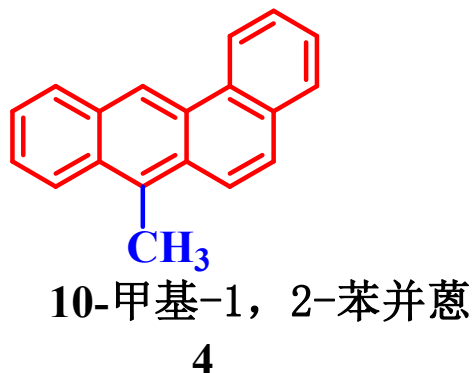
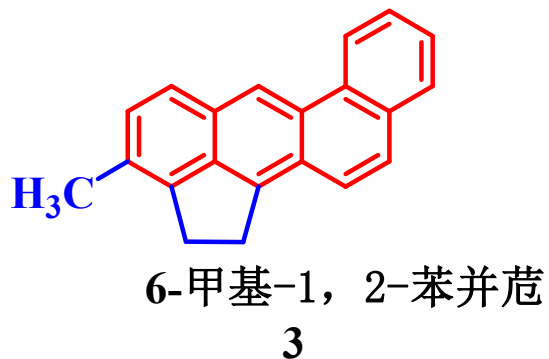


三. 致癌芳烃:



煤焦油中主要致癌物

合成物-有致癌性



芳烃中已知致癌力
最强的化合物。

致癌力仅次于3。

致癌母体之一
9、10-位烷基取代
可增强其致癌活性

四. 富勒烯 (略)

§ 6、非苯芳烃

一、芳香性：

高度不饱和，却不易发生加成，而发生取代；
不易氧化、降解，有特殊的稳定性。

定义含糊，无明确界线



由环状闭合大 π 键产生的“电子环流”，
电子离域产生稳定。

“抗磁环流”可以用NMR测定



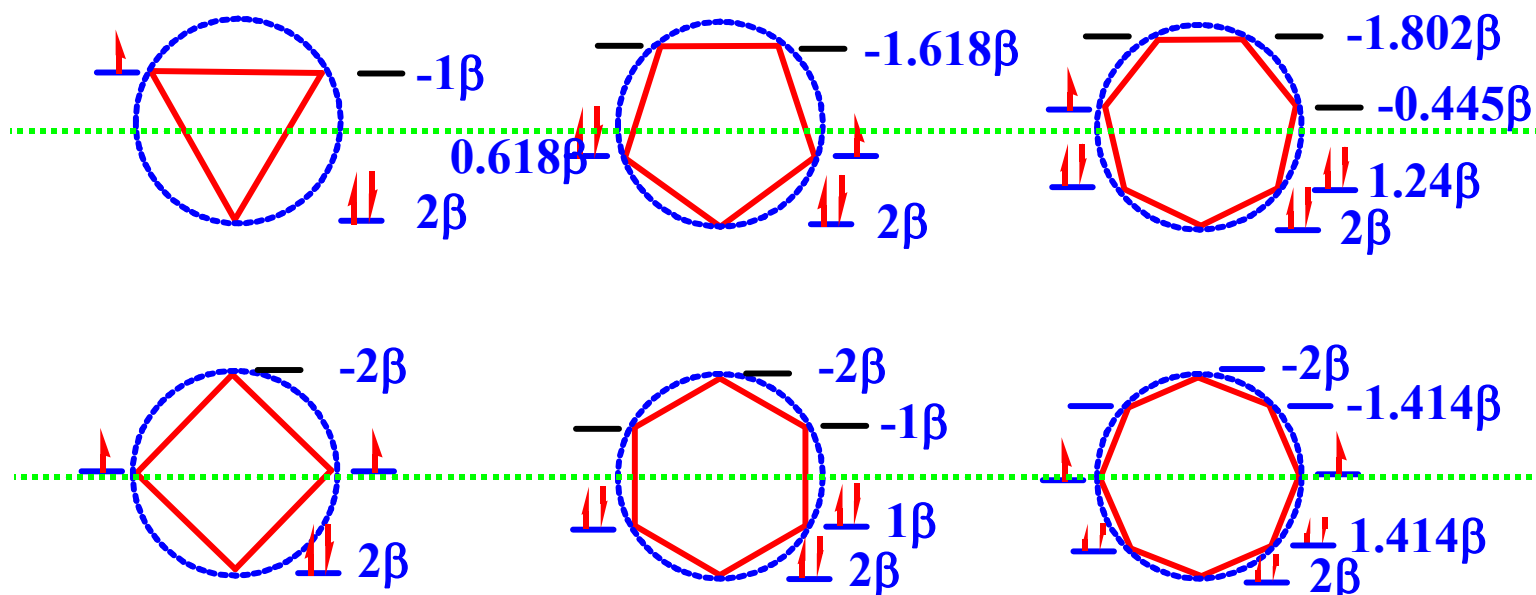
单靠电子离域不一定产生芳香性（如  组成环状共轭大 π 键的p电子数必须为 $4n+2$ (Hückel规则)，由结构式直接可判定芳香性。

二、Hückel 规则

通式为 C_mH_m 的环多烯

假定分子共平面，每个C原子各有一个p原子轨道线性组成m个分子轨道

用简化的分子轨道法计算这些轨道的能量，可近似地用内接于半径为 2β 的圆，顶角朝下的正多边形顶点表示：



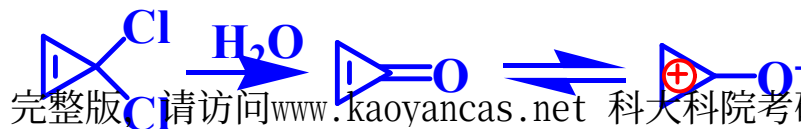
$m = 3, 5, 7, \dots$ ，奇数个p电子，总有一个未成对（自由基）

$m = 4, 8, 12, \dots (4n)$, $m/2 - 1$ 个成键轨道，还有两个p电子在非键轨道上，各占一个轨道。自旋平行，→ 双自由基——极不稳定，电子的离域不但没有使分子稳定化，反而大大提高能量→“反芳香性”

$m = 6, 10, \dots 4n + 2$ ，正好填满 $m/2$ 个成键轨道，能量最低——“芳香性”。

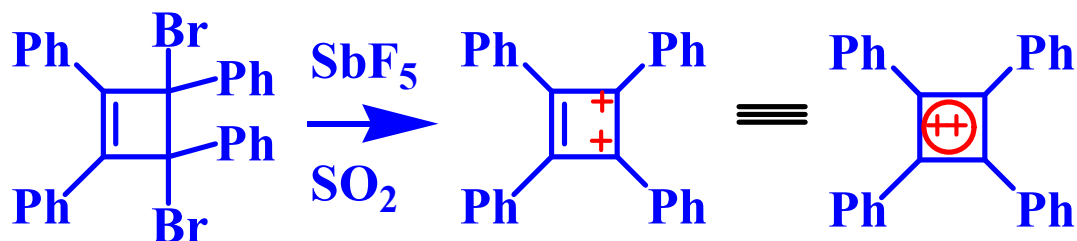
1. 小环和中环的芳香化合物

1). 三元环，2电子-芳香性



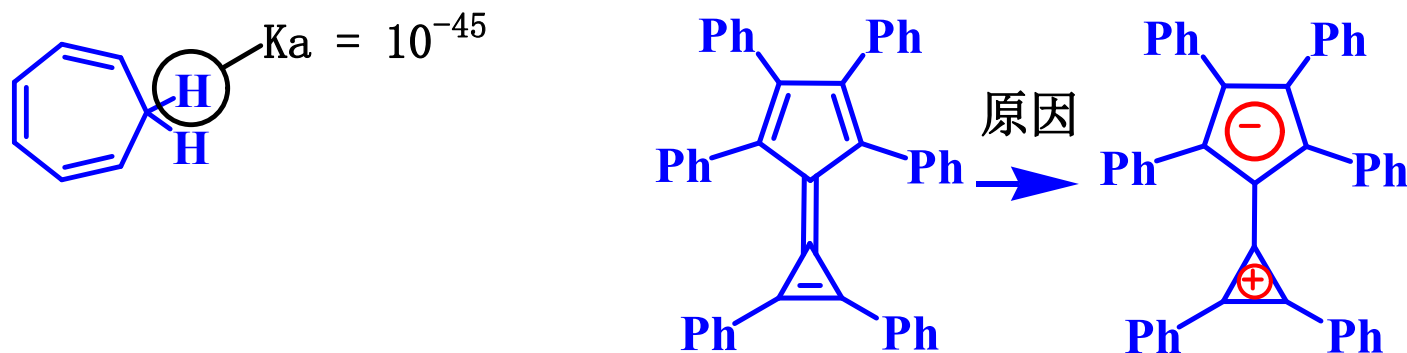
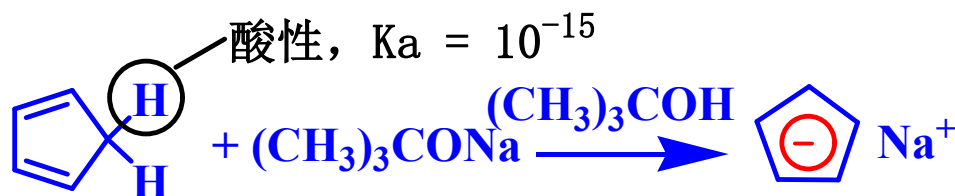
从张力看，应生成偕二醇，实际生成酮（因为可极化成环丙稀正离子——芳香性）。

2). 四元环，二价离子—芳香性



NMR证明其存在，
正电荷分散到苯环上

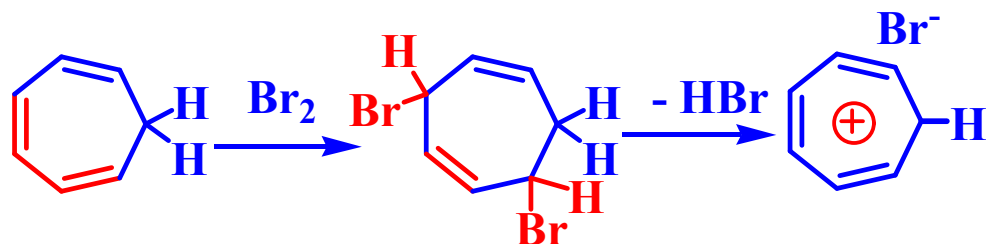
3). 五元环六电子—芳香性



$\mu = 6.3\text{D}$ 出乎意料的大
烃类极性本应很小

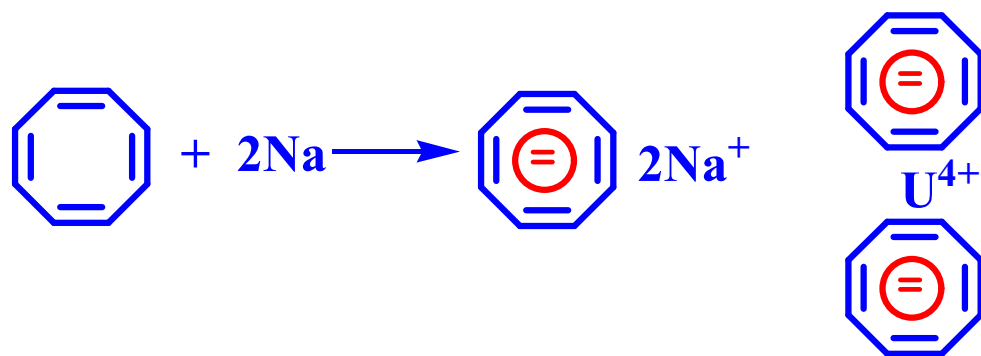
两个环都满足
芳香性要求。

4). 七元环六电子—芳香性：



产物不溶于乙醇，
而溶于水； $+\text{Ag} \rightarrow \text{AgBr}$
以正离子稳定存在

5). 八元环，十电子—芳香性



2.大环芳香化合物

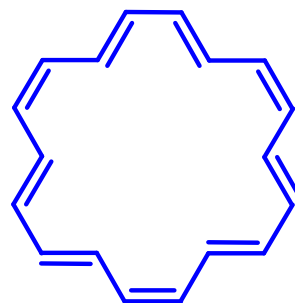
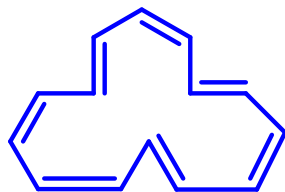
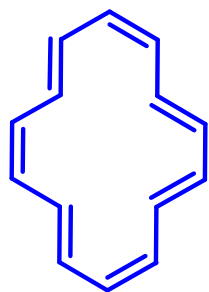
轮烯

组成碳环的原子共平面
含 $4n+2$ 个p电子

芳香性

14, 18, 22, 26.....

下列轮烯已合成，键平均化
NMR证明其具有抗磁环流——芳香性



[14]- 轮烯

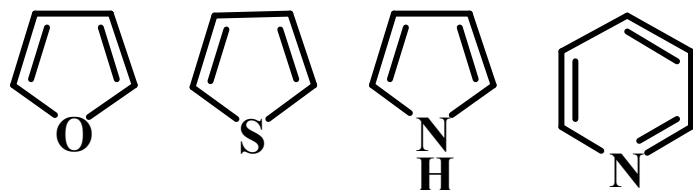
[18]- 轮烯

Dewar等经计算预言：轮烯芳香性将消失于22-26之间
因为环增大——共平面难。

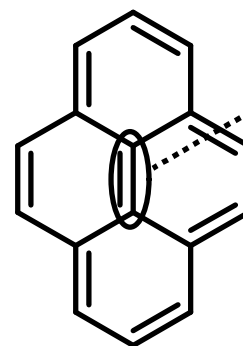
实际上：有三个26，一个30轮烯已合成，具有芳香性。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

Hückel 规则不仅适用于碳环，也适用于杂环。



上述杂环化合物都有芳香性

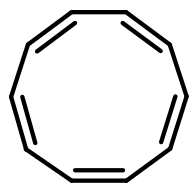


不计在内
有芳香性

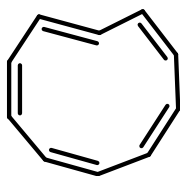
单环轮烯p电子数，只计周边

两点注意：

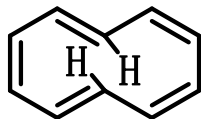
1. 不仅看p电子数，有时可能因键角张力太大或基团拥挤而无法共平面→可能导致无芳香性。



A



B



C

A, B因角张力太大不能共平面—无芳香性
C因环内质子拥挤，非键斥力太大—不能存在，

2. 芳香稳定性——是相对于它们相应的定域键化合物而言，并非都如苯一样稳定，事实上，有些在常温下也是不稳定的。

The End of Chapter 07

Thanks for Your Attention