



# 第七章

## 多环芳烃和非苯芳烃



# 第七章

## 多环芳烃和非苯芳烃

1. 联苯及其衍生物
2. 稠环芳烃
3. 非苯芳烃

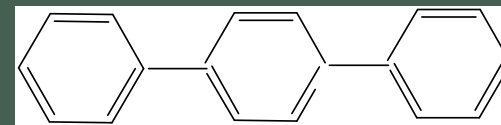


# 多环芳烃的分类

联苯和联多苯类

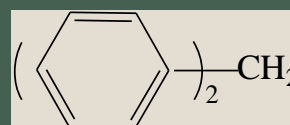


联苯

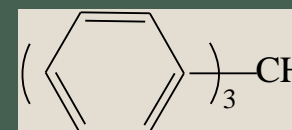


对联三苯

多苯代脂烃类

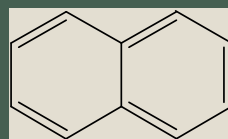


二苯甲烷

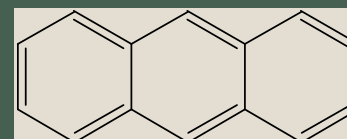


三苯甲烷

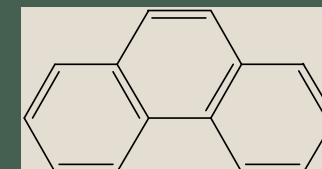
稠环芳烃



萘



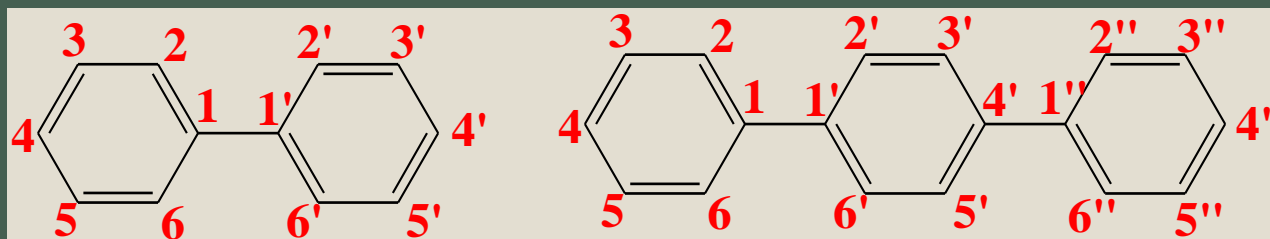
蒽



菲

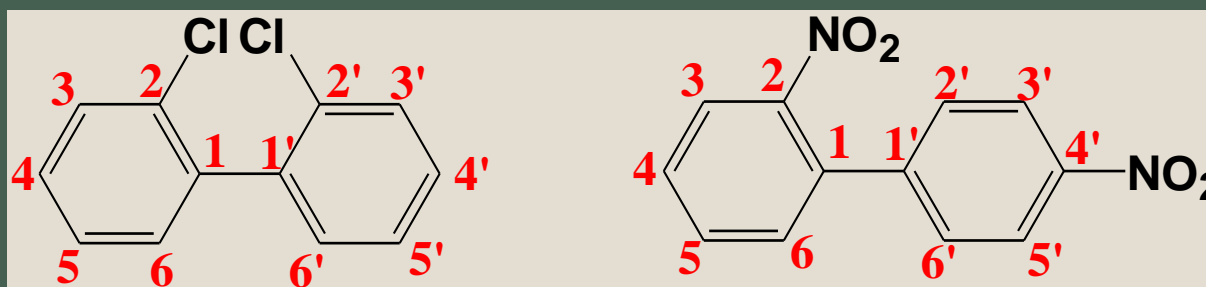
## 7.1 联苯及其衍生物 (略)

命名:



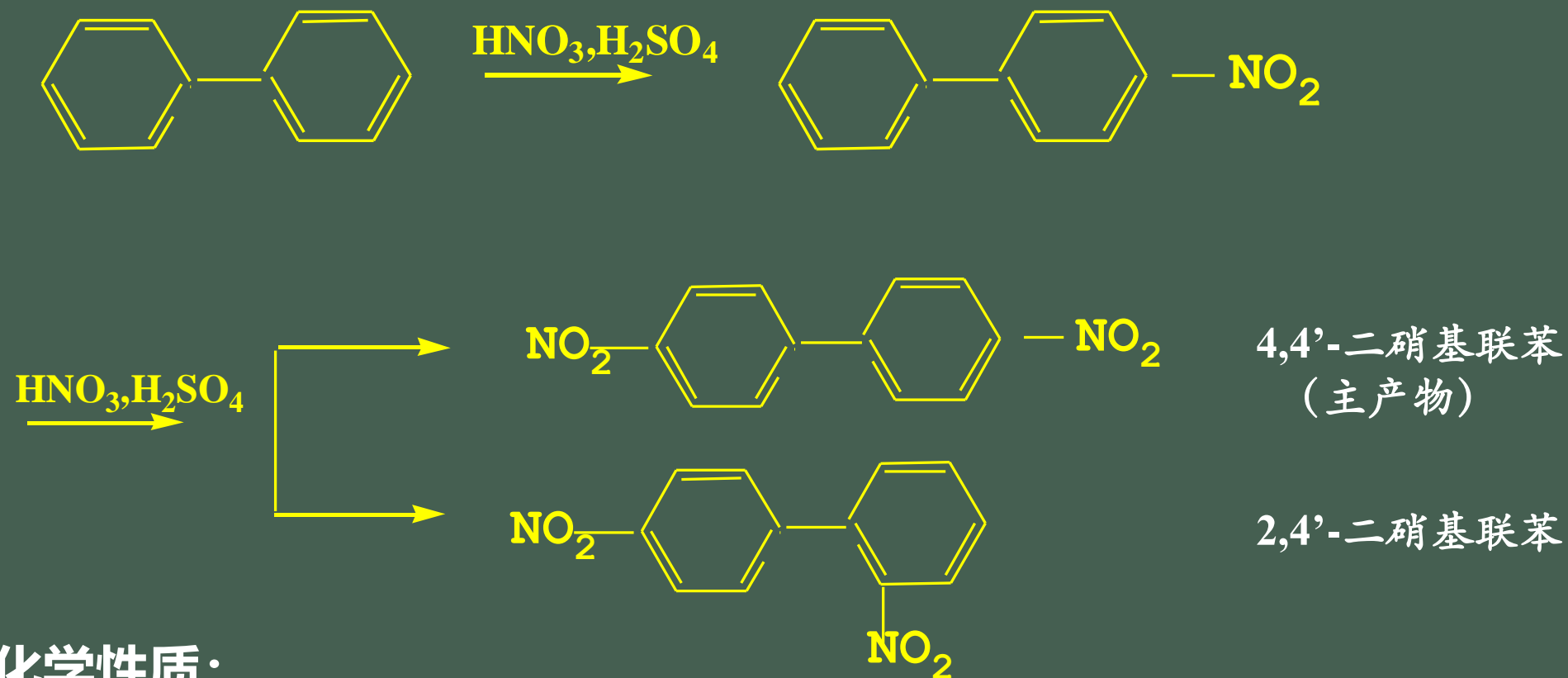
(二) 联苯

三联苯



2, 2'-二氯联苯

2, 4'-二硝基联苯



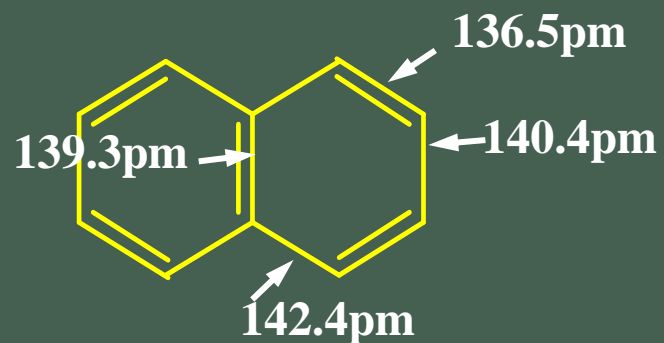
## 化学性质:

联苯可看作是苯环上的一个氢原子被另一个苯环所取代，因此，每一个苯环与单独苯环的行为是类似的，苯基（—Ph）取代基是邻对位定位基。

## 7.2 稠环芳烃

### 1) 萘及其衍生物

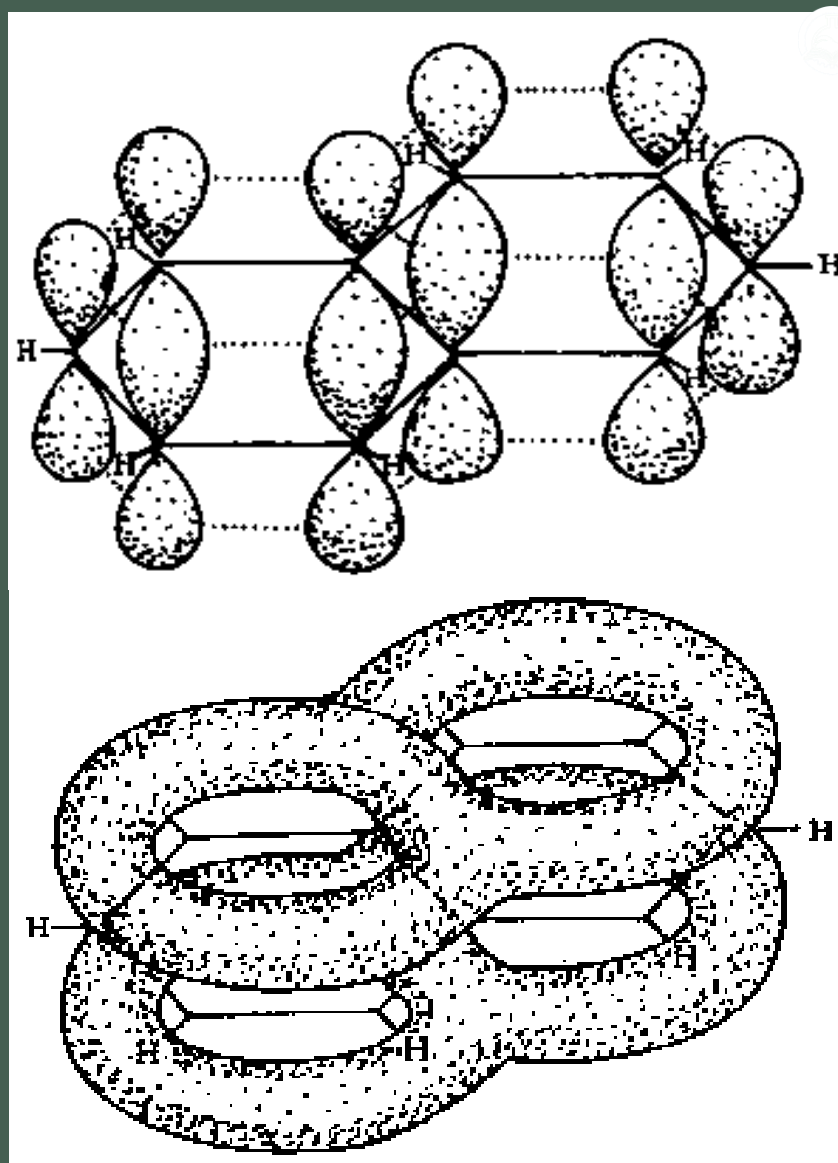
#### ①. 结构及命名



分子中10个碳均为 $sp^2$ 杂化

10个碳与8个氢共处于一个平面

分子中碳碳键长不等同

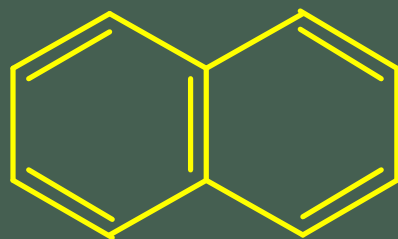


萘的 $\pi$ 分子轨道示意图

萘的共振式:



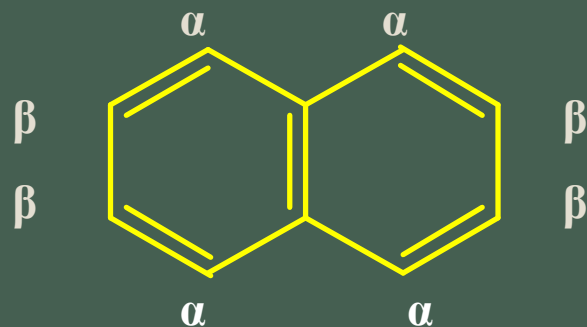
常用下列结构表示萘:



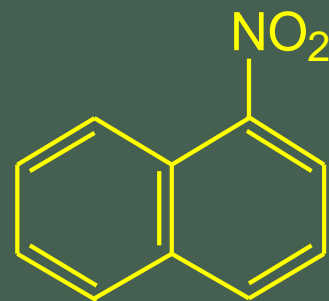
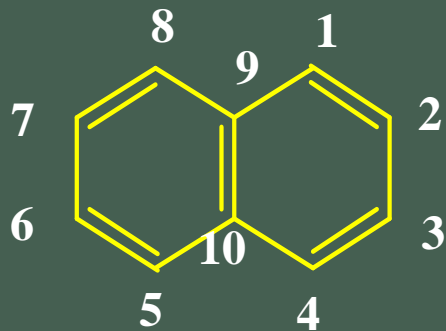


## 命名:

萘环中有两种不同的位置:



编号总是从任何一个 $\alpha$ 位开始:



1-硝基萘  
 $\alpha$ -硝基萘



萘-2-磺酸  
萘- $\beta$ -磺酸

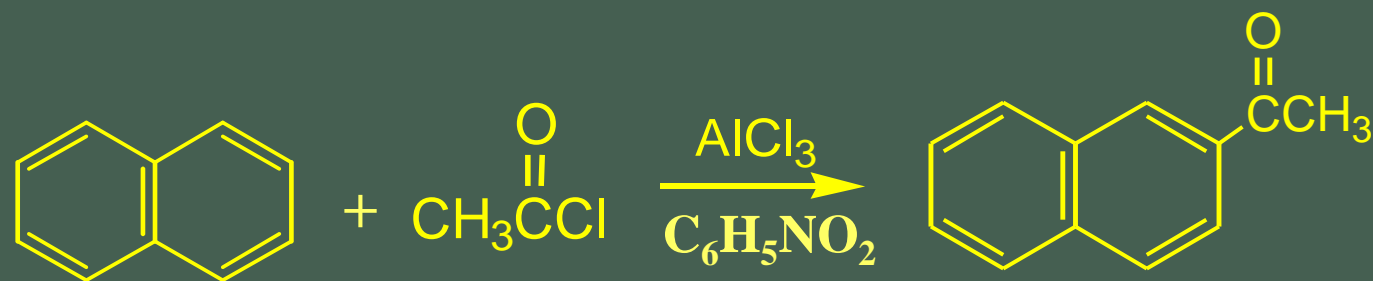


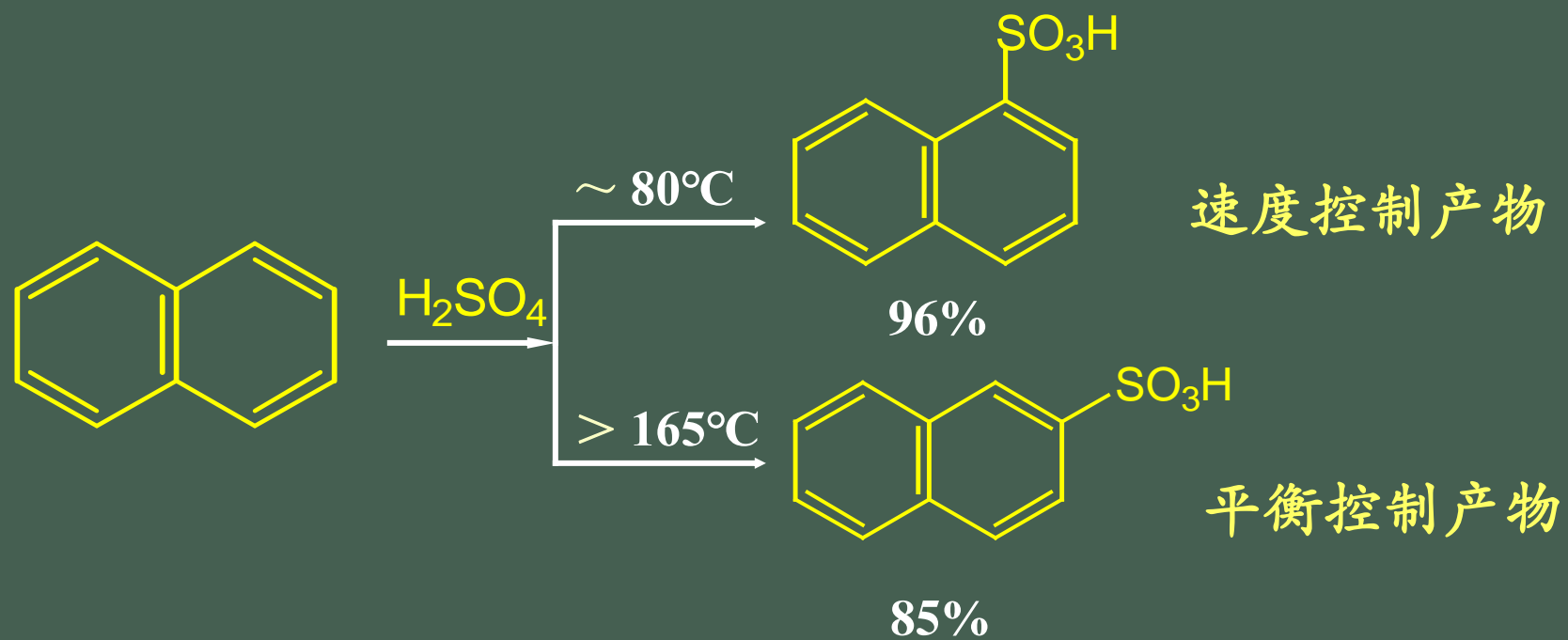
## ②. 性质

概述：萘环的共振能为 $255\text{kJ/mol}$ ，小于苯环共振能的2倍( $2 \times 152\text{kJ/mol}$ )，因此萘的稳定性比苯弱。因此更容易发生加成和氧化反应，萘的亲电取代也比苯容易。

### a. 取代反应

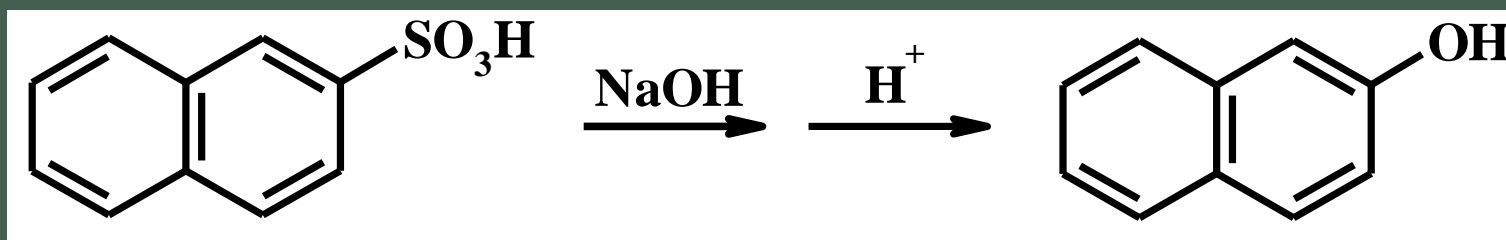
概述：萘环中有两种不同位置，即 $\alpha$ 位、 $\beta$ 位，所以亲电试剂既可进攻 $\alpha$ 位，又可进攻 $\beta$ 位，因此一取代产物有两种。





• 利用 $\beta$ -萘磺酸的性质制备萘的 $\beta$ 衍生物

例：由 $\beta$ -萘磺酸碱熔得到 $\beta$ -萘酚

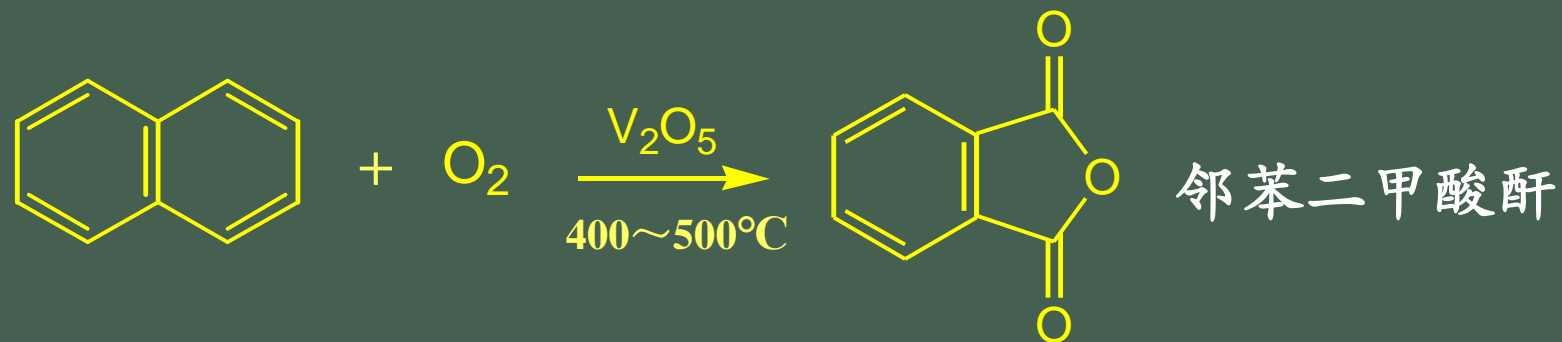
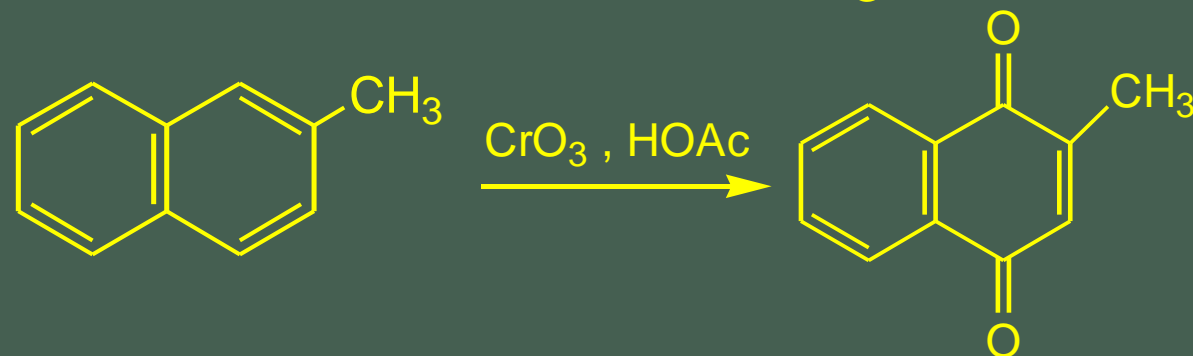
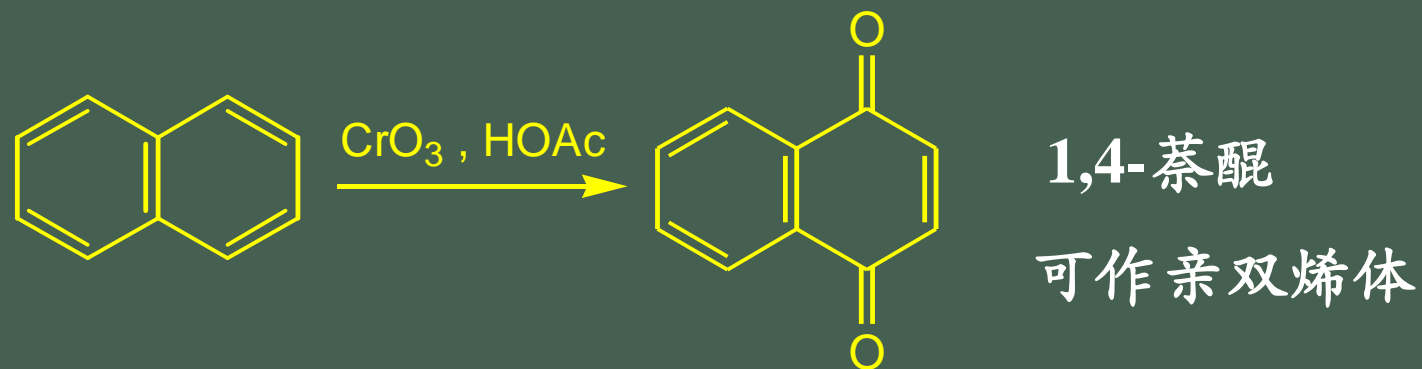


例： $\beta$ -萘酚制备 $\beta$ -萘胺



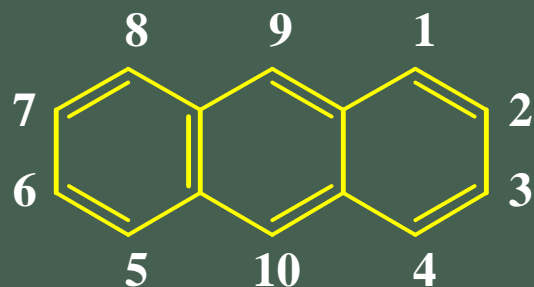
**布赫雷尔反应**--萘酚的羟基比较容易被氨基置换生成萘胺(可逆反应):

## b. 氧化和还原



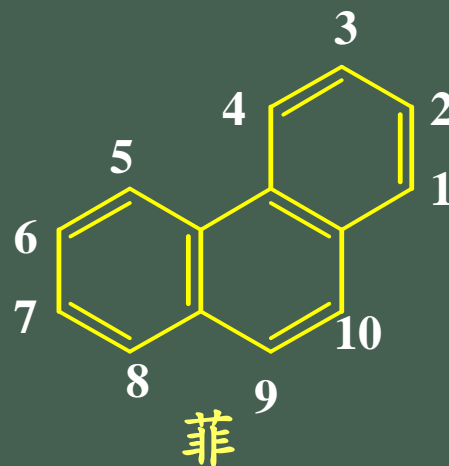
## 2) 蒽及其衍生物

①. 结构及命名      蒽和菲是同分异构体，由三个苯环稠合而成。

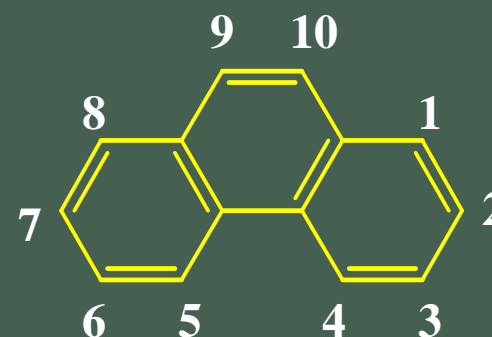


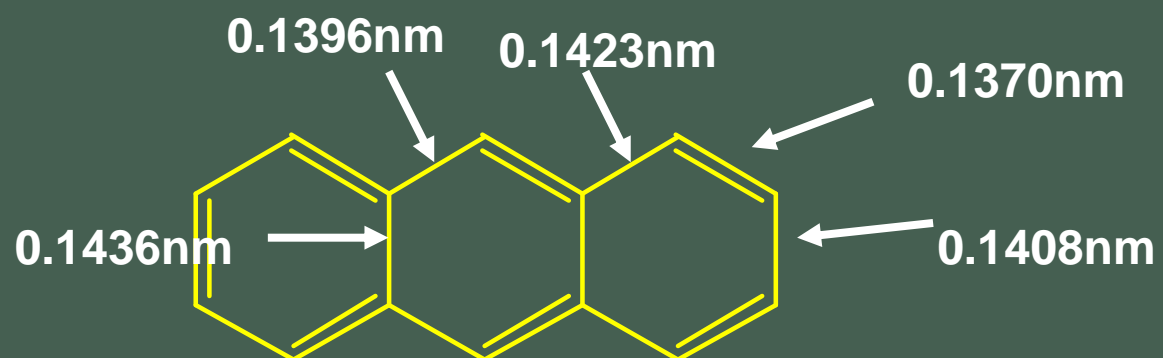
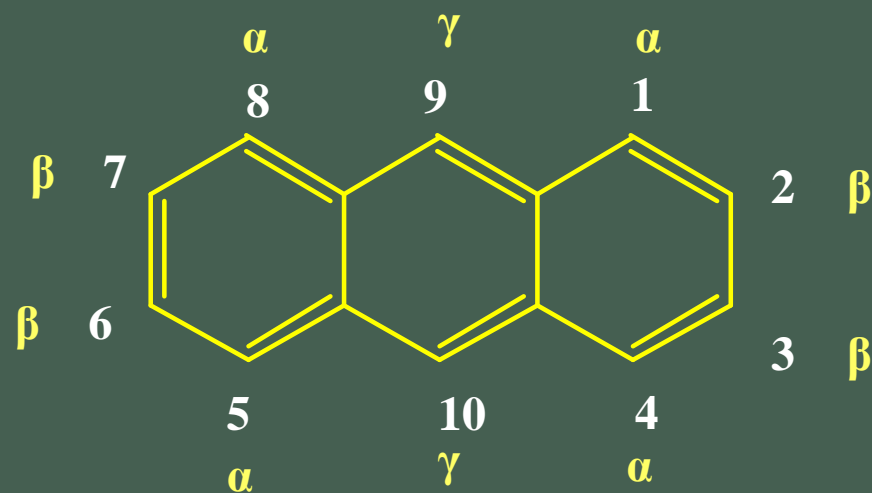
蒽

1, 4, 5, 8为 $\alpha$ 位  
2, 3, 6, 7为 $\beta$ 位  
9, 10为 $\gamma$ 位




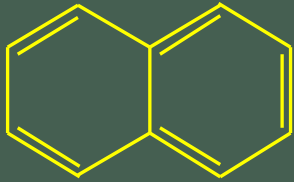
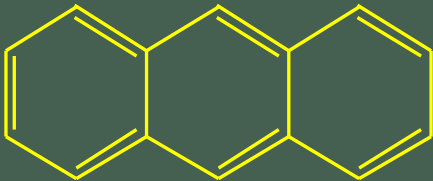
菲





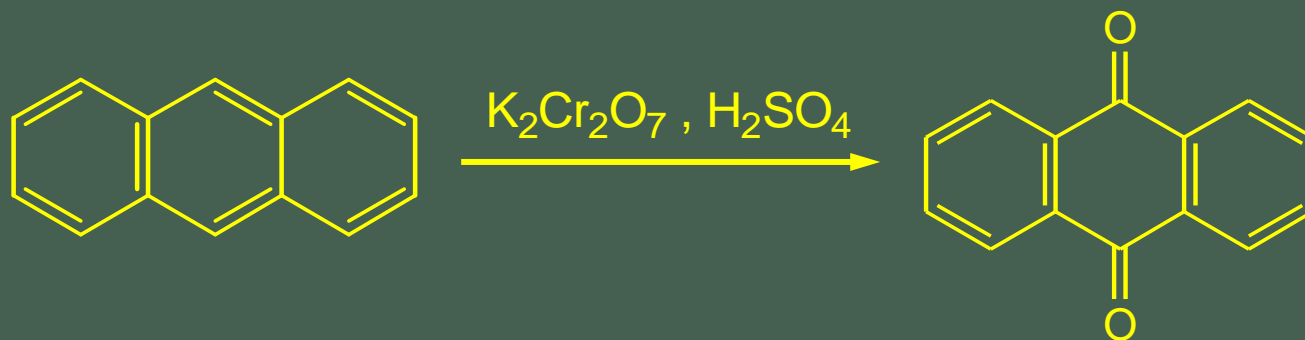
## ②. 性质

蒽比萘更容易发生化学反应。蒽的 $\gamma$ 位最活泼，反应一般发生在 $\gamma$ 位；蒽的共振能是351kJ/mol。

			
共振能 kJ/mol	152	255	351
环共振能 kJ/mol	152	128	117
化学反应性	氧化		
	还原		
	加成		
	活泼性递增		



例：



蒽-9,10-醌



• 菲醌是一种农药。

### 3) 其他稠环化合物

- 不完全由苯环稠合的稠环芳烃

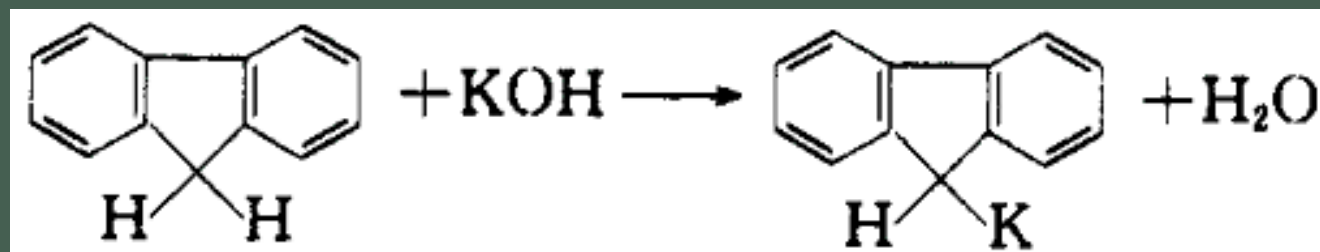
例如茚和芴,它们都可以煤焦油洗油馏分中得到。



茚(e)  
无色针状晶体

芴(wu)  
无色片状结晶

芴的亚甲基上氢原子相当活泼,可被碱金属取代:



## 7.3 非苯芳烃

苯系以外的芳香体系统称为非苯芳香体系。

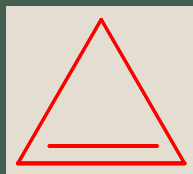
休克尔规则： 判别单环化合物是否有芳香性的规则

含有  $4n + 2$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) 个  $\pi$  电子的单环、平面的、  
封闭共轭多烯具有芳香性。

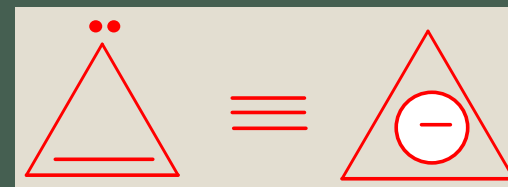
$n$ ：相当于简并成对的成键轨道和非键轨道的对数。

# 1.单环化合物芳香性的判别

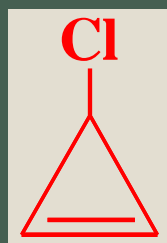
三元环



无芳香性



无芳香性



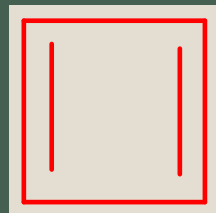
$\text{SbF}_5, \text{SO}_2$

$-75^\circ\text{C}, -2\text{Cl}$



有芳香性

四元环



无芳香性

反芳香性

五元环



无芳香性

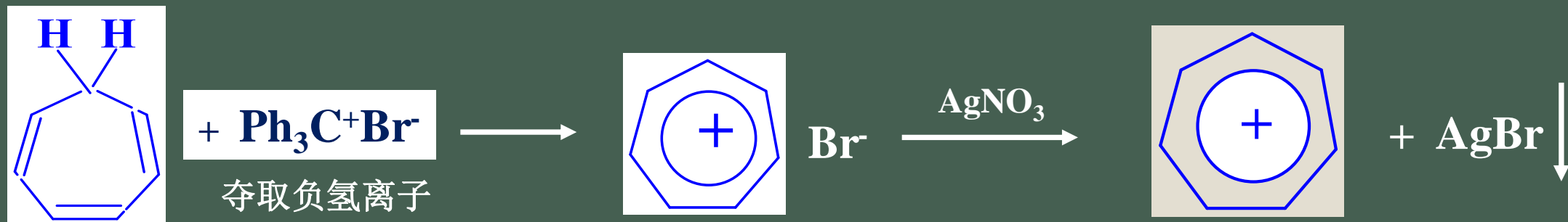


+ PhLi



有芳香性

# 七元环

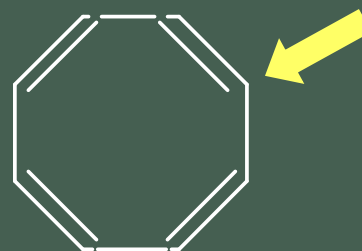


环庚三烯正离子

1891年合成

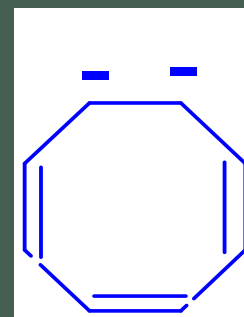
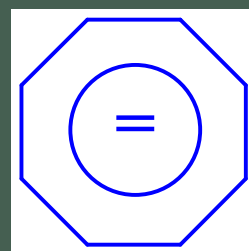
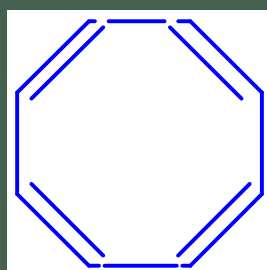
1954年确定结构

# 八元环



无芳香性  
非芳香性化合物

能发生典型的烯烃反应。  
离域能为零。具有单、双键结构。澡盆型。

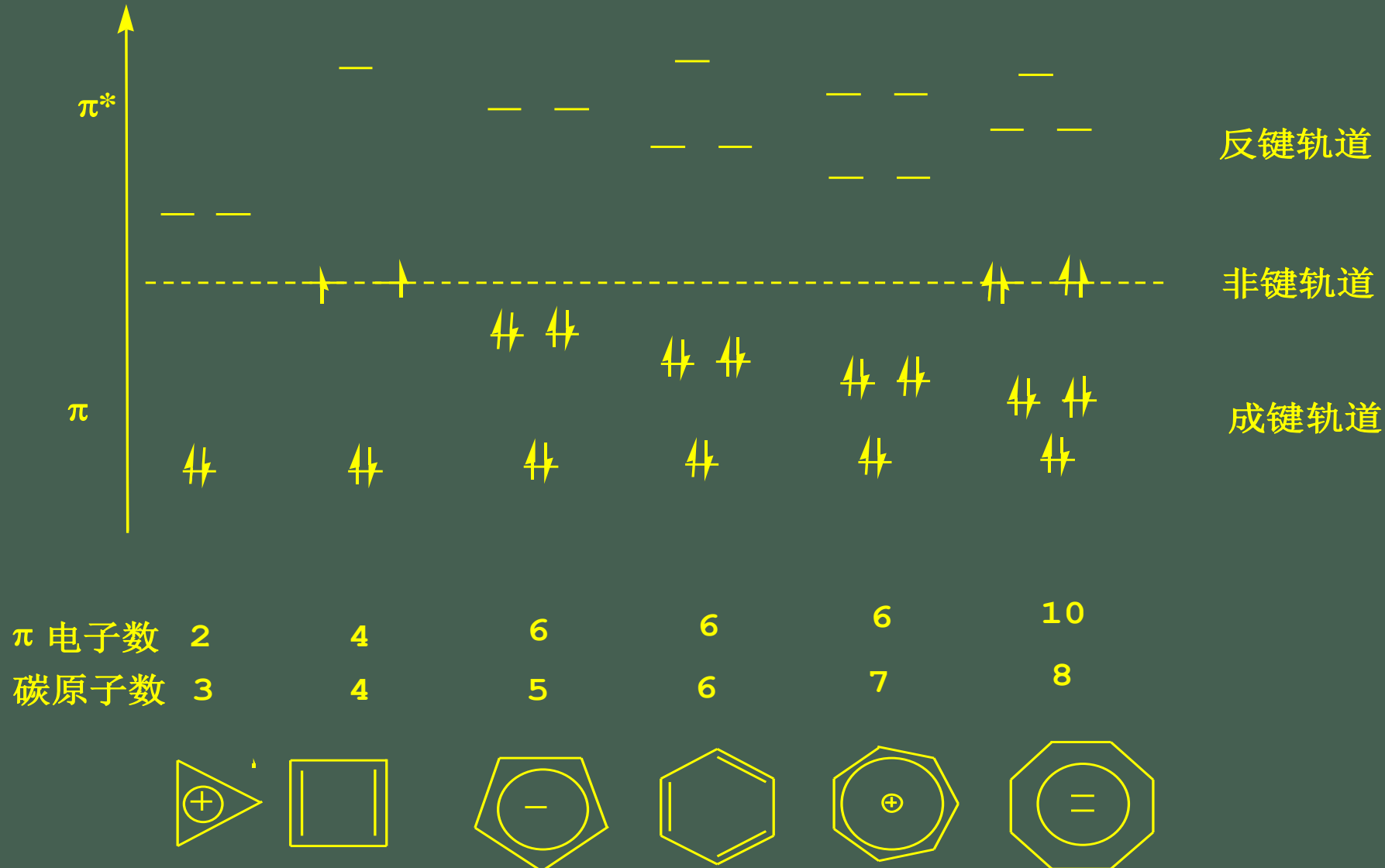


有芳香性

C-C键键长平均化，  
均为1.40Å。八个  
碳原子共平面。

\*K给出二个电子。

# 环多烯的分子轨道和休克尔规则



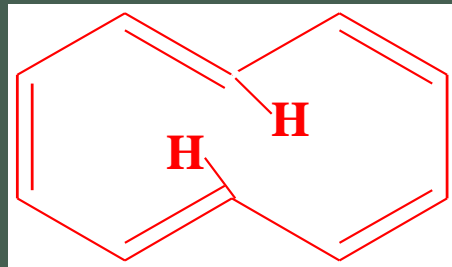
环多烯的 $\pi$ 分子轨道能级和基态电子构型



# 轮烯

分子式符合 $(CH)_n$ 的环多烯类化合物称为轮烯 ( $n \geq 10$ )。

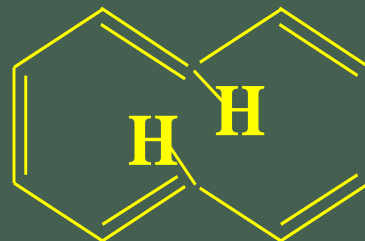
轮烯是根据碳氢的数目来命名的。



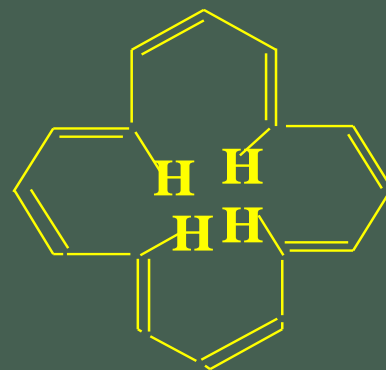
10-轮烯 或 [10]轮烯



十碳五烯



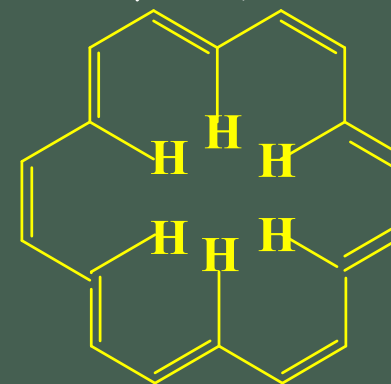
[10]轮烯因环内氢的相互作用，使C不能同处在同一平面内，无芳香性。



[16]轮烯 无芳香性



[14]轮烯  
有芳香性



[18]轮烯 有芳香性

# 作业：

2. (1、3、4)

5.

6. (1、3、5)

7.