

有机化学

(中 册)

化学系有机化学教研室编

中山 大 学

一九七六年九月·广州

有机化学(中册)

目 录

第十二章 苯及芳烃

一、苯的结构	12·1
二、芳香烃的分类和命名	12·4
三、芳香烃的来源及制备	12·7
四、苯及其同系物的物理性质和 化学性质	12·11
五、苯环上取代反应的定位规律	12·18
六、个别化合物	12·30
七、三苯甲基游离基	12·39
习题	12·41

第十三章 芳香族卤代物

一、芳香族卤代物的制备	13·1
二、芳香族卤代物的性质	13·3
三、个别化合物	13·4
习题	13·6

第十四章 芳香族磺酸化合物

一、芳香族磺酸化合物的制备	14·1
二、芳香族磺酸化合物的性质及用途	14·2
三、萘磺酸	14·8
习题	14·9

第十五章 芳香族含氮化合物

I. 芳香族硝基化合物	15·1
一、制备	15·1
二、性质	15·2
三、合成硝基麝香	15·7
II. 芳香族胺	15·8
一、芳香胺的制法	15·8
二、化学性质	15·9
III. 重氮化合物	15·15
一、重氮化反应	15·15
二、重氮盐的化学性质	15·16
IV. 偶氮染料	15·20
一、偶氮染料及指示剂	15·20
二、结构与颜色的关系	15·23
习题	15·25

第十六章 芳香族含氧化合物

I. 酚及芳香醇	16.1
一、苯酚的来源及工业制法	16.1
二、苯酚的性质	16.3
三、苯酚的一些衍生物	16.9
II. 苯醌	16.11
一、制备	16.11
二、性质	16.11
III. 芳香醛和酮	16.14
一、制备	16.14
二、性质和用途	16.15
IV. 芳香族羧酸	16.19
一、苯甲酸	16.19
二、对苯二甲酸	16.23
三、邻苯二甲酸和邻苯二甲酸酐	16.24
四、邻羟基苯甲酸	16.25
V. 芳香族过酸	16.26
习题	16.28

第十二章 苯及芳烃

在有机化学发展的初期研究得较多的是具有开链结构的脂肪族化合物。当时也发现从香树脂、香料油等天然产物中得到的一些化合物,在性质上和脂肪族化合物有显著的差别,它们的碳氢含重比(C/H)都高于脂肪族化合物,并且大都具有香味。由于当时还不知道它们的结构就根据它们有香味这一特征而总称为芳香族化合物。

由于芳香族化合物化学的发展,发现了许多新的化合物,按其化学性质应该把它们归在芳香族化合物这一类中,但它们并没有香味。因此“芳香族化合物”这个名词虽然沿用至今,但早已失去了原来的意义,而具有新的内容。现在所说的芳香族化合物是指分子中具有苯的结构单位的化合物。

苯及芳烃是芳香族化合物。芳烃是一类很重要的化合物,尤其是苯、甲苯、二甲苯、萘等,它们是合成高分子的原料,也是染料、医药、炸药等的基本原料。

苯是芳烃中最简单也是最重要的一个化合物,要认识芳香族化合物的特性,必须首先讨论苯的结构和特性。

一、苯的结构:

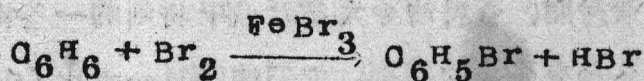
长期以来,人们在研究苯的结构方面做了大量工作,人们对苯分子结构的认识也是通过实践——认识——再实践——再认识的过程。

从元素分析和分子量测定确定苯的分子式为 C_6H_6 ,

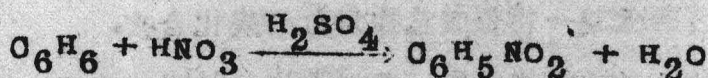
从分子式看,它应该显示出不饱和化合物的性质。然而,人们通过实

验发现,苯在一般实验条件下,与卤素、硫酸等都不发生加成反应,与高锰酸钾也不起作用,因此苯的不饱和性是很不显著的。然而,在一定条件下苯却容易发生取代反应——即苯分子中的氢原子被某些原子或原子团所取代。例如:

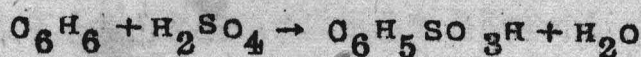
1、卤化作用:氢原子被卤素所取代。



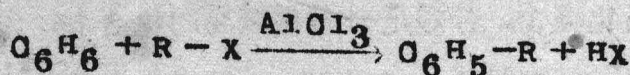
2、硝化作用:氢原子被硝基取代。



3、磺化作用:氢原子被磺酸基取代。

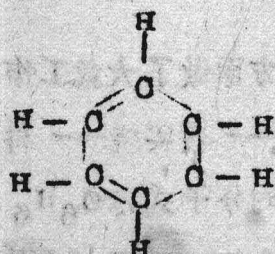


4、烷基化反应:在无水三氯化铝作用下,卤代烷可和苯发生反应,苯里氢原子被烷基取代。



上述这些实验事实说明苯具有一种特别的稳定性,这种稳定性是芳香族化合物重要的特性之一。

进一步研究表明,在苯的一元取代物中,只有一种,没有异构体,说明苯分子中的六个氢原子都是一样的。于是有人根据上述实验材料提出了苯的如下结构式:



或写成



这种结构式称为克库勒式,它需能解释苯的六个氢原子的等同性,其一元取代产物只有一种的问题。但是,不能解释它既然有三个双键,为什么反而不易发生加成反应和氧化反应等问题。显然,这种结构式尚未能揭示苯分子内在矛盾的特殊性,因而它未能表示出苯的特殊结构。

随着生产和科学技术的发展,特别是近代物理方法发展,为人们认识苯的结构提供了许多可靠的证据,从而使人们对苯的结构特殊性有进一步认识。x光、电子衍射和光谱研究都证明了苯环上所有原子都在同一平面上,是个正六边形,碳碳键键长都为 $1.39\text{\AA}$,键角都是 120° 。苯分子中碳碳键长($1.39\text{\AA}$)比一般 $\text{O}-\text{O}$ 键长($1.54\text{\AA}$)短,比一般 $\text{O}=\text{O}$ 键长($1.34\text{\AA}$)长,它既没有单双键之分而只含有一种介于单双键之间的特殊的键。

根据近代物理方法提供的证据,人们用分子轨道学说为苯的结构提出了合理的解释。分子轨道学说认为苯分子中六个碳原子都是 sp^2 杂化的,每个碳原子以 sp^2 杂化轨道互相交盖,形成一个由六个 $\text{C}-\text{C}$ 键相连的六碳环。每个碳原子还以一个 sp^2 杂化轨道与氢原子的s轨道交盖,形成 $\text{C}-\text{H}$ 键。由于 sp^2 杂化具有共平面性,所以六个碳原子和六个氢原子都在同一平面上,键角为 120° 。如图12-1所示。每个碳原子还剩下一个未杂化的p电子,其轨道垂直于苯环所在平面,彼此平行互相交盖形成一个闭合的共轭体系,也称为大 π 键。如图12-2所示。这样,在苯分子中 π 电子云的分布并不局限在那两个碳原子之间,而是平均分布在六个碳原子所构成的平面上下。如图12-3所示。

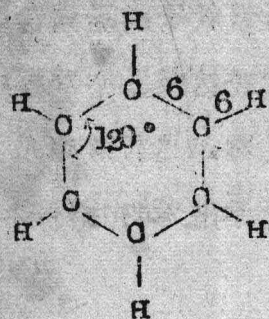


图 12-1

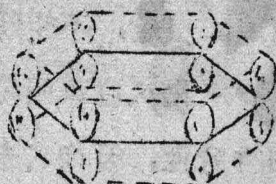


图 12-2

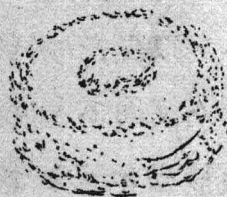


图 12-3

闭合共轭体系是苯的结构的主要特征,这是苯分子所具有特殊矛盾——即结构特殊性。它使苯环成为一个比较稳定体系,也由此决定了苯不活泼,不易氧化,而易于发生取代反应的特殊性质。

我们现在仍然采用习惯上沿用下来的克库勃式子  表示苯的结构。但必须记住:苯分子中的碳碳键不是普通的单双键,而是一个闭合共轭体系。近年来有些书和杂志采用另一些式子来表示苯的结构。如。



在解决苯的结构过程中,曾出现唯心的“共振论”来解释苯的结构。它主要是用一些不存在的抽象结构式去描述真实存在的分子,我国化学工作者曾对“共振论”提出了批判。

二、芳香烃的分类和命名

按照芳环的数目和连接方式,芳烃可分为单环芳烃和多环芳烃。

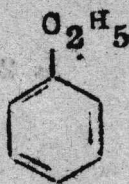
1、单环芳烃

这种烃只含一个苯环,如苯及其同系物(烷基苯)和芳基取代饱和脂肪烃。

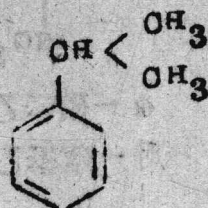
苯的同系物(烷基苯)及衍生物(苯环上氢原子被其他基团如 NO_2 , X 等取代的化合物)的命名是以苯环作为母体, 烷基(或其它基团)当作取代基, 称为某基苯, 而在同系物中常将基字省去如:



甲 苯



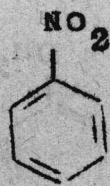
乙 苯



异丙苯

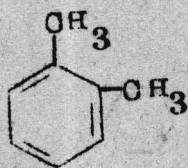


氯 苯



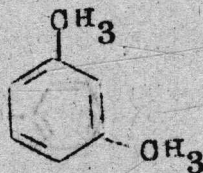
硝基苯

如果环上有两个取代基时, 命名仍以苯(或烷基苯)作为母体, 取代基名称放在母体的前面, 称为某基苯, 取代基的位置用阿拉伯数字表示, 两个取代基亦可用邻、间、对(简写作 $\text{o}-$, $\text{m}-$, $\text{p}-$)等字表示, 环上取代基位置应取最小数值。



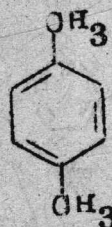
1, 2 - 二甲苯

或邻-二甲苯



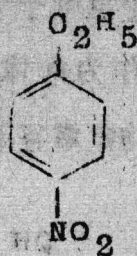
1, 3 - 二甲苯

间-二甲苯

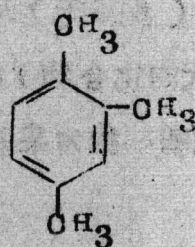


1, 4 - 二甲苯

对-二甲苯

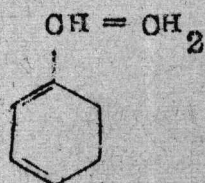


4-硝基乙苯
对-硝基乙苯

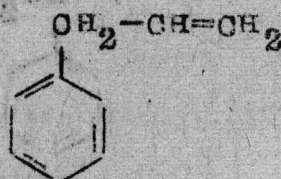


1, 2, 4-三甲苯

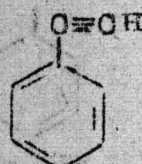
苯代不饱和烃, 常将不饱和烃当作母体, 把苯环当作取代基来命名。例如:



苯乙烯



3-苯丙烯



苯乙炔

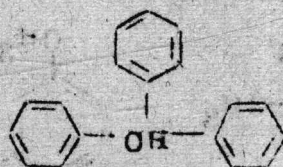
3. 多环芳烃

这种烃含多个苯环。按苯环之间联接不同, 可分为二类:

一类是分子中多个苯环彼此以单键直接连接, 或通过一个或多个碳原子相连接, 这一类常称多环芳烃。例如:

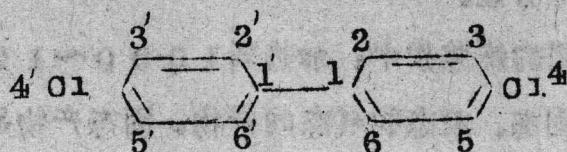


联 苯



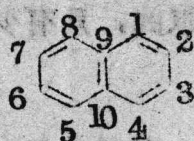
三苯甲烷

联苯的取代物命名时, 是将母体联苯编号, 取代基的位置用阿拉伯数字表示。例如:

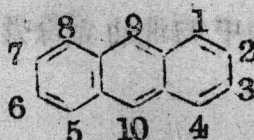


4, 4'-二氯联苯

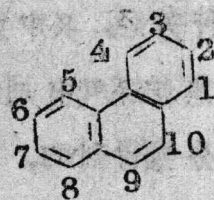
另一类是分子中的多个苯环以共用二个相邻碳原子而相互骈连(或叫稠合), 这一类常称为稠环芳烃。例如:



萘

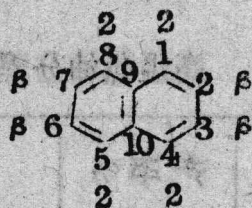


蒽

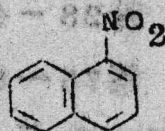


菲

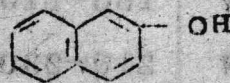
萘的取代物命名, 是以萘作为母体, 将萘环编号, 取代基以数字(或希腊字母)表示位置。



例如:



1-硝基萘
(α -硝基萘)



2-羟基萘
(β -羟基萘)

三、芳香烃的来源及制备

芳香烃的主要来源是煤和石油。

1. 从煤获得芳烃。

把煤放在密闭的炼焦炉中,加热到 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$,煤即焦化分解而生成固态、液态和气态的产物。固态产物是焦炭,它用于冶金工业和生产电石。液态产物是氨水和黑色粘稠状的煤焦油,煤焦油中含有大量的芳香族化合物。气态产物是焦炉气,也称煤气,其中主要含氢和甲烷,还有一氧化碳、乙烷、乙烯等。在焦炉煤气中还含有多种芳烃,其中主要是苯和甲苯。目前从煤干馏得到苯大部分(90%)是从焦炉煤气中用煤焦油中的洗油馏份吸收提取的,只有少量从煤焦油中分馏得到的。

煤焦油组分十分复杂,现在已知煤焦油中含有近500种有机物,其中绝大多数是以芳烃为主的芳香族化合物。也有些是芳香族含氧化合物和含硫含氮杂环化合物。要把煤焦油中的化合物分离出来加以利用,主要加工方法是将煤焦油进行分馏,分馏时截取几个不同沸点的馏份可得下列各种产品。

表12-1 高温焦油分馏所得各馏份情况

馏份	沸点范围 $^{\circ}\text{C}$	产率%	主要组分含量%
轻油	180°C 以下	0.5~1	苯、甲苯、二甲苯
酚油	180-210	2-4	酚 28-40%
萘油	210-230	9-12	萘 75~84%
洗油	230-300	6-9	甲基萘、茚、联苯等
蒽油	300-360	20-24	蒽 18~30%、菲
沥青	360以上	50-55	

目前,从煤焦油中分离获得芳烃,是我国获得芳烃的主要工业来源之一,但这个来源受冶金工业发展的限制,而且从炼焦副产品煤焦油中回收的芳烃的数量不太多(例如用1000吨煤炼焦,仅得到6.9吨苯,1.35吨甲苯及少量二甲苯),这远远不能满足化学工业发展的需要。目前,国际上生产芳烃的主要原料已转向石油。我国有丰富的石油资源,随着我国石油工业的迅速发展,从石油中取得芳烃也将成为重要来源。

2、从石油中获得芳烃。

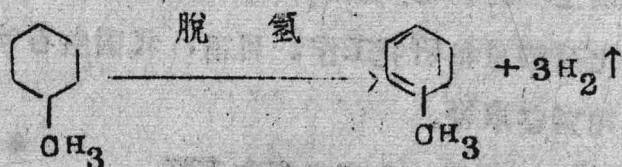
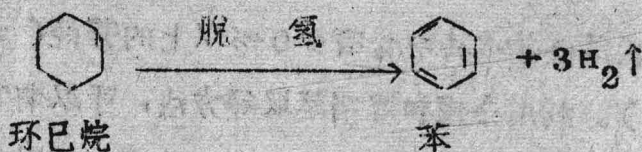
工业上主要有两个从石油获取芳烃的途径。

(1)石油的催化重整。

所谓“重整”就是通过催化剂的作用使油品中的烃分子的结构,由原来的烷烃、环烷烃重新调整变成芳烃。

以铂为催化剂的重整法,常称为“铂重整”。此法在40年代末已工业化,目前仍广泛应用,在“铂重整”的过程中,反应情况复杂,但生成芳烃的途径,主要经过下列几种类型的反应。

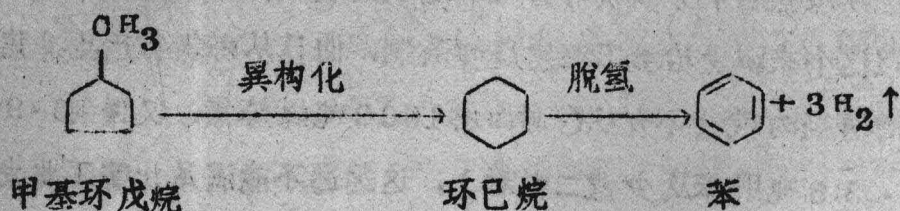
(i)环烷烃脱氢生成芳烃。例如:



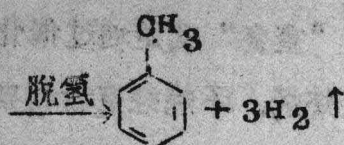
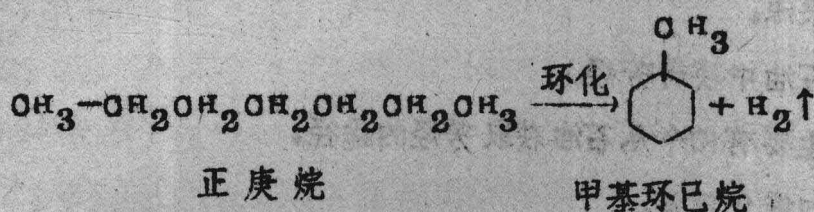
甲基环己烷

甲苯

(i) 环烷烃异构化, 脱氢生成芳烃。例如:



(iii) 烷烃环化, 脱氢生成芳烃。例如:



脱氢、环化、异构化等反应的结果, 使烷烃、环烷烃转变为芳烃, 因此, 这些反应又统称为芳构化反应。

铂重整的反应一般在 $480 \sim 500^\circ\text{C}$, $20 \sim 30$ 大气压下进行。原料可用石油的 $60 \sim 130^\circ\text{C}$ 汽油馏份。经过重整处理得到含有各种烃类的油状混合物, 其中含有 40% 以上的芳烃(主要包含苯、甲苯、二甲苯)。利用分馏和溶剂萃取等方法, 可以将它们分离出来。在铂重整的基础上, 为了进一步提高芳烃的收率, 我国目前还开展了以铼—铂作催化剂的重整研究工作。目前, 我国由石油生产轻质芳烃, 主要还是通过铂重整取得。

(2) 从石油烃的裂解同时生产烯烃和芳烃。

液态石油产品(沸程为 $95 \sim 250^\circ\text{C}$) 用高温裂解以制取烯烃

时,也生成一定数量的芳烃。近年来,由于乙烯、丙烯产量迅速扩大,所以这一芳烃的资源也在不断增加。

(3)乙炔聚合

在炔烃章中已提到通过乙炔的三分子聚合能生成苯,用这样的方法制取的苯,纯度很高,但成本也较高。

四、苯及其同系物的物理性质和化学性质。

1、物理性质:

苯是一个无色液体,沸点 80°C ,熔点 -5°C ,具有特殊气味,不溶于水,但溶于醚。苯的同系物多数为液体,和苯一样具有特殊气味,它们的蒸气有毒,不宜多吸。苯及其同系物比重都小于1,折光率较高。

在苯的同系物中,每增加一个 $-\text{CH}_2$ 单位,沸点平均升高 30°C 左右,含同数碳原子的各种异构体,其沸点相差不大,而结构对称的异构体都具有较高的熔点。

表12-2 苯及其同系物的物理常数

化合物	熔点 $^{\circ}\text{C}$	沸点 $^{\circ}\text{C}$	比重 d_4^{20}	折光率 n_D^{20}
苯	+5.5	80.1	0.8790	1.5001
甲苯	-9.5	110.6	0.8669	1.4969
乙苯	-93	136	0.8670	1.4959
正丙苯	-99.5	159.5	0.8620	1.4920
邻二甲苯	-28	114	0.8802	1.5056
间二甲苯	-54	139	0.8642	1.4972
对二甲苯	+13	138	0.8611	1.4958
苯乙烯	-30.6	146	0.9060	

2. 化学性质:

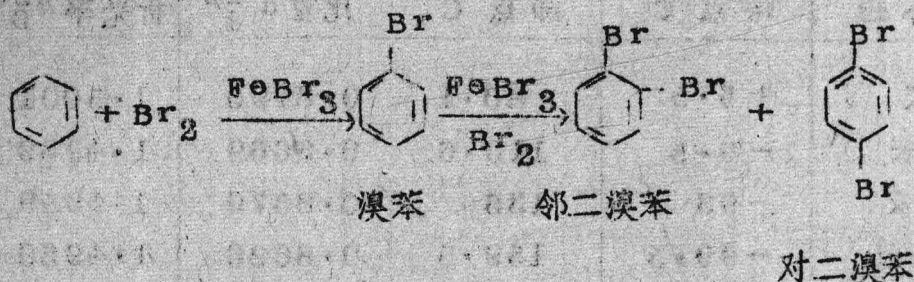
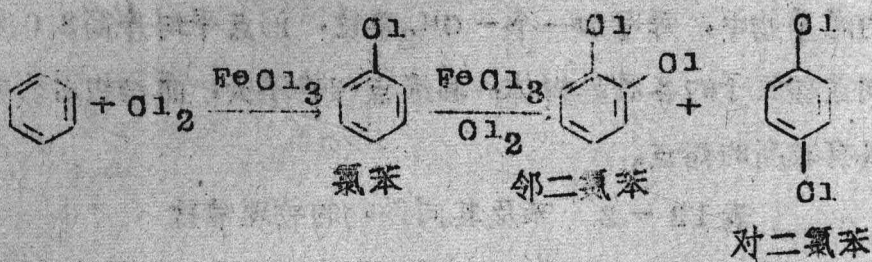
苯及同系物最重要的化学性质是容易起取代反应, 不易起加成反应。苯环的安定性, 容易起取代反应, 不容易起加成反应, 不易氧化等特性都是芳香族化合物的共性, 人们通常把此称为“芳香性”。

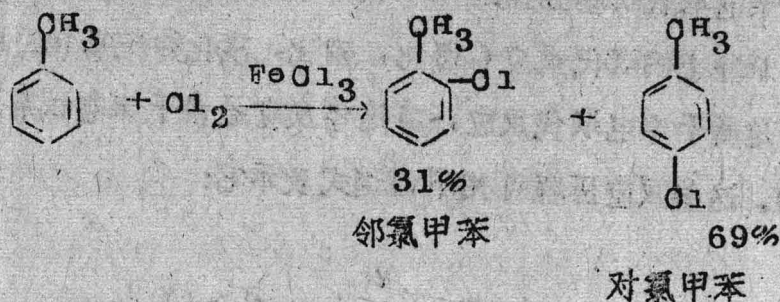
(1) 取代反应: 亲电取代反应历程:

苯环上的氢原子容易被卤素(X)、硝基($-\text{NO}_2$)、磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、烷基($-\text{R}$)及酰基($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$)等基团所取代, 生成苯的一系列衍生物, 这些反应是苯及芳烃在有机合成工业中具有广泛用途的化学基础。

(i) 卤化反应:

当有催化剂存在时, 在不高温度下, 苯与卤素作用生成卤(代)苯。





(ii) 硝化反应: 亲电取代反应历程

苯与浓硝酸和浓硫酸的混合物(一般称此为混酸)作用, 生成硝基苯。

