



药品



第四章 芳香烃

作者姓名：李培凡

作者单位：天津医学高等专科学校



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE



目录



第一节 单环芳烃



第二节 稠环芳烃



学习目标

- ☑ **掌握** 单环芳烃的命名；苯的结构特点；芳香烃的“芳香性”。
- ☑ **熟悉** 常见的定位基的定位效应及其应用；萘、蒽等稠环芳烃。
- ☑ **了解** 致癌芳烃。



第一节

单环芳烃





一、苯的结构

1. 分子式 C_6H_6 。

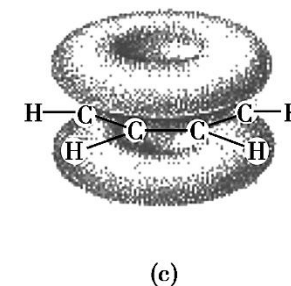
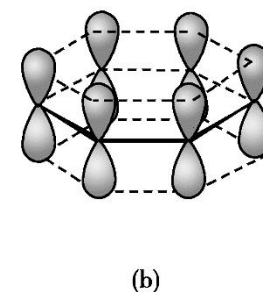
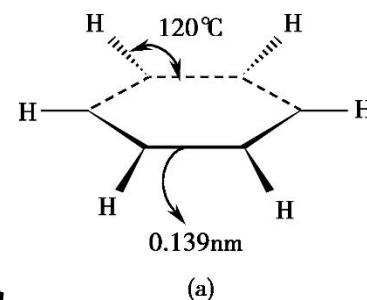
2. 杂化轨道理论 每个碳原子均采取 sp^2 杂

化，分别与2个相邻的碳原子和氢原子形成

$\text{C}-\text{C}$ σ 键和 $\text{C}-\text{H}$ σ 键，6个碳原子形成一个正六边形结构。每个碳原子未参加杂化的p轨道彼此侧面重叠形成1个闭合的环状大 π 键，

π 电子云对称而均匀地分布在整個正六边形

平面的上下，形成闭合的环状共轭 ($\pi-\pi$) 体系。



● 苯分子的结构

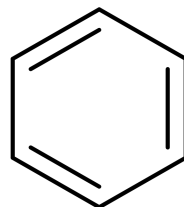
(a)键长及键角 (b)共轭大 π 键的形成 (c)大 π 键的电子云



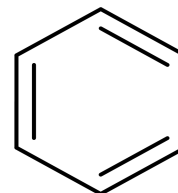


3. 苯共轭体系的特点 π 电子高度离域，电子云密度完全平均化，体系内能降低，因而苯分子很稳定。

4. 苯的凯库勒式表示方法



或

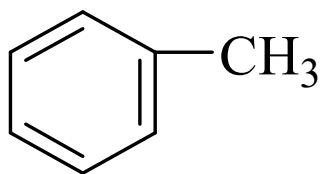


二、单环芳烃的命名

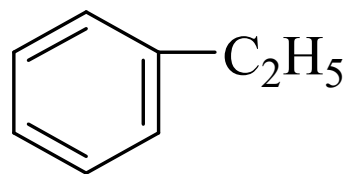
1. 一元取代苯

命名原则：以苯为母体，烷基作为取代基，称为“某烷基苯”，“基”字常省略。

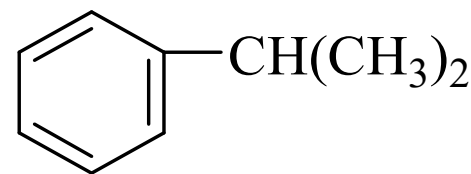
例如：



甲苯



乙苯



异丙苯

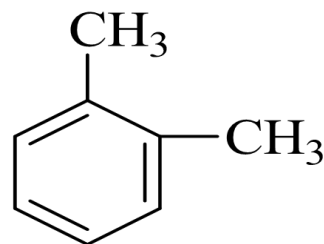




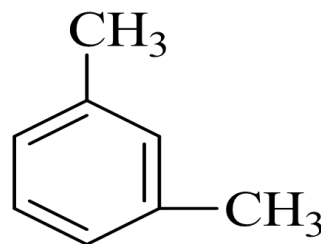
2.二元取代苯

命名原则：由于2个取代基的相对位置不同，可产生3种位置异构体。命名时，2个取代基的相对位置可用数字表示，也可用邻或*o*-(*ortho*-)、间或*m*-(*meta*-)、对或*p*-(*para*-)等词头表示。

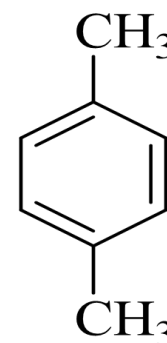
例如：



1,2-二甲苯(邻二甲苯)
(*o*-二甲苯)



1,3-二甲苯(间二甲苯)
(*m*-二甲苯)



1,4-二甲苯(对二甲苯)
(*p*-二甲苯)

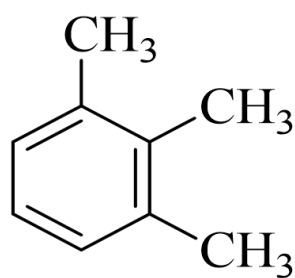




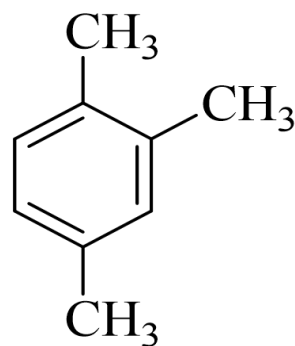
3.三元取代苯

命名原则：根据取代基的相对位置，常用数字编号来区别，如取代基相同，则常用连、偏、均等词头来表示。

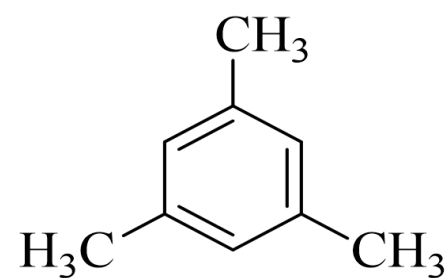
例如：



1,2,3-三甲苯
(连三甲苯)



1,2,4-三甲苯
(偏三甲苯)



1,3,5-三甲苯
(均三甲苯)

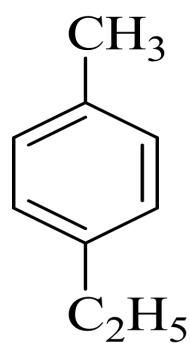




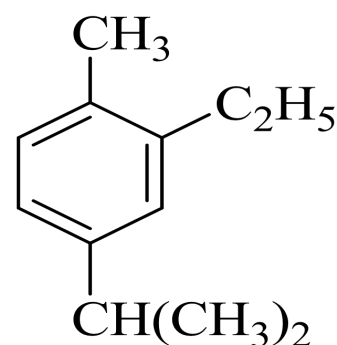
4.当苯环上连有不同的烷基时

命名原则：其中有一个为甲基，将以甲苯为母体，其他烷基的名称排列按基团优先

顺序原则命名。例如：



4-乙基甲苯

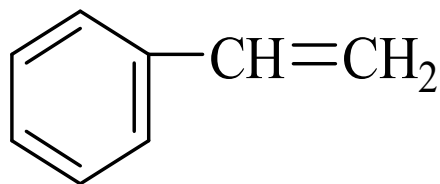


2-乙基-4-异丙基甲苯

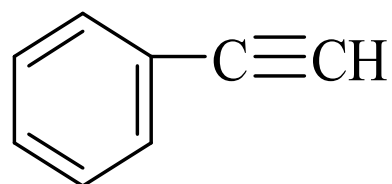
5.当苯环上连有不饱和烃基时

命名原则：以不饱和烃基作为母体，将苯基作为取代基命名。

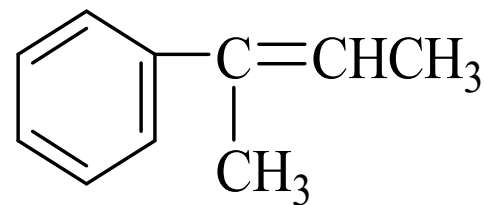
例如：



苯乙烯



苯乙炔



2-苯基-2-丁烯

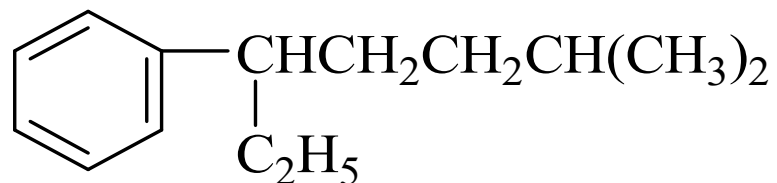




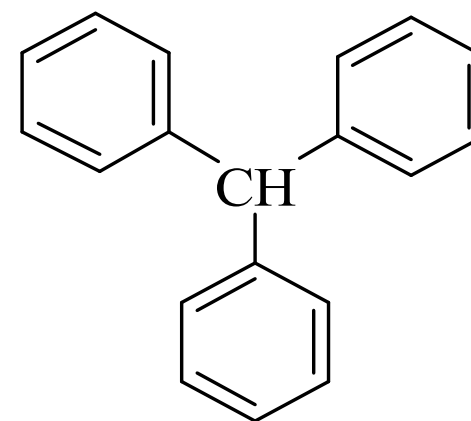
6. 当分子含有较复杂的烃基或1个以上苯环时

命名原则：以烃为母体命名。

例如：



2-甲基-5-苯基庚烷



三苯甲烷



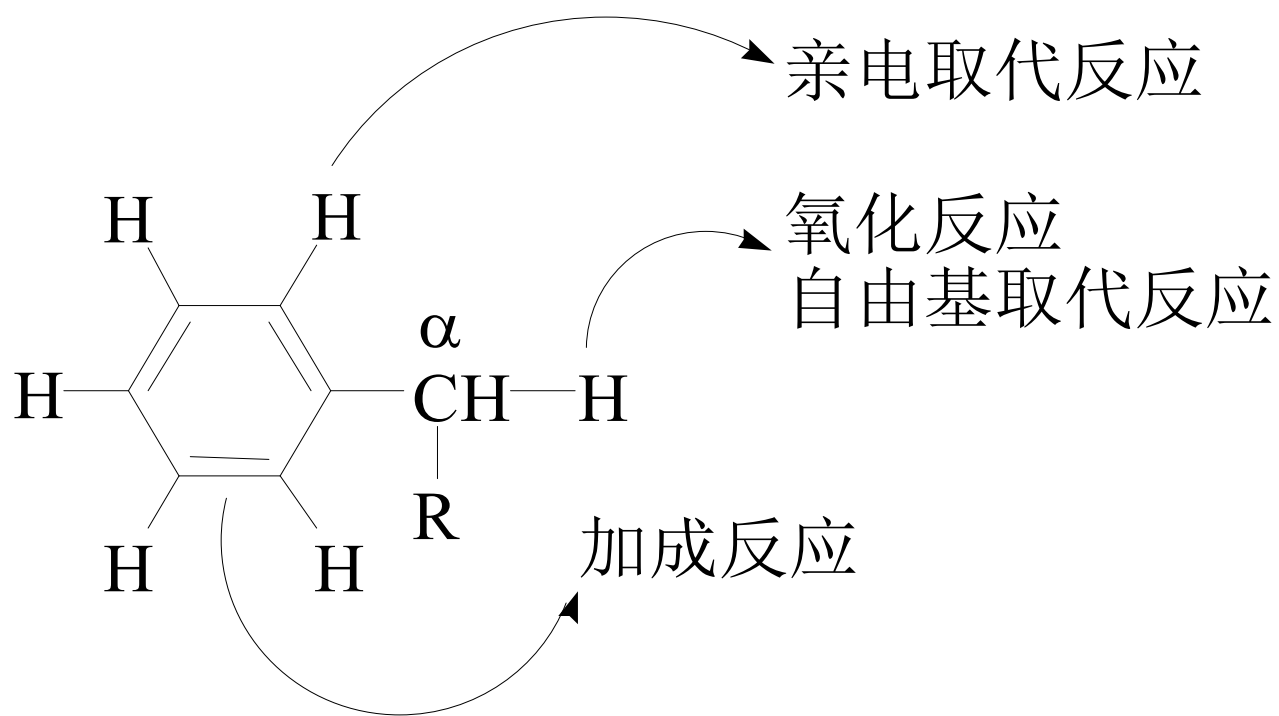


三、苯及其他单环芳烃的性质

单环芳烃的化学性质主要发生在苯环及其附近。

1. 涉及C—H键断裂的取代反应。
2. 苯环侧链上 α -H的活性引发的氧化反应、取代反应等。

主要表现为：





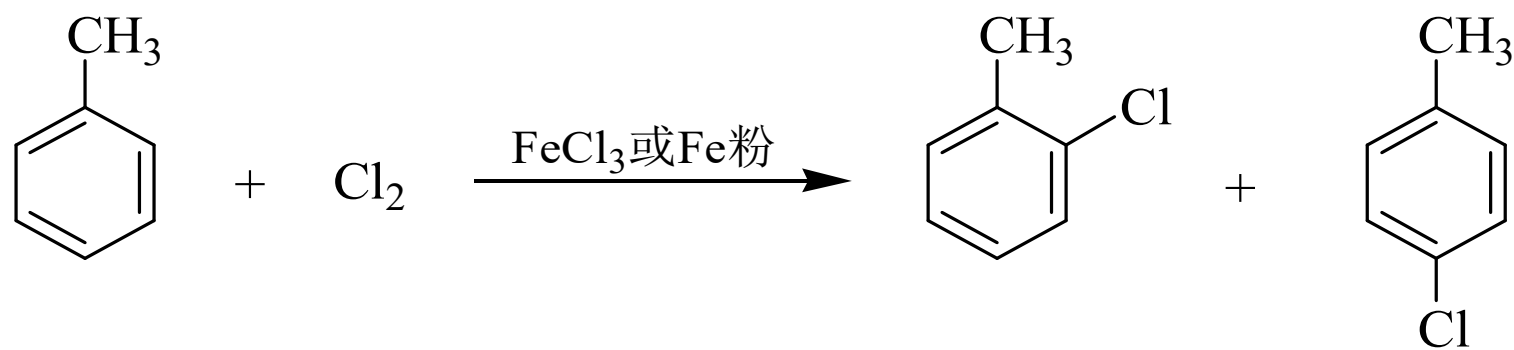
(一) 取代反应

1. 卤代反应 在 FeX_3 或Fe粉的催化作用下，苯环上的氢原子被卤素（氯或溴）取代，生成卤苯。

例如：



氯苯



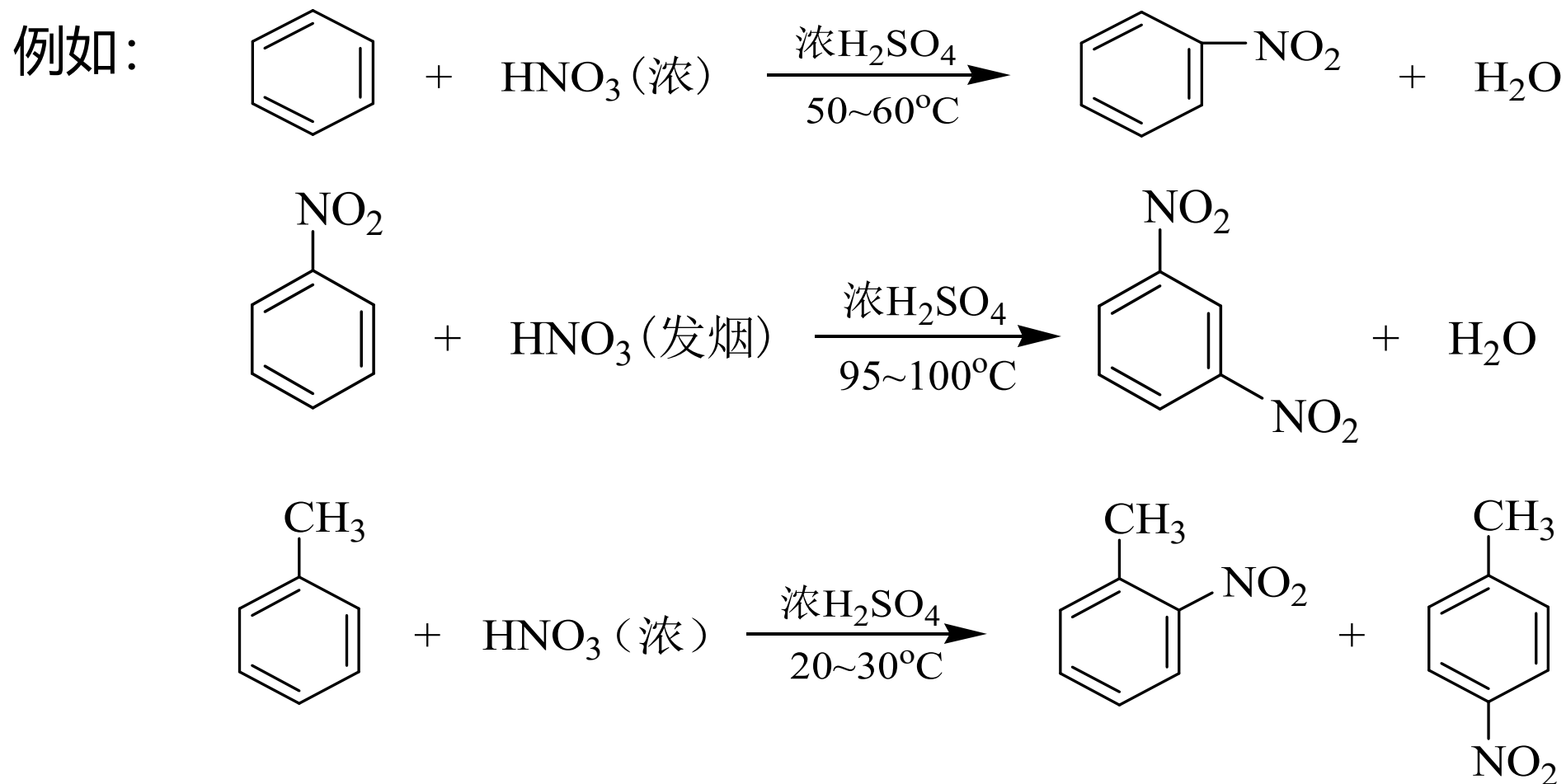
邻氯甲苯

对氯甲苯





2. 硝化反应 浓硝酸和浓硫酸的混合物（称为混酸）与苯共热，苯环上的氢原子被硝基（—NO₂）取代，生成硝基苯。



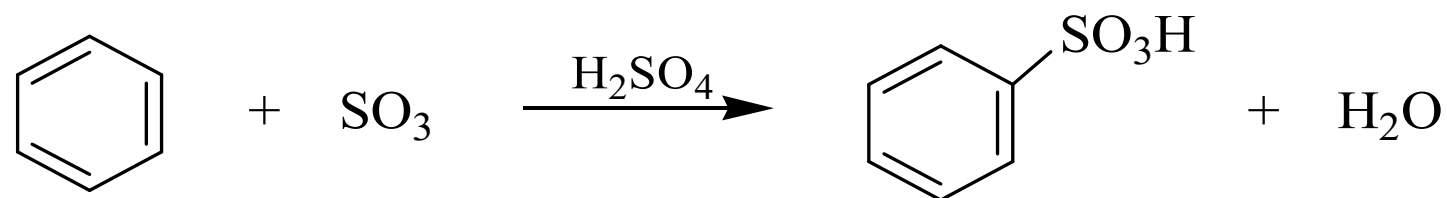
! 硝基苯进一步硝化，生成间二硝基苯；烷基苯的硝化比苯容易，主要生成邻位和对位产物。





3. 磺化反应 苯与浓硫酸或发烟硫酸反应，苯环上的氢原子被磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）取代生成苯磺酸，此反应称为磺化反应。磺化反应的试剂一般是 SO_3 。发烟硫酸是 SO_3 和硫酸的混合物。

例如：



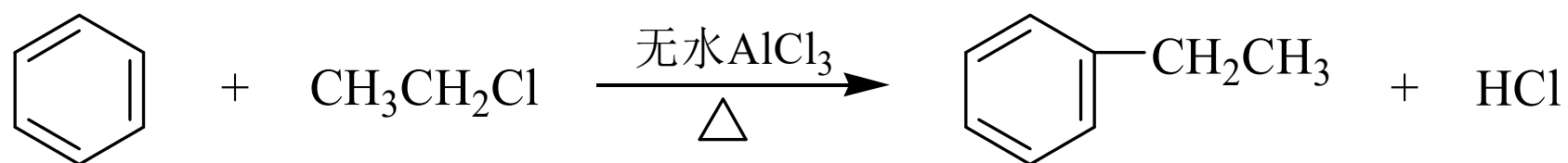
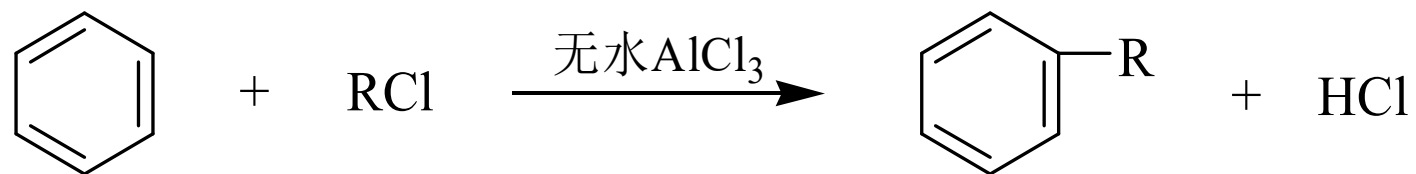
常利用磺化反应的可逆性，将磺酸基作为临时占位基团，以得到所需的产物。





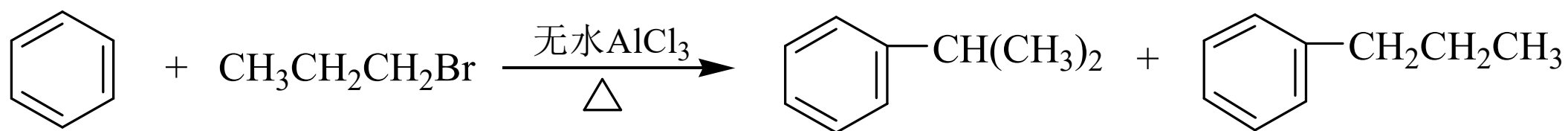
4.傅-克烷基化反应 卤代烷在无水 AlCl_3 、 SnCl_4 等催化剂的作用下与苯反应，苯环上的氢原子被烷基取代生成烷基苯，此反应称为傅-克烷基化反应。

反应通式：



! 若烷基化试剂含有3个或3个以上的碳原子，反应中常发生烷基的异构化。

例如：

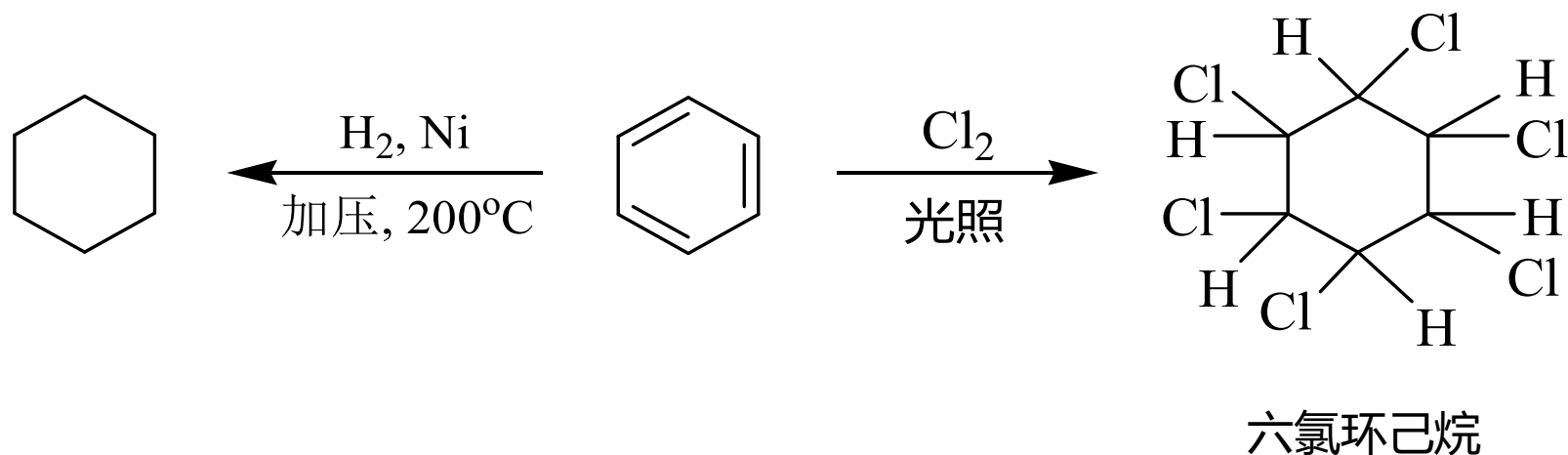




(二) 加成反应

苯不易发生加成反应，但在高温、高压等特殊条件下也能与氢气、氯气等物质加成，分别生成环己烷、六氯环己烷等。

例如：



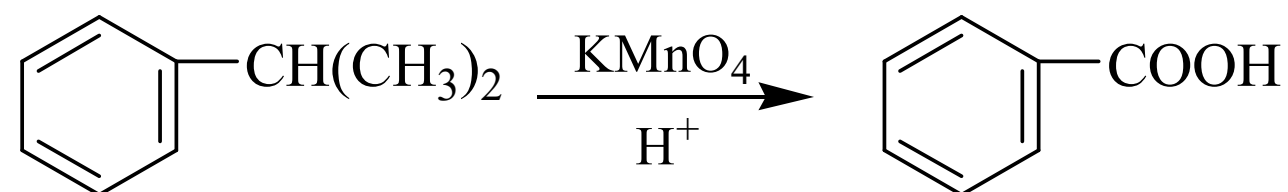
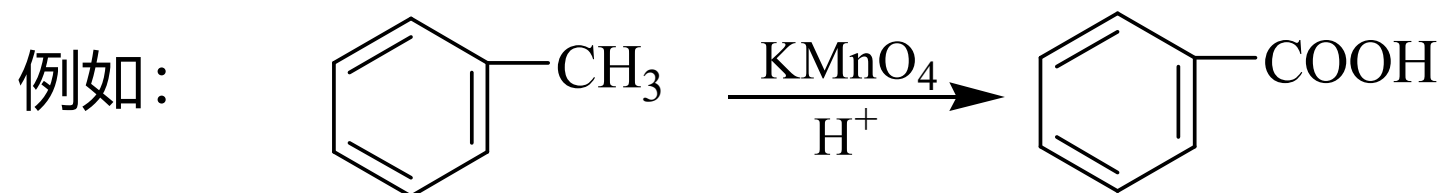
(三) 氧化反应

苯不易被氧化，但苯环上含 α -H侧链的烷基能被氧化。且不论侧链长短，最终都保留1个碳原子，氧化成苯甲酸。烷基上无 α -H，一般不能氧化。



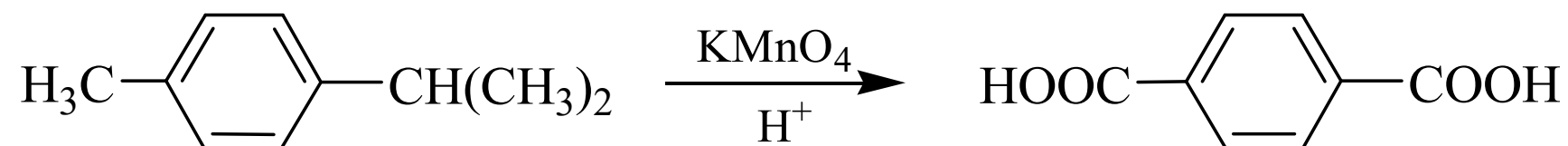


第一节 单环芳烃



如果苯环上有2个含 α -H的烷基，则被氧化成二元羧酸。

例如：



烷基上无 α -H，一般不能氧化。

❗ 常利用此氧化反应反应鉴别含 α -H的烷基苯。





四、苯环上取代基的定位效应及其应用

(一) 定位规则

定义：在苯环的取代反应中，第2个取代基进入的位置取决于原有的取代基，故称原有的取代基为定位基。定位基的这种影响称为定位效应。

根据定位效应的不同，定位基分为邻、对位定位基和间位定位基两类。

1. 邻、对位定位基 又称第一类定位基。该类定位基能使第2个取代基进入其邻位和对位。

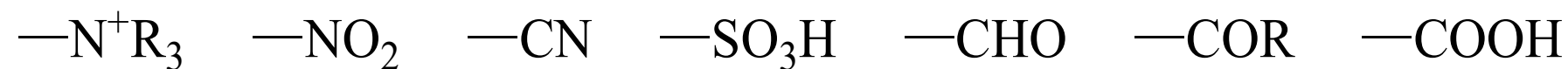
常见的邻、对位定位基（按强弱次序排列）：





2. **间位定位基** 又称第二类定位基。该类定位基可使第2个取代基进入它的间位，主要生成间二取代苯。

常见的间位定位基（按强弱次序排列）：



（二）定位规则的理论解释

1. 邻、对位定位基的影响

(1) **甲基**：通过给电子诱导效应使苯环上的电子云密度增大，苯环取代反应的活性增大。而且诱导效应沿共轭体系较多地传递给甲基的邻、对位，使其电子云密度较间位大，所以主要生成邻、对位产物。





(2) 羟基：通过诱导效应使苯环上的电子云密度减低。同时羟基氧原子p轨道上的孤对电子与苯环形成p- π 共轭，两者互相矛盾，但共轭效应起主导作用，总的结果是使苯环上的电子云密度增加，且邻、对位碳原子上的电子云密度增加较多。使苯酚的取代反应比苯容易，生成邻、对位产物。

—OR、—NH₂的情况与—OH类似。

(3) 卤素：卤素是强吸电子基。既与苯环存在着较强的吸电子诱导效应，又与苯环形成p- π 共轭，具有给电子效应。由于其诱导效应大于共轭效应，苯环上的电子云密度降低，苯环发生取代反应的活性降低。共轭效应会使其邻、对位的电子云密度比其间位大，所以卤素也是邻对位定位基。因此，卤苯的取代反应比苯困难。





2. 间位定位基的影响

硝基：通过吸电子诱导效应和吸电子共轭效应，使苯环上的电子云密度降低，且邻、对位的电子云密度降低更多，苯环发生取代反应的活性降低。因此取代反应主要发生在电子云密度相对较大的间位，所以硝基苯的取代反应比苯困难。

—CN、—SO₃H、—COOH等的情况与硝基类似。

(三) 定位规则的应用

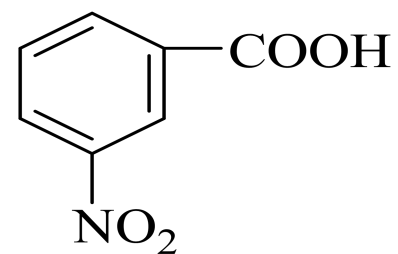
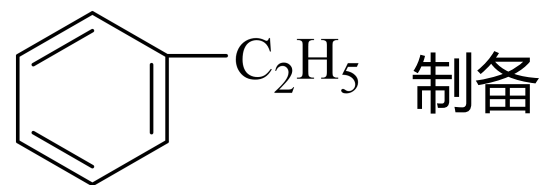
定位规则对于预测芳香族化合物取代反应的主要产物和选择制订合理的反应路线合成苯的衍生物具有重要的指导作用。



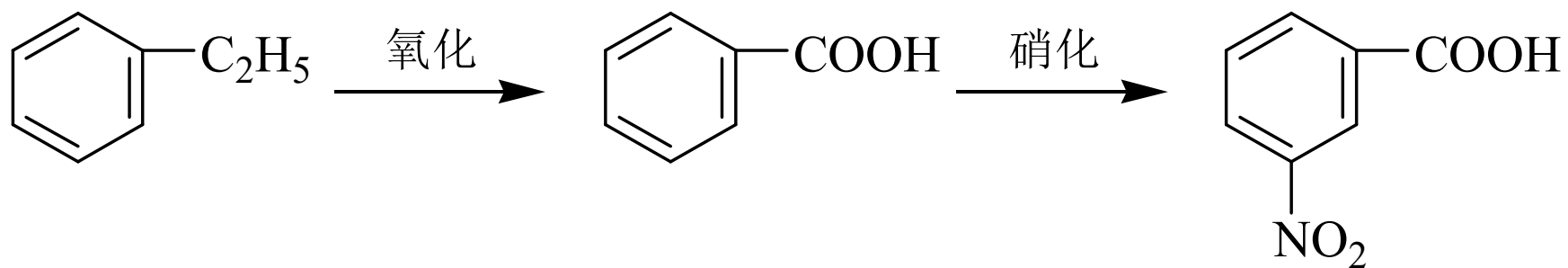


第一节 单环芳烃

例如由



合成路线是乙苯先氧化再硝化。





第二节

稠环芳烃



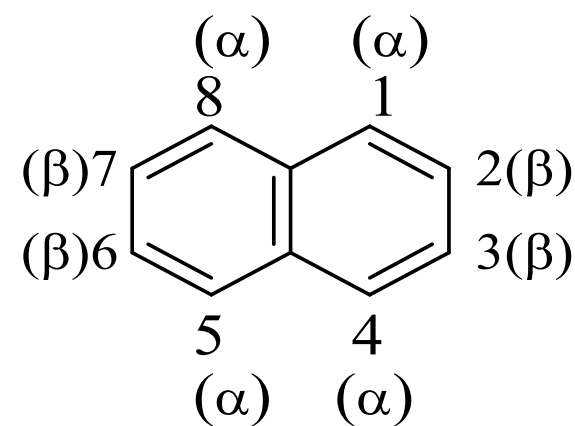


一、萘、蒽和菲

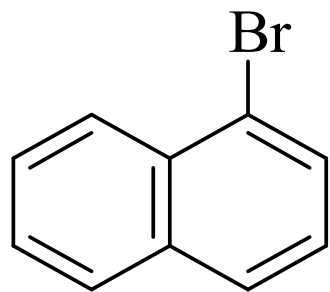
(一) 萘

1. 萘衍生物的异构和命名 分子式为 $C_{10}H_8$ 。

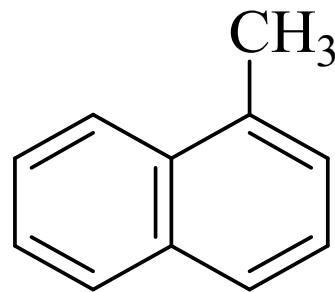
萘环碳原子的编号如图所示：



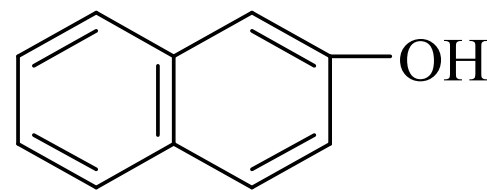
一元取代萘衍生物有2个位置异构体： α -取代物和 β -取代物。



1-溴萘 (α -溴萘)



1-甲基萘酚 (α -甲基萘)



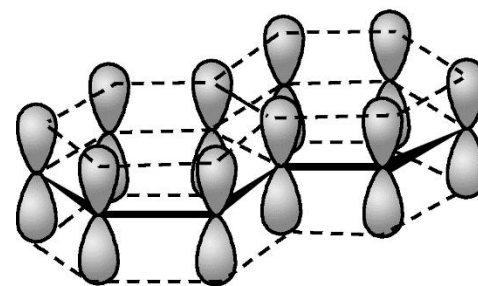
2-萘酚 (β -萘酚)



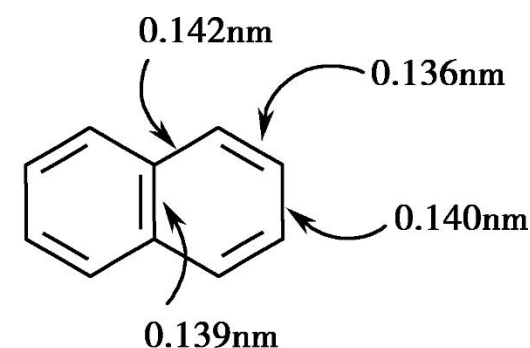


萘分子的结构：如右图所示。

每个碳原子均为 sp^2 杂化，有由p轨道组成的平面环状大 π 键。萘中的碳碳键长不完全相同。萘的碳碳键长和电子云密度平均化不如苯，萘的 α -位的电子云密度要比 β -位的电子云密度大。萘的稳定性比苯差。



(a)



(b)

● 萘分子的结构

(a)萘的大 π 键

(b)碳碳键长

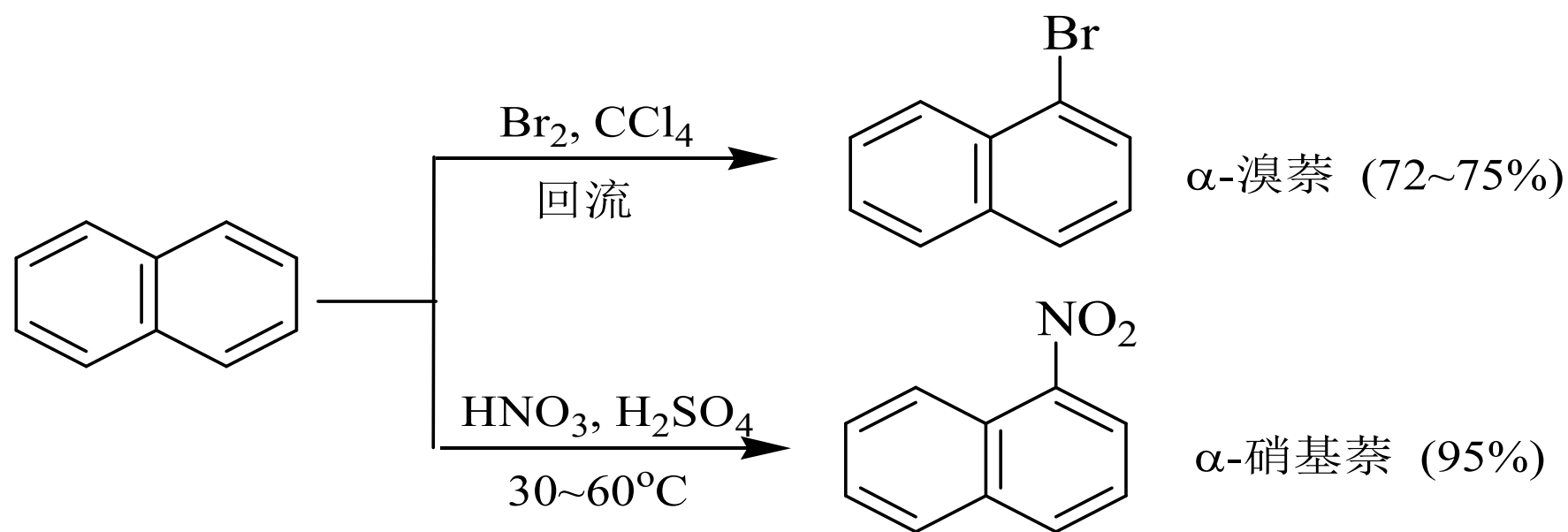




2. 萘的性质 萘具有芳香烃的一般特性，其性质比苯活泼，取代反应、加成反应及氧化反应都比苯容易进行。

(1) 取代反应：萘能发生卤代、硝化、磺化和傅-克等一系列反应，主要得到 α -位产物。

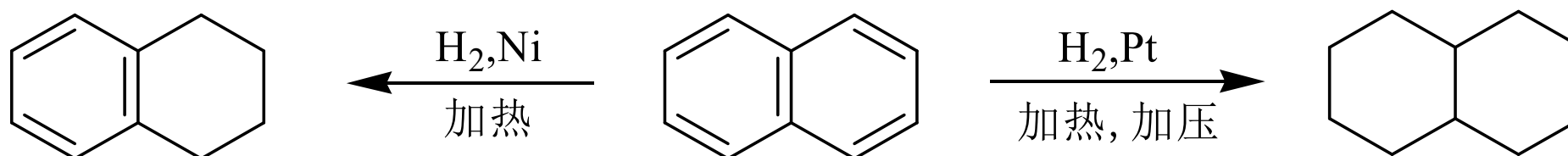
例如：



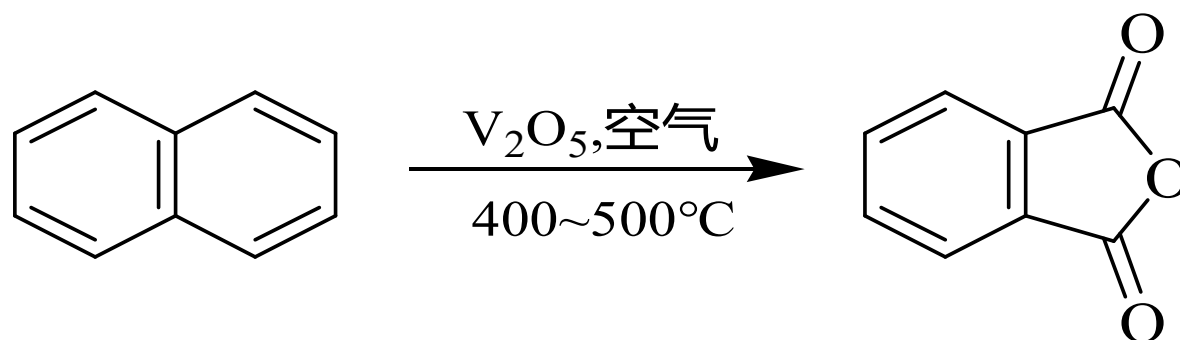


(2) **加成反应**：萘比苯容易发生加成反应。在一定条件下，能与 Cl_2 、 H_2 等反应。

例如：



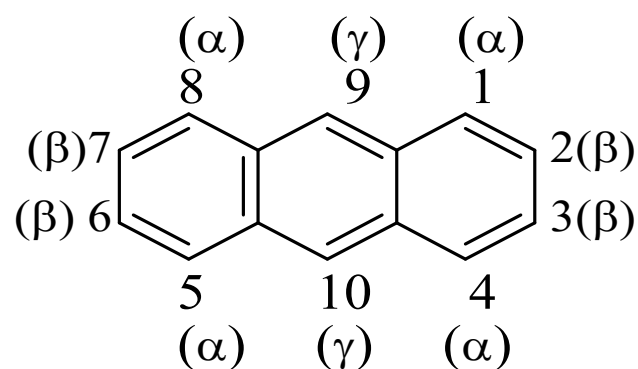
(3) **氧化反应**：萘比苯易被氧化。在下列条件下，萘可被氧化成邻苯二甲酸酐。



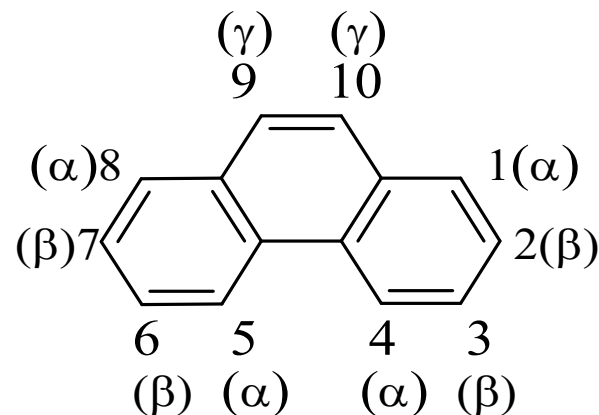


(二) 蒽和菲

蒽和菲的分子式都为 $C_{14}H_{10}$ ，它们的结构式及碳原子编号如下：

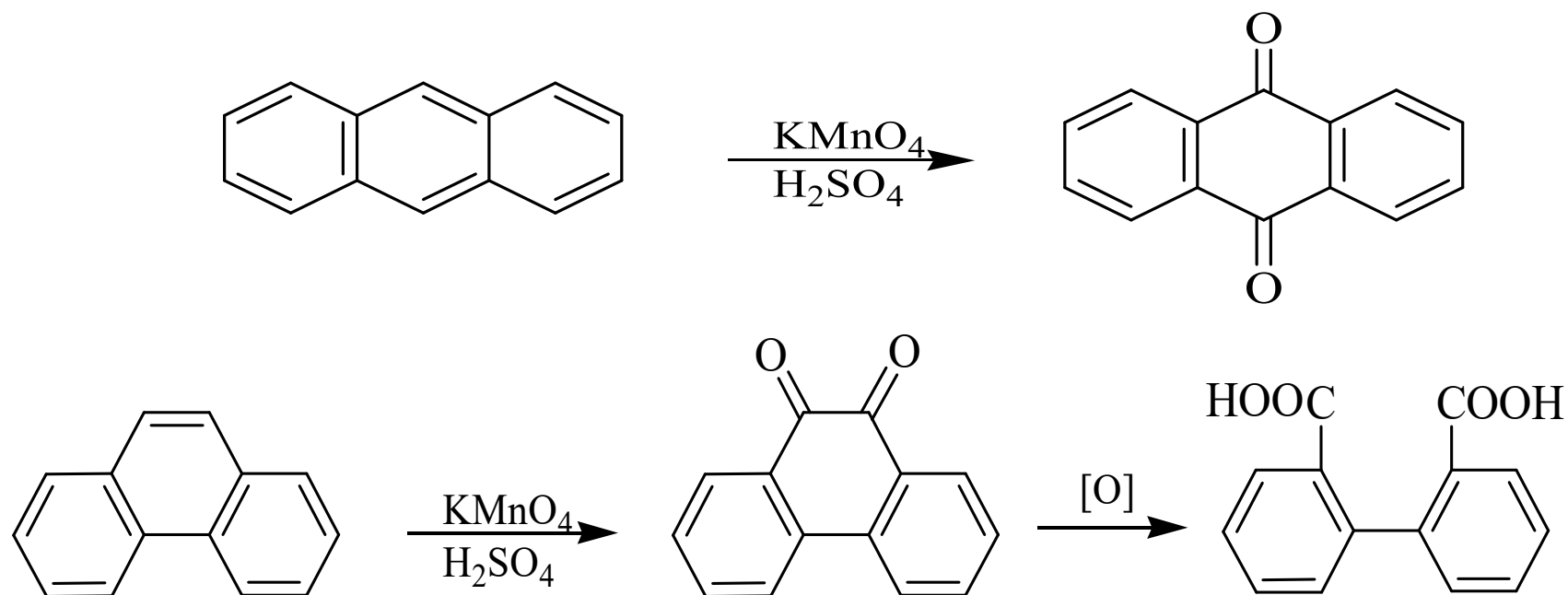


蒽



菲

蒽和菲的9,10-位最活泼，易氧化成醌。





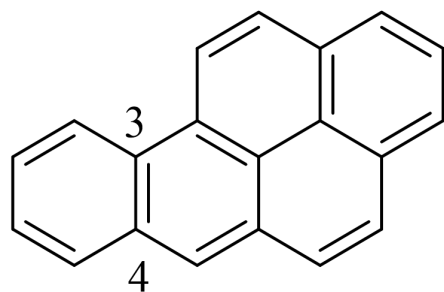
二、致癌芳烃

3环的蒽和菲本身不致癌，碳上连有甲基时就有致癌性；

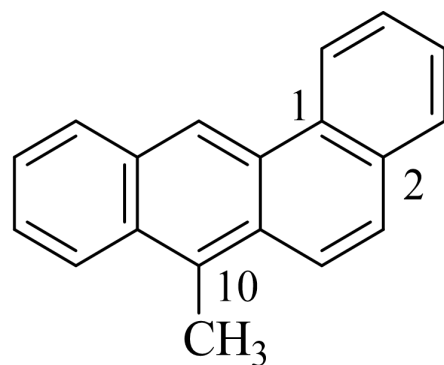
4和5环的稠环芳烃和它们的部分甲基衍生物有致癌性；

6环的稠环芳烃部分有致癌性，其中3,4-苯并芘是一种强致癌物。

致癌作用是由于代谢产物能够与DNA结合，从而导致DNA突变，增加致癌的可能性。



3,4-苯并芘

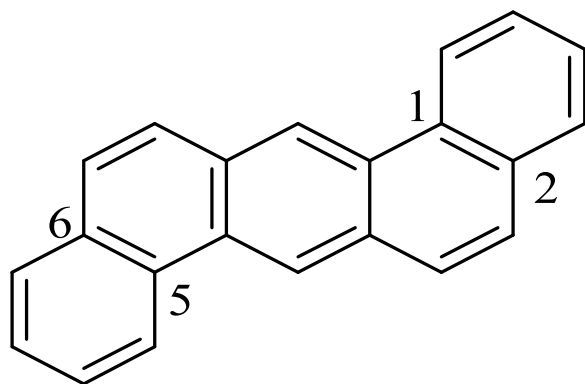


10-甲基-1,2-苯并蒽

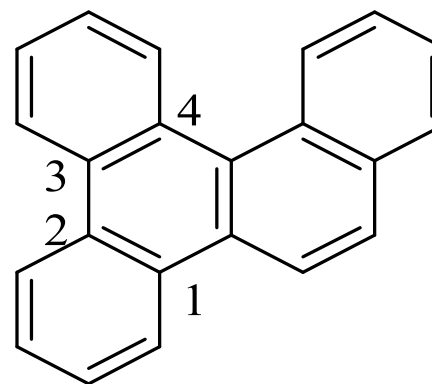




第二节 稠环芳烃



1,2,5,6-二苯并蒽



1,2,3,4-二苯并菲

! 专家提醒，烧烤类食品在烤制过程中会产生一种叫苯并芘的致癌物质，经常食用有诱发胃癌、肠癌的风险。烧烤食品应少吃，莫用健康换口福。



小结

1. 苯的分子式为 C_6H_6 ，6个碳原子形成稳定的环状共轭大 π 键特殊结构。
2. 一元取代苯命名为“某苯”；二、三元取代苯常用“邻、间、对”或“连、偏、均”等词头标示各取代基的相对位置。
3. 芳香烃易取代难加成；常用高锰酸钾区别含 α -H的烷基苯。
4. 邻、对位定位基（除卤素外）都能使苯环活化，间位定位基使苯环钝化。利用定位规则，可预测芳香族化合物取代反应的主要产物并设计制订合成路线。
5. 稠环芳烃与单环芳烃非同系物，主要有萘、蒽、菲等，具有芳香烃的一般特性。



药品

第四章 芳香烃

THANKS

谢谢观看



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE