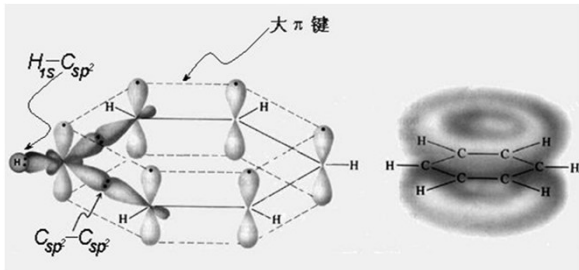
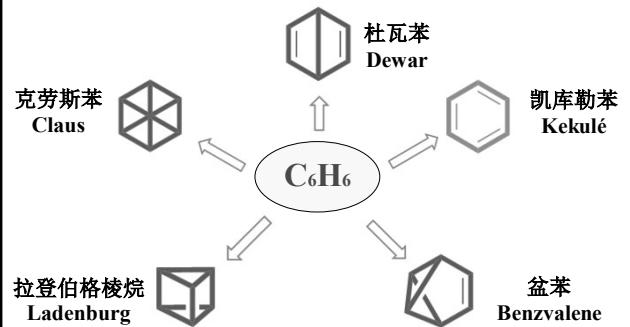


Hydrocarbures Aromatiques

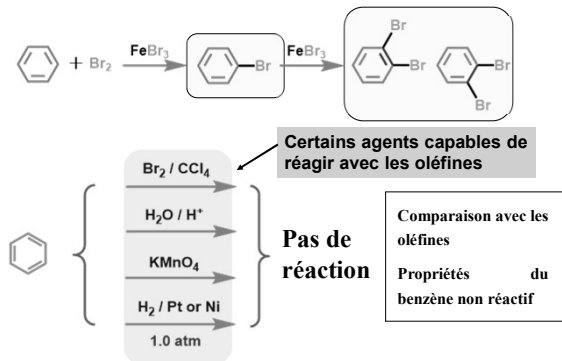


• Structure du benzène



2

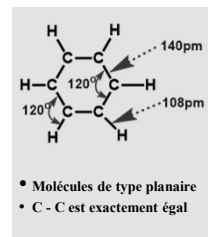
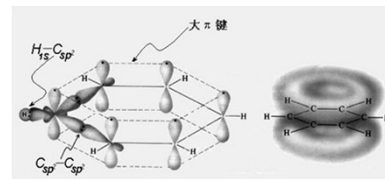
• Inertie chimique du benzène



3

• Structure du benzène

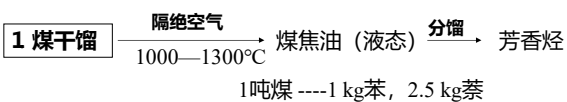
Hybridation C-sp²: Structure plane



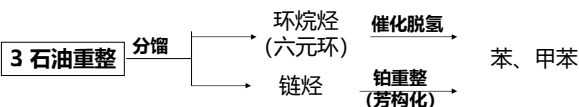
4

• 单环芳烃的来源与制法(自学)

苯、甲苯、二甲苯——制备芳香族化合物的基本原料。



2 石油裂解生产乙烯的副产物



5

• Propriétés physiques des hydrocarbures aromatiques monocycliques

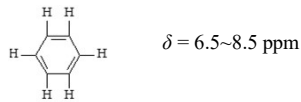
- Le benzène et ses homologues sont généralement des liquides incolores et ont une densité relative inférieure à 1. Insoluble dans l'eau, c'est une bonne classe de solvants organiques.
- Parmi les trois isomères du benzène disubstitué, l'isomère para étant le plus symétrique, il remplit bien le réseau et a donc un point de fusion plus élevé que les deux autres isomères.
- Lorsqu'il y a un substituant alkyle sur le noyau benzénique, sa stabilité augmente (peut être comparée à partir de la génération de chaleur). L'ortho-xylène est légèrement moins stable que le para-xylène (encombrement stérique).

6

➤ Pic caractéristique d'absorption infrarouge de la structure de l'anneau aromatique (révision)

C—H	3100----3010cm ⁻¹	} 三个中强峰 (伸缩振动)
芳环C=C	1625----1675cm ⁻¹	
	1525----1475cm ⁻¹	
	900~690 cm ⁻¹	

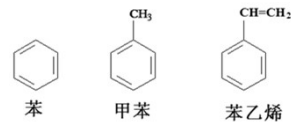
➤ ¹H-RMN



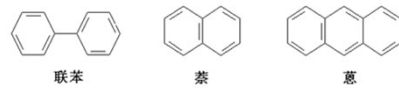
7

Classification des hydrocarbures aromatiques (aromatiques)

Hydrocarbures aromatiques monocycliques



Hydrocarbures aromatiques polycycliques :

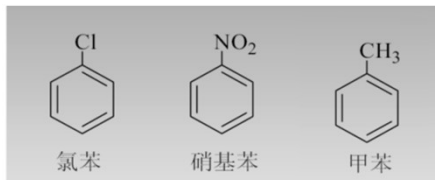


8

Nommer

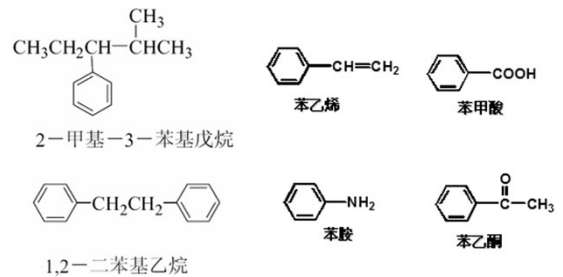
1. 一取代苯的命名

- 苯环作为母体：—X，—NO₂，简单烷基

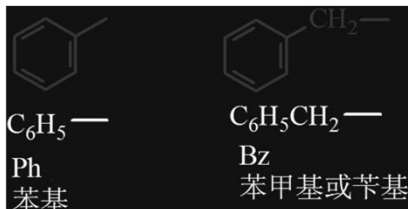


9

- 苯环上连有复杂支链结构，或是其它官能团时：苯作为取代基。



10



注意区分苯甲基和甲苯基!!!

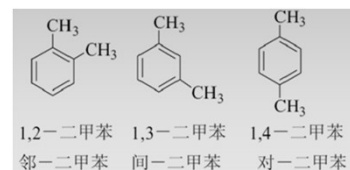
11

2. 二取代苯的命名

用邻-(*o*-)、对-(*p*-)、间-(*m*-)来表示取代基的相对位置或用数字标明取代基的位置

- 两个取代基相同

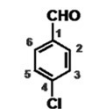
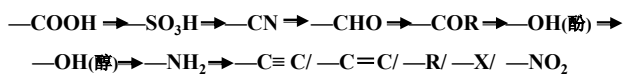
- 两个取代基不同 (确定主官能团)



位置异构

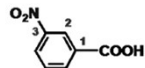
12

主官能团的优先次序：



4-氯苯甲醛
对氯苯甲醛
p-氯苯甲醛

简写 *p*-ClC₆H₄CHO



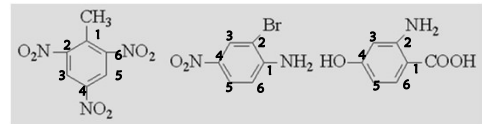
3-硝基苯甲酸
间硝基苯甲酸
m-硝基苯甲酸

简写 *m*-NO₂C₆H₄COOH

13

3. 多取代苯的命名

确定母体，从主官能团所连碳原子开始编号，
按最低序列原则(取代基位次和最小原则)编号



1-甲基-2,4,6-三硝基苯 (2,4,6-三硝基甲苯) 2-溴-4-硝基苯胺 2-氨基-4-羟基苯甲酸

最终基团按照英文首字母先后顺序编排

14

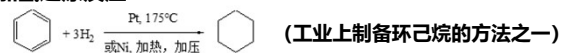
单环芳烃的典型反应

1. 加成反应
2. 芳烃侧链反应
3. 环上亲电取代反应
4. 芳环亲核取代反应
5. 芳环自由基取代反应
6. 芳环氧化反应

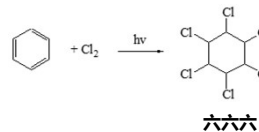
15

1. 加成反应(了解)

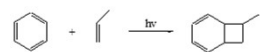
加氢还原反应



自由基加氯反应



[2+2]环加成反应



16

单环芳烃的典型反应

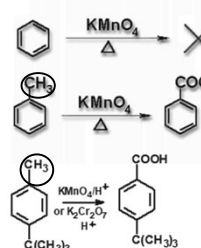
1. 加成反应
2. 芳烃侧链反应
3. 环上亲电取代反应
4. 芳环亲核取代反应
5. 芳环自由基取代反应
6. 芳环氧化反应

17

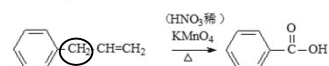
2. 芳烃侧链反应(★★)

a. 侧链的氧化

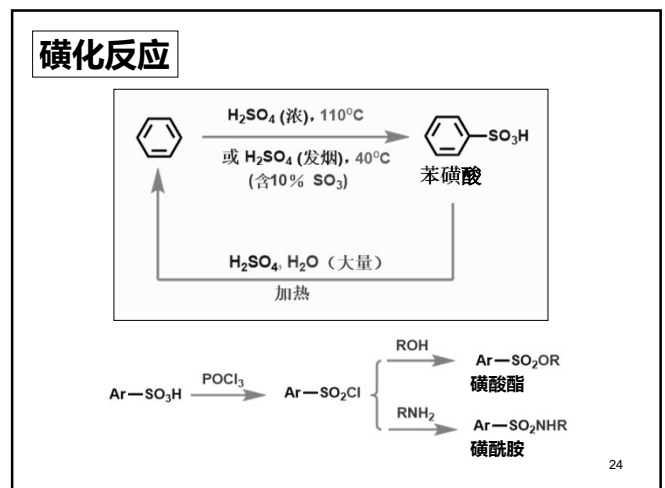
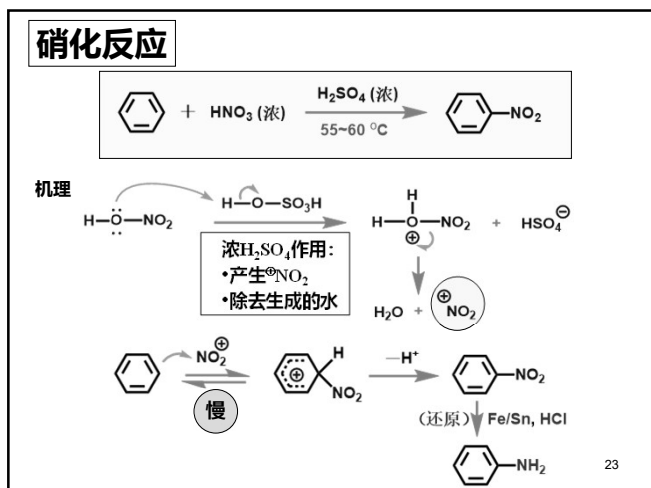
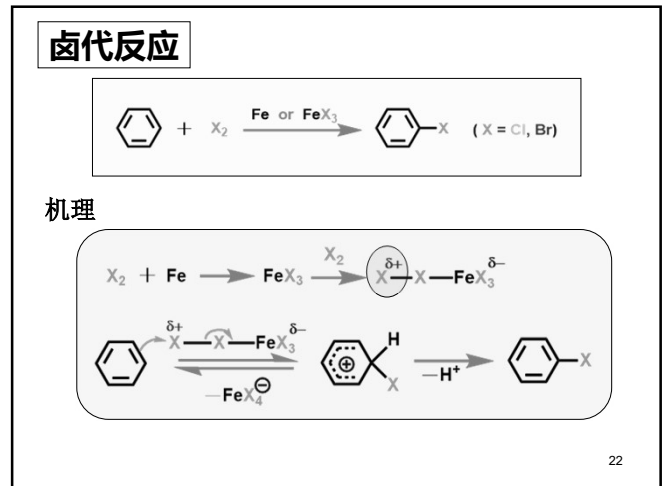
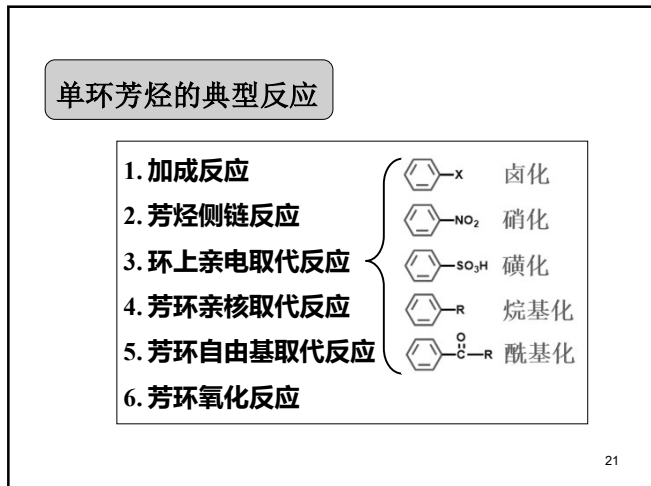
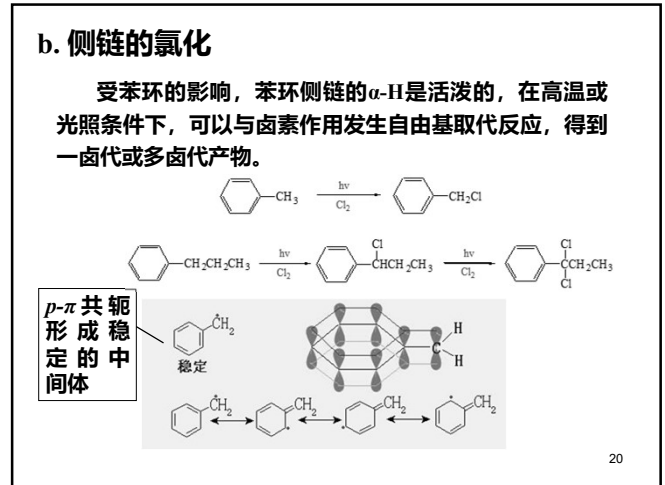
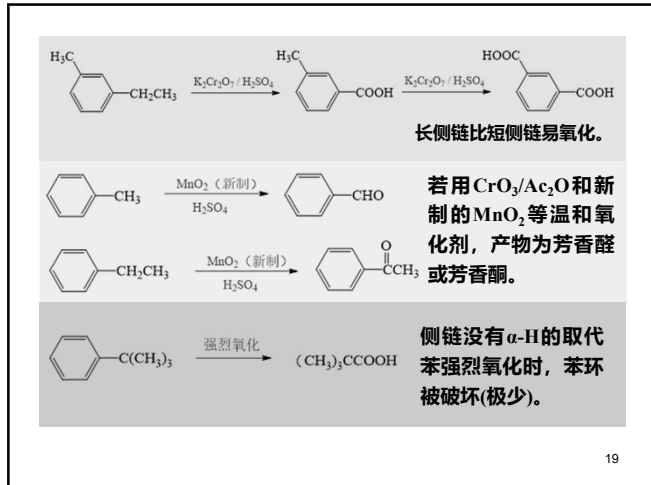
甲苯的氧化



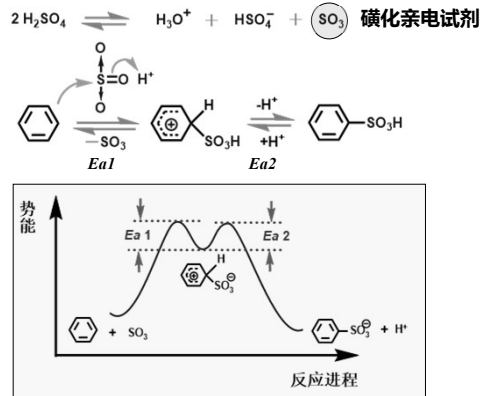
在强氧化剂KMnO₄、K₂Cr₂O₇、稀硝酸等存在下，侧链上含有α-H的烷基苯可发生氧化，产物为苯甲酸。



18

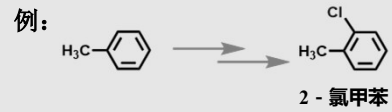


机理(可逆过程)

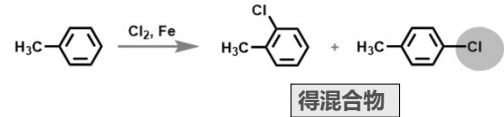


25

例 1: 用作保护基

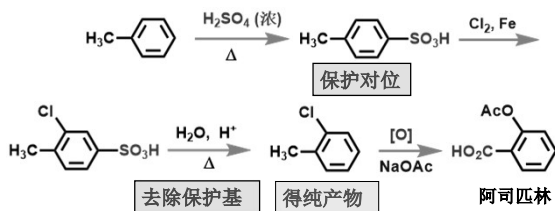
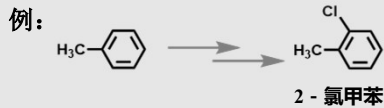


• 直接氯代



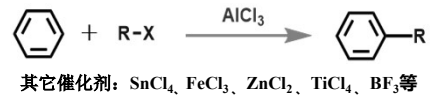
26

例: 用作保护基

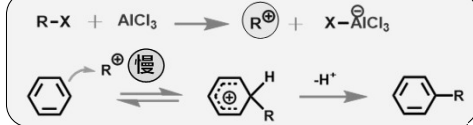


27

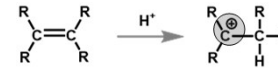
烷基化反应



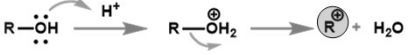
• 机理



• 由烯烃



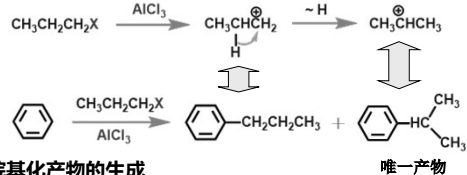
• 由醇



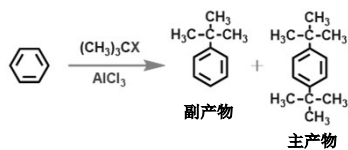
28

• 烷基化反应的特点

① 正碳离子重排



② 多烷基化产物的生成

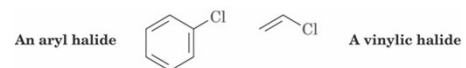


29

③ 对卤代烃的要求

烯丙基、苄基 $\text{RX} > 3^\circ\text{RX} > 2^\circ\text{RX} > 1^\circ\text{RX}$ 。

卤原子在芳环上的卤代苯和乙烯卤不能起付-克烷基化反应。

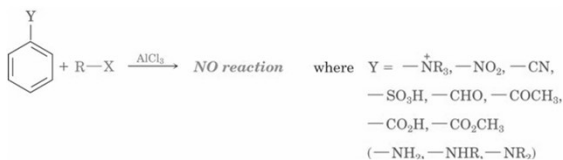


用卤代烃做烷基化试剂时, 需用Lewis酸做催化剂。

30

④对芳环的要求

活泼性比卤代烃差的芳烃(因不能提供足够的电子云密度), 不易起烷基化反应, 如当取代基为以下基团的时候:



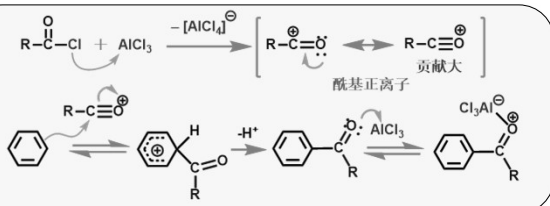
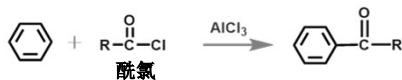
31

⑤胺基等碱性基团对反应的影响

在芳环上的碱性基团如 $-\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}_2$ 等, 将与路易斯酸作用, 从而妨碍 C^+ 的生成, 即芳环上有强碱性基团的芳烃不能发生付-克烷基化反应, 同时 NH_2 与路易斯酸作用, 使 NH_2 带上正电荷, 由推电子变成拉电子, 钝化了苯环。

32

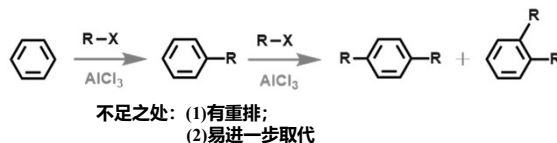
酰基化反应



33

• 酰基化反应的应用

制备芳香酮
间接制备烷基苯



34

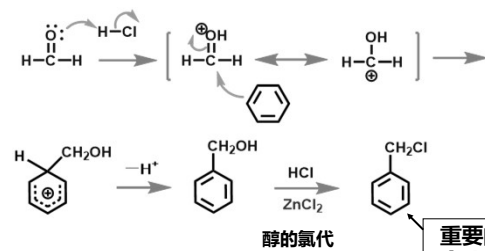
芳环的氯甲基化反应



该反应的应用价值在于: $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 可以顺利地转变为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等基团。

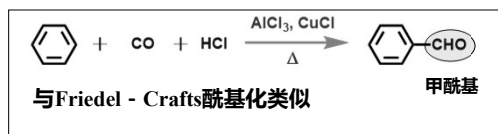
35

• 机理

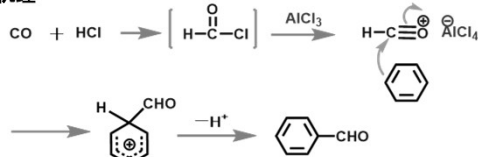


36

加特曼-科赫反应 (Gattermann-Koch)

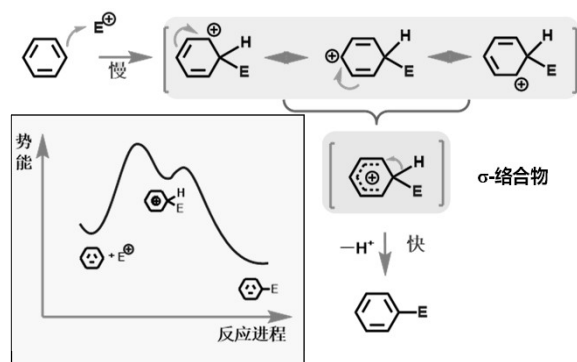


机理



37

苯环上的亲电取代反应机理通式



38

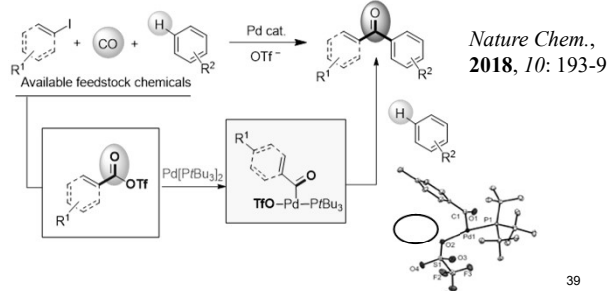
nature
chemistry

ARTICLES

PUBLISHED ONLINE 10 DECEMBER 2017 | DOI:10.1038/NCHEM.2017.001

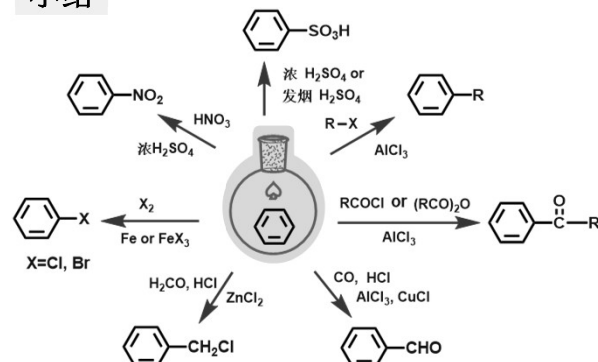
A general approach to intermolecular carbonylation of arene C-H bonds to ketones through catalytic arenyl triflate formation

R. Garrison Kinney, Jevgenijs Tjutrins, Gerardo M. Torres, Nina Jiabao Liu, Omkar Kulkarni and Bruce A. Arndtsen*



39

小结



40

课后思考



- 如何利用傅列德尔-克拉夫茨反应合成正丙基苯？
- 比较甲苯与硝基苯硝化反应速度并解释。

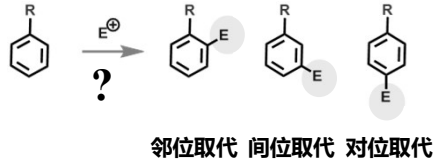
41

有机化学—第七章 芳烃及非苯芳烃

取代苯的定位规则

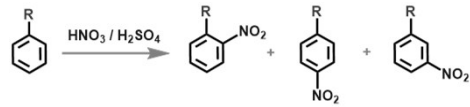
42

• 取代苯亲电取代反应的选择性？



43

定位规律



实验事实

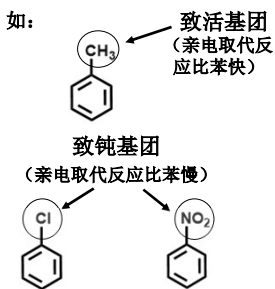
R	反应温度	邻位取代	对位取代	间位取代	反应速度
H	55~60 °C				1
CH ₃	30 °C	58%	38%	4%	25
Cl	60~70 °C	30%	70%	微量	0.03
NO ₂	95 °C	6%	1%	93%	10 ⁻⁴

两方面影响——反应活性和反应选择性

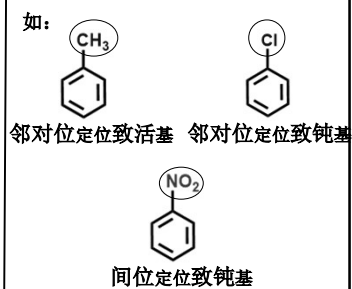
44

取代基的分类

致活基团和致钝基团



邻对位定位基和间位定位基

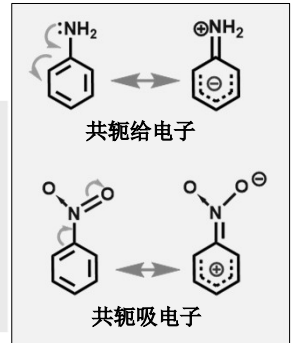
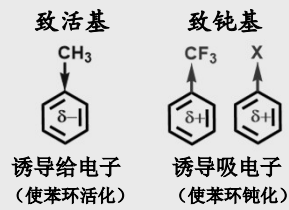


45

取代基对反应活性及选择性的影响分析

共轭效应

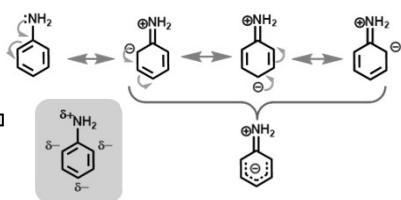
诱导效应



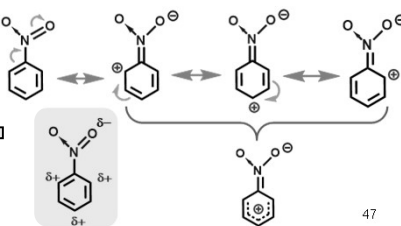
46

共轭效应的影响

共轭给电子效应
(使苯环邻、对位活化)

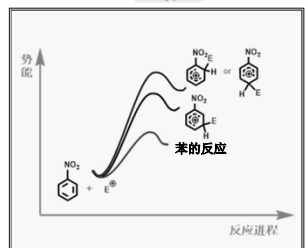
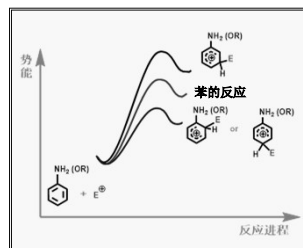
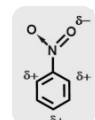
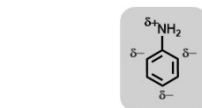


共轭吸电子效应
(使苯环邻、对位钝化)



47

共轭效应的影响



48

取代基对反应活性及选择性的影响分析

共轭效应

诱导效应

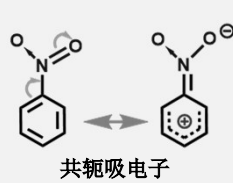
致活基



致钝基



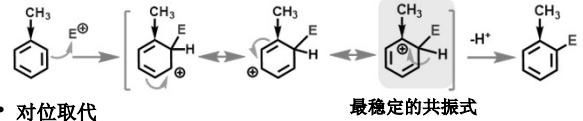
共轭给电子



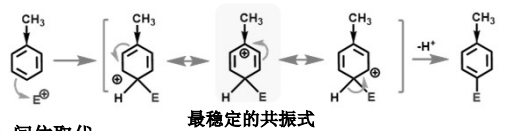
49

诱导效应对中间体稳定性的影响

• 邻位取代



• 对位取代

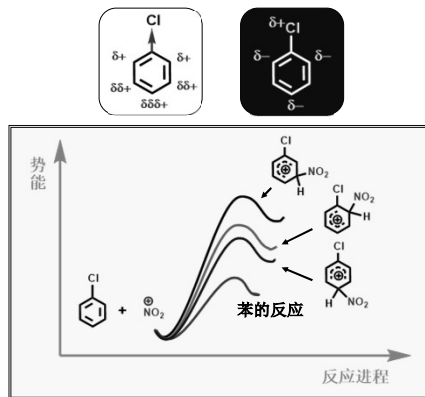


• 间位取代



50

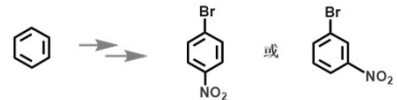
卤素的双重作用：邻对位定位基，致钝基



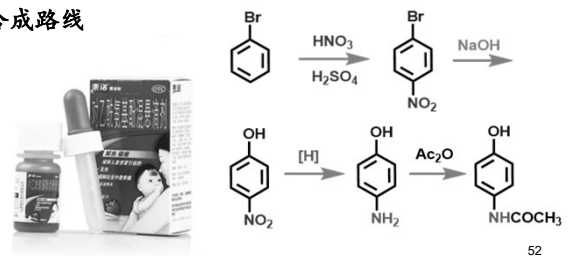
51

定位规律在有机合成中的意义

例 1:

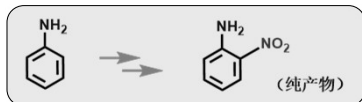


合成路线

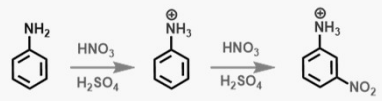


52

氨基的保护：合成实例1



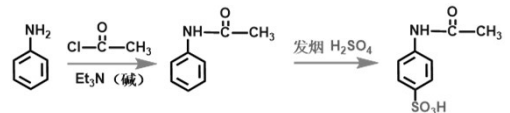
• 直接硝化



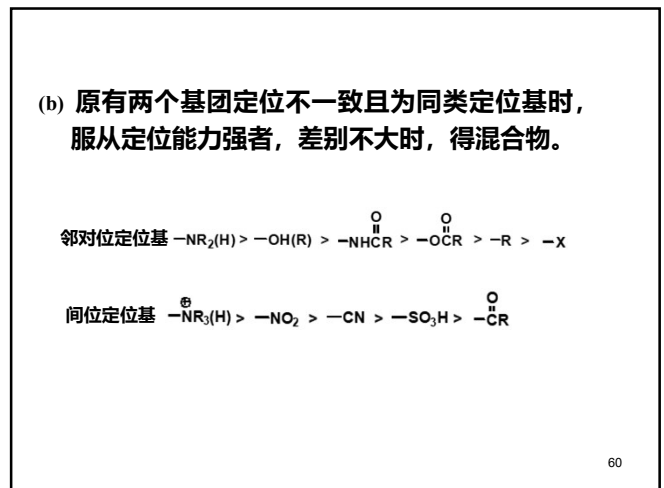
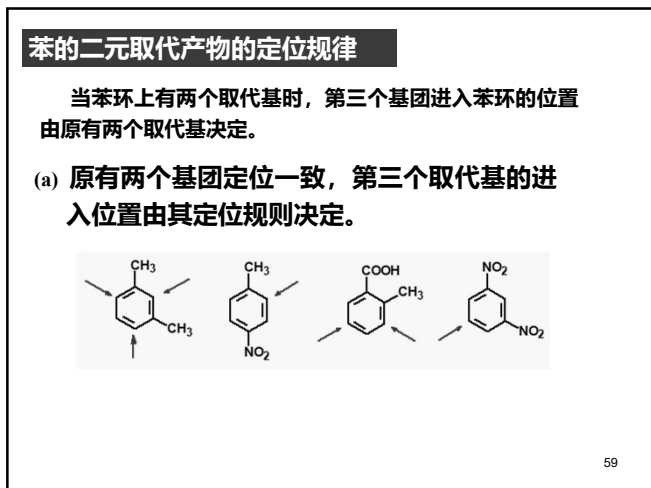
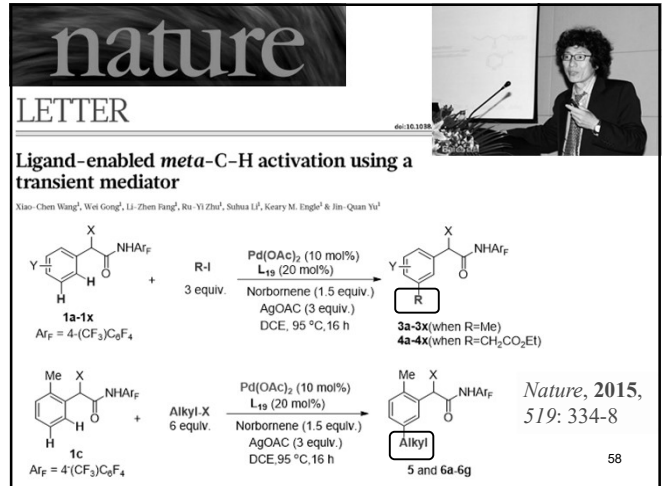
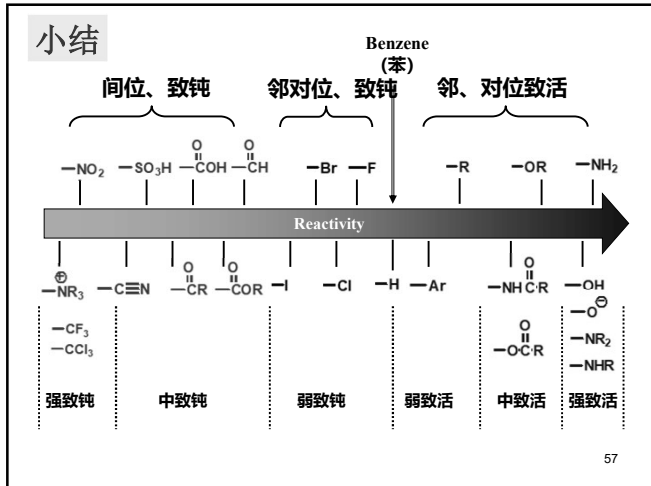
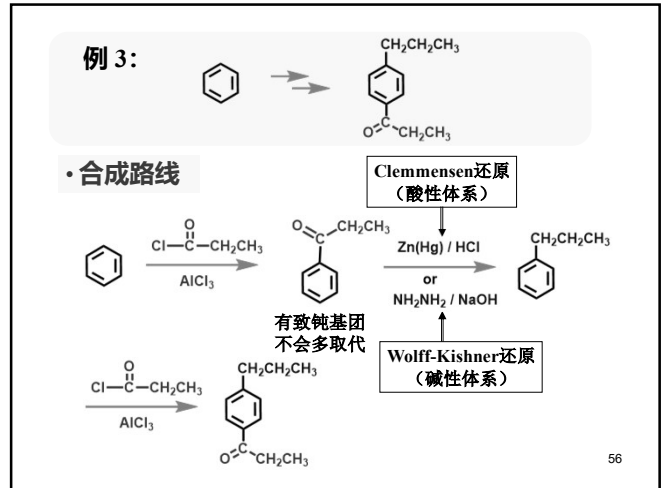
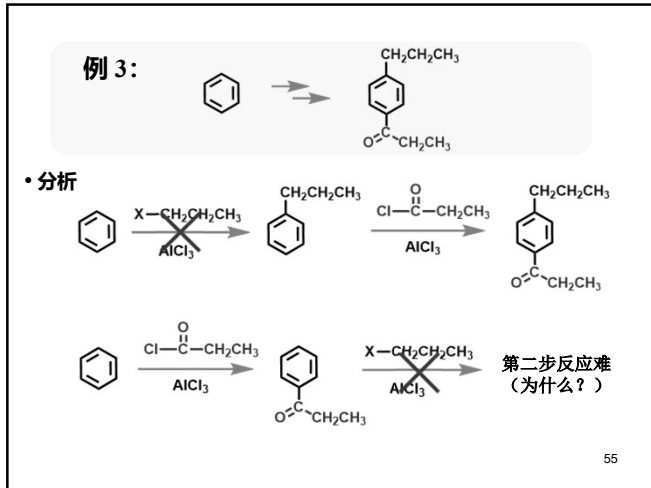
存在问题:

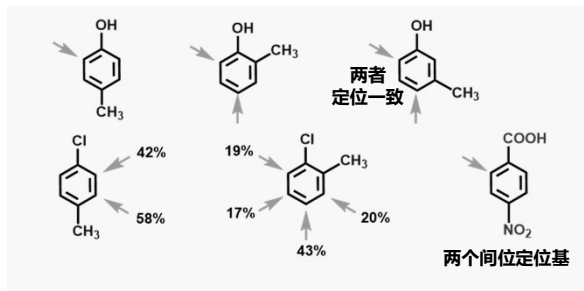
- (1) 苯胺易被硝酸氧化
- (2) 苯环钝化，反应难，生成少量间位产物

氨基的保护：合成实例1



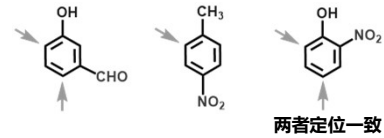
- 优点: (1) 氨基保护后不易被氧化
(2) 氮的碱性减弱，不与H⁺反应
(3) 保护后为弱致活基，反应易控制





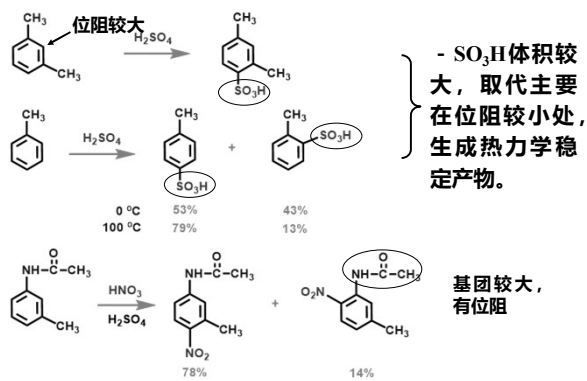
61

(C) 原有两个基团定位不一致且为不同类定位基时，服从邻对位定位基。



62

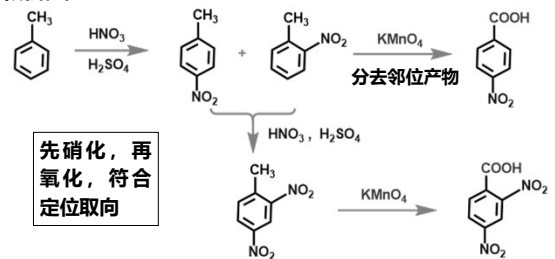
此外，位阻对反应取向也有一定的影响。



63

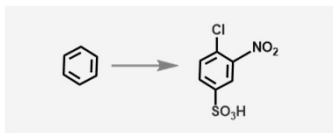
例3:

合成路线

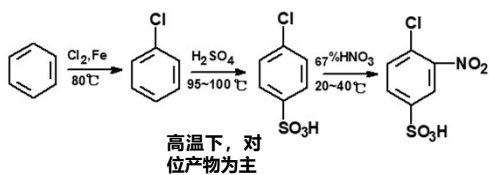


64

例4:



合成路线



65

课后思考



- 含氨基的苯环可发生那些亲电取代反应？为什么？如何改进？
- 乙酰氧基是活化剂还是钝化基？定位效应如何？

66