

高等学校教学参考书

芳香性和非苯芳香化合物

王文清 编

5

高等教育出版社

高等学校教学参考书

芳香性和非苯芳香化合物

王文清 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书
芳香性和非苯芳香化合物
王文清 编

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京顺义印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 5.5 字数 129,000
1985年7月第1版 1985年7月第1次印刷
印数 00,001—06,150

书号 13010·0949 定价 1.40 元

编者的话

本书是为配合工科有机化学课程编写的一本小型教学参考书。本书内容分为两部分：第一部分简要介绍芳香性概念的发展及关于芳香性的实验判据和理论判据；第二部分介绍典型的各类非苯芳香化合物的合成和性质。在说明芳香性问题上，这两部分是密切相互联系、相互补充的。限于篇幅，本书未讨论杂环化合物的芳香性。

关于物质芳香性的本质的研究，是目前化学界感兴趣的一个问题，但是，迄今为止，还没有找到一个为化学家们都同意的定义，而且对非苯芳香化合物的了解还需做进一步的探讨。因此，本书只能通过资料综合，使读者对芳香性问题上在总体上有一个初步的认识，并能窥见芳香性问题的发展和现状。

本书可作为高等工科院校化工类专业学生课外阅读材料，也可作为高年级学生、研究生自学辅助材料，或供教师备课时参考。

本书承天津大学恽魁宏教授和华东化工学院徐寿昌教授审阅，并提出了许多宝贵意见；我校李忠福先生对本书的编写也给予了很大的帮助。在此深表谢意。

读者对本书的缺点和错误所提出的批评，编者将表示热诚的欢迎。

王文清

一九八三年九月
于成都科技大学

目 录

引言	1
第一部分 芳香性	4
(一)发展简史	4
(二)实验判据	9
(1) 分子的几何学	9
(2) 热力学性质	14
(3) pK 值	21
(4) 核磁共振波谱	25
(a) 化学位移	25
(b) 偶合常数	29
(5) 各向异性和反磁化率	30
(a) 反磁各向异性增高	31
(b) 反磁化率增高	31
(三)芳香性的定义	33
(1) Hückel 的 $4n+2$ 规律	33
(2) Hückel 规律的扩展	38
(3) Hückel 计算方法对非苯芳香化合物处理的失效	51
(4) Dewar 的芳香性理论及 Dewar 型共振能	54
(5) Hess 和 Schaad 的 Hückel π 共振能	60
(6) 离子和自由基的芳香性	68
(a) 单环一价正离子和二价正离子	68
(b) 单环一价负离子和二价负离子	70
(c) 单环轮烯自由基	72
第二部分 非苯芳香化合物	73
(一)小、中环化合物	73
(1) 三员环化合物	73
(a) 环丙烯正离子和环丙烯酮	73

(b) 环丙烯自由基和环丙烯负离子	81
(2) 四员环化合物	81
(a) 环丁二烯	81
(b) 具有环丁二烯骨架的化合物	87
(c) 环丁二烯二价离子	90
(3) 五员环化合物	92
(a) 环戊二烯负离子和二茂铁	92
(b) 环戊二烯正离子	96
(4) 七员环化合物	97
(a) 环庚三烯正离子	97
(b) 环庚三烯负离子、自由基和庚富烯	99
(c) 萘酮和萘酚酮	101
(5) 八员环和九员环的化合物	107
(a) 环辛四烯	107
(b) 环辛四烯二价正离子和二价负离子	109
(c) 环壬四烯负离子	111
(二) 大环化合物	113
(1) 合成	115
(2) 性质	119
(3) 关于轮烯性质的补充说明	124
(4) 轮烯负离子和轮烯正离子	130
(三) 多环化合物	133
(1) 周边共轭体系化合物	133
(a) 环吡啶和反式-15, 16-二氢化茈	134
(b) 10π 电子周边共轭体系化合物	138
(c) 14π 电子周边共轭体系化合物	141
(2) 非交替烃	145
(a) 萸	145
(b) 戊搭烯和庚搭烯	154
(3) 芳香的和反芳香的多环二价离子	163

引 言

芳香性一词在历史上曾与某些具有芳香气味的物质相联系,后来又与苯及其衍生物的特殊性质相联系。随着化学科学的发展,芳香性这个概念也不断地演进着,深化着。芳香性化合物的范围也日益扩大,由苯系化合物扩充到非苯系芳香化合物;由中性分子扩充到芳香离子;由碳环化合物扩充到含有各种杂原子的环状化合物,甚至扩充到不含碳原子的无机芳环化合物。非苯芳香化合物就是在这种情况下发展起来的有机化学的一个新领域。

芳香化合物,一般是指具有特殊稳定性的不饱和环状化合物。它有以下一些特点: (i) 高的碳氢比; (ii) 碳-碳单键键长比 1.54 \AA 短, 但比 1.34 \AA 长; (iii) 相当难于氧化、加成而容易发生亲电取代; (iv) 具有与脂肪族化合物有明显差别的红外、紫外和核磁共振特征波谱; (v) 具有平面或接近平面的环状结构, 并在基态具有一个“全离域”的闭壳电子层; (vi) 正如原子化热(也称原子化生成热)所测定, 比其相应的参考化合物具有较低的能量(较高的原子化热), 即具有较高的共振能。由于芳香化合物所显示的性质范围如此广泛, 以致很难用一个简单的定义统一地把上述诸性质概括起来, 而且在现今已知的关于芳香性的各种定义中都可以找到一些例外, 所以前几年在日本召开的非苯芳香化合物的国际座谈会上, 对芳香性问题曾进行过热烈的讨论, 但也没有取得一致的意见。可以肯定地说, 迄今为止, 还没有找到一个为有机化学家们都同意的定义。

把芳香性概念的发展概括起来说, 在性质上, 从不仅涉及分子的基态性质而且也涉及过渡态性质的观察转变到只涉及分子基态

性质的观察；在结构上，从臆测的或推理的判别转变到理论的或实验上的直接判别。在这种从现象到本质，从局部到整体的认识过程中，相应地，芳香性概念就从强调化学反应性能的“化学”定义过渡到强调分子基态性质的“物理”定义。按照化学定义，如果某种化合物在化学性质上类似于苯，也就被认为是芳香性的；按照物理定义，如果某种化合物在基态比其相应的参考化合物具有较低的能量，它就被认为是芳香性的。在经典的芳香化合物（即苯系化合物）中，这两种类型的定义之间有着很好的联系。然而，这两种观点在说明非苯芳香化合物的芳香性问题时却出现明显的混乱。一个典型的例子是环戊二烯负离子，无论从共振能（ $RE=42\text{ kcal/mol}$ ）还是从现代的芳香性理论指标 Hückel π 共振能（ $REPA^{①}=0.133\beta$ ）来看，它肯定是芳香性的，但它的化学性质很活泼而且离苯的行为很远（见第二部分关于环戊二烯负离子的化学性质）。这是由于这两种类型的定义不具有平行的性质。按照物理观点定义的芳香化合物，只意味着它比相应的参考化合物稳定，而不是说，它实际上对空气、光或试剂等是稳定的。化学反应性能并不是分子处于基态的性质，它取决于进行化学变化时真实分子和它所涉及反应的过渡态的自由能之差；如果这个差值小，化合物必然是活泼的，而与分子处于基态的能量无关。因此，在讨论芳香性问题时，我们应当把按化学反应性能解释的概念和按热力学稳定性解释的概念区别开来，否则就芳香性的有无或大小来说，即使对同一个化合物也会得出不同的甚至相反的结论，从而可能自觉或不自觉地发出芳香性迷惑人的悲叹！

由于物理观点的倾向已为芳香性的热力学和磁判据的理论和实验的发展所加强，所以现今它得到大力提倡而变得更加流行起

① 环状离子或自由基的芳香稳定性，现在广泛采用 REPA (resonance energy per atom) 值来表示，见以下讨论。

来。尽管如此,在大量的新的文献资料中,芳香性一词并没有与有机物质的化学性质脱离关系,就是持有物理观点的有机化学家往往也要借助化学行为的表现来补充说明他们关于芳香性问题判据的正确。而且,在客观上,由于影响化学行为因素的复杂性以及过渡态难于认识,现在看起来物理观点比化学观点占了上风,不过,很可能随着现代科学技术的发展,一旦将来有能力消除这种化学的困窘,这种情形就会倒转过来,化学观点在解释和预言芳香性的能力上将会更加有效。

第一部分 芳香性

(一) 发展简史^[1, 2, 3]

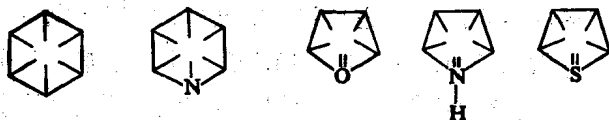
1825年 Faraday 从鲸油裂解气得到的冷凝物中用分馏和低温结晶的方法分离出沸点 80.1°C 和熔点 5.5°C 的现在叫做苯的化合物。他考查苯的化学行为时发现, 苯在光照射下同氯反应; 也同硫酸和硝酸反应, 但不同钾反应。1834年 Mitscherlich 用早已熟知的苯甲酸脱羧制得了同样的化合物, 并确定苯的分子式为 C_6H_6 。由于苯甲酸是从天然来源安息香胶得到的, 而苯是挥发性的并具有香味, 因此当时就称它为芳香的。1845年 Hofmann 和 Mansfield 从煤焦油中发现了苯, 并提出由其中分离苯的方法。

1865年 F. A. Kekulé 提出了著名的苯的六角环状式(化学物质中的第一个环状结构)之后, 芳香物化学就对理论和合成化学家提出了挑战, 随之而来的便是一个蓬勃研究和迅速发展的时期。这个时期的特点是扩展已获得的知识界限并将这些知识应用于实际用途(主要是染料工业)。与此同时, F. A. Kekulé 引入了“芳香的”和“芳香性”术语来描述与苯有关的化合物的性质。芳香化合物的概念很快地被推广到萘、蒽和其它稠环体系。进一步证明, 许多杂环化合物例如呋喃、吡啶、噻吩等都具有一系列与苯相似的性质。

当时根据实验资料确定, 芳香化合物表现出如下两个特征:
(i) 具有特殊的化学稳定性。不仅在合成上容易形成这种稳定的芳环, 而且它们不容易发生加成(例如, 加 H_2 比脂肪烯烃困难得多, 与 Br_2 加成缓慢, 而且完全不与 HBr 发生加成), 容易发生取

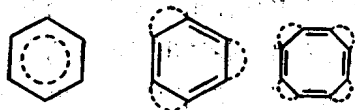
代(例如硝化、磺化、卤代和 Friedel-Crafts 反应等)。(ii)与芳环连接着的某些取代基表现出特殊的性质(例如,羟基呈现酸性,氨基碱性减弱,卤素活泼性降低以及重氮化合物的稳定性增高等)。

由于以 1,3,5-环己三烯提出的 Kekulé 式不但不能解释芳环的稳定性,而且也不能说明苯的一元取代物只有一种的事实,为此, Ledenbury 首先对 Kekulé 式表示异议。当 1872 年 Kekulé 以他的摆动键假说进行辩护以后,化学家们又不得不继续着 Erlenmayer 早先(1866 年)提出的芳香性应该同反应类似性而不是同结构类似性相连系的概念。但是,当时这种公认的倾向无助于对芳香性本质的认识,因此不久就被抛弃了。为了合理地说明芳香性,继 Kekulé 式之后又出现了许多关于“芳香结构”的设想。例如, Bamberger 提出的“六个向心键”理论:凡是具有六个原子价如苯那样向中心集中的就有芳香性。如下图所示。但是,采用



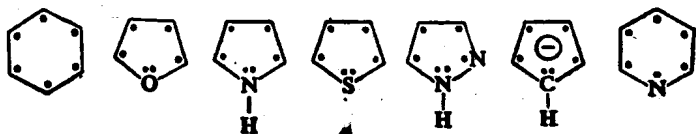
这些式子实际上只是希望能说明芳香键的特性,而本身没有任何明确的物理意义。1899 年 Thiele 提出“余价”学说,认为苯环中的键与单键及双键不同,所有的余价彼此结合,成为一个关闭余键,因而苯环中的键是均等的,见右

图。尽管由于 Thiele 概念的推动,1911 年 Willstätter 制得了环辛



四烯,然而环辛四烯的难于合成并证明不存在芳香性而具有环状多烯的性质,以及 Willstätter 等合成环丁二烯尝试的失败,使人迷恋一时的这个学说后来也逐渐被淘汰了。因为,与 Kekulé 式一样,它不能说明环丁二烯和环辛四烯与苯的差别。为了消除这种

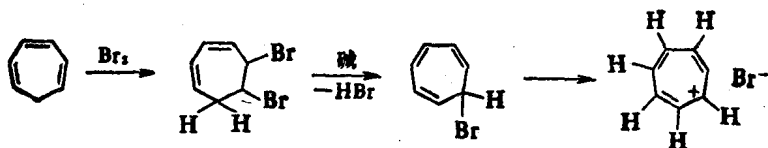
矛盾, 1925年 Robinson 把 Bamberger 提出的向心式用电子概念提高成“芳香六电子组”的规律: 一切类似于苯体系的特征, 归根结底是六个电子形成一个整体以抗拒分裂。所以, 凡是具有芳香六电子组成的环状化合物都具有与苯相似的芳香性; 象八隅体一样, 芳香六电子组是特定的电子排布。虽然这个预言纯粹只给出



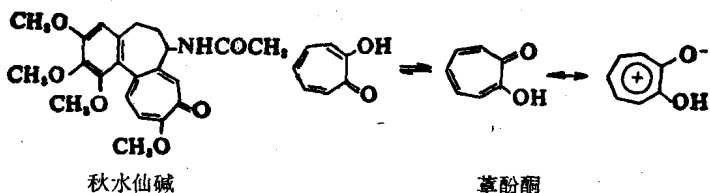
了形式上的表述, 与八隅体学说一样, 并不了解为什么是六而不是四或八个电子才应该具有稳定的电子构型, 但是, 这种概念在当时成为解释芳香性的主流。因为, 它不仅找到了苯和芳杂化合物在结构上的共性, 而且可以说明环丁二烯和环辛四烯无芳香性的原因。“芳香六电子”规律在当时最有力的一个证明是, 环庚三烯不具有环戊二烯的性质。后者之所以具有酸性, 在于环戊二烯负离子体系是芳香六电子组, 而环庚三烯也含一个亚甲基于两个双键之间, 但却不具有这种特征。可惜, “芳香六电子组”只是许多可以赋予芳香性的电子体系之一, 而且没有所必须的理论基础。芳香性本质的揭露, 还是在量子力学形成之后。

1931年 E. Hückel 根据原子轨道线性组合成分子轨道的方法 (HMO) 提出了关于芳香化合物的第一个 (尽管是粗略的) 量子力学模型, 并导出了现在为大家所熟知的 $(4n+2)\pi$ 电子规律。它从理论上剖析了“芳香六电子组”概念的正确性和六电子与八电子单环体系的差别 (前者具有稳定的封闭电子构型, 后者以不稳定的电子构型三重态双自由基存在)。Hückel 的理论对当时的染料工业和医药工业的发展起了非常积极的推动作用, 然而它的重要性并未立刻得到认识。虽然在较早一些时期中在有机化学方面已有

了不少新的发现,但是由于当时的实验技术和知识的限制,确实有这样的情况:如果不知道要寻找的东西,有意义的产物就可能会逃避鉴定。早在1891年Merling在环庚三烯同溴的反应中就发现,所产生的二溴化合物慢慢地失去HBr而生成溴苯和一种黄色的结晶异构体(它在醚中不溶)。这种非寻常的溶解性能没有引起他的好奇心,结果环庚三烯正离子(草鎇离子)这样一个很有意义的非苯芳香化合物就悄悄地溜走。



根据HMO理论计算预言,环庚三烯正离子是一个稳定的芳香体系,但这并没有引起实验化学家的重视。直到1945年当Dewar在研究曾使化学家迷惑了许多年的天然产物秋水仙碱的结构(见下图)时,为了阐明其中的草酚酮结构才提出该化合物中含有来自



Hückel的草鎇离子七员环;这个预言为Dewar自己通过秋水仙碱结构的全合成而得到了证实。1954年Doering合成了草鎇离子,以更加牢固的实验基础奠定了Hückel理论。后来,制备这些稳定体系取得了非常引人注目的成功: Breslow发现环丙烯正离子体系; Olah发现 $(\text{OH})_4^{2+}$ 、 $(\text{OH})_3^{2+}$ 和其它的二价正离子体系; Katz发现 $(\text{OH})_5^-$ 、 $(\text{OH})_6^-$ 负离子体系。并进一步导致对 $4n\pi$ 体系的积极研究。由于对新型芳香化合物发生兴趣而激起的发现有:

Vogel 的 10π 、 14π 和 18π 电子的桥式体系；Boekheide 的周边 14π 电子体系；Sondheimer 的大环轮烯和脱氢轮烯；Fischer 和 Wilkinson 的二茂夹金属化合物（他们是 Hückel 理论后研究芳香化合物的诺贝尔奖金获得者）。关于这些体系的发现时间、制备和性质，可参考第二部分。

实践证明，Hückel 规律不仅很好适用于平面单环体系，也适用于一个或多个 CH_2 跨在环外的同芳香体系，并可应用到周边共轭体系化合物（往往是交替烃）；现今根据图象理论已把 Hückel 规律扩展到多环非交替烃方面的应用（见以下关于 Hückel 规律的扩展）。总的说来，Hückel 的 $(4n+2)\pi$ 电子芳香性规律在预言和激励化学家们制备新的芳香化合物方面是相当成功的。它具有应用范围广泛、简单且实用的特点，所以为世界各国化学工作者所公认并获得广泛采用。

在理论上定量而言，简单的 HMO 法由于计算处理上的简化，使得它只有对苯系化合物才能给出与实验相符合的结果，但对于非苯系化合物其中包括多环体系和环状多烯体系（轮烯）就不能给出与实验相符合的结果，而往往是相矛盾的（见以下关于芳香性的定义）。

1965 年迎来了芳香性理论的新时代，Dewar 等发现，线型多烯键能具有加和性，他们改变了计算芳香稳定性有关的 Hückel 参考结构，利用精巧的 Pariser-Parr-Pople (PPP) 法导出了 Dewar 型共振能 (DRE)，以它作为芳香性的理论指标。它不但说明了简单的 Hückel 法关于芳香性问题的局限性，并且在广泛范围内与环状共轭分子的实验芳香性相符合，从而在芳香性理论计算中成功地取得了重大的突破。这样，在一段时期中使得 HMO 法在说明芳香性的行为上放缓了步子。1971 年，Hess 和 Schaad 以 Dewar 等发现的线型多烯键能具有加和性为基础，仍然采用 HMO 法，只

不过选用了适当的参考结构，他们很有成效地导出了一个 π 电子的共振能 REPE (resonance energy per π -electron) 来作为芳香性的理论指标。实践表明，REPE 的应用范围以及预言能力至少不比 DRE 差。所以 Hess 和 Schaad 认为，简单的 HMO 法最终仍然掌握了芳香性的锁钥。

(二) 实验判据

大家知道，分子的结构决定着分子的全部性质；反之，分子的全部性质有助于说明分子的结构。毫无疑问，对于说明芳香结构，某些性质要比其它性质敏感些和有效些。

在本节中，我们选择了一些有代表性的分子来考查它们的性质(这些判据的许多例子在以后各节中还要进一步讨论)，这些性质可以直接而清楚地说明分子是否具有芳香性。由于各种方法得出的数据在说明芳香性问题上的不协调，在讨论芳香性的实验判据时(以后将会看到对于芳香性的理论概念也是如此)，我们选用这样的定义为基础：“如果分子具有类似苯的性质，它就是芳香分子。”尽管这样的定义是不明确的，但它可以包括芳香分子的整个范围。

(1) 分子的几何学^[4, 5]

分子几何学的一个方面是键长。Albert 曾经提出，“在两个分子中，芳香性较大的分子将具有较长的双键，而碳-碳键长通过整个分子将有较大的平均化。”后来，根据这种概念提出了一些具体的改进方法。

一种改进方法是，如果分子的碳-碳键处于键长 1.36 \AA 和 1.43 \AA 之间，则它是芳香的；如果分子具有交替的键长 $1.34 \sim 1.356 \text{ \AA}$ (双键) 和 $1.44 \sim 1.475 \text{ \AA}$ (单键)，则它是多烯。为了说明芳香性的这种判据，在图 1-1 将二甲基富烯(2)的碳-碳键长与非

$$\bar{d} = n^{-1} \sum_{(\text{个别})} d_{(\text{个别})}$$

这里, $d_{(\text{个别})}$ 是各别键的长度。将平均平方偏差 δ 定义成无因次量:

$$\delta = n^{-1} \sum_{(\text{个别})} (d_{(\text{个别})} - \bar{d})^2 / \bar{d}^2$$

则芳香性常数 A 可以由下式定义出来:

$$A = 1 - 225\delta$$

在表 1-1 中列出某些典型的结果, 总的说来这些结果与芳香性的其它判据是相符合的。

表 1-1 以键长为基础的芳香性常数

分 子	芳香性常数 (A)	分 子	芳香性常数 (A)
苯	1.00	噻 吩	0.93
萘	0.90	吡 咯	0.91
菲	0.93	呋 喃	0.87
蒽	0.89	二甲基富烯	0.62
萹	1.00	丁 二 烯	0.62

与芳香性有关的分子的另一几何特征是环上原子的平面性或接近于平面性。对于这个问题作出定量的处理要比键长困难些, 而且在说明芳香性问题上也没有后者那样有效, 因为具有平面结构的化合物并不都是芳香性的, 但是芳香性伴随着平面性肯定有这样一种倾向。一个典型的例子是环庚三烯(8), 它的非平面性已经确定, 而且计算值与电子衍射实验值非常符合, 如图 1-4 所示。按照几何学判据来看, 它是一个非芳香性分子。

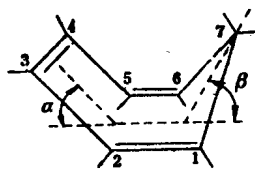
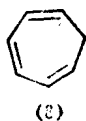


图 1-4