

第六章 多环芳烃与非苯芳烃

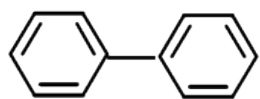
学习要求：

- ❖ 1 . 掌握萘、蒽、菲的结构。
- ❖ 2 . 掌握多环芳烃的化学性质、萘的磺化反应、动力学控制和热力学控制。
- ❖ 3 . 理解芳香性概念、芳香性的判别、休克尔规则
- ❖ 4 . 了解非苯芳烃的类型和代表物及反芳香性。
- ❖ 5 . 了解致癌烃、煤焦油的组成。

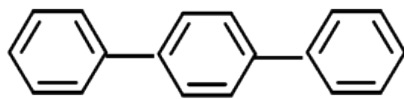
多环芳烃是指分子中含有多个苯环的烃。这里包括：联苯和联多苯、多苯代脂烃、稠环芳烃，以至富勒烯也可归到多环芳烃中。本节的重点是稠环芳烃。

多环芳烃的分类：

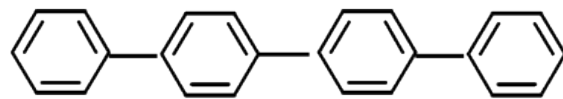
1、联苯和联多苯



$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$



$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$

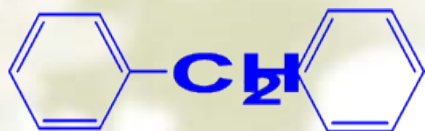


$4,4' - \text{C}_{24}\text{H}_{18}$

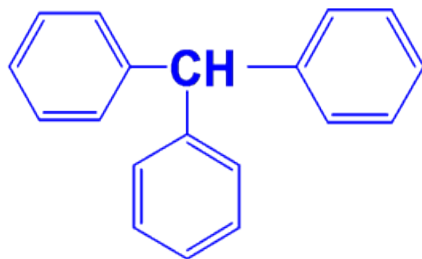
联苯和联多苯

2、多苯代脂烃

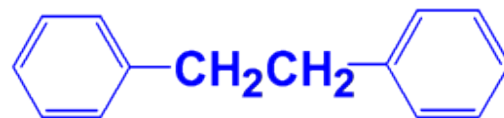
结构特点：脂肪烃中的氢被苯基取代



二苯甲烷



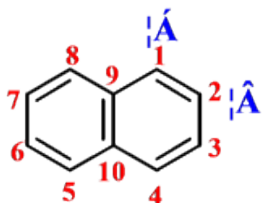
三苯甲烷



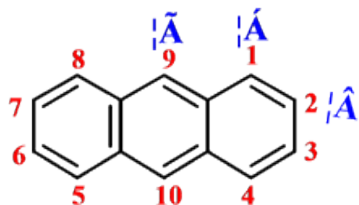
1, 2-二苯乙烷

3、稠环芳烃

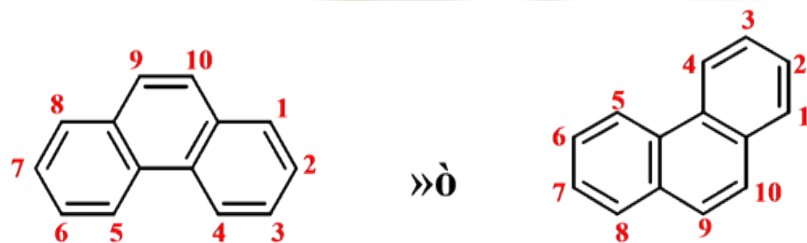
稠环芳烃是指多个苯环共用两个或两个以上碳原子的芳烃。



丫Á



丫i

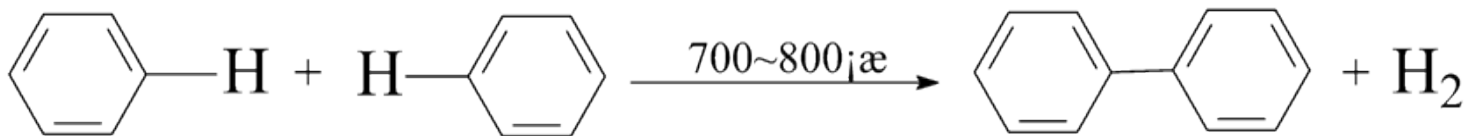


第五章多芳烃

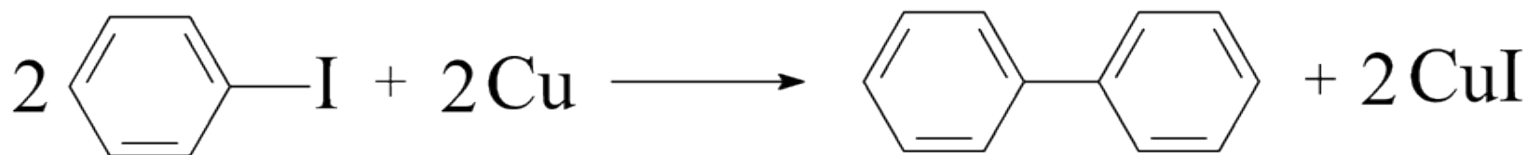
·Æ

7.1. 联苯及其衍生物

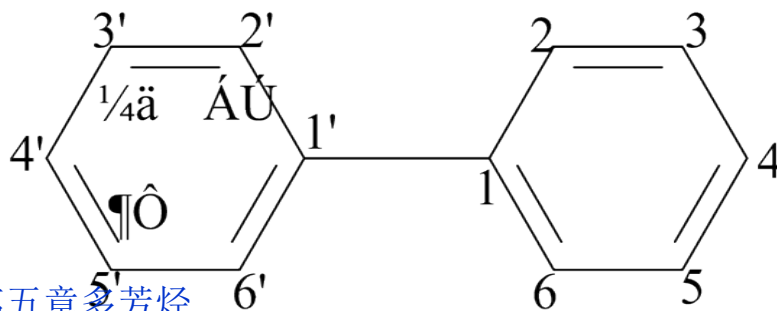
工业制法:



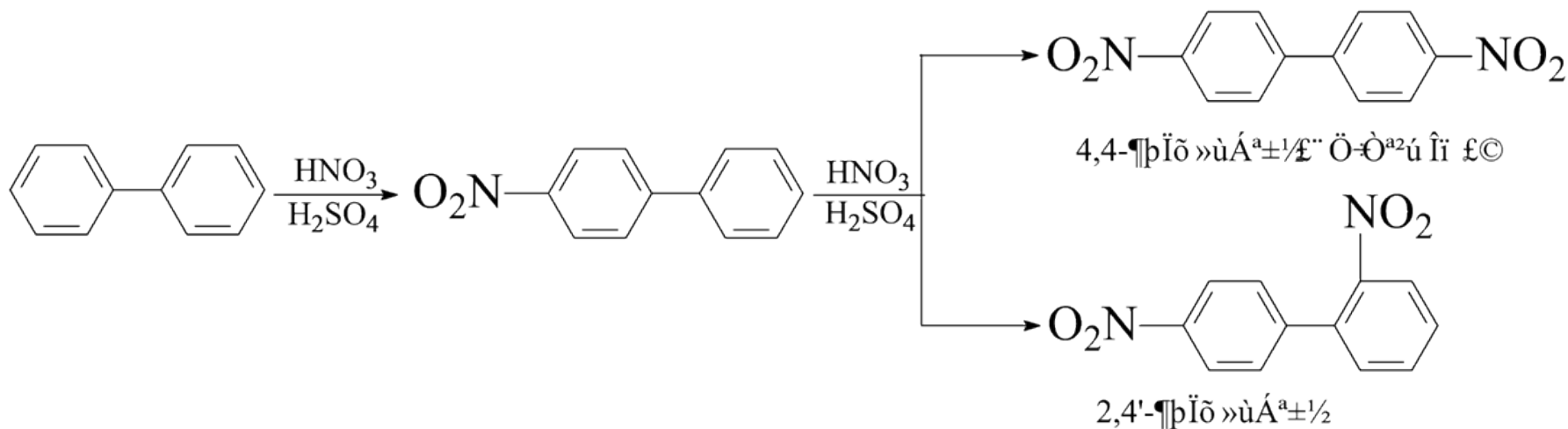
实验室制法:



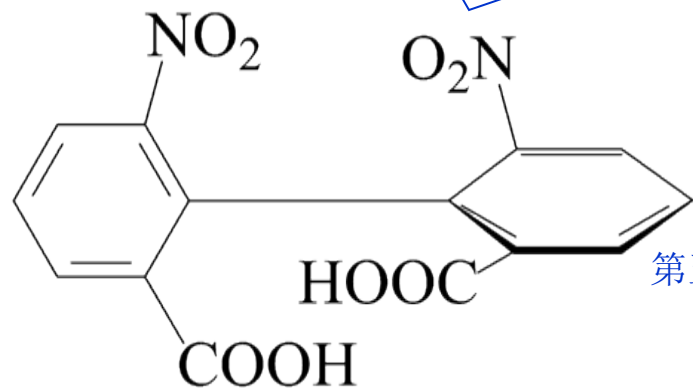
联苯的化学性质与苯相似，
可发生亲电取代反应。



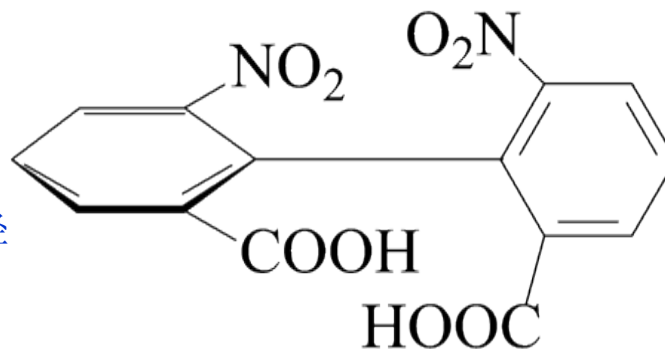
苯基是邻对位取代基



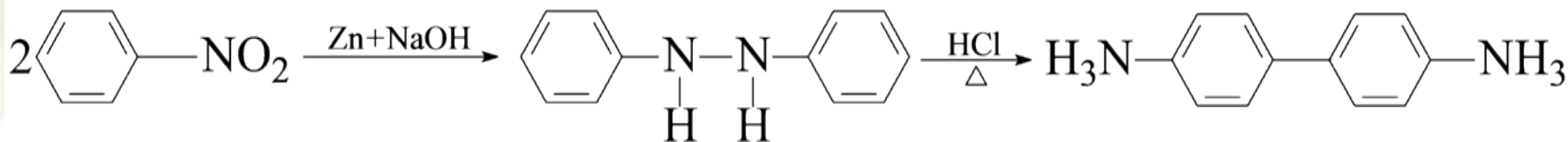
联苯分子中，两个苯环可围绕单键自由旋转，但当两个环上有取代基时旋转受限。



第五章多芳烃

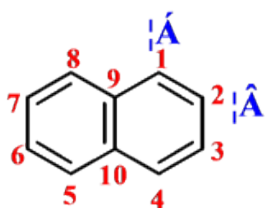


联苯胺的制备；

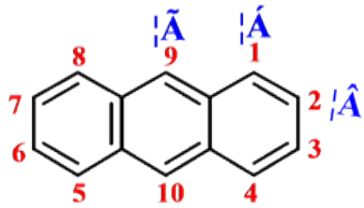


7.2 稠环芳烃

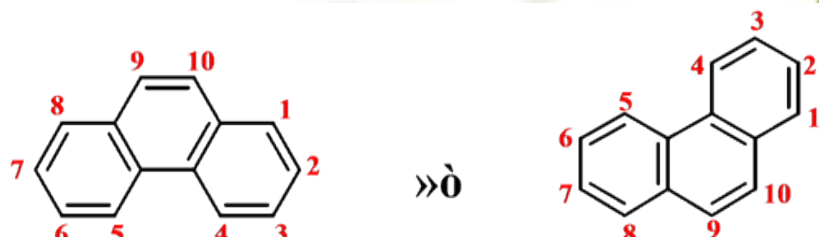
稠环芳烃是指多个苯环共用两个或两个以上碳原子的芳烃。



Yá



Yì



»ò

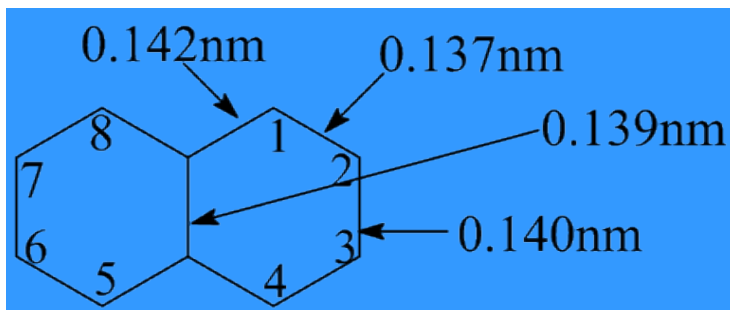
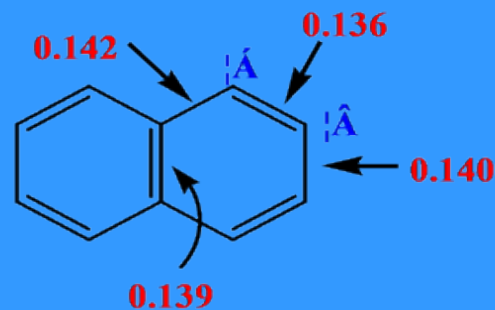
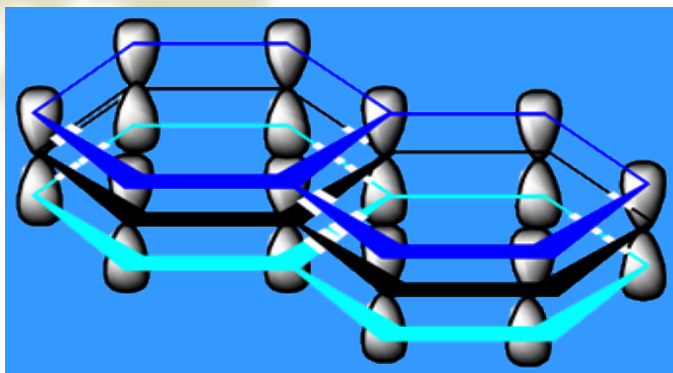
Æ

第五章多芳烃

6

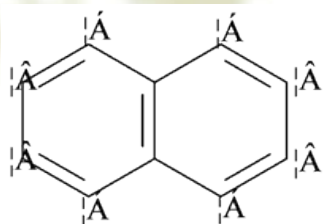
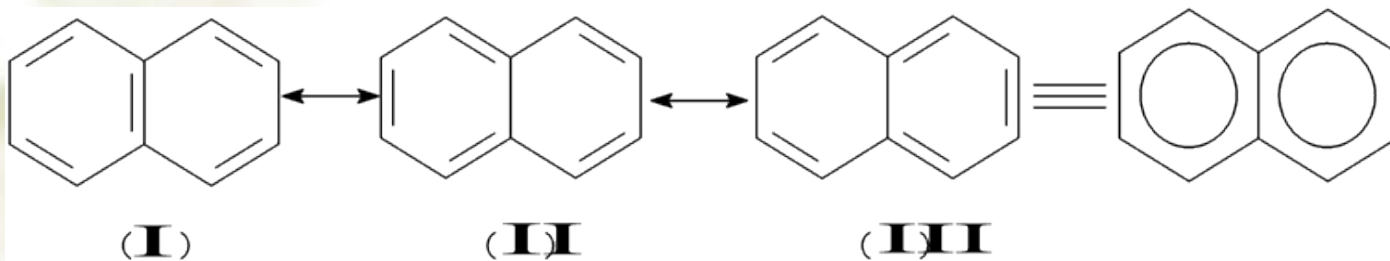
7.2.1 萘及其衍生物

(1) 萘的结构： 分子式 C_{10}H_8

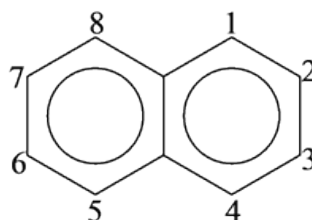


苯的共轭能： $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；
萘的共轭能： $225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

结构特点： sp^2 杂化，平面结构，键长不均等（但与普通的单双键又不同）。所以不能用一个完美的结构式来表达，平时用最稳定的共振极限式来表达。

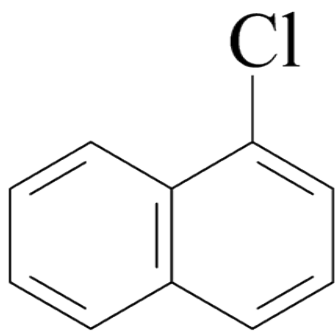


»ò

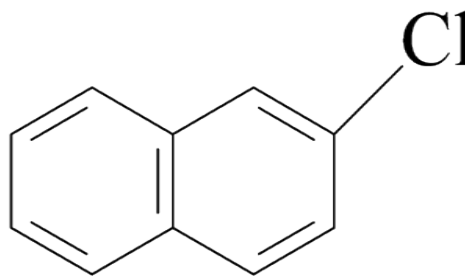


1,4,5,8称为 α 位,
2,3,6,7称为 β 位

因此，萘的一元取代物可能有两种



1- \hat{A} - \hat{A}

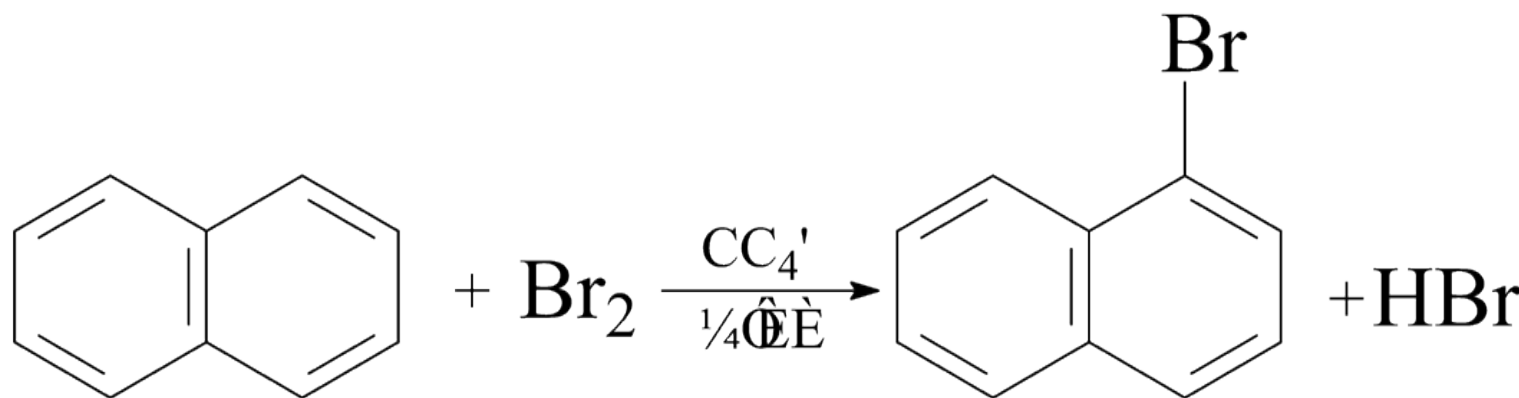


2- \hat{A} - \hat{A}

(2) 萘的化学性质:

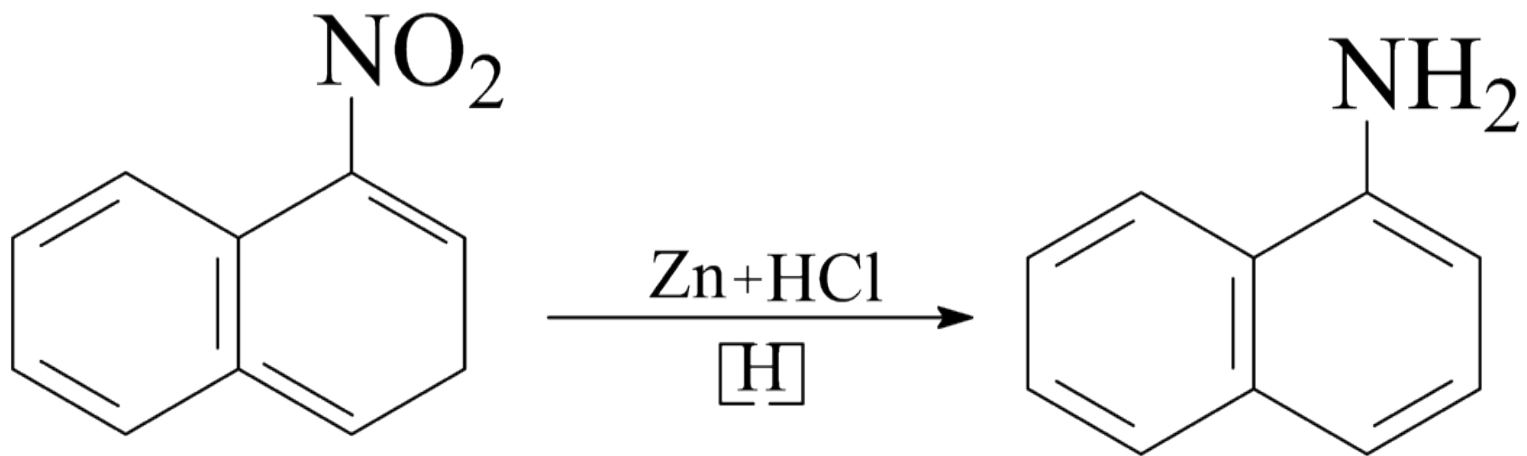
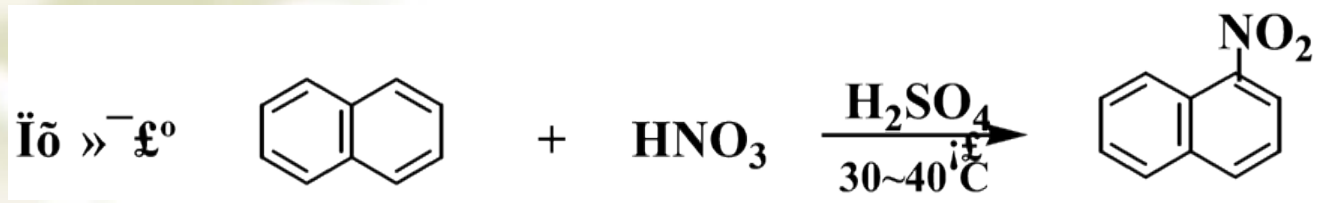
亲电取代反应

亲电取代反应最易在萘的 α 位发生。

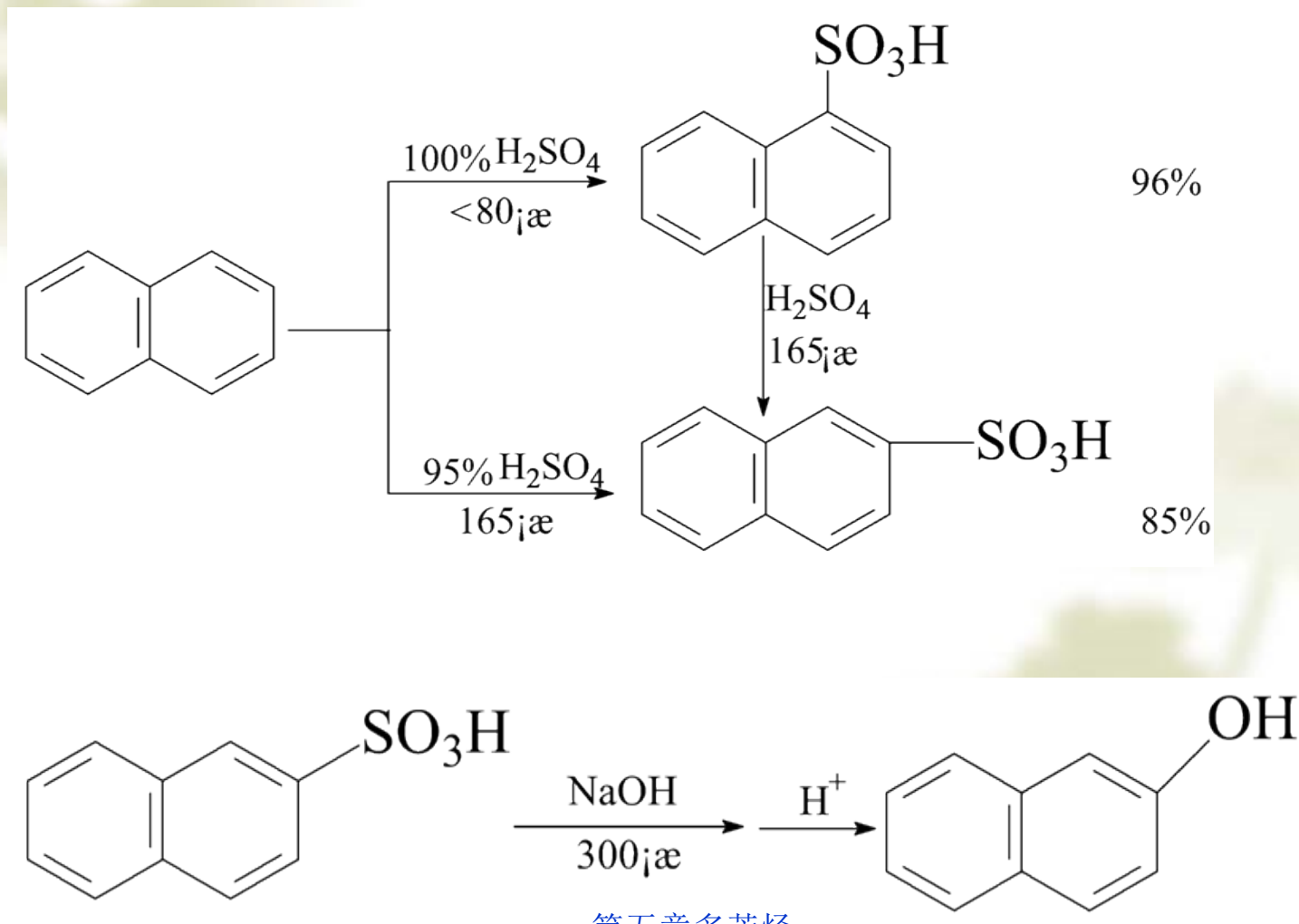


第五章多芳烃

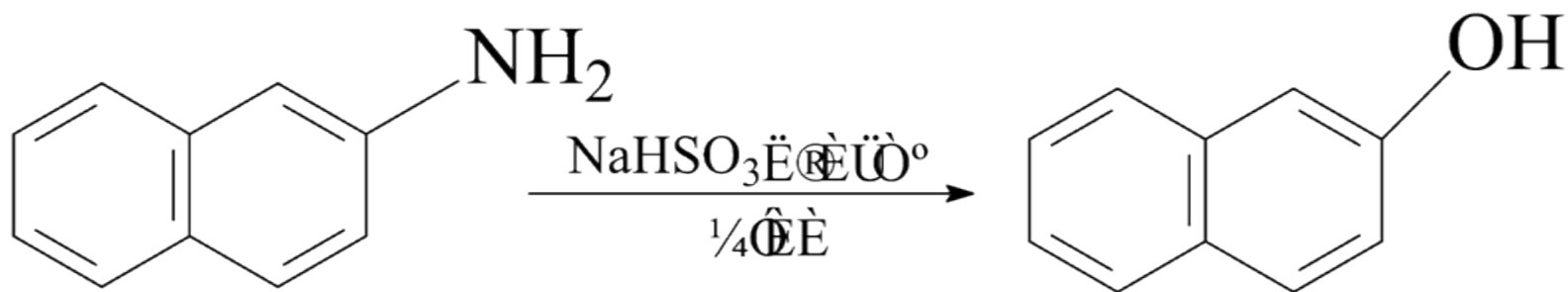
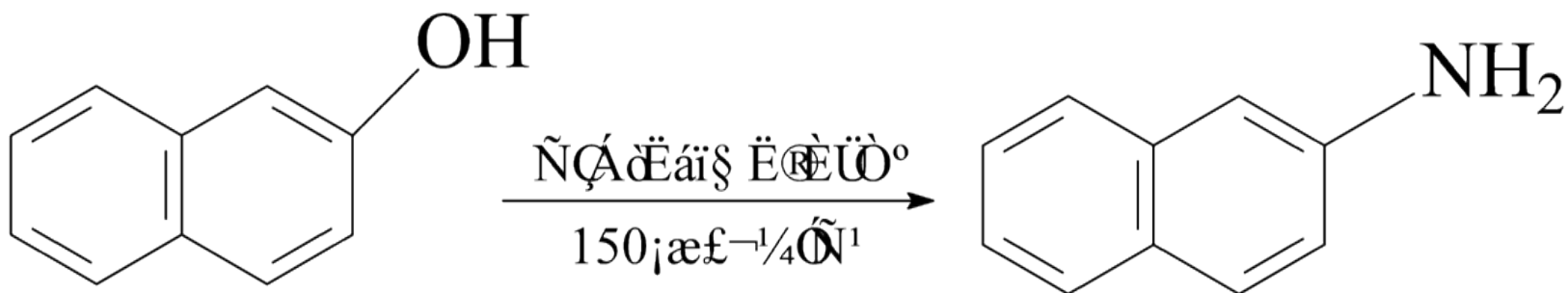
1-位取代率 2%~75%



磺化



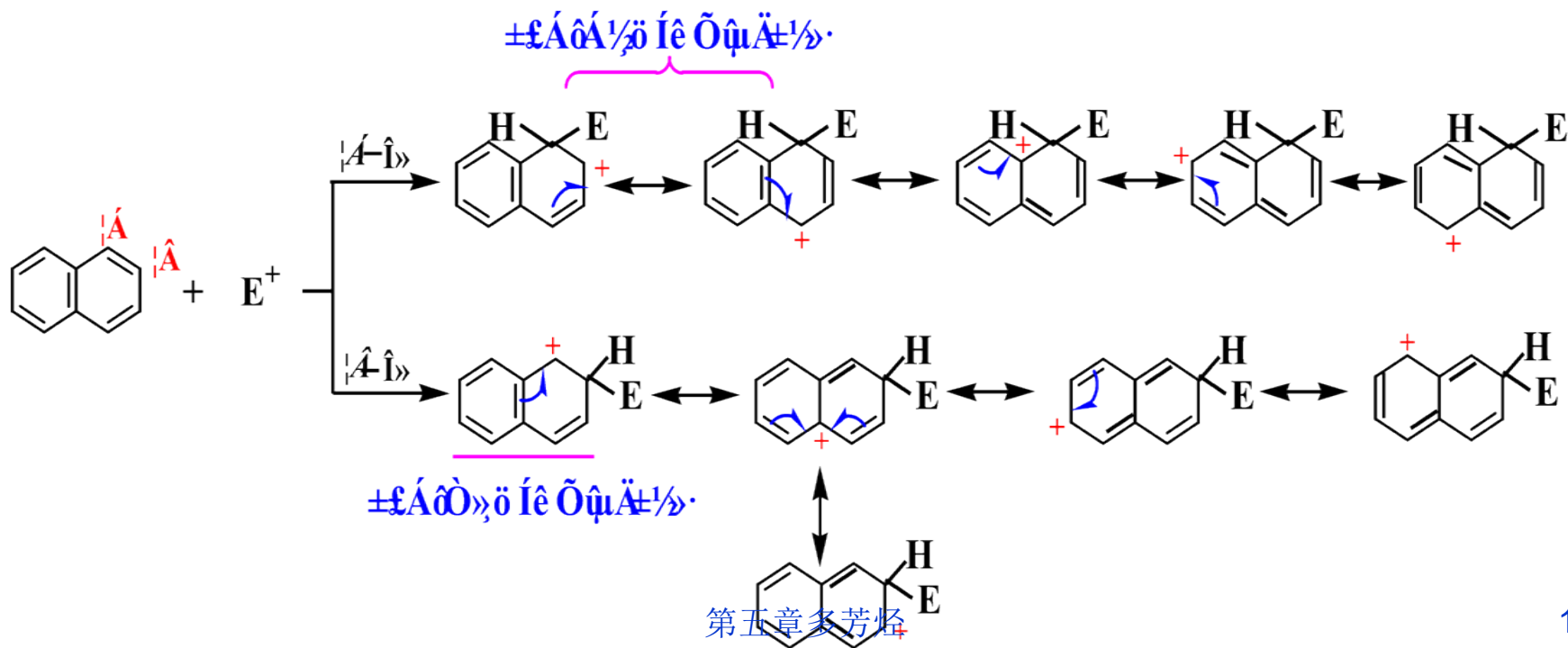
磺化



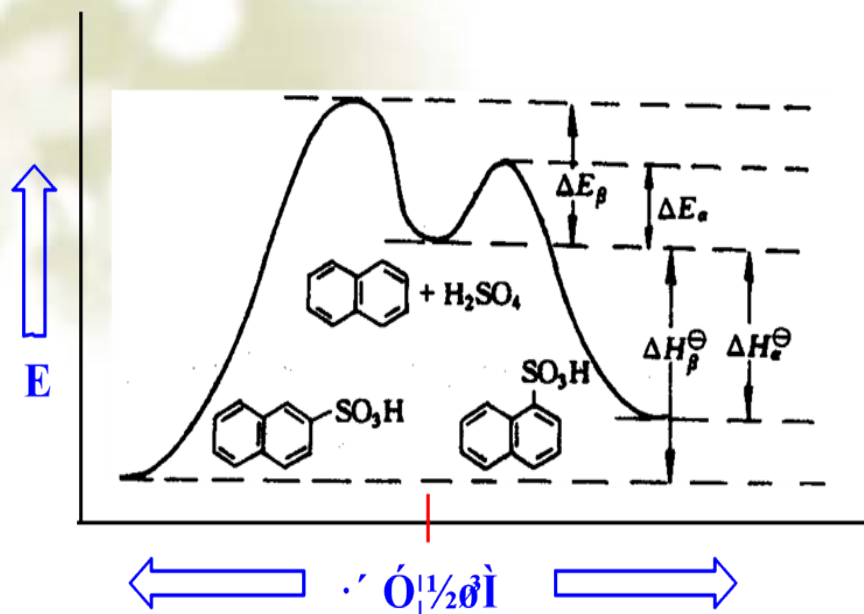
反应历程

萘的亲电取代反应优先发生在电子云密度较高的 α 位。

可用共振论解释如下：



磺化反应的热力学控制和动力学控制：

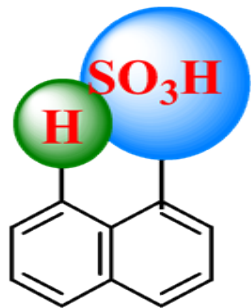


由图可见：

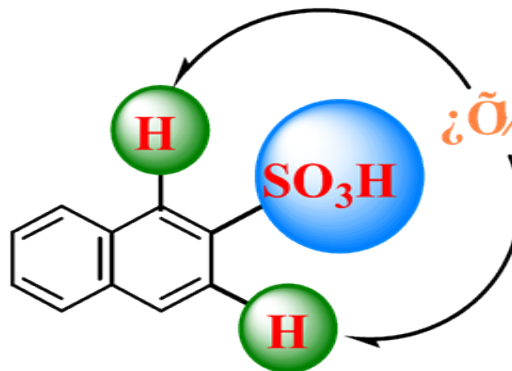
因萘的 α -位电子云较高，反应所需的活化能 ΔE_{α} 较低，在较低的反应温度下即可完成，反应是受动力学控制的。但因磺酸基的体积较大，它与8-位上的氢原子之间的距离 $< \text{H}$ 与 SO_3H 的半径之和，故 α -萘磺酸的稳定性较差。

β -位反应所需的活化能 ΔE_{β} 较高，但因 SO_3H 基与 H 之间的排斥作用小， β -萘磺酸的热稳定性比 α -萘磺酸好，故在较高的温度下，反应是受热力学控制的。

β-萘磺酸的酸性



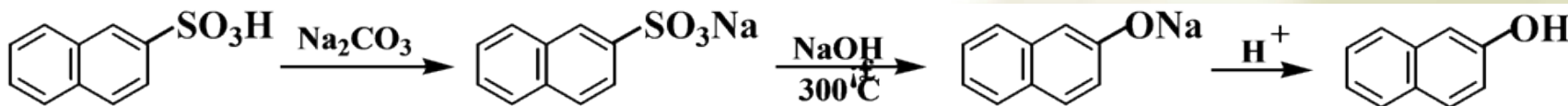
β-萘磺酸的酸性



β-萘磺酸的酸性

β-萘磺酸的酸性

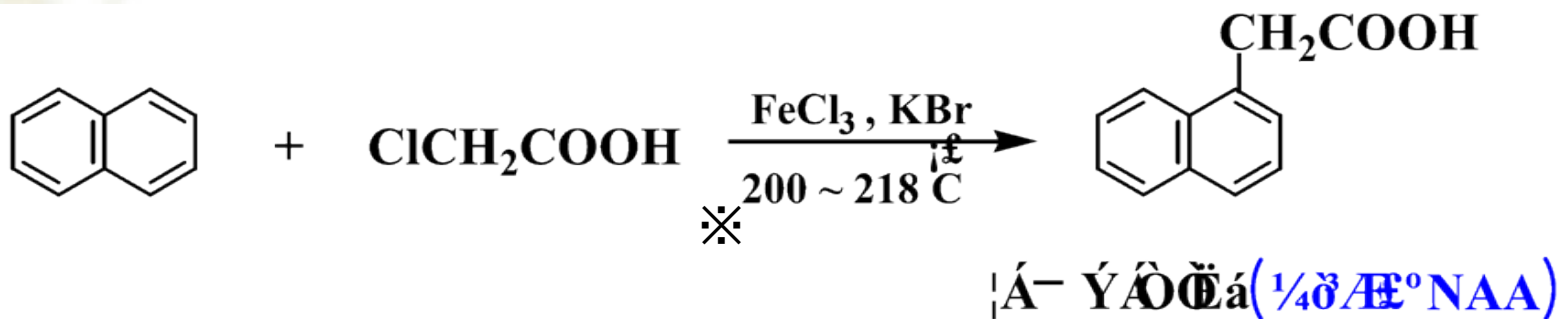
β-萘磺酸是制备某些β位取代化合物的桥梁。



第五章多芳烃

(2)F-C酰基化反应:

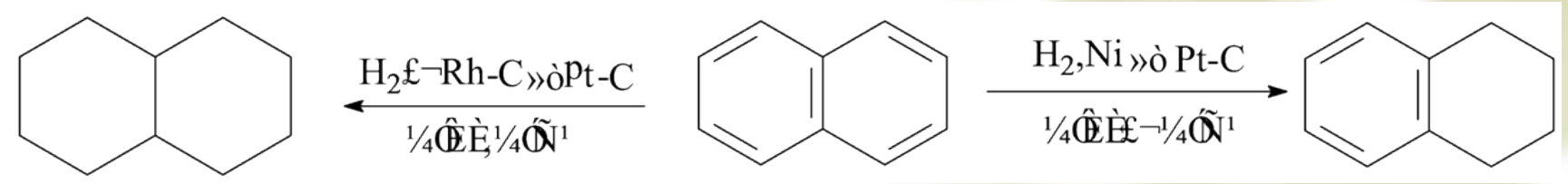
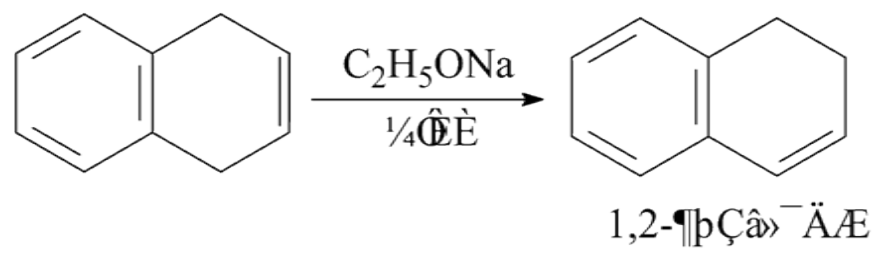
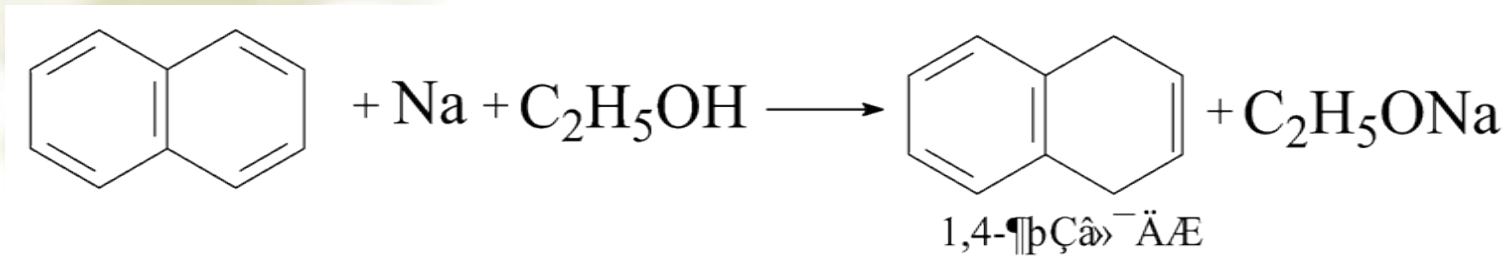
由于萘较苯活泼，萘的烷基化易生成多烷基萘，且在反应过程中苯环也容易破裂，故产率较低，因而实际意义不大。但在萘的 α -位引入羧甲基则有实际意义。



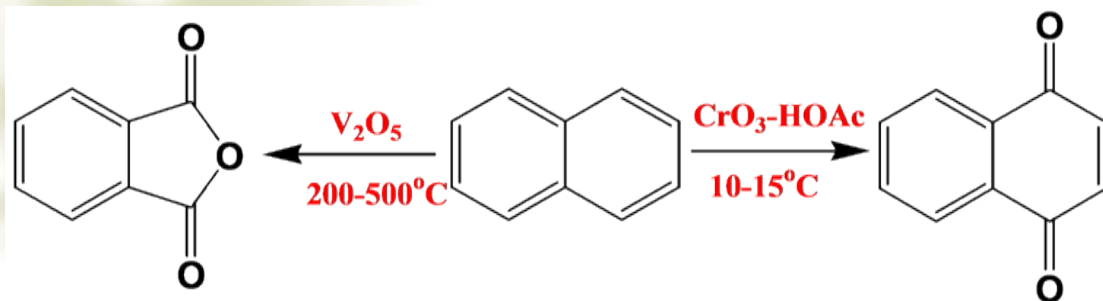
NAA是一种植物生长激素，能促使植物生根、开花、早熟、高产，对人畜无害。



1,4-加氢

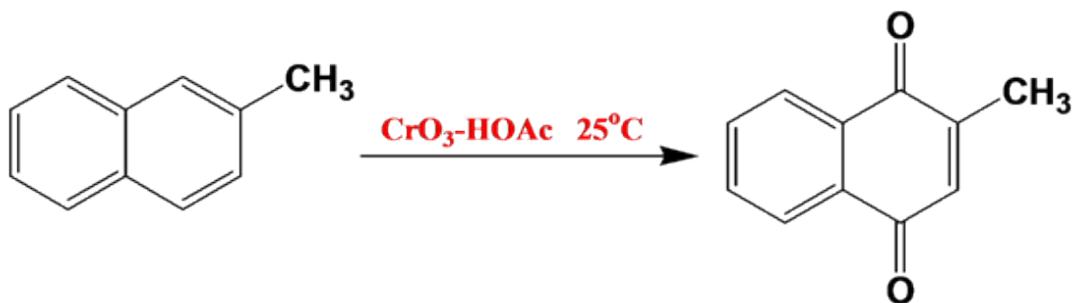


Ñõ» · Ó|

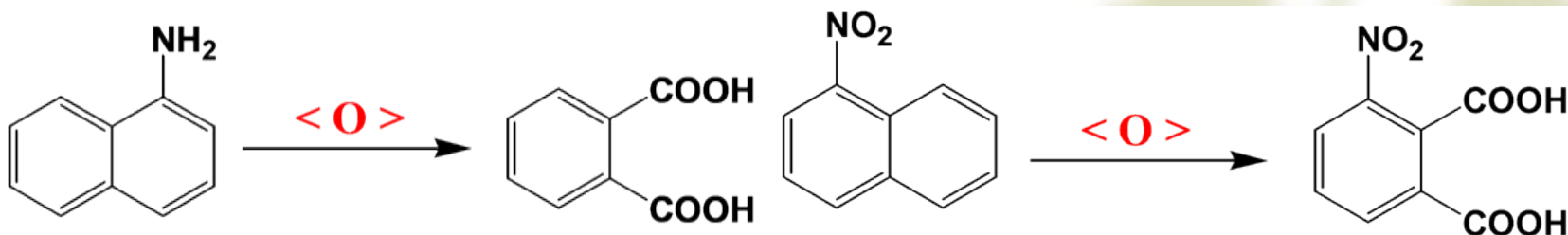


温和氧化剂得醌，强烈氧化剂得酸酐。

(1,4-萘醌)



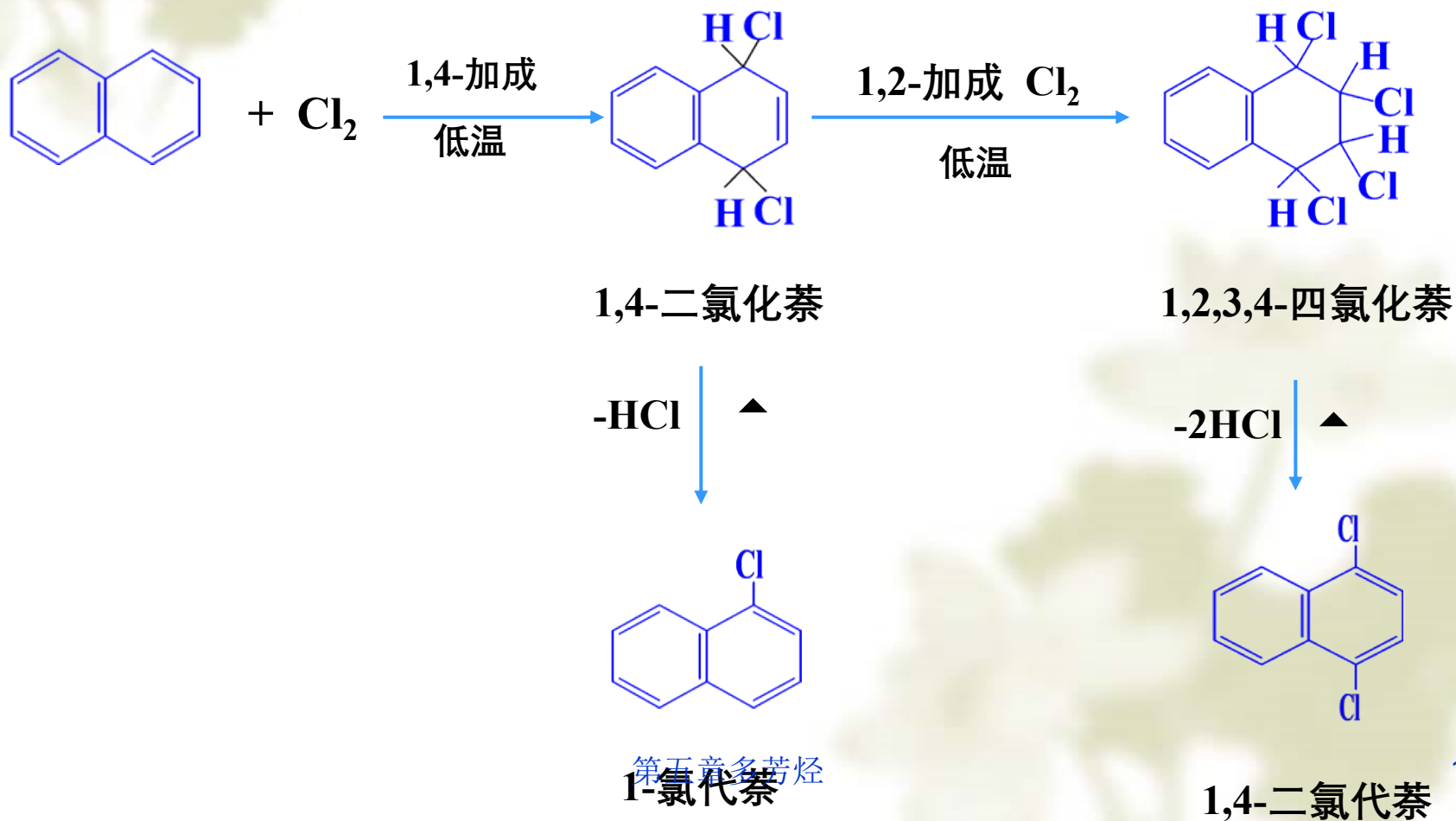
萘环比侧链更易氧化，所以不能用侧链氧化法制萘甲酸。



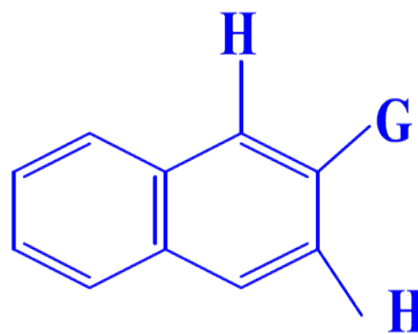
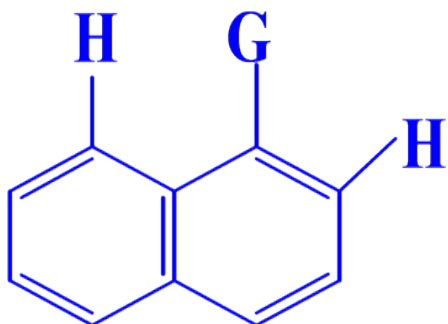
第五章多芳烃

电子云密度高的环易被氧化。

加成反应



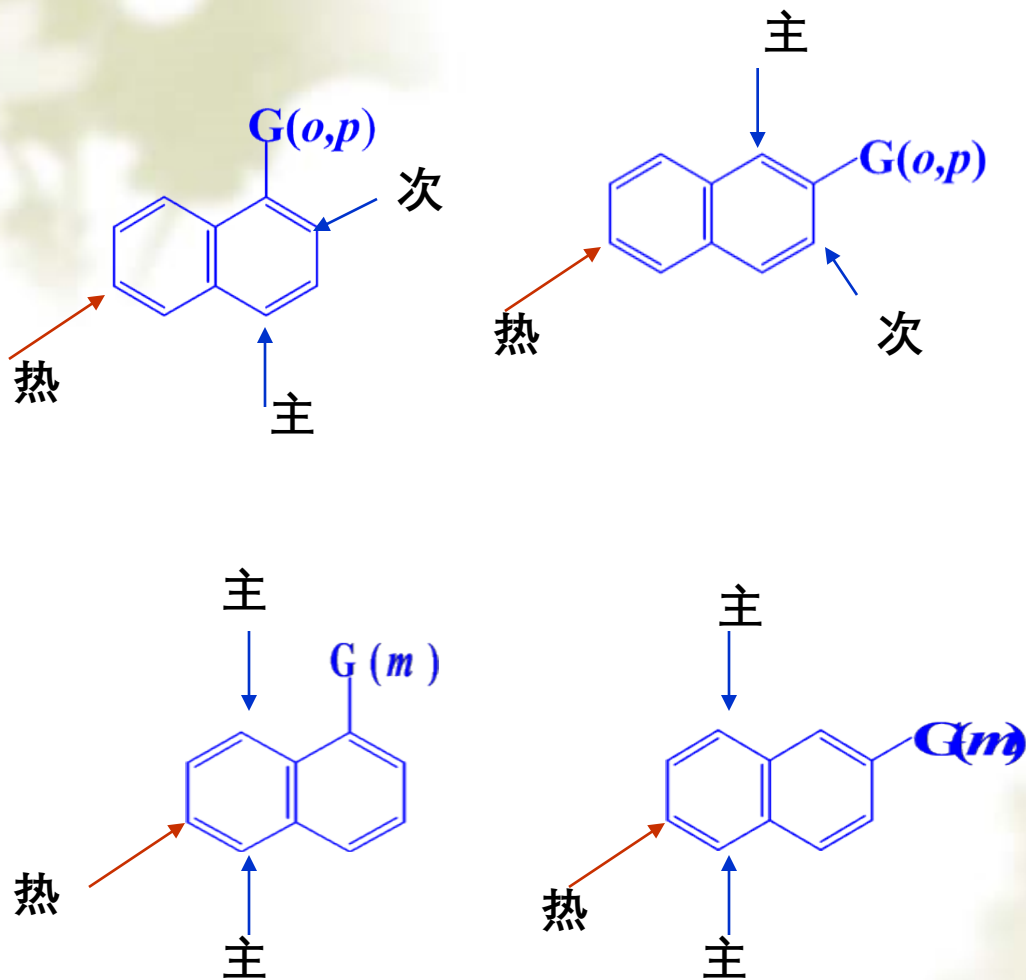
分子轨道理论的解释



HOMO轨道的 α -位电子云密度高，所以 α -位的亲电取代是动力学控制的反应。

α -位的空阻比 β -位大，所以 β -位的亲电取代是热力学控制的反应。

萘环上取代基的定位效应



从动力学考虑

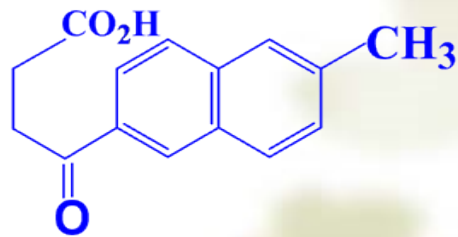
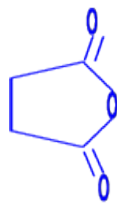
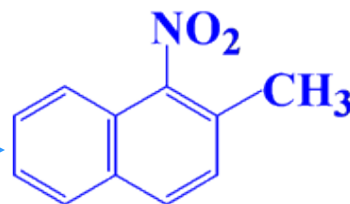
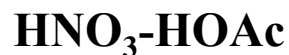
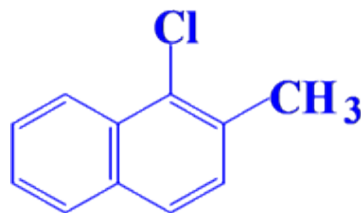
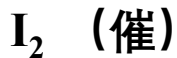
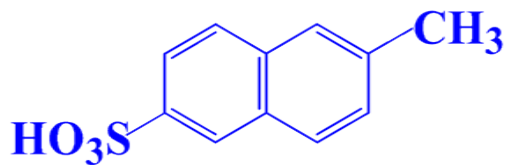
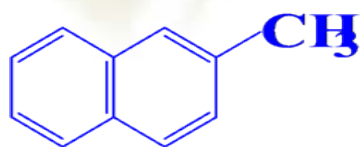
活化基团使反应在同环发生。钝化基团使反应在异环发生。

α -位优于 β -位。

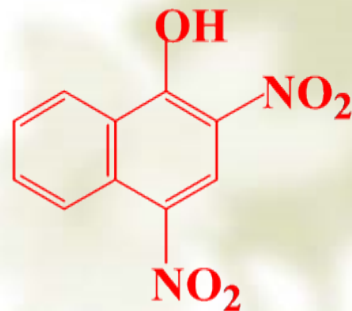
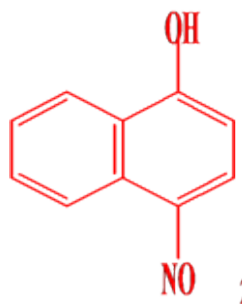
从热力学考虑

6位，7位空阻小，所以，在6，7位取代是热力学控制的产物。（磺化，酰基化）

萘环取代 反应实例



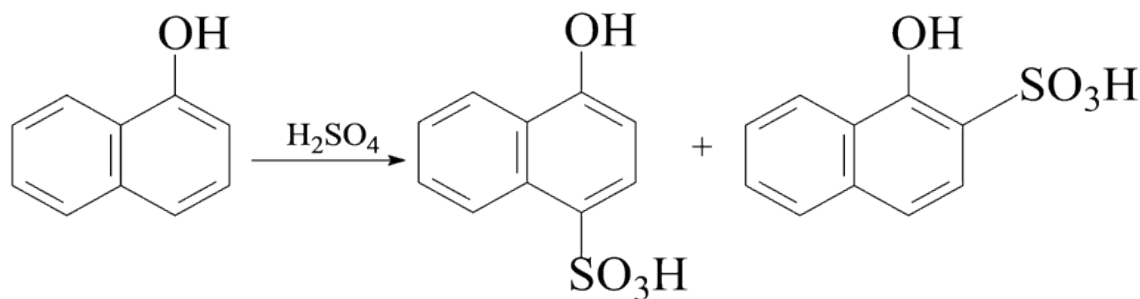
稠环化合物一般
不发生侧链卤化，
因为环本身活泼



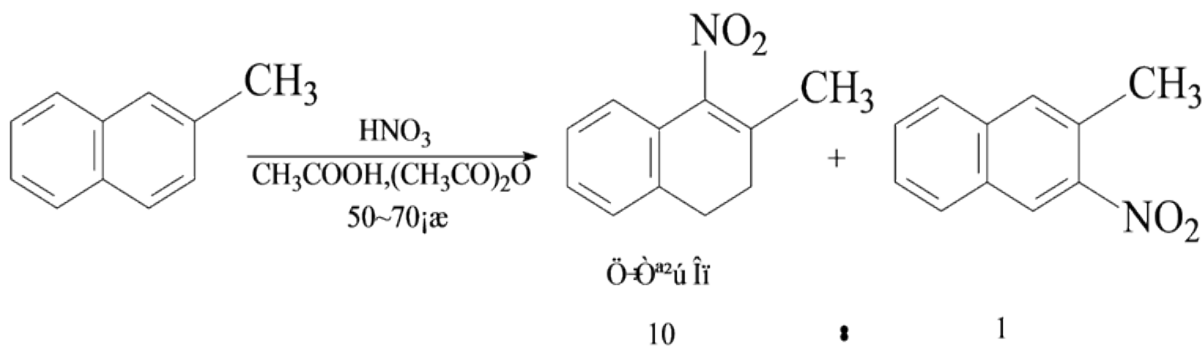
(3) 萘环的取代规律

当第一个取代基是邻对位取代基时，由于它活化苯环，发生“同环取代”。

如原来的取代基在 α -位则第二个取代基主要进入同环的 α -位。



如原来的取代基在 β -位则第二个取代基主要进入与它相邻的 α -位。



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/728126015025006037>