

第八章 芳 烃

最简单的芳烃是苯(benzene),最早发现的苯衍生物是从香脂、精油、香胶等天然产物中分离出来的,它们一般有香气,氢的含量低,稳定性较高,不同于由烷烃等衍生出来的脂肪族化合物,因此称为芳香族化合物(aromatic compounds)。苯和其他类似的烃则称为芳烃(aromatic hydrocarbons,arens)。

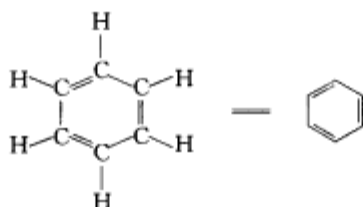
19 世纪初期英国通过鲸鱼油的热解来生产照明气,1825 年 Faraday M 从照明气的冷凝物中分离出苯。1845 年 Hofmann A W(1819—1892)从煤焦油中分离出苯,以后又从煤焦油中分离出甲苯等苯的同系物。1856 年 Hofmann 的学生,18 岁的 Perkin W H(1838—1907)由不纯的苯胺氧化合成了第一个人造染料——苯胺紫(mauvein),并建厂生产,取得了极大的成功,由此开创了合成染料工业。别的化学家纷纷跟上,相继合成了一批各种色彩的染料。染料工业的兴起带动了煤焦油精制、硫酸和烧碱等原料工业的发展。但是,Perkin 和其他染料化学家并不知道他们所采用的原料和得到的产物的化学结构,他们的成功全凭经验和幸运,因此十年以后发展就减慢了。工业的继续发展迫切需要理论研究的推动,首先要解决的问题就是母体化合物——苯的结构。

§ 8.1 苯 的 结 构

苯为无色液体,沸点:80℃,分子式为 C_6H_6 ,与烷烃相比,不饱和程度较高,但是却与烯烃、炔烃不同,不容易起加成反应。

8.1.1 苯的 Kekulé 式

1865 年德国化学家 Kekulé A(1829—1896)首先提出了苯的环状结构式,即苯的 Kekulé 式:



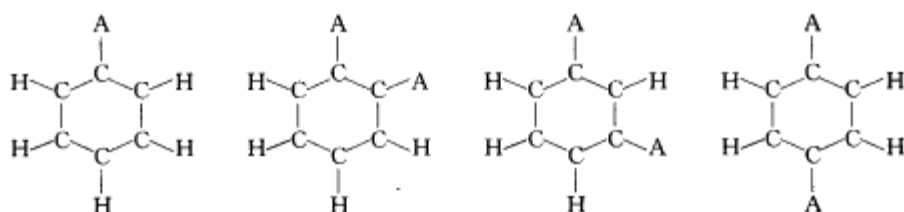
这是有机化学发展中的一项重大成就,不但引发了有机化学的理论研究,也促进了 19 世纪后半期芳香族化合物化学工业的迅速发展。

8.1.1.1 苯的环状结构

早期发现的苯衍生物有从安息香胶(gum benzion)中得到的苯甲酸($C_6H_5CO_2H$)和苯甲醇

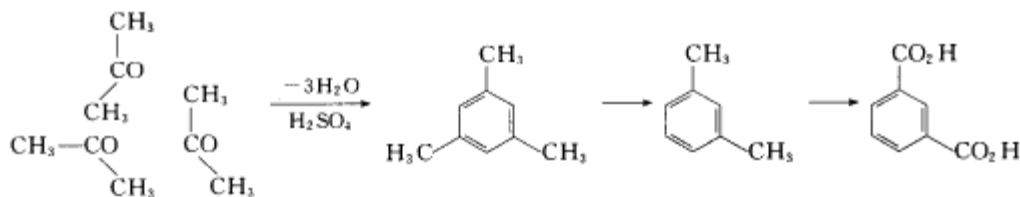
($C_6H_5CH_2OH$), 从苦杏仁油(bitter almond oil)中得到的苯甲醛(C_6H_5CHO), 从妥卢香脂(tolubalsam)中得到的甲苯($C_6H_5CH_3$), 从许多植物和果实中得到的水杨酸[$C_6H_4(OH)CHO$], 以及由水杨酸得到的苯酚(C_6H_5OH)等, Kekulé 首先注意到这些化合物中都有 C_6 单元, 在苯衍生物的化学转变或降解中保持不变。当时对苯的取代反应已有一些研究, Kekulé 从这些还不完整的资料中注意到苯的一元取代物只有一种, 二元取代物只有三种。

苯只有一种一元取代物, 说明苯分子中六个氢原子是等同的, 最简单的情况是每个碳原子上各有一个氢原子, 如果六个碳原子排成一条直线, 就有链端和链中间的区别, 要消除这种区别, 最简单的方法就是把链的两端连接起来成为一个环, 这样, 既可以说明为什么苯在反应中六个碳原子作为一个整体转移到新化合物中, 又可以说明二元取代物只有三种。



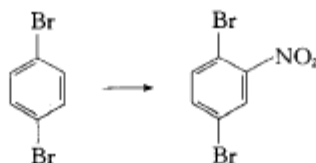
当时只知道碳原子可以相连成链, Kekulé 根据还不太多的实验事实提出了苯的环状结构, 应当说是非常有创造性的。

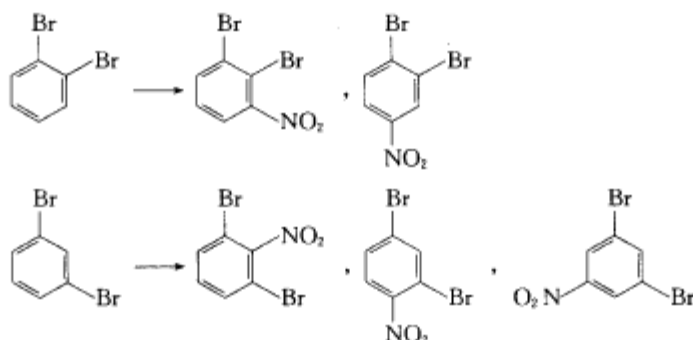
Kekulé 提出苯的结构式以后, 化学家进行了大量的实验工作来验证结构式的正确性。早期的工作是用化学方法来证明苯分子中六个氢原子是等同的, 某一个取代产物的结构等等。例如, 丙酮在硫酸存在下缩合成三甲苯, Baeyer 根据反应的方式推测三个甲基是对称排列的:



从这个三甲苯用化学反应去掉一个甲基只得到一种二甲苯, 说明其中两个甲基相隔一个碳原子, 由这种二甲苯氧化得到的苯二甲酸, 其中两个羧基也相隔一个碳原子。

在早期的研究中 Körner W(1839—1925)做了系统性的工作, 他所根据的原理是: 苯的二取代物当两个取代基相同时, 再导入第三个取代基, 从邻位异构体可以得到两种三取代物, 从间位异构体可以得到三种三取代物, 从对位异构体只能得到一种三取代物。例如, 二溴苯有三种异构体, 其熔点分别为 87.3°C , 7.1°C 和 -7°C 。从熔点为 87.3°C 的二溴苯只能得到一种一硝基化合物; 从熔点为 7.1°C 的二溴苯能得到两种一硝基化合物; 从熔点为 -7°C 的二溴苯能得到三种一硝基化合物。由此推测这三种二溴苯分别为对位、邻位和间位化合物:





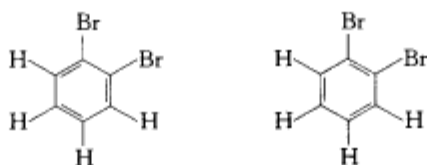
这种方法原理很简单,但在执行时困难很多,因为经过直接取代后生成几个异构体的混合物,分离提纯非常困难,有时某一个异构体的产率极低,甚至分离不出来。1874年 Griess P 采取的则是另一种方法,他将六种已知的二氨基苯甲酸分别与生石灰一起蒸馏除去羧基,得到相应的苯二胺,结果从两种二氨基苯甲酸得到熔点为 103°C 的苯二胺,从三种二氨基苯甲酸得到熔点为 63°C 的苯二胺,最后一种二氨基苯甲酸生成熔点为 140°C 的苯二胺,由此推测这三种苯二胺分别为邻、间、对三种异构体。我们今天所写的每一个结构式都是化学家发挥聪明才智用各种方法逐个确证的。

1922—1929年 Bragg W H 和 Longsdale K 用 X 射线衍射法测定了六甲基苯的晶体结构,不但证实了六个碳原子排列成环,还得到了苯环中 C—C 键长度相等的结论。

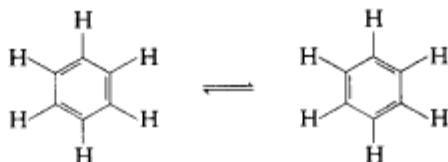
8.1.1.2 苯环中的双键

苯的环状结构经过大量实验研究证明是正确的,但是环中的双键却引起了许多争论。

根据 Kekulé 式,苯环上相邻两个碳原子上的氢被取代,应当生成两种取代物,其中这两个碳原子分别以单键或双键相连:



但实际上只有一种。为了克服这一困难,Kekulé 假定苯分子中的双键在不停地来回移动:



但是,根据 Kekulé 式,苯就是环己三烯,即使一对迅速互变的环己三烯也不能说明苯的性质为什么与典型的烯烃不同。例如,不能被高锰酸钾稀溶液氧化,不容易起加成反应,稳定性特别高等等。

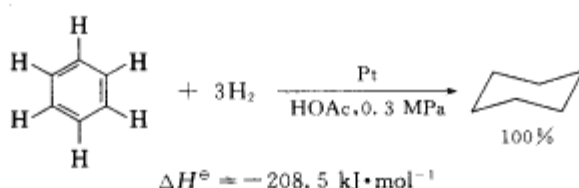
19世纪中期一些化学家提出了其他的结构式,但都被实验事实否定。

20世纪中期出现了用 X 射线衍射和电子衍射测定键长的方法,发现苯环中碳—碳键的键长

为 139 pm, 而典型的碳-碳单键和双键分别为 154 pm 和 134 pm, 说明苯环中发生了键长的平均化, 既没有一般的双键, 也没有一般的单键。

8.1.2 苯的稳定性

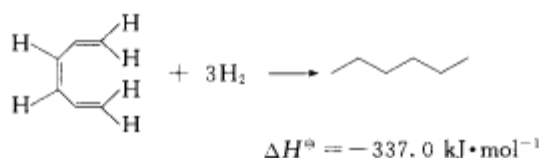
苯在铂催化剂存在下加氢生成环己烷, 氢化热为 $208.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



环己烯加氢生成环己烷的氢化热为 $119.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



假定存在环己三烯, 它催化加氢生成环己烷的氢化热如按环己烯的三倍计算应为 $358.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, (Z)-1,3,5-己三烯加氢生成己烷的氢化热为 $337.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



与假定的环己三烯的估计值相近, 而大于苯的氢化热。说明苯环中的三个共轭双键不同于链烃中的三个共轭双键, 苯环上的六个 π -电子组成一个特别稳定的体系。1925 年 Armit J W 和 Robinson R 把苯环中的六个 π -电子称为芳香六隅体 (aromatic sextet), 用一个圆圈表示:



并认为芳香六隅体的存在, 决定了苯的特性, 即芳香性 (aromaticity)。

为什么苯环上六个 π -电子组成的芳香六隅体能使体系更加稳定, 这个问题在量子化学出现后才得到解决。

8.1.3 苯的分子轨道模型

在分子轨道模型中, 假定苯分子中六个碳原子都以 sp^2 轨道互相重叠, 形成碳-碳 σ 键, 并排列成正六边形, 每个碳原子再以一个 sp^2 轨道分别与六个氢原子的 $1s$ 轨道重叠, 生成六个碳-氢 σ 键, 所有的原子都在同一平面上, 形成分子的骨架。在每个碳原子上各剩下一个 p 轨道和一个电子。这六个 p 轨道在侧面重叠, 组成六个分子轨道, 其中三个是成键轨道, 三个是反键轨道, 在基态下, 六个电子都在成键轨道上, 见图 8.1。

六个分子轨道中, π_1 的能量最低; π_2, π_3 能量相等, 称为简并轨道; π_4, π_5 也是简并轨道; π_6 能

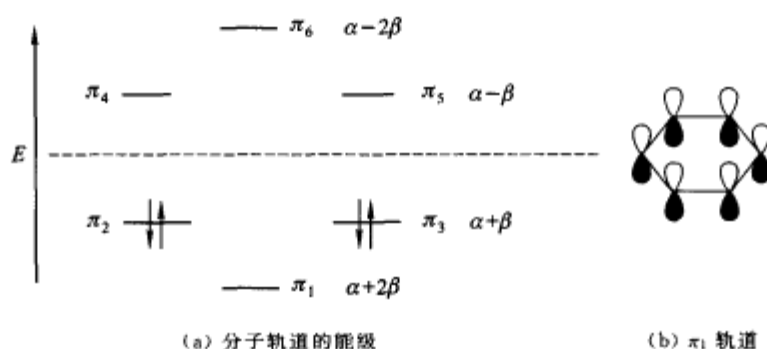


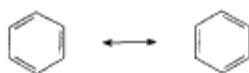
图 8.1 苯的分子轨道

量最高。

在基态下,苯分子中六个 π -电子的总能量为: $2 \times (\alpha + 2\beta) + 4 \times (\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$, 比在三个孤立的 π 轨道中 ($6\alpha + 6\beta$) 要低得多, 因此, 苯环是一个很稳定的体系, 比 1,3,5-己三烯这样的共轭体系更稳定。

8.1.4 苯的共振式和共振能

苯的结构也可以用共振式表示:



它的意义是: 苯分子中 C—C 键的键长相等, 电子云的分布等于两个经典结构式的叠加, 即平均分布在所有的六个碳原子的周围, 它的能量比每一个经典结构式都低。

共振式中的两个经典结构式与 Kekulé 式不同之处在于: Kekulé 式实际上是并不存在环己三烯, 它的单键比双键长, 碳环不是正六边形。



Kekulé式

在量子化学中用共价键法计算苯的能量时假定六个碳原子排成正六边形, 三个双键与单键相间排列, 如果用两个只有双键位置不同的结构式加起来计算, 即:

$$\Psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$$

其中 Ψ 代表苯的波函数, ψ_1, ψ_2 代表两个经典结构式的波函数, 则得到的能量比只用 ψ_1 或 ψ_2 计算时低。

共振式实际上是用有机化学中通用的语言(两个经典结构式)来翻译量子化学的计算结果。共振式中的两个经典结构式实际上是不存在的。

通常把经典结构式的能量与实际分子的能量比较, 估计几个经典结构式的“共振”所起的稳

定作用的大小,称为共振能(resonance energy)。例如:假定共振式中经典结构式的氢化热为环己烷的三倍,即 $3 \times 119.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 358.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,用它来与苯的实测氢化热比较,估计苯的共振能, $358.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 208.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,得到的数值称为经验共振能(empirical resonance energy),见图 8.2。

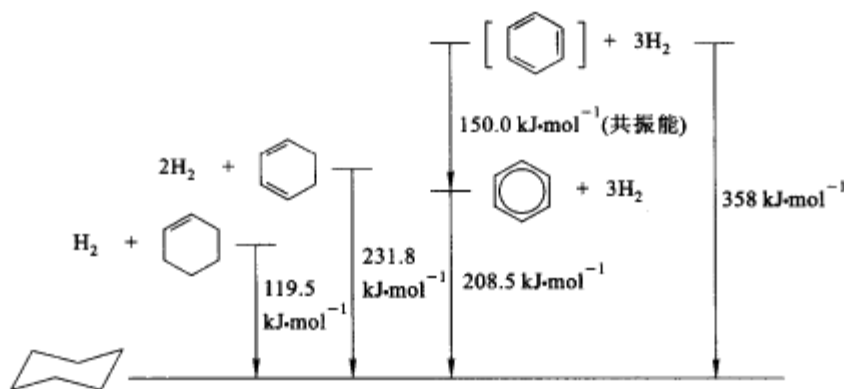
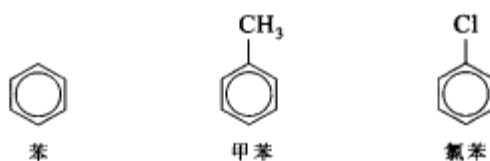


图 8.2 苯的共振能

由于共振能中的经典结构式是不存在的,估算的方法不同,得出的共振能也不一样。例如,把 Kekulé 式中的键长调整到苯分子中的实际键长,把双键伸长和单键缩短所需的能量估计在内,得到的共振能自然不是 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8.1.5 苯的结构表示方法

苯的结构可以用一个正六边形内加一个圆圈表示。例如:

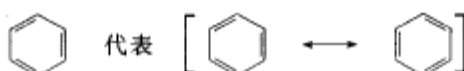


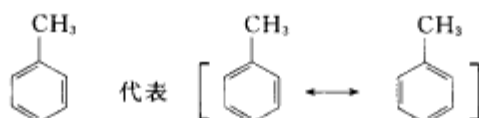
这种方法强调了苯分子中 π 电子云的平均分布,但没有说明 π -电子的数目,用于其他芳环容易产生误解。例如萘的结构一般表示作:



可能误解为萘含有 12 个 π -电子,分属于两个苯环,实际上萘只有 10 个 π 电子,都在包括 10 个碳原子的分子轨道中。

另一种方法是用正六边形加上三个双键,但这不是环己三烯,而是共振式的简写。例如:



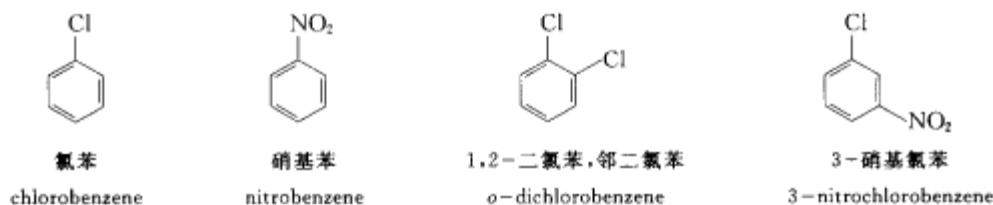


§ 8.2 苯衍生物的异构、命名及物理性质

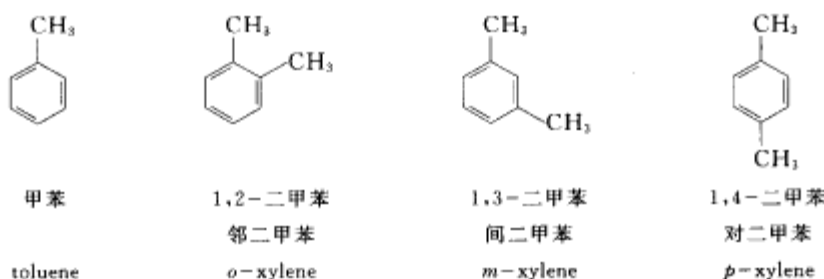
8.2.1 苯衍生物的异构和命名

苯的一元衍生物只有一种,二元衍生物有三种;如所有的取代基完全相同,三元及四元衍生物各有三种异构体,五元及六元衍生物各有一种。

衍生物的命名法是将取代基的名称放在苯字前面,取代基的位置用阿拉伯数字表示,或用邻、间、对(简写作 *o*-, *m*-, *p*-)等字表示。例如:



苯的同系物(烷基苯)是以苯环为母体,把烷基当作取代基命名。例如:

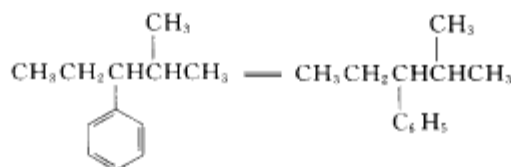


问题 8.1 C_6H_5ABC 型化合物有几种异构体?

苯分子中减去一个氢原子剩下的原子团 C_6H_5 —叫做苯基(phenyl),苯基又可简写作 Ph—。甲苯分子中苯环上减去一个氢原子,得到甲苯基,如 o - $CH_3C_6H_4$ —为邻甲苯基(*o*-tolyl)。支链上减去一个氢原子,则得到苯甲基或苄基 $C_6H_5CH_2$ —(benzyl)。

芳烃分子中芳环上减去一个氢原子,剩下的原子团称为芳基(aryl),简写作 Ar—。

对于结构复杂或支链上有官能团的化合物,可以把支链当作母体,把苯环当作取代基命名。例如:



2-甲基-3-苯基戊烷

2-methyl-3-phenylpentane



苯乙烯

styrene



3-苯丙烯

3-phenylpropene



苯乙炔

phenylacetylene

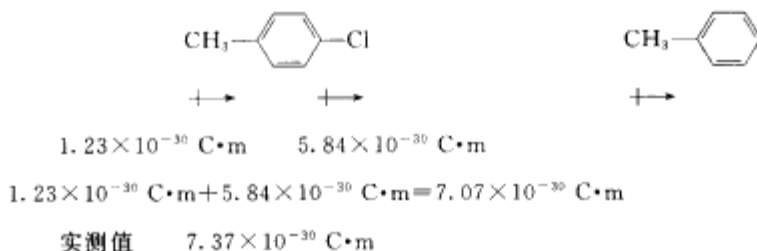
8.2.2 苯衍生物的偶极矩

一些苯衍生物的偶极矩见表 8.1。

表 8.1 苯衍生物的偶极矩(气相)

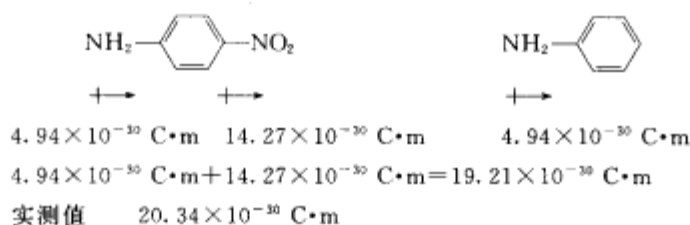
化 合 物	偶极矩/ $\text{C}\cdot\text{m}$	化 合 物	偶极矩/ $\text{C}\cdot\text{m}$
C_6H_6	0	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	5.44×10^{-30}	$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	4.50×10^{-30}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5.84×10^{-30}	$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	6.17×10^{-30}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	5.74×10^{-30}	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	6.70×10^{-30}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	5.70×10^{-30}	$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	5.24×10^{-30}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	14.27×10^{-30}	$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	5.90×10^{-30}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1.23×10^{-30}	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	7.37×10^{-30}
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	8.40×10^{-30}	$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	12.40×10^{-30}
$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	5.60×10^{-30}	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	9.34×10^{-30}

甲苯的偶极矩虽小,但其存在是没有疑问的。对氯甲苯的偶极矩与甲苯和氯苯的偶极矩之和相近,说明甲苯的偶极矩方向是由甲基指向苯环:

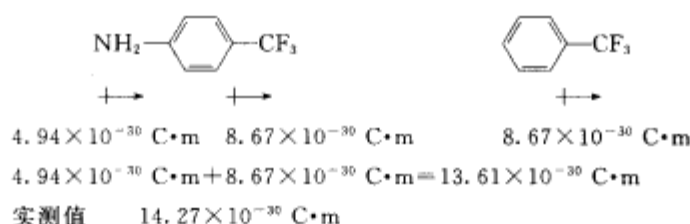


甲苯有偶极矩是由于甲基与苯环上的碳原子的杂化方式不同,后者的 s 成分较大,使碳-碳单键的电子云偏向苯环一边。

苯胺的偶极矩为 $4.94 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$,硝基苯的偶极矩为 $14.27 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$,对硝基苯胺的偶极矩为 $20.34 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$,由此推测:氨基是给电子的取代基,即电子给体。



用类似的方法推测: CF_3 是吸电子取代基, 即电子受体:



8.2.3 苯同系物的熔点、沸点和密度

苯的同系物多数为液体, 和苯一样具有特殊的香气, 但它们的蒸气有毒, 苯的蒸气可以通过呼吸道对人体产生损害, 高浓度的苯蒸气主要作用于中枢神经, 引起急性中毒, 低浓度的苯蒸气长期接触能损害造血器官。

苯由于其高度对称性而具有较高的熔点。在苯的同系列中, 每增加一个 CH_2 单位, 沸点平均升高 30°C 左右。含同数碳原子的各种异构体, 其沸点相差不大, 而结构对称的异构体, 都具有较高的熔点(见表 8.2)。例如, 邻、间、对二甲苯的沸点分别为 144.4°C 、 139.1°C 、 138.2°C , 用高效率的分馏塔只能把邻二甲苯分出, 由于结构对称的对二甲苯的熔点要比间二甲苯高 61°C , 因此, 可以用冷冻的方法, 使对二甲苯结晶出来, 再用过滤的方法使它与间二甲苯分离开来。

苯及其同系物的密度比链烃、环烷烃和环烯烃大。

表 8.2 苯同系物的熔点、沸点和密度

化合物名称	英文名称	熔点/ $^\circ\text{C}$	沸点/ $^\circ\text{C}$	密度/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
苯	benzene	5.5	80.1	0.8786
甲苯	toluene	-95	110.6	0.8669
乙苯	ethylbenzene	-95	136.2	0.8670
丙苯	propylbenzene	-99.5	159.2	0.8620
异丙苯	isopropylbenzene, cumene	-96	152.4	0.8618
丁苯	butylbenzene	-88	183	0.8601
仲丁苯	sec-butylbenzene	-75	173	0.8621
叔丁苯	tert-butylbenzene	-57.8	169	0.8665
邻二甲苯	o-xylene	-25.5	144.4	0.8802
间二甲苯	m-xylene	-47.9	139.1	0.8642
对二甲苯	p-xylene	13.3	138.2	0.8611

苯及其同系物都不溶于水, 它们是很多有机化合物的良好溶剂。

问题 8.2 室温下,四甲基苯的两个异构体是液体,第三个异构体是固体。写出第三个异构体的结构式。

8.2.4 烷基苯的生成热

一些烷基苯的生成热见表 8.3。

表 8.3 一些烷基苯的生成热(25 °C, 气相)

化 合 物	$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	化 合 物	$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
苯	83.0	间二乙苯	-21.8
甲 苯	50.0	对二乙苯	-22.3
乙 苯	29.8	1,2,3-三甲苯	-9.6
丙 苯	7.8	1,2,4-三甲苯	-13.9
邻二甲苯	19.0	1,3,5-三甲苯	-16.1
间二甲苯	17.2	1,2,3-三乙苯	-70.1
对二甲苯	18.0	1,2,4-三乙苯	-71.1
邻乙基甲苯	29.8	1,3,5-三乙苯	-74.0
邻二乙苯	-19.0	六甲苯	-105.8

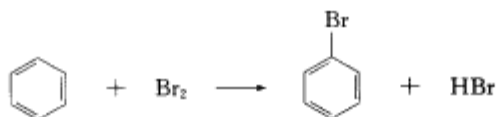
由表 8.3 可见:苯环上的甲基使化合物更稳定。例如,三甲苯比丙苯更稳定,六甲苯比三乙苯更稳定。三种二甲苯中,邻二甲苯最不稳定,可能是由于两个甲基挤在一起位能升高。可以把邻位和对位异构体同(*Z*)和(*E*)二取代乙烯相比,(*E*)式常比(*Z*)式更稳定,对位异构体也比邻位异构体更稳定。

§ 8.3 苯环上的亲电取代反应

苯及其同系物的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$,有四个不饱和度,是高度不饱和的化合物,但它们的最主要的反应却是取代反应,在反应中苯环上的氢被 $-\text{X}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{R}$ 等原子或原子团取代,生成的取代产物中有许多在工业上有重要用途。

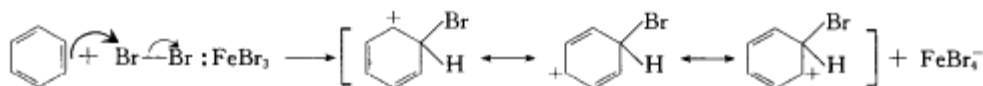
8.3.1 卤化反应

苯与溴的反应只有在溴化铁或别的催化剂存在下才能进行,反应中苯环上的氢被溴取代,同时放出溴化氢:

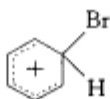


由于无水溴化铁极易吸水,不便保存,在溴化反应中实际上是加入少量铁屑,后者与溴就地产生溴化铁。

溴化铁的作用是与溴分子络合,使它容易发生异裂,以增强其亲电性:

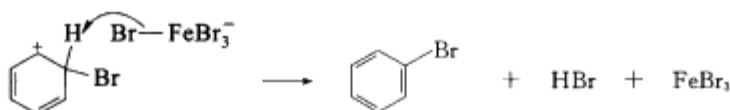


苯加溴正离子后生成一个带正电荷的芳基正离子(arenium ion),其中含有一个由五个碳原子和四个 π -电子组成的共轭体系,其结构可以用共振式表示,也可表示作:



虚线表示电子云分布在五个碳原子周围。这种表示方法的缺点是未表示出 π -电子的数目。

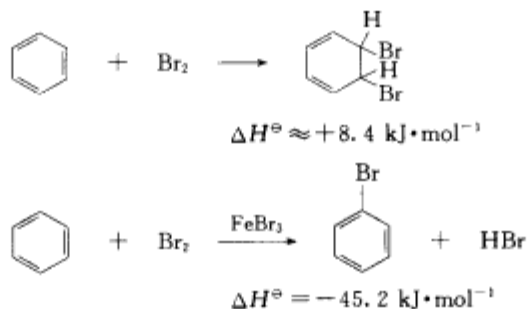
在 FeBr_4^- 离子的进攻下,碳正离子失去一个质子而生成溴苯:



同时释出溴化氢和溴化铁,溴化铁再继续起催化剂的作用。

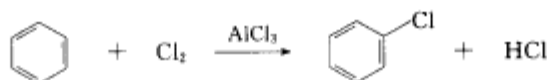
苯加溴生成芳基正离子,苯环的共轭体系被破坏,虽然生成的芳基正离子也是一个共轭体系,但远不及苯环稳定,因此苯与溴的反应要在比烯烃加溴更猛烈的条件下才能进行,即要用液体溴并加催化剂。亲核性强的芳环溴化不需加催化剂。

芳基正离子不与溴负离子结合生成加成产物,这是由苯环的特殊稳定性决定的,因为失去质子恢复稳定的苯环是一个放热反应,更容易进行。



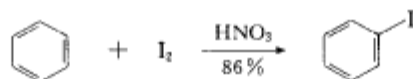
溴化反应的能线图见图 8.3,生成芳基正离子的一步是反应的速率决定步骤。

苯的氯化与溴化相似:



催化剂可以用氯化铁,也可以用别的 Lewis 酸,如氯化铝。

苯的碘化在氧化剂如硝酸存在下进行:



氟的亲电性很强,它与苯的反应难以控制,因此,氟苯用间接的方法合成。

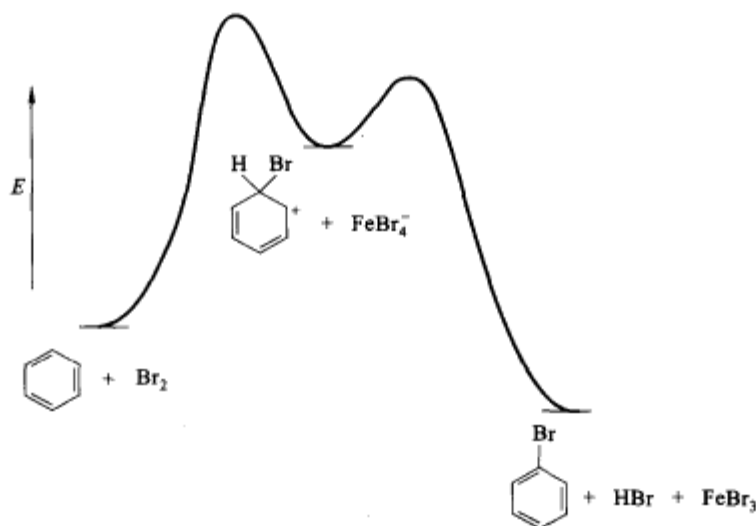
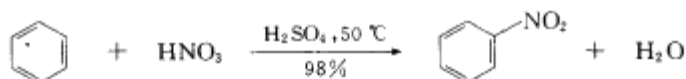


图 8.3 溴化反应的能线图

8.3.2 硝化反应

苯在浓硝酸和浓硫酸的混合物(常称为混酸)作用下生成硝基苯:

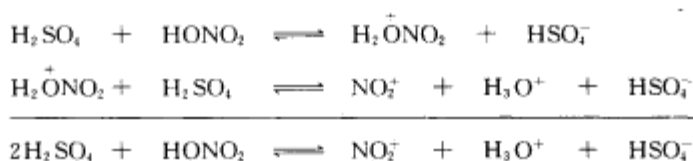


如只用硝酸作试剂,生成硝基苯的速率很慢。

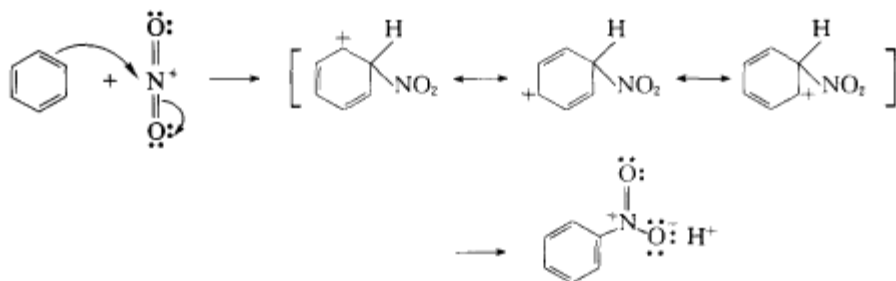
在硝化反应中,进攻试剂是硝鎓离子(NO_2^+),它具有线型结构,亲电性很强:



实验证明,无水硝酸中含有硝鎓离子,但浓度较低。浓硫酸的存在有助于硝鎓离子的生成:



硝鎓离子进攻苯环也生成碳正离子,后者失去一个质子生成硝基苯:

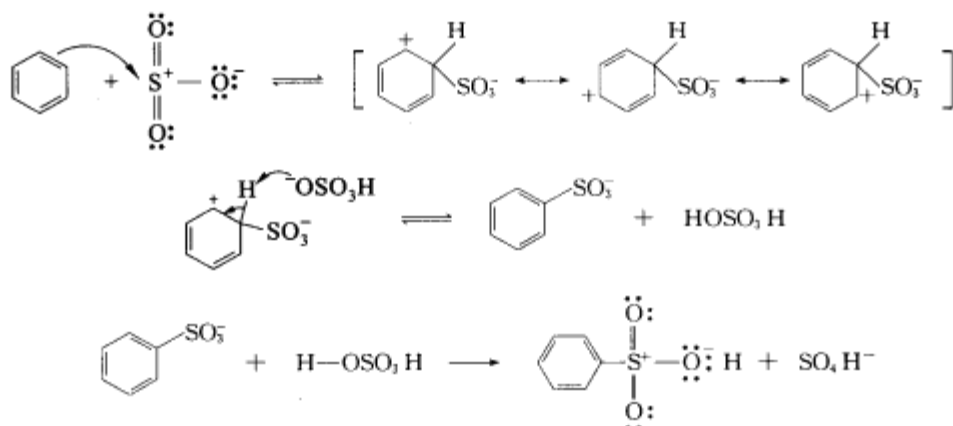


8.3.3 磺化反应

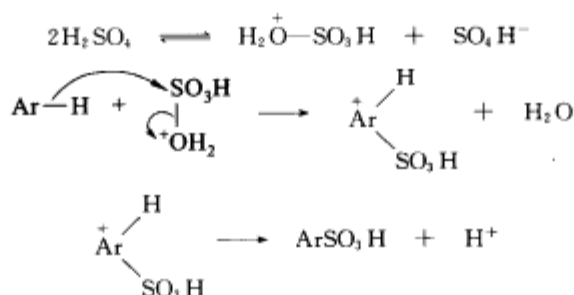
苯与发烟硫酸在室温下反应,生成苯磺酸:



磺化反应的机理与硝化相似,进攻试剂为三氧化硫:



苯衍生物中,有的可用浓硫酸或浓度更低的硫酸磺化,在这种情况下,进攻试剂可能为 $\text{H}_2\text{O}^+\text{SO}_3\text{H}$:



苯磺酸为强酸,在水里的溶解度很大,因此,在分子中导入磺酸基可以增加化合物在水里的溶解度。

磺化是可逆反应,如在磺化后的反应混合物中通入过热水蒸气或将芳基磺酸与稀硫酸一起加热,可以脱去磺酸基。

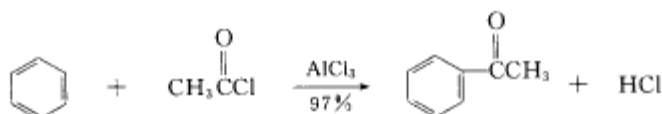


8.3.4 Friedel-Crafts 反应

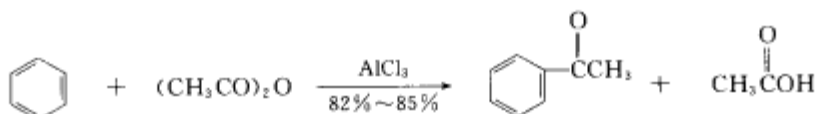
芳烃在 Lewis 酸(无水氯化铝、氯化铁、氯化锌、氟化硼等)存在下的酰化和烃化反应称为 Friedel(C)-Crafts(J M)反应。它的应用范围很广,是有机合成中最有用的反应之一。

8.3.4.1 酰化反应

在无水氯化铝存在下苯与酰氯反应生成芳基酮,这是合成芳基酮的重要方法。例如:

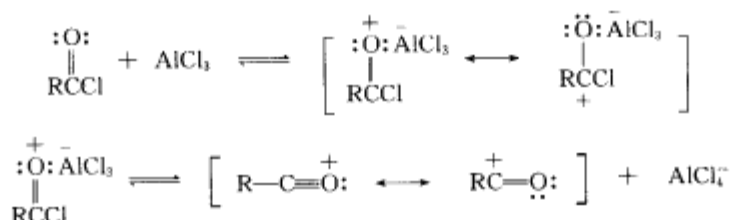


酰氯也可以用酸酐代替。例如:

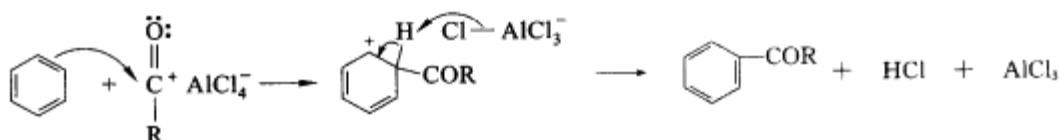


由于生成的酮能与氯化铝生成络合物,因此,氯化铝的用量应略超过酰氯的物质的量,如用酸酐作原料,由于副产物羧酸也能与氯化铝络合,后者的用量应略超过酸酐物质的量的两倍。

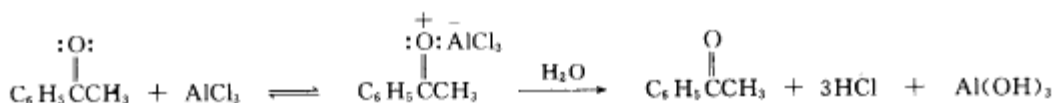
在酰化反应中,进攻试剂是酰基正离子。氯化铝能与酰氯络合,提供酰基正离子:



酰基正离子进攻苯环,生成的活性中间体失去质子,重新恢复苯环结构:

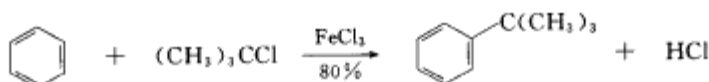


酰化中生成的芳基酮与氯化铝络合,使等物质的量的氯化铝失去催化活性。络合物在后处理加水分解中释出芳基酮:



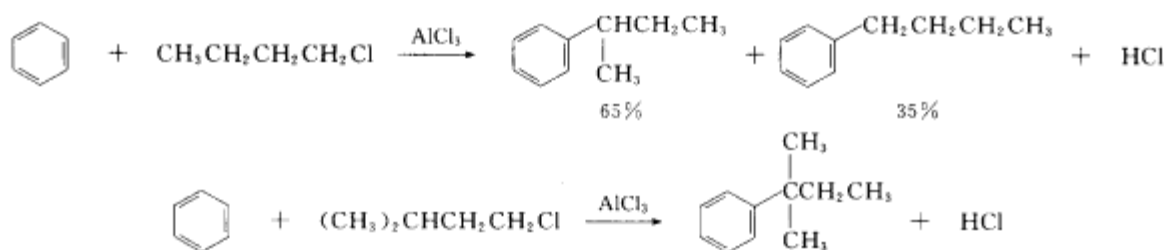
8.3.4.2 烃化反应

在无水氯化铝或无水氯化铁存在下苯与卤代烷反应生成烷基苯:

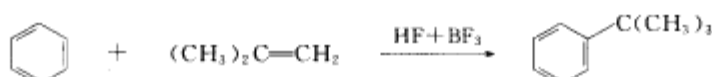


生成的烷基苯与氯化铁的络合能力弱,反应中只需加催化量的无水氯化铁。烷基苯起烃化反应的速率比苯更快,为了减少二烷基化产物的生成,必须使用大量的苯。

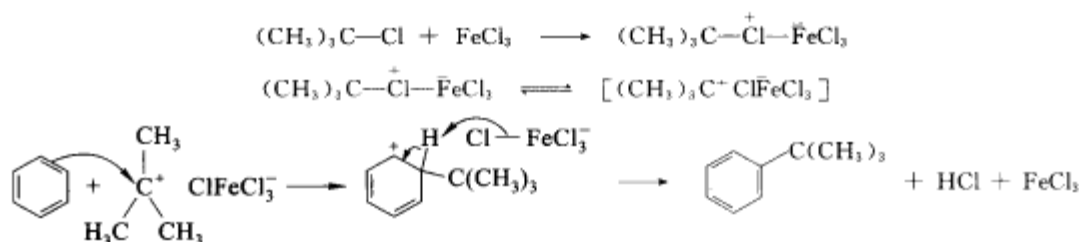
用伯卤代烷作烃化剂时,烃基可能发生重排:



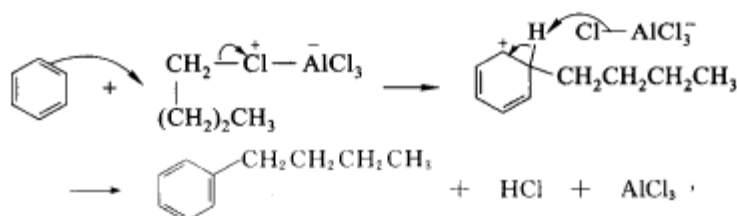
在工业上往往用烯烃作烃化剂:



在烃化反应中进攻试剂是碳正离子:



伯碳正离子不稳定,容易重排成更稳定的仲或叔碳正离子,用伯卤代烷作烃化剂,除重排产物外,还生成未重排的产物,这时,进攻试剂可能是卤代烷与氯化铝或氯化铁生成的络合物:

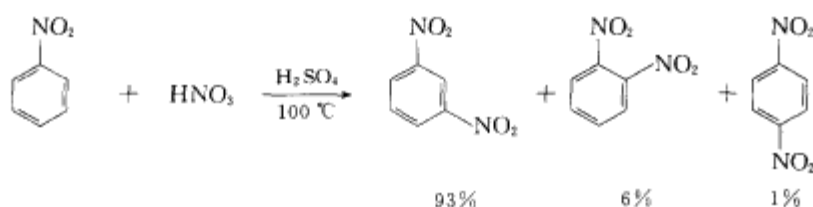


由于进攻试剂是碳正离子,除了卤代烷外,其他能产生碳正离子的化合物也可用作烃化剂。

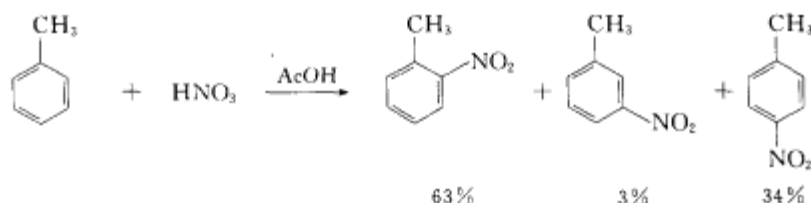
§ 8.4 苯环上亲电取代反应的定位规律

8.4.1 定位规律

在一取代苯的亲电取代反应中,新导入的取代基可以取代原有取代基的邻位、间位或对位上的氢原子,生成三种不同的二取代物。苯环上共有两个邻位、两个间位和一个对位氢原子,如果新取代基取代这五个氢原子的机会是一样的,生成的产物应当是三种二取代物的混合物,其中40%(2/5)为邻位异构体,40%(2/5)为间位异构体,20%(1/5)为对位异构体。但实际上主要产物只有一种或两种。例如,硝基苯继续硝化主要生成间二硝基苯:



甲苯起硝化反应主要生成邻硝基甲苯和对硝基甲苯：



可见苯环上原有的取代基对新导入的取代基有定位作用(orientation),硝基是间位定位基(m ->40%),而甲基则是邻对位定位基(o -+ p ->60%)。

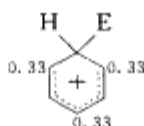
此外,苯环上原有的取代基对苯环在亲电取代反应中的活性也有很大的影响。如甲苯硝化的速率为苯的 25 倍,而硝基苯继续硝化的速率为苯的 6×10^{-8} 倍。即甲基使苯环活化,而硝基使苯环钝化。

各种一取代苯起硝化反应的相对速率(以苯为标准)和产物中异构体的比例见表 8.4。

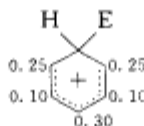
由表 8.4 可见:常见的取代基可分为三类,第一类如—OH,—NHCOCH₃,—CH₃ 和—C(CH₃)₃ 是邻对位定位基,使苯环活化;第二类如—F,—Cl,—Br,—I 也是邻对位定位基,但使苯环钝化;第三类如—NO₂,—COOC₂H₅,—N⁺(CH₃)₃,—COOH,—SO₃H,—CF₃ 等为间位定位基,使苯环强烈钝化。

表 8.4 一取代苯硝化反应的相对速率及产物的组成

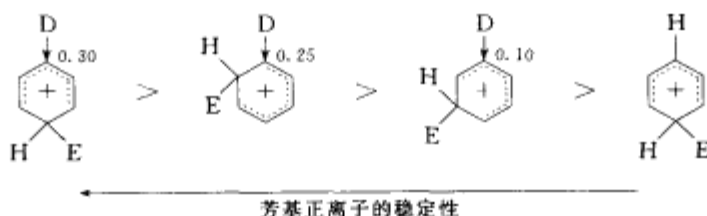
取代基	相对速率	x (硝化产物)/%			$\frac{x_o + x_p}{x_m}$
		o -	m -	p -	
OH	很快	55	痕量	45	100/0
NHCOCH ₃	快	19	1	80	99/1
CH ₃	25	63	3	34	97/3
C(CH ₃) ₃	16	12	8	80	92/8
F	0.03	12	痕量	88	100/0
Cl	0.03	30	1	69	99/1
Br	0.03	37	1	62	99/1
I	0.18	38	2	60	98/2
H	1.0				
NO ₂	6×10^{-8}	6	93	1	7/93
CO ₂ C ₂ H ₅	0.0037	28	68	4	32/68
+ N ⁺ (CH ₃) ₃	1.2×10^{-8}	0	89	11	11/89
COOH	慢	19	80	1	20/80
SO ₃ H	慢	21	72	7	28/72
CF ₃	慢	0	100	0	0/100



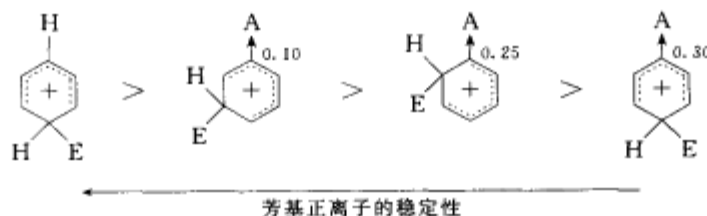
更精确的计算为



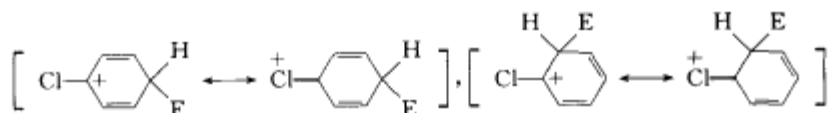
苯环上有第一类取代基时,在取代反应中无论亲电试剂进攻环上哪一个位置,由于取代基是电子给体,供给电子使碳原子上的正电荷分散,从而提高芳基正离子的稳定性,因此,反应速率都比苯快。由于芳基正离子中正电荷主要分布在原有取代基的邻、对位上,亲电试剂进攻正电荷密度高的邻、对位,原有取代基的给予电子的作用使芳基正离子稳定性升高更为明显。结果是进攻邻、对位的反应速率大于间位。因此,主要生成邻、对位取代产物。



苯环上有第三类取代基时,由于原有取代基是吸电子的电子受体,使芳基正离子的稳定性下降,特别是在正电荷较集中的邻、对位,使电荷更加集中,芳基正离子的稳定性降低更多,结果是亲电试剂进攻间位的速率大于邻、对位,主要生成间位取代产物。



第二类取代基为卤素原子,它们是电子受体,使亲电取代中生成的芳基正离子的稳定性降低,但在亲电试剂进攻邻位或对位时,卤素原子上的未共用电子对可以使碳原子上的正电荷更加分散,而进攻间位却没有这种作用:



因此,芳基正离子比进攻间位时更稳定。所以主要生成邻、对位取代产物。

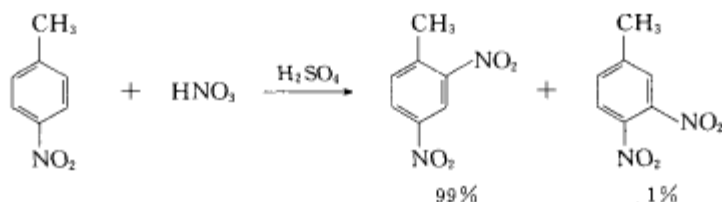
8.4.3 二取代苯的取代反应

在苯环上已有两个取代基的情况下,可以在分别考虑两个取代基的定位的基础上来推测取

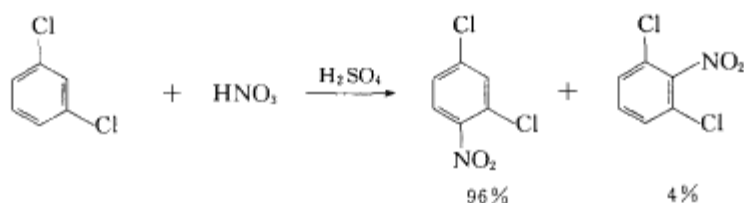
代反应中第三个取代基的位置。

8.4.3.1 两个取代基的定位作用相符合

在这种情况下,新取代基的位置比较容易推测。例如,对硝基甲苯继续硝化生成 2,4-二硝基甲苯:



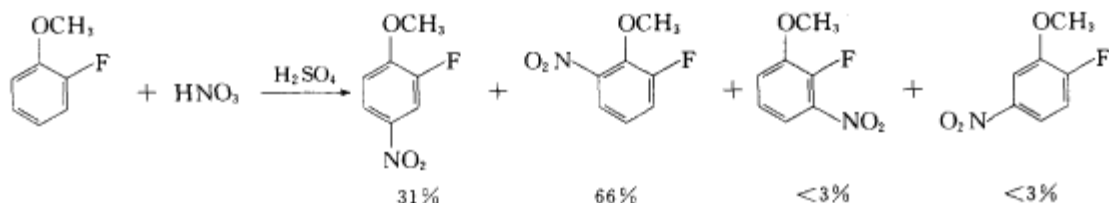
间二氯苯硝化主要生成 4-硝基-1,3-二氯苯,由于两个氯原子的位阻,2 位硝化产物很少。



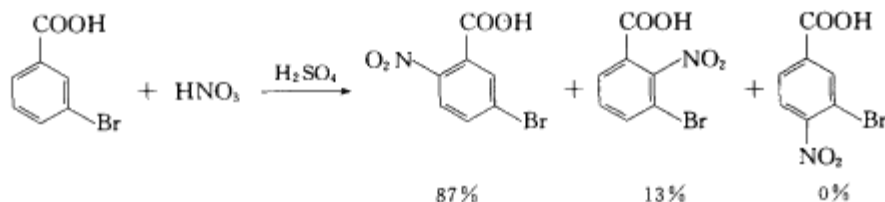
8.4.3.2 两个取代基的定位相矛盾

在两个取代基的定位相矛盾的情况下,可以把取代基分为三类:强活化取代基(OR 等),弱活化与弱钝化取代基(R,X)和钝化取代基。

如化合物中只有一个强活化取代基,新取代基的位置主要由它决定。例如:

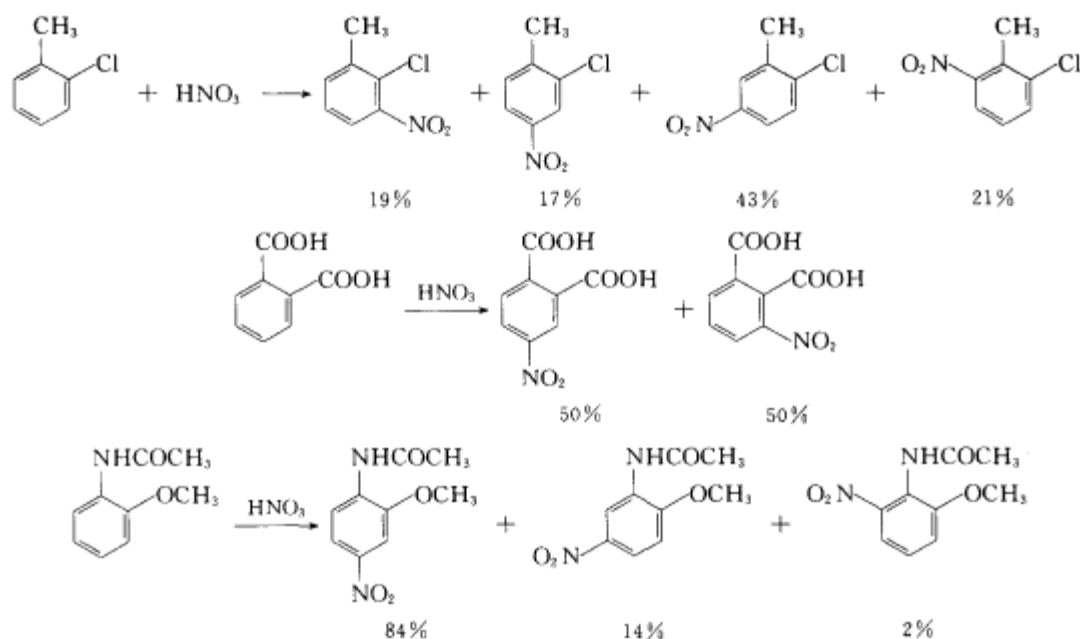


如化合物中有一个弱活化或弱钝化取代基和一个钝化取代基,新取代基的位置主要决定于前一个取代基。例如:

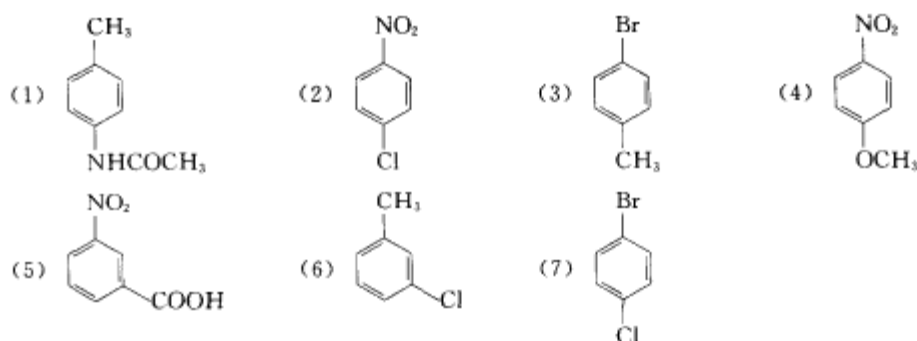


在反应中硝基导入羧基的邻位而不是对位的原因尚不清楚。

如两个取代基属于同一类型,则各种取代产物都可能生成。例如:



问题 8.4 用箭头表示下列化合物在硝化反应中硝基所占的位置(主要产物):

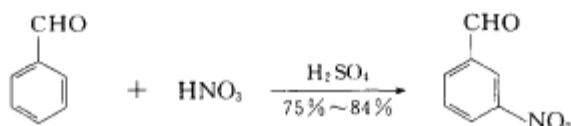


8.4.4 定位规律的应用

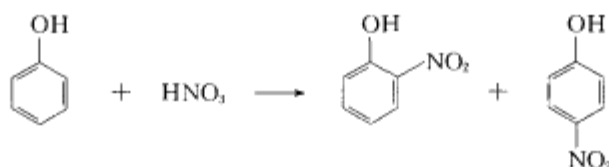
有机合成的目的一般是制备一个纯粹的化合物,如反应中生成几个异构体的混合物,又不能有效地分离,这个反应就没有制备价值。

8.4.4.1 取代基的性质

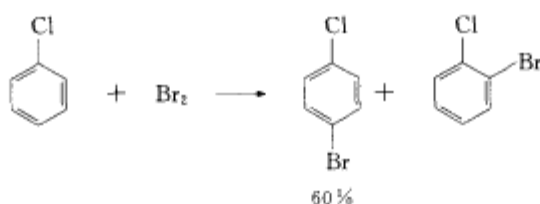
如苯环上已有一个间位定位基,取代反应中常生成一种主要产物,副产物的量较少,容易用重结晶或别的方法除去。例如:



苯环上有一个邻对位定位基,一般生成邻位和对位取代产物的混合物,如两种异构体容易分离,也有制备价值。例如,苯酚硝化生成邻和对硝基苯酚的混合物,前者可以用水蒸气蒸馏的方法分出。



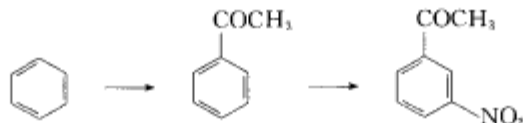
对位异构体往往有较高的熔点,可以用重结晶的方法提纯。例如:



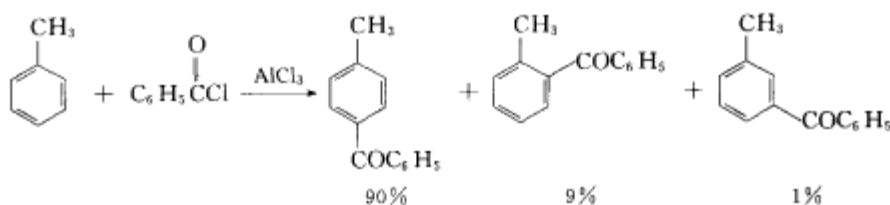
对位产物的熔点为 68°C ,而邻位产物则为 -12°C ,容易通过重结晶得到纯粹的对氯溴苯。

8.4.4.2 Friedel-Crafts 反应

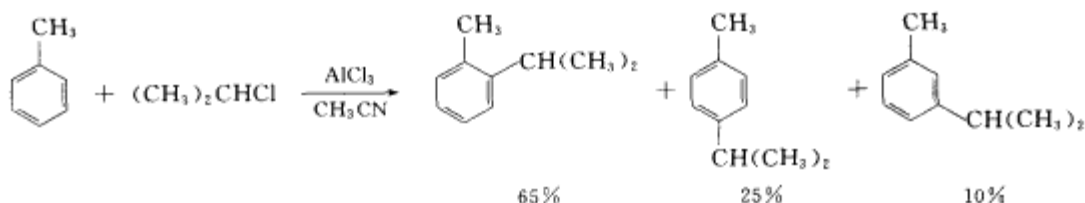
苯环上强钝化取代基能阻止 Friedel-Crafts 反应的进行,例如,硝基苯可用作 Friedel-Crafts 反应中的溶剂。因此,从苯制备间硝基苯乙酮应先酰化,后硝化。



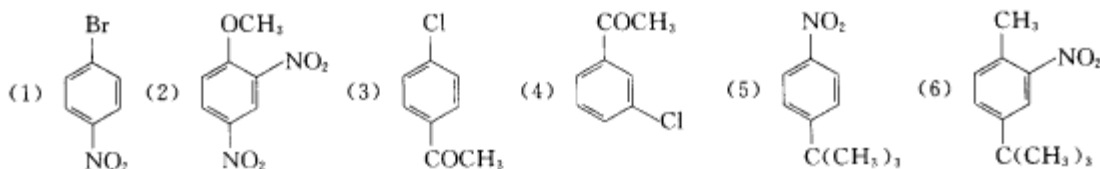
在 Friedel-Crafts 酰化反应中,酰氯与氯化铝生成体积很大的络合物,由于在邻位受到苯环上原有取代基的阻碍,酰化产物以对位为主。



Friedel-Crafts 烃化反应往往生成不容易分离的混合物。例如:

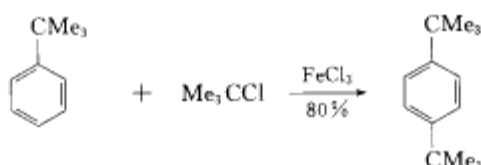


问题 8.5 如何从苯或取代苯合成下列化合物?

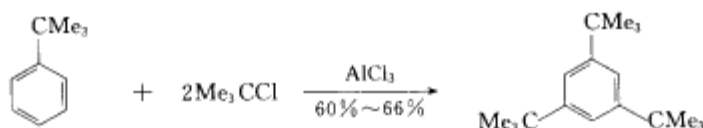


8.4.4.3 速率控制和平衡控制

定位规律只适用于速率控制下的取代反应。例如,叔丁苯在氯化铁催化下与叔丁基氯反应生成对二叔丁基苯:

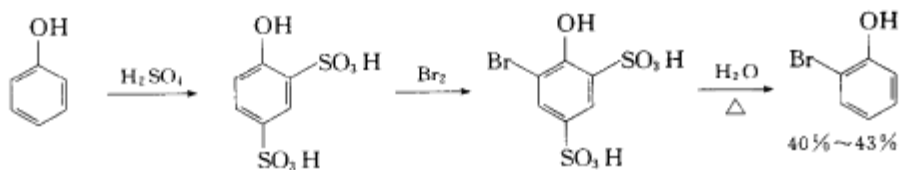


与定位规律相符合,但用过量的氯化铝作催化剂,则生成 1,3,5-三叔丁基苯:

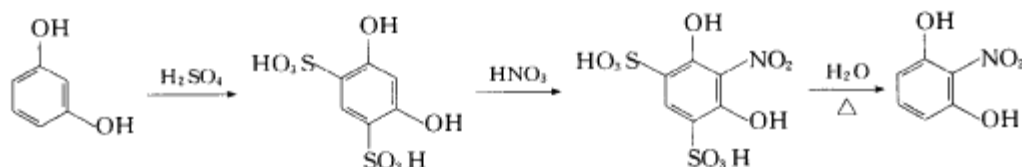


这是因为在过量强酸催化下,烃化和去烃基反应达成平衡,邻、对位烃化快,去烃基也快,间位烃化慢,去烃基也慢,最后都变成间位烃化产物。

磺化也是可逆反应,利用磺化反应的可逆性可以制备一些一般难于得到的化合物。例如,先导入磺酸基把苯酚分子中一个邻位和对位保护起来,溴化后再脱去磺酸基,即可以得到邻溴苯酚:



间苯二酚先用硫酸磺化,再加硝酸硝化,最后水解,可以得到 2-硝基-1,3-苯二酚,反应可以在同一容器中完成,一共只需要几小时。

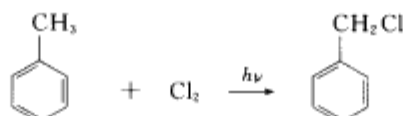


§ 8.5 烷基苯的反应

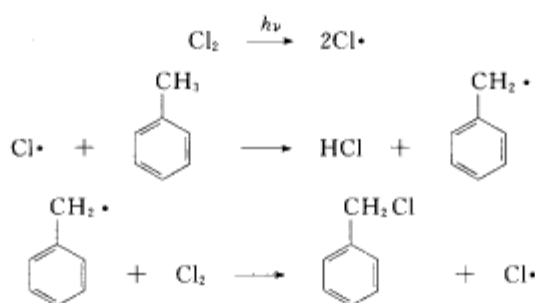
烷基苯的反应可以在苯环或烷基上进行,苯环上的取代反应由于烷基的影响,反应速率比苯快,烷基上的反应由于苯环的影响,容易在与苯环直接相连的碳原子即 α -碳原子上进行。

8.5.1 侧链卤化

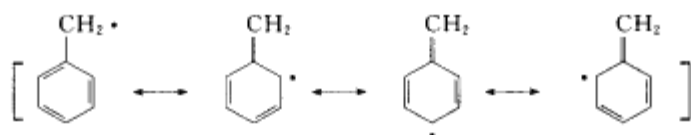
甲苯在光照下与氯的反应在侧链上进行:



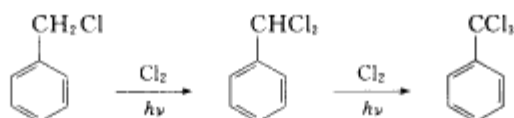
侧链氯化为自由基反应,其活性中间体为苄基自由基:



苄基自由基的共振式为

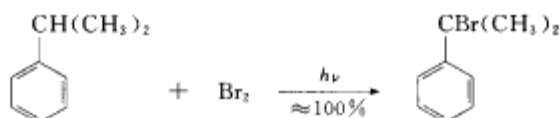


未配对电子的电子云一部分往苯环中分散,因此,苄基自由基比甲基自由基稳定。苄氯可以继续氯化,生成苄基二氯甲烷和苄基三氯甲烷。

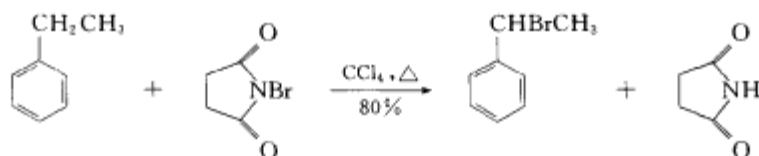


控制氯气的用量可以使反应停留在生成苄氯的阶段。

其他烷基苯的自由基卤化也在侧链上与苯环相连的碳原子(α -碳原子)上进行。例如:

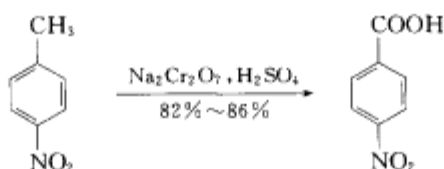


自由基溴化反应可以用 *N*-溴代丁二酰亚胺作试剂:



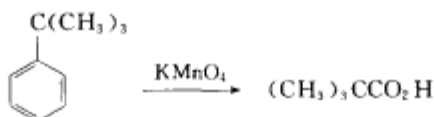
8.5.2 氧化

苯环对氧化剂很稳定,因此烷基苯在铬酸、硝酸或高锰酸钾等强氧化剂作用下,烷基氧化成羧基:

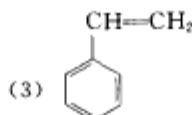
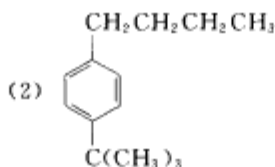
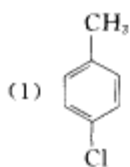


烷基苯的氧化不但可以用于羧酸的合成,还可以用来测定苯环上烷基的数目,因为一个烷基只氧化成一个羧基。

烷基苯中的烷基容易氧化成羧基与侧链上 α -氢的活性有关,如没有 α -氢,侧链也不容易氧化。例如,叔丁基苯用高锰酸钾氧化,产物为三甲基乙酸,即苯环被氧化。

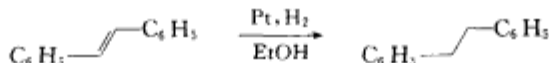


问题 8.6 写出下列化合物在强氧化剂作用下的氧化产物:

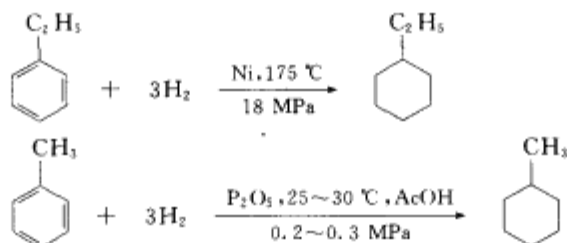


8.5.3 催化加氢

苯环的催化加氢比烯烃或炔烃困难得多,因此,苯基取代的烯烃或炔烃容易加氢生成烷基苯。例如:



由于 1,3-环己二烯比苯更容易加氢,烷基苯加氢,直接生成取代的环己烷,但反应要在较高温度或压力下进行,或用活性大的催化剂。



§ 8.6 单环芳烃的来源和用途

8.6.1 苯

石油的低沸点馏分($\text{C}_6 \sim \text{C}_8$)在 $430 \sim 530\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $0.8 \sim 5\text{ MPa}$ 压力下通过铂催化剂,使其中的烷烃或环烷烃分子结构进行重新调整,经成环、脱氢等反应变成芳烃,这种操作叫做铂重整,铂重整是工业用苯的重要来源;用液体烃裂解生产乙烯时也生成一定分量的芳烃,其中包括苯。此外,还从分馏煤焦油所得的轻油中回收苯。当甲苯过剩时,也由甲苯在催化剂存在下脱甲基生产苯。

苯的主要用途是用于乙苯、异丙苯和环己烷的合成,一部分用来合成苯胺、马来酐、氯苯等。

苯的毒性较大,各国对空气中苯的允许浓度的规定相差很大,最低的为 $3.2\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (每天工作 8 h),高的由 $50\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 到 $1000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 都有。使用苯时必须注意安全。

8.6.2 甲苯

工业来源与苯相同,但甲苯也用于苯的生产。甲苯用于二异氰酸甲苯的生产。少量甲苯用于硝基甲苯等产物的合成。

8.6.3 乙苯

乙苯的主要用途是脱氢生产苯乙烯。工业上由苯用乙烯乙基化得到,采用高的 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 比以减少多乙基苯的生成,得到的多乙基苯可再加入原料中,通过转移烃化转变成乙苯,乙苯的产率可以达到 98% 。

最新的方法是用改性的 H-ZSM-5 分子筛作催化剂,在气相中 ($400 \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$, $1.5 \sim 3\text{ MPa}$) 反应,这样可以避免 AlCl_3 等催化剂的缺点。

8.6.4 二甲苯

铂重整得到的 C_8 芳烃中主要成分为间二甲苯,但工业上有用的是邻和对二甲苯。因此间二甲苯要在催化剂存在下再转化成三种二甲苯的混合物。邻二甲苯可以直接用分馏的方法得到,混合二甲苯可以由甲苯的转移烃化(transalkylation)生产:



选用适当的工艺条件,可以使产物中的对二甲苯含量提高。对二甲苯用作生产涤纶的原料。

8.6.5 异丙苯

由苯用丙烯炔化得到,用分子筛作催化剂,主要用作生产苯酚和丙酮的原料。

8.6.6 对乙基甲苯

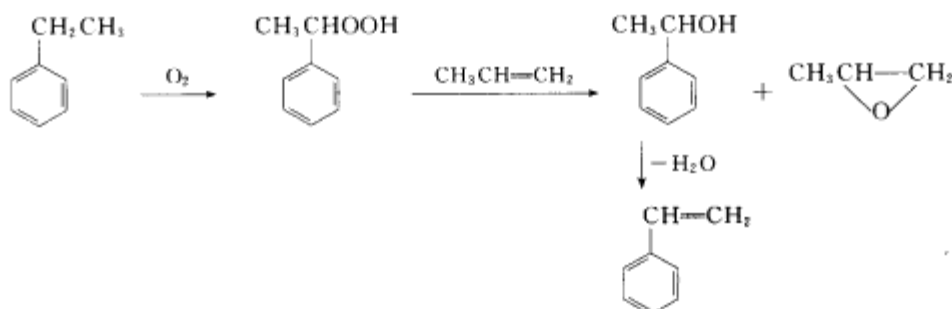
由甲苯用乙烯炔化生产,主要用于脱氢制甲基苯乙烯,后者生成的聚合物在有些方面优于聚苯乙烯。用于聚合的甲基苯乙烯,间位和对位异构体的含量约为 65% 和 35%。如用乙醇作炔化剂,对甲基苯乙烯的含量可提高到 90%。

8.6.7 洗涤剂用烷基苯

苯用长链($C_{10} \sim C_{15}$)烯烃烷基化(用 HF , $HF \cdot BF_3$ 或 $AlCl_3$ 作催化剂)得到的烷基苯,经磺化和中和后得到长链烷基苯的磺酸钠,用作洗涤剂。

8.6.8 苯乙烯

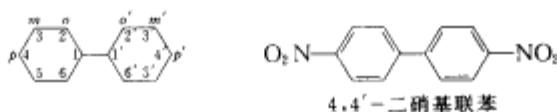
由乙苯的催化脱氢生产,另一种方法是用乙苯和丙烯一起氧化。乙苯先氧化生成过氧化物,后者使丙烯氧化成环氧丙烷,同时生成 1-苯乙醇,1-苯乙醇脱水生成苯乙烯。这样,可以同时得到苯乙烯和环氧丙烷。



苯乙烯用于聚苯乙烯、丁苯橡胶等重要化工原料的合成。

8.6.9 联苯

联苯分子中含有两个直接相联的苯基,其碳原子的编号方法如下:

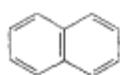


工业上由苯的热解生产联苯,联苯为无色晶体,熔点为 $70.5^{\circ}C$,它的反应与单环芳烃相似,苯基为邻对位定位基。

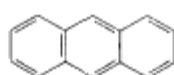
联苯或联苯与二苯醚($(C_6H_5)_2O$)的混合物在工业上用作传热流体。

§ 8.7 稠环芳烃

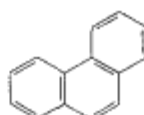
在稠环芳烃中两个苯环共用两个碳原子。例如：



萘
naphthalene



蒽
anthracene

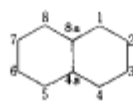


菲
phenanthrene

8.7.1 萘

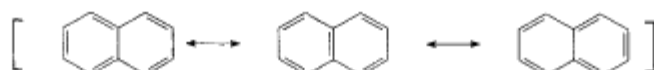
萘为无色晶体，熔点 80.55°C ，沸点 218°C ，容易升华。

萘分子中碳原子和氢原子都在同一平面内，碳-碳键的长度不全相等，但与苯相近：



C(1)—C(2)	136.5 pm
C(1)—C(8a)	142.4 pm
C(2)—C(3)	140.4 pm
C(8a)—C(4a)	139.3 pm

萘的共振式为



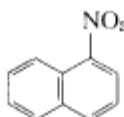
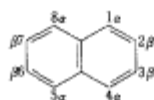
其经验共振能约为 $251.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

萘一般用下面两种方法表示：

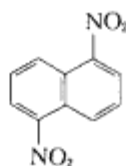


前一种方法是共振式的简写，后一种方法表示萘分子中 10 个碳原子上的 p 轨道互相重叠组成分子轨道。

萘分子中 1,4,5,8 四个位置是等同的，叫做 α 位，2,3,6,7 四个位置也是等同的，叫做 β 位。萘的一取代物有两种，二取代物当两个取代基相同时有 10 种，不同时有 14 种。



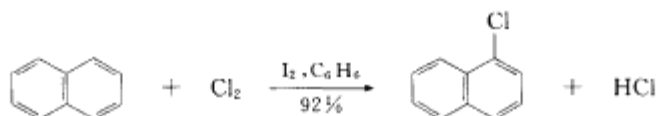
α -硝基萘



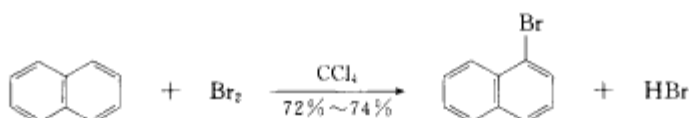
1,5-二硝基萘

萘的反应与苯相似，但有自己的特点。

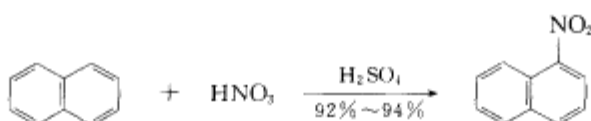
萘的亲电取代反应比苯容易进行。萘的氯化反应可以用苯作溶剂，产物为 α -氯萘。



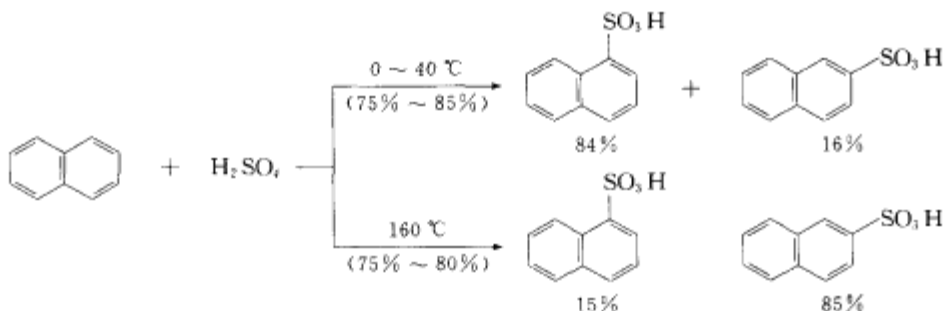
萘的溴化不加催化剂即可进行,产物为 α -溴萘:



萘用混酸硝化, 主要产物为 α -硝基萘, 只生成少量 β -硝基萘:



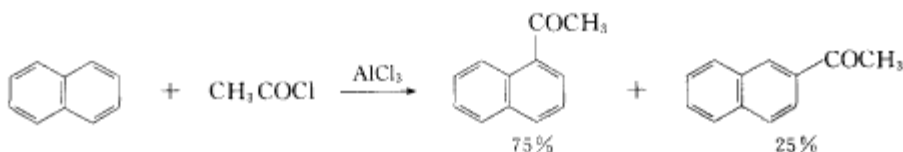
萘与浓硫酸在较低温度下反应,主要产物为 α -萘磺酸,在 150°C 以上生成 β -萘磺酸。在 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$, α -萘磺酸、 β -萘磺酸和未反应的萘迅速达成平衡。



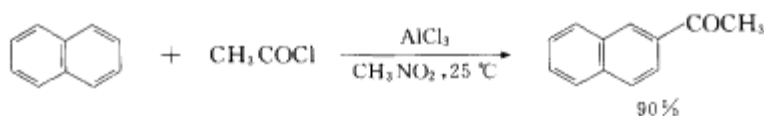
括号中为磺化产物的总产率。

萘的 α 位比 β 位活泼,生成 α -萘磺酸的速率较快,但 α -萘磺酸中磺酸基与8位上的氢非常接近,其稳定性低于 β -萘磺酸,因此 α -萘磺酸更容易水解。磺化反应是可逆的,在较低温度下逆反应不显著,产物由速率控制,故以 α -萘磺酸为主;温度升高,产物由平衡位置控制,以比较稳定的 β -萘磺酸为主。

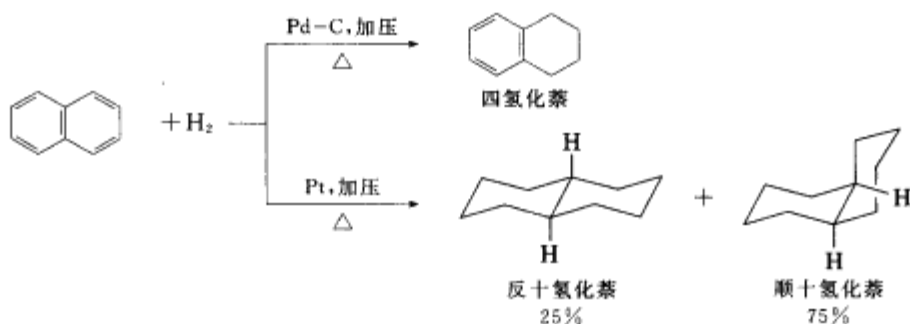
在萘的 Friedel-Crafts 酰化反应中常生成 α -和 β -酰化产物的混合物:



如用硝基甲烷为溶剂,主要生成 β -酰化产物:

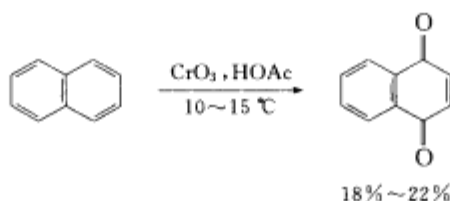


萘在不同条件下加氢可以得到四氢化萘或十氢化萘：

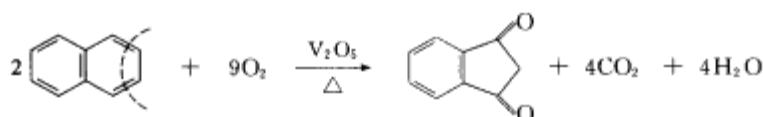


四氢化萘和十氢化萘为高沸点液体,可用作溶剂。

萘容易氧化成 1,4-萘醌:



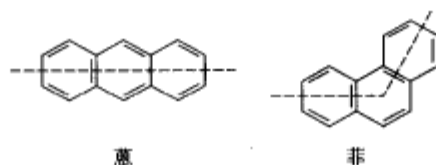
萘在更剧烈的条件下氧化,一个环开环生成邻苯二甲酐:



萘是煤焦油中含量最多的化合物,在工业上用作合成染料中间体的原料。

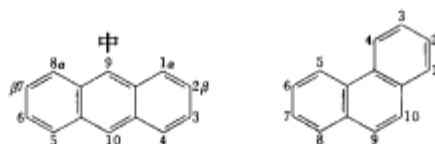
8.7.2 蒽和菲

蒽和菲都是由三个苯环稠合成的,蒽分子中三个苯环排成一条直线,而在菲分子中则不在一条直线上。



蒽的经验共振能为 $352 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而菲则为 $381 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,因此菲比蒽更稳定。它们的生成热分别为 $+207 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $+231 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

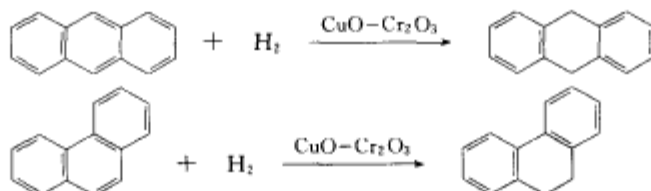
蒽环和菲环的编号方法分别为



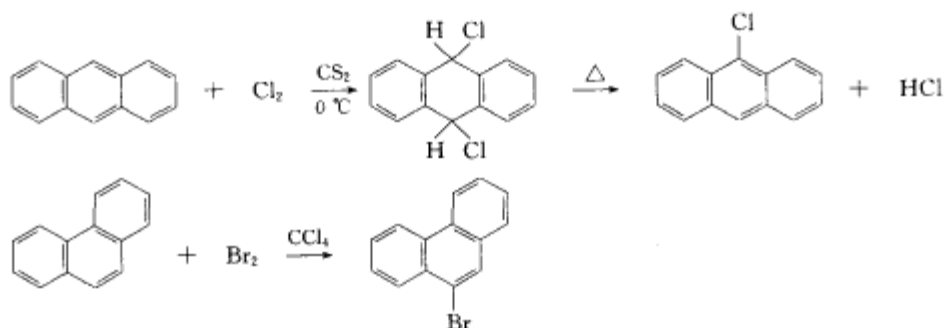
蒽和菲都存在于煤焦油中,蒽为无色晶体,熔点:216.2~216.4℃,沸点 340℃,在紫外光照射下发强烈蓝色荧光。菲为无色片状晶体,熔点 101℃,沸点 340℃,易溶于苯和乙醚,溶液发蓝色荧光。

蒽容易在 9,10 位上起加成反应,菲也是这样,但没有蒽那样容易加成。

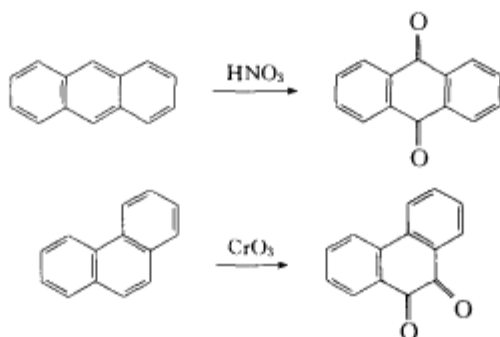
蒽和菲催化加氢分别生成 9,10-二氢蒽和 9,10-二氢菲,蒽还可以用钠加乙醇还原成 9,10-二氢蒽。



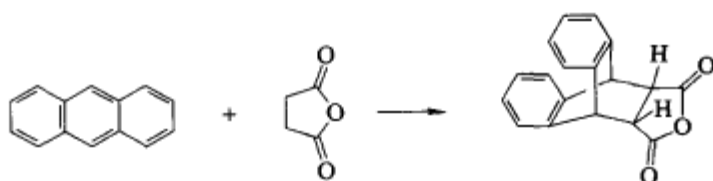
蒽与氯或溴在低温下生成加成产物,加热时放出卤化氢生成 9-氯蒽或 9-溴蒽。菲与卤素的反应与蒽相似。



蒽和菲都容易氧化成醌。

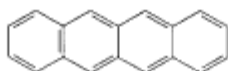


蒽与马来酐在 9,10 位上起 Diels-Alder 反应:

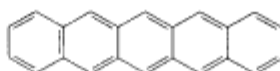


苯环排列成一条直线的稠环芳烃随着苯环数目的增加,颜色逐渐加深,并四苯(naphthalene)为橙色,并五苯(pentacene)为蓝色,并六苯(hexacene)和并七苯(heptacene)分别为蓝绿色和墨绿色。

并四苯以上都非常容易氧化,并七苯已经难以得到分析纯的样品,并八苯以上尚未合成出来,但它们的氧化产物则是已知的。并四苯和并五苯已用于光电器件中。



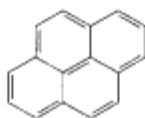
并四苯



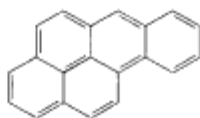
并五苯

8.7.3 芘

芘(pyrene)少量存在于煤焦油中。苯[a]芘(benzo[a]pyrene)存于沥青中,含量约为 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,最初是从 2 t 沥青中分离鉴定的。化石染料不完全燃烧时也产生苯[a]芘,香烟燃烧产生的烟雾中和汽车尾气中可以检测出苯[a]芘。苯[a]芘在生物体内氧化成环氧化物,后者能使细胞中的脱氧核糖核酸羟化,从而干扰细胞的正常增殖,因此有强烈的致癌作用。



芘



苯[a]芘

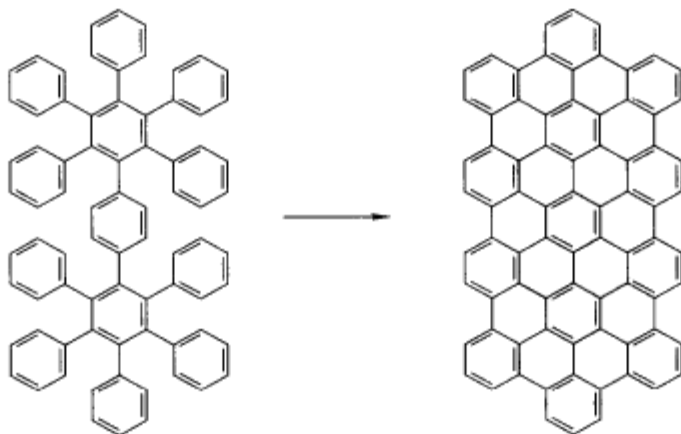
8.7.4 蒽

蒽(coronene)分子中 6 个苯环呈环状排列,像花环或花冠一样。



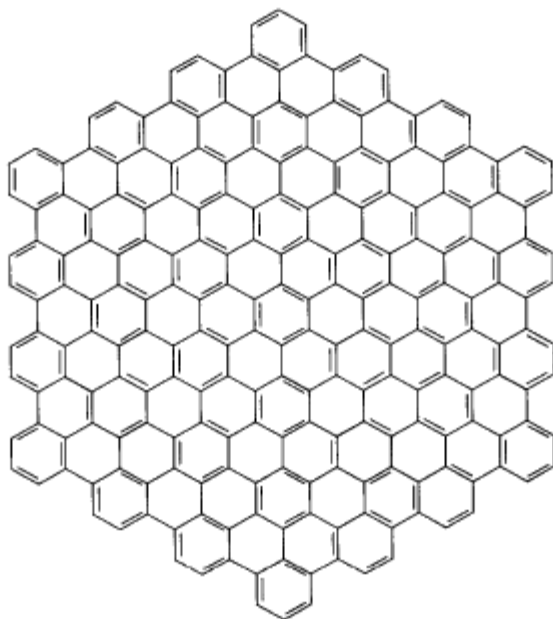
蒽分子中所有的环都是六元环,所有的碳原子都在同一平面内。

由联多苯类化合物脱氢得到了化合物 $\text{C}_{78}\text{H}_{54}$ 。



分子中所有的环都是六元环,所有的碳原子都在同一平面内。

含 222 个碳原子的 superacene 也已合成出来,它是黑色固体,不溶于常用的有机溶剂。分子中所有的碳原子也在同一平面内。



石墨中碳原子排列在许多个六边形所组成的平面上,两个平面之间的距离为 34 pm,一般把这个距离作为苯分子的厚度。

8.7.5 [5]-circulene

蔻又称为[6]-circulene,是指分子中间的环为六元环,它的每一个边,都与苯环耦合。[5]-circulene 和[7]-circulene 都已合成出来。[5]-circulene 由于几何原因,其中的碳原子不可能排在同一平面内,分子为碗形,五元环在碗底,周围的苯环有扭曲:

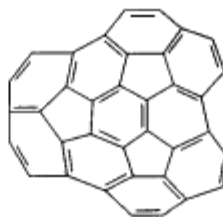


[5]-Circulene, $C_{20}H_{10}$

在[5]-circulene 周围分别加一个或两个五元环以及相应数目的苯环,使五元环每一边都与苯环耦合,则得到 $C_{30}H_{12}$ 和 $C_{36}H_{12}$ 。由于五元环的存在,使分子的外形向球形接近。这两个化合物已合成出来。再继续添加五元环和六元环,最后可以形成球状的不含氢的富勒烯 C_{60} 。



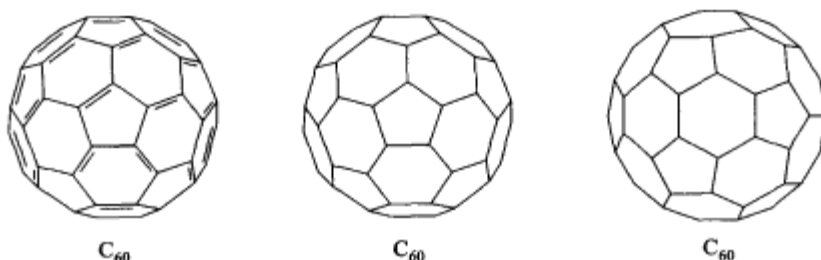
$C_{30}H_{12}$



$C_{36}H_{12}$

8.7.6 富勒烯(fullerenes)

Smalley R E, Curl R E 和 Kroto H W 在氦气流中用激光激发石墨,然后将产物输入质谱仪中,在质谱图中检测出一系列碳原子簇,其中丰度最大的峰为 C_{60} 。Smalley 等认为 C_{60} 中碳原子排列成球状的三十二面体,其中 12 个面为五边形,20 个面为六边形:



每个碳原子与相邻的 3 个碳原子以 σ 键相连,每个碳原子上的 sp^2 轨道在球面上重叠形成 π 键。这一结构已由 C_{60} 的衍生物的 X 射线衍射研究证实,六元环-六元环稠合处的键长为 139 pm,六元环-五元环稠合处的键长为 143 pm。

Krättschmer W 和 Huffman D 等在 1990 年发展了 C_{60} 的实用制法,即在氦或氩气中使石墨电极在 5~10 kPa 下放电,生成的烟灰状产物用苯提取,得到芥末色的 C_{60} 和颜色更深的 C_{70} 的混合物(约 5:1), C_{60} 再用层析法提纯。

C_{70} 的结构与 C_{60} 相似,其中有 12 个五元环和 25 个六元环。

建筑学家 Fuller Buckminster 以设计建筑物上的多面体圆顶而闻名,由于 C_{60} 、 C_{70} 等的形状与这些多面体相似,故称为富勒烯(fullerene),而 C_{60} 称为 buckminsterfullerene。

化学文摘(Chemical Abstract)上 C_{60} 的名称是 [5,6]fullerene- C_{60} - I_h , 5,6 是指由五元环和六元环稠合而成, I_h 则表示 C_{60} 的对称群。

C_{60} 分子中一个碳原子与球上正对面的碳原子之间的距离为 0.7 nm,因此球中间还可以容纳一个原子,如将含 La 的石墨蒸发可以得到中间有一个 La 原子的 C_{60} ,表示作 $La@C_{60}$,用类似的方法还可以得到中间有其他金属或惰性气体原子的 C_{60} 。富勒烯是亲电子的,容易从碱金属取得电子,生成 K_3C_{60} 这样的“盐”,后者的晶格由 C_{60} 球和 K^+ 离子组成,在 18 K 下为超导体。

C_{60} 分子中两个六元环共有的双键容易起加成反应,例如与呋喃等共轭二烯起 Diels-Alder 反应, C_{60} 的化学发展非常快,已合成出各种各样含 C_{60} 结构的化合物。

用类似 C_{60} 的制备方法还可以得到碳纳米管(nanotubes)。一种碳纳米管中部为圆柱形,完全由六元环组成,像卷成圆筒的石墨,两端为五元环和六元环组成的半圆形球帽,可以设法打开碳纳米管的一端,在管中导入其他的原子,如铅。

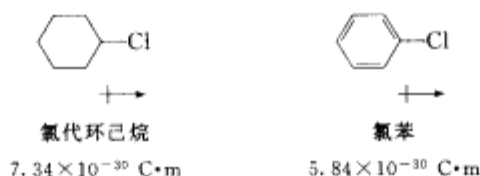
C_{60} 的发现开辟了全新的研究领域,并且在微电子器件等多种技术中有广泛的应用前景,各专业的研究工作者已经并正在发挥自己的聪明才智。因此,Smalley, Curl 和 Kroto 三人共同获得 1996 年诺贝尔化学奖。

§ 8.8 卤代芳烃

卤代芳烃是指卤原子与芳环直接相连的化合物,它们的制法和性质都与卤代烷不同。

8.8.1 结构和物理性质

氯苯的偶极矩比氯代环己烷小:

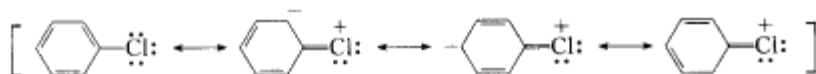


这是因为在氯代环己烷分子中碳原子为 sp^3 杂化,而在氯苯分子中碳原子为 sp^2 杂化,轨道的 s 成分较大,吸引电子的能力较强,缩小了碳与氯之间电负性的差别;此外,氯原子上的 p 电子与苯环中的 π 电子共轭,使氯原子上部分负电荷分布到苯环中,也使偶极矩减小。

氯苯分子中 C—Cl 键键长比氯代烷中的小,而键解离能则比氯代烷大:

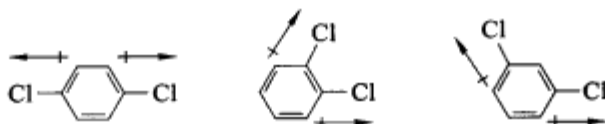
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
C—Cl 键键长/pm	179	172
C—Cl 键的解离能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	335	402

氯苯的结构可以用共振式表示:



因此,碳—氯键具有部分双键的性质。

对二氯苯的偶极矩为零,因为两个 C—Cl 键的偶极矩大小相等,方向相反,它们的矢量和为零。



邻二氯苯和间二氯苯的偶极矩都不等于零,实验测定的偶极矩与根据矢量加法计算出来的数值相近。

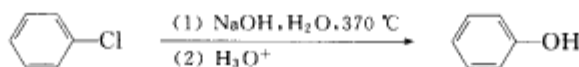
8.8.2 卤代芳烃的反应

卤代芳烃分子中的卤原子可以被亲核试剂或金属原子取代。

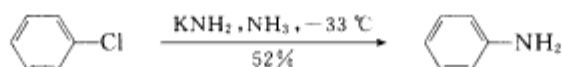
8.8.2.1 与亲核试剂的反应

卤代芳烃与卤代烷不同,不容易起亲核取代反应。卤代芳烃中碳—卤键不易解离,芳基正离子又极不稳定,使 S_N1 反应不能进行。亲核试剂从卤原子背面进攻受到芳环的阻碍,也不能起 S_N2 反应,因此,在室温下卤代芳烃与氢氧化钠溶液和硝酸银溶液都不起反应。

但卤代芳烃在比较剧烈的实验条件下仍能起亲核取代反应。例如,氯苯在 370°C 和加压下与氢氧化钠的水溶液反应,酸化后得到苯酚,这个反应曾用于工业生产:



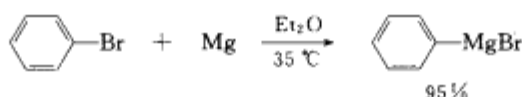
氯苯在液氨中与氨基钾反应,生成苯胺:



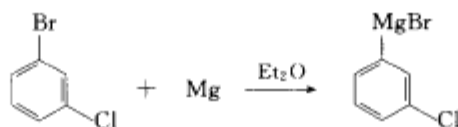
这些都是芳环上的亲核取代反应,其机理与饱和碳原子上的亲核取代反应不同。

8.8.2.2 与金属的反应

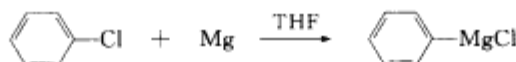
溴代芳烃在乙醚溶液中与金属镁生成 Grignard 试剂。



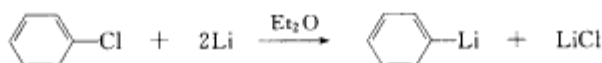
氯代芳烃在乙醚溶液中不能生成 Grignard 试剂:



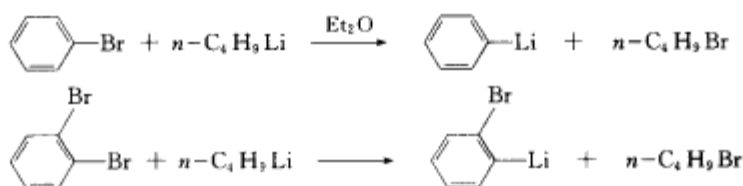
但在四氢呋喃溶液中却能生成 Grignard 试剂:



氯代芳烃和溴代芳烃都能与金属锂反应生成芳基锂:



芳基锂还可以由卤代芳烃与烷基锂的金属转移作用(transmetallation)得到。

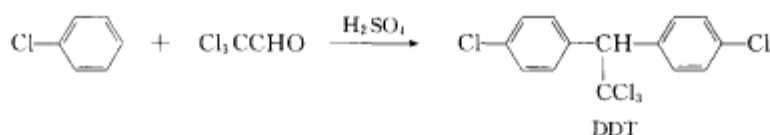


8.8.3 污染环境的多卤代芳烃

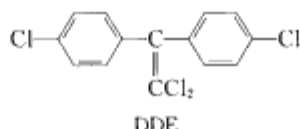
有些多卤代芳烃曾经作为工业产品生产和应用,后来发现它们稳定性高,降解很慢,造成环境污染,在许多国家已禁止生产和使用。

8.8.3.1 DDT

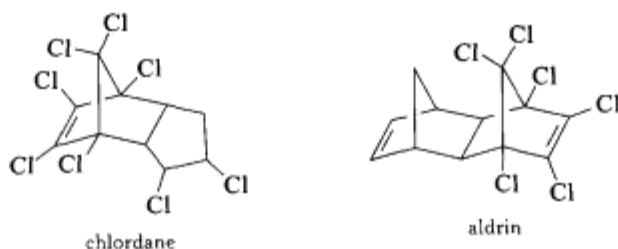
DDT 是 2,2-二(对氯苯基)-1,1,1-三氯乙烷的商品名,是 1874 年由氯苯与三氯乙醛缩合得到的:



1930—1935 年在瑞士被用来杀灭苍蝇、虱子、蚊子等害虫。在第二次世界大战期间,美国人将它溶解在氟里昂中制成气雾剂(bug bombs)在军队中使用,以后又作为廉价农药使用。DDT 的主要降解产物为 DDE。



DDT 和 DDE 都是油溶性化合物,容易富集在动物的脂肪中,通过昆虫、鱼、鸟食物链富集在鸟的身体中,抑制钙的代谢,结果使鸟的卵壳变薄,在孵化时破裂,导致一些鸟的数目急剧减少。它们也通过食物富集在人体中,可能危害健康。因此,许多国家已禁止生产和使用。在有的贫困地区还暂时允许用来杀灭蚊虫,防止疟疾蔓延。同时禁止生产和使用的还有一些多氯杀虫剂如氯丹(chlordane)、艾氏剂(aldrin)等。

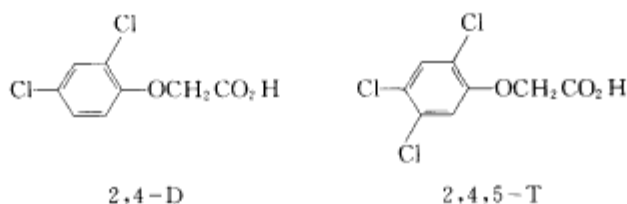


8.8.3.2 多氯联苯

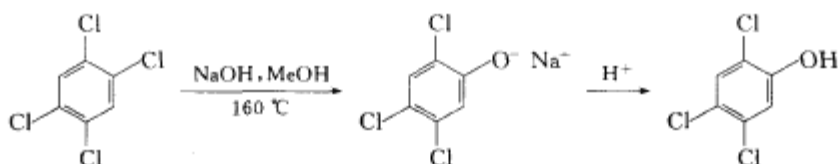
含 2~10 个氯原子的多氯联苯蒸气压低,介电常数高,化学稳定性和热稳定性高,广泛用作变压器和电容器中的冷却-绝缘液体,用作传热液体,用作聚苯乙烯的增塑剂,以及制造杯子、包装袋、瓶子等,产量很大。厌氧细菌能将多氯联苯中的氯逐一转变为氢,而一氯联苯才可以被需氧细菌降解,因此多氯联苯的生物降解速率很慢。它的油溶性又使它能通过食物链富集,由于大量使用,从雨水、鱼、鸟、北极熊和人体中都可检测出来。1968 年在日本一个生产食用油的工厂中,由于含有多氯联苯的传热剂污染了产品,导致 1000 多人中毒。现在在一些国家已禁止生产和使用多氯联苯。

8.8.3.3 含氯除草剂

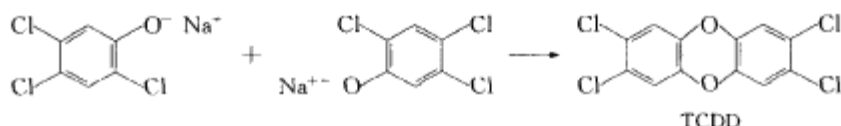
多氯化合物 2,4-D 和 2,4,5-T 是广泛使用的除草剂:



合成中所使用的原料是从多氯代苯合成的。例如：



产品中常有 TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin) 生成：



1976 年意大利一家生产 2,4,5-三氯苯酚的工厂发生爆炸, 散布在空气中的 TCDD 使许多家畜和野生动物死亡, 许多小孩患皮疹。

TCDD 在 25 °C 下的蒸气压只有 0.23 MPa, 熔点: 305 °C, 在水中的溶解度为 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 700 °C 下仍是稳定的, 生物降解的速率很慢。对小白鼠的半致死量 (LD_{50}) 为 $0.6 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 毒性比氰化钠更大。含有有机氯的垃圾在焚烧过程中也产生 TCDD。

在越南战争中美军大量使用 2,4-D, 2,4,5-T 等作为落叶剂, 其中所含的 TCDD 造成严重的环境污染, 几十年后, 仍有肢体残疾的婴儿诞生。

习 题

1. 将苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和 1,3,5-三甲苯按溴化反应的速率快慢次序排列。
2. 写出下列取代反应的产物 (导入一个取代基)。

