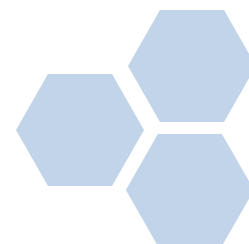




有机化学

健康管理学院 邓华明





第六章 芳香

学习目标

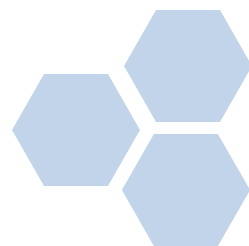
- 知识目标：**掌握芳香烃的化学性质（加成反应、氧化反应），了解苯环的亲电取代定位效应。
- 技能目标：**能由给定芳香烃的结构推测其在给定反应条件下发生的化学变化；能给出制备苯丙酮的若干合成路线。
- 素质目标：**具有举一反三的学习能力；具有分析问题能力；具有严肃认真的学习态度。





芳香烃与人们的生活关系密切，如油漆、胶以及各种内墙涂料中的苯、甲苯和二甲苯；焦化、烟熏食品中的多环芳烃；蚊香闷烧燃烧的烟里含有多苯和二甲苯、苯等。

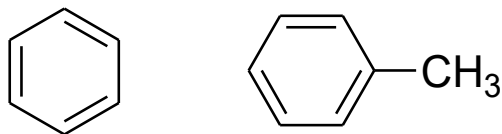
芳香烃是芳香族碳氢化合物的简称，也称为芳烃。最早是指那些从天然的香树脂、香精油提取出来并有香味的物质。一般是指分子中含有苯环结构的烃，苯可以看作是芳香烃族化合物的母体。



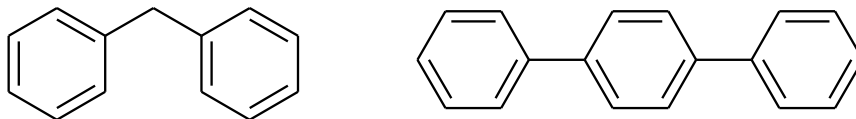


❖ 芳烃按分子中所含苯的树木和结构可分为三大类：

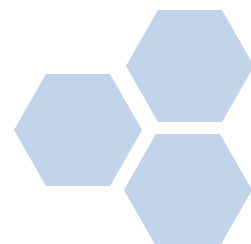
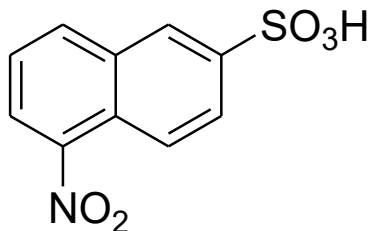
❖ 单环芳烃：分子中只含一个苯环结构的芳烃。例如：



❖ 多环芳烃：分子中含有两个或两个以上独立的苯环结构的芳烃。例如：



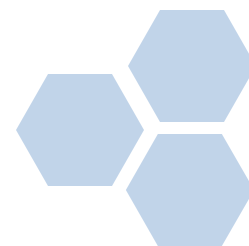
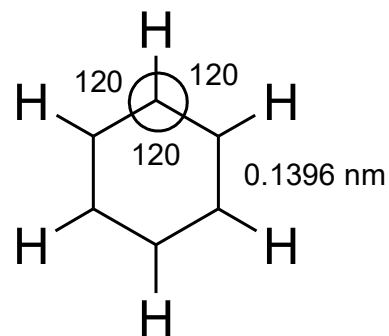
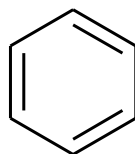
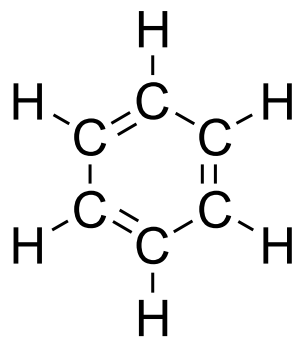
❖ 稠环芳烃：分子中含有两个或两个以上苯环彼此通过共用相邻的两个碳原子稠合而成的芳烃。例如：

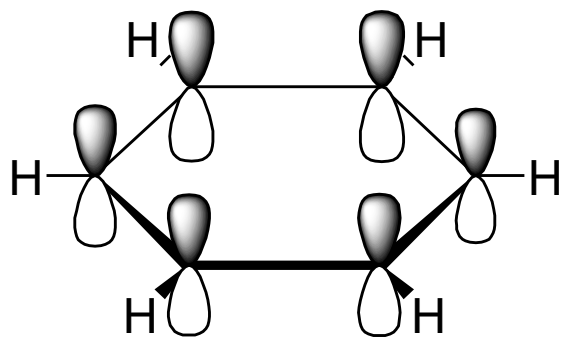




第一节 单环芳烃

一、苯的分子结构



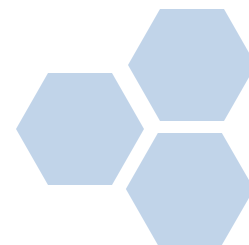


(a)



(b)

苯分子中的 p 轨道及 p 轨道重叠形成的闭合共轭大 π 键示意图

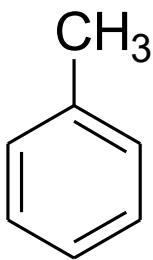




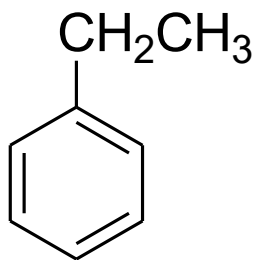
二、单环芳烃的同分异构与命名

(一) 一元烷基苯

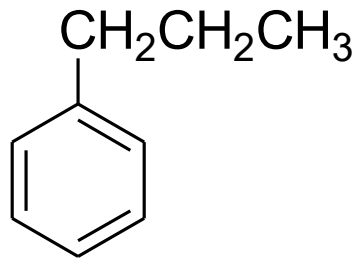
一元烷基苯中，当烷基碳链含有三个或三个以上碳原子时，由于碳链的不同会产生同分异构体。烷基苯的命名，一般是以苯作母体，烷基作取代基，称为“某基苯”，基字可省略。



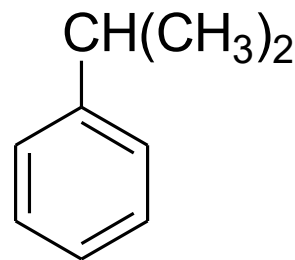
甲（基）苯



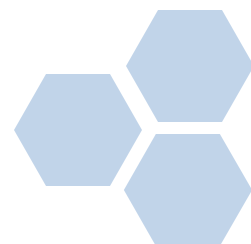
乙（基）苯



正丙（基）苯



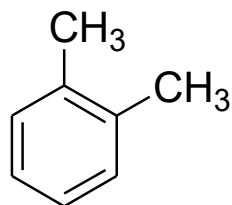
异丙（基）苯





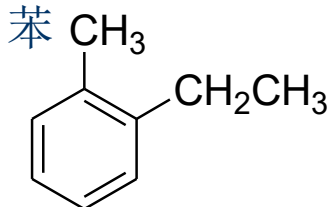
(二) 二元烷基苯

二元烷基苯中，由于两个烷基在苯环上的位置不同，产生三种同分异构体。命名时，两个烷基的相对位置既可用“邻”、“间”、“对”表示，或“*o*”、“*m*”、“*p*”表示，也可用数字表示。用数字表示时，若烷基不同，一般较简单的烷基所在位置编号为1。



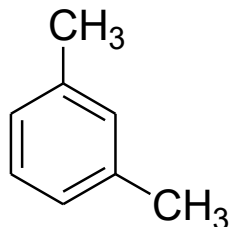
1,2-二甲苯

邻二甲苯 或 *o*-二甲苯



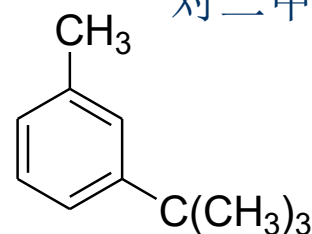
2-乙基甲苯

邻乙基甲苯



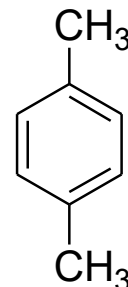
1,3-二甲苯

间二甲苯 或 *m*-二甲苯



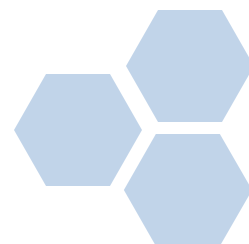
3-叔丁基甲苯

间叔丁基甲苯



1,4-二甲苯

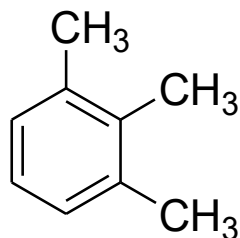
对二甲苯 或 *p*-二甲苯





(三) 多元烷基苯

多元烷基苯中，由于烷基的位置不同也产生多种同分异构体。如三个烷基相同的三元烷基苯有三种同分异构体，命名时，三个烷基的相对位置除可用数字表示外，还可用“连、均、偏”来表示

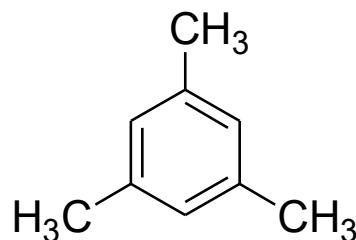


1, 2, 3- 三甲苯

连三甲苯

vic-

trimethylbenzene

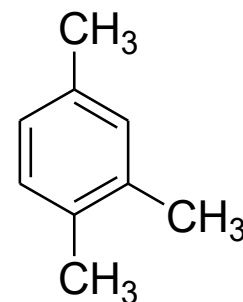


1, 3, 5- 三甲苯

均三甲苯

sym-

trimethylbenzene



1, 2, 4- 三甲苯

偏三甲苯

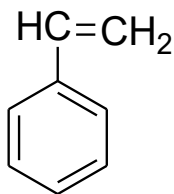
unsym-

trimethylbenzene

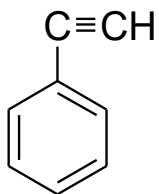




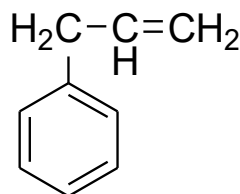
❖ 苯环上连有不饱和烃基或复杂烃基时，一般把苯作取代基来命名。例如：



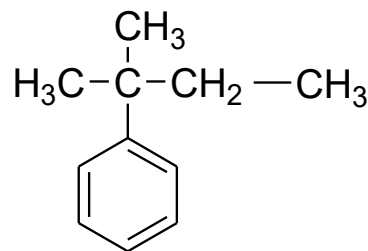
苯乙烯



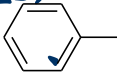
苯乙炔

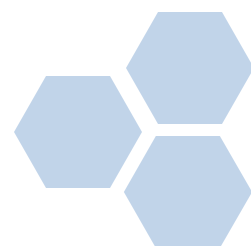


3- 苯基乙烯



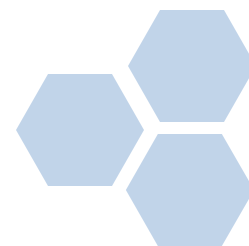
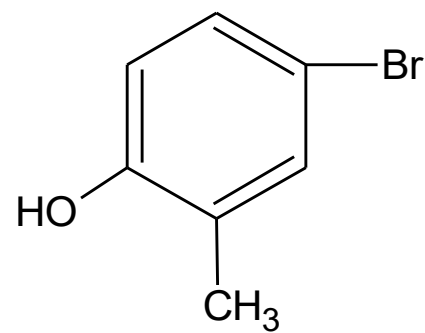
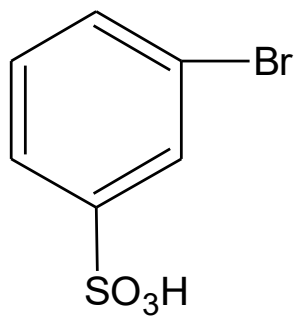
2- 甲基 -2- 苯基丁
烷

❖ 芳烃分子中去掉一个氢原子后剩余的基团叫做芳基，以 Ar- 表示。苯分子失去一个氢原子后剩余的基团叫做苯基，以  或 C_6H_5 表示。Ph 甲苯分子中的甲基去掉一个氢原子后剩余的基团叫苄基或苯甲基，以  或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 表示。





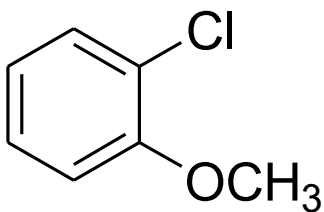
命名



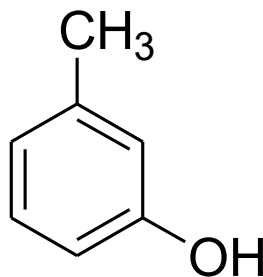


苯环上有两个或多个取代基命名时

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

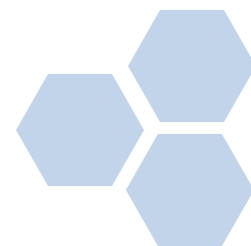
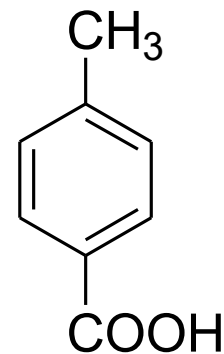


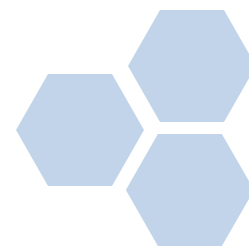
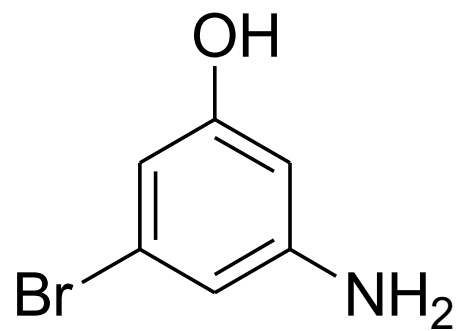
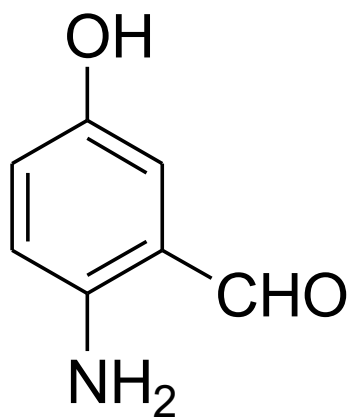
邻氯苯甲醚

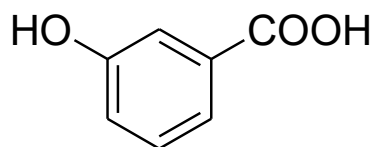


间甲苯酚

对甲苯甲酸



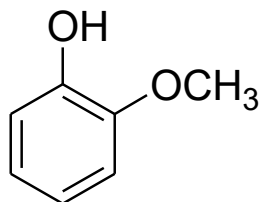




间羟基苯甲酸

m- (**meta-**)

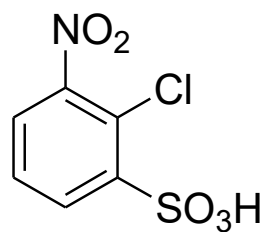
3-



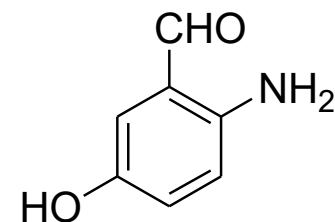
邻甲氧基苯酚

o- (**ortho-**)

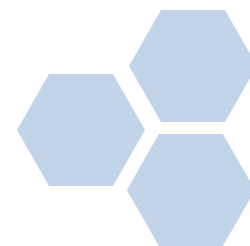
2-



3-硝基-2-氯苯甲酸



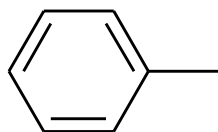
2-氨基-5-羟基-苯甲醛



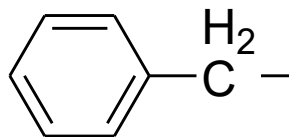


芳基

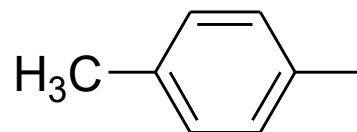
芳烃分子去掉一个或几个H 原子后
剩余的基团，Ar—。



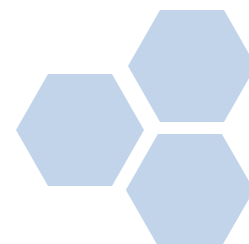
苯基 (Ph)



苯甲基 (苄基)



4- 甲基苯基

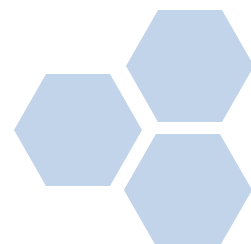




第二节 单环芳烃的性质

(一) 物理性质

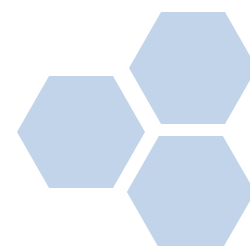
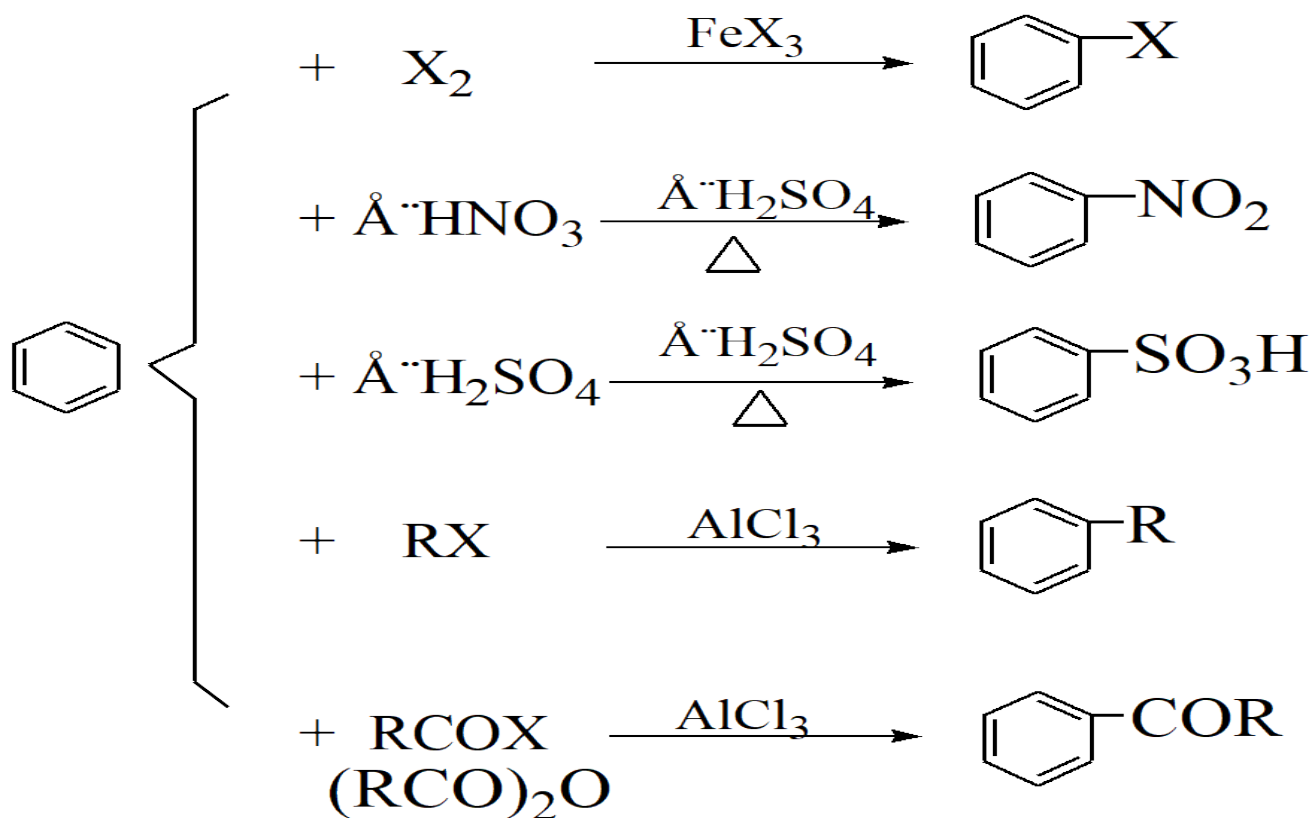
- ❖ 单环芳烃大多为无色液体，具有特殊气味，相对密度在0.86~0.93之间，不溶于水，易溶于乙醚、石油醚、乙醇等多种有机溶剂。同时它们本身也是良好的有机溶剂。液体单环芳烃与皮肤长期接触，会因脱水或脱脂而引起皮炎，使用时要避免与皮肤接触。单环芳烃具有一定的毒性，长期吸入其蒸气，能损坏造血器官及神经系统，大量使用时应注意防毒。



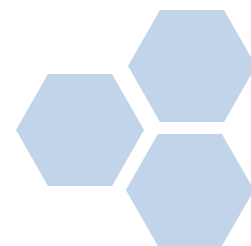
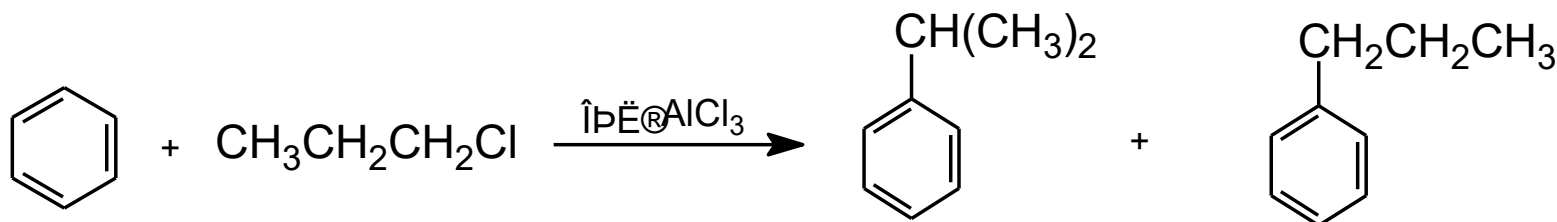
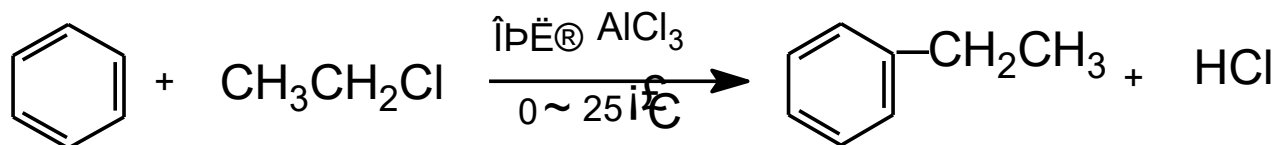


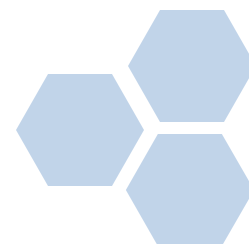
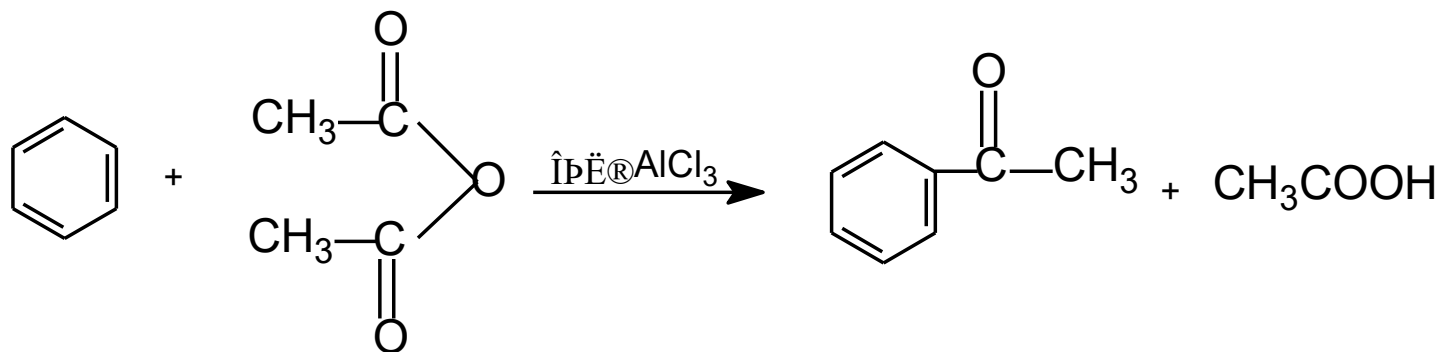
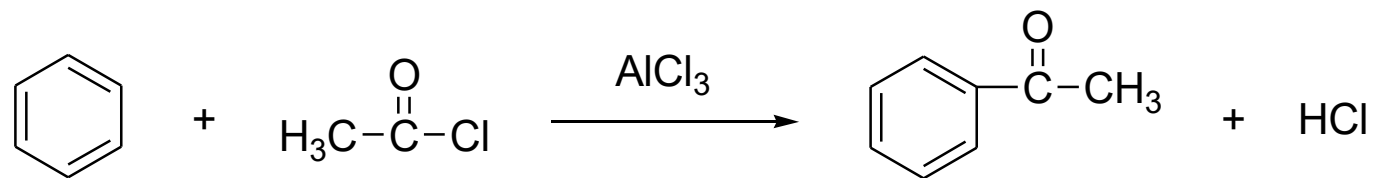
(二) 化学性质

(1) 取代反应



❖ 傅瑞德尔-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 反应 (简称傅氏反应) 在无水三氯化铝催化下, 苯环上的氢原子被烷基或酰基取代的反应, 叫做傅氏反应。傅氏反应包括烷基化和酰基化反应。



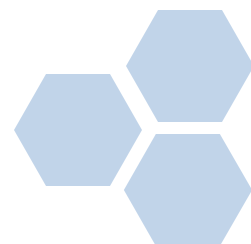
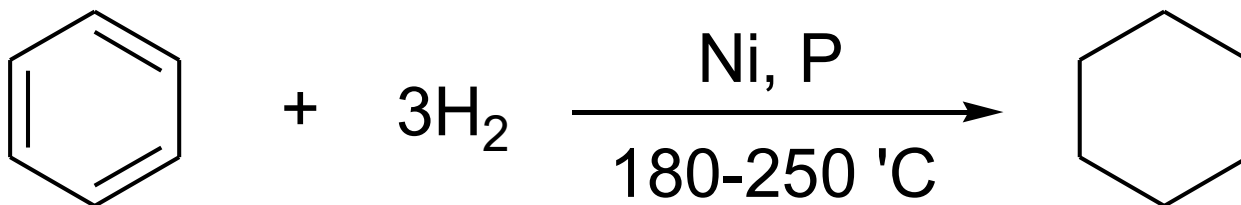




(2) 加成反应

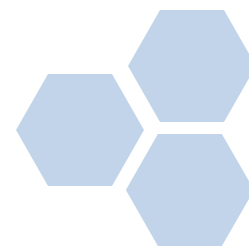
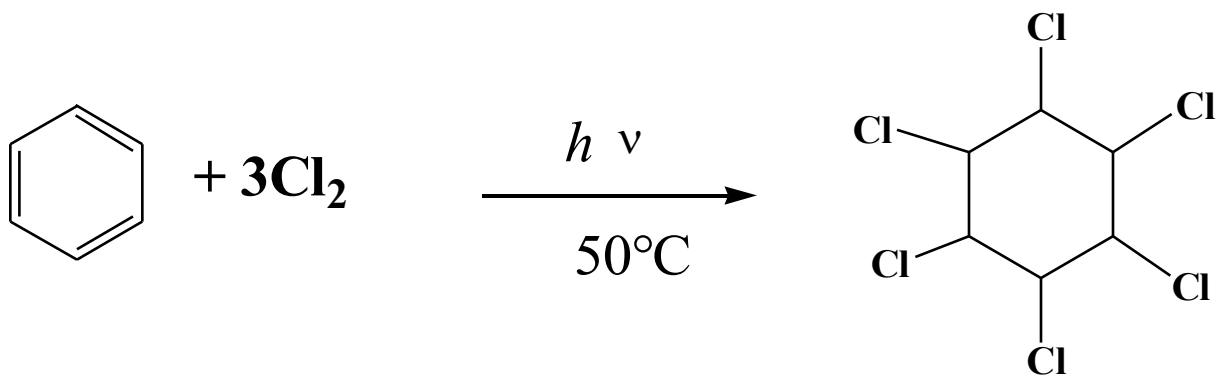
❖ 苯环易起取代反应而难起加成反应，但并不是绝对的，在特定条件下，也能发生某些加成反应。

❖ 1、加氢



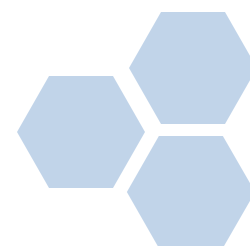
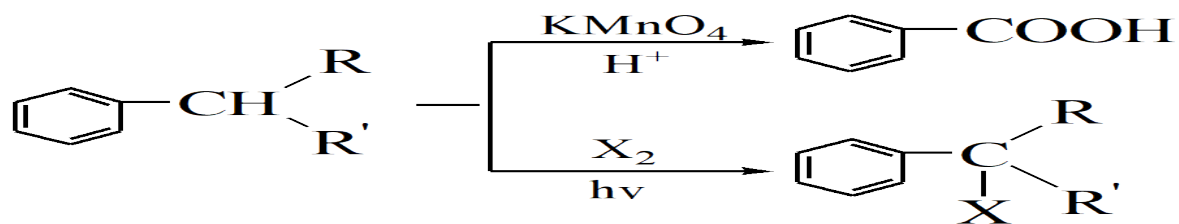


❖ 2. 加氯



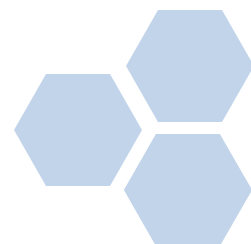
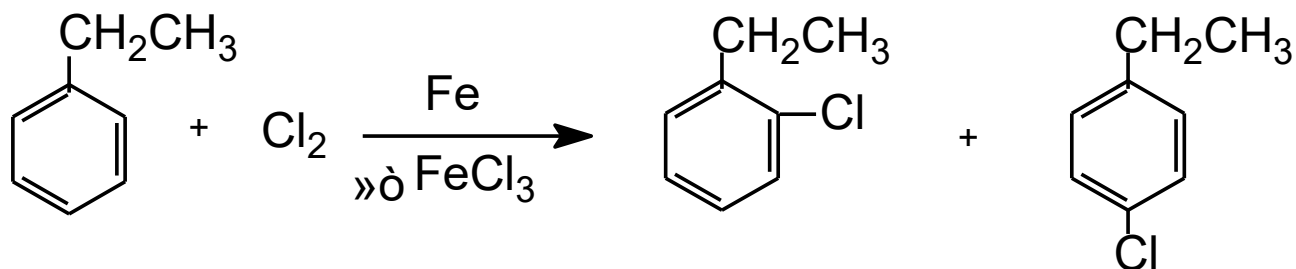


(3) 苯环侧链上的反应





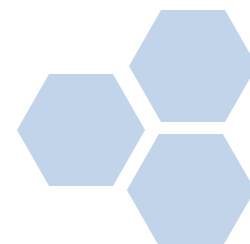
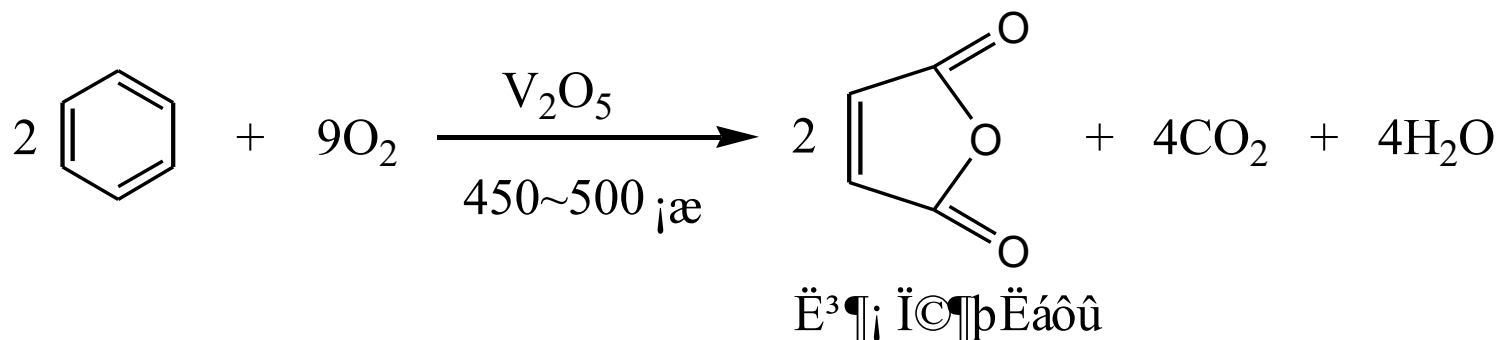
❖ 若苯的同系物与卤素在铁或三卤化铁存在下作用，则卤代反应发生在苯环上（属于亲电取代反应），且主要取代侧链邻位和对位上的氢。

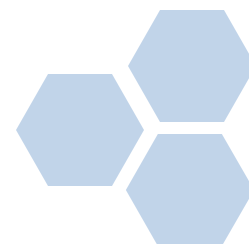
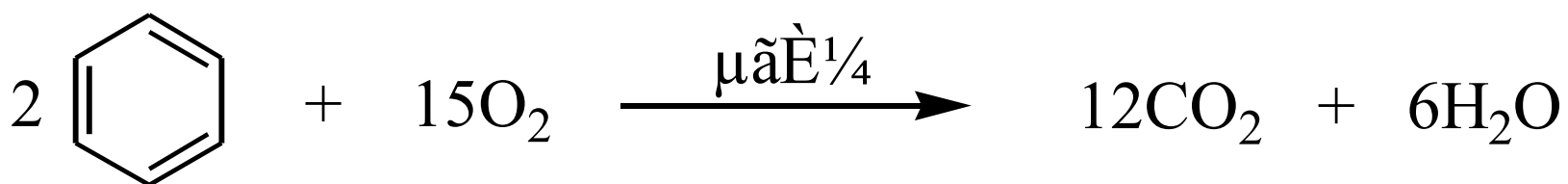




(4) 氧化反应

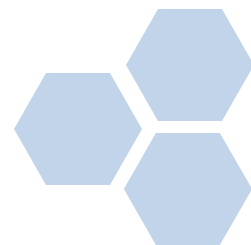
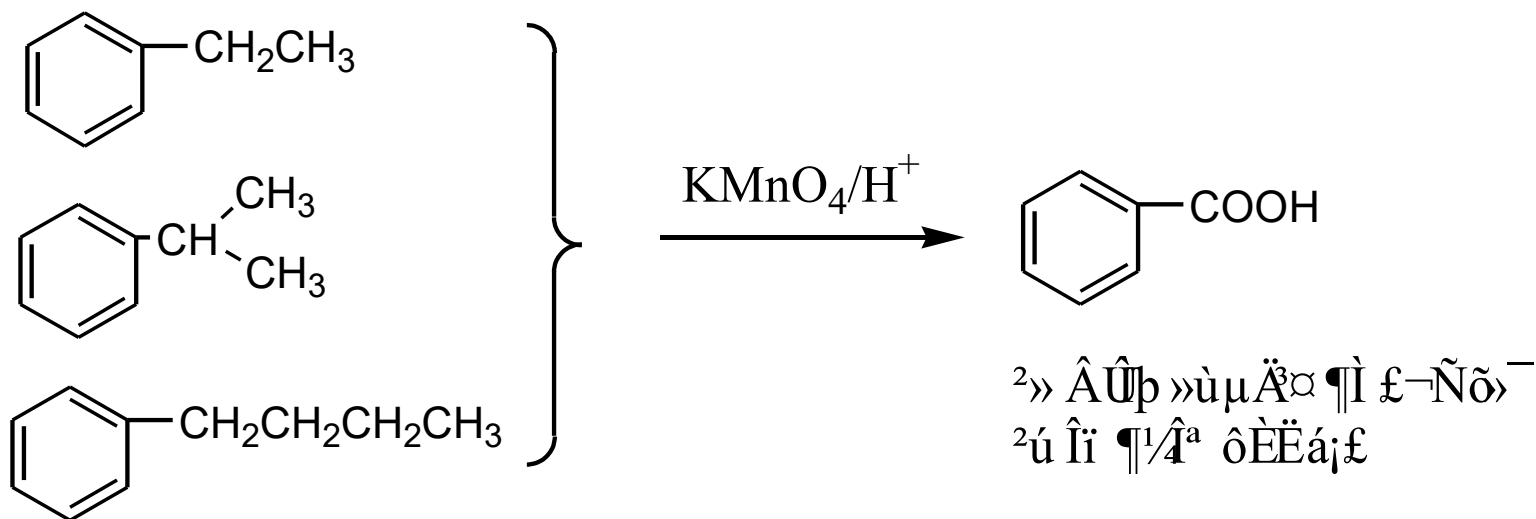
❖ 苯环一般不易氧化，在特定激烈的条件下，苯环可被氧化破坏。例如：

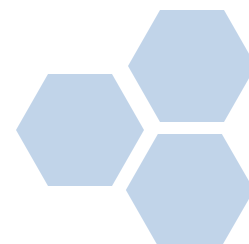
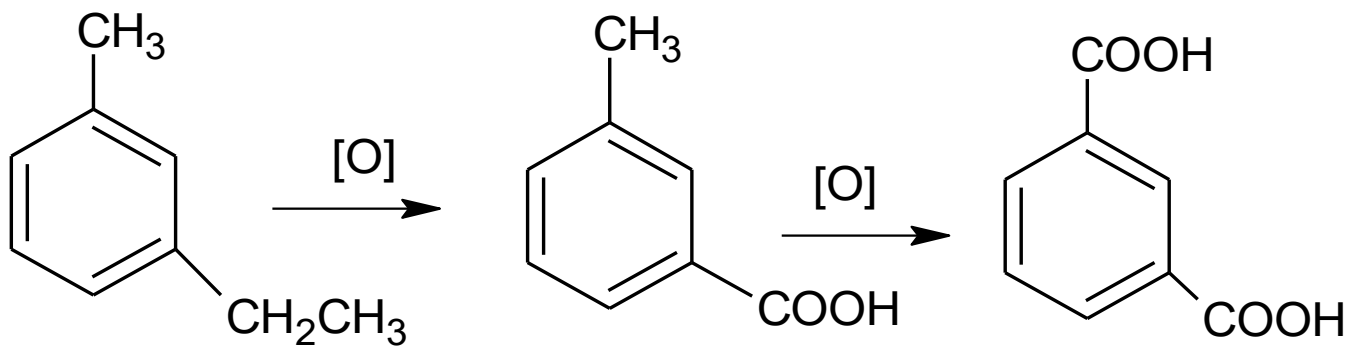






❖ 烷基苯（有 α -H 时）侧链易被氧化成羧酸。而且，不管侧链多长，只要和苯环相连的碳上有氢，氧化的最终结果都是侧链变成只有一个碳的羧基，







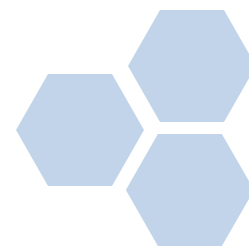
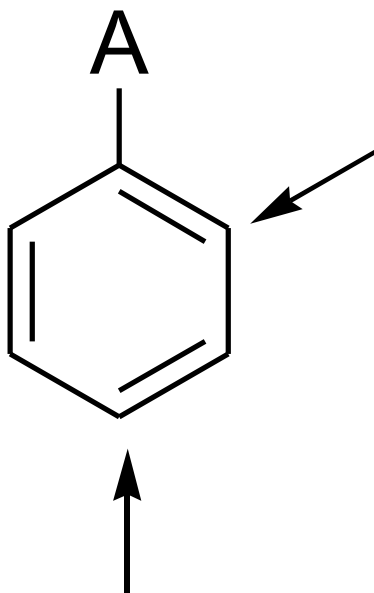
(5) 苯环的亲电取代定位效应

- ❖ 一取代苯有两个邻位，两个间位和一个对位，在发生一元亲电取代反应时，都可接受亲电试剂进攻，苯环上原有取代基决定了第二个取代基进入苯环位置的作用，也影响着亲电取代反应的难易程度。我们把原有取代基决定新引入取代基进入苯环位置的作用称为取代基的定位效应。
- ❖ 根据原有取代基对苯环亲电取代反应的影响（即新引入取代基导入的位置和反应的难易）分为二类。



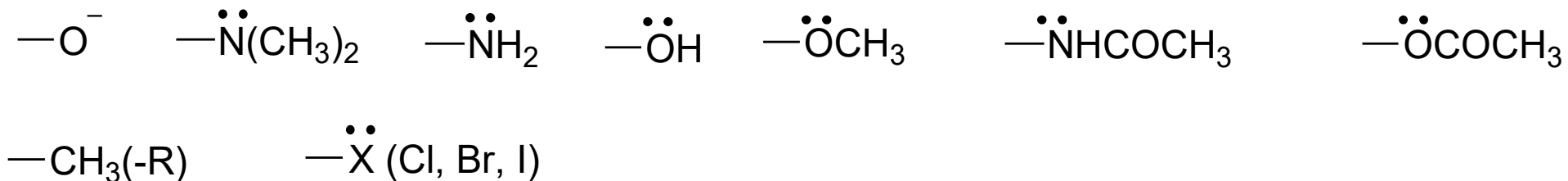


❖ 1. 第一类：邻、对位定位基

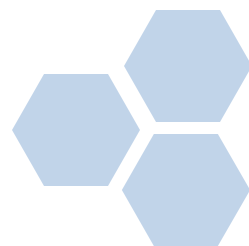




❖ 这类取代基使新引入的取代基主要进入原基团邻位和对位（邻对位产物之和大于 60%），且活化苯环，使取代反应比苯易进行。属于这一类的取代基有：



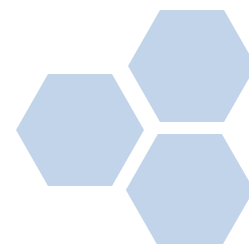
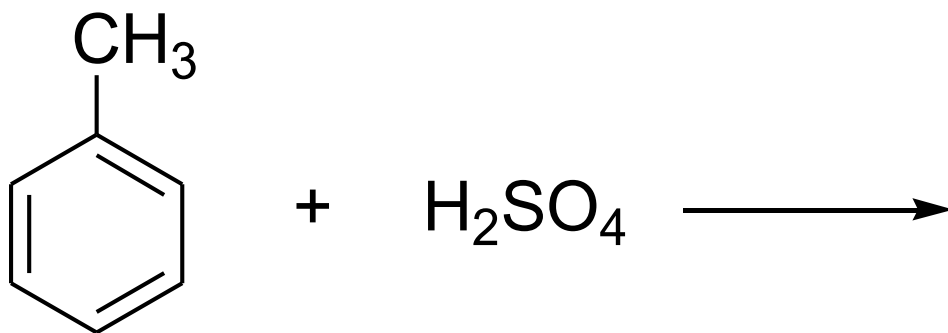
❖ 其定位效应自左往右依次从强到弱。

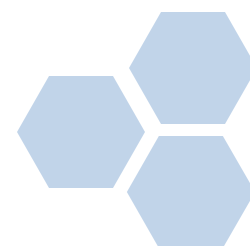
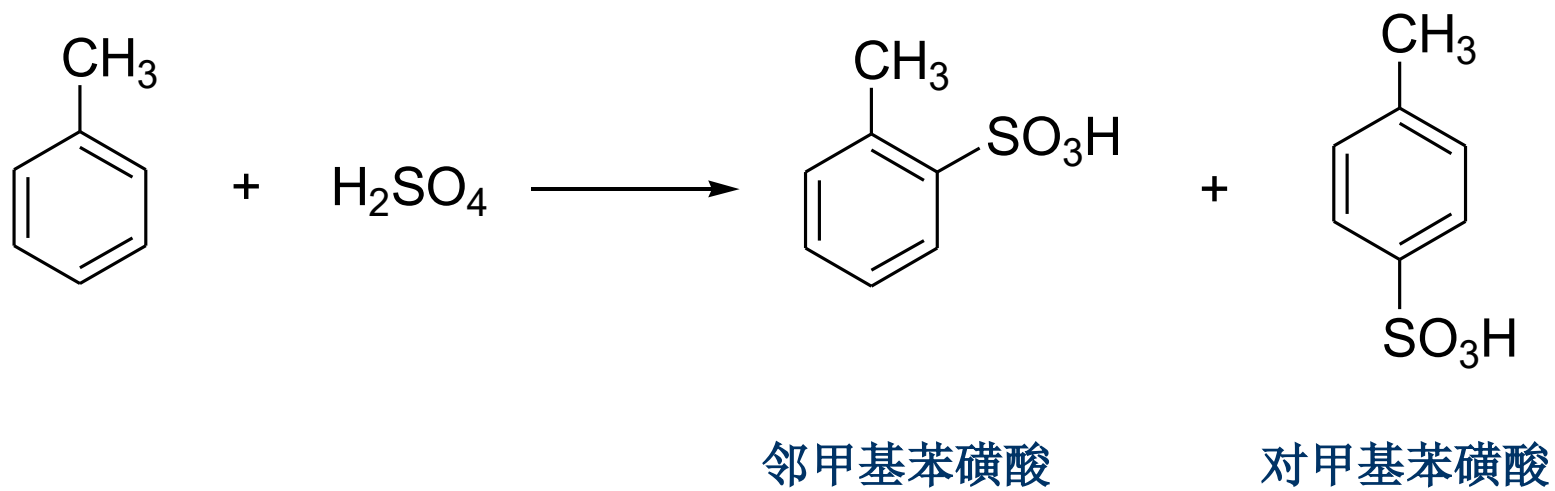




思考

甲苯的磺化





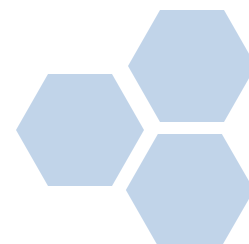
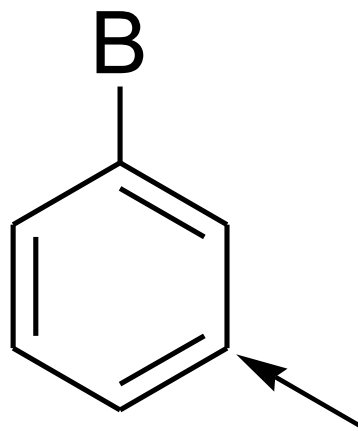


❖ 注意：当取代基为卤素或卤化物如 $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CH_2Cl$ 等时，这类取代基使新引入的取代基主要进入原基团邻位和对位，但使苯环略微钝化，取代反应比苯难进行。其定位效应 $-Cl > -Br > -I$ 。



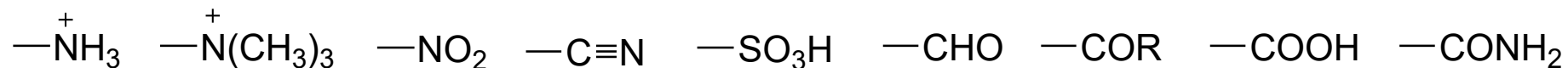


2. 第二类：间位定位基

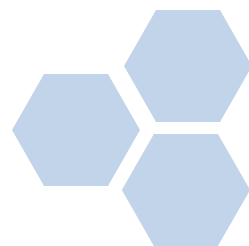




❖ 这类取代基使新引入的取代基主要进入原基团间位（间位产物大于 50%），同时它们都会使苯环活性降低，亲电取代反应比苯难进行。属这类取代基的有：



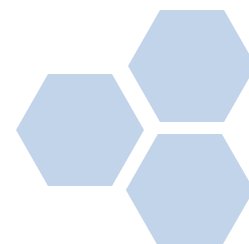
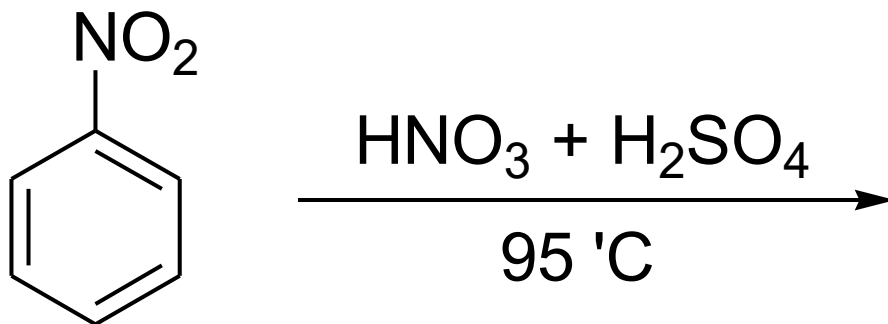
❖ 定位效应自左往右依次从强到弱。

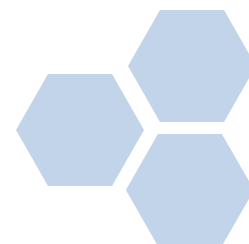
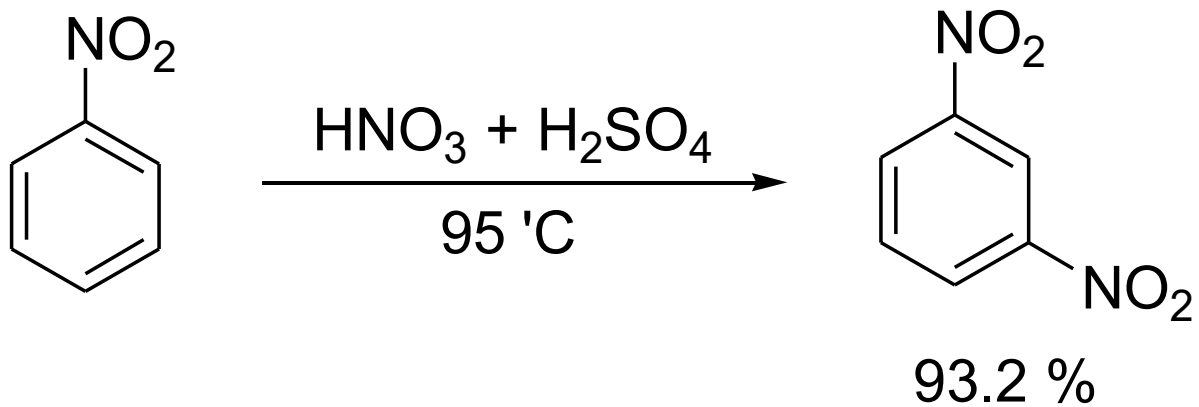




练习

硝基苯的硝化





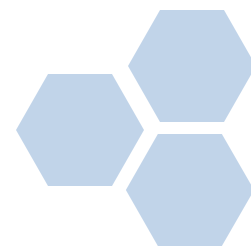
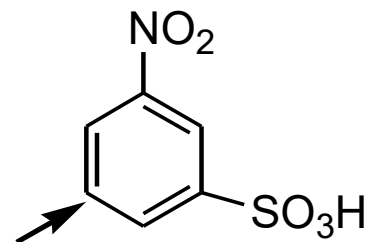
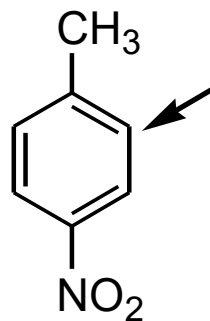
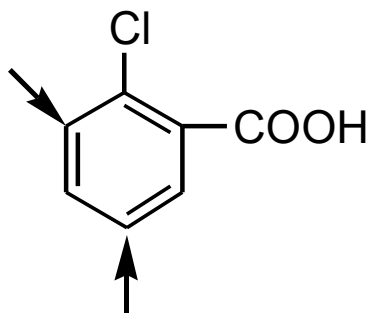


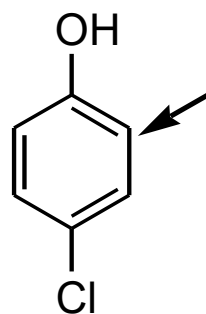
(6) 取代定位效应的应用

1、预测反应的主要产物

❖ 苯环上以有两个取代基时，引入第三个取代基时，有以下几种情况：

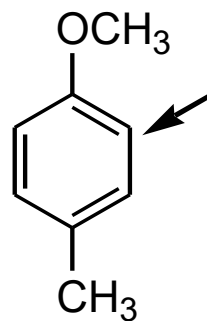
❖ (1) 原有两个基团的定位效应一致，例如：



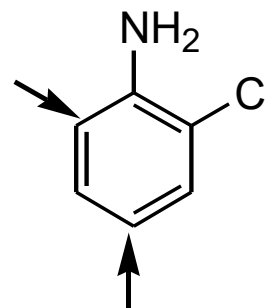


¶ Î» »ù
ÇÈõ

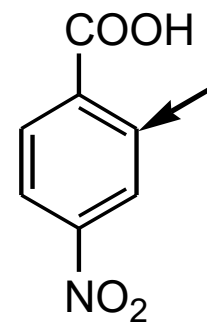
$-\text{OH} > -\text{Cl}$



$\text{CH}_3\text{O}- > -\text{CH}_3$

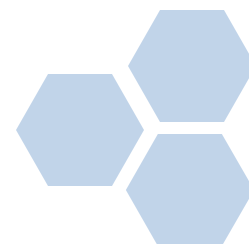
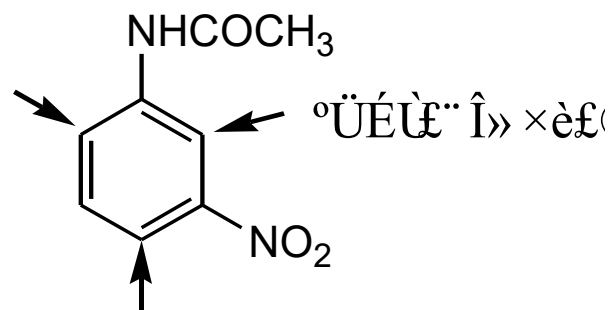
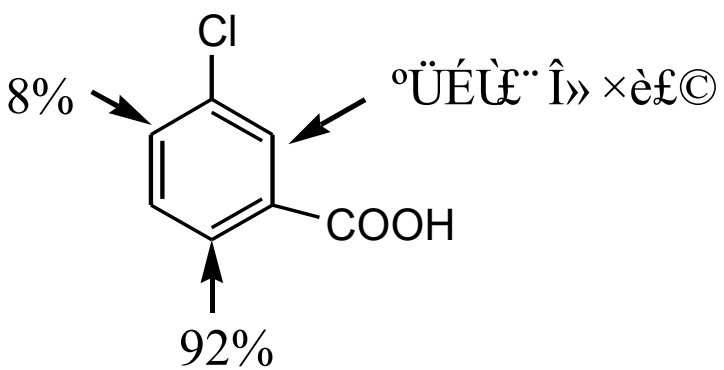


$-\text{NH}_2 > -\text{Cl}$



$-\text{NO}_2 > -\text{COOH}$

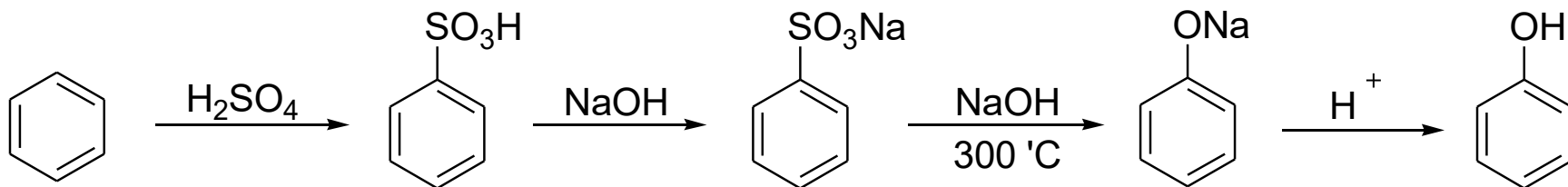




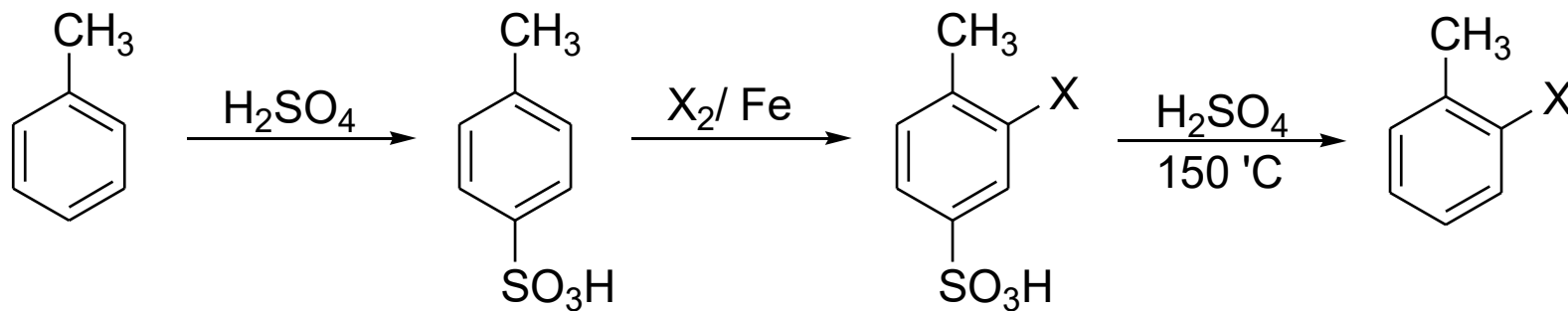


磺化反应的应用

1 用于制备酚类化合物

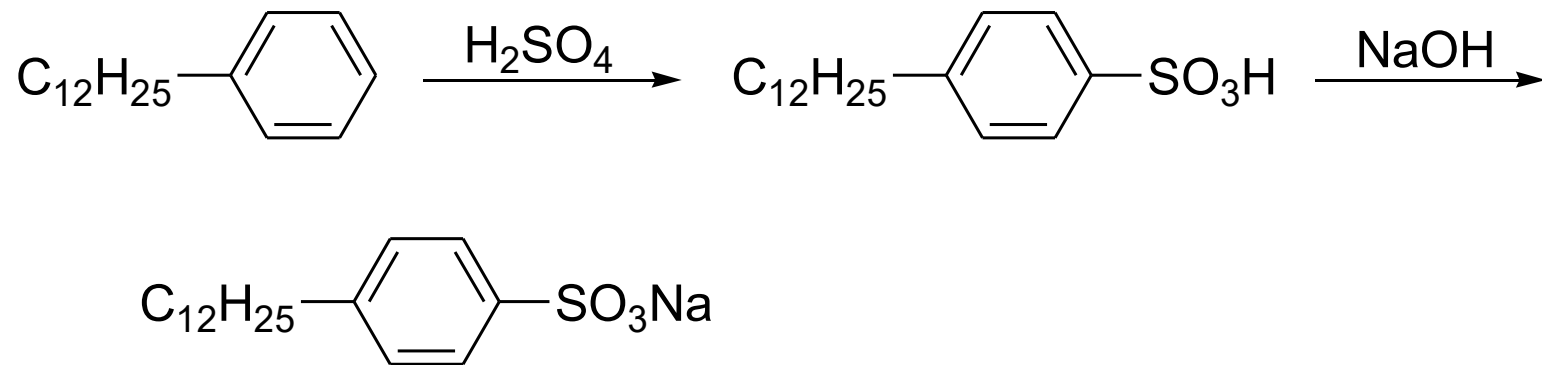


2 在某些反应中帮助定位

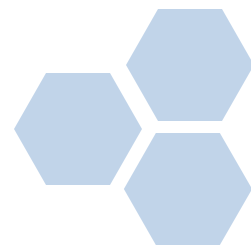




3 制备工业产品（如：苦味酸，合成洗涤剂）



合成洗涤剂

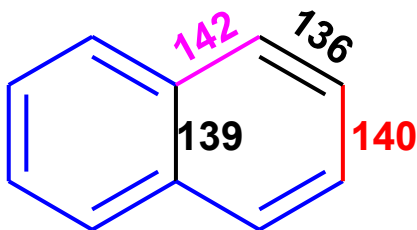




第三节 稠环芳烃

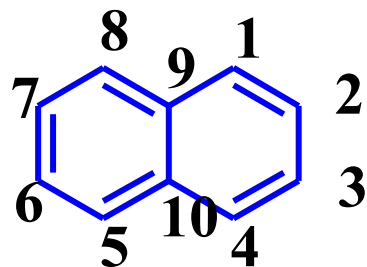
一、萘

1. 结构特点:



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

芳香性比苯差，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。

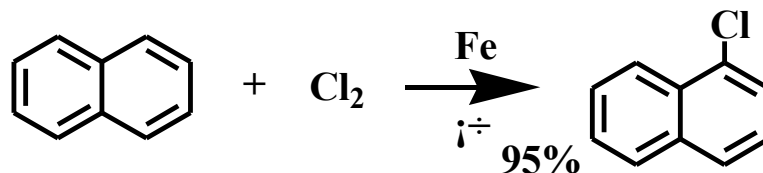




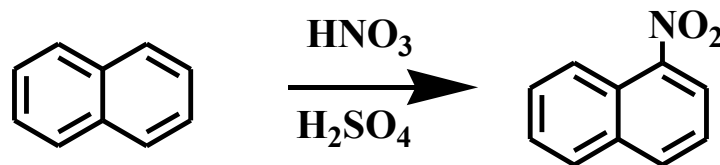
2、萘的化学性质性质：

1). 亲电取代：

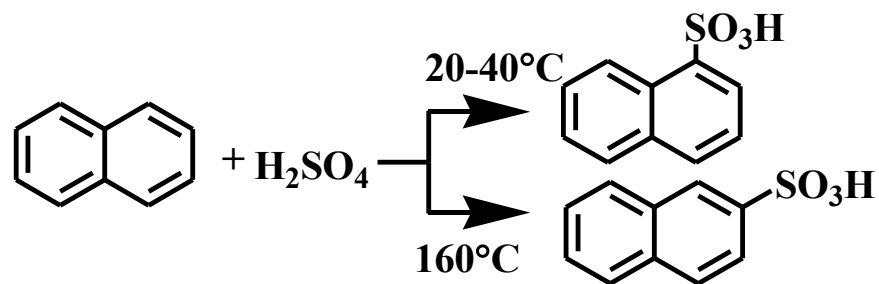
A. 卤代：



B. 硝化：

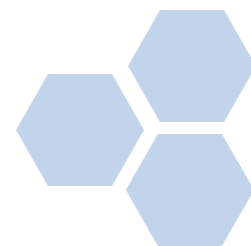


C. 磺化：



α - 位：取代较快，但磺化可逆，温高则 8- 位 H 干扰大，逆反应大 $\rightarrow$ 脱磺酸基

β - 位：取代慢，但生成的产物稳定

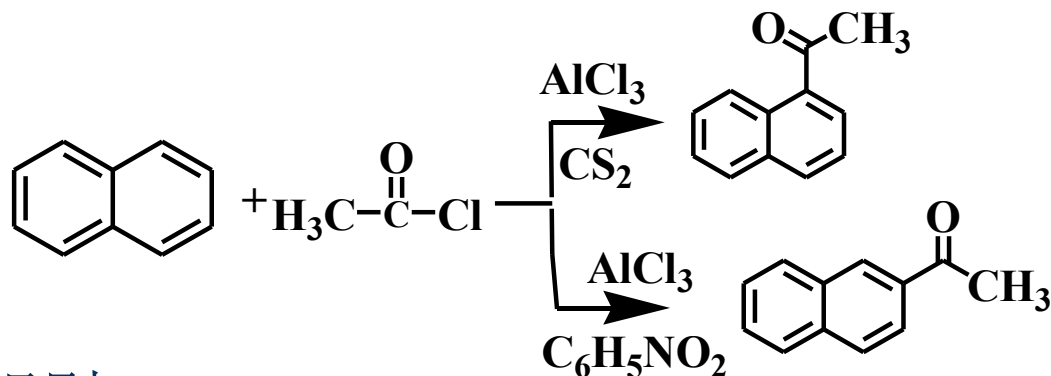




D. 付 - 克反应:

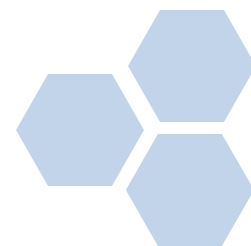
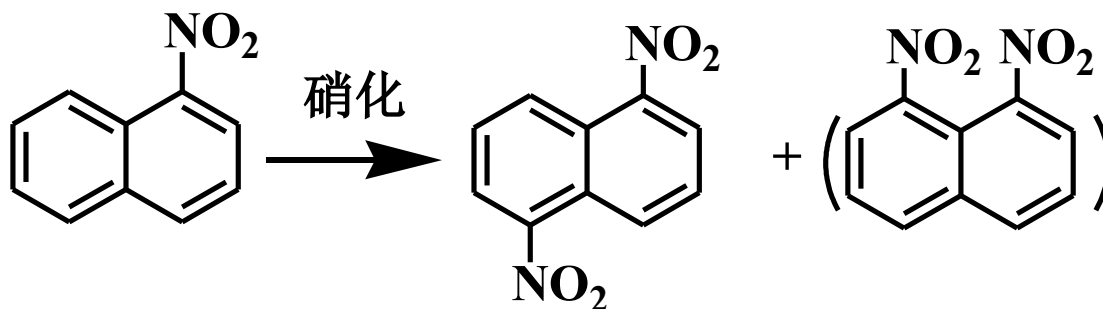
烷基化: 多取代, 开环—产物复杂, 无实用价值。

酰基化:



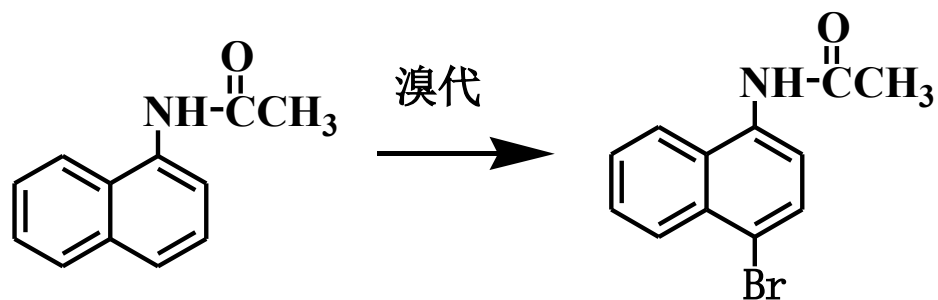
2). 二取代的定位规则:

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，苯二取代基进入 4- 位：

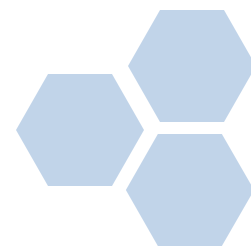
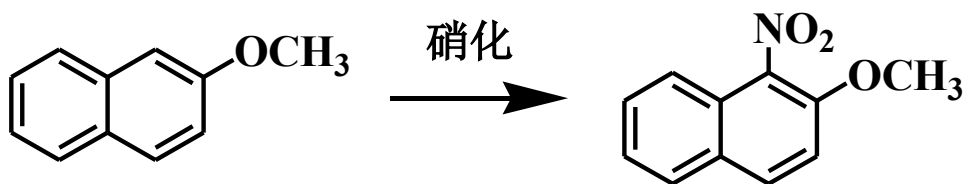


同环活化



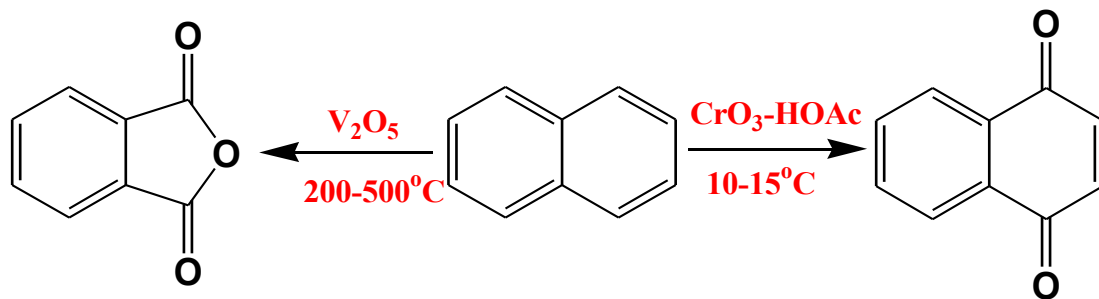
进入环 α - 位

C. 2- 位有活化基，苯二取代基进入位：

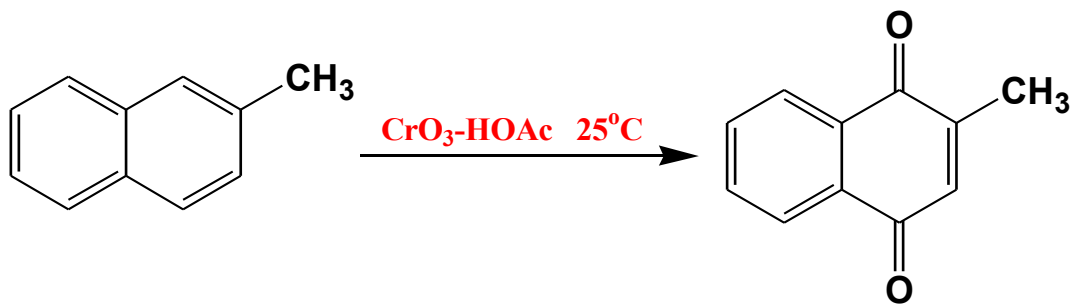




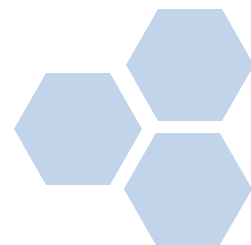
3). 萘的氧化反应:



温和氧化剂得醌，强烈氧化剂得酸酐。

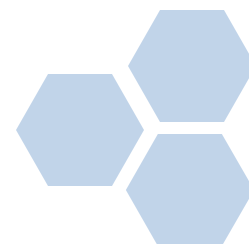
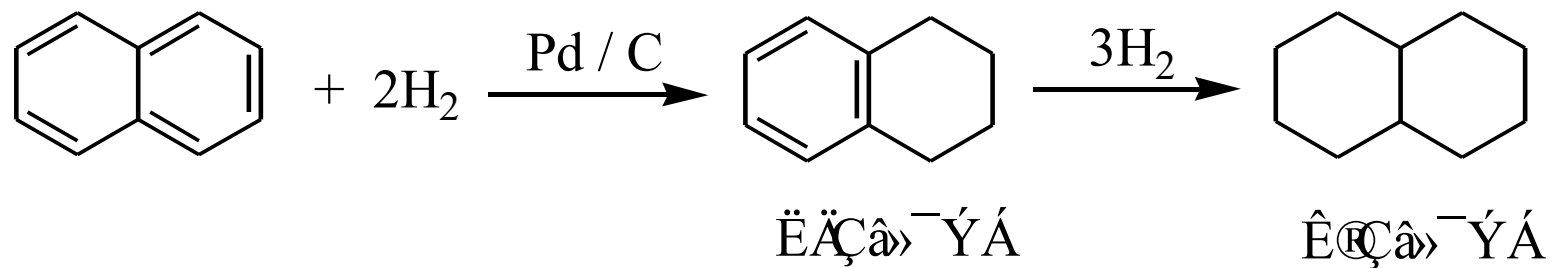


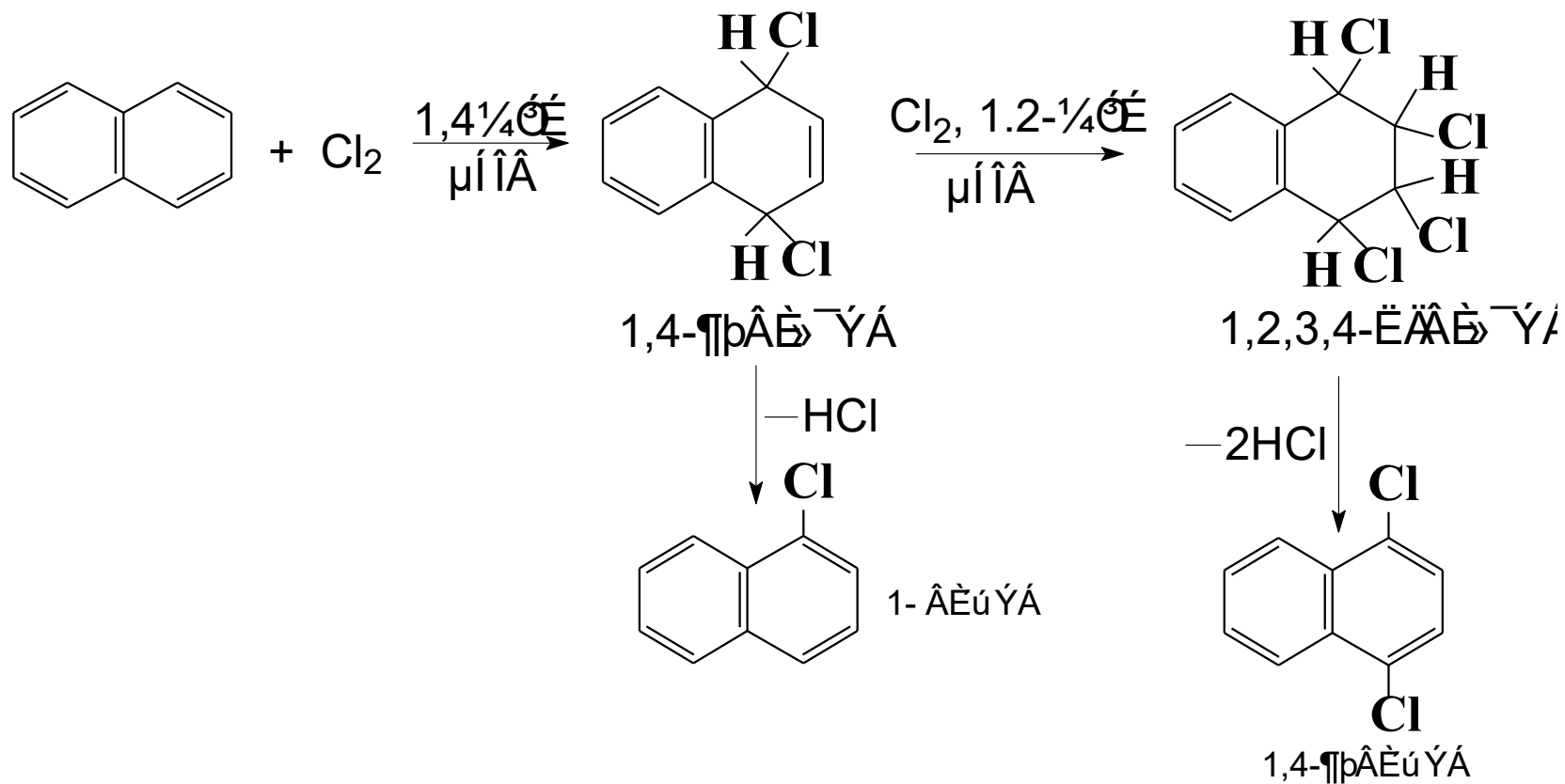
萘环比侧链更易氧化，所以不能用侧链氧化法制萘甲酸。





4). 加氢反应:

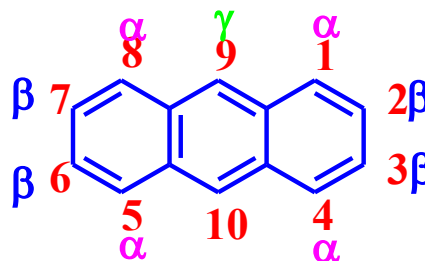
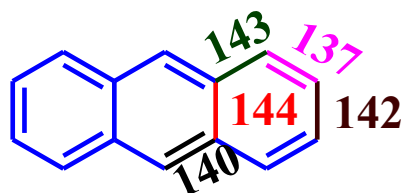




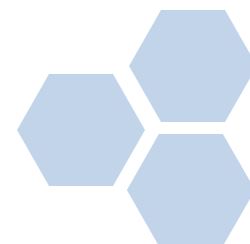


二、其它稠环芳烃。

1. 蒽

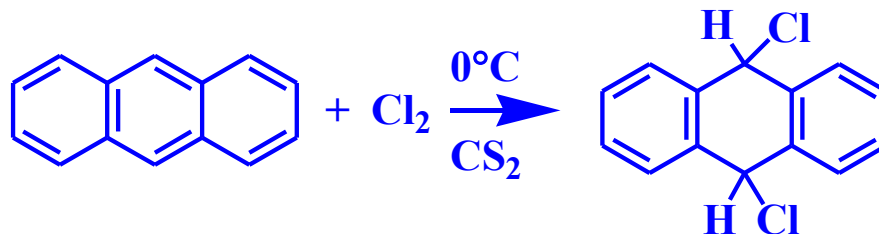
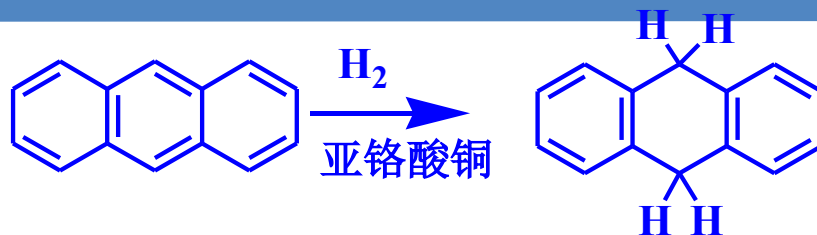


{ 平面环状共轭体系，芳香性比苯、萘差；
离域能 $349.0\text{kJ/mol} < 3 \times 150.5\text{kJ/mol}$ ；
9， 10- 位反应活性最大；易发生加成或氧化。

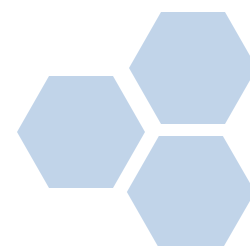
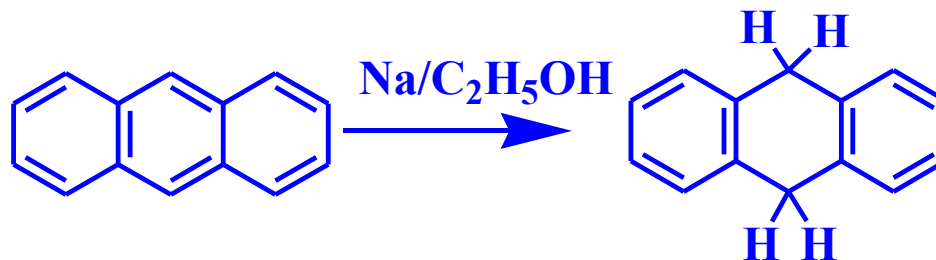
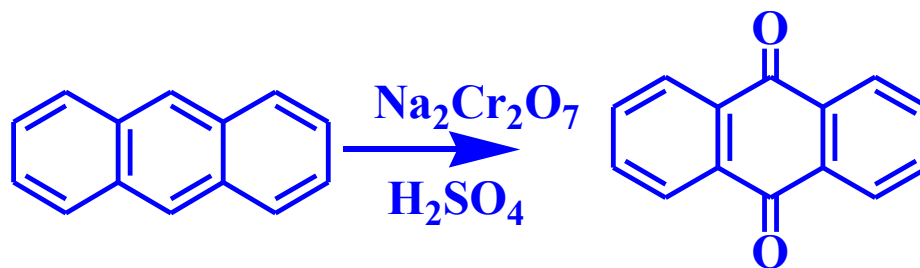




1). 加成反应:

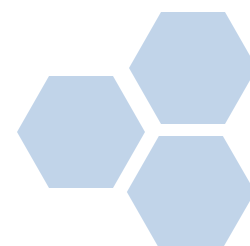
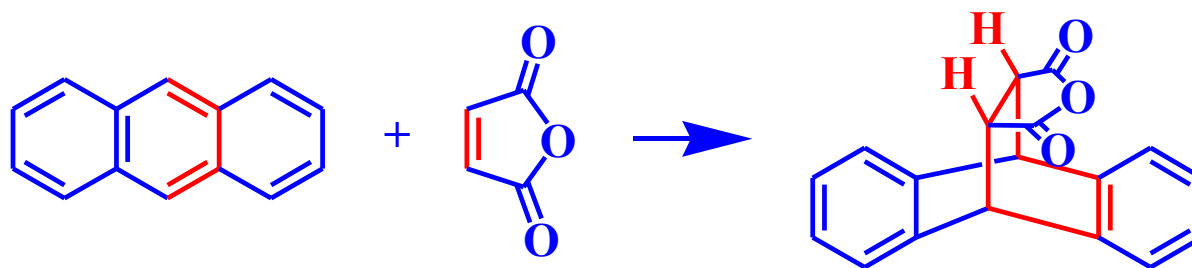


2). 氧化 - 还原:



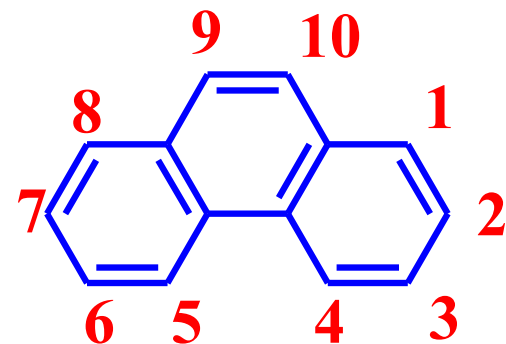


3). Diels- Alder 反应:

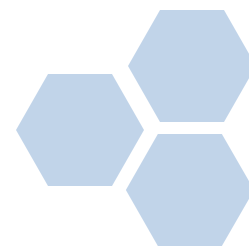
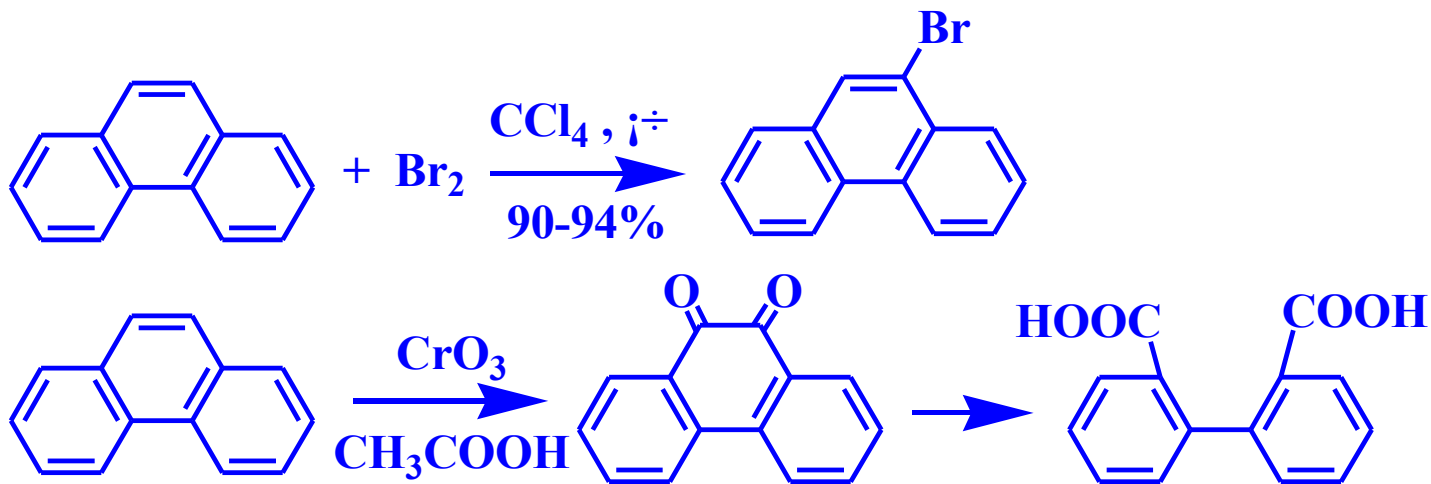




2. 菲

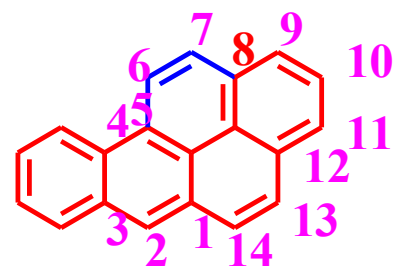


芳香性比蒽好，主要也是在 9，10 位发生氧化、加成。



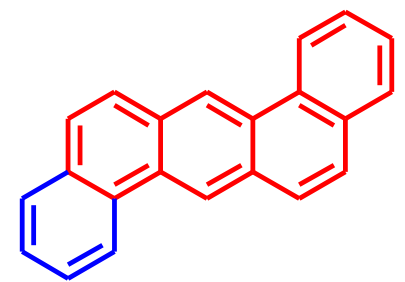


三．致癌芳烃：



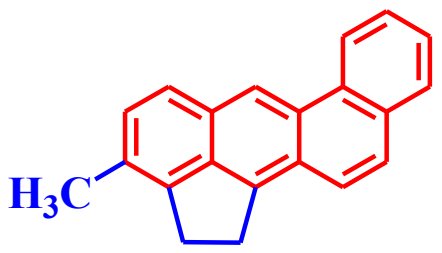
3,4 - 苯并芘
1

煤焦油中主要致癌物



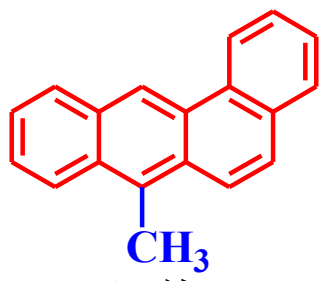
1,2,5,6-二苯并蒽
2

合成物 - 有致癌性



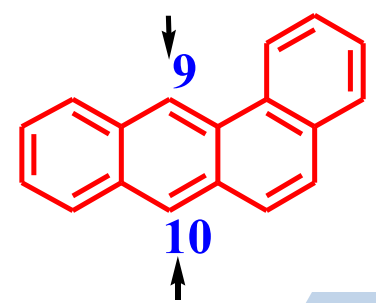
6-甲基-1, 2-苯并芘
3

芳烃中已知致癌力
最强的化合物。

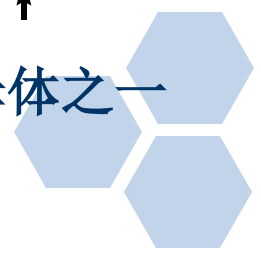


10-甲基-1, 2-苯并芘
4

致癌力仅次于 3 。



致癌母体之一





Thank you

