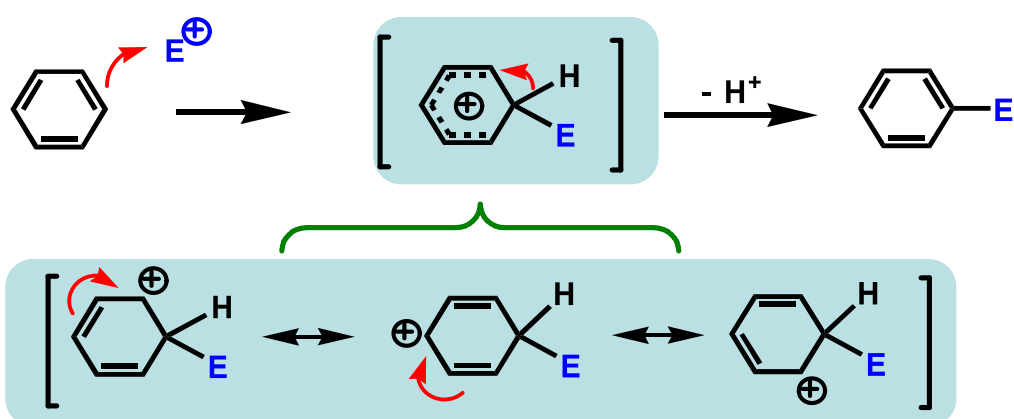


第五章 苯和芳香烃 (2)

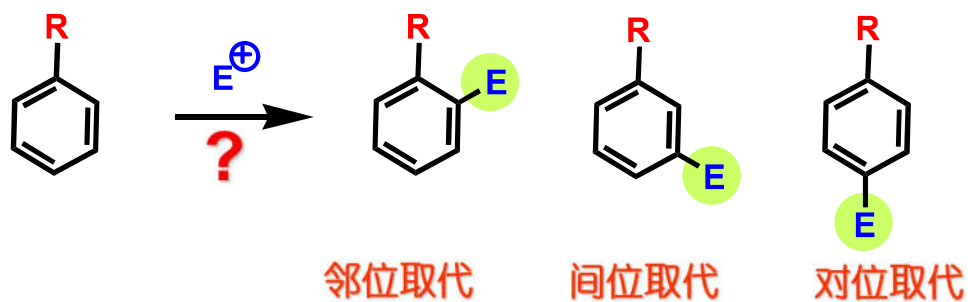
主要内容

- 苯环上取代基对亲电反应的影响。取代基的分类，致活基和致钝基，邻对位定位基和间位定位基。
- 取代基对反应活性的影响及定位作用的理论解释。亲电取代中间体的稳定性分析。
- 双取代基的定位作用，位阻对定位的影响。
- 取代基的定位作用在合成中的应用。
- 苯环上的氧化和加成。
- 芳烃侧链上的反应。

■ 复习：苯环上的亲电取代

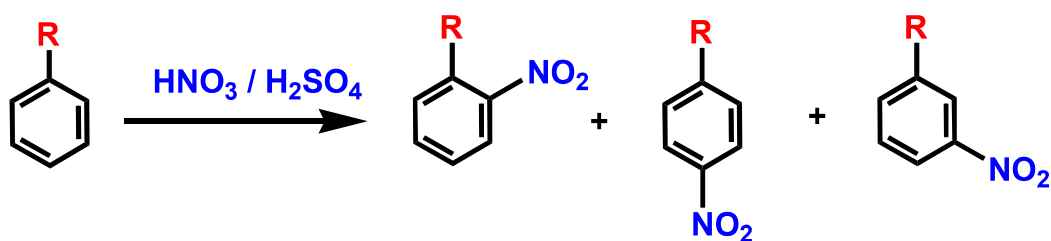


问题：苯环上已有取代基时，取代在何处？



一. 取代基对亲电取代的影响

● 一些实验结果



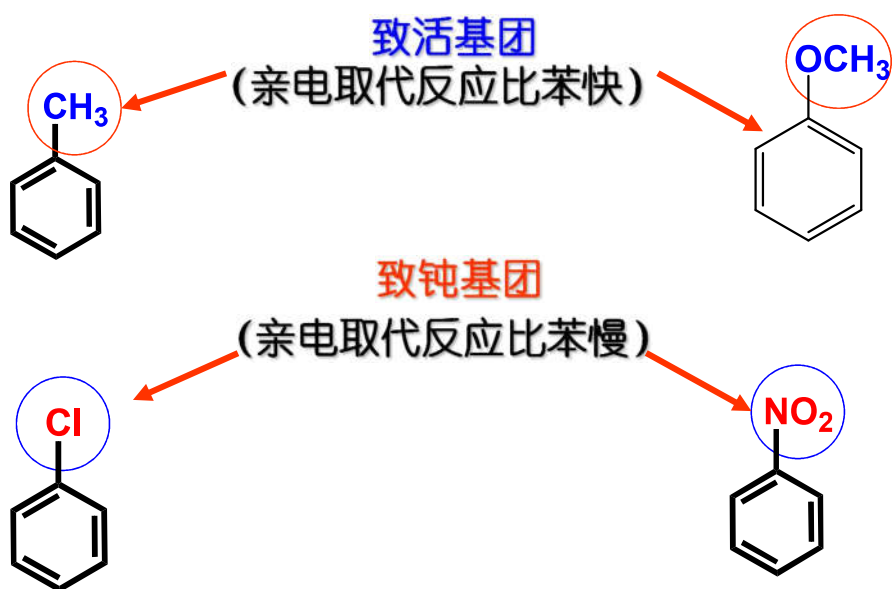
R	反应温度	邻位取代	对位取代	间位取代	反应速度
H	55~60°C				1
CH ₃	30°C	58%	38%	4%	25
Cl	60~70°C	30%	70%	微量	0.03
NO ₂	95°C	6%	1%	93%	10 ⁻⁴

取代基对反应有两方面影响——反应活性和反应取向

1. 取代基的分类

- 致活基团和致钝基团（考虑对反应活性及速度的影响）
(*activating groups and deactivating groups*)

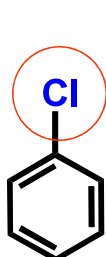
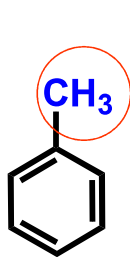
如：



- 邻对位定位基和间位定位基（考虑对反应取向的影响）

如：

邻对位定位基
(邻对位产物为主)



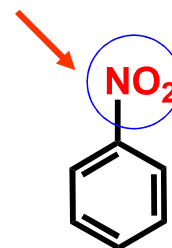
致活的邻对位定位基

*Ortho- and para-
directing
activators*

致钝的邻对位定位基

*Ortho- and para-
directing
deactivators*

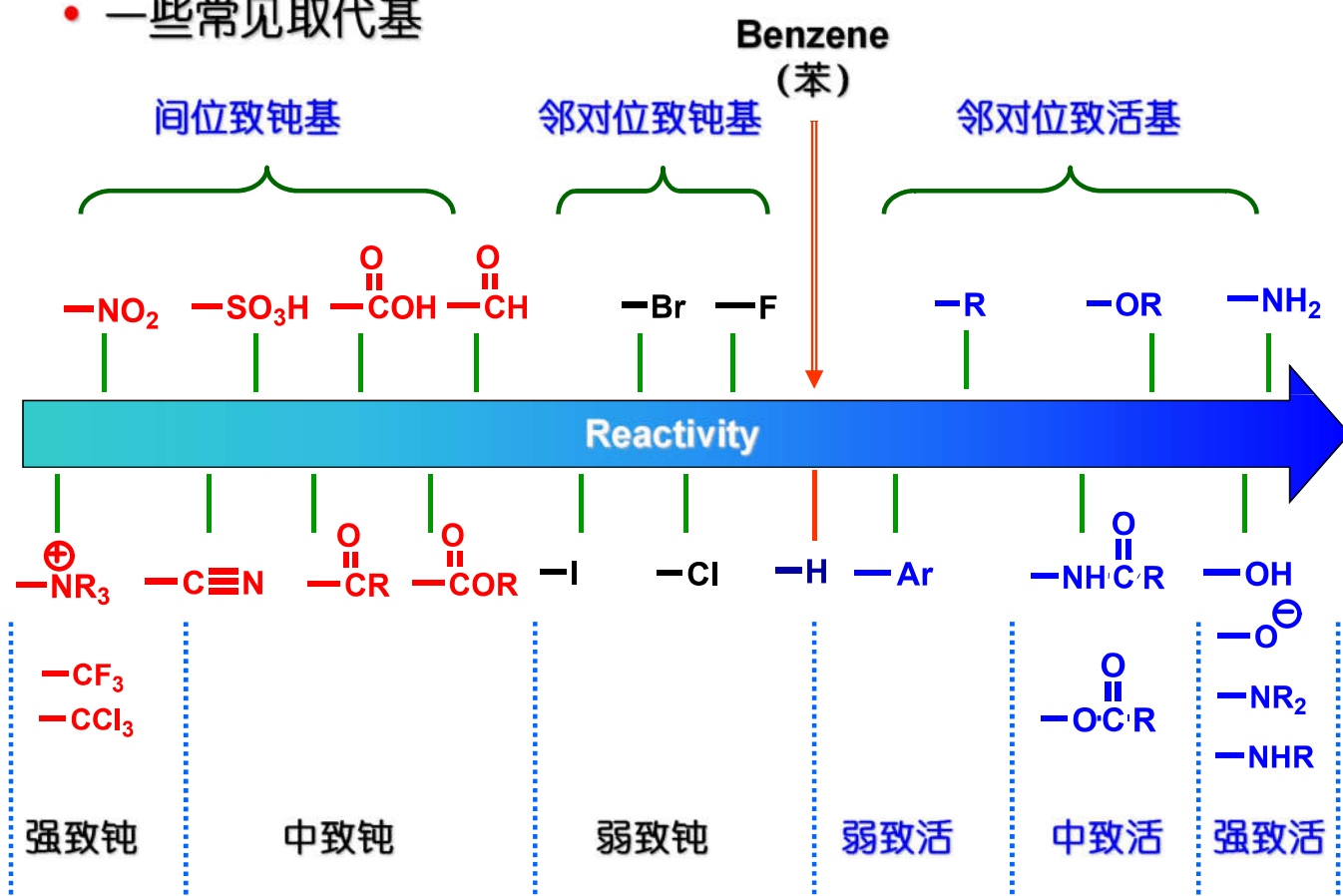
间位定位基
(间位产物为主)



致钝的间位定位基

*Meta-directing
deactivators*

• 一些常见取代基



邻对位致活基的特点——给电子基团

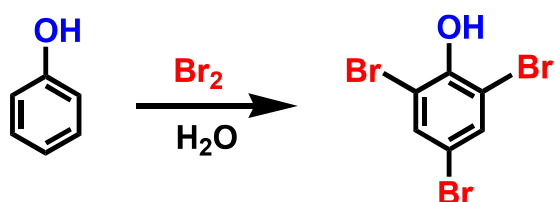
1. 与苯环直接相连的原子一般是以单键形式与相邻原子成键的。
2. 与苯环直接相连的原子一般具有孤对电子或带负电荷。

间位致钝基的特点——吸电子基团

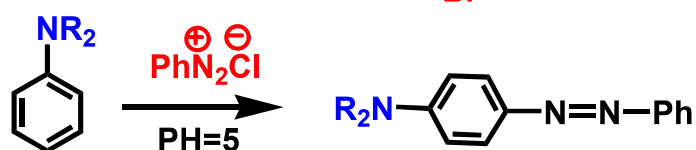
1. 与苯环直接相连的原子上有重键(且重键另一端是电负性大的元素)或带正电荷。
2. 与苯环直接相连的原子都没有孤对电子。

邻对位致钝基——卤素原子基团

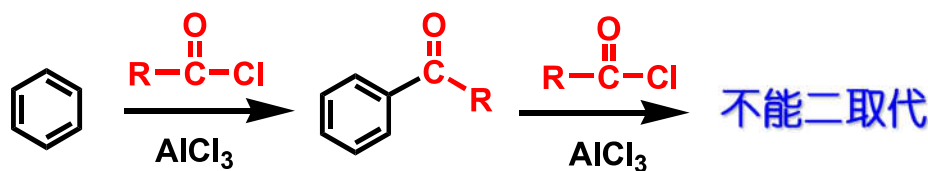
• 取代基对反应的影响的其它例子



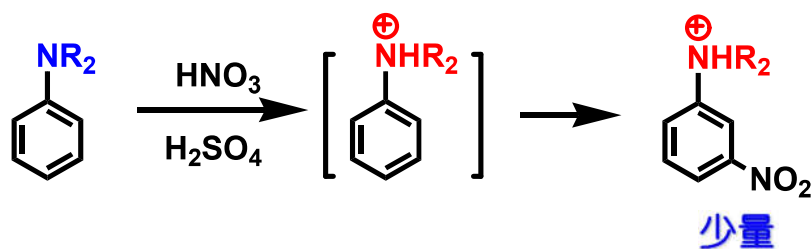
$-\text{OH}$ 为强致活基团，反应很快，无需 Fe 催化。



$\text{PhN}_2^+\text{Cl}^-$ 为弱亲电试剂，只与活化芳环反应。



规律：环上有钝化基时，不能发生Friedel-Crafts反应



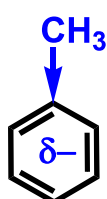
硝酸浓度较高时，硝化反应有少量间位产物

2. 取代基对反应活性及定位的分析和解释

① 取代基的电子效应对苯环电荷密度的影响

■ 诱导效应的影响（没有共轭效应存在）

致活基



给电子诱导效应
(使苯环活化)

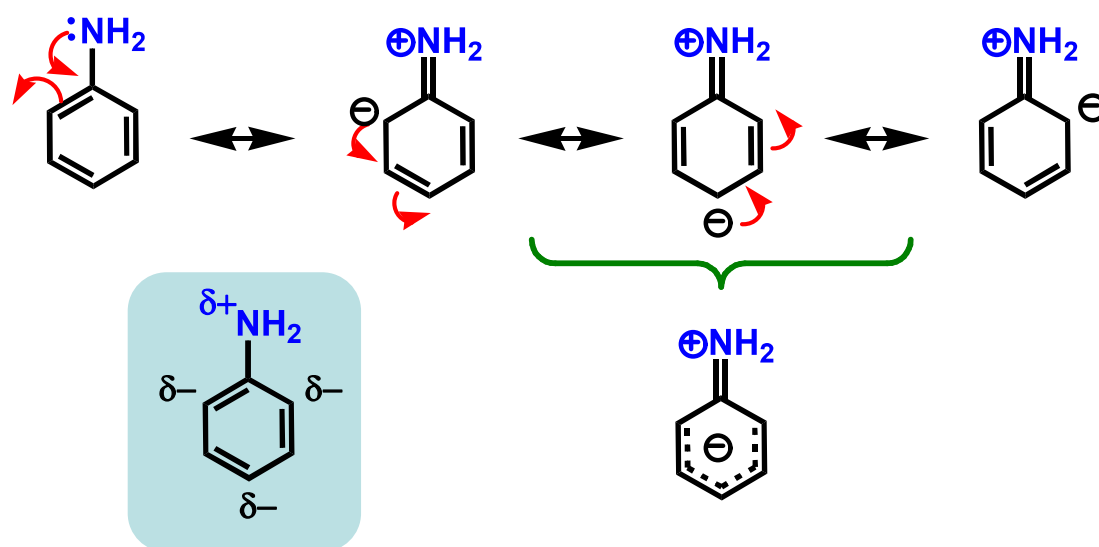
致钝基



吸电子诱导效应
(使苯环钝化)

■ 给电子的共轭效应 > 吸电子的诱导效应

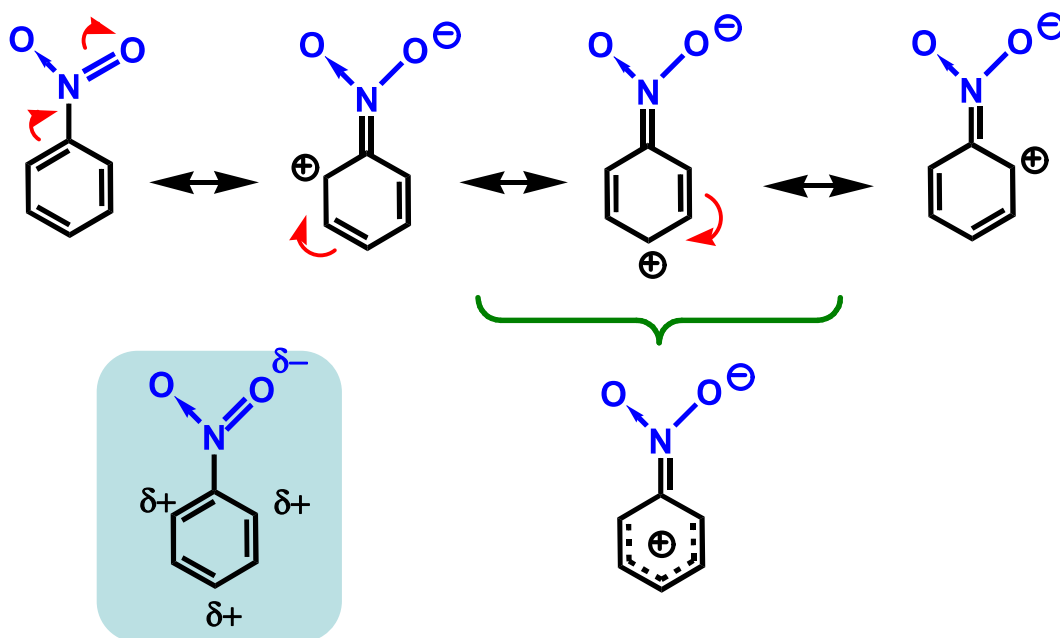
例：-NH₂的致活作用



共轭给电子效应
(使苯环邻、对位活化)

■吸电子的共轭效应和吸电子的诱导效应，效果一致。

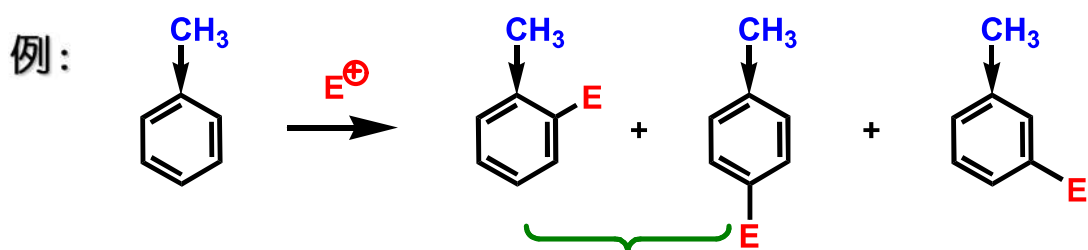
例：-NO₂的致钝作用



共轭吸电子效应
(使苯环邻、对位钝化)

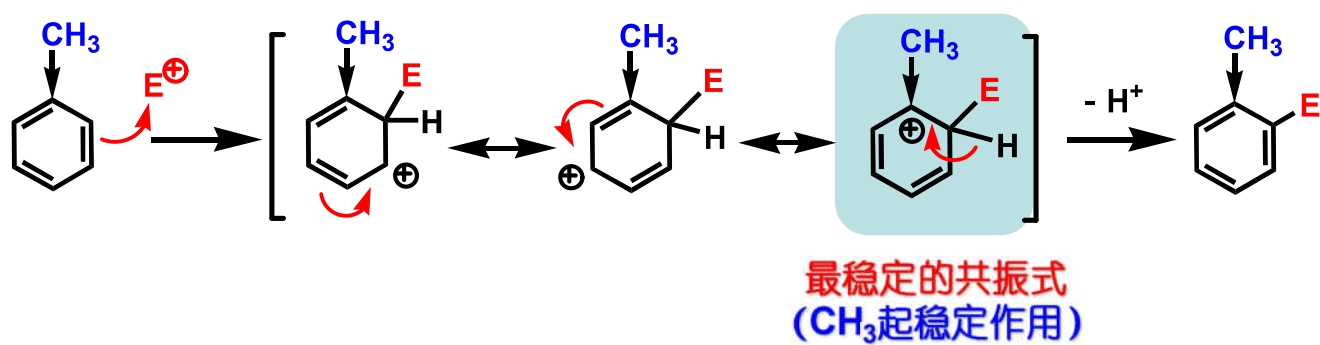
② 取代基的电子效应对中间体稳定性的影响

■ 给电子效应的影响

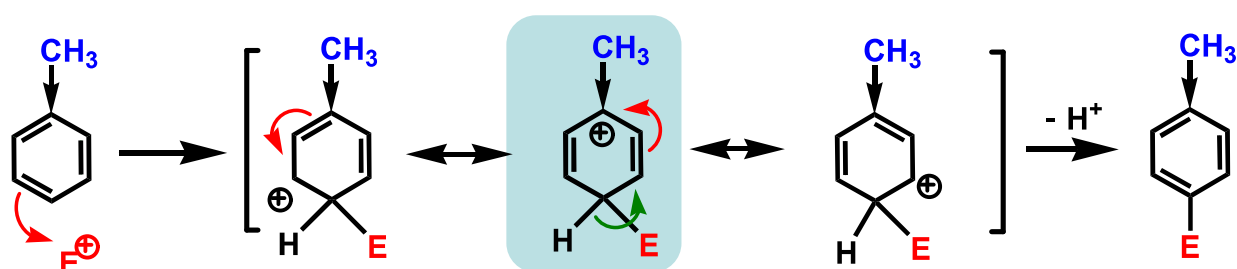


中间体稳定性分析：

• 邻位取代

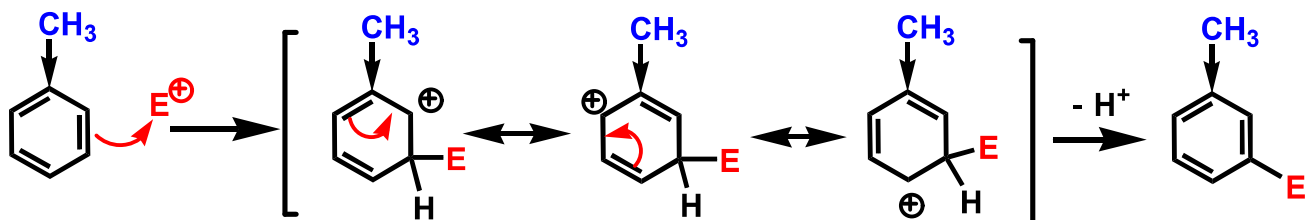


• 对位取代



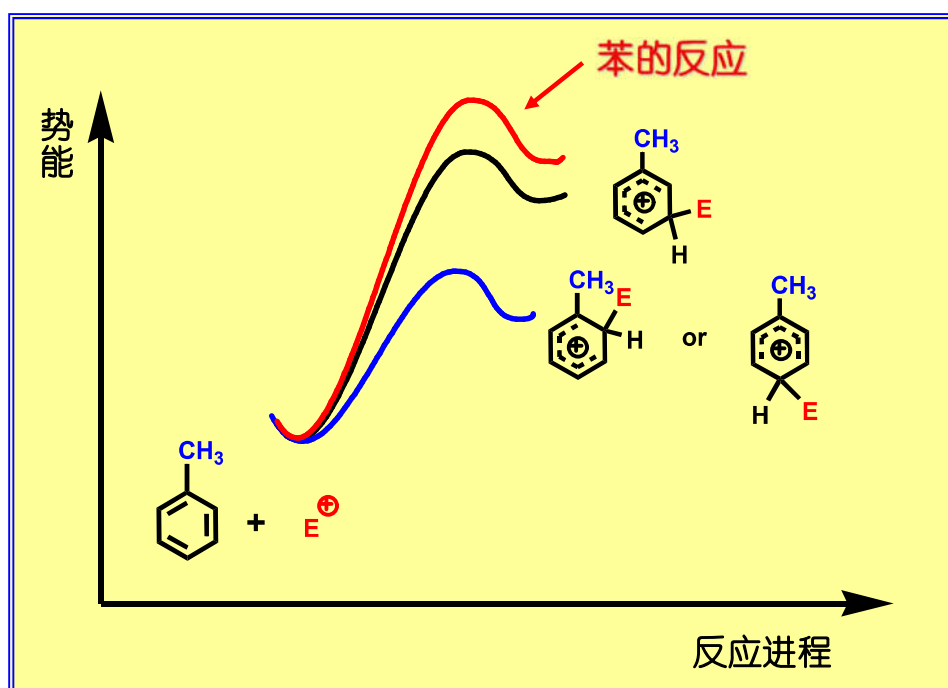
最稳定的共振式
(CH_3 起稳定作用)

• 间位取代

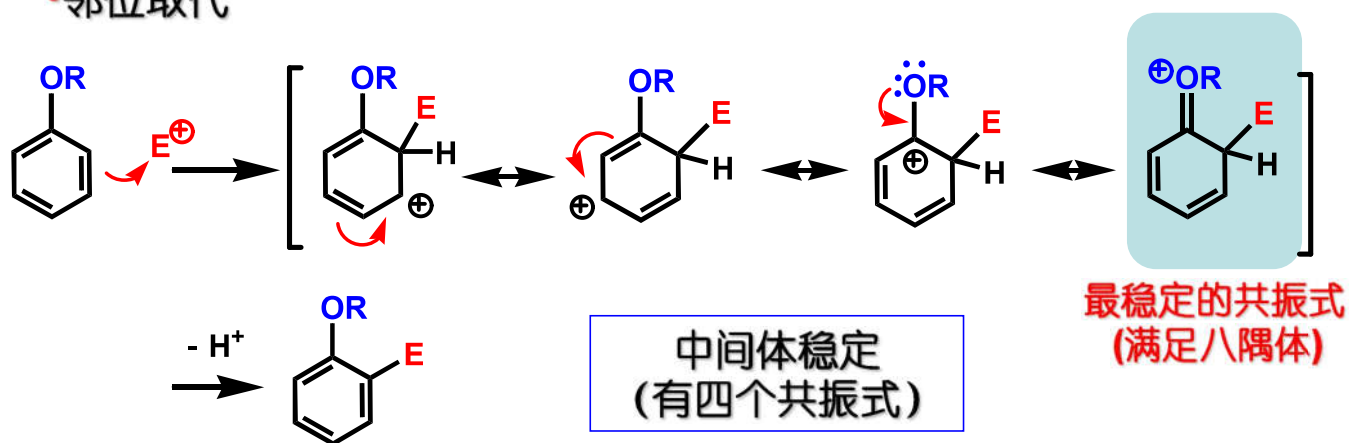
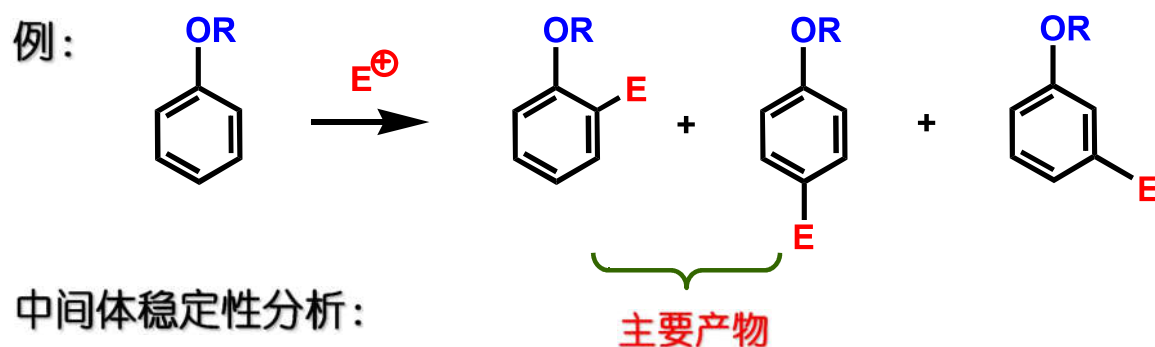


CH_3 的给电子效应未起作用

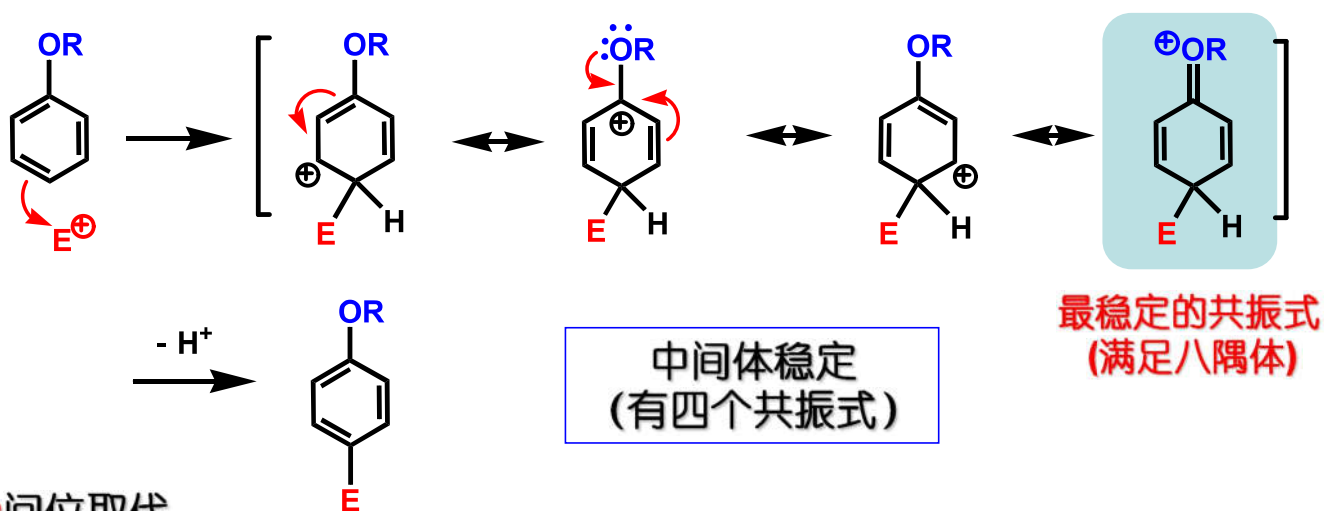
• 反应进程——势能图



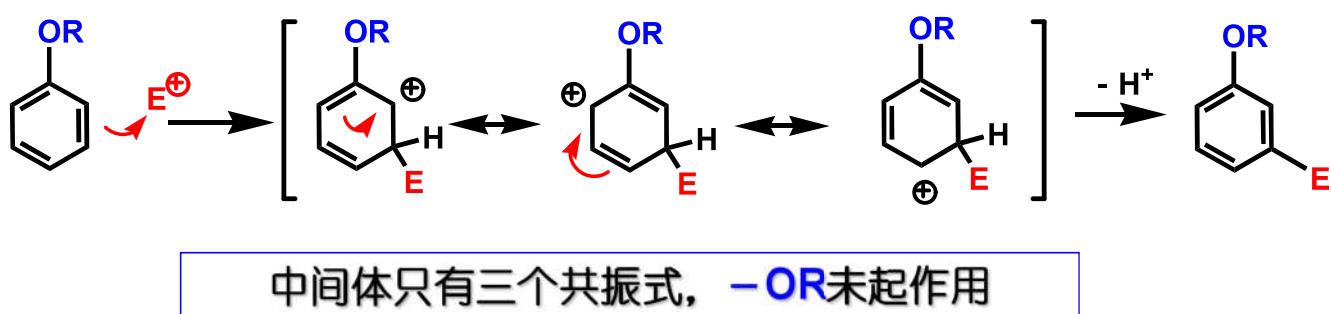
— CH_3 (致活基团)
使得邻、对、间三个
位置均活化。



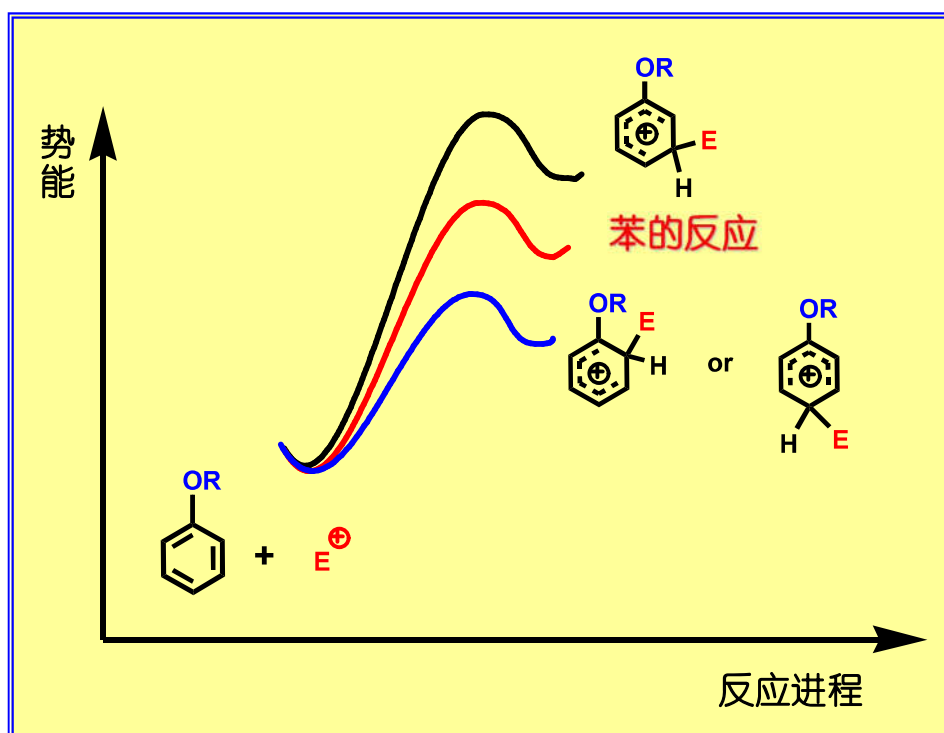
• 对位取代



• 间位取代

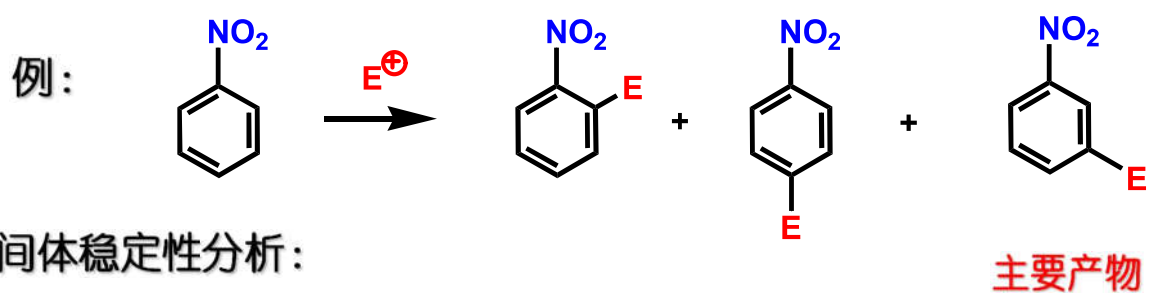


• 反应进程——势能图



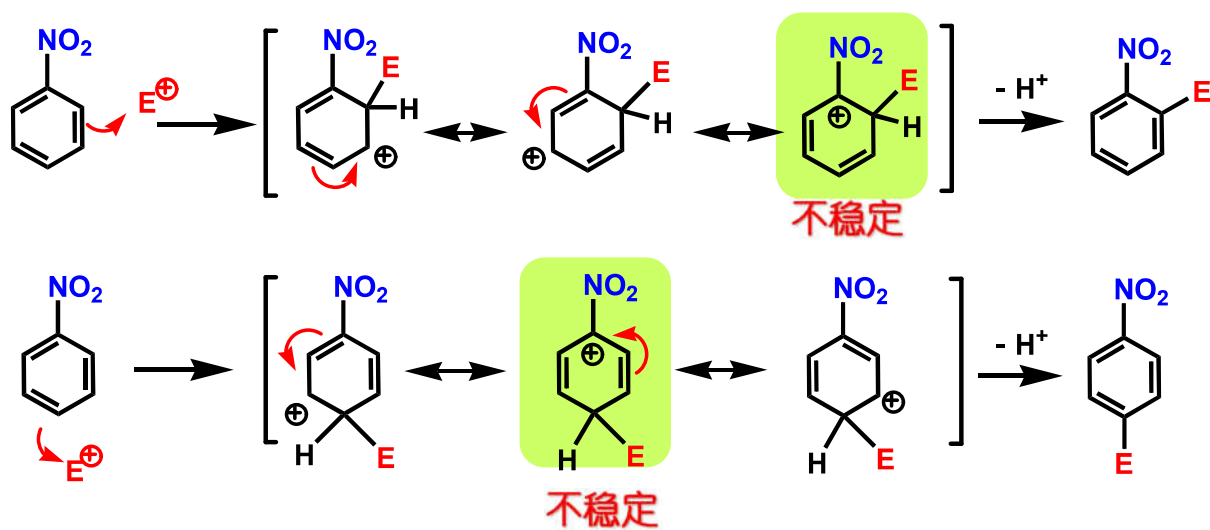
-OR使苯环邻, 对位活化, 使间位钝化。

■吸电子效应的影响



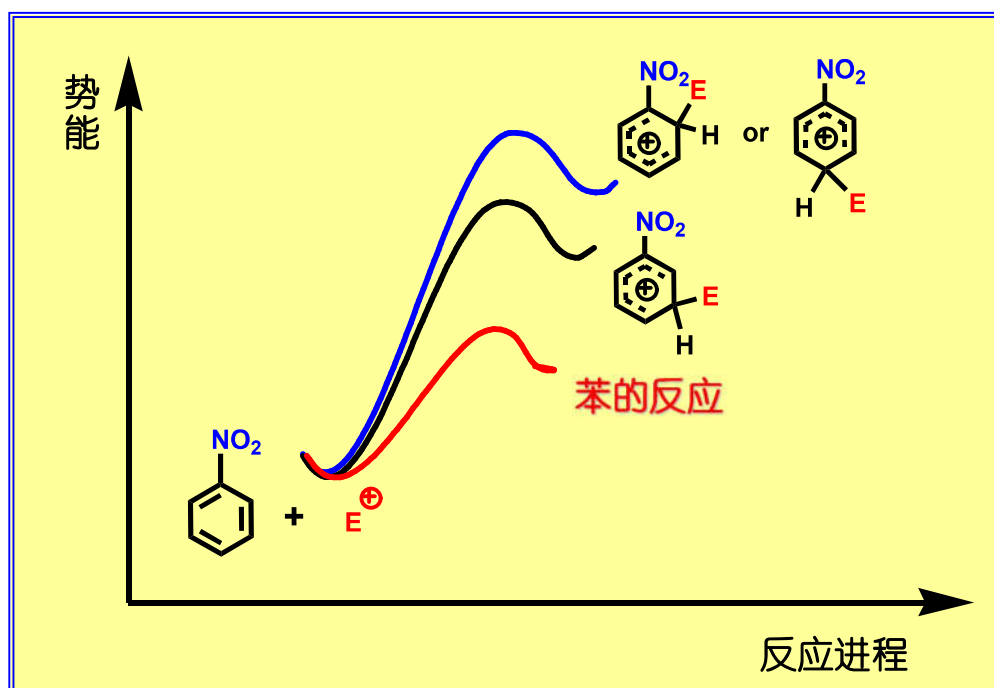
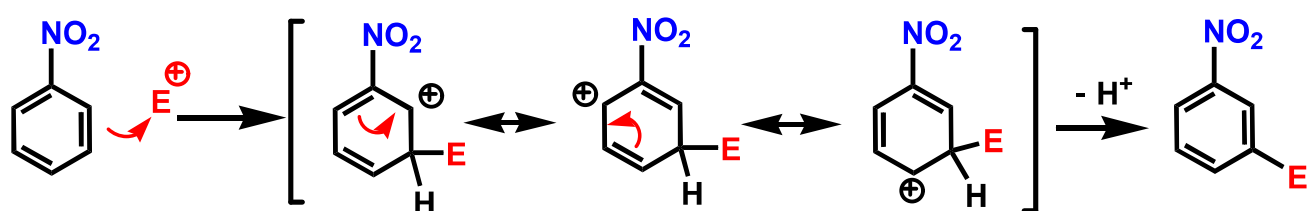
中间体稳定性分析：

•邻位、对位取代



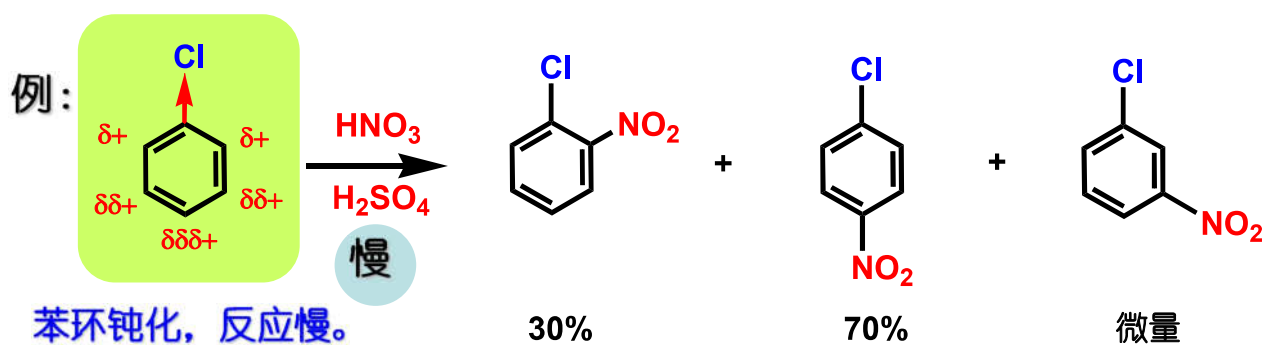
• 间位取代

没有特别不稳定的共振式。

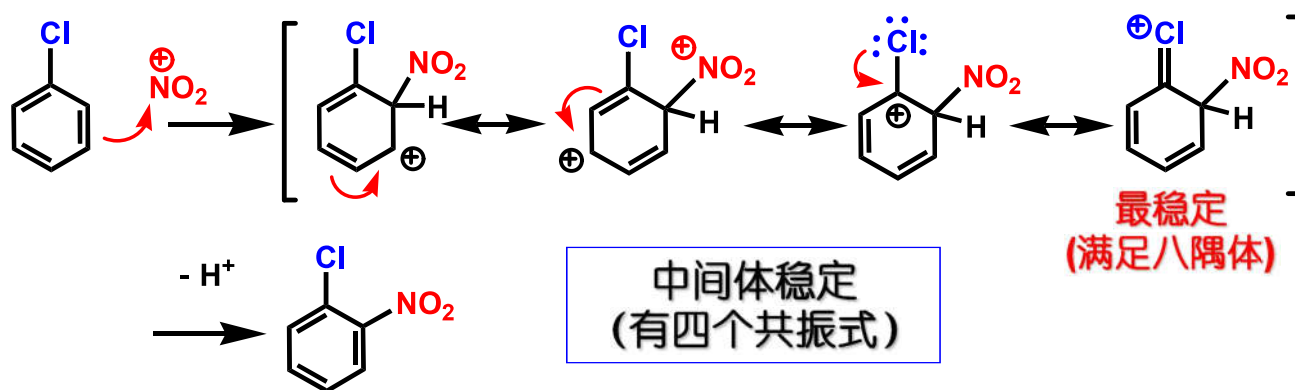


$-NO_2$ 使得
邻、对、间
三个位置均
钝化，间位
受到影响较
小。

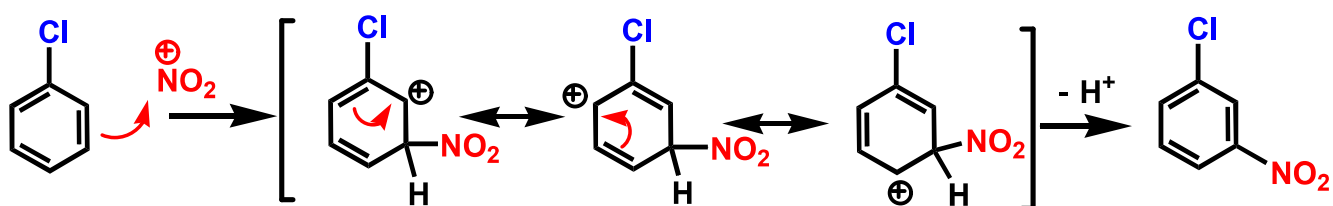
■ 卤素的双重作用: 邻对位致钝基



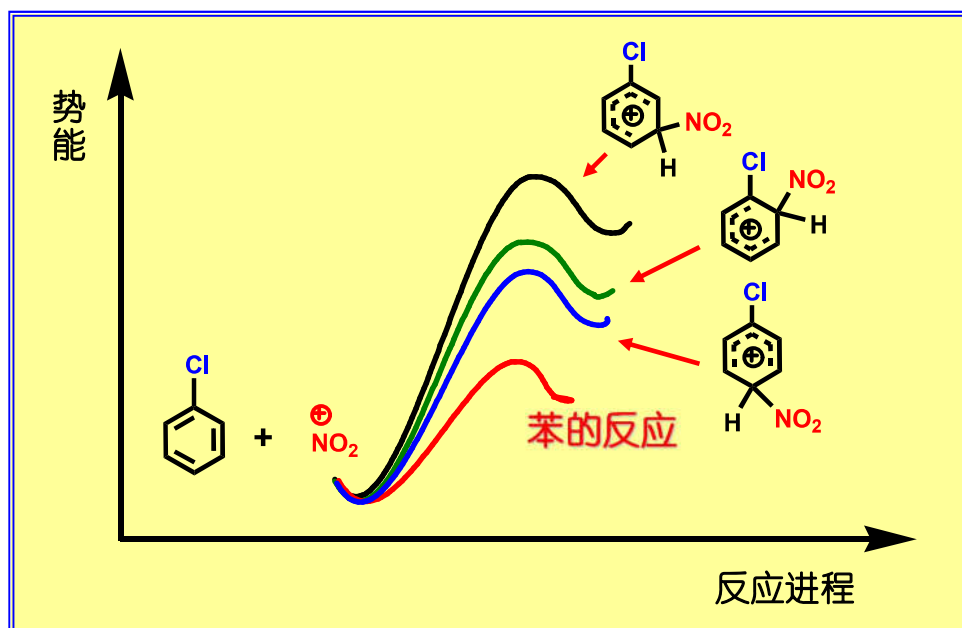
• 邻位取代 (对位取代情况类似)



• 间位取代



中间体只有三个共振式，不稳定



邻、对、间
三个位置均
钝化，间位
位受到影响
较大。

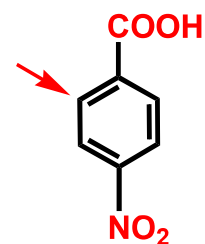
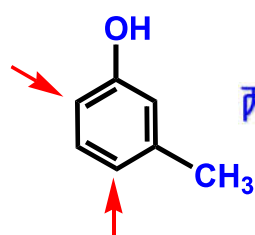
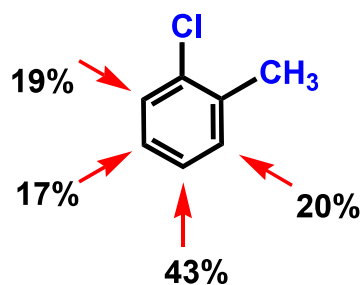
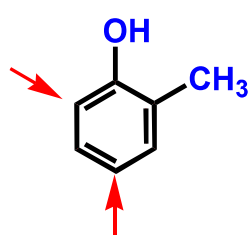
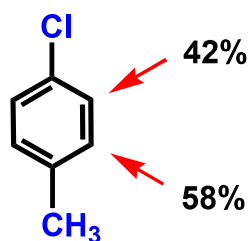
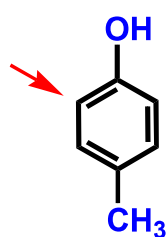
3. 双取代基时的反应取向

- 两个同类定位基时服从定位能力强者，差别不大时，得混合物

定位能力：

邻对位定位基 $-\text{NR}_2(\text{H}) > -\text{OH}(\text{R}) > -\text{NHCO}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{R} > -\text{OCO}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{R} > -\text{R} > -\text{X}$

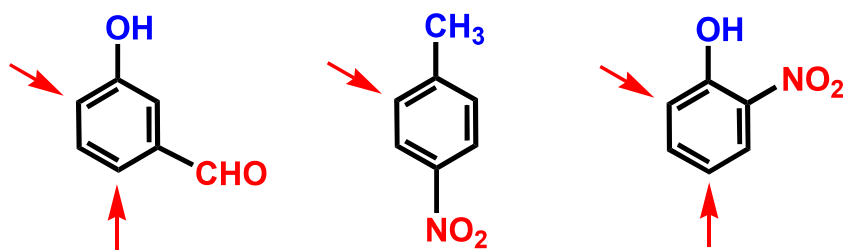
间位定位基 $-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_3(\text{H}) > -\text{NO}_2 > -\text{CN} > -\text{SO}_3\text{H} > -\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}$



两者定位一致

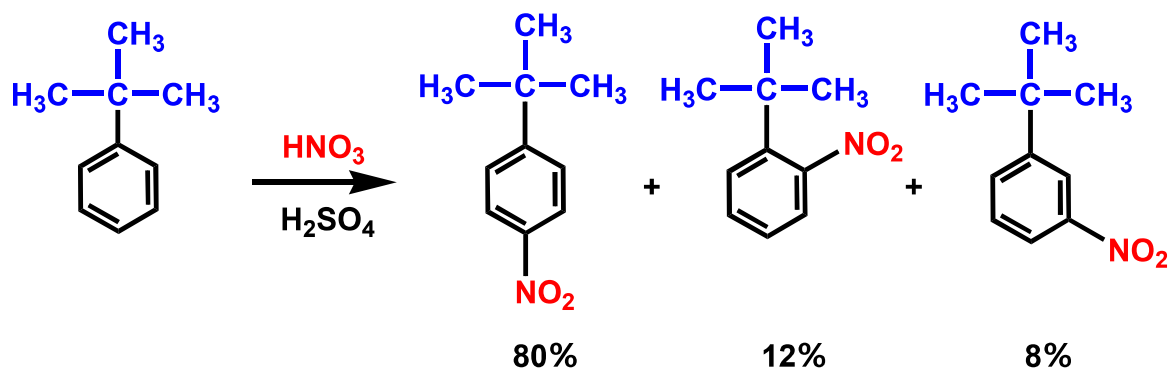
两个间位定位基

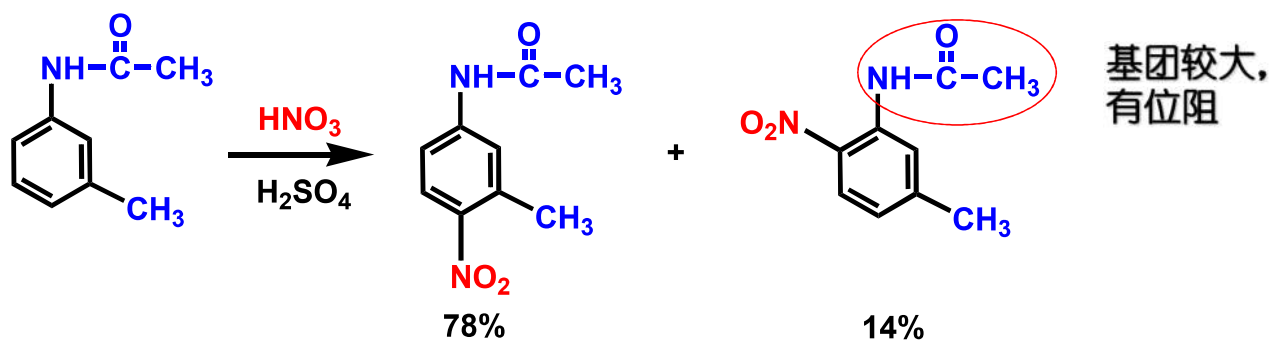
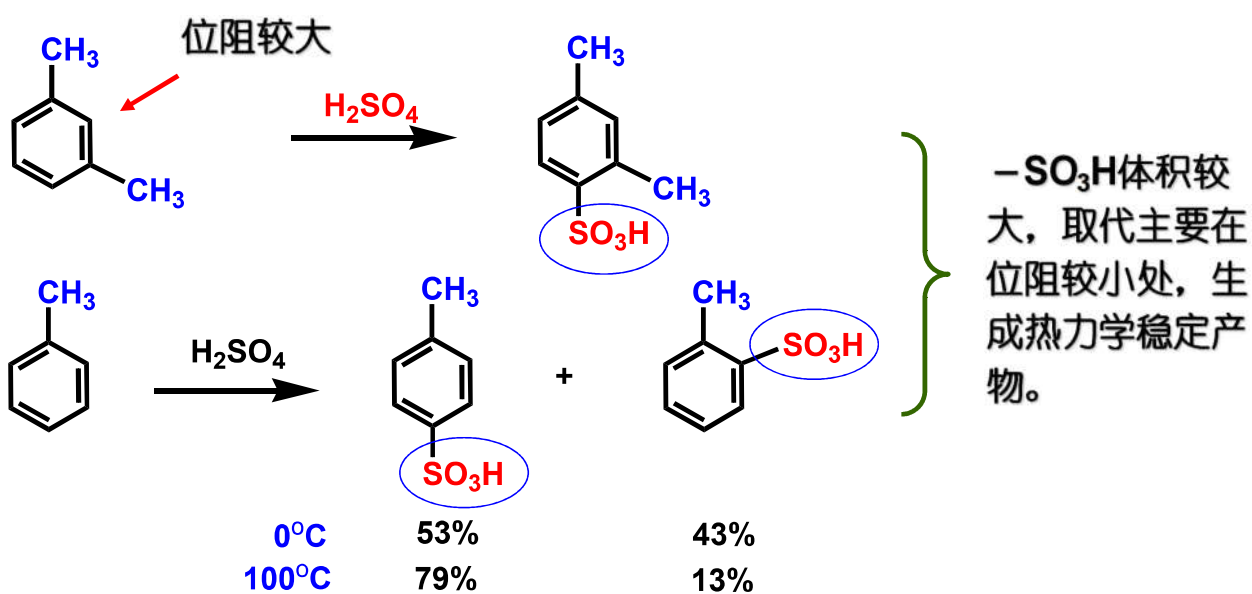
- 有不同类定位基时，服从邻对位基定位



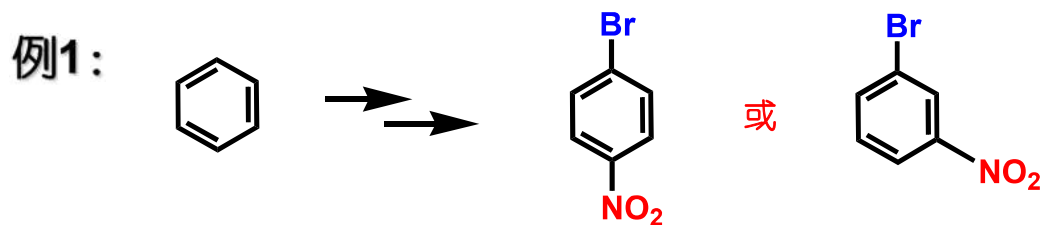
两者定位一致

4. 位阻对反应取向的影响

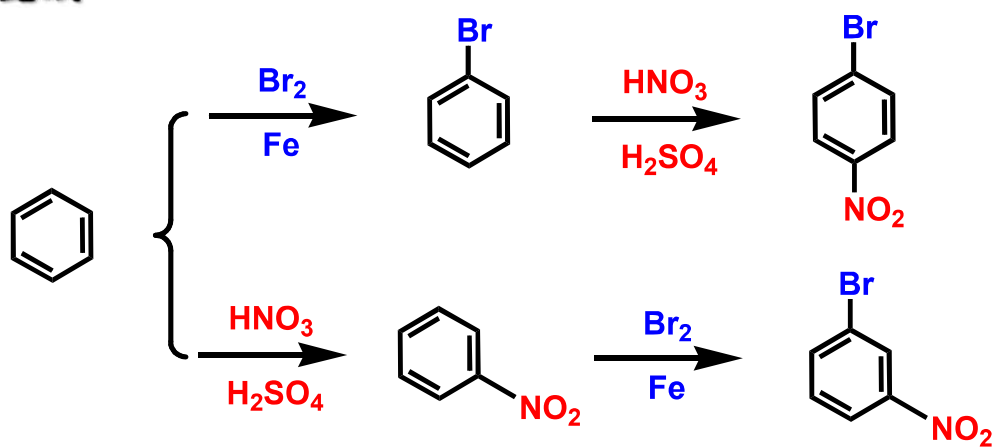


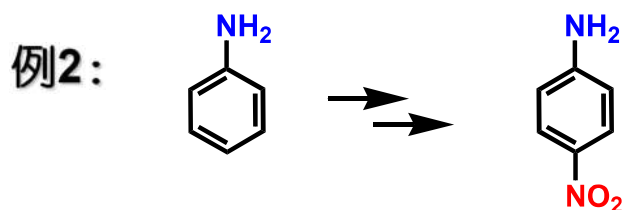


二. 取代基的定位作用在合成上的应用



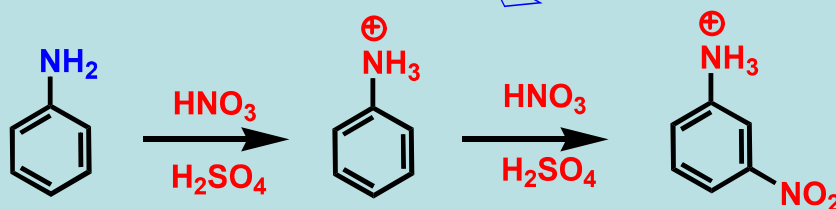
合成路线



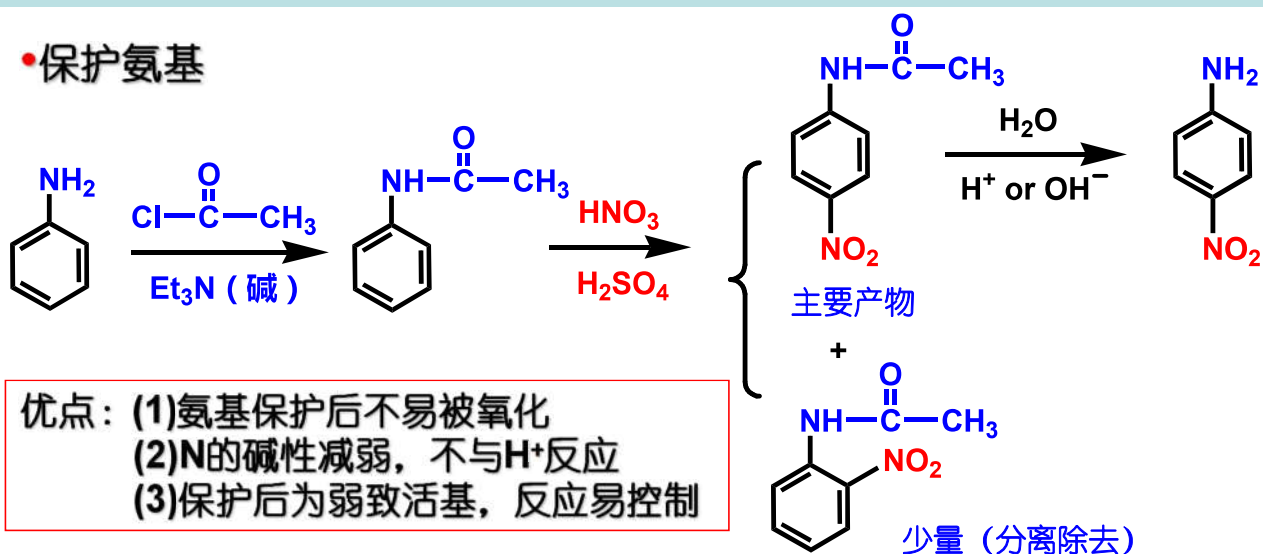


存在问题:
 (1)苯胺易被硝酸氧化
 (2)苯环钝化, 反应难,
 生成少量间位产物

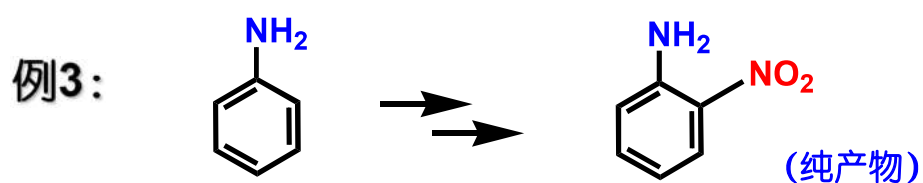
•直接硝化



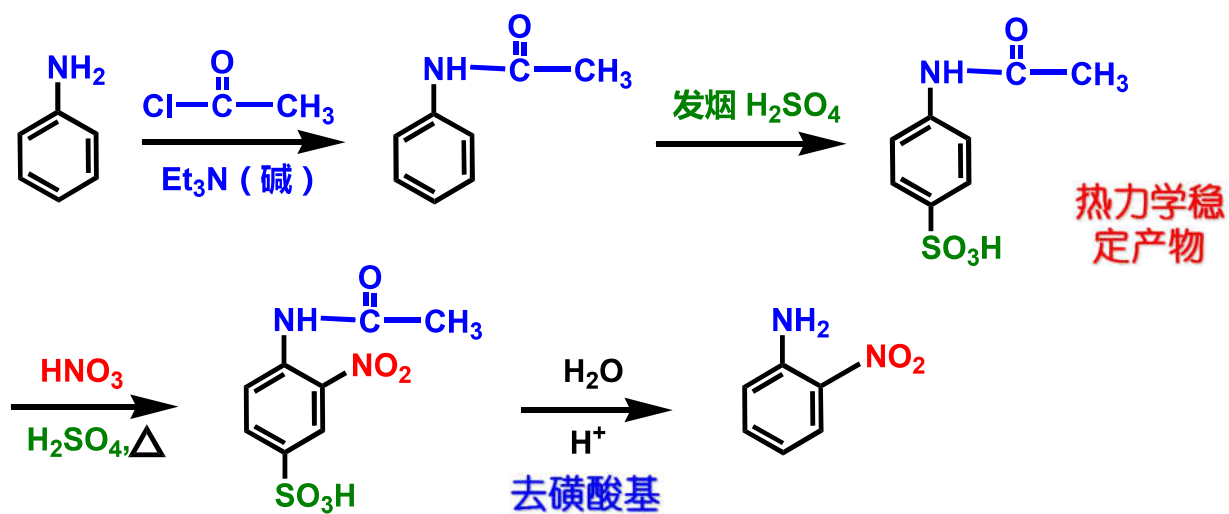
•保护氨基



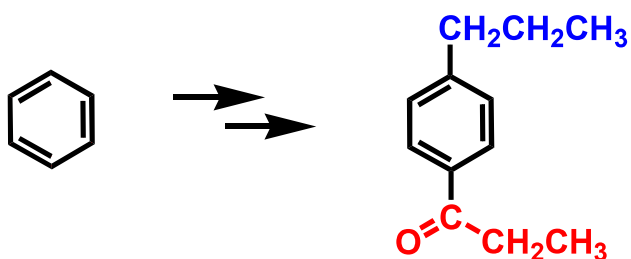
优点: (1)氨基保护后不易被氧化
 (2)N的碱性减弱, 不与H⁺反应
 (3)保护后为弱致活基, 反应易控制



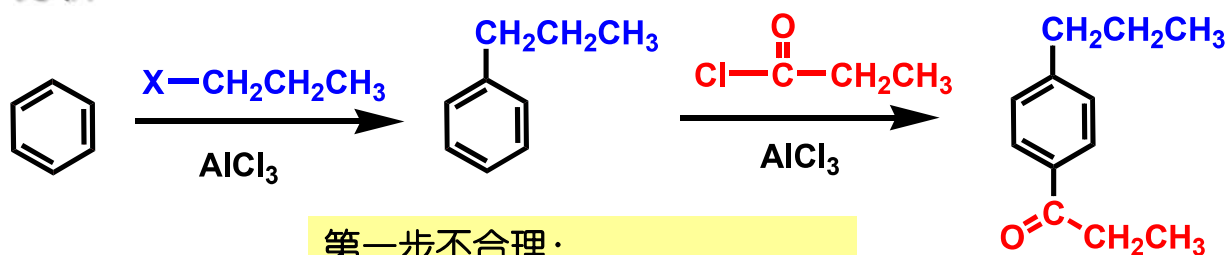
合成方法：先保护对位



例4:



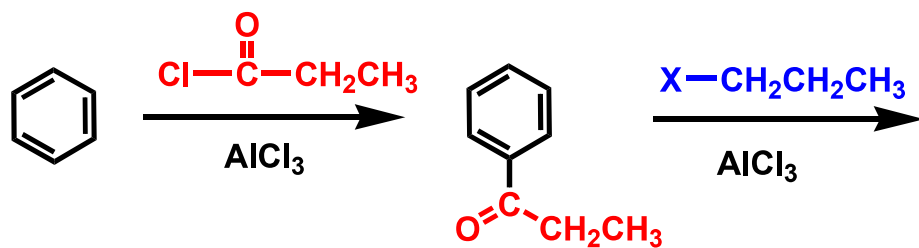
•分析



第一步不合理:

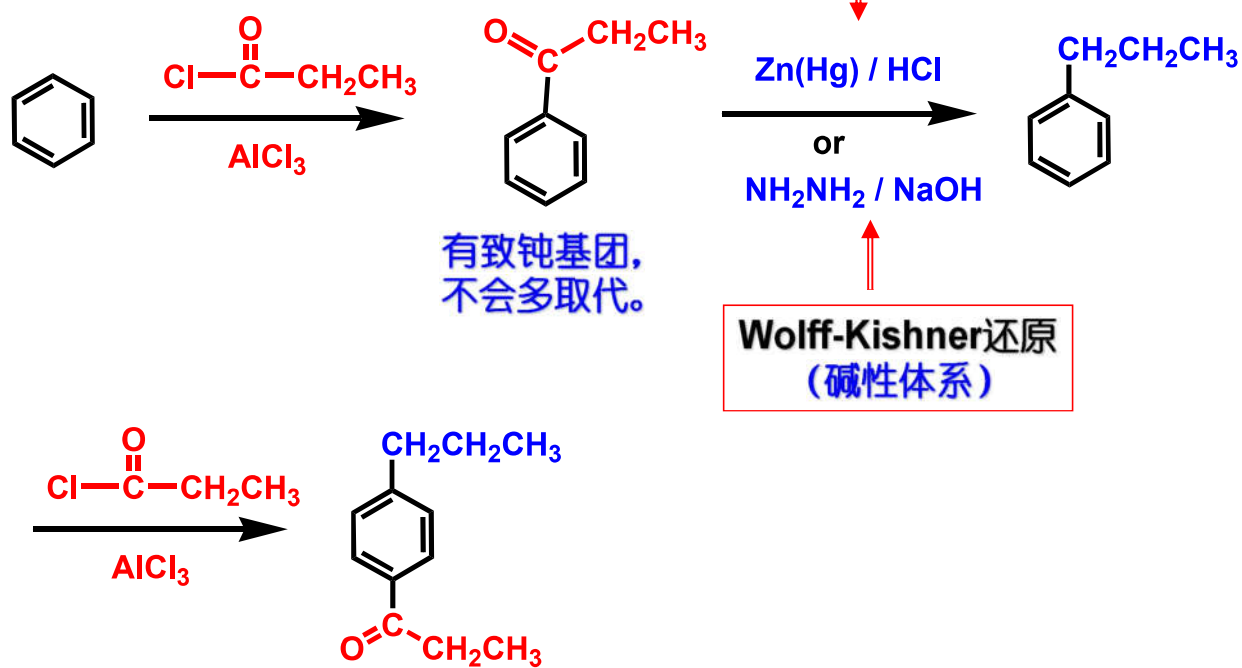
- (1) 直接接丙基, 有重排产物
- (2) 丙基为致活基团, 易多取代

或



第二步反应
难发生
(为什么?)

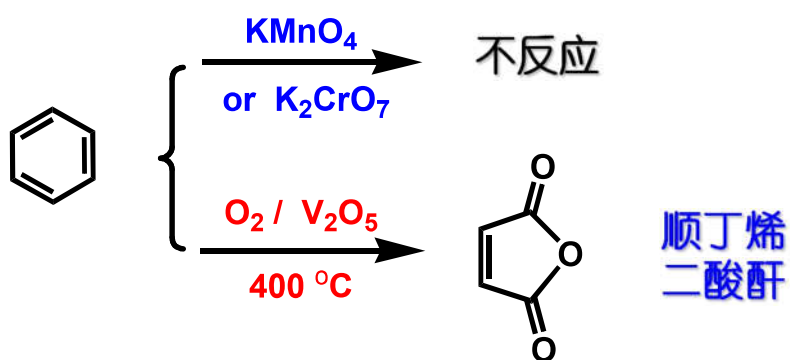
•较好的合成路线



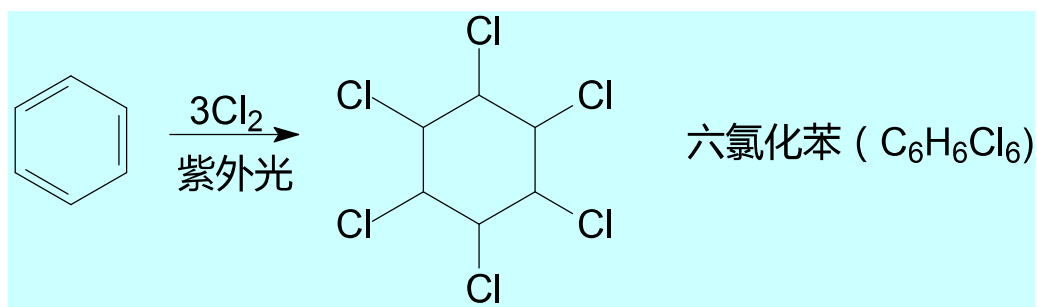
三. 苯及其同系物的氧化和加成反应

1. 氧化反应

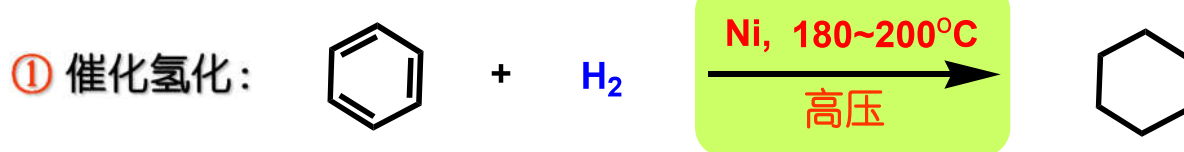
● 苯环的氧化



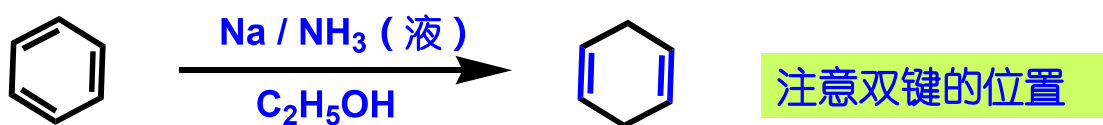
2. 加氯反应



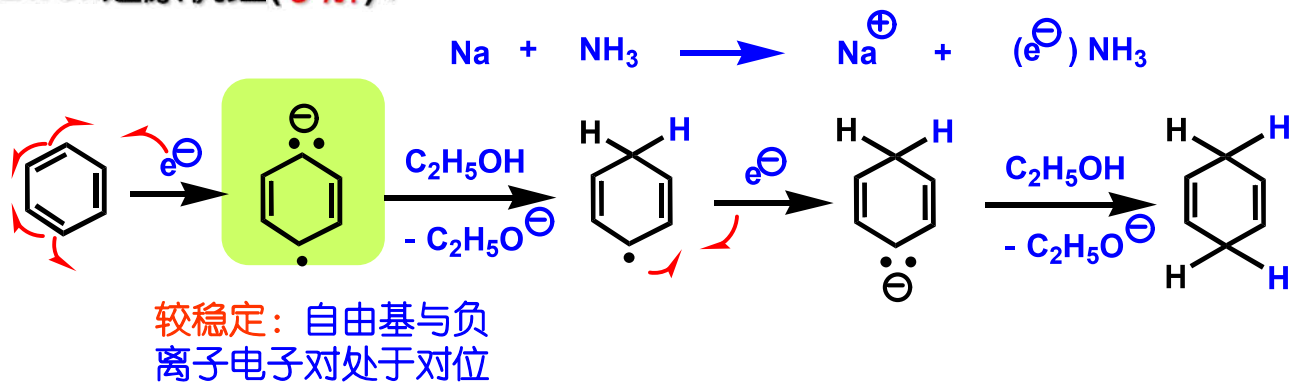
3. 苯环的加氢



② Birch还原: (1, 4-加成) 生成1, 4-环己二烯。

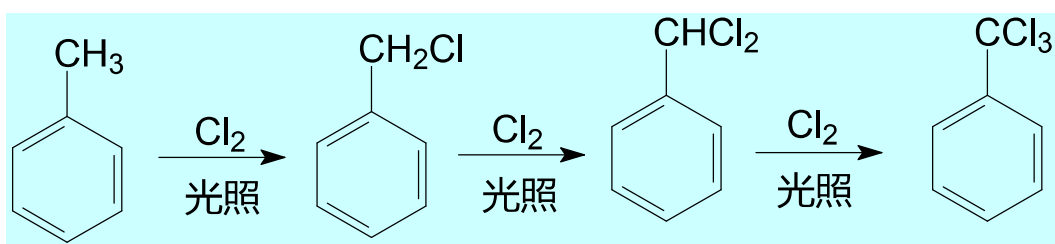


• Birch还原机理(了解):

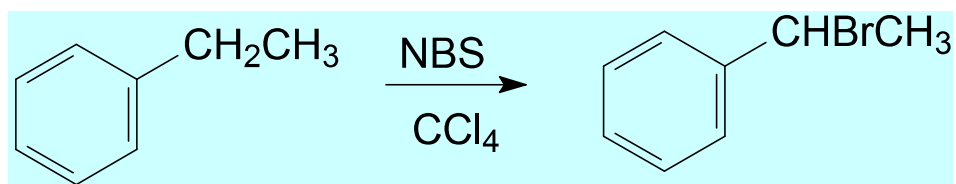


四 芳烃侧链上的反应

1. α -氢的卤代反应



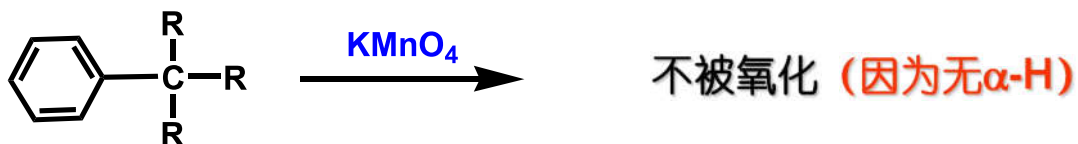
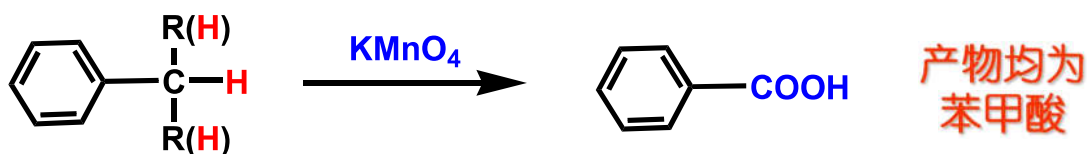
氯代



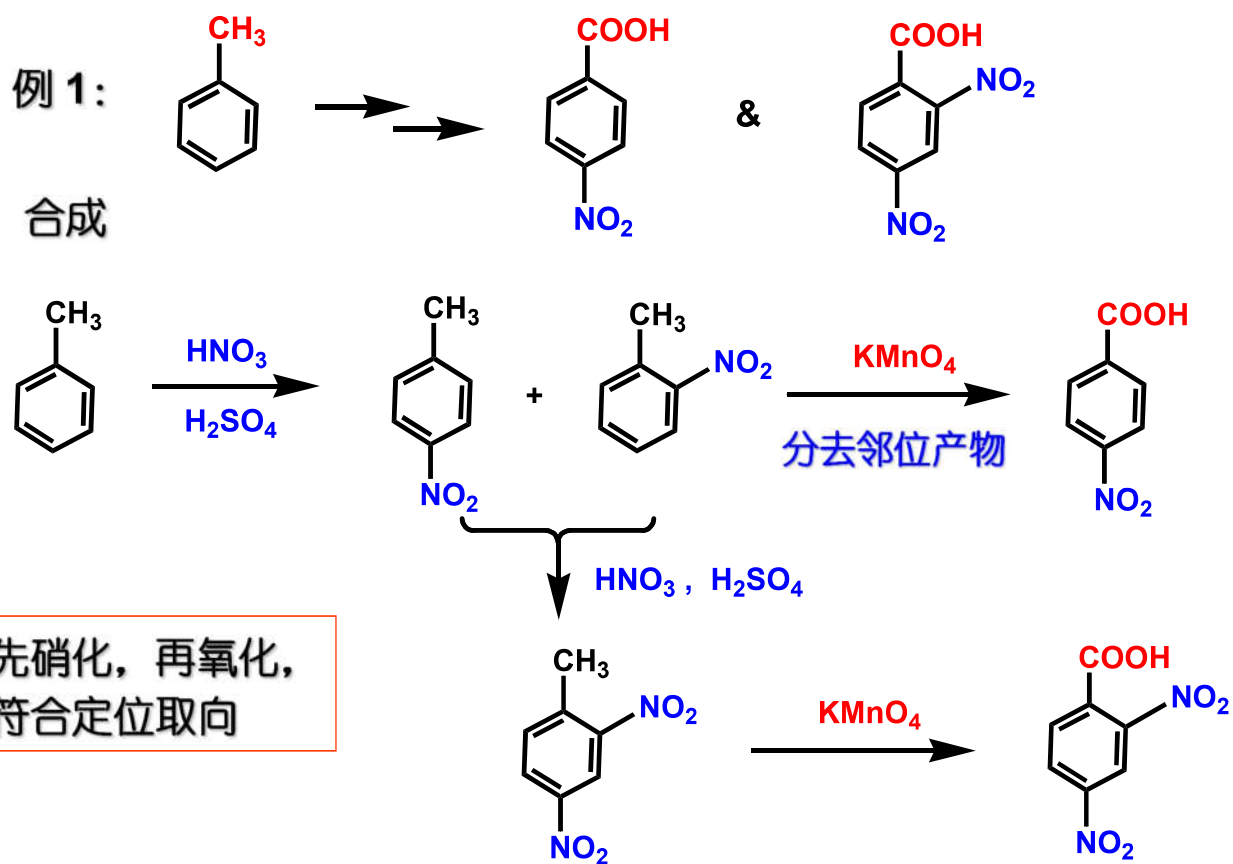
溴代

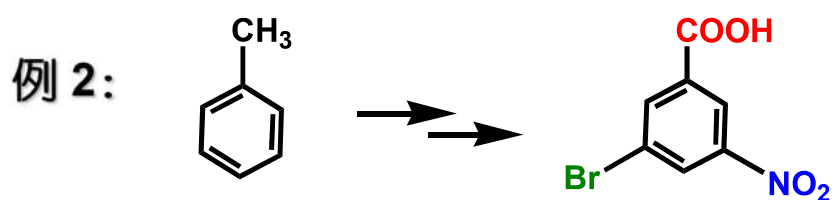
2. α -氢的氧化反应

一般情况下，不论侧链的长短，以及侧链上还连有什么基团，只要有 α -H，就能被氧化成苯甲酸。

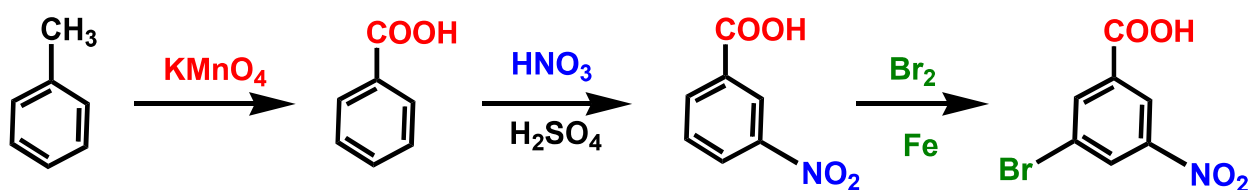


➤ 芳环侧链氧化在合成上的应用——制备苯甲酸衍生物



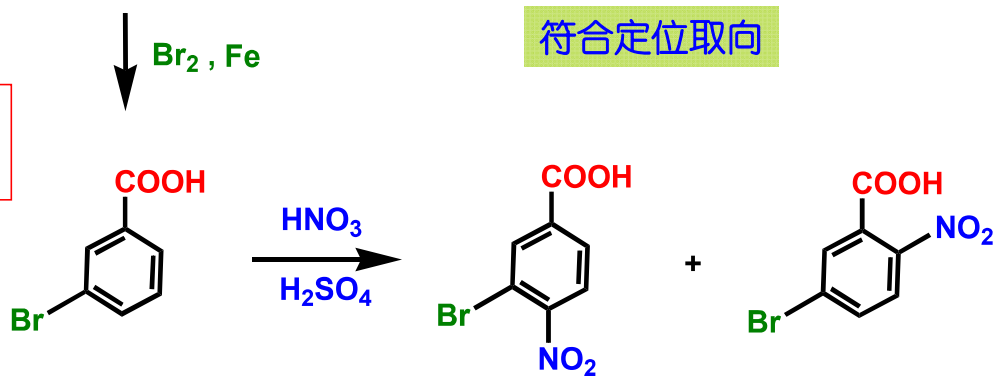


合成



符合定位取向

先氧化，再硝化，
最后溴代。



不能得到目标分子

本次课主要内容：

- 取代基对亲电反应的影响，苯环上取代基的分类，致活基和致钝基，邻对位定位基和间位定位基。
- 用诱导和共轭电子效应解释取代基对反应活性的影响及定位作用。反应中间体的相对稳定性分析。
- 双取代基对反应取向的影响。位阻对反应取向的影响。
- 取代基的定位作用在合成中的应用。
- 苯环的氧化和加成
- 芳烃侧链上的反应