

## 第五章 苯和芳香烃 (3)

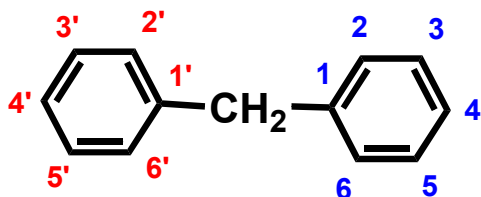
### 主要内容

- 多环芳烃的类型，多苯代脂烃和联苯类的制备和性质
- 萘的结构，萘环上的亲电取代反应，取代基对反应取向的影响，萘环上的氧化还原
- 蒽和菲的性质（芳香性和烯炔性质）

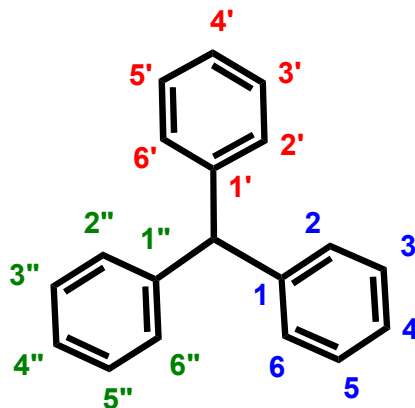
# 多环芳烃

## 一. 多环芳烃的类型

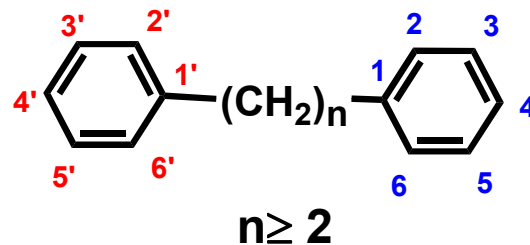
### 1. 多苯代脂烃



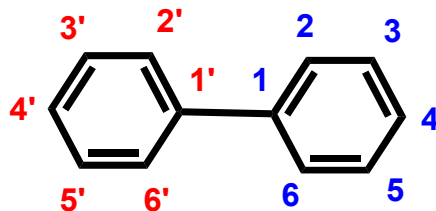
二苯甲烷



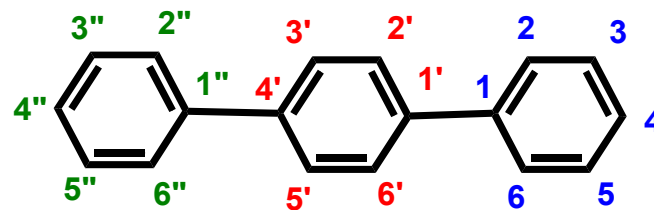
三苯甲烷



### 2. 联苯

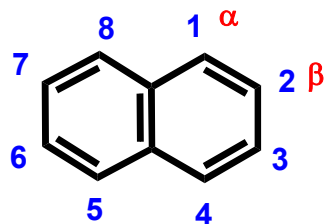


二联苯

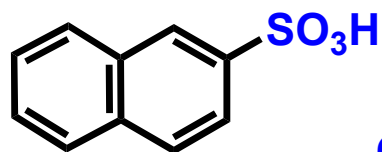


三联苯

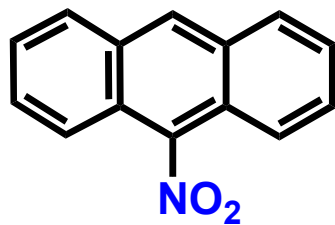
### 3. 稠环芳烃



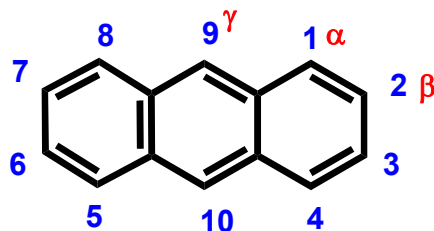
萘



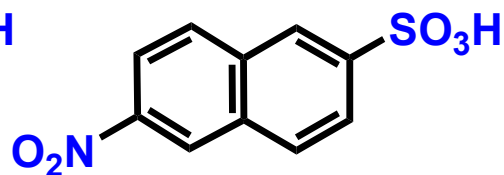
β-萘磺酸  
2-萘磺酸



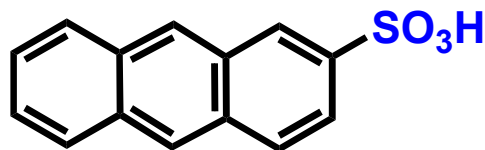
γ-硝基萘



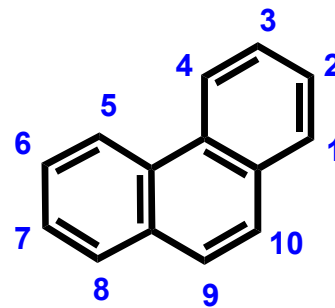
蒽



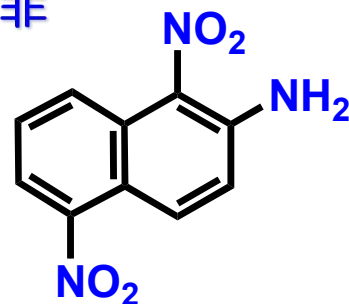
6-硝基-2-萘磺酸



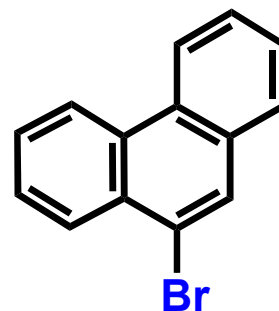
β-蒽磺酸



菲



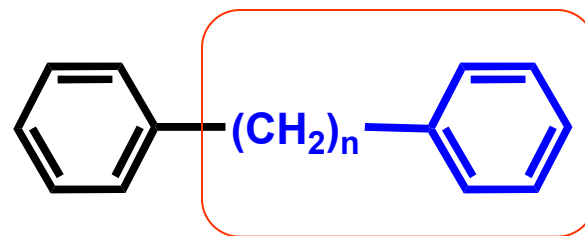
1,5-二硝基-2-萘胺



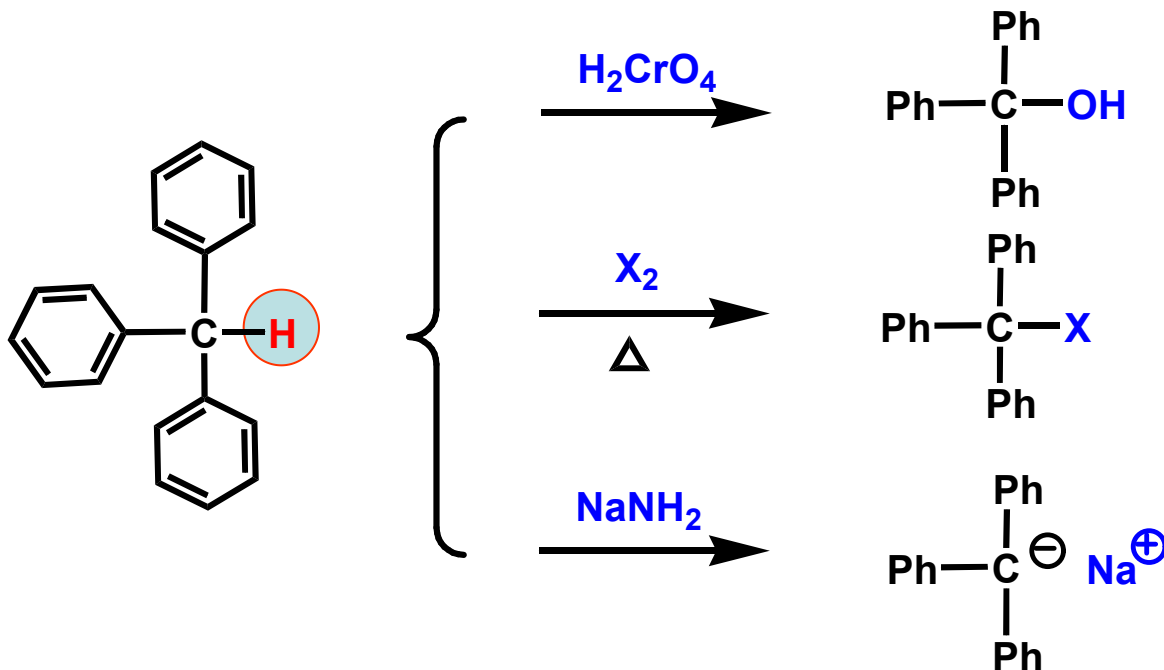
9-溴菲

## 二. 多苯代脂烃类

- 化学性质：类似烷基取代苯
- 三苯甲烷及其衍生物的活泼性



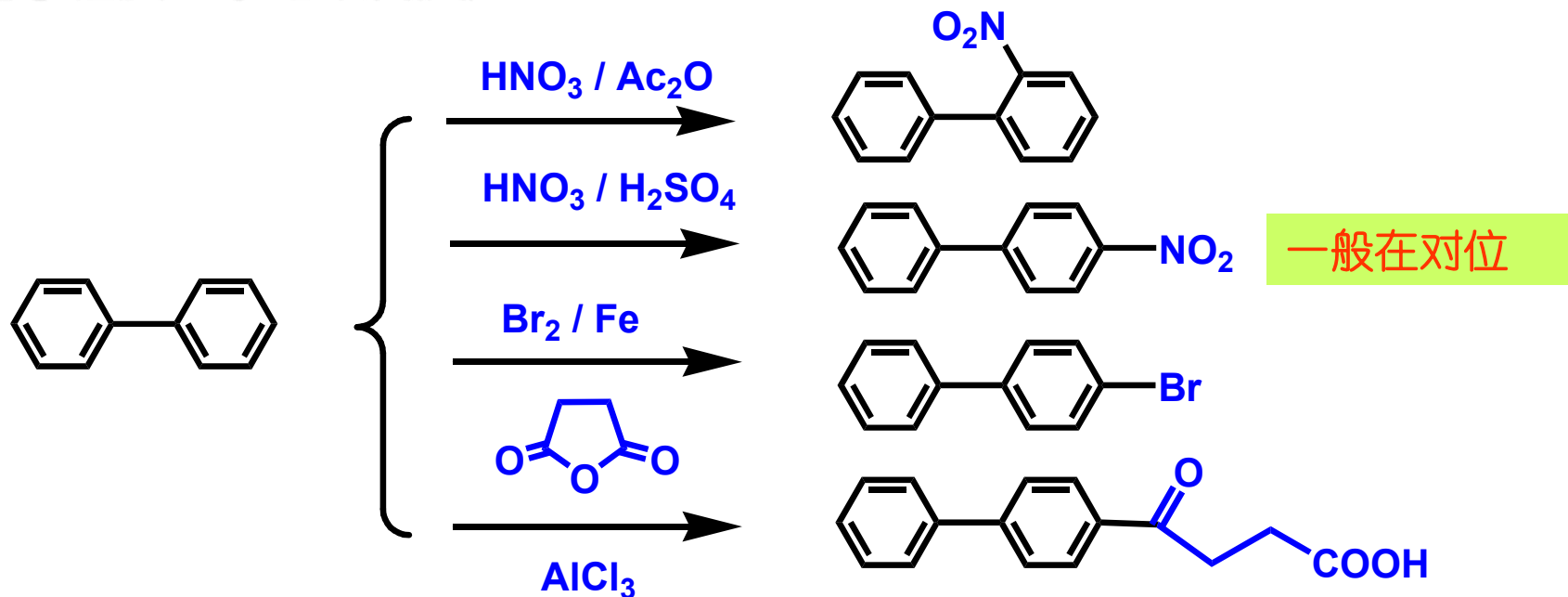
烷基取代基



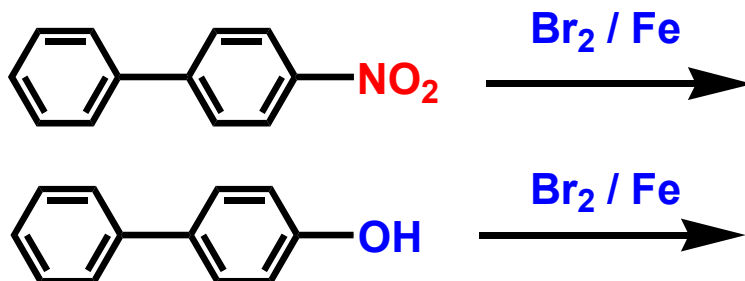
次甲基上的H原子受苯环影响，容易被氧化，取代和显酸性。

### 三. 联苯类多环芳烃

化学性质：亲电取代反应

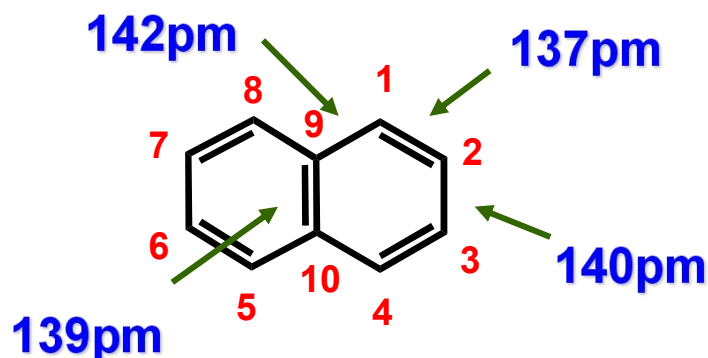


- 思考题：写出下列两个化合物的一溴代产物



## 四. 稠环芳烃I —— 萘

### 1. 萘的结构和芳香性



#### 芳香性:

- 符合Hückel规则
- 共振能: 255 kJ/mol
- 主要反应: 亲电取代

#### ➤ 萘的共振式分析:

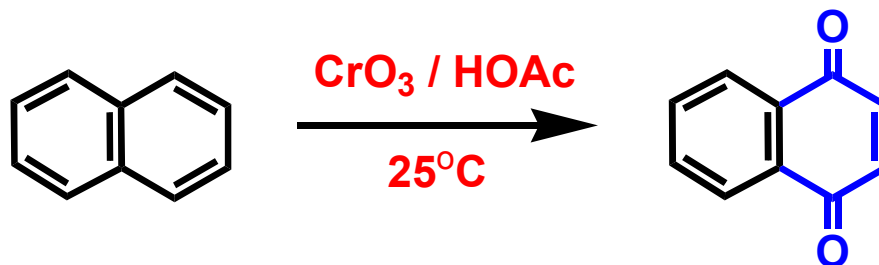


- 有四种不等性C—C键, 其中C1—C2双键性质最明显 (键最短)
- 只有一个环始终保持芳香性 (说明另一环较为活泼)

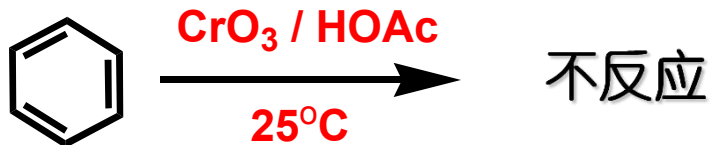
➤ 反应特点

- 性质比苯活泼
- 通常反应发生在一个环上

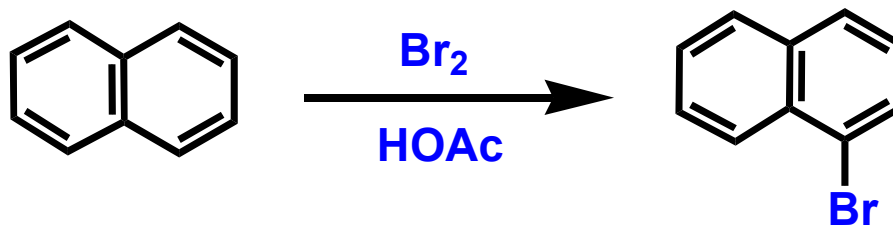
氧化反应



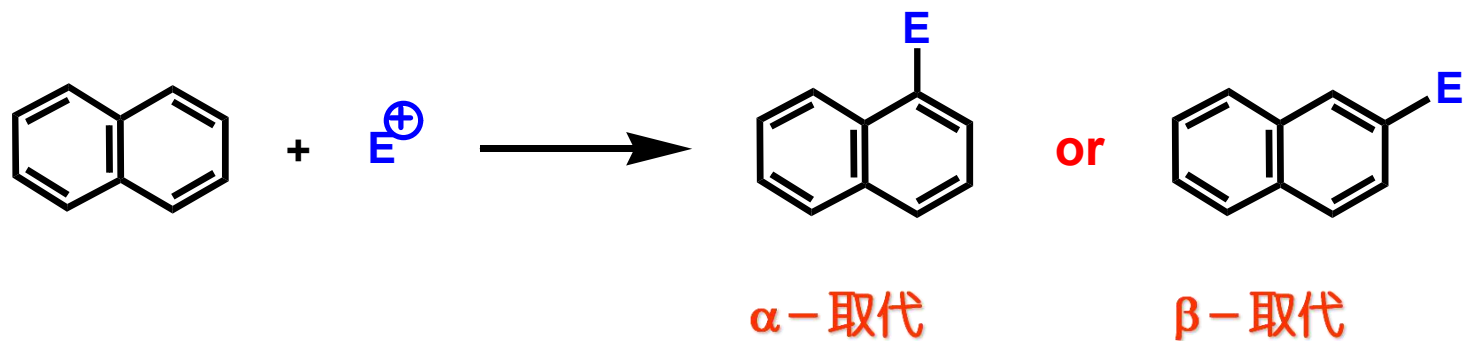
对比:



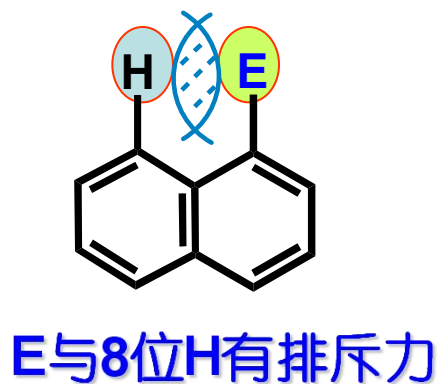
亲电取代



## 2. 萘环上的亲电取代反应



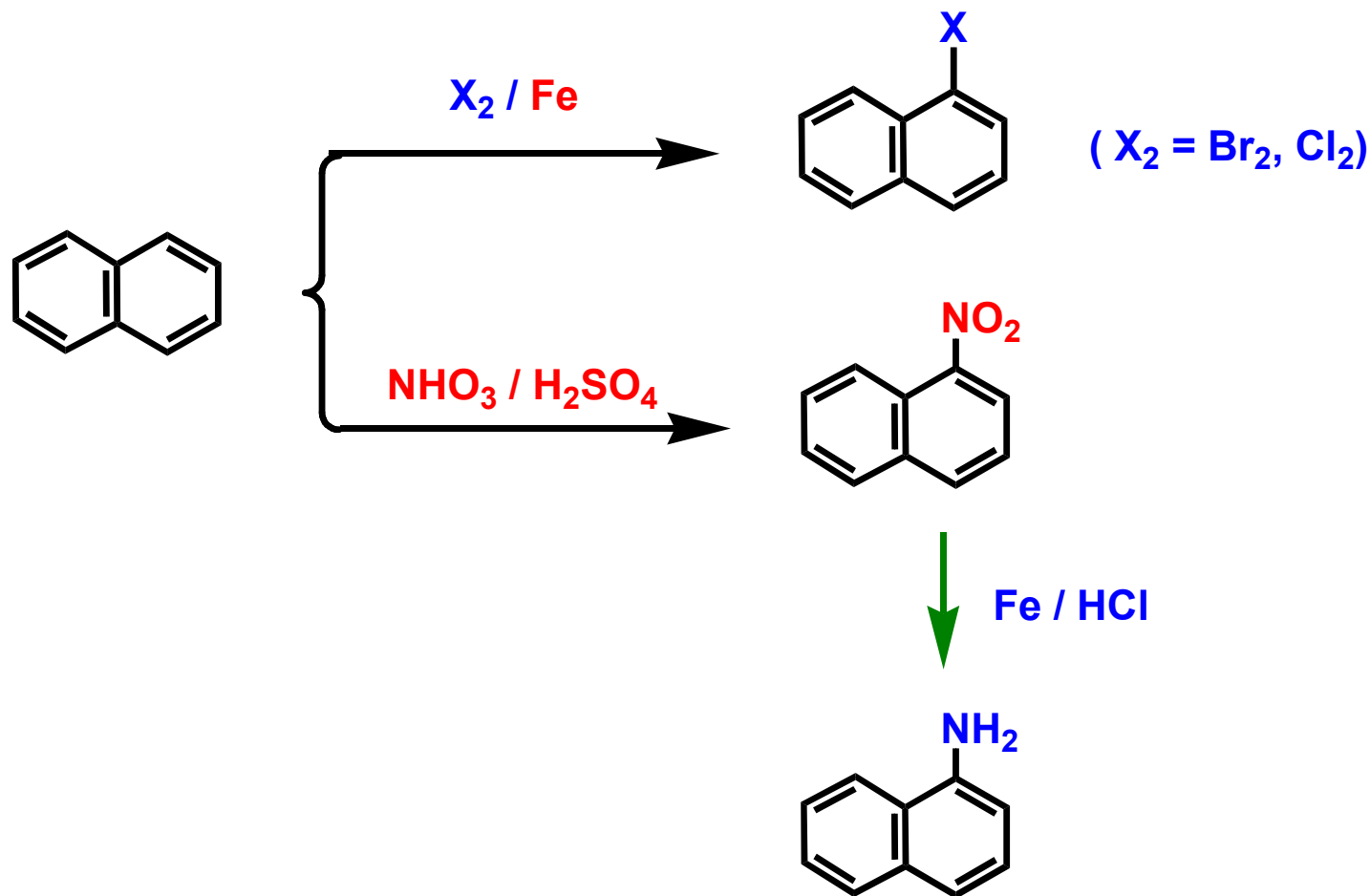
- 一般为  $\alpha$ -取代（ $\alpha$  位的电子云密度高，容易发生反应，为动力学控制产物）。
- E 体积较大时为  $\beta$ -取代（ $\beta$  位的位阻小，产物更稳定，为热力学控制产物）。



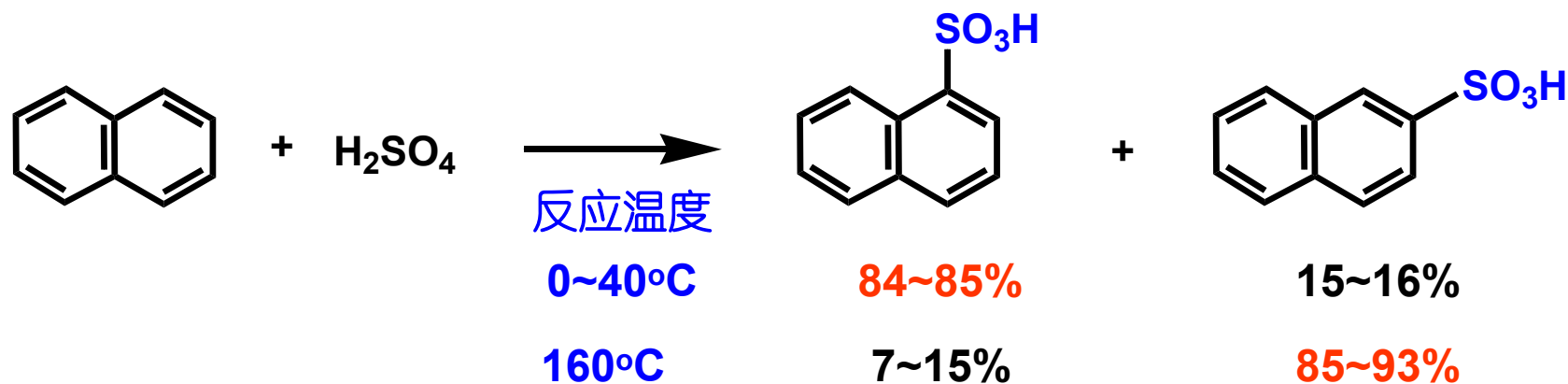


### 3. 萘环上的各类亲电取代反应

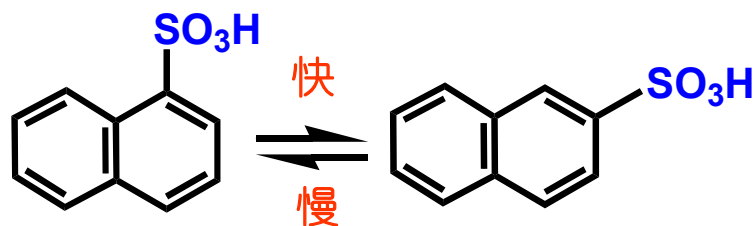
#### ① 卤代反应和硝化反应 ( $\alpha$ -取代)



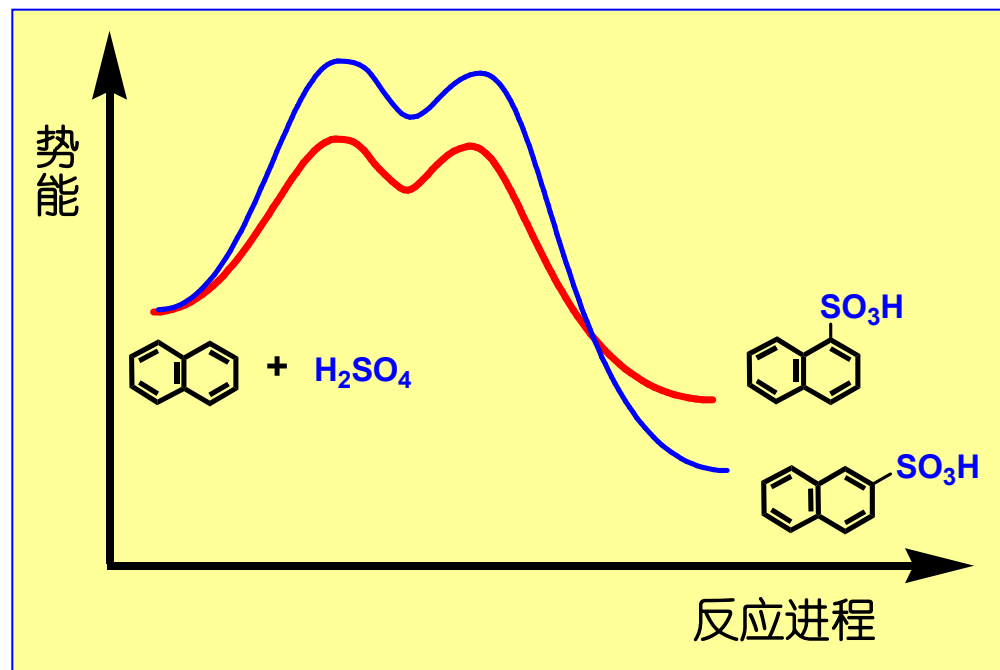
## ② 磺化反应（取向受反应温度影响）



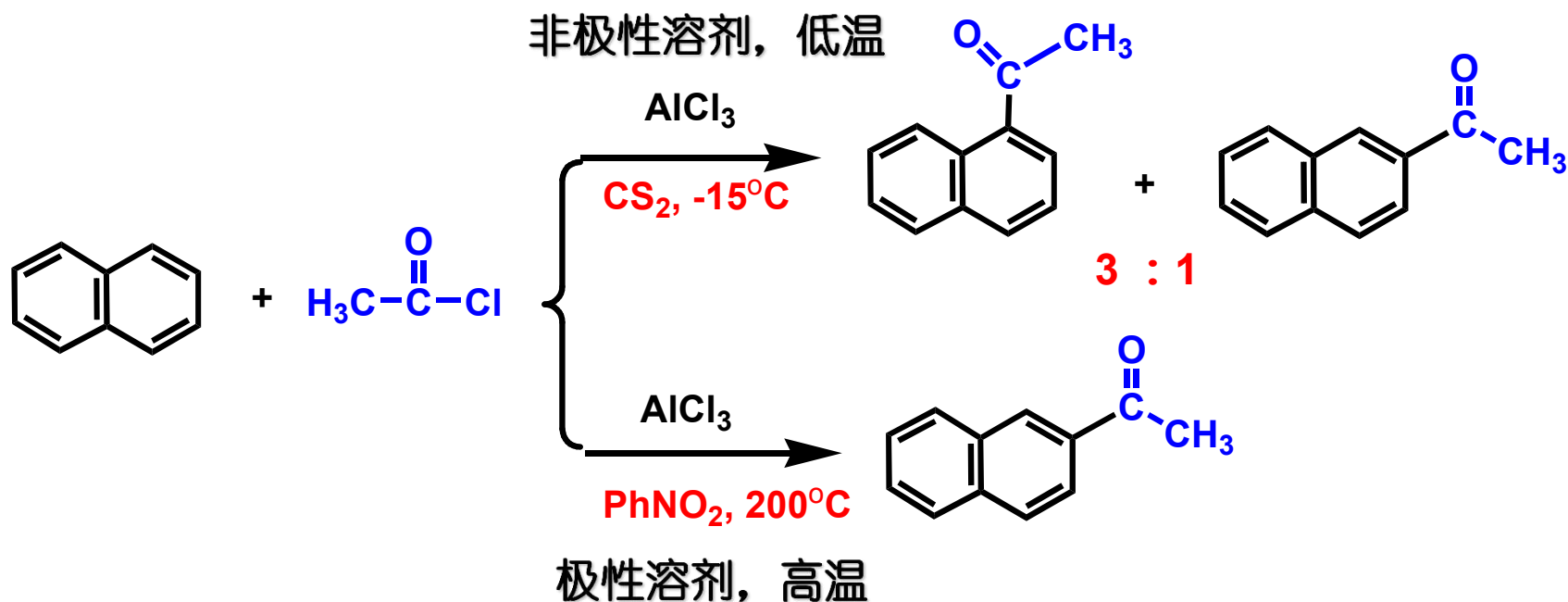
• 磺化反应是可逆的



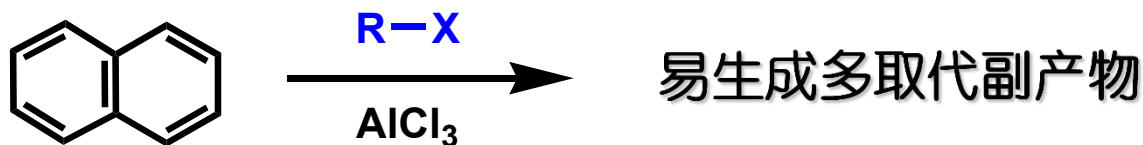
思考题：那种萘磺酸易发生去磺酸基反应？



### ③ Friedel-Crafts酰基化反应（取向受反应条件影响）

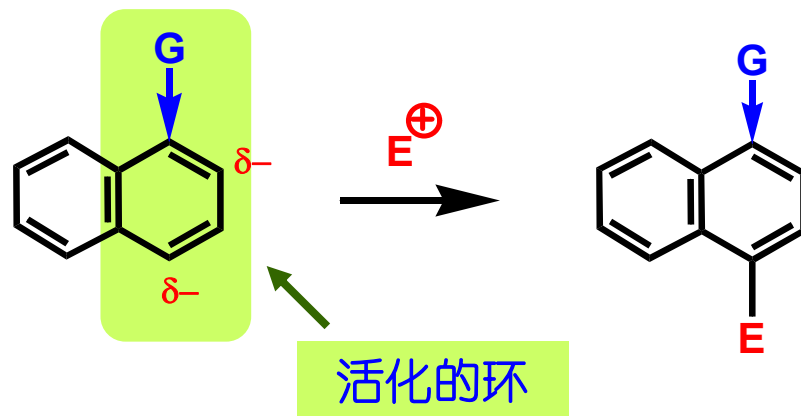


• 萘的Friedel-Crafts烷基化用处不大

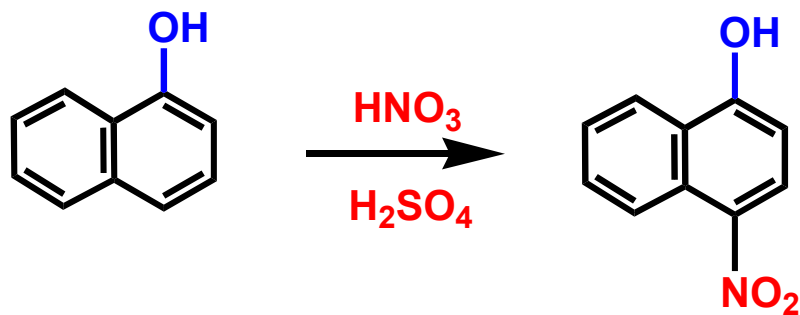


## 4. 取代基对反应取向的影响

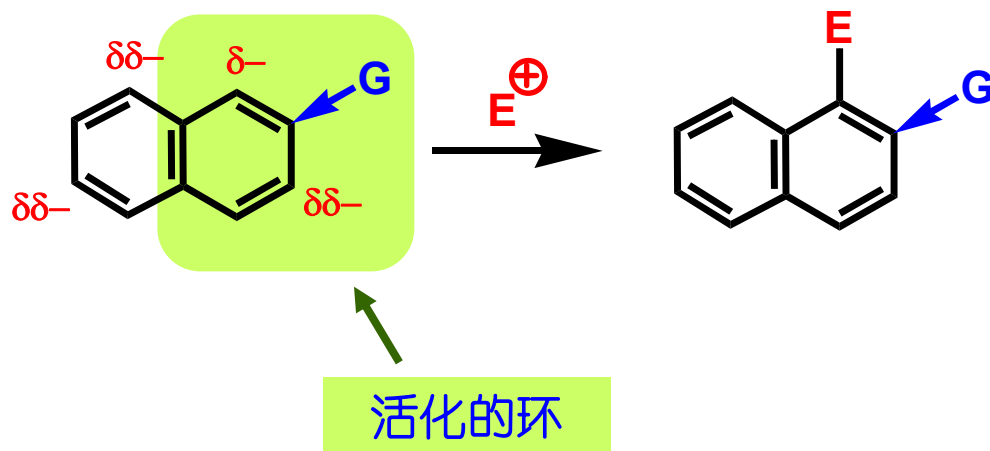
①  $\alpha$  位有给电子基：同环取代另一个 $\alpha$ 位



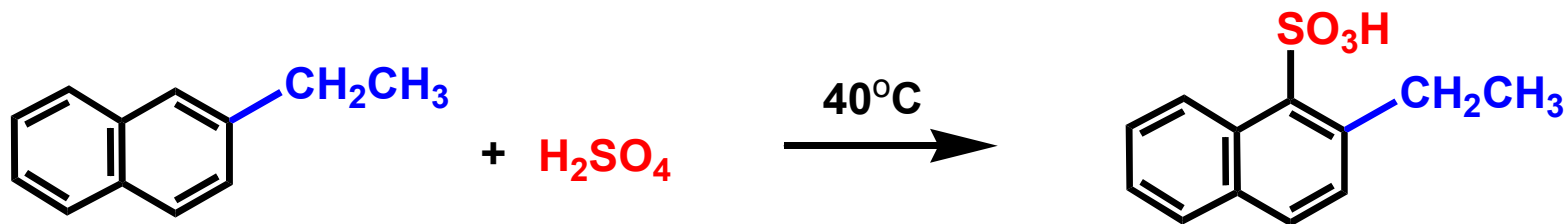
例：



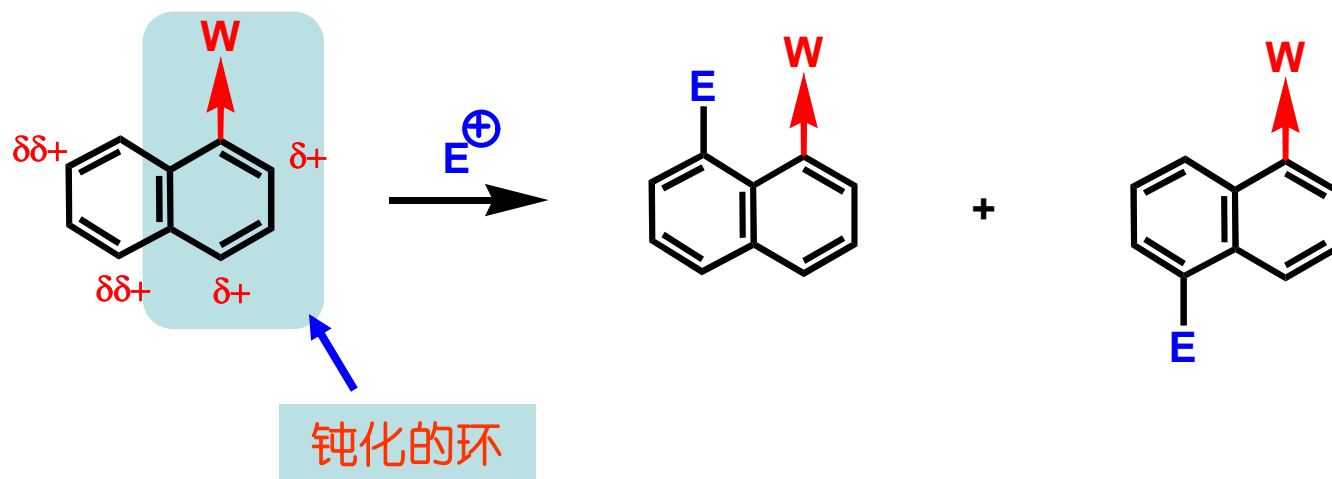
②  $\beta$  位有给电子基：同环取代与 $\beta$ 位相邻的 $\alpha$ 位



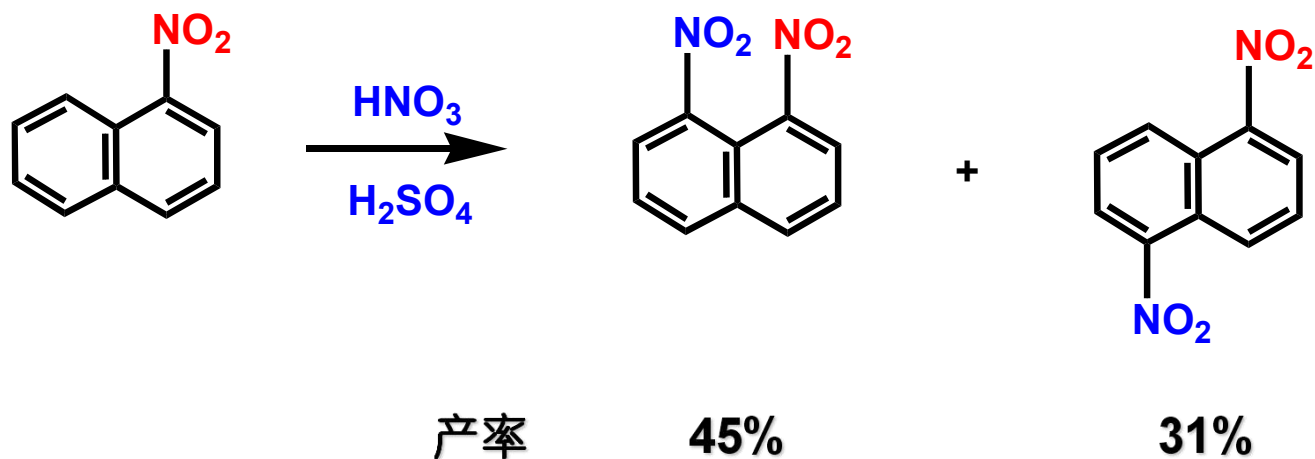
例：



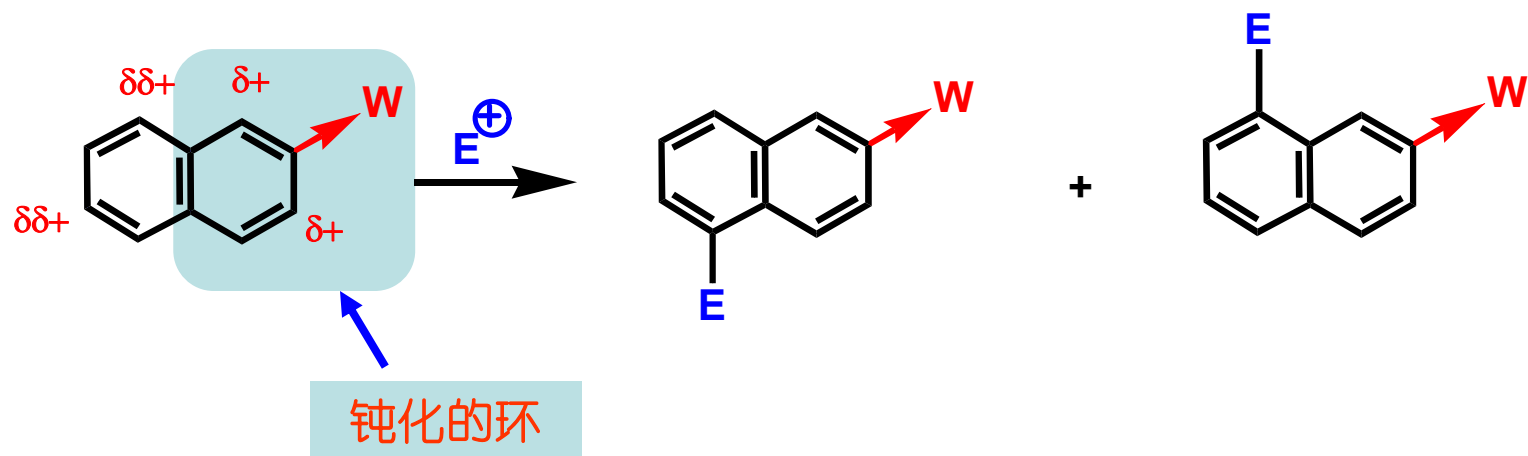
③  $\alpha$  位有吸电子基：异环取代 $\alpha$ 位



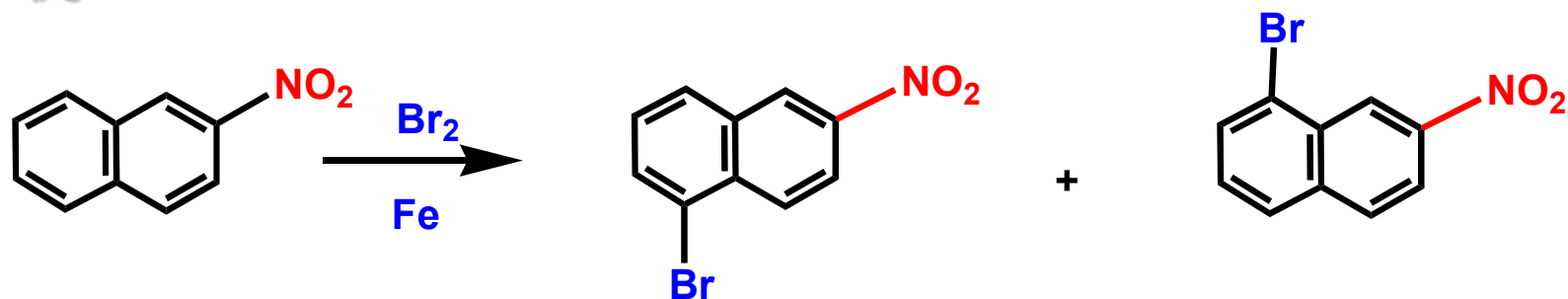
例：



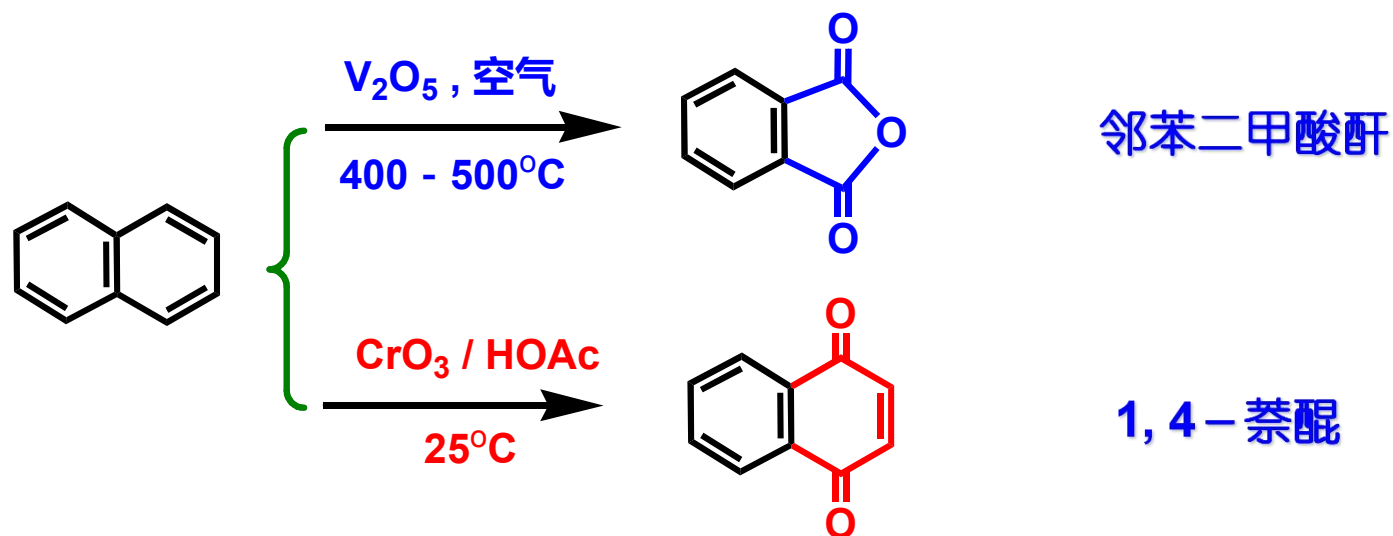
④  $\beta$  位有吸电子基：异环取代 $\alpha$ 位



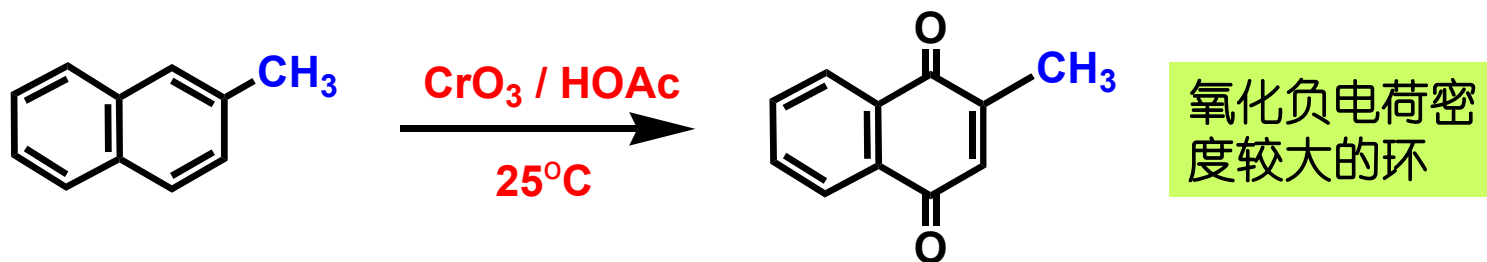
例：



## 5. 萘环的氧化

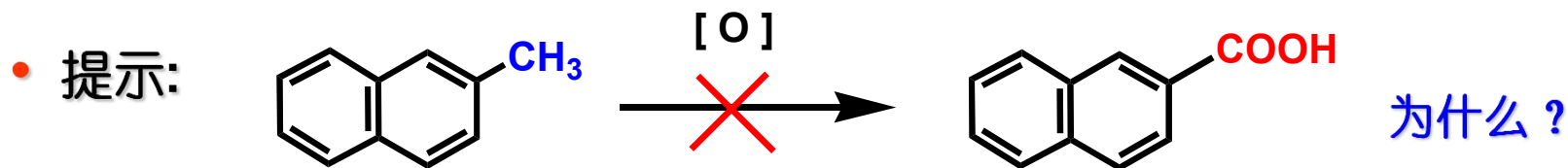
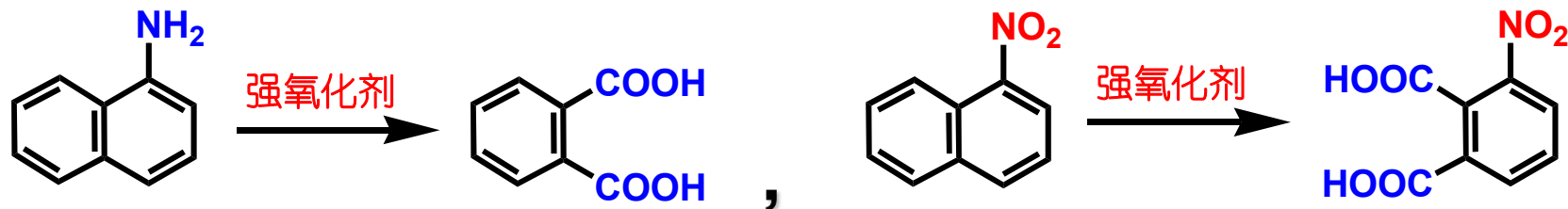


- 有烷基取代时

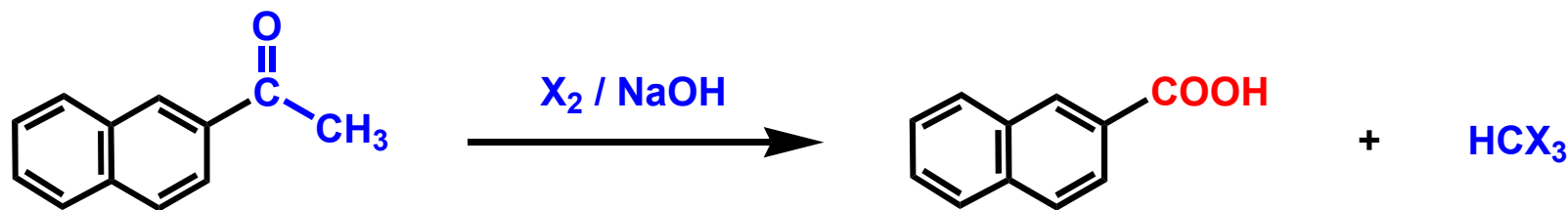




- 存在其它基团时的氧化选择性

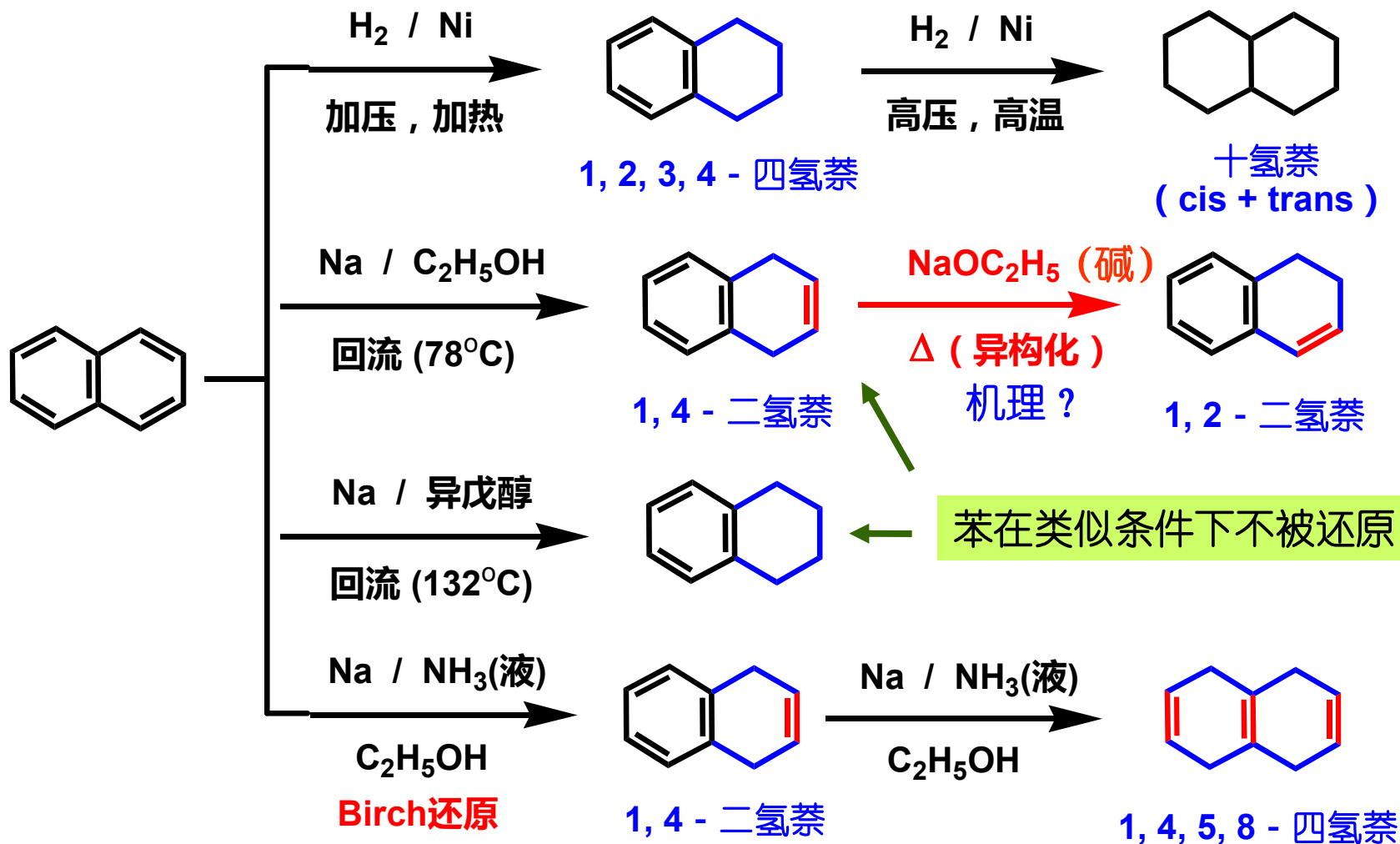


可行方法:



卤仿反应 (第十章)

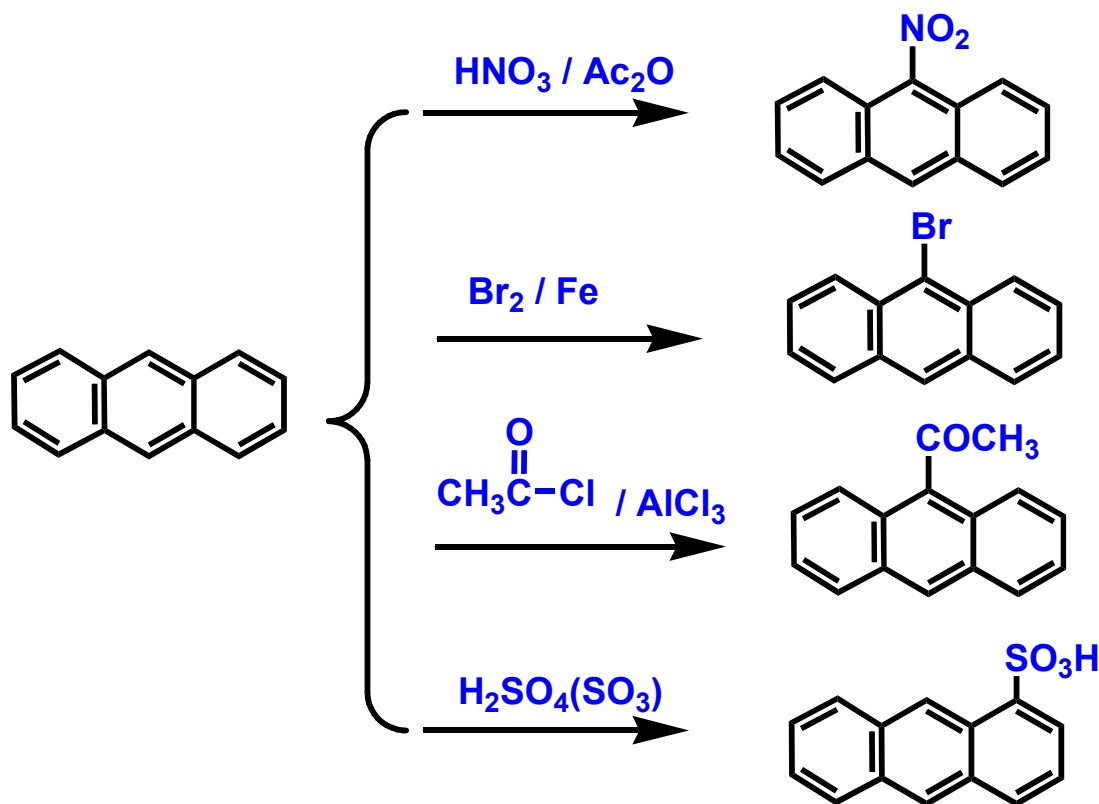
## 6. 萘环的还原



## 五. 稠环芳烃 II —— 蒽和菲（了解）

### 1. 蒽的化学反应

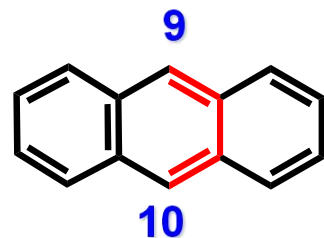
- 亲电取代（芳香性）



一般在9  
位反应

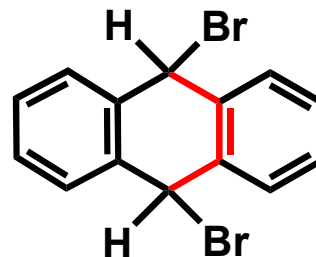
例外，为什么？

• 加成和氧化（共轭双烯性质）



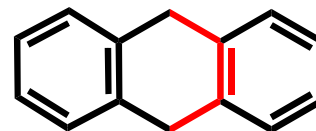
在 9、10 位  
反应（保留  
二个苯环）

$\text{Br}_2$ , 低温

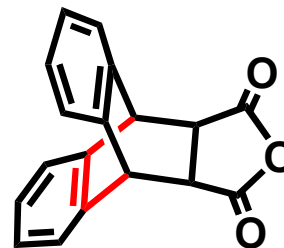
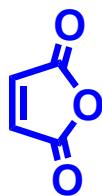


1,4-加成

$\text{Na}$ , 乙醇



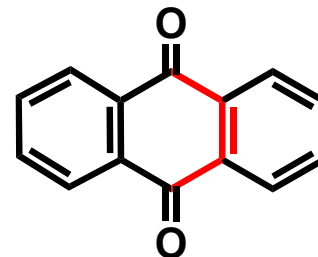
还原



Diels-Alder  
反应

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$

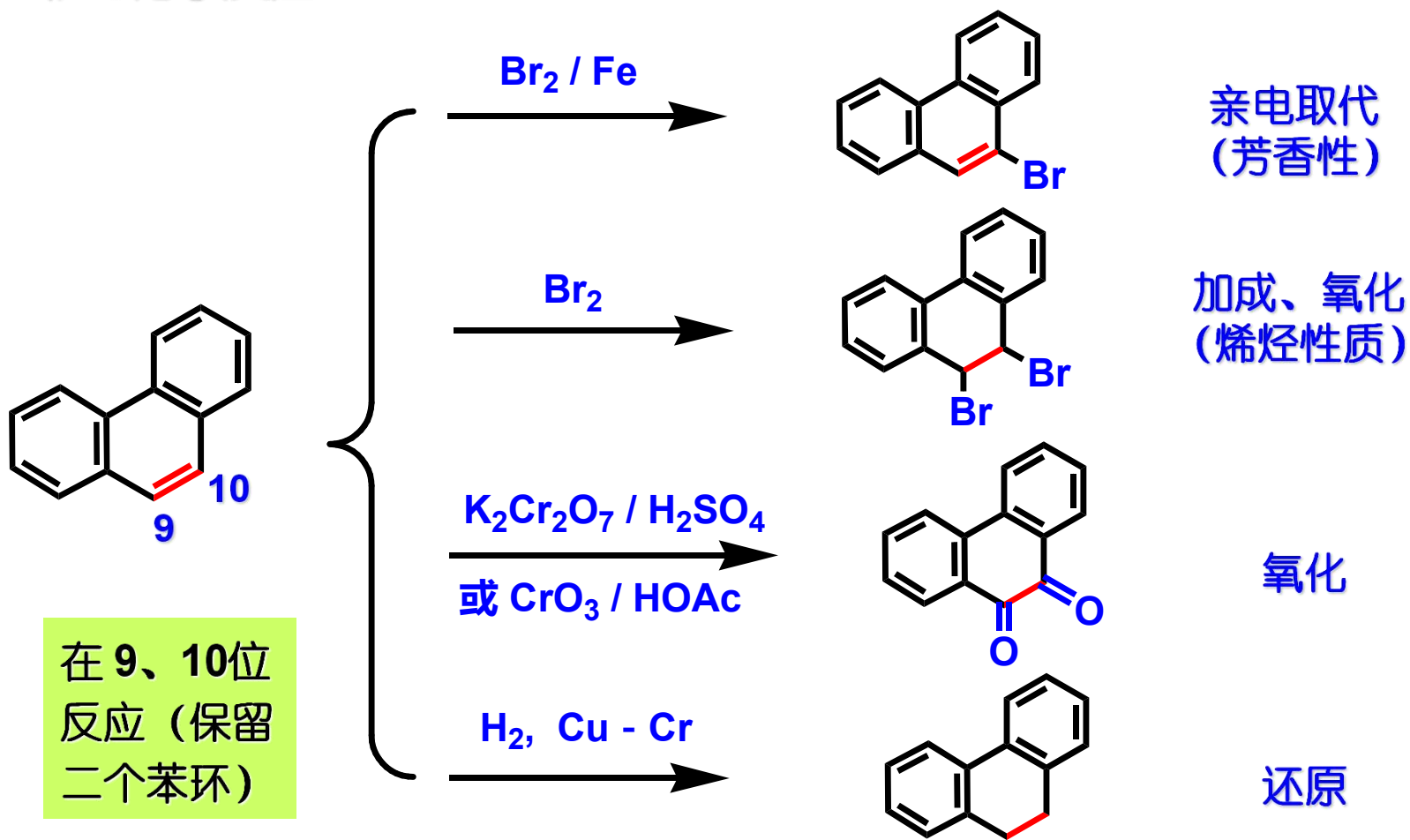
或  $\text{CrO}_3 / \text{HOAc}$   
或  $\text{HNO}_3$



氧化

蒽 醌

## 2. 菲的化学反应



## 本次课小结：

- 多环芳烃（类型，性质）
- 萘的结构及其性质
- 萘环上的亲电取代反应（重点：反应取向）
- 萘环上的氧化还原
- 蒽和菲的性质介绍（芳香性和烯炔性质）

**本章作业:P231页 7-2 (3); 7-4; 7-6 (1)(2)(3) (4) (7) (8) (9); 7-7 (1) (6); 7-8 (3); 7-13(1)(3);7-15.**

## 二茂铁(ferrocene)

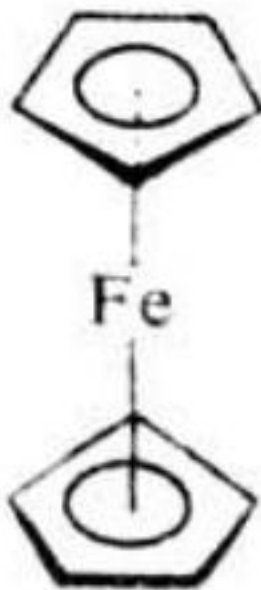
一种金属有机化合物。分子式  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 。橙色晶体，有类似樟脑的气味。熔点 $172.5\text{--}173^\circ\text{C}$ ， $100^\circ\text{C}$ 以上升华，沸点 $249^\circ\text{C}$ 。溶于稀硝酸、浓硫酸、苯、乙醚、石油醚和四氢呋喃。有抗磁性，偶极矩为零。

二茂铁在空气中稳定，具有强烈吸收紫外线的作用；对热相当稳定，可耐 $470^\circ\text{C}$ 高温加热，在沸水、10%沸碱液和浓盐酸沸液中既不溶解也不分解。

二茂铁的结构为一个铁原子处在两个平行的环戊二烯的环之间，在固体状态下两个茂环相互错开成全错的构型，温度升高时则绕垂直轴相对转动。二茂铁的化学性质稳定，类似芳香族化合物，二茂铁的环能进行亲电取代反应，例如汞化、烷基化、酰基化等反应。二茂铁可被氧化为 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ ，铁原子氧化态的升高，使茂环(Cp)的电子流向金属，阻碍了环的亲电取代反应。二茂铁与正丁基锂反应，可生成单锂二茂铁和双锂二茂铁。

二茂铁由铁粉与环戊二烯在 $300^{\circ}\text{C}$ 的氮气氛中加热，或以无水氯化亚铁与环戊二烯合钠在四氢呋喃中作用制得。

二茂铁可用作火箭燃料添加剂、汽油的抗爆剂和橡胶及硅树脂的熟化剂，也可作紫外线吸收剂。二茂铁的乙烯基衍生物能发生烯链聚合，得到碳链骨架的含金属高聚物，可作航天飞船的外层涂料。



二茂铁  
结构图