

# 第1章 芳香烃

## 内容提要

- 芳香性
- 芳香亲电取代反应
- 芳香烃的命名
- 芳香烃的氧化还原反应
- 芳香烃的结构
- 苯酚的命名及反应

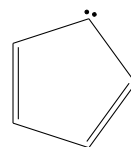
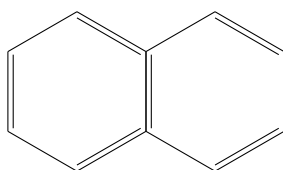
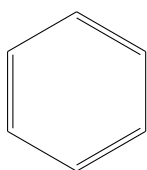
## 1.1 芳香性

在介绍芳香烃之前，我们先要了解并学会判断一个物质是否有芳香性。

“芳香”一词最初是用于描述类似苯的结构，因为这些化合物具有独特的气味，但在现代化学中，这一术语的含义已经有所不同。

芳香烃是高度不饱和的化合物，但与烯烃和炔烃不同，它们相对不活泼。它们发生反应时会保留芳香环体系，其行为与烯烃或多烯烃不同。

芳香烃是环状且平面的，具有  $sp^2$  杂化的原子。芳香体系可以是单环的或多环的，也可以是中性的或带电的。

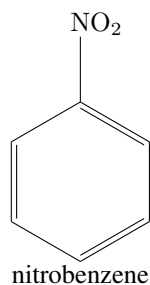
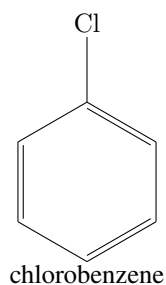
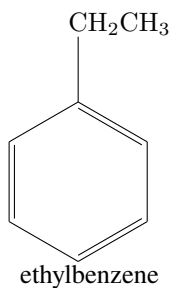


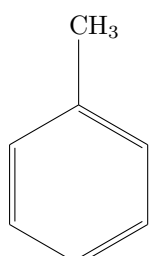
他们还遵循休克尔规则，具有  $4n + 2$  个  $\pi$  电子，其中  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  因此，具有 6、10、14……个  $\pi$  电子的环状体系是具有芳香性的。

## 1.2 芳香烃的命名

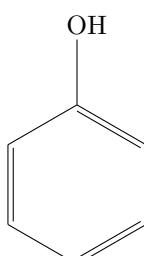
### 1.2.1 单取代苯

常见的单取代苯类化合物及取代基有：

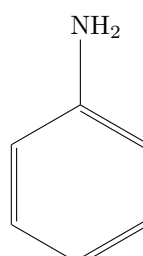




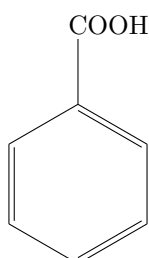
toluene



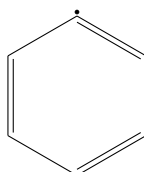
phenol



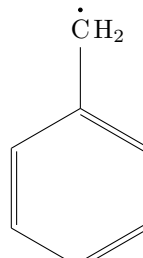
aniline



benzoic acid



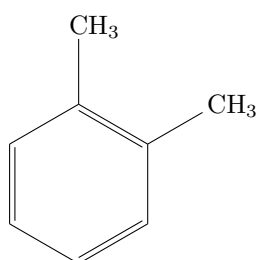
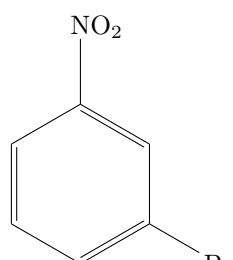
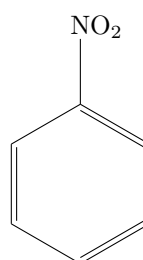
phenyl



benzyl

### 1.2.2 二取代苯

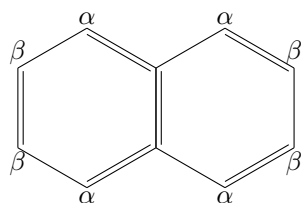
常见的二取代苯类化合物有：

*ortho*-dimethylbenzene*meta*-bromonitrobenzene*para*-nitrotoluene

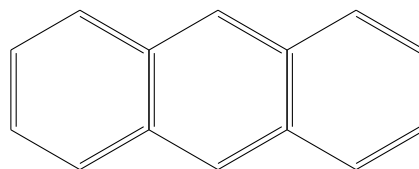
其中，*ortho*-表示邻位，可简写为 *o*-；*meta*-表示间位，可简写为 *m*-；*para*-表示对位，可简写为 *p*-。

### 1.2.3 多环芳烃

常见的二取代苯类化合物有：

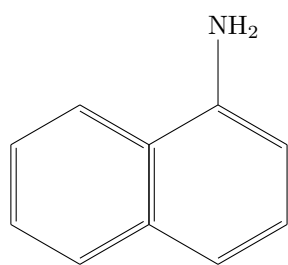
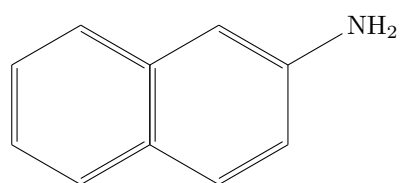


naphthalene



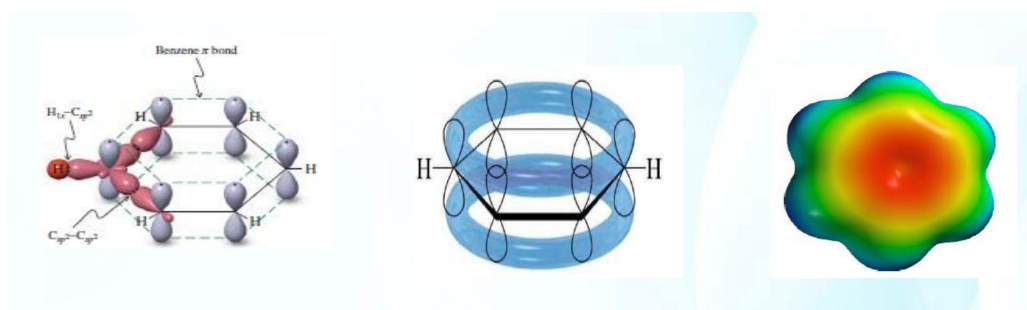
anthracene

其中最常见的是萘，即 naphthalene。萘上可以有取代基的碳有两种，分别为  $\alpha$  碳和  $\beta$  碳。以下是具体的命名例子：

 $\alpha$ -naphthylamine $\beta$ -naphthylamine

### 1.3 芳香烃的结构

苯的结构是平面的，每个碳原子都是  $sp^2$  杂化。除了三个  $sp^2$  杂化轨道外，每个碳原子还有一个半充满的  $2p$  轨道，可以参与  $\pi$  键的形成。

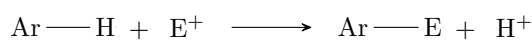


这六个  $\pi$  电子在环上是离域的，从而增加了稳定性。

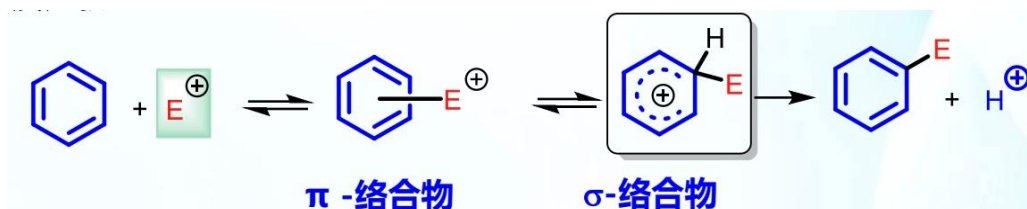
### 1.4 芳香亲电取代反应

因为芳香烃具有环结构及大  $\pi$  键，所以其不容易发生加成反应，又因为  $\pi$  电子高度离域，所以其易发生取代反应。

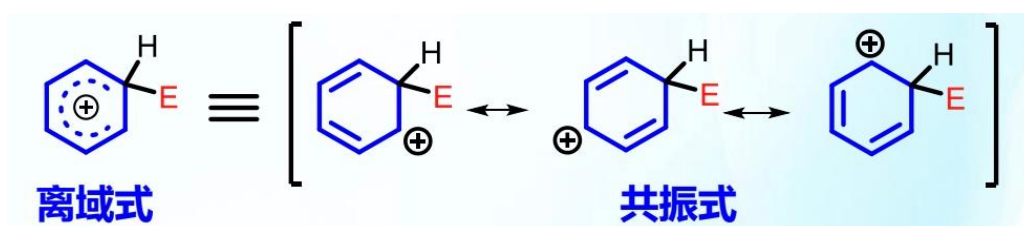
芳香亲电取代反应指的是芳环上的氢被亲电试剂取代的化学反应。可统写为以下反应方程式：



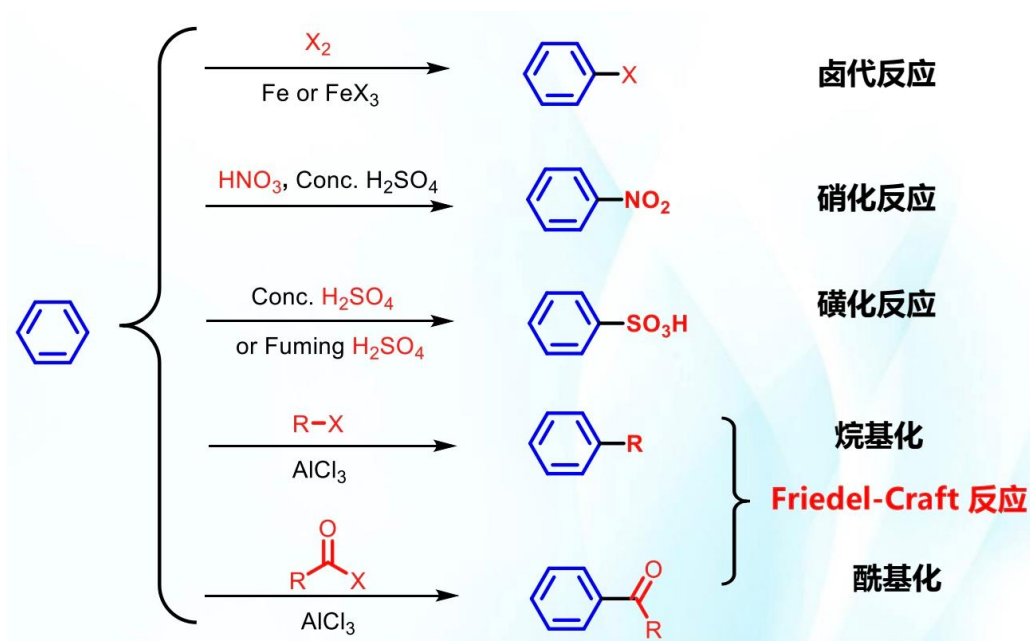
反应机理可以统写如下：



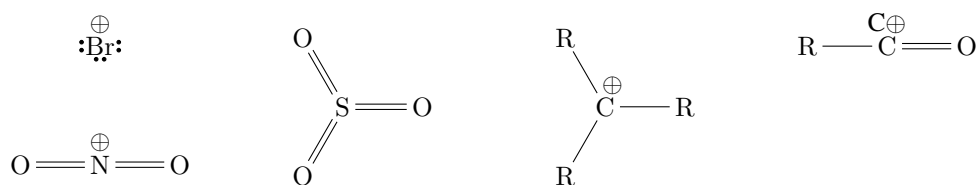
其中， $\sigma$  络合物的表达方式有两种（离域式和共振式）：



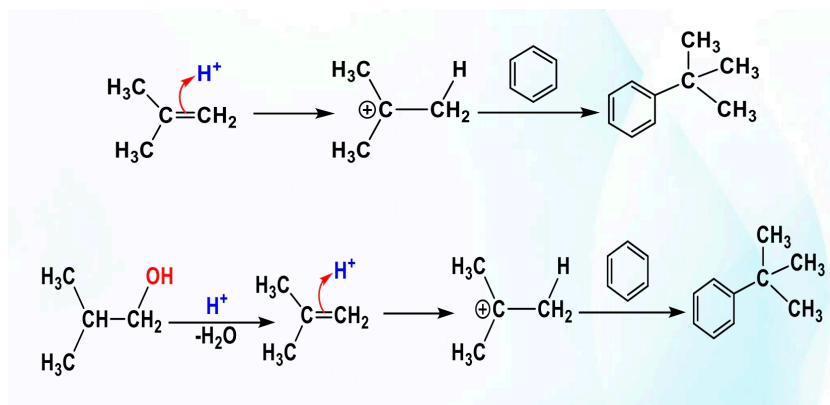
常见的芳香亲电取代反应有五个：



它们的亲电试剂分别为：

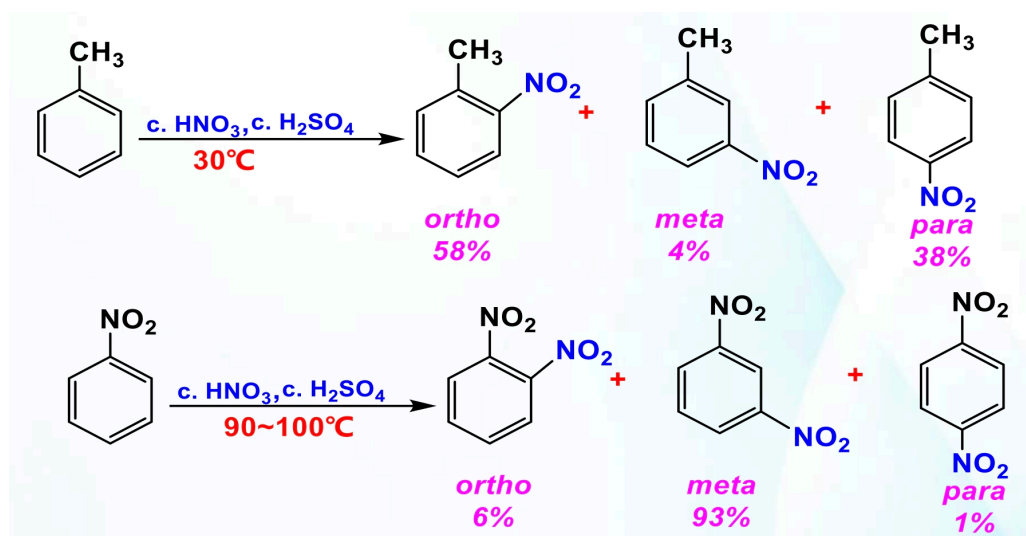


由于此类反应机理不是重点考察内容，笔者不在此过多赘述。需要注意的是，Friedel-Crafts 烷基化也可以在无机酸存在下使用烯烃或醇进行。反应如下：



### 1.4.1 单（多）取代苯的芳香亲电反应

由于苯环上已经有了取代基，且这些取代基的反应活性各不相同，会进一步影响下一步取代的速率和位置。以下是甲苯和硝基苯继续被硝化的例子：



由此可见，反应得到的主产物有两组，一组为邻对位产物，一组为间位产物。

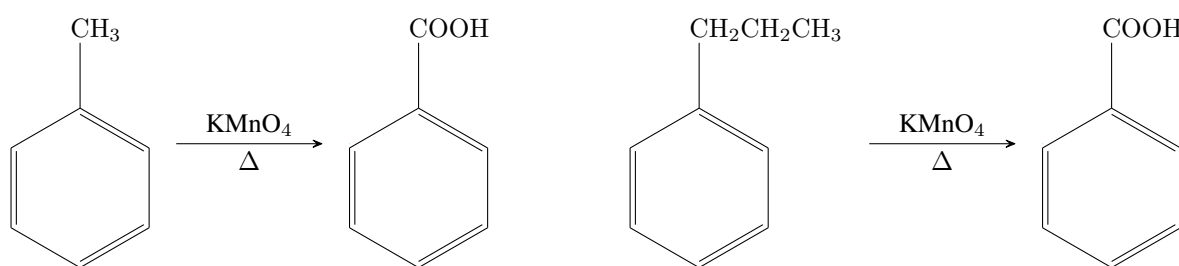
以下取代基反应主产物为邻对位：-NR<sub>2</sub>,-NH<sub>2</sub>,-OH,-OCH<sub>3</sub>,-NHCOCH<sub>3</sub>,-CH<sub>3</sub>,-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,-X(Cl,Br,I)。

以下取代基反应主产物为间位：-<sup>+</sup>NR<sub>3</sub>,-NO<sub>2</sub>,-CN,-SO<sub>3</sub>H,-COCH<sub>3</sub>,-COOH,-COOCH<sub>3</sub>,-CHO。

## 1.5 芳香烃的氧化还原反应

### 1.5.1 芳香烃的氧化反应

芳环由于结构的稳定性，是耐氧化的，但是连接在环上的烷基链则不耐氧化。在高锰酸钾超强的氧化作用下，任何一个烷基苯都会被氧化成羧酸。

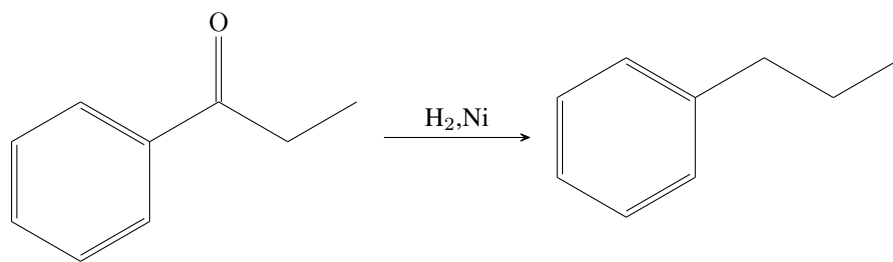


### 1.5.2 芳香烃的还原反应

芳环难以用氢气还原，需要使用高压和高温的剧烈反应条件，或使用强催化剂如 Ni、Pd 等。



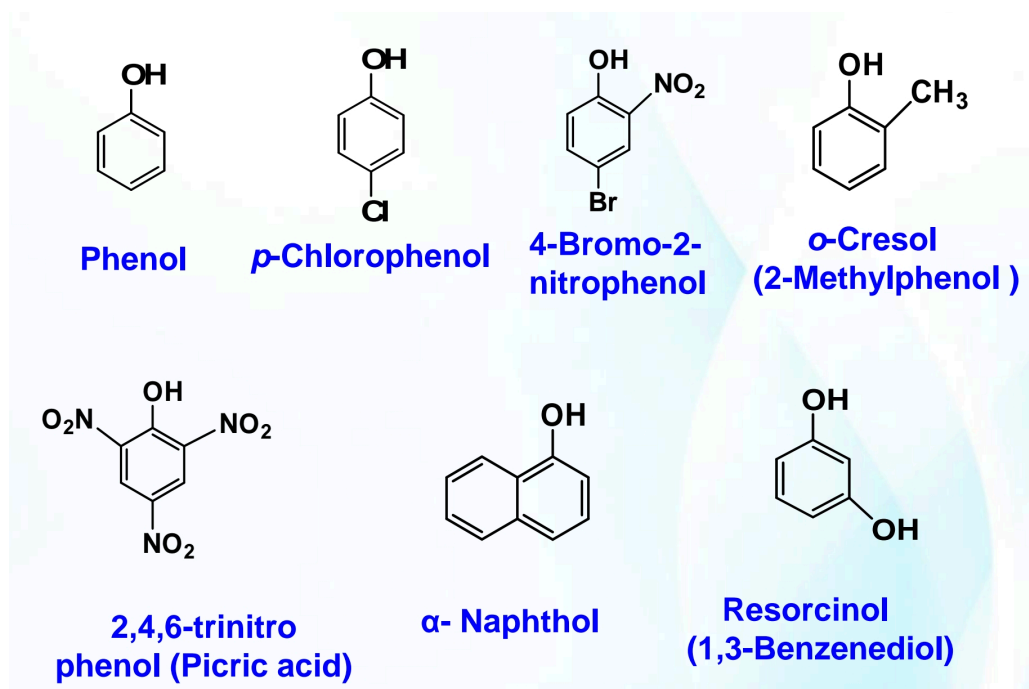
如果反应条件温和，芳环的还原抗性允许取代基如酮和硝基的选择性还原，而不影响芳环本身。



## 1.6 苯酚的命名及反应

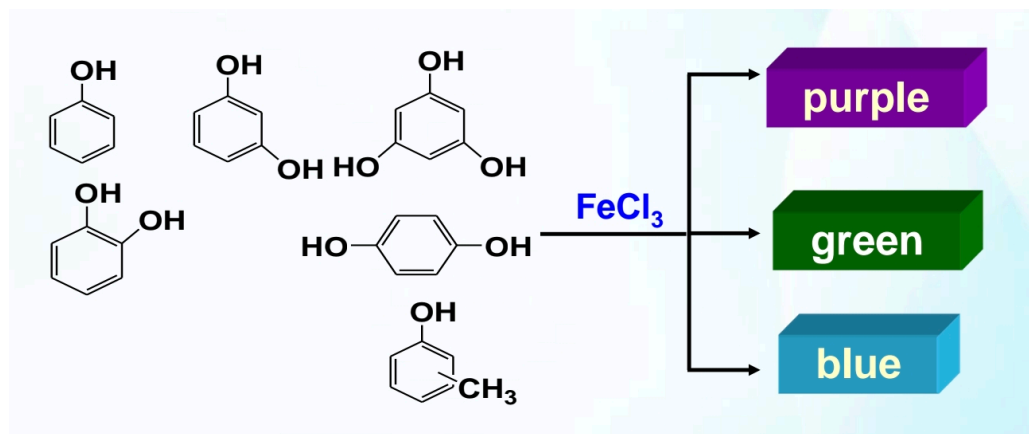
### 1.6.1 苯酚的命名

常见的苯酚类化合物有：



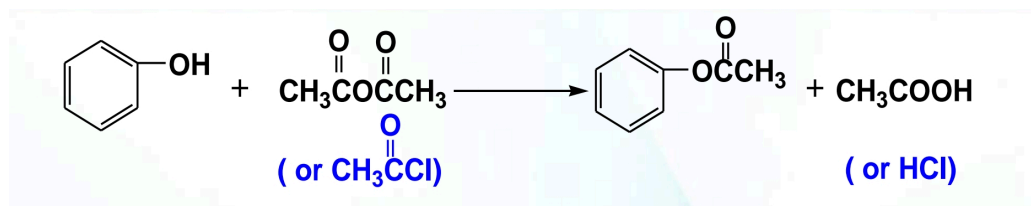
### 1.6.2 显色反应

各苯酚类化合物会与  $\text{FeCl}_3$  发生显色反应，具体例子如下：



### 1.6.3 酯化反应

各苯酚类化合物会与羧酸、酸酐、酰类物质反应，具体例子如下：



## 第1章 练习

1. P324 9.13(a)(b)(c)(d)
2. P326 9.26(a)(b)(c)(d);9.28(a)(c)
3. P327 9.37(a)(c)
4. P329 9.48(a)(d)(f)(i)(l)