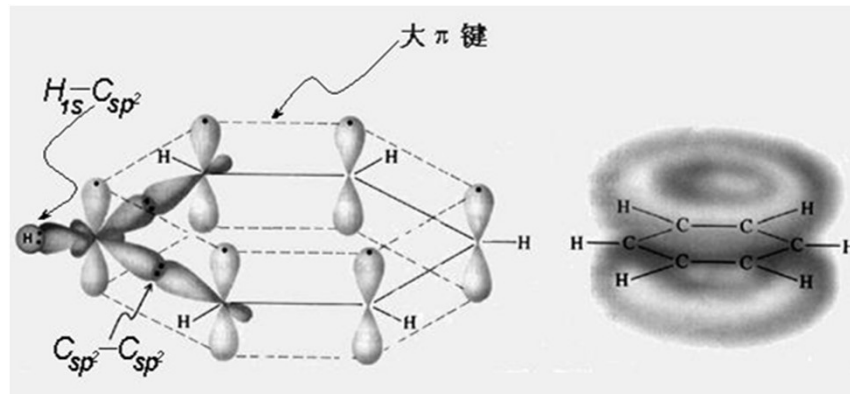


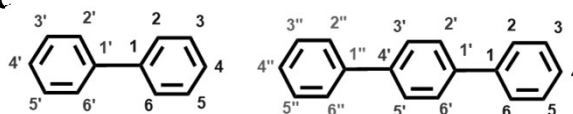
Hydrocarbures Aromatiques



Hydrocarbures aromatiques polycycliques

- Biphényle
- Polyphénylaliphatiques
- Hydrocarbures aromatiques cycliques condensés

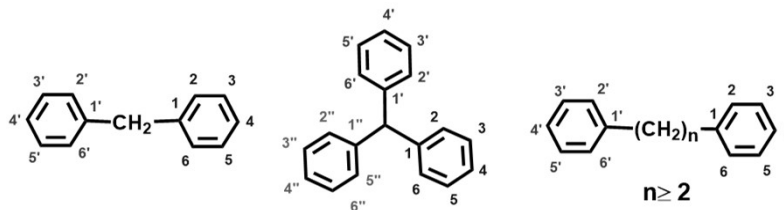
1. Biphényle



联(二)苯

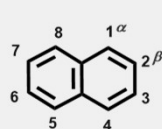
联三苯

2. Polyphénylaliphatiques

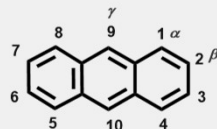


3

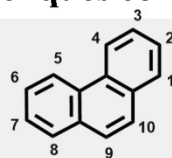
3. Hydrocarbures aromatiques cycliques condensés



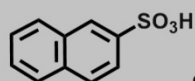
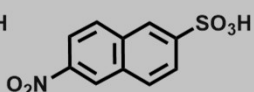
Naphthalène



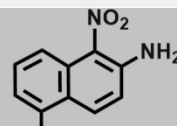
Anthracène



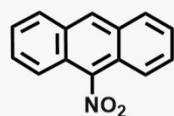
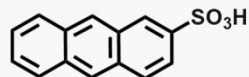
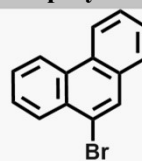
Phénanthrene

 $\beta/2$ -Acide naphthalène sulfonique

Acide 6-nitro-2-naphthalènesulfonique



1,5 -Dinitro-2-naphthylamine

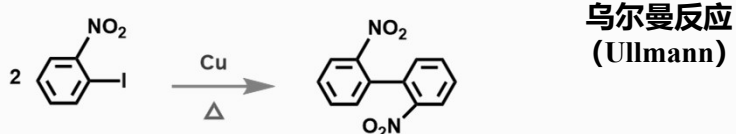
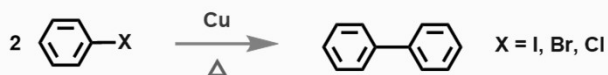
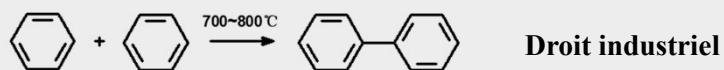
 γ -Nitroxanthène β -Acide anthracene sulfonique

9-Bromophénanthrene

4

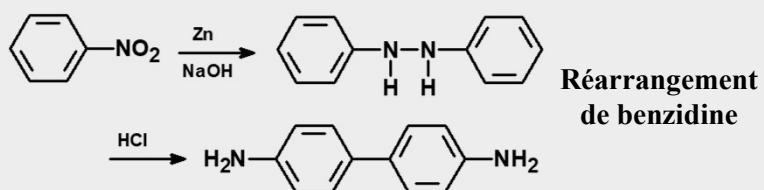
● Biphényle et ses dérivés

a. Préparation de composés de type biphényle



Présence de groupes électroattracteurs sur le cycle aromatique $-CN$, $-NO_2$ favorisant la réaction

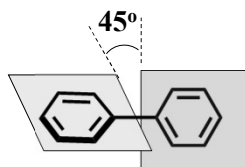
5



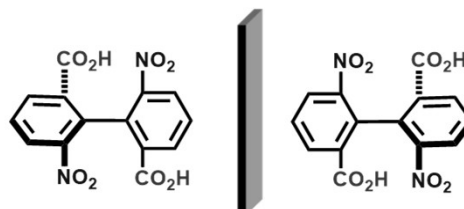
La benzidine, qui est un cristal incolore, était autrefois un intermédiaire dans de nombreux colorants synthétiques, mais a été rarement utilisée ces dernières années en raison de sa toxicité trop élevée et de son potentiel cancérigène.

6

b. Conformation des composés de type biphényle



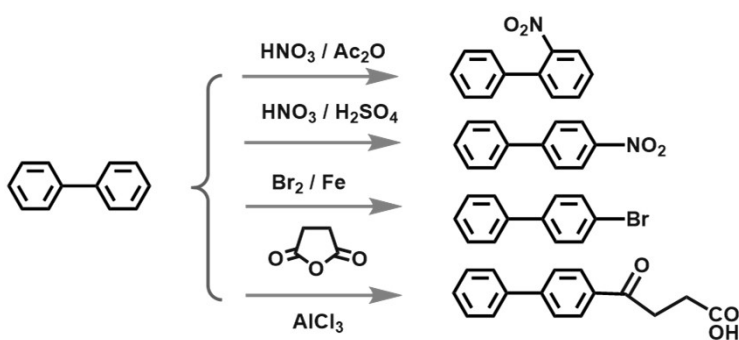
Résistance de position entre
les bits voisins H
Blocage de la rotation



Biphényles quaternaires
orthosubstitués chiraux

7

c. Réactions des composés de type biphényle

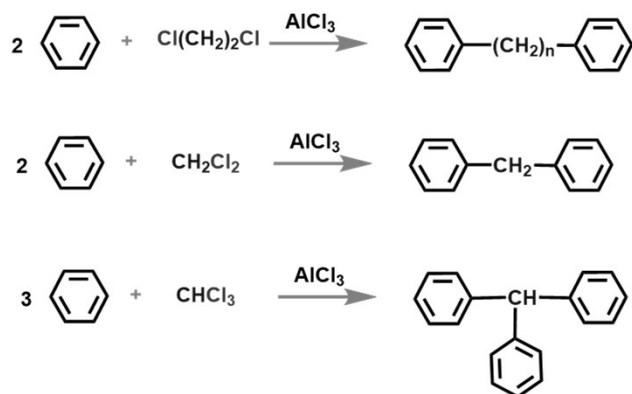


Le Groupe phényle est un groupe ortho - para -
localisé qui donne généralement un produit para.

8

• 多苯代脂烃

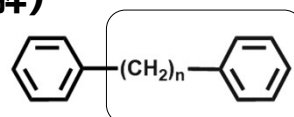
1. 制备：通过Friedel-Crafts烷基化反应



9

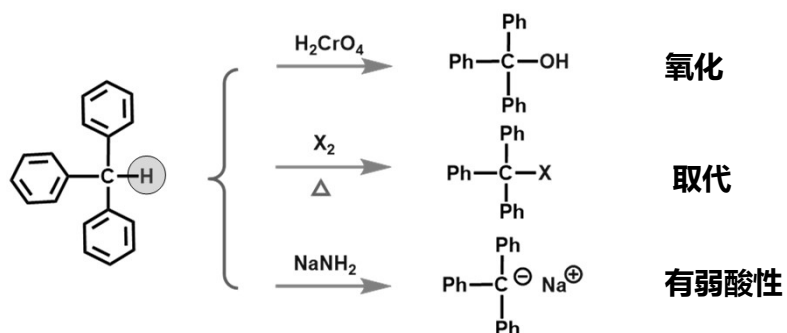
2. 多苯代脂烃的性质（了解）

• 化学性质：类似烷基取代苯



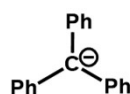
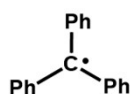
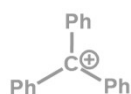
烷基取代基

• 三苯甲烷及其衍生物的活泼性



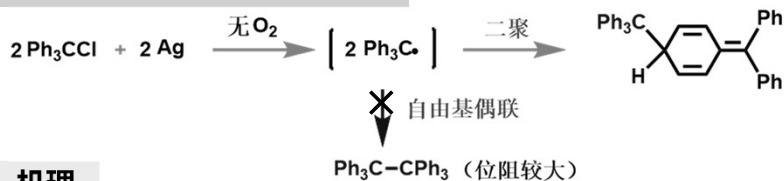
10

• 三苯甲基正离子、自由基、负离子（了解）

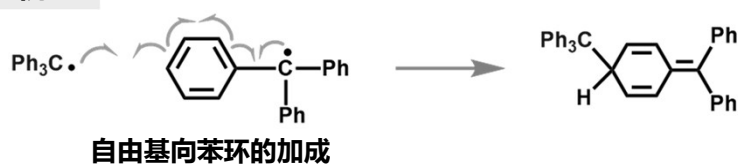


三者均较稳定
为什么？

• 三苯甲基自由基的二聚



机理

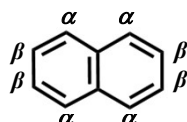
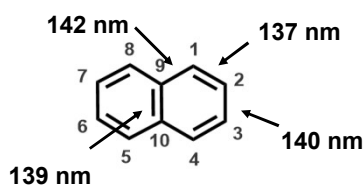


11

• Hydrocarbures aromatiques cycliques condensés

I — Naphthalène

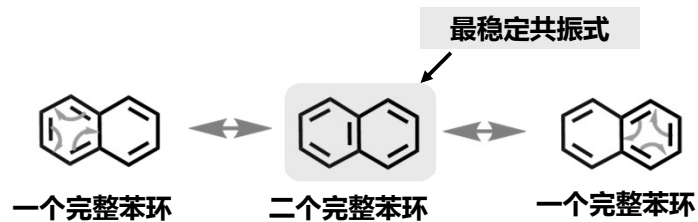
1. Structure et aromaticité du naphthalène



- 平面闭环共轭体系，具特殊的大 π 键
- 符合Hückel规则
- 共振能为255 kJ/mol，比苯环活泼
- 取代物具较多的异构体

12

Analyse par résonance du naphthalène:



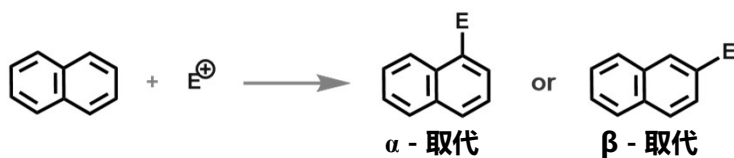
13

2. Propriétés chimiques du naphthalène

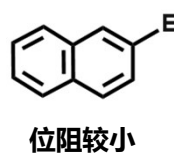
- Réaction de substitution électrophile
- Réaction d'hydroréduction
- Réaction d'oxydation

14

Réaction de Substitution électrophile

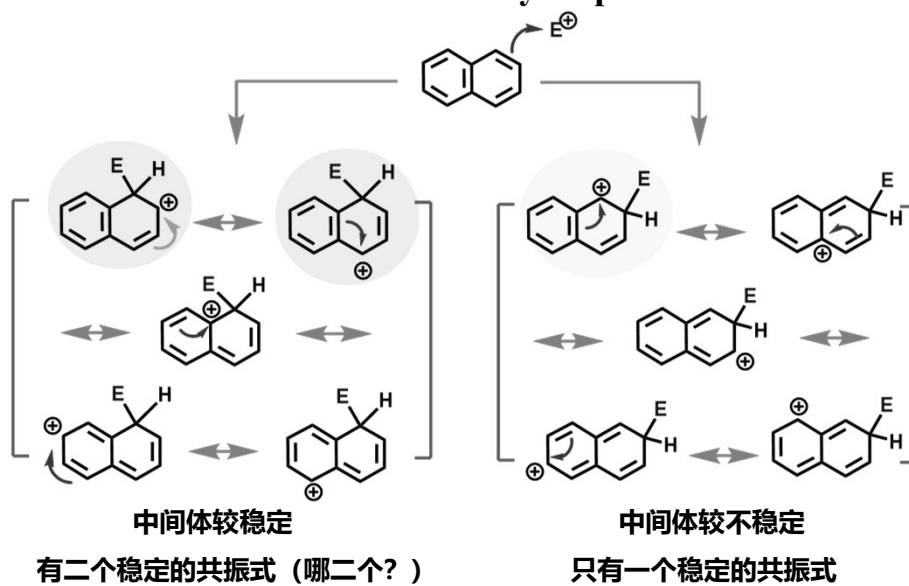


- 规律：
- 一般为 α -取代（动力学控制产物）
 - E 体积较大时为 β -取代（热力学控制产物）



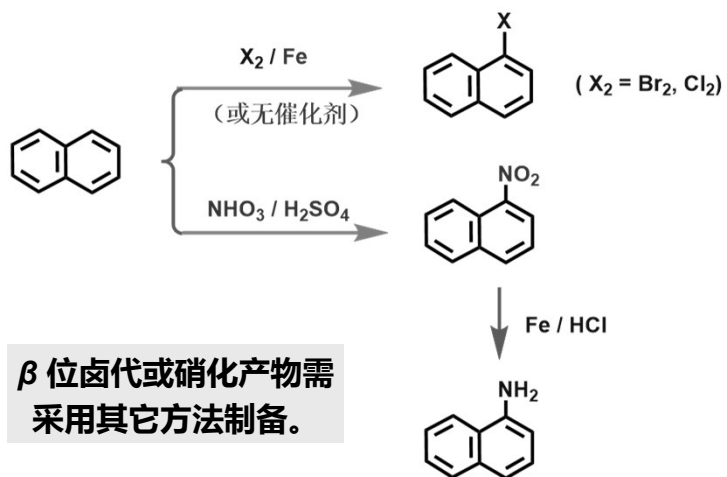
15

Orientation de la réaction analysée par le mécanisme



16

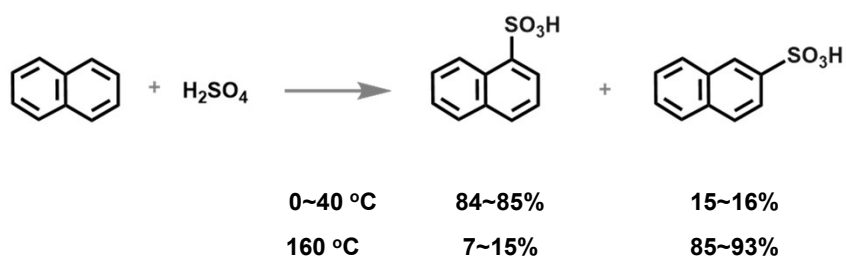
① Réactions halogènes et Nitrification (α - substitution)



17

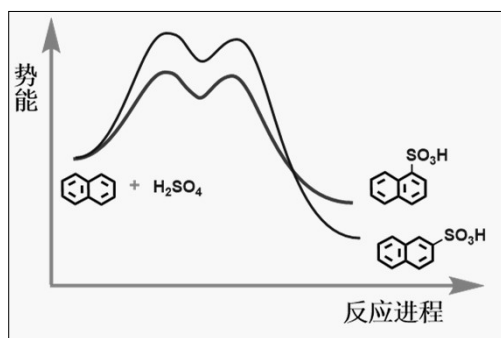
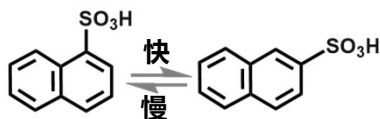
② Réaction de sulfonation

(orientation influencée par la température de réaction)



18

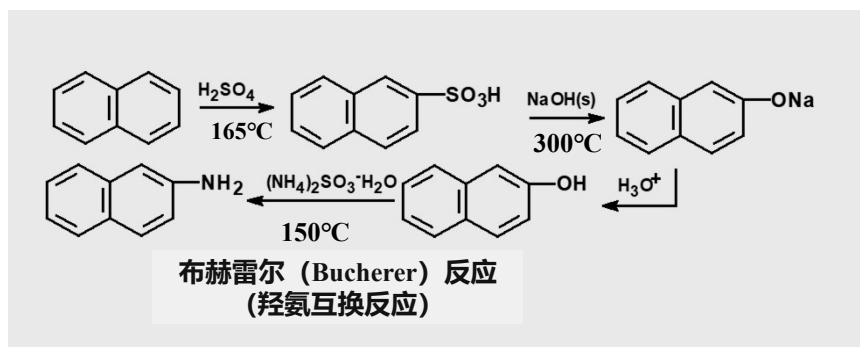
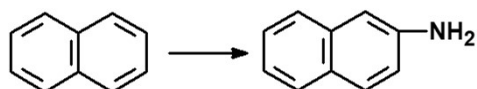
• La réaction de sulfonation est réversible



思考: 那种萘磺酸易发生去磺酸基反应?

19

萘的亲电取代反应一般发生在 α -位, 只有 β -萘磺酸易于得到, 因此, 萘的其它 β -衍生物往往通过 β -萘磺酸来制取。



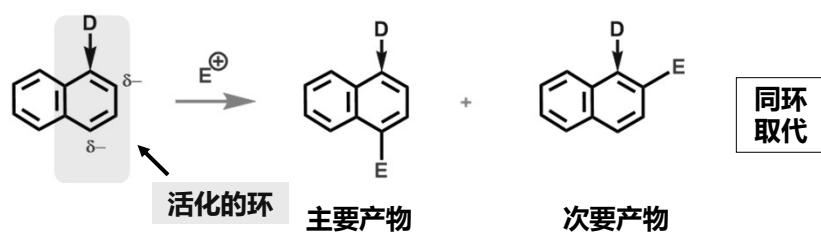
20

③萘环的取代规律

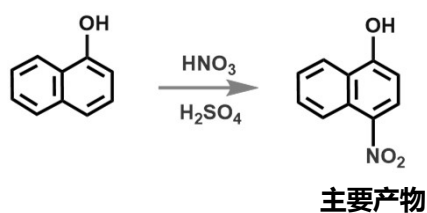
在萘环上引入第二个取代基的位置，要由原有取代基的性质和位置及反应时的条件决定，但由于 α 位的活性高，第二个取代基一般情况下进入 α 位。此外，环上的原有取代基还决定发生同环或是异环取代。

21

➤ α 位有给电子基



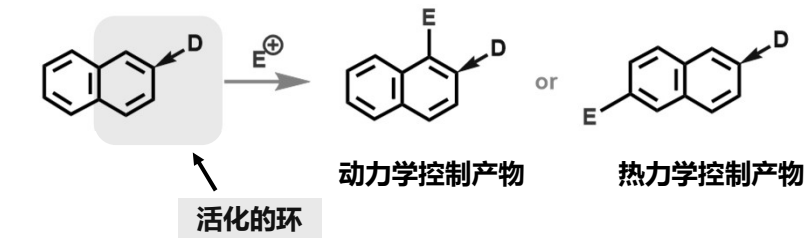
例：



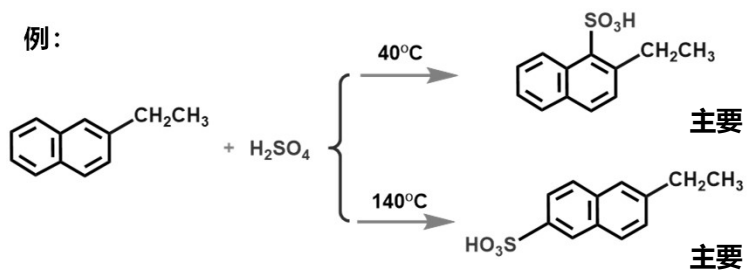
试从反应中间体稳定性解释反应取向？

22

➤ β 位有给电子基

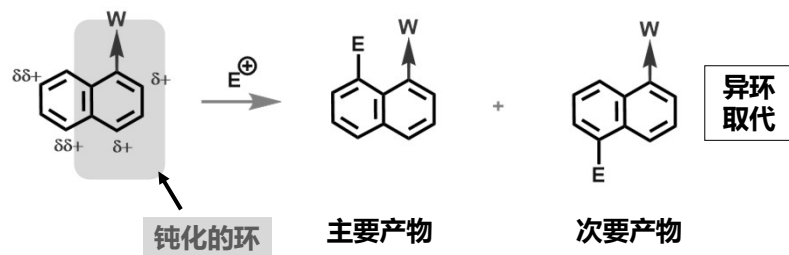


例：

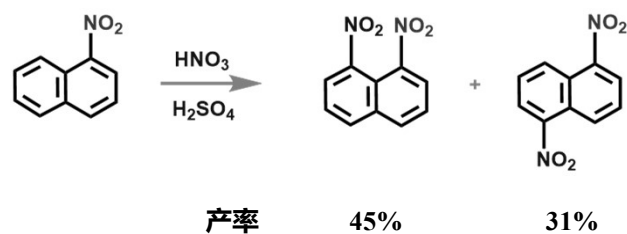


23

➤ α 位有吸电子基

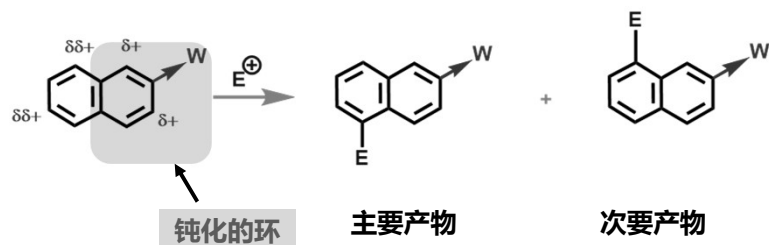


例：



24

➤ β 位有吸电子基

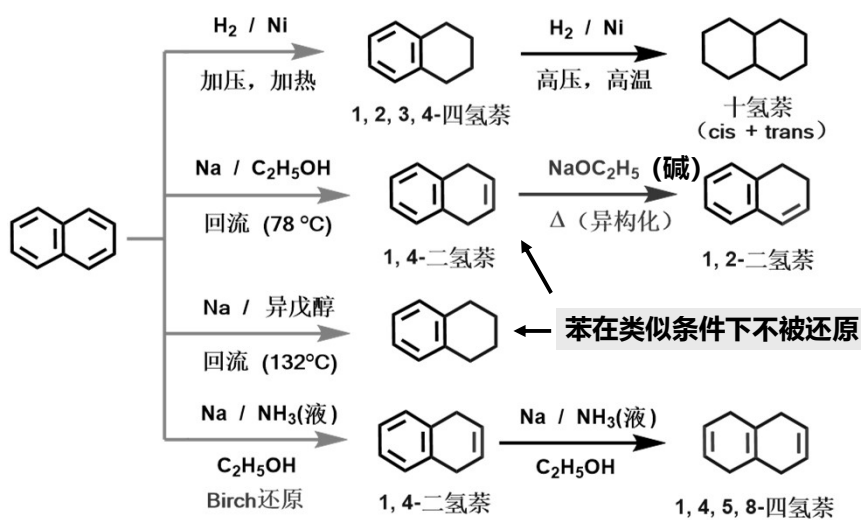


例:

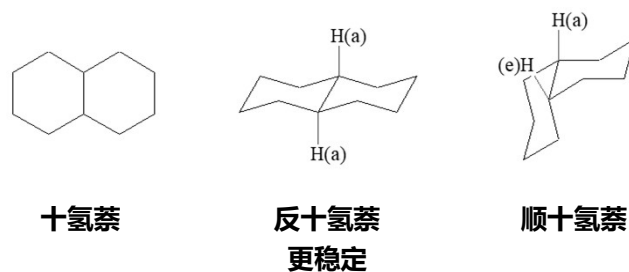


25

加氢还原反应

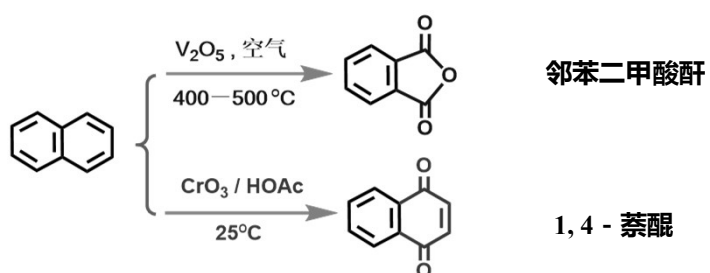


26



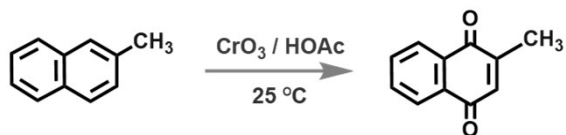
27

Réaction d'oxydation



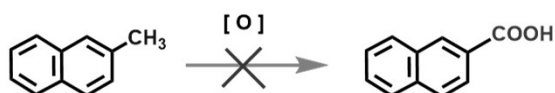
28

• Lorsqu'il y a substitution alkyle



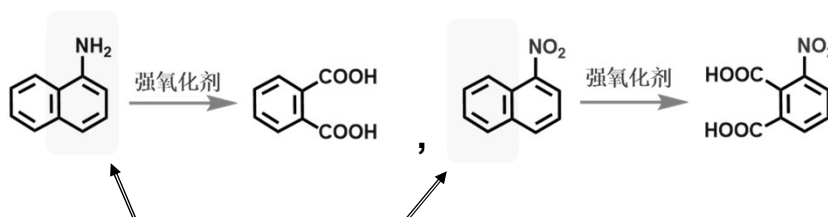
Oxyder les anneaux avec une plus grande densité de charge négative

Exemple :



29

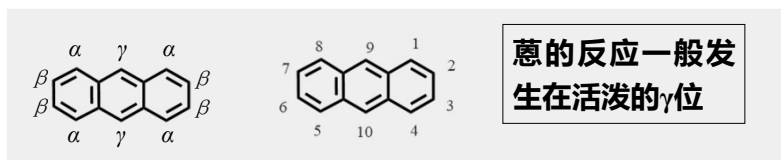
• Exemple de sélectivité d'oxydation en présence d'autres groupes



L'oxydation se produit sur les anneaux où les nuages d'électrons sont denses

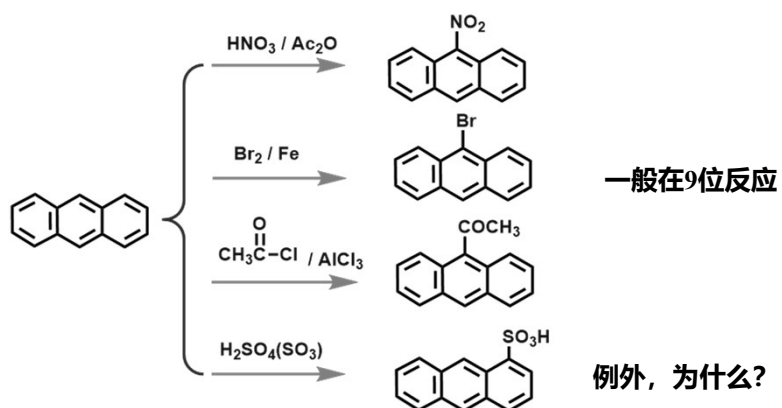
30

稠环芳烃 II —— 蒽 (自学)



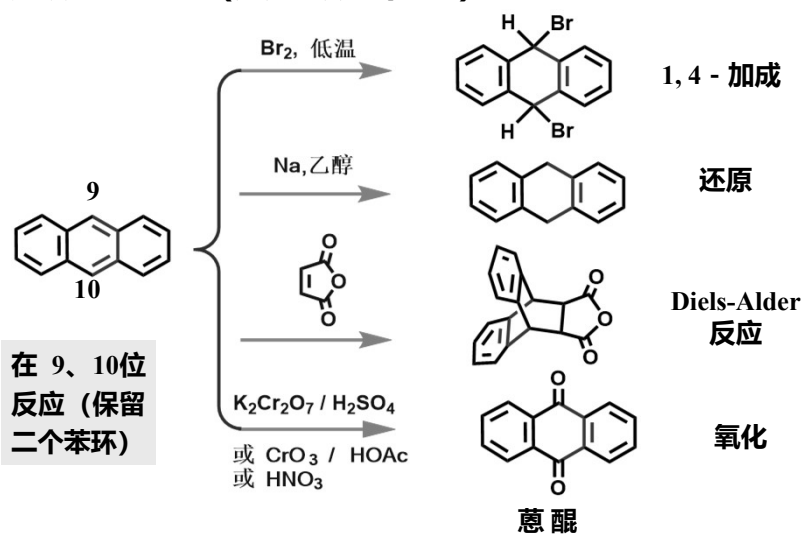
31

• 亲电取代 (芳香性)



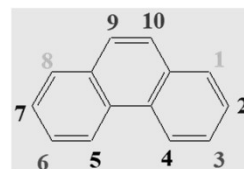
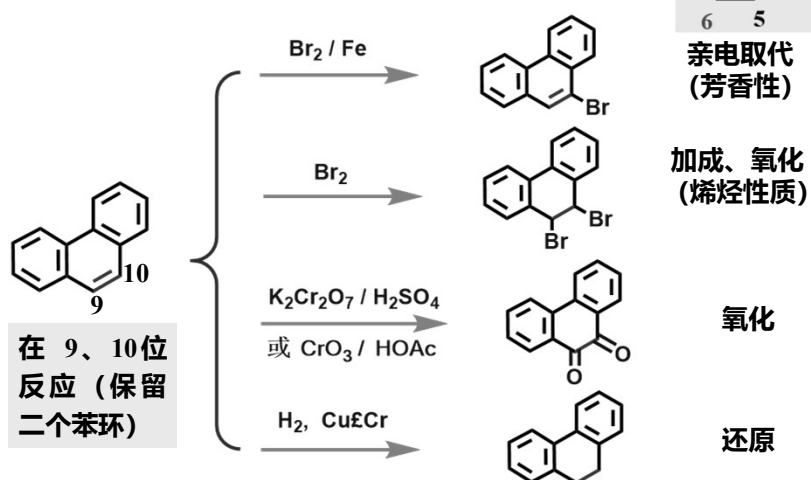
32

• 加成和氧化 (共轭双烯性质)



33

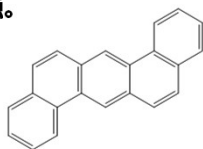
稠环芳烃 III —— 菲 (自学)



34

稠环芳烃 IV —— 其它稠环芳烃（自学）

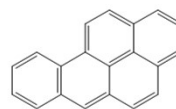
致癌烃多为蒽和菲的衍生物，当蒽的9或10位有烃基时，致癌性更强。



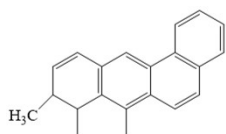
1,2,5,6-二苯并蒽



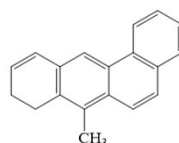
芴



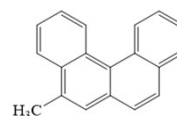
3,4-二苯并芴



6-甲基-5,10-亚乙基-1,2-苯并蒽



10-甲基-1,2-苯并蒽



2-甲基-3,4-苯并菲

35

7.3 非苯芳烃

芳香性化合物的特点

- 含若干 π 键的闭合环状体系；
- 分子具有平面结构或非常接近于平面的结构；
- 环上每个原子必须 sp^2 杂化（某些分子可以是 sp 杂化）；
- 环上的 π 电子能发生离域，且离域电子数符合 $4n+2$ Hückel规则。

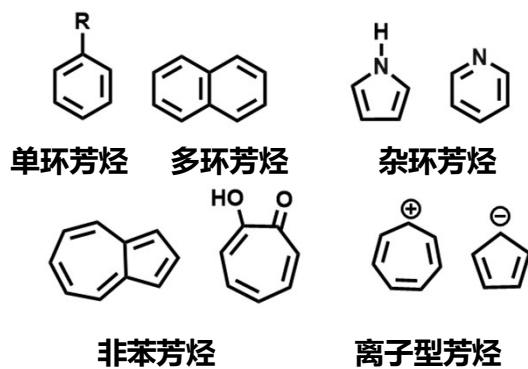
芳香烃

苯芳香烃

非苯芳香烃：苯系以外的芳香体系。

36

芳香族化合物(Aromatic Compounds):
一些具有特殊稳定性和化学性质的环状化合物。



满足Hückel
(休克尔) 规则

Hückel规则:

- 平面型环状分子
 - 环状共轭体系
 - 有 $4n + 2$ 个 π 电子
- E. Hückel, 1931*

37

休克尔(Hückel)规则

—— 判别单环化合物是否有芳香性的规则

含有 $(4n+2)$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$)个 π 电子的单环的、平面的、具有封闭共轭多烯的化合物具有芳香性。

38

Expliquer la règle de choc avec la théorie des orbitales moléculaires

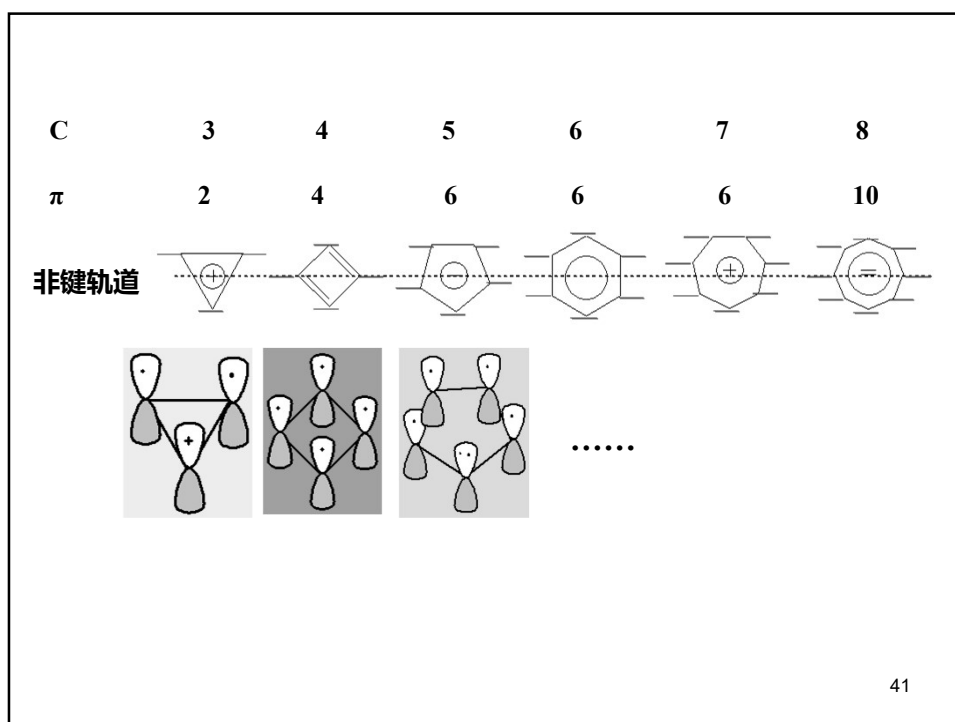


39

Méthodes d'arrangement de niveau d'énergie orbital moléculaire et aromaticité (comprendre)

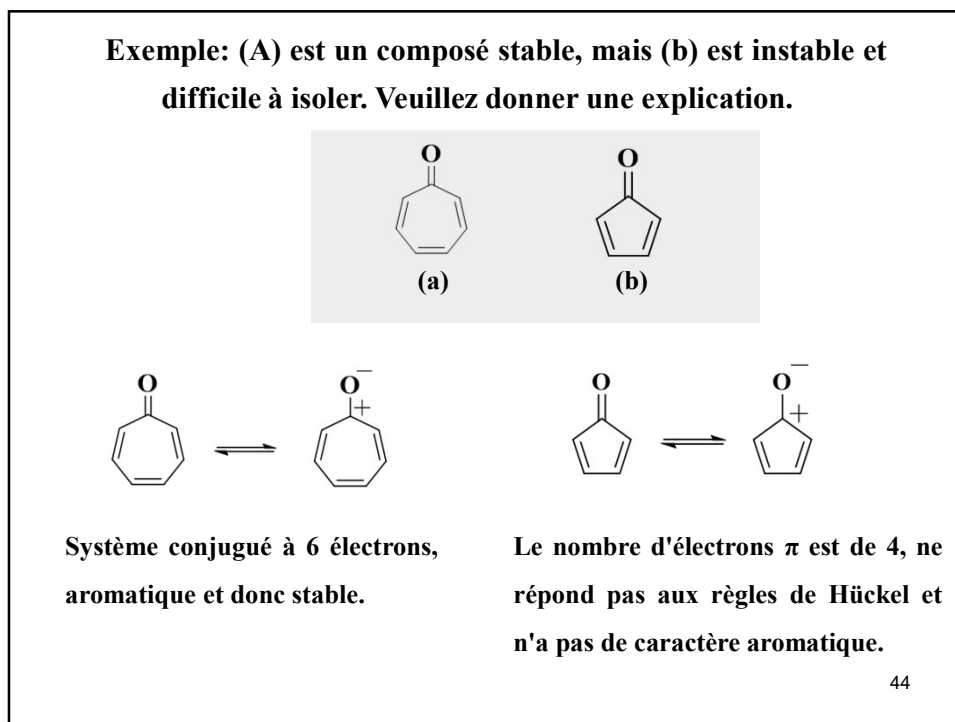
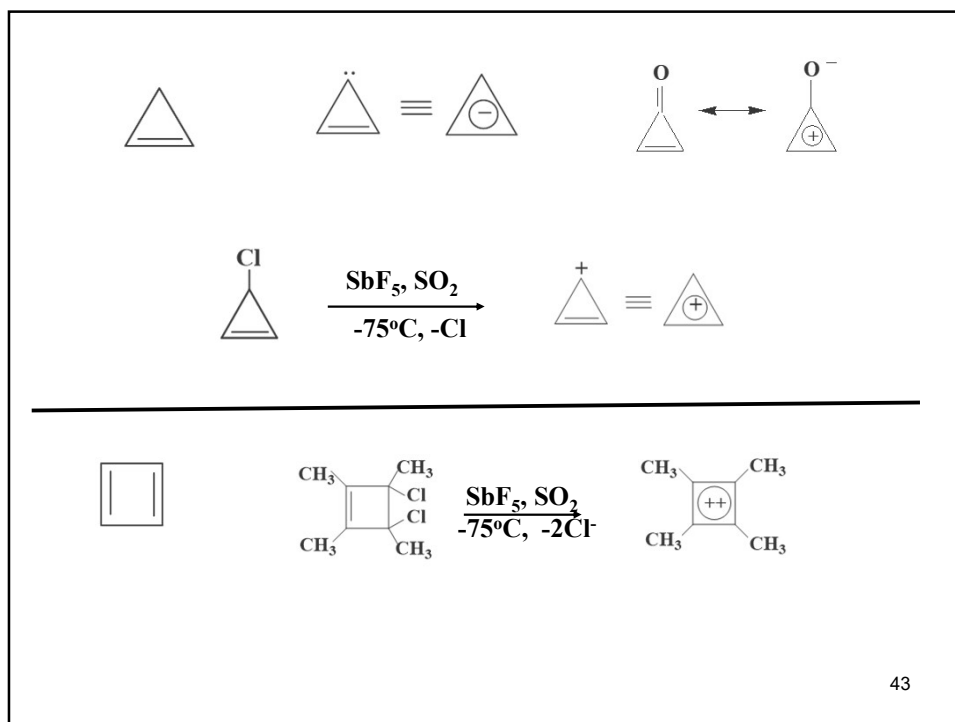
1. Dessinez comme un polygone régulier avec les coins supérieurs vers le bas.
2. Chaque angle est équivalent à une orbite moléculaire π .
3. Dessinez une ligne pointillée horizontale au Centre du polygone.
4. Remplissez les électrons π de bas en haut dans la piste.
5. Les électrons π sont remplis exactement par paires dans des orbitales liées ou non liées, de sorte qu'ils ont une structure stable et sont aromatiques.

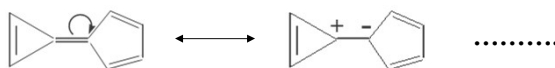
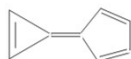
40



1. Discrimination de l'aromaticité des composés polyéniques monocycliques (★★)							
化合物	环丙烯 正离子	环丁 二烯	环戊二 烯 负离子	环庚三烯 正离子	环辛三烯 双负离子	环辛 四烯	
结构式							
休克尔规则	4n+2 π电子	2 符合	4 不符合	6 符合	6 符合	10 符合	8 不符合
	单环平面结构	符合	符合	符合	符合	符合	澡盆型 不符合
	封闭共轭多烯	符合	符合	符合	符合	符合	符合
	结论	芳香性	非芳性	芳香性	芳香性	芳香性	非芳性

42

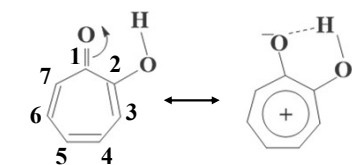


Example

45



Ions positifs Cycloheptatriène
Synthèse 18911954
détermination de la structure



Drophenolone
1954

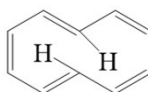
H est rapidement échangé sur les deux O. Il a des propriétés aromatiques, similaires à celles du phénol. Les réactions de substitution électrophiles telles que la bromation, l'hydroxyméthylation et d'autres se produisent facilement, les substituants passant principalement en positions 3, 5 et 7.

46

2. Discrimination aromatique du rotène (★)

轮烯

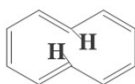
Polyènes conjugués monocycliques où alternent des liaisons simples et doubles, de formule générale cnhn , et de tels composés peuvent être nommés par n - carbocène, $[n]$ rotène ou n - rotène, N étant le nombre total d'atomes de carbone cycliques et m le nombre total de doubles liaisons carbone - carbone dans le cycle.



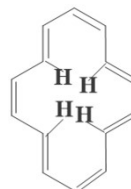
十碳五烯、[10]轮烯或10-轮烯

47

- (1) Le rotène est un cycle non expansé avec de l'hydrogène intracyclique et de l'hydrogène extracyclique. L'hydrogène intracyclique est dans un champ élevé et l'hydrogène extracyclique est aromatique dans un champ faible.
- (2) le carbone cyclique doit être dans le même plan.
- (3) conforme à la règle $4n + 2$.



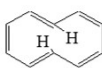
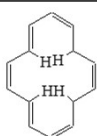
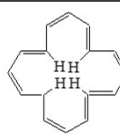
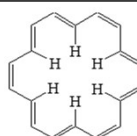
[10] l'interaction de l'hydrogène dans le cycle du rotène, de sorte que le carbone ne peut pas être co-localisé dans le même plan, n'est pas aromatique.



[14] le rotène est aromatique
Hydrogène intracyclique 0,0 PPM
Hydrogène extracyclique 7,6 PPM

48

Discrimination aromatique du rotène

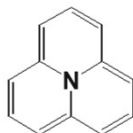
化合物	[10]轮烯	[14]轮烯	[16]轮烯	[18]轮烯	
结构式					
休克尔规则	$4n+2$ π 电子	10 符合	14 符合	16 不符合	18 符合
	单环平面结构	碳不共平面 不符合	符合	符合	符合
	封闭共轭多烯	符合	符合	符合	符合
	结论	非芳性	芳香性	非芳性	芳香性

49

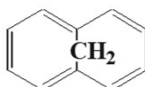
3. Discrimination de l'aromaticité des systèmes polycycliques

Composés du Système conjugué périphérique

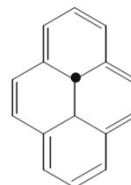
L'introduction d'un ou plusieurs atomes à l'intérieur du cycle d'un polyène conjugué cyclique, de sorte que les atomes à l'intérieur du cycle sont liés en une seule liaison à plusieurs atomes de carbone cycliques, de tels composés sont appelés composés du Système conjugué périphérique. (l'aromaticité est discriminée par la règle des $4n + 2$).



π 12
Sans aromaticité



10
Avoir une aromaticité



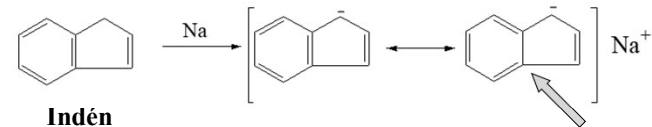
14
Avoir une aromaticité

50

4. Système de conjugaison croisée - distinction de l'aromaticité de l'indène et du python

Système de conjugaison croisée (交叉共轭体系)

Les deux anneaux partagent un côté et partagent également les électrons π des deux carbones sur ce côté, les électrons peuvent circuler entre les deux anneaux. Pour de tels composés, la formule structurale est d'abord modifiée par résonance en un système conjugué périphérique, puis la règle de choc détermine s'il est aromatique ou non.



Indén

Sans aromaticité

Avoir une aromaticité

周边共轭体系，平面，10个 π 电子。

Dérivés bicycliques sesquiterpénoïdes - terpénoïdes

• 萹类化合物 (azulenoids) 是具有由五元环与七元环骈合而成的芳环骨架的衍生物。

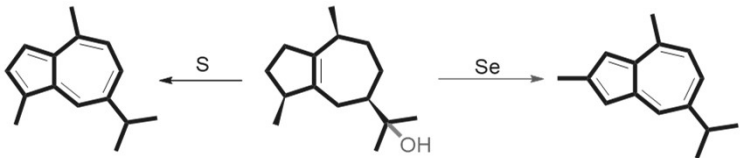


一瓶减轻你的口腔问题
A BOTTLE OF SOLUTION TO YOUR MOUTH TROUBLES

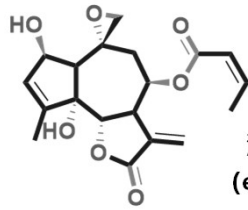
真 (藍) 秘製修护漱口水

- 1 | 更多清涼
舒缓口腔，减少口腔炎、咽喉炎、牙龈炎、口腔溃疡
- 2 | 减少细菌
天然杀菌，预防口臭，改善口腔环境
- 3 | 核心可靠
植物萃取，无酒精刺激，温和不伤胃
- 4 | 呵护口腔
天然保湿，防止干燥，修护口腔

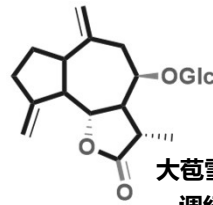
【零酒精】



Dérivés bicycliques sesquiterpénoïdes - terpénoïdes



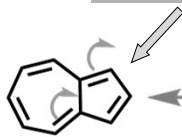
泽兰苦内酯
(euparotin)
活血化瘀



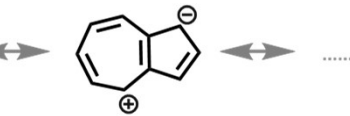
大苞雪莲内酯
调经, 止血



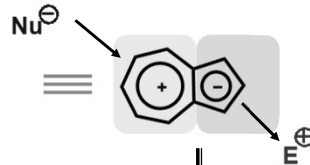
Système conjugué périphérique,
plan, 10 électrons π , aromatique



Azulene



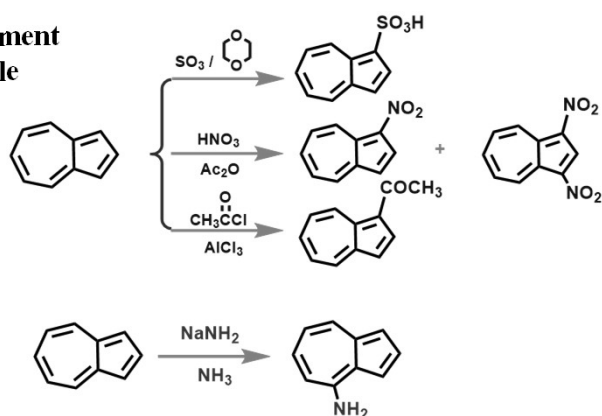
The π electron numbers of both
rings are 6, indicating aromaticity.



Remplace
ment
facile du
nucléaire

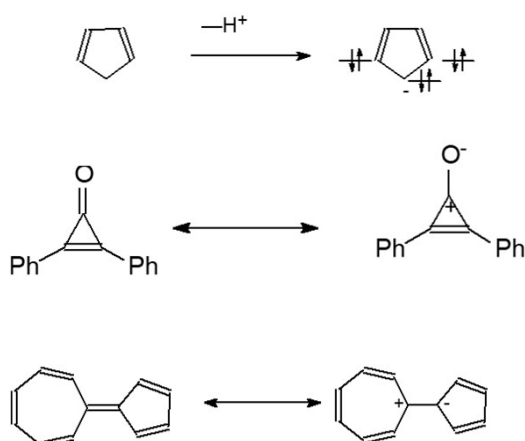
Remplace
ment
électroph
ile facile

Remplacement électrophile



55

Exemple: déterminer si les composés suivants sont aromatiques



56