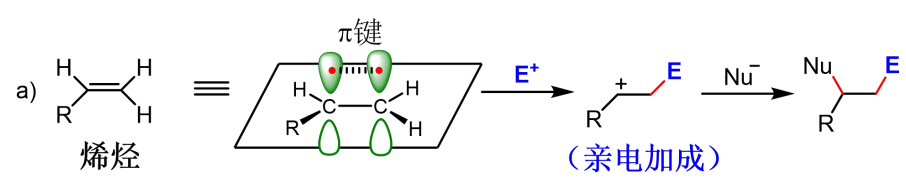
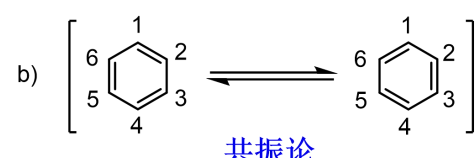
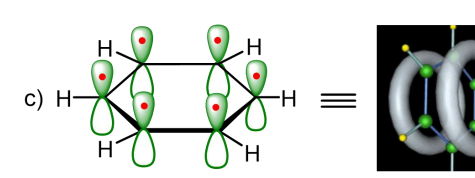
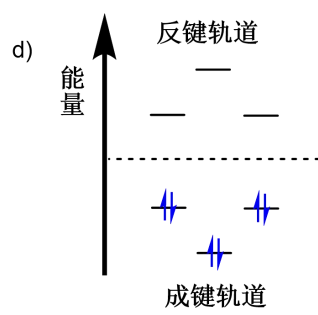


教学设计方案

课程题目	芳香性与休克尔规则	课程名称	《有机化学 B》
课程性质	必修课	课程编号	1271264
所属章节	芳香烃（苯的结构与芳香性）	授课时长	40 分钟
授课对象	食品、葡萄酒、林产化工等专业的本科生		
使用教材	《有机化学》，周乐，科学出版社，2009		
教学目标	❖ 认知目标：掌握芳香性的内涵及芳香化合物的基本性质； ❖ 能力目标：学会利用休克尔规则判断芳环、杂环的芳香性，比较有机化合物及中间体的稳定性； ❖ 应用目标：判断和解释环多烯的杂化类型，比较有机化合物的酸碱性等； ❖ 思政目标：将课程内容引申到构建“人类命运共同体”，帮助学生树立“集体主义”、“共同发展”，“合作共赢”的价值观。		
教学过程设计			
教学环节	教学内容		
知识回顾	结合 ppt 课件图示，回顾苯的结构特征及烯烃的亲电加成反应相关知识，自然过渡到苯的特殊性质。 a)  烯烃 (亲电加成) b)  共振论 c)  π_6（离域大π键） d)  苯的π电子分子轨道重叠情况		
课程导入	运用问题导入法引出主题：苯虽然具有很高的不饱和度，但它与亲电试剂却容易发生取代反应，而难以得到加成产物？		

课程导入	解释：苯的π_6^6大共轭体系，π电子高度离域，能量低，因此结构较为稳定，整体性不易被打破（即使被打破，也容易复原），表现出“芳香性”。
课程展开	1. 芳香性： 1.1 芳香性涵义：“芳香”一词最早用于形容一些化合物所特有的气味，后来随着对这些化合物的化学反应性质的深入研究，发现这些<u>具有高度不饱和度的环系化合物难以进行通常不饱和化合物特有的加成反应，也难以被氧化的特殊性质</u>，称为芳香性。 1.2 结构要求： ❖ 含有共轭双键的环系结构； ❖ 环上每一个原子都具有未杂化的 p 轨道； ❖ p 轨道应为连续、重叠且平行的，即成环的原子共平面。 ❖ <u>芳香性化合物由于π电子离域，体系能量降低而稳定，形成的结构比开链共轭烯烃更加稳定，表现出“整体性”的特征。</u> 思考：同样作为环状共轭多烯，环丁二烯、环辛四烯为什么不表现出芳香性？ 分析：是否具有环张力？是否满足体系共平面的要求？ 解释：（1）环丁二烯张力大，π电子虽然可以离域，但体系能量高，比开链共轭烯烃稳定性差，表现出反芳香性*； （2）环辛四烯（澡盆型）环上碳原子不能共平面，与开链共轭烯烃稳定性类似，无芳香性。 环丁二烯 (反芳香性) 环辛四烯 (无芳香性)

2 芳香性的判断依据:

2.1 休克尔规则:

- ❖ 环状闭合的平面体系 (**共平面**) ;
- ❖ 环上每一个原子都具有未杂化的 p 轨道 (**sp^2 或 sp 杂化**) ;
- ❖ **$4n+2$ 个 π 电子**。

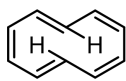
注: 休克尔规则可用于判断单环系的芳香性, 多环结构可以拆分成若干单环结构后再判断, 也可通过实验测定芳香性。

2.2 实验验证:

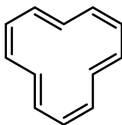
- ❖ 氢化热或燃烧热等热力学参数明显低于开链多烯;
- ❖ *X-射线单晶衍射显示键长平均化 (如苯的碳碳键键长完全相等);
- ❖ *具有环电流, 大环轮烯环内、外质子的核磁共振信号有明显区别, 分别出现在高场区和低场区。

3 芳香化合物分类:

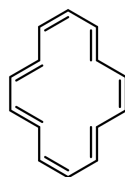
3.1 轮烯: [4]-轮烯即环丁二烯, 具有反芳香性; [8]-轮烯即环辛四烯, 体系不共平面, 无芳香性; [10]-轮烯体系也无法共平面, 不符合休克尔规则, 也无芳香性; [12]-轮烯及更大环的[4n]-轮烯, 刚性降低, 易形成非平面体系, 也无芳香性; 综上, [14]-轮烯及更大环的[4n+2]-轮烯环内氢原子空间排斥作用降低, 可以形成共平面共轭体系, 符合休克尔规则, 具有芳香性。



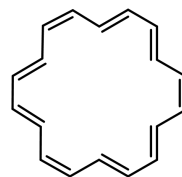
[10]-轮烯
(无芳香性)



[12]-轮烯
(无芳香性)

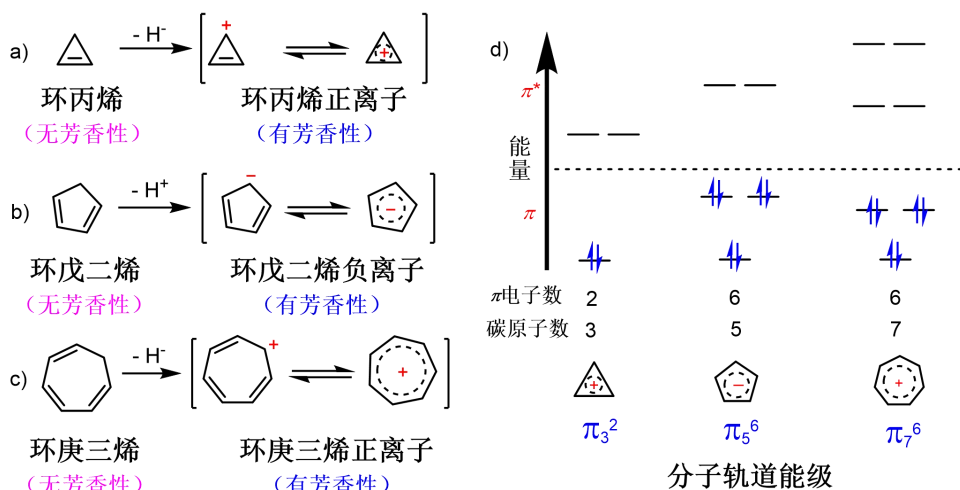


[14]-轮烯
(有芳香性)



[18]-轮烯
(有芳香性)

3.2 离子化合物: 环丙烯、环戊二烯及环庚三烯等本身不具有芳香性, 但形成相应的离子后, 可以满足休克尔规则, 而表现出芳香性, 如环丙烯正离子、环戊二烯负离子、环庚三烯正离子等。

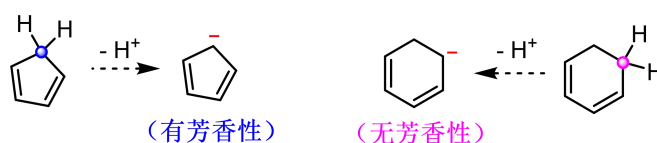


思考：比较环戊二烯与 1,3-环己二烯 CH_2 上 H 的酸性？

分析：比较酸性，可以考虑氢质子的解离难易程度或去质子后结构的稳定性；

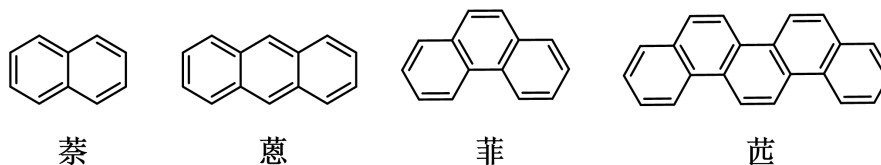
解释：失去质子后，前者可形成更加稳定的芳香体系，故环戊二烯的质子更容易解离，其酸性更强；

课程展开

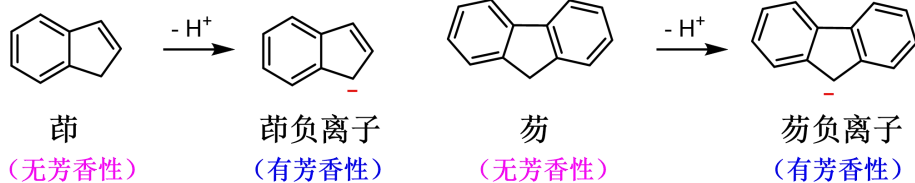


3.3 多环（稠环）分子：休克尔规则虽不能直接适用，但仍具有重要参考意义。

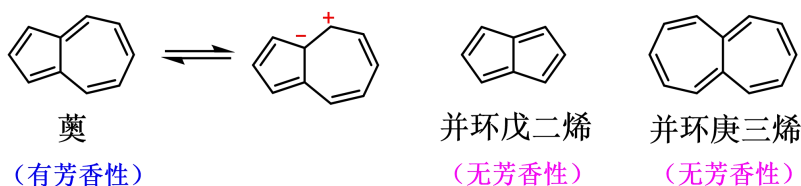
➤ **六元环稠合芳烃：**由苯环彼此稠合形成的结构一般也具有芳香性，如萘、蒽、菲、蒎、苝等；



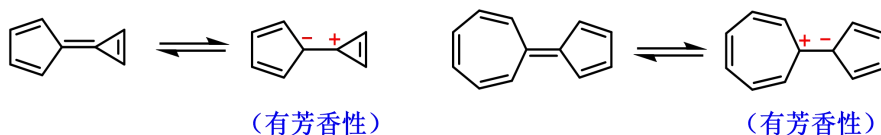
➤ **六元环并其它环系：**苯与无芳香性的环系稠合的结构不具有芳香性，如苯并环戊二烯（茛），但环戊二烯负离子具有芳香性，所以茛负离子也具有芳香性；同理，二苯并环戊二烯（茛）负离子也具有芳香性。



➤ **无六元环的稠合芳烃：**具有代表性的萹，可以看作环戊二烯负离子和环庚三烯正离子稠合，因此也具有芳香性，其稳定性明显高于并环戊二烯和并环庚三烯。



3.4 富瓦烯类化合物：杯烯等具有较大的偶极矩的分子，可以发生 C=C 键的极化，产生芳香性离子，因此也可具有芳香性。

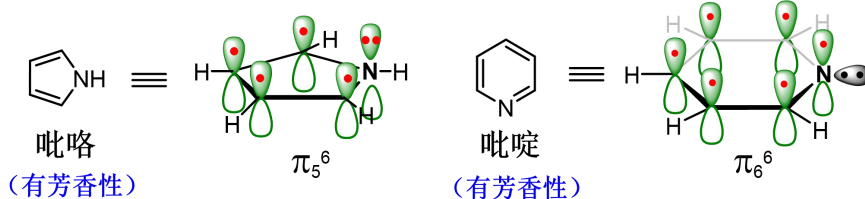


思考：联苯是否具有芳香性？

分析：是否满足休克尔规则？是否可以拆分为芳香结构？

解释：联苯非单环体系，故不满足休克尔规则；但可以拆分为两个苯环，二者虽不共平面，但都具备芳香性，因此联苯属于芳香分子，具有芳香性。

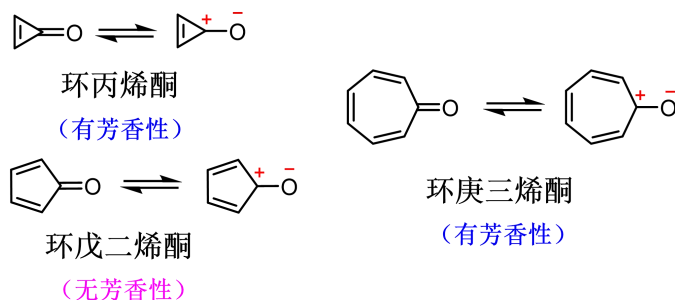
3.5 杂环：呋喃、噻吩、吡咯等五元杂环具有强 p - π 共轭效应，使成环原子共平面，表现出 sp^2 杂化特征，进而形成 6 个电子的稳定体系，所以具有芳香性。六元杂环吡啶则与苯类似，也可以形成 6 个电子的环状大共轭体系，因此也具有芳香性。



4. 芳香性的应用举例

4.1 判断物质的稳定性：

环丙烯酮和环庚三烯酮由于 C=O 的极化，等价于环丙烯和环庚三烯的正离子，表现出芳香性，因此非常稳定；但环戊二烯酮难以形成芳香性结构，因此不太稳定，而表现出共轭二烯烃的性质，容易发生 Diels-Alder 反应。



4.2 比较有机化合物的酸碱性：

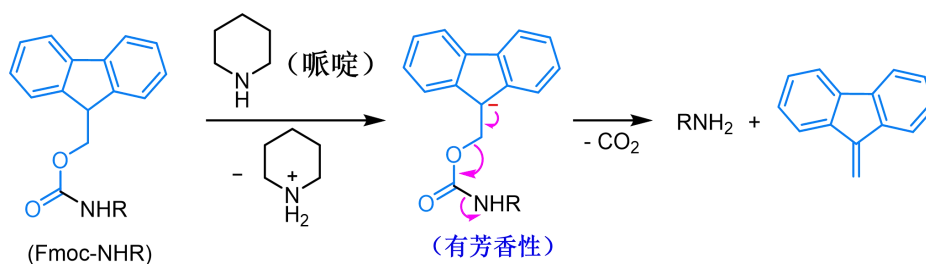
思考：试比较吡咯与吡啶的碱性？

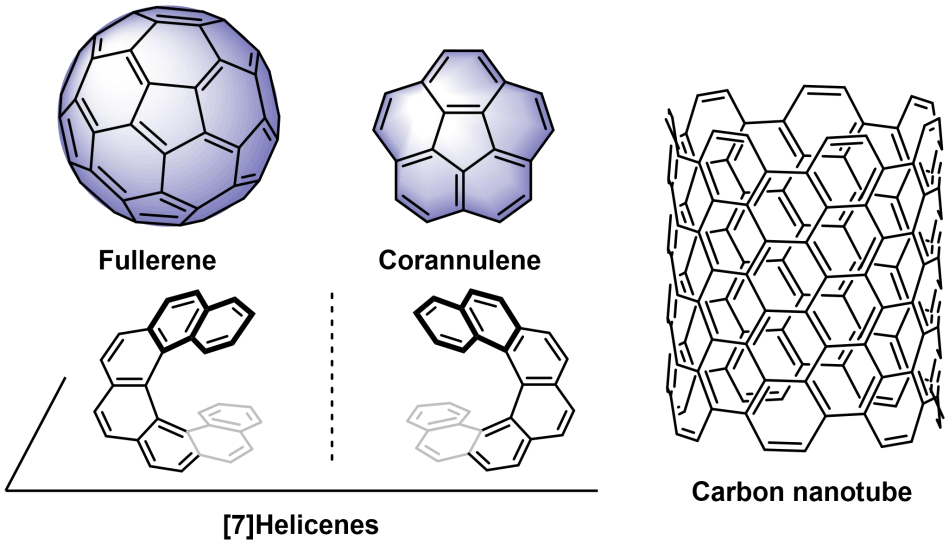
分析：二者形成芳香体系过程中，孤对电子是否参与杂化和共轭？

解释：吡咯中氮原子上的孤对电子参与 $p-\pi$ 共轭，无法再给出这对电子，因此不表现出碱性；吡啶氮原子参与共轭的 p 轨道上只有一个电子，孤对电子位于 sp^2 杂化轨道，没有参与共轭，故显碱性。

4.3 基团脱保护：

9-芴甲氧羰基 (Fmoc) 是有机合成中的重要保护基之一，常用于胺的保护，形成的氨基甲酸酯在酸性、氧化等条件下均较为稳定，因此，广泛应用于多肽合成等领域。根据前面讨论，芴形成的负离子具有芳香性，因此双苄位的氢具有一定的酸性，在有机弱碱哌啶的作用下，可形成稳定的芴基负离子，进而发生消除，并释放出一分子二氧化碳，实现 Fmoc 的脱保护。



延伸阅读	现代芳香性理论发展 (1) 1996 年的 Nobel 化学奖授予了美国的罗伯特·柯尔 (R. F. Curl) 和理查德·斯莫利 (R. E. Smalley) 及英国的哈罗德·克罗托 (H. W. Kroto) 三位化学家，以表彰他们对富勒烯 (Fullerene, C₆₀) 的发现，开辟了化学研究的新领域。富勒烯由于具有空心的类似足球形状的结构，也被称为足球烯。富勒烯分子中，所有碳原子均为 sp² 杂化，虽然不满足休克尔规则，但它们曲面的上下形成了两个大的离域电子云，所以具有很高的芳香性 (亦称为球面芳香性)。同理，碗烯 (Corannulene)、碳纳米管 (Carbon nanotubes) 也属于芳香分子。  The diagram illustrates four carbon-based structures: Fullerene (a spherical C₆₀ molecule), Corannulene (a bowl-shaped molecule), [7]Helicenes (a helical chain of seven benzene rings), and Carbon nanotube (a cylindrical tube of hexagonal rings). (2) 螺烯 ([n]Helicenes) 是一类特殊的分子，由多个苯环以菲的形式稠合在一起，由于苯环间原子的相互排斥作用，导致其不能在同一平面，呈现螺旋状；取代的螺烯还表现出手性的特征，可用于不对称催化等领域。螺烯的结构虽不符合休克尔规则，但实验研究表明，螺烯也具有芳香性，属于芳香化合物。 (3) 同芳香性是指共平面，π电子数为 $4n+2$，共面的原子均为 sp² 或 sp 杂化的轮烯上，带有不与轮烯共平面的取代基或桥。
	小结 休克尔规则在很大程度上推动了有机化学的发展，但任何理论都有一定的局限性，我们需要在继承的基础上，不断进行完善，发展现代芳香性理论，以满足当今科学研究需求。

参考资料

[14]- 轮烯：Jug, K.; Fasold, E. Structure and Aromaticity of 14-Annulene and 18-Annulene. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2263–2265 (DOI: 10.1021/ja00242a004).

Fmoc 脱保护：Isidro-Llobet, A.; Álvarez, M.; Albericio, F. Amino Acid-Protecting Groups. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2455 (DOI: 10.1021/cr800323s)

富勒烯：Baum, R. He NMR Study Looks at Fullerene Aromaticity. *Chem. Eng. News* **1994**, *72*, 40–42 (<https://doi.org/10.1021/cen-v072n009.p040>).

碗烯：Yamada, M.; Goto, C.; Aoki, H.; Nonoguchi, Y.; Kawai, T. Curved Aromatic Corannulene as An Efficient Enhancer for N-type Thermoelectric Single-Walled Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 366 (DOI: 10.1039/d0ta09140e).

碳纳米管：Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105-1136 (DOI: 10.1021/cr050569o).

螺烯：Nicholls, L. D. M.; Marx, M.; Hartung, T.; González-Fernández, E.; Golz, C.; Alcarazo, M. TADDOL-Derived Cationic Phosphonites: Toward an Effective Enantioselective Synthesis of [6]Helicenes via Au-Catalyzed Alkyne Hydroarylation. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6079-6085 (DOI: 10.1021/acscatal.8b01374)

教学反思

1. 本次课程主要是基于问题导入法和互动式教学，逐步引导学生理解“结构”与“性质”的内在联系，提升学生的参与感和积极性，取得了良好的教学效果。
2. 课程中多次采用例证法讲授，将抽象的理论与实例相统一，加深学生对知识点的理解。
3. 聚焦学术前沿，帮助学生深入了解专业知识和研究现状，激发学生专业学习兴趣与动力，拓宽学生学术眼界，引导其走向学术前沿，为今后的学术及专业发展奠定坚实基础。
4. 教学中将思政元素无缝融入课堂，让学生了解构建“人类命运共同体”的战略意义，体会“集体主义”的重要性。党的十九大报告把坚持推动构建人类命运共同体作为新时代坚持和发展中国特色社会主义的基本方略之一，人类应该携手并进，团结合作，共同发展，合作共赢，共筑地球村。