



药品



# 第四章 芳香烃



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

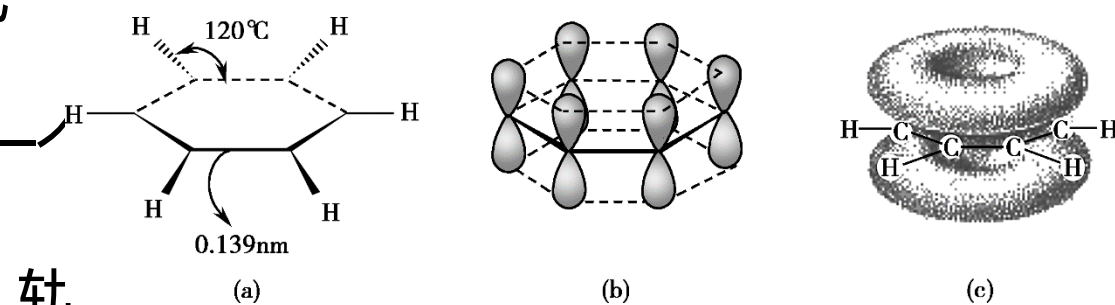
$C-C \sigma$  键和  $C-H \sigma$  键，6 个碳原子形成

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  $\pi$  键，

$\pi$  电子云对称而均匀地分布在整个正六边形

平面的上下，形成闭合的环状共轭 ( $\pi-\pi$ ) 体系。



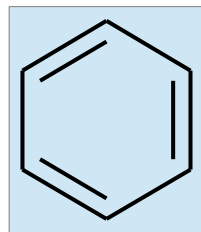
## 苯分子的结构

(a) 键长及键角 (b) 共轭大  $\pi$  键的形成 (c) 大  $\pi$  键的电子云

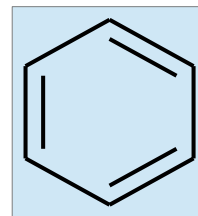


3. **苯共轭体系的特点**  $\pi$ 电子高度离域，电子云密度完全平均化，体系内能降低，因而苯分子很稳定。

4. **苯的凯库勒式表示方法**



或

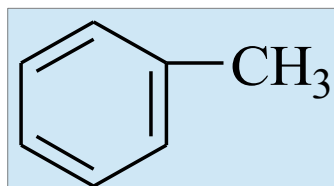


## 二、单环芳烃的命名

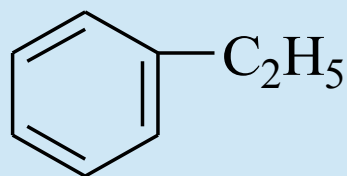
### 1. 一元取代苯

**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。

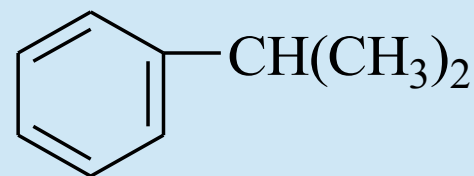
例如：



甲苯



乙苯



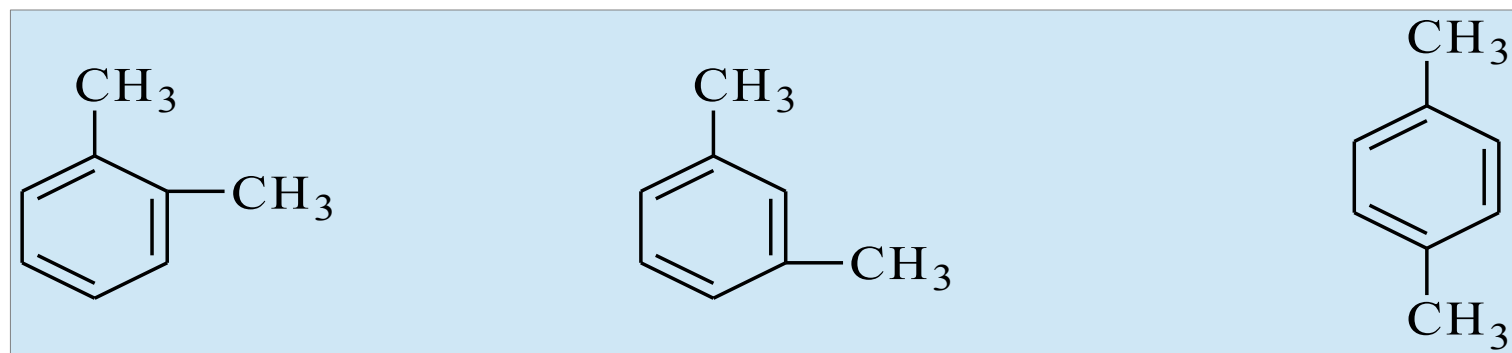
异丙苯



## 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)

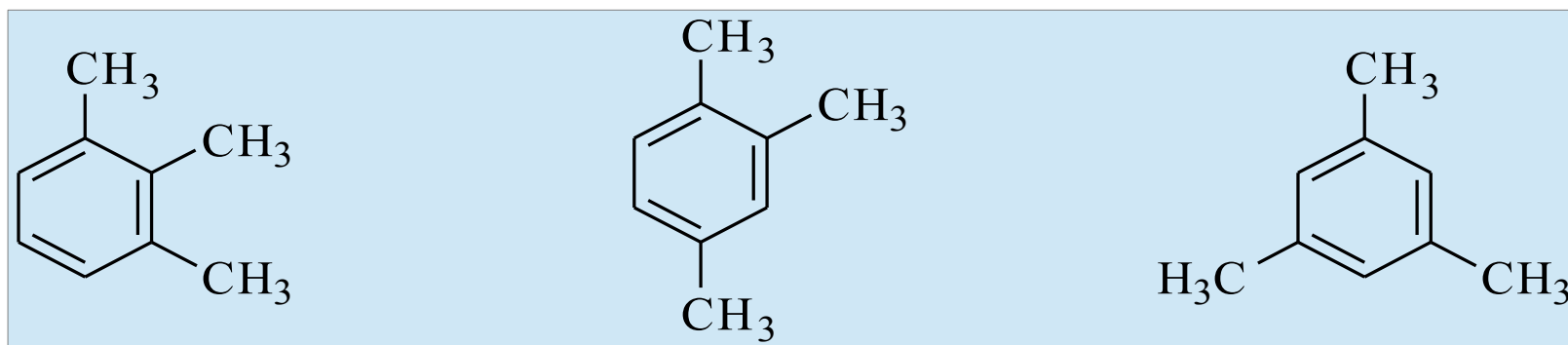
(*p*-二甲苯)



### 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

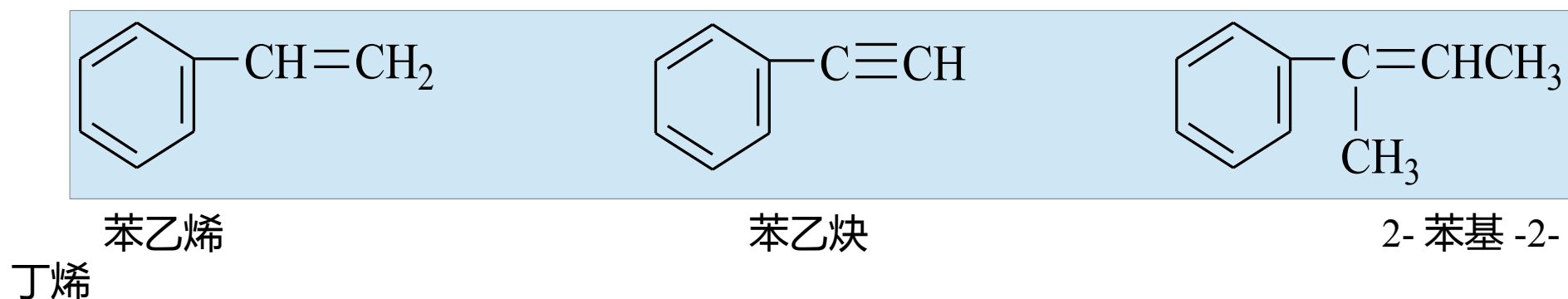
顺序原则命名。例如：



#### 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：

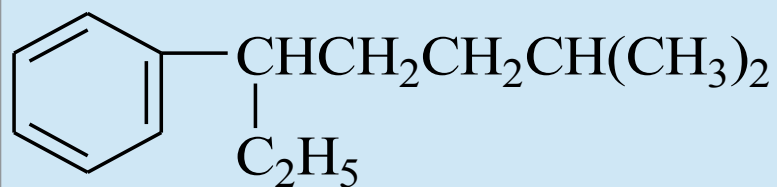




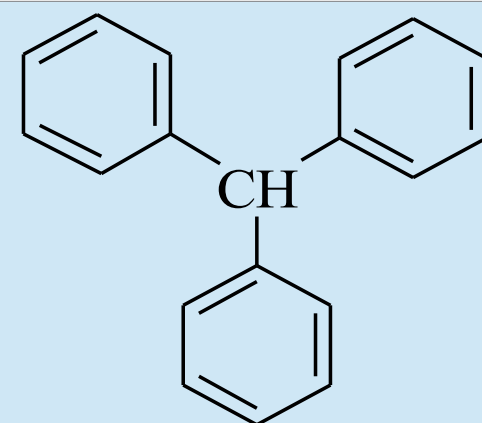
## 6. 当分子含有较复杂的烃基或 1 个以上苯环时

**命名原则：**以烃为母体命名。

例如：



2-甲基-5-苯基庚烷



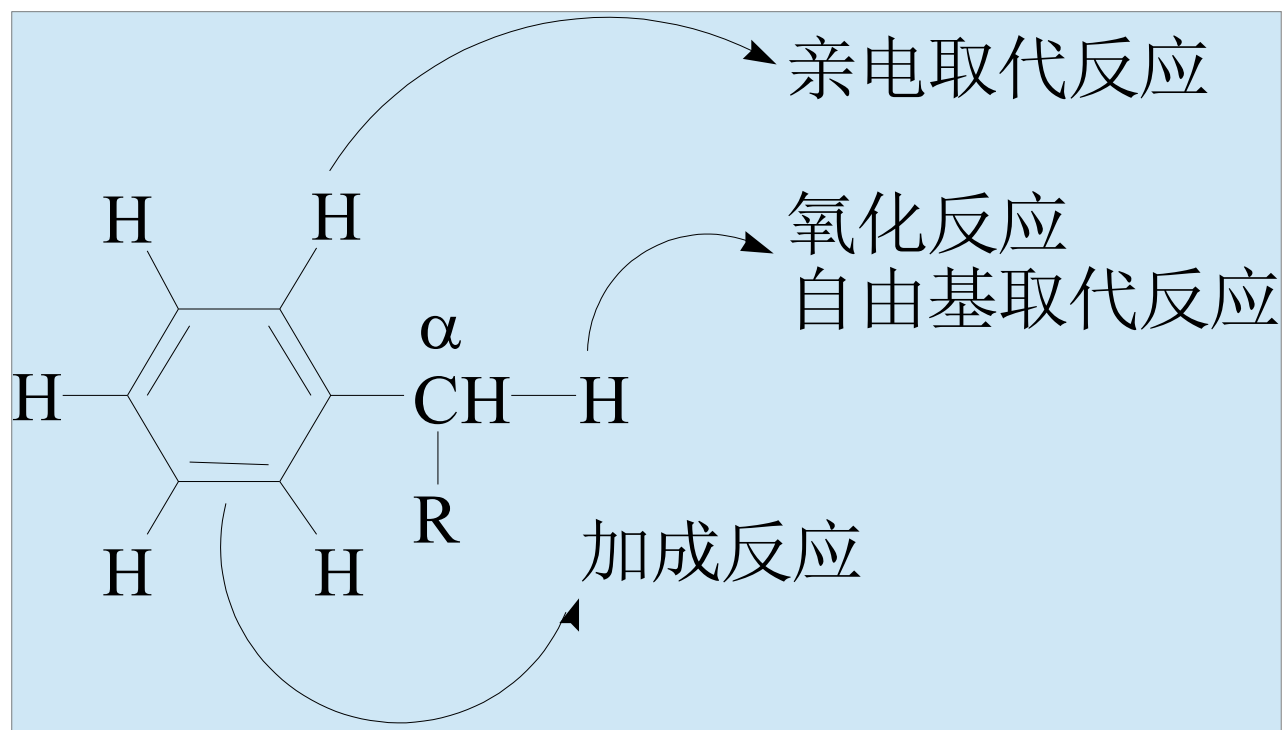
三苯甲烷

### 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  $\alpha$ -H 的活性引发的氧化反应、取代反应等。

主要表现为：





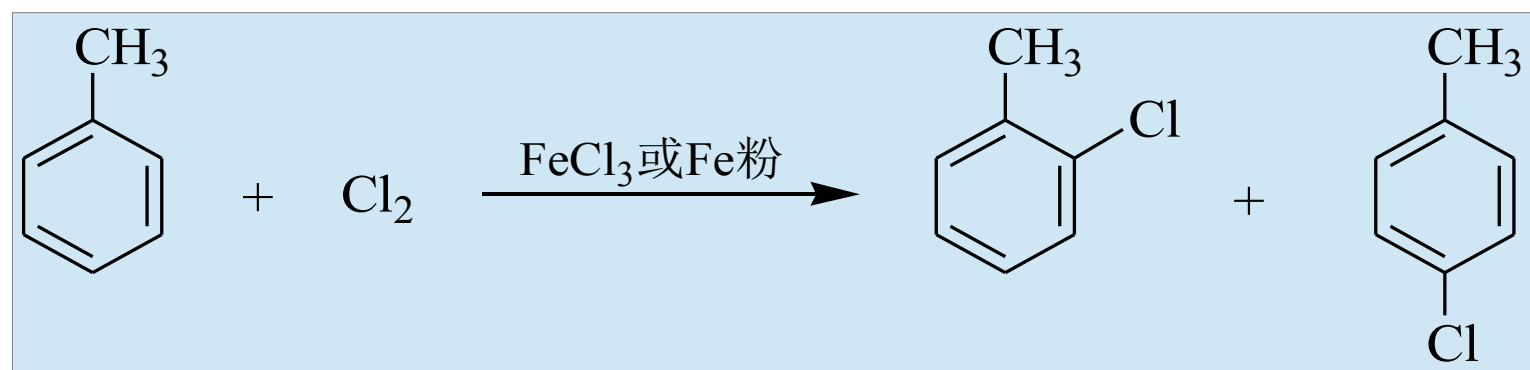
## (一) 取代反应

1. **卤代反应** 在  $\text{FeX}_3$  或  $\text{Fe}$  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



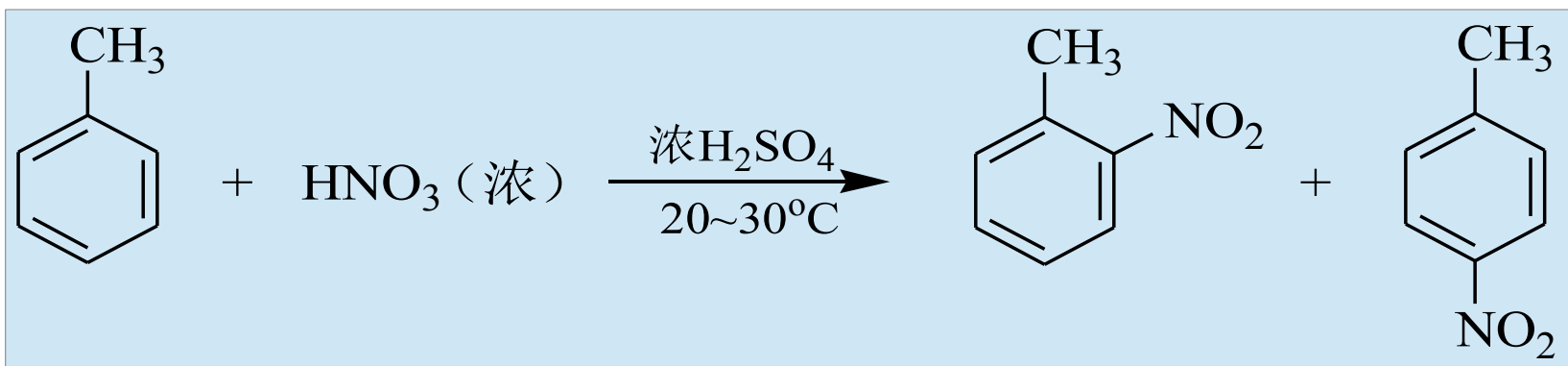
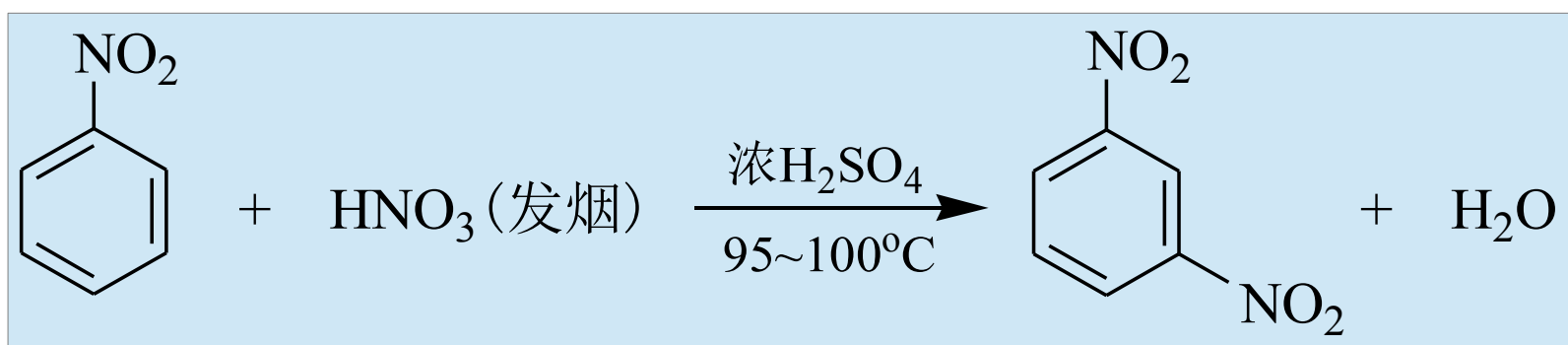
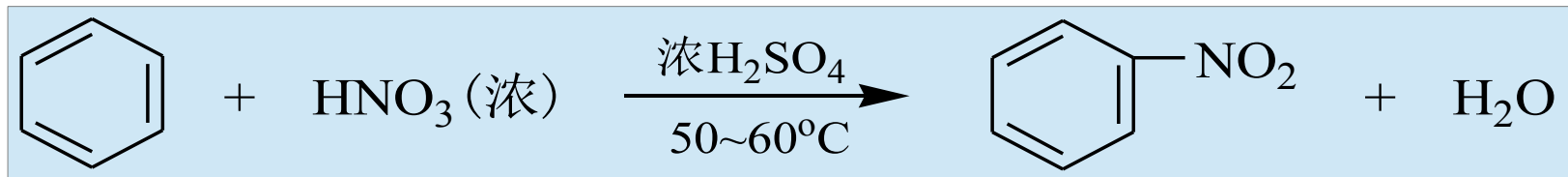
邻氯甲苯

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（ $-\text{NO}_2$ ）取代，生成硝基苯。

例如：



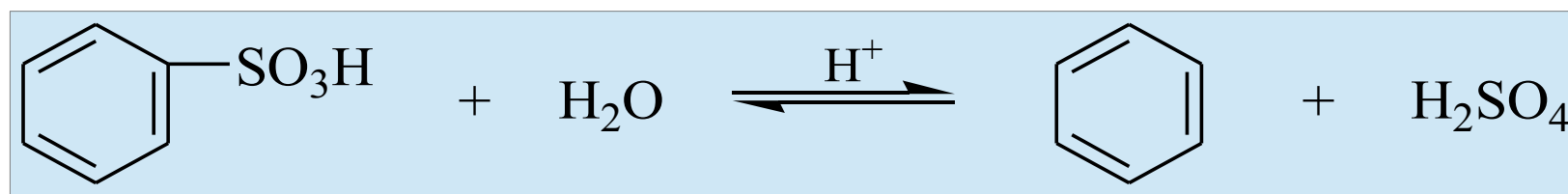
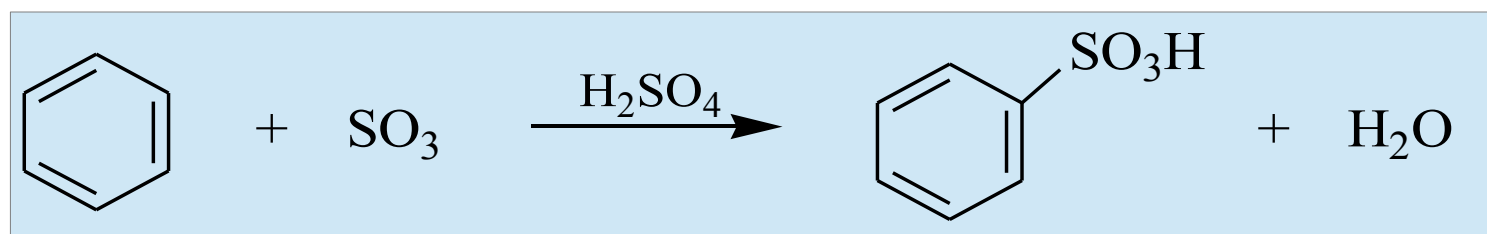
硝基苯进一步硝化，生成间二硝基苯；烷基苯的硝化比苯容易，主要生成邻位和对位产物。





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  $\text{SO}_3$ 。发烟硫酸是  $\text{SO}_3$  和硫酸的混合物。

例如：



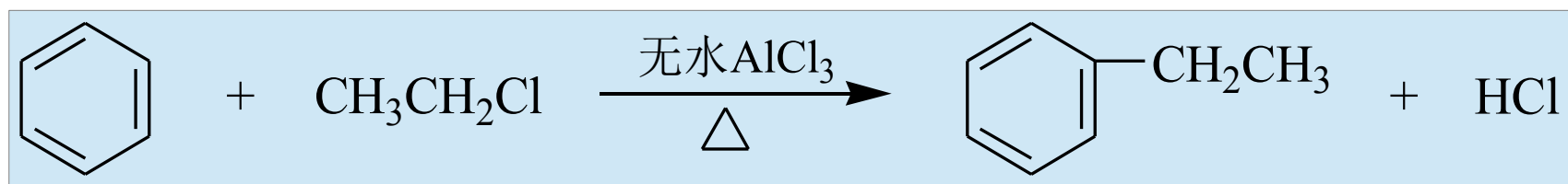
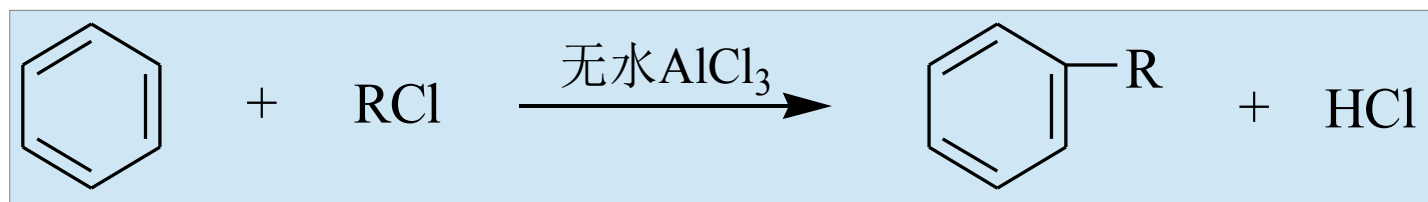
常利用磺化反应的可逆性，将磺酸基作为临时占位基团，以得到所需的产物。

。



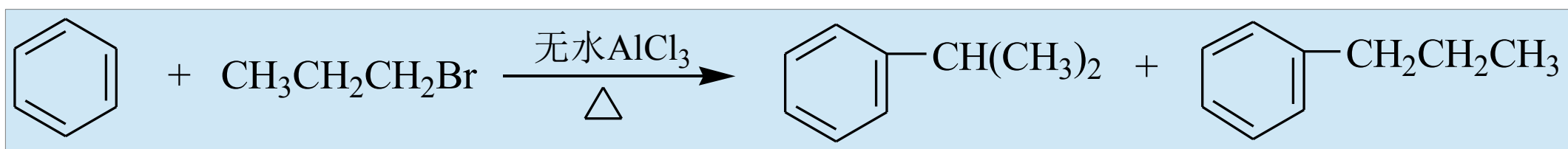
**4. 傅 - 克烷基化反应** 卤代烷在无水  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$  等催化剂的作用下与苯反应，苯环上的氢原子被烷基取代生成烷基苯，此反应称为傅 - 克烷基化反应。

反应通式：



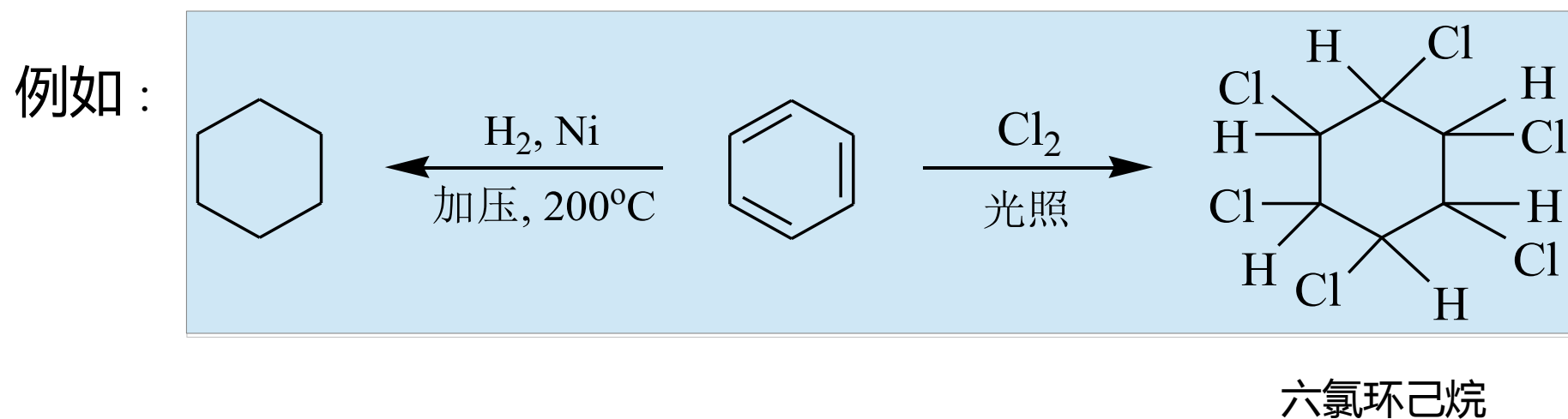
若烷基化试剂含有 3 个或 3 个以上的碳原子，反应中常发生烷基的异构化。

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。



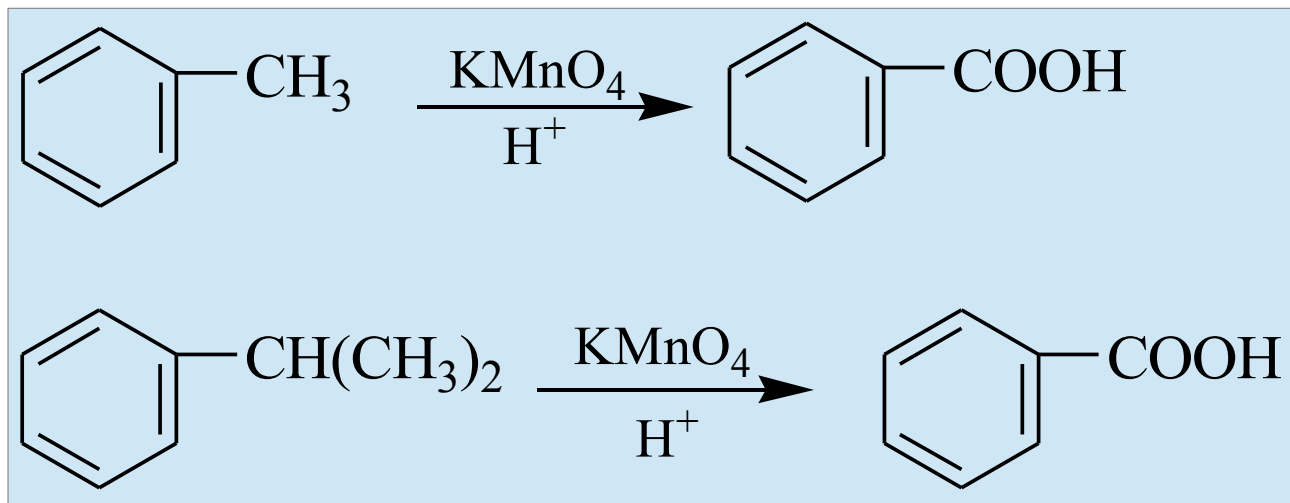
## (三) 氧化反应

苯不易被氧化，但苯环上含  $\alpha$ -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  $\alpha$ -H，一般不能氧化。



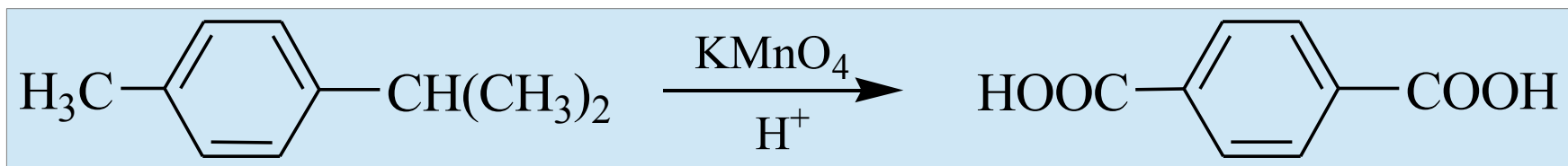


例如



如果苯环上有 2 个含  $\alpha$ -H 的烷基，则被氧化成二元羧酸。

例如：



烷基上无  $\alpha$ -H，一般不能氧化。

**!** 常利用此氧化反应反应鉴别含  $\alpha$ -H 的烷基苯

。



## 四、苯环上取代基的定位效应及其应用

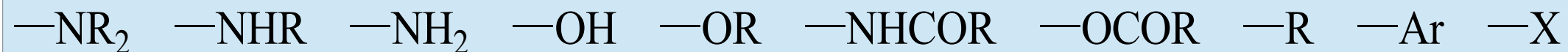
### (一) 定位规则

**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）：**

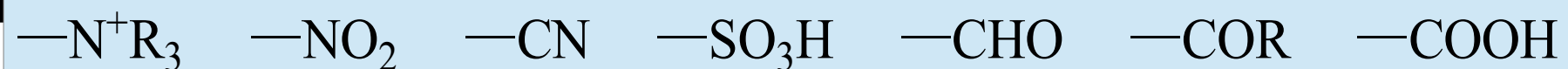




2. **间位定位基** 又称第二类定位基。该类定位基可使第 2 个取代基进入它的间位

主要生成间二取代苯。

常见的间位定位基（按强到弱次序排列）：



## （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- $\pi$  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、<sup>-</sup>NH<sub>2</sub> 的情况与 <sup>-</sup>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- $\pi$  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。

**$-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$  等的情况与硝基类似。**

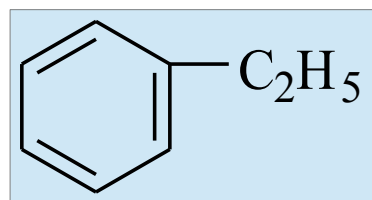
### (三) 定位规则的应用

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。

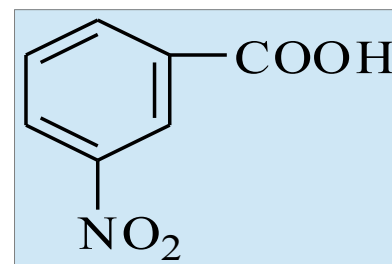


## 第一节 单环芳烃

例如由



制备



合成路线是乙苯先氧化再硝化

。

