

## 稠环烯烃芳香性的碳数规则

张 强 黄伟杰 石 磊 黄荣彬 郑兰荪  
(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 361005)

## 1 Hückel 规则与其应用范围

Hückel 规则是判断环烯烃芳香性的重要规则。这个规则是： $\pi$  电子数为  $4n+2$  个的环烯烃是芳香性的，而  $\pi$  电子数为  $4n$  的环烯烃则是反芳香性的。根据这一规则，苯是芳香性的，更大的环烯烃如 18-轮烯也是芳香性的，在稠环化合物中如萘、蒽、菲等，因为在它们的体系中共有  $4n+2$  个  $\pi$  电子，所以也都是芳香性的。我们在对碳原子簇离子的质谱研究中，发现正负簇离子的相对信号强度都以 4 为周期变化，在正离子中， $n=4k+3(k=1,2,3\dots)$  的  $C_n^+$  最为稳定；在负离子中， $n=4k+1(k=3,4,5\dots)$  的  $C_n^-$  最为稳定。根据 Hückel 规则，不难看出在加上了簇离子所带的电荷后，它们都有  $4k+2$  个  $\pi$  电子，因为具有芳香性而特别稳定。从而证明了这些由激光产生的簇离子，也同样具有平面环状的结构<sup>[1]</sup>。

然而，我们在对碳原子簇离子的质谱研究中还发现：随着成簇碳原子数的增加，一些  $n=4k-1$  即  $\pi$  电子数为  $4k$  的  $C_n^-$  的信号强度也很突出<sup>[2]</sup>，而根据 Hückel 规则它们应当是反芳香性的。事实上，Hückel 规则是针对单环体系的，应用于稠环体系时就有很大的局限性。已知的稠环化合物如萘烯、蒽、苝等的  $\pi$  电子总数都是  $4n$  个，按照 Hückel 规则它们应当是反芳香性的，但是事实上它们都很稳定，都被认为是芳香烃。张彩云在总结了大量计算结果后，归纳出了稠环体系芳香性的一些数学关系<sup>[3]</sup>。但是该文考虑的主要是含有四元环和六元环的体系，前者在已知的稠环芳烃中非常罕见，而且所得到的规律也不够明确。最近，我们在自行设计的液

相放电体系中，合成了十分丰富的芳香烃化合物，在对这些产物的研究中，发现它们的组成均有一定的规律。本文将对这一规律加以阐述和讨论。

## 2 稠环化合物碳数规则的建立

稠环化合物是由两个或两个以上的环共用两个邻位的碳原子综合而成的环系，从图 1 的拓扑图容易看出：每增加一个环，联结两个环的节点的数目就增加 2 个，所以节点数总是偶数。节点数与环数满足下面的公式：

$$J = (H - 1) \times 2 \quad (1)$$

式中  $H$  是体系中环的数目， $J$  是节点的数目。将该式运用于碳环体系，节点数对应的就是只与碳原子相连的零价碳的数目，环数即碳环数。因而式(1)也表示了零价碳与碳环数的关系。

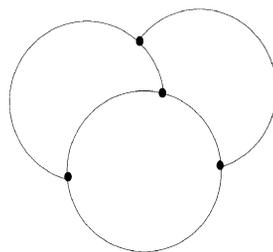


图 6 稠环体系的拓扑图形

在最简单的有机化合物即碳氢化合物中，由于碳是偶电子原子，氢是奇电子原子，为了形成饱和的共价键，氢原子的数目  $n_H$  必须是偶数。在稠环化合物中，如果该化合物具有芳香性

的话,所有成环的碳原子必须取  $sp^2$  杂化,每个碳原子可以形成 3 个  $\sigma$  键并贡献一个价电子给体系的大  $\pi$  键。因此,不在节点上的碳原子还可以结合一个氢原子,而节点上的碳原子的 3 个  $\sigma$  键均为相邻的碳原子所饱和,体系的节点数正是碳原子数与氢原子数之差。将此关系代入式(1),就有:

$$n_C - n_H = (H - 1) \times 2 \quad (2)$$

由于氢原子的数目  $n_H$  必须是偶数,所以从式(2)可以得出,稠环芳烃中的碳原子数  $n_C$  也必须是偶数。在查对已知稠环芳烃的组成后可以确认,这个规则是普遍成立的。对于部分或全部氢原子被卤素原子取代的稠环芳烃,这一规则仍然成立,只是所有取代原子数的总和应为偶数。此外,由于每个碳原子形成 3 个  $\sigma$  键,每个氢原子与碳原子以单键联接,所以稠环芳烃的总边数  $L$  为

$$L = (3n_C - n_H) / 2 \quad (3)$$

### 3 碳数规则的推广

#### 3.1 球烯体系

该碳数规律很容易推广到具有封闭多面体结构的球烯体系。以  $C_{60}$  为例,我们知道  $C_{60}$  具有 60 个顶点、90 条边和 32 个面。如果挖掉其中的一个面(环),球体将变为非封闭的多环体系(其实,  $C_{60}$  的结构并未破坏,只不过是去除一个假想的面)。这样一个“破裂”的  $C_{60}$  具有 31 个面,对它运用公式(2)得到:

$$60 - 0 = (31 - 1) \times 2$$

说明对于三维构型的  $C_{60}$  与其他球烯,只要扣去其中的一个平面(环),碳数规则同样适用,而且结果与由 Euler 定理所推导的结果一致,即成簇碳原子数需为偶数。

#### 3.2 含有非六元环的体系

考虑稠环芳烃中杂有五元环的情形,显然有下面的关系式:

$$6n_6 + 5n_5 - \text{总边数} = \text{公共边的数目} \quad (4)$$

其中  $n_6$  表示六元环的数目,  $n_5$  表示五元环的数目。又根据:总环数 =  $n_6 + n_5$ ,代入(2)式,得到

$$n_5 = 3n_C / 2 - 5n_H / 2 + 6 - X \quad (5)$$

其中  $X$  表示公共边的数目。这一关系式对于稠环芳烃是普遍成立的。考虑  $C_{60}$  的情形,如果去除其中的一个六元环面,而将它看成非封闭的稠环体系,那么公共边数  $X = 84$ ,运用公式(5)得到

$$n_5 = 3 \times 60 / 2 - 0 + 6 - 84 = 12$$

由于球烯不含氢原子,其碳原子数与公共边数的差是恒定的,实验由此同样可以得到球烯中五元环的数目为 12 的结论。在趣的是,如果去除的假想面是一个五元环,五元环的数目变为 11,而相应的公共边数增加为 85,(5)式同样成立。仿照(4)式的方法,可以类似地讨论杂有其他多元环的情况。

对于完全由六元环组成的稠环芳烃,(5)式可以简化为:

$$X = 3n_C / 2 - 5n_H / 2 + 6$$

不难看出,体系中公共边的数目决定于它的分子式,而和它的结构无关。也就是说,同分异构体的环数与公共边数都相同。体系每增加一个五元环,公共边的数目相应减去一个。

#### 3.3 杂环化合物

杂环烯烃的芳香性则应根据其杂原子的不同,分别加以判断:

3.3.1 杂原子是氧或硫原子。在这样的体系中,每个杂原子贡献了两个  $p$  电子给体系的大  $\pi$  键,它的一个  $\sigma$  键则被孤对电子所占据。因此,每个杂原子取代了体系中 2 个碳原子和 2 个氢原子的位置,上述的碳数规则仍然成立,即体系中的碳原子与氢原子数均需为偶数。

3.3.2 杂原子是氮原子,该氮原子上还结合了一个氢原子,相当于杂环芳烃中吡咯的情形。在该体系中,氮杂原子同样贡献了两个  $\pi$  电子, $\sigma$  键的成键情形则与碳原子相同。因此该体系如具有芳香性的话,其中的碳原子数仍需为偶数,而与氮杂原子的数目无关;但是氢原子数的奇偶性则必须与氮原子数的奇偶性一致。

3.3.3 杂原子是氮原子,但是该氮原子上并不结合氢原子,相当于杂环芳烃中吡啶的情形。在该体系中,氮杂原子只贡献一个  $\pi$  电子,但是它的一个  $\sigma$  键却被孤对电子占据。因此该

体系如具有芳香性的话,其中碳原子数与氢原子数的奇偶性均须与氮杂原子数的奇偶性一致。

#### 4 碳数规则的局限性

由于在该规则的推导中仅从简单的价键与拓扑结构出发,没有进行定量的量化计算,因此在用于判断稠环化合物的芳香性时,只能作为必要条件,而不能作为充分条件。也就是说,如果某稠环化合物不满足该规则的话,可以肯定

它不具有芳香性;但是即使满足了这一规则,仍不能肯定它就有芳香性。

尽管具有这样的局限性,本文所推导与介绍的碳数规则由于形式简单,适用面广,仍具有一定的应用价值。

#### 参 考 文 献

- 1 王春儒等. 结构化学, 1994, 13: 445
- 2 郑兰荪等. 结构化学, 1991, 10: 252
- 3 张彩云. 大学化学, 1995, 10: 20

## 热化学中关于反应热的两个问题

陈建军 刘洪波

(广东石油化工高等专科学校 茂名 525000)

热化学是物理化学课程中热力学的一个重要组成部分,是热力学第一定律对化学反应的应用,在化工生产、石油炼制等过程中起着重要的理论指导作用。它主要包括盖斯定律、恒压反应热(或恒压热效应)和恒容反应热(或恒容热效应)及其换算、标准反应热、标准生成热与标准燃烧热、反应热随温度的变化关系等内容。其中,反应热在理论上和在实际化工生产中都是一个重要的概念。

笔者在几年的教学中,发现学生对反应热的问题在理解上存在一些模糊之处,故而根据我们的体会和认识,对两个较有代表性的问题作一探讨,以作为教学中或教学之余的补充。

### 1 对标准反应热压力问题的理解

化学反应热(或反应热效应)是指恒温且只作体积功的条件下反应放出或吸收的热量。反应温度  $T$  可以是任意的,一般不指明时均指 298.15K。最常用的有两种,即恒压条件下的恒压反应热和恒容条件下的恒容反应热。

标准反应热\* (又称标准热效应)是指在热化学标准状态下的反应物进行化学反应,生成

热化学标准状态下的产物时该反应的焓差,通常用符号  $\Delta H^0$  表示。关于反应热的压力,一些教材中明确指出为恒压,且该压力值为 101.325kPa 即标准压力(以下写为 101.3kPa),如徐彬等编中等专业学校教材《物理化学》;一些教材中没有明确指出压力问题,如胡英等编高等学校教材《物理化学》(第二版)。不管定义中是否指明了恒压,既然用反应体系焓的变化来表示反应的热效应,这本身就隐含着恒压的条件(只有在恒压、非体积功为零的条件下,反应的热效应  $Q_p$  才等于焓变  $\Delta H$ )。至于压力值为 101.3kPa,这是由定义中提到的物质的热化学标准态决定的。关于物质的热化学标准态规定为:气体——101.3kPa 下处于理想气体状态的气体纯物质;液体和固体——101.3kPa 下的液体或固体纯物质。

对于反应热的定义,容易产生的问题有两个:(1)如何保持整个体系压力始终为 101.3kPa? 是否要靠与大气相通? 如果这样,体

\* 最新说法是“标准摩尔反应热”,符号为  $\Delta_r H_m^\ominus$