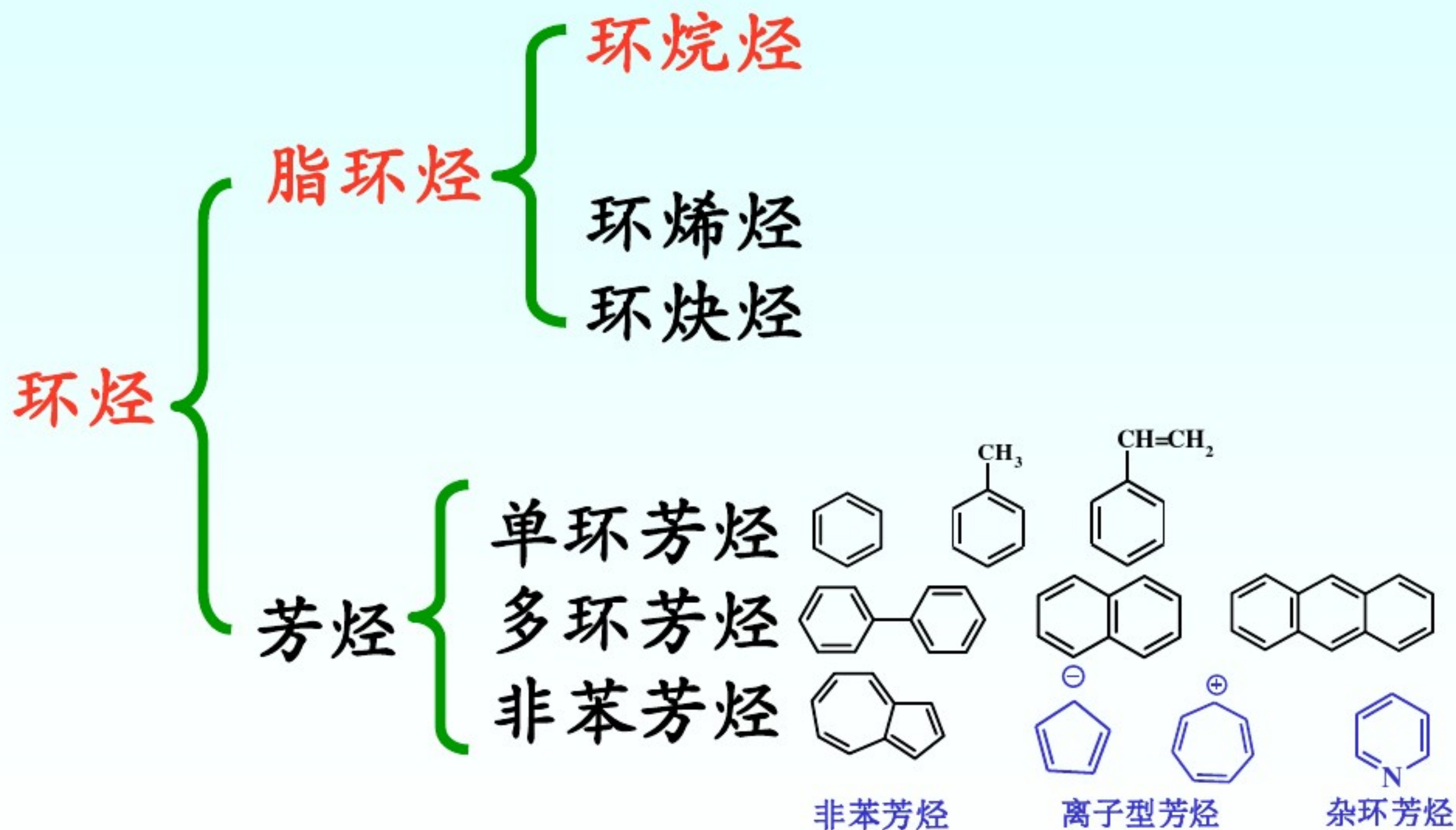


# 第六章 多环芳烃和非苯芳烃



按照苯环相互联结方式,多环芳烃可分为:

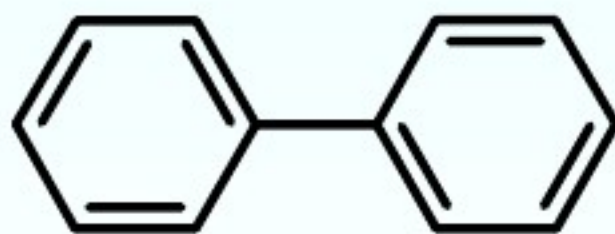
(1) 联苯和联多苯类

(2) 稠环芳烃

### (1) 联苯和联多苯类

两个或多个苯环以单键直接相连的化合物称为**联苯类化合物**。

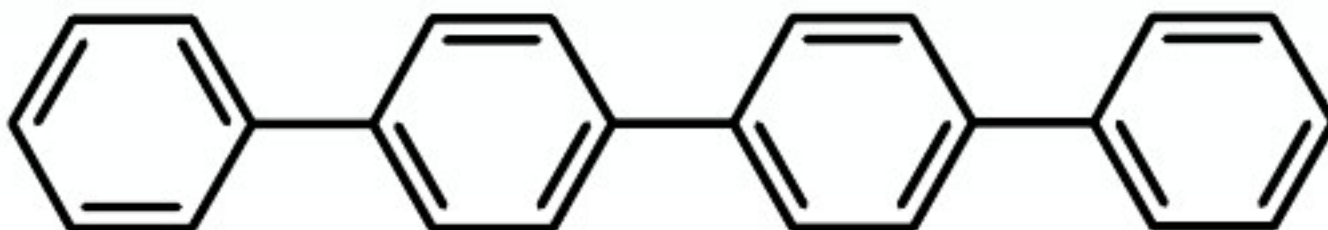
• 联苯



• 对联三  
苯



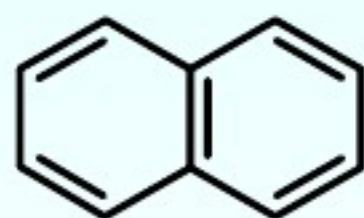
• 联四苯  
(4,4'-二苯基联苯)



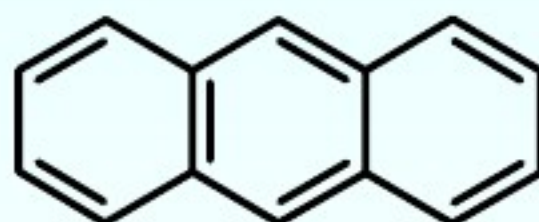


## (2) 稠环芳烃

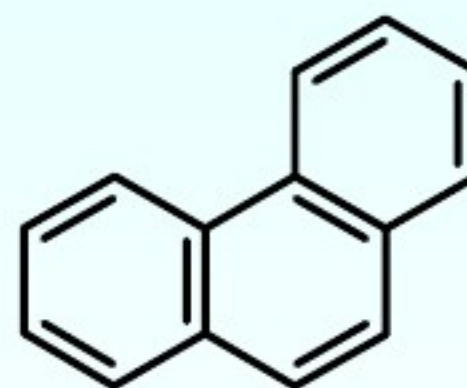
两个或多个苯环公用两个邻位碳原子的化合物 称为稠环芳烃。



萘



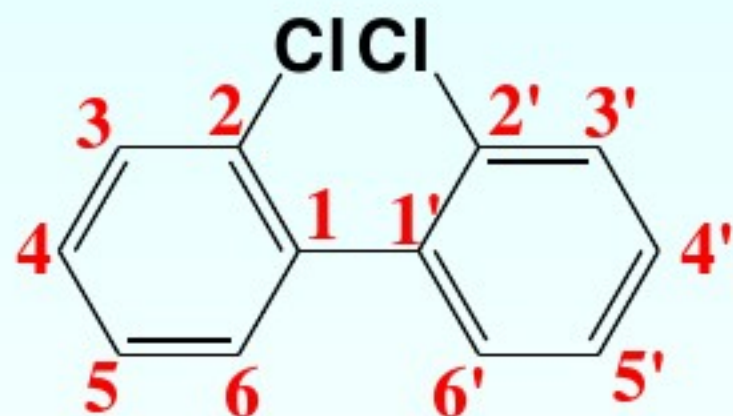
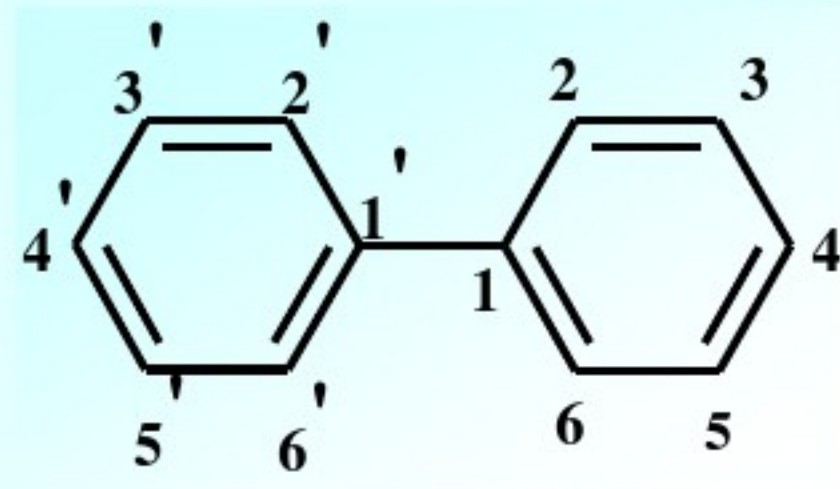
蒽



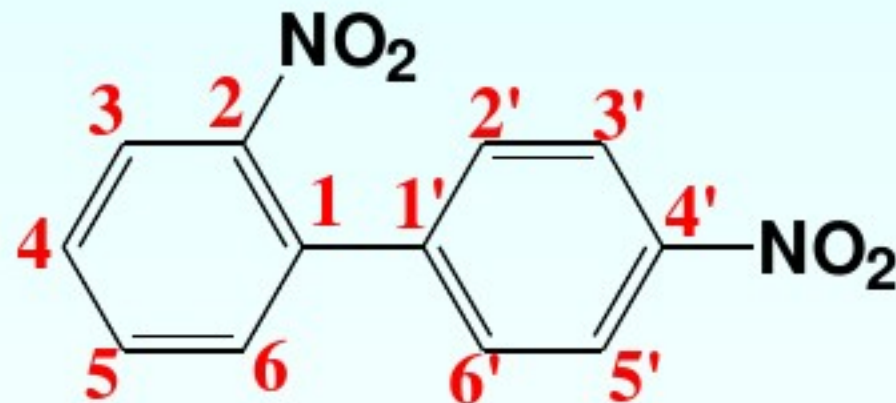
菲

## 6.9 联苯及其衍生物

- 联苯环上碳原子的位置编号:



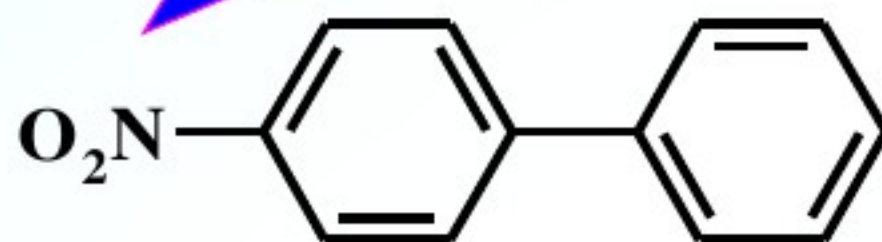
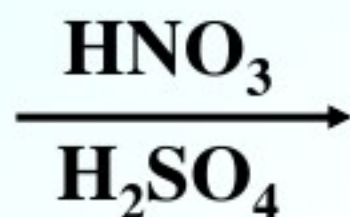
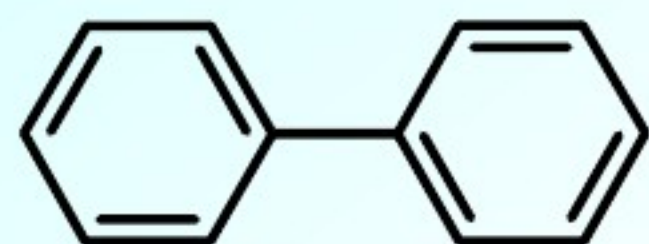
2, 2' -二氯联苯



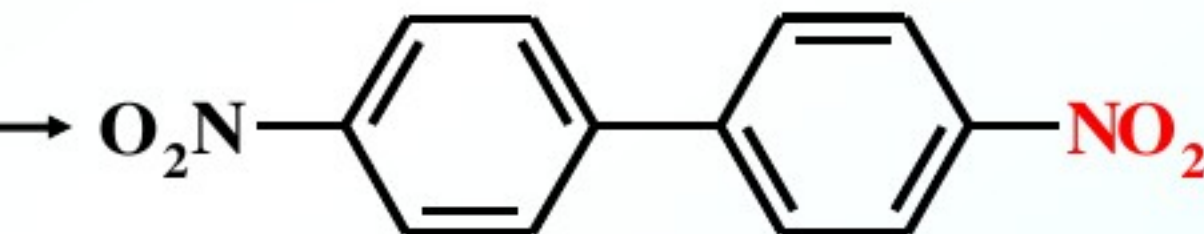
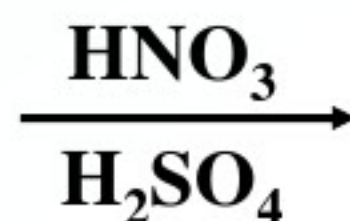
2, 4' -二硝基联苯

联苯的化学性质与苯相似,发生亲电取代反应, 联苯可看成是苯的一个氢原子被苯基取代.

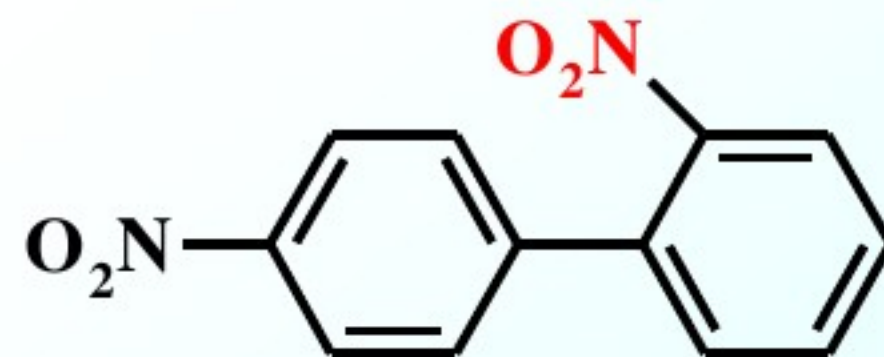
## 例：联苯的硝化反应



钝化基团、  
异环取代



4,4' -二硝基联苯 (主要产物)



2,4' -二硝基联苯

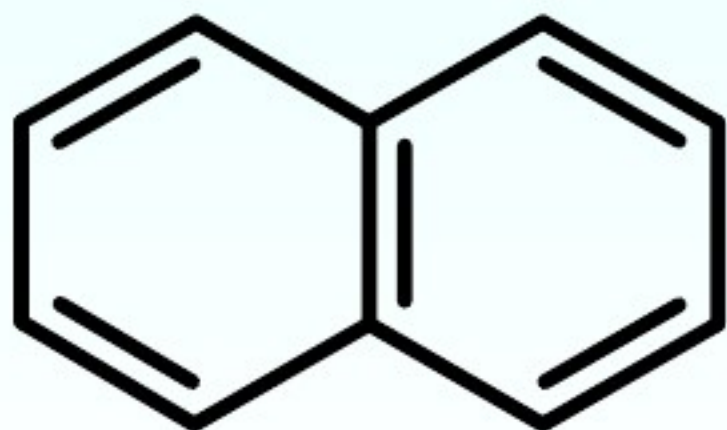
若一个环上有活化基团，则取代反应发生在同环上；若有钝化基团，则发生在异环。



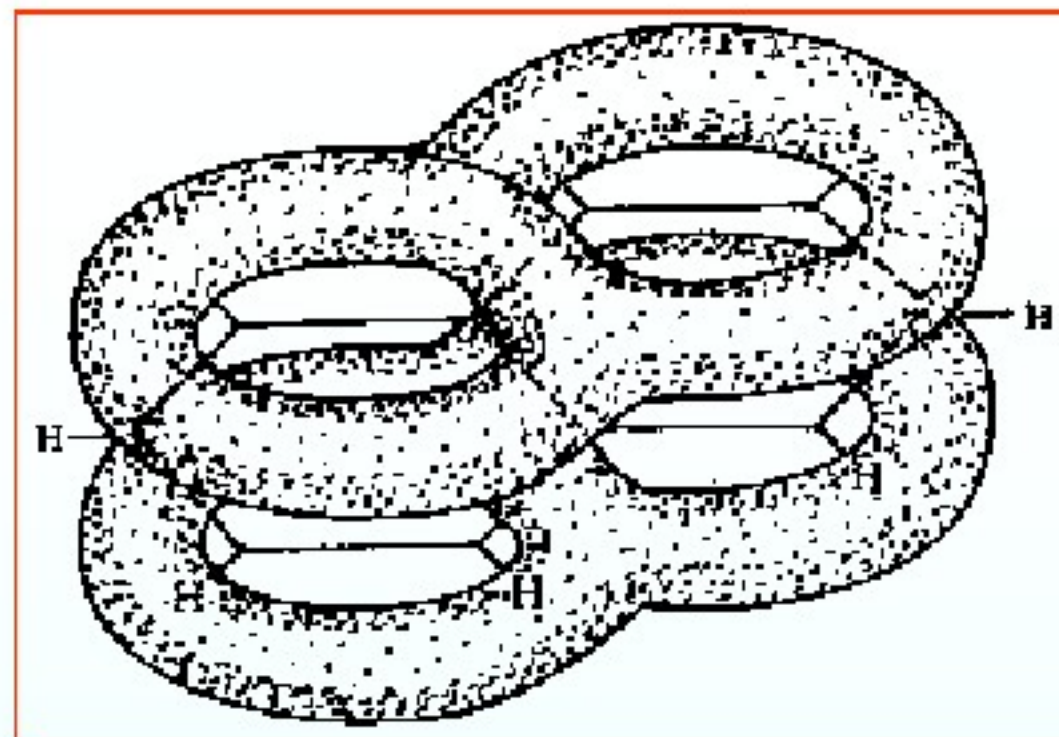
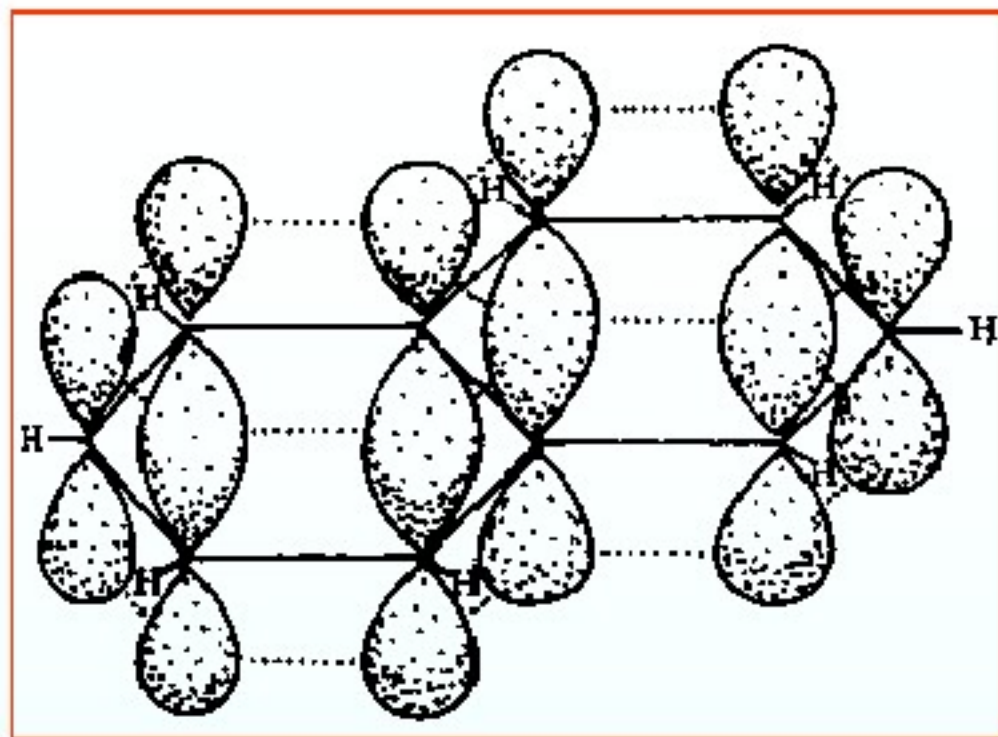
## 6.10 稠环芳烃

### 一. 萘的结构和命名

- 萘的分子式 $C_{10}H_8$ ,是最简单的稠环芳烃.

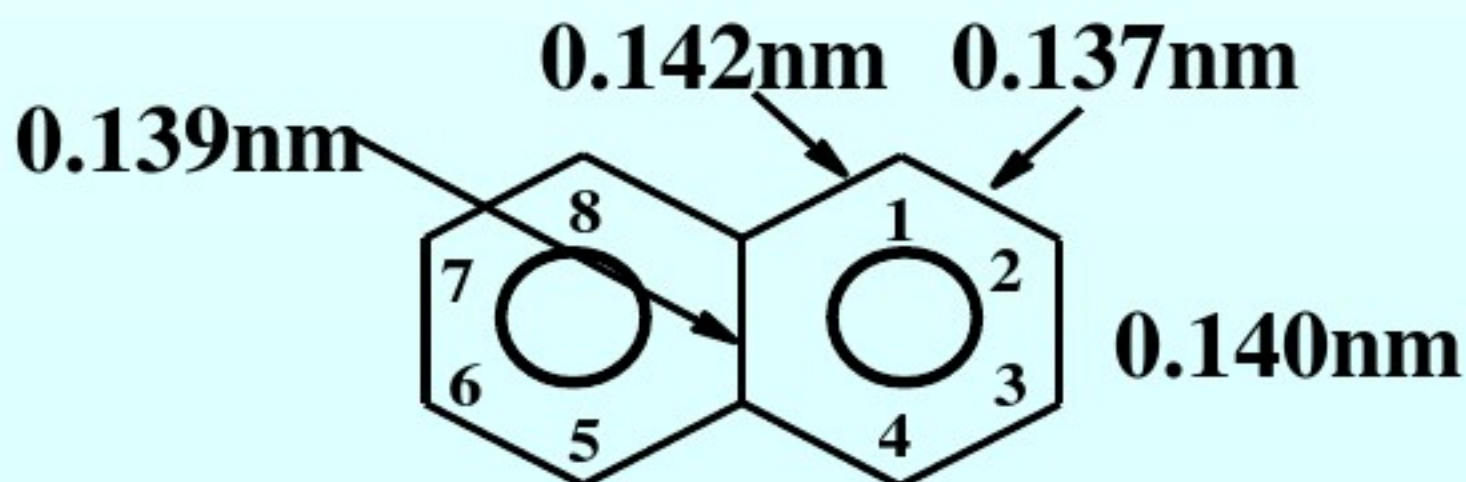


- 萘的结构与苯类似,为平面分子
- 每个碳原子采取 $sp^2$ 杂化.



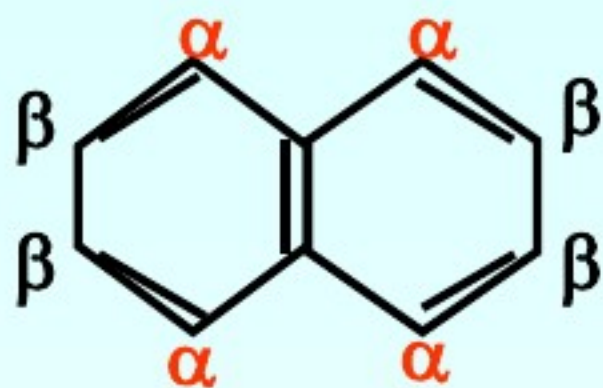
萘的 $\pi$ 分子轨道示意图

- 每个碳原子的p轨道，侧面相互交盖,形成闭合的共轭体系。 $\Pi$ 电子云的形状如同数字“8”。
- p轨道的重叠程度不同,电子云没有完全平均化,各C-C键键长不完全相等。

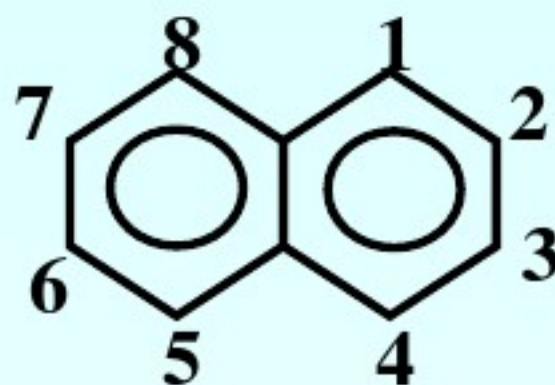




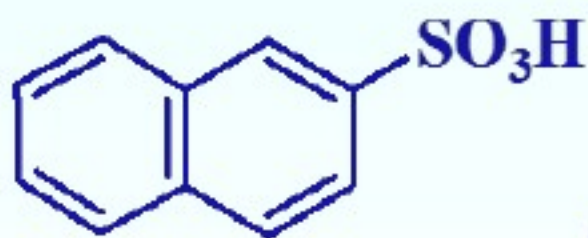
# 命名:



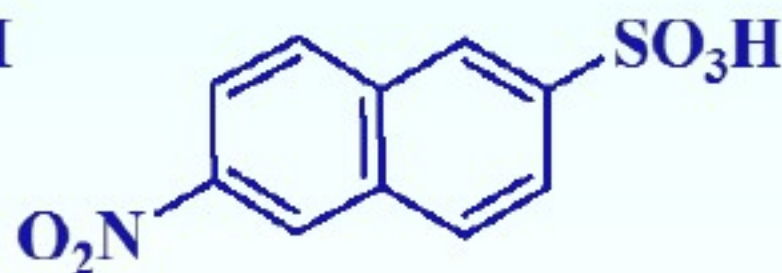
或



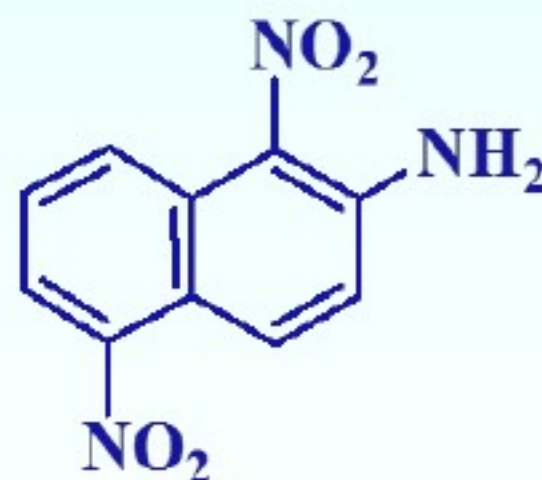
1,4,5,8四个位置是等同的,叫 $\alpha$ 位. 2,3,6,7四个位置是等同的,叫 $\beta$ 位.



$\beta$ -萘磺酸  
2-萘磺酸



6-硝基-2-萘磺酸



1,5-二硝基-2-萘胺





## (2) 萘的性质

萘为白色晶体,有特殊气味(常用作防蛀剂),易升华.

### (A) 取代反应

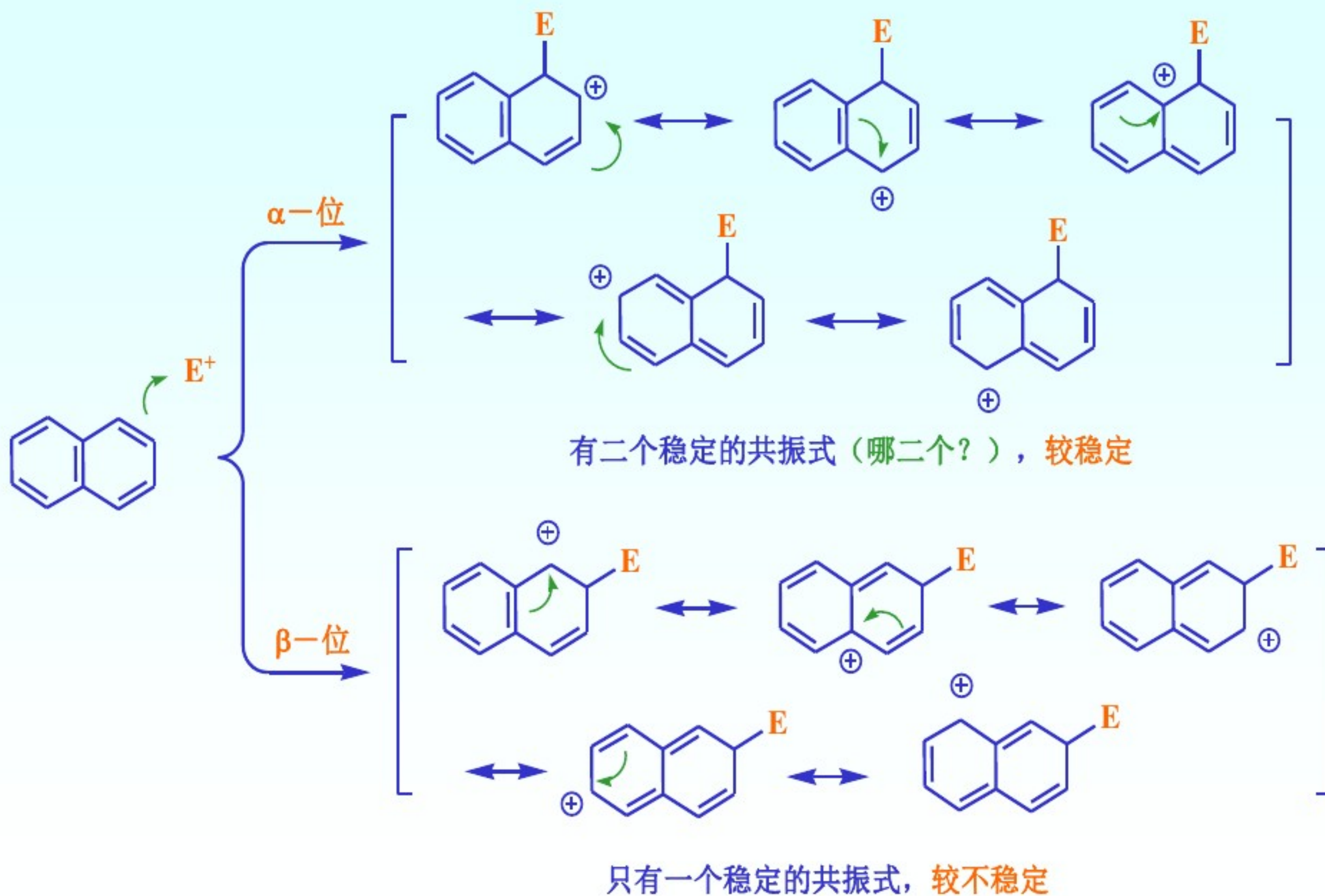


• 一般为 $\alpha$ -取代

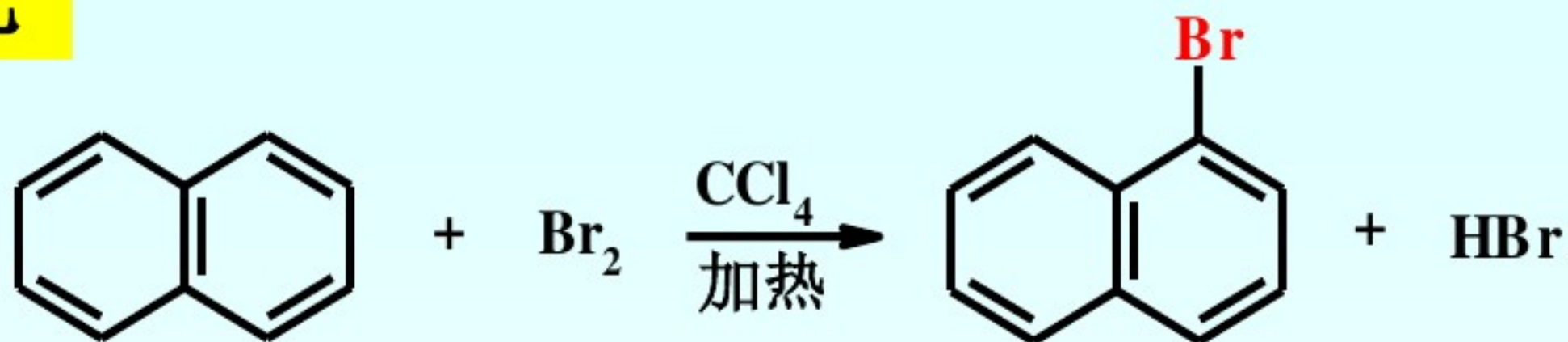
萘的取代反应也比苯容易进行.



由机理分析反应的取向：



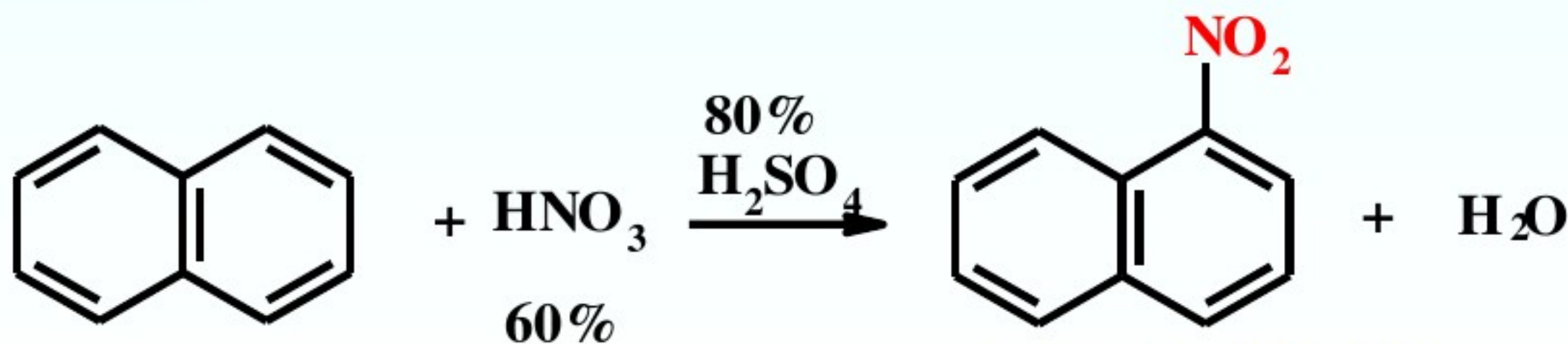
## (a) 卤化



不需催化剂

**$\alpha$ -溴萘 (72~75 %)**

## (b) 硝化

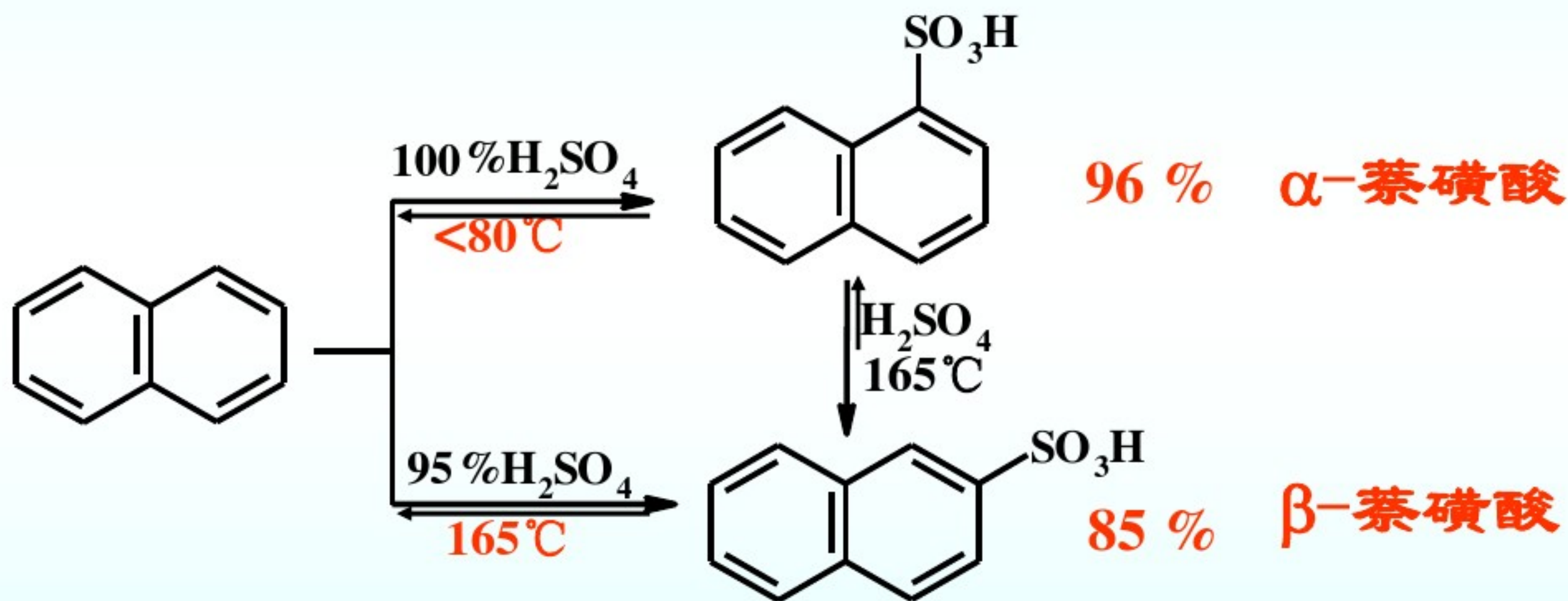


**$\alpha$ -硝基萘 (79 %)**

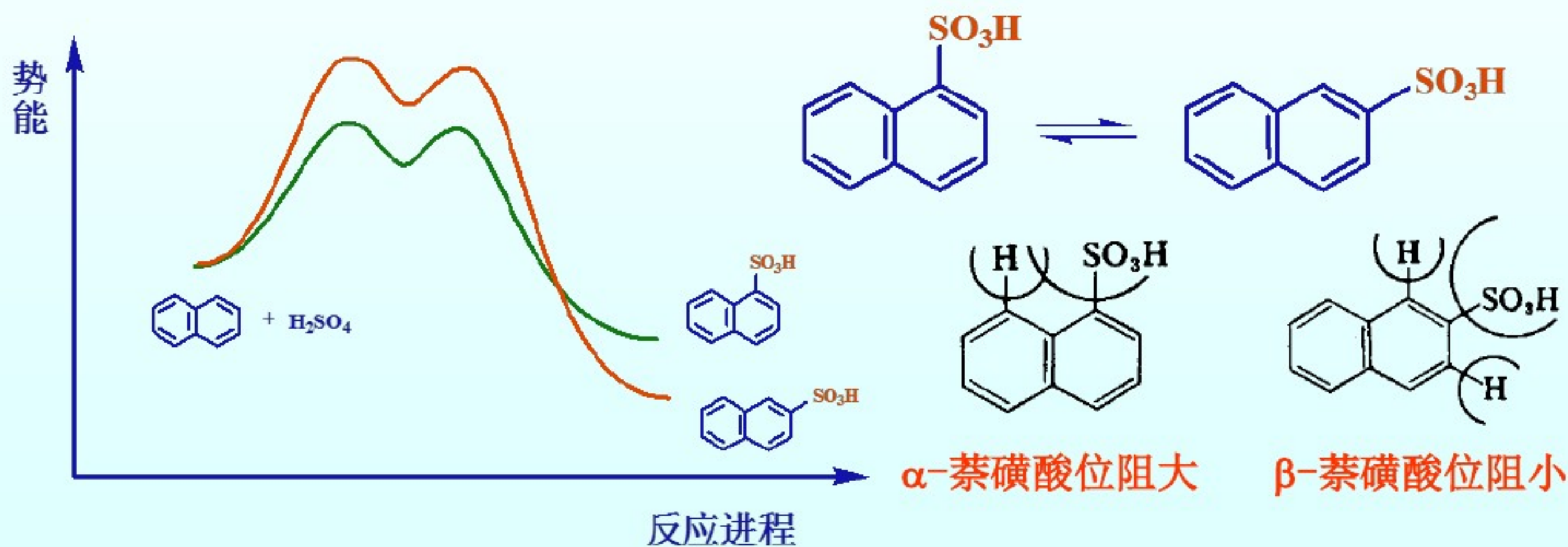


## (c) 磺化 反应

- 萘的磺化是**可逆反应**.
- 磺酸基进入的位置和反应温度有关.



- 在低温下磺化(**动力学控制**)--主要生成 $\alpha$ -萘磺酸,生成速度快,逆反应显著.在较高温度下,发生显著逆反应转变为萘.
- 在较高温度下(**热力学控制**)--  $\beta$ -萘磺酸也易生成,且没有 $\alpha$ -H的空间干扰,比 $\alpha$ -萘磺酸稳定,生成后不易脱去磺酸基(逆反应很小).





# 萘环的取代规律

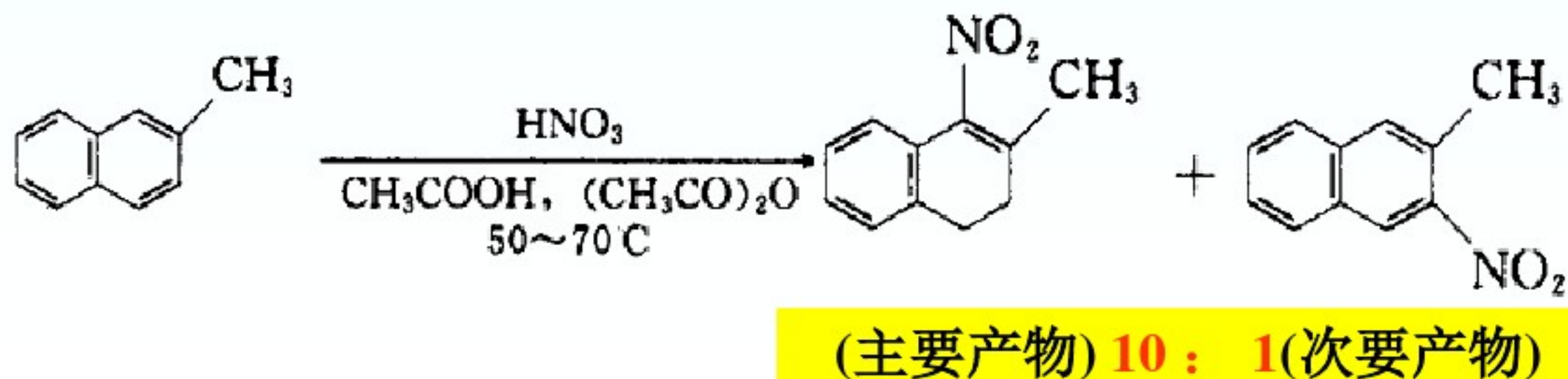
当第一个取代基是邻对位定位基（除卤素）时，能使和它连接的环活化，因此第二个取代基发生“同环取代”。

若第一取代基在 $\alpha$ 位，则第二取代基进入同环的2位和4位，主要为4位。

例：

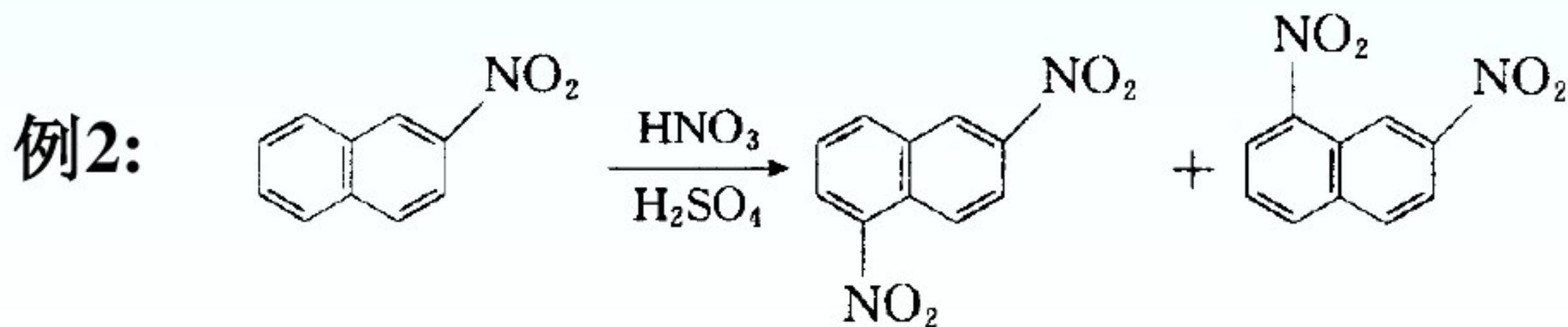
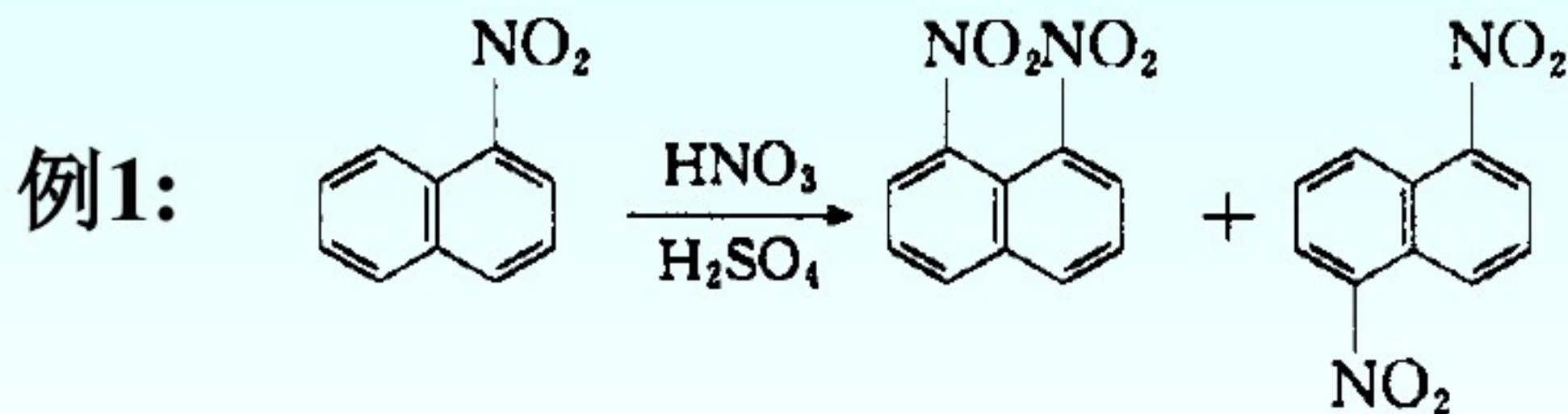


若第一取代基是在 $\beta$ 位，则第二取代基主要进入同它相邻的1位。



当第一个取代基是间位定位基时，能使和它连接的环钝化，因此第二个取代基发生“异环取代”。

不论第一取代基在 $\alpha$ 位还是在 $\beta$ 位，第二取代基一般进入另一环上的 $\alpha$ 位。





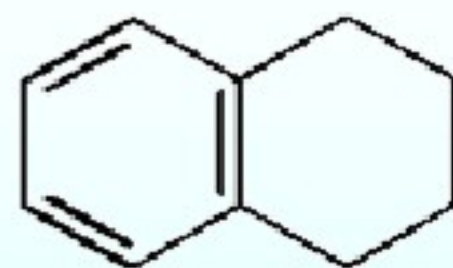
## (B) 加氢

- 萘比苯容易起加成反应



**1,4-二氢化萘**

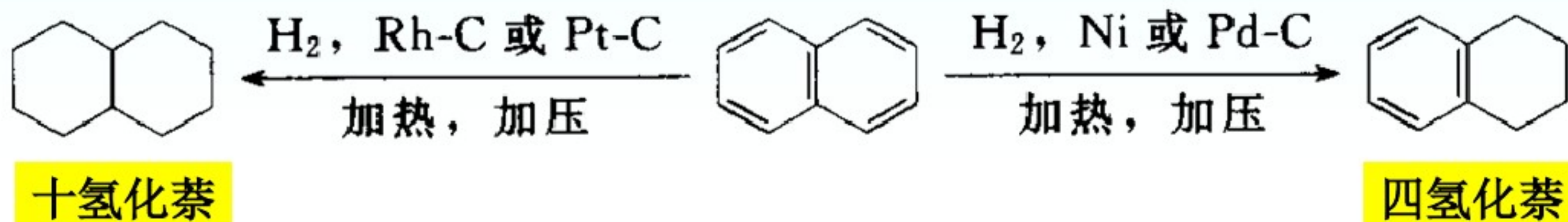
在更高温度下,用钠和戊醇使萘还原得四氢化萘.



**四氢化萘**

- (苯在同样条件下则不被还原)**

• 萘的催化加氢(反应条件不同,产物不同):



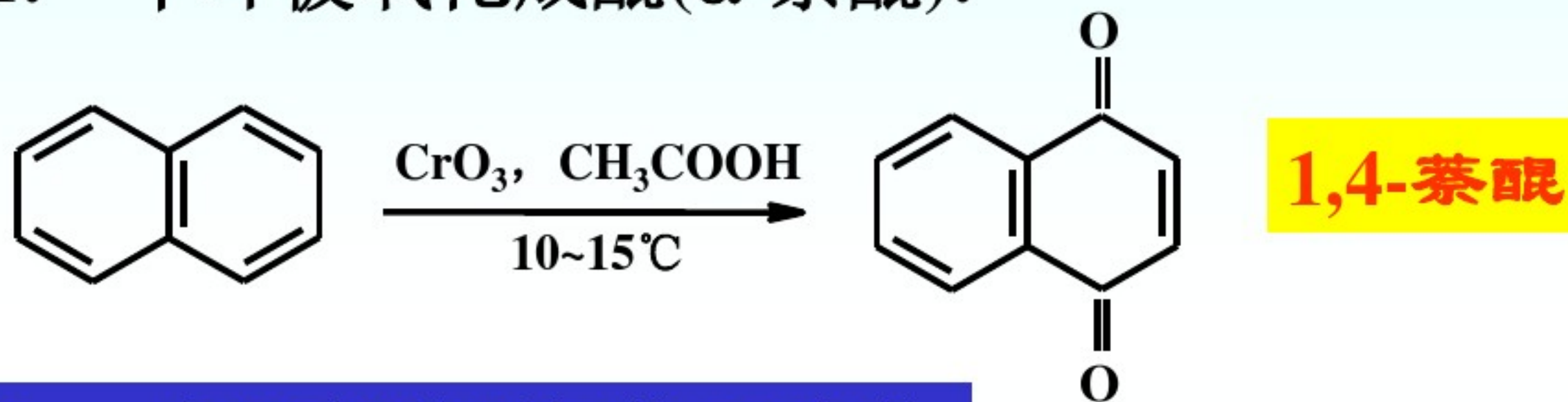
四氢化萘(萘满)--沸点 $270.2^{\circ}\text{C}$ ;十氢化萘(萘烷),沸点 $191.7^{\circ}\text{C}$ .所以它们都是良好的高沸点溶剂.



## (C) 氧化反应

• 萘比苯容易氧化,不同条件下得到不同氧化产物

例1:一个环被氧化成醌( $\alpha$ -萘醌):



例2: 一个环在强烈氧化下破裂:

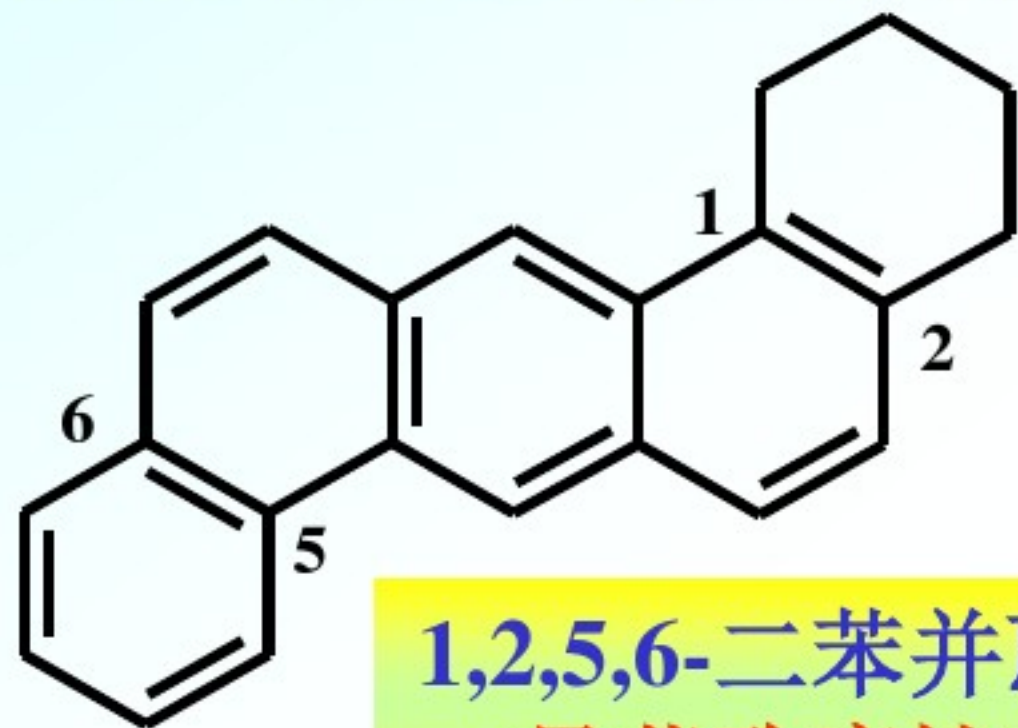




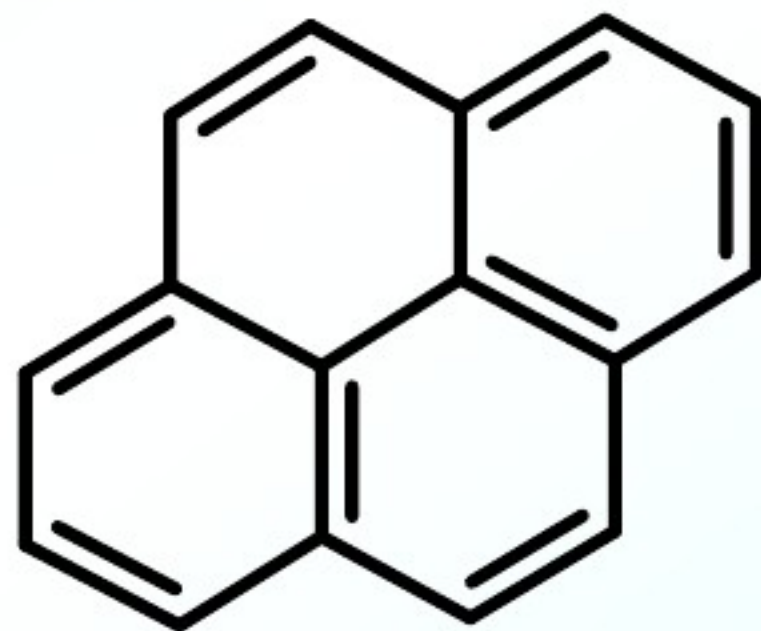
# 有机化合物与环境污染

## ——多环芳烃的结构与致癌性

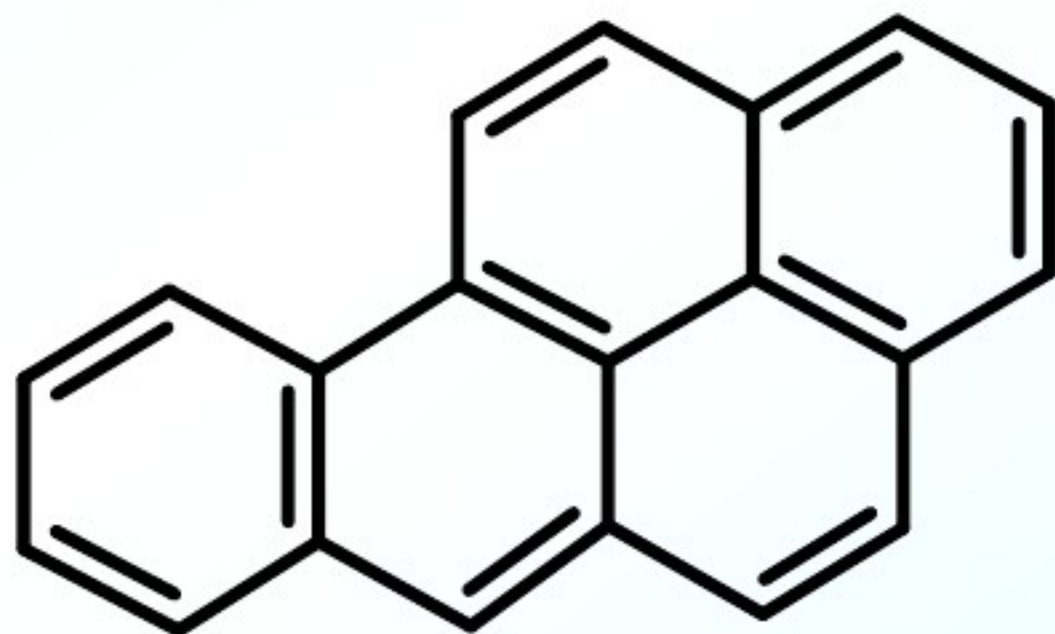
煤焦油的某些高沸点馏分能引起癌变。



1,2,5,6-二苯并蒽  
(显著致癌性)



芘(bi)



3,4-苯并芘 (高度致癌性)

## 7.3 非苯芳烃

### •芳香性

芳香性:由于 $\pi$ 电子离域而产生的稳定性,化学上一般不具备不饱和化合物的性质,难氧化,难加成,易亲电取代.

大多数芳香化合物含有苯环,也有非苯类的芳香化合物

非苯芳烃



# 单环化合物芳香性的判别

## (1) 休克尔(Hückel)规则

判别单环化合物是否有芳香性的规则

含有  $4n + 2$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) 个 $\pi$ 电子的

单环的、平面的、封闭共轭体系具有芳香性。



## 例1: 判断环丁二烯的芳香性?

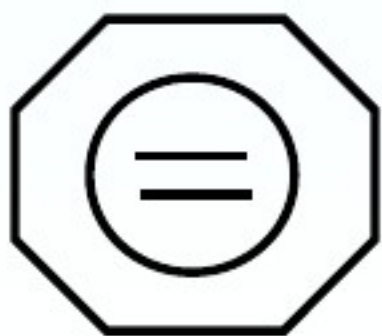
$\pi$ 电子数 = 4.

**反芳香性化合物**--凡电子数符合 $4n$ 的离域的平面环状体系, 这类化合物不但没有芳香性, 而且它们的能量都比相应的直链多烯烃要高的多, 即**稳定性很差**. 所以通常叫做**反芳香性化合物**.

## 例2: 判断环辛四烯的芳香性? 环辛四烯二负离子?



环辛四烯



环辛四烯二负离子

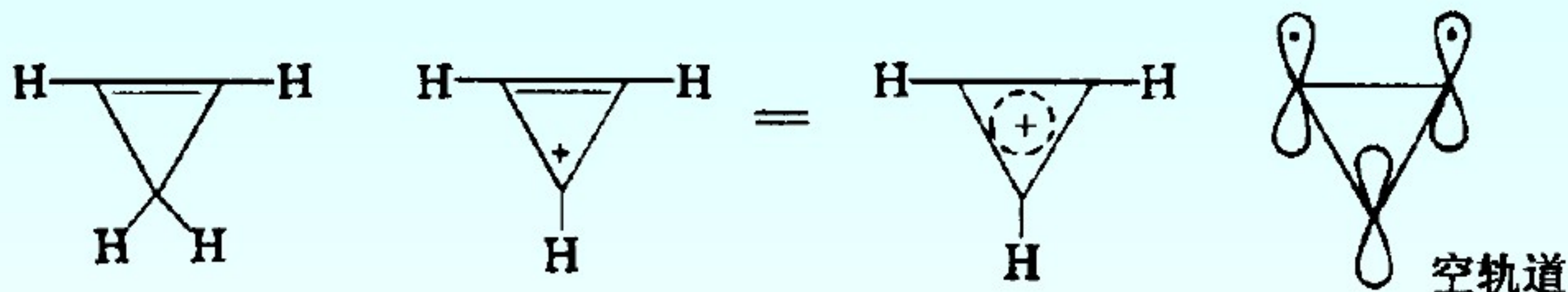
- $\pi$ 电子数 = 8.
- **环辛四烯为非平面分子**,  $4n$ 规则不适用. 不是反芳香性化合物.
- 具有烯烃的性质, 是非芳香性化合物.

- 环辛四烯二负离子的形状为平面八边形,  $10 \pi$ 个电子, 符合Hückel规则, 具有芳香性.

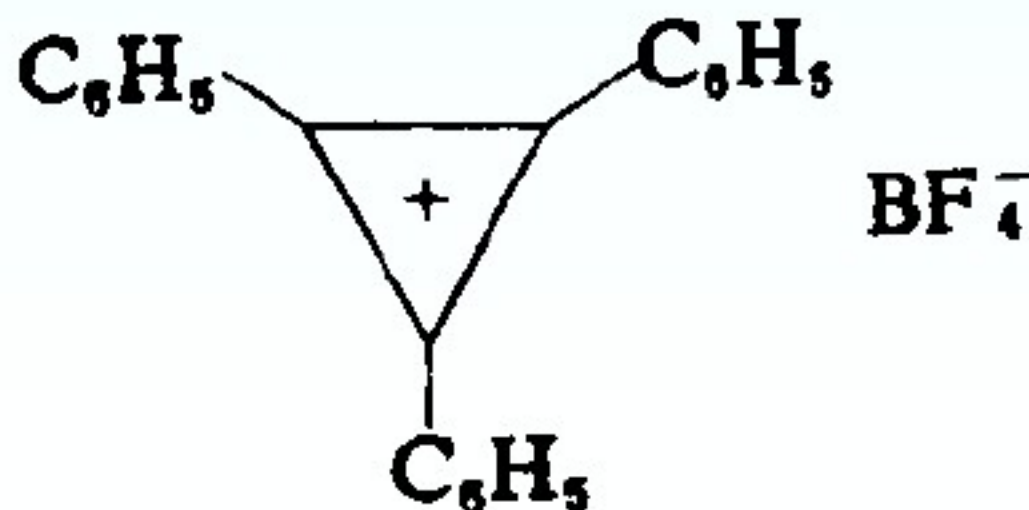


## (2) 环丙烯正离子 ——有芳香性

- $\pi$ 电子数 = 2



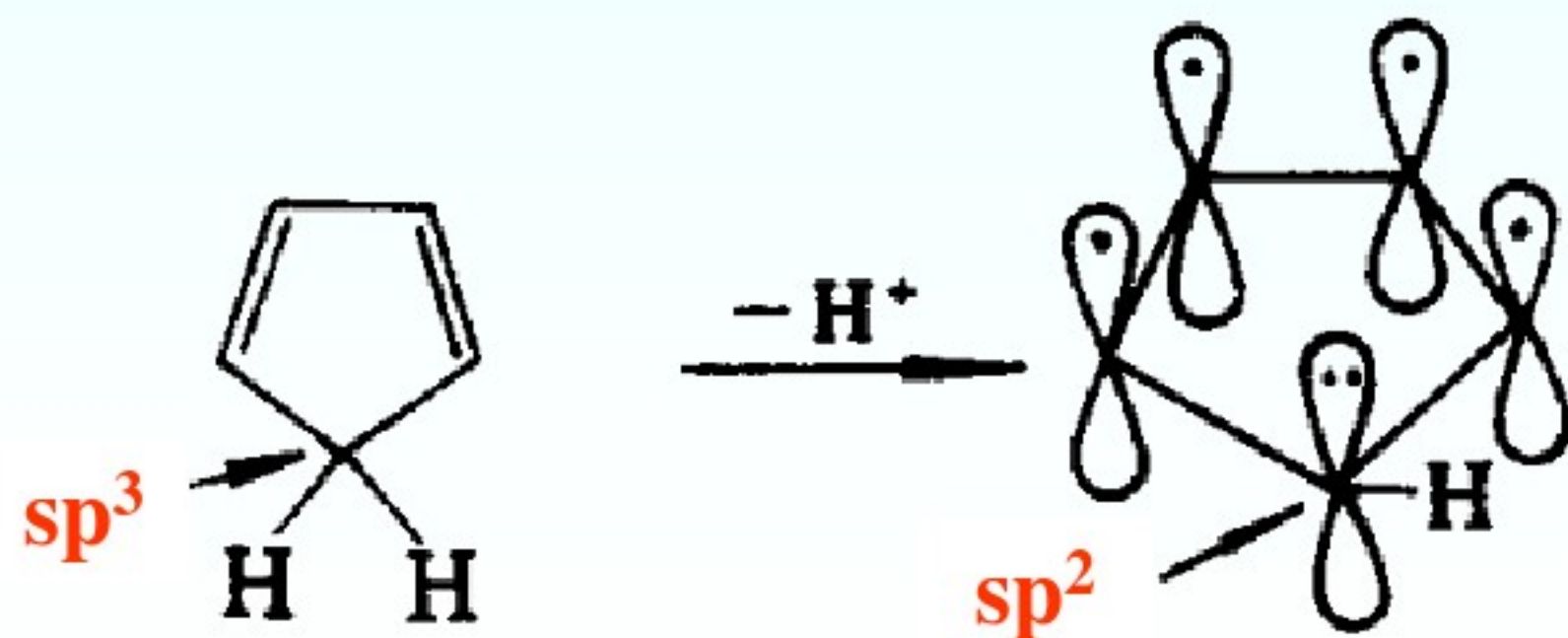
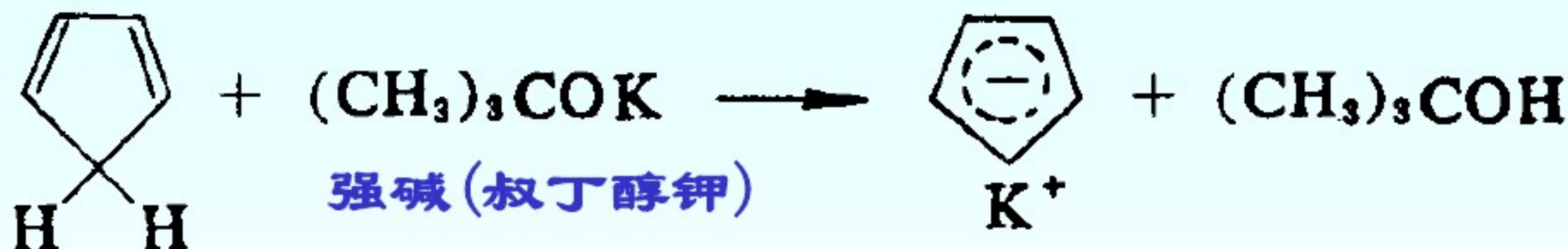
• 取代反应--已经合成出一些稳定的含有取代环丙烯正离子的盐:





### (3) 环戊二烯负离子 ——有芳香性

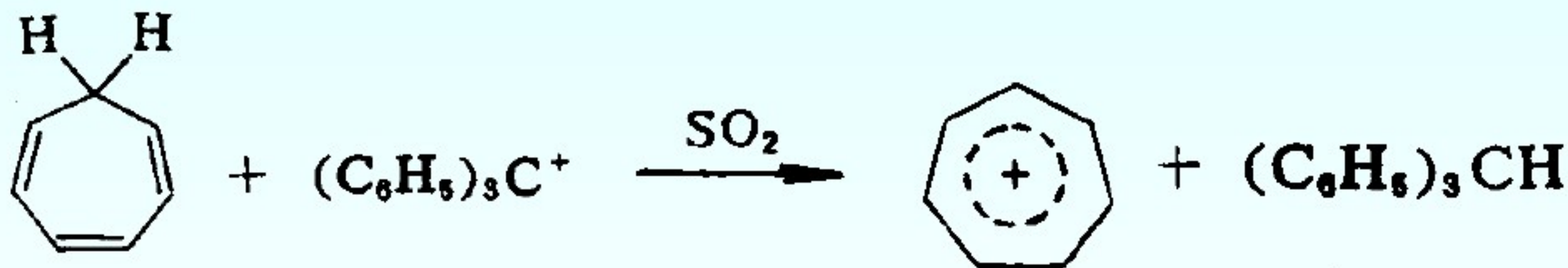
- 环戊二烯无芳香性.
- 环戊二烯负离子的生成 (显酸性- $\text{H}^+$ ):



- 环戊二烯负离子
- $\pi$ 电子数 = 6

## (4) 环庚三烯正离子 —— 有芳香性

• 制取:



三苯甲基正离子

环庚三烯正离子有六个 $\pi$ 电子,它们离域分布在七个碳原子上.符合休克尔规则,所以它具有芳香性.



# 思考题

下列化合物哪个的酸性最强？

(1)



(2)



(3)



提示：看哪个化合物形成的碳负离子稳定，即哪个失去 $\text{H}^+$ 后形成的离子具有芳香性。

答案：(1)。注意 (3) 如形成芳香性离子(环庚三烯正离子)离去的是 $\text{H}^-$ 离子。



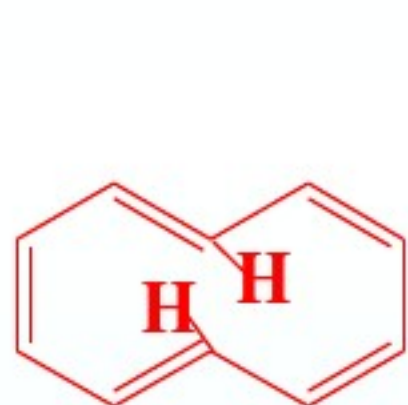
**(5) 轮烯** --通常将 $n \geq 10$ 的环多烯烃 $C_nH_n$ 叫做轮烯

## 判别轮烯芳香性的原则

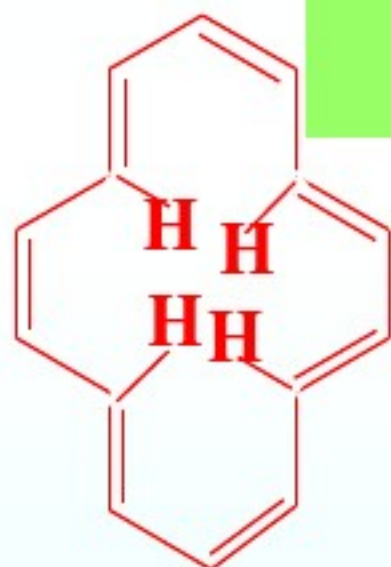
(1) 环碳必须处在同一平面内。

(2) 符合 $4n+2$ 规则。

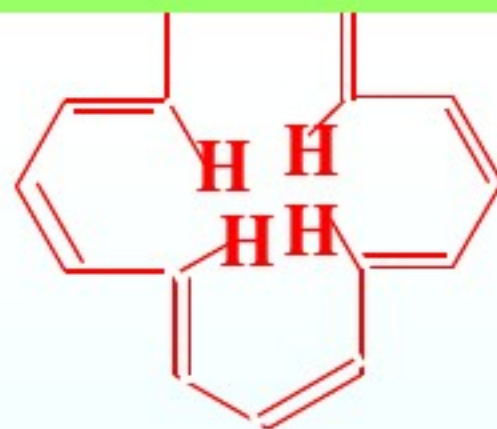
轮烯是根据碳氢的数目来命名的。



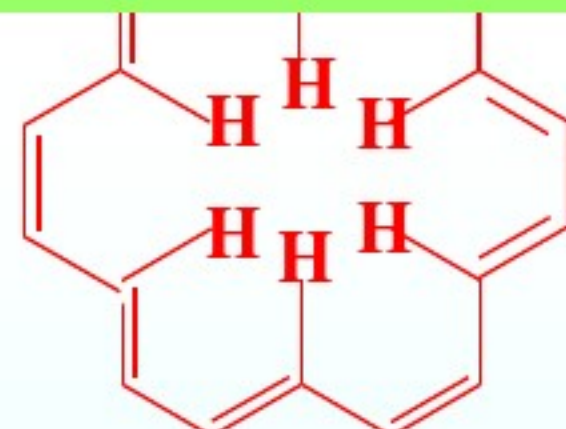
10-轮烯因环内氢的相互作用，使C不能同处在同一平面内，无芳香性。



14-轮烯  
非平面分子  
无芳香性



16-轮烯  
非平面分子  
无芳香性



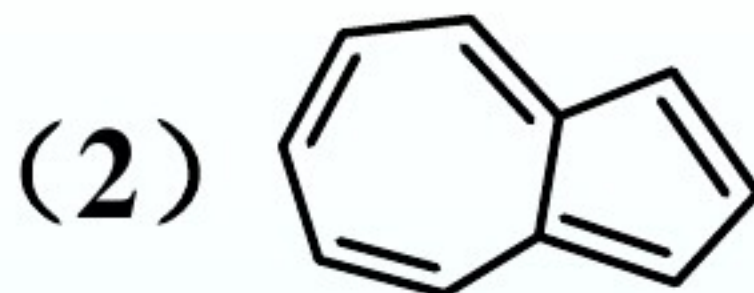
18-轮烯  
有芳香性



## 思考题

下列化合物哪些具有芳香性？

(1)  $C_{60}$



(3) [14]轮烯 ( ? )

(4)  $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$

(5) 环戊二烯负离子

答案：1、2、5